

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών**  
**Μικροηλεκτρονικής- Οπτοηλεκτρονικής**

**Κρυσταλλική Δομή και Μαγνητισμός στο οιονεί-μονοδιάστατο**  
***Haldane-gap* σύστημα  $PbNi_{2-x}A_xV_2O_8$  ( $A = Mg, Co$ )**

**Εργασία για την απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης**

**της**

**Μαστοράκη Ειρήνης**

**Επιβλέποντες καθηγητές: Γιαπιντζάκης Ιωάννης και Λάππας Αλέξανδρος**

**Ηράκλειο, Ιανουάριος 2002**

# Κρυσταλλική Δομή και Μαγνητισμός στο οιονεί-μονοδιάστατο *Haldane-gap* σύστημα



## Μαστοράκη Ειρήνη

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (FORTH), Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (IESL)

και

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Φυσικής

**Ηράκλειο Ιανουάριος 2002**

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στην κρυσταλλική δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες επιλεγμένων ενώσεων-μοντέλων όπως η οικογένεια των στερεών διαλυμάτων  $\text{PbNi}_{2-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_8$  (A= Mg, Co) που έχουν οιονεί-μονοδιάστατη κρυσταλλική δομή και το φάσμα των καταστάσεων σπιν παρουσιάζει ενεργειακό χάσμα (*spin-gap*). Χρησιμοποιούμε μετρήσεις *dc* μαγνήτισης και μετρήσεις περίθλασης νετρονίων και ακτίνων-Χ για την διερεύνηση των παραπάνω ιδιοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, διερευνούμε την ανταπόκριση της θεμελιώδους κατάστασης τύπου *Haldane spin-gap* κατά την αντικατάσταση των μαγνητικών κατιόντων  $\text{Ni}^{2+}$  με μη-μαγνητικές  $\text{Mg}^{2+}$  ( $S= 0$ ) ή μαγνητικές προσμίξεις  $\text{Co}^{2+}$  ( $S= 3/2$ ). Ανάλυση συνδυασμένων διαγραμμάτων περίθλασης νετρονίων και ακτίνων-Χ με τη μέθοδο *Rietveld*, για την ένωση  $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$ , έδειξε ότι σε θερμοκρασία μικρότερη απ' τη θερμοκρασία μαγνητικής μετάβασης του συστήματος ( $\sim 3.39$  K), οι διαλυσιδιακές αλληλεπιδράσεις γίνονται ισχυρότερες, λόγω της ελάττωσης των δεσμών V-O που συνδέουν δύο γειτονικές αλυσίδες, και ικανές να οδηγήσουν το σύστημα σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας. Μετρήσεις *dc* μαγνήτισης της μητρικής *Haldane-gap* ένωσης  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  με μη-μαγνητικές προσμίξεις Mg ( $S= 0$ ) ή μαγνητικές προσμίξεις Co ( $S= 3/2$ ) έδειξαν ότι η μετάβαση του συστήματος σε κατάσταση μαγνητικής τάξης μακράς εμβέλειας εξαρτάται από το σπιν των ιόντων A που αντικαθιστούν τα ιόντα  $\text{Ni}^{2+}$ . Το σύστημα  $\text{PbNi}_{2-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) παρουσιάζει μία τελείως διαφορετική θεμελιώδη κατάσταση όταν στις σπειροειδής αλυσίδες  $\text{NiO}_6$  εισαχθούν μαγνητικές προσμίξεις. Η θερμοκρασία Néel εξαρτάται έντονα από το σπιν του κατιόντος A. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η διατεταγμένη αντισιδηρομαγνητική κατάσταση βρίσκεται σε έντονο ανταγωνισμό με την αδιάτακτη κατάσταση *spin-gap* και στις δύο περιπτώσεις.

**Crystal Structure and Magnetism in the quasi-one-dimensional *Haldane-gap* system  
PbNi<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A= Mg, Co)**

Mastoraki Eirini

**Foundation for Research and Technology (FORTH), Institute of  
Electronic Structure and Laser (IESL)**

and

University of Crete, Physics Department

Heraklion, January 2002

**ABSTRACT**

In the present project we study the structural and magnetic properties of selected PbNi<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A= Mg, Co) model compounds having quasi-low dimensional crystal structure and spin gap in the magnetic excitation spectrum. We employ *dc* magnetic susceptibility and powder diffraction (x-ray and neutron) measurements, to investigate the above properties. Specifically, we study the response of the spin-gap ground state in the substitution of the magnetic Ni<sup>2+</sup> cations by non-magnetic Mg<sup>2+</sup> (*S*= 0) or magnetic Co<sup>2+</sup> (*S*= 3/2) cations. *Rietveld* analysis of combined neutron and x-ray powder diffraction data for the *x*= 0.12 member of the PbNi<sub>2-x</sub>Mg<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> solid solution, showed that at temperature below the magnetic transition temperature (~ 3.39 K), interchain interactions are enhanced, due to the reduction of the V-O bonds between two neighbouring chains, and lead the system to a 3D long-range ordered state. Magnetisation measurements of the *Haldane-gap* compound PbNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> doped with non-magnetic or magnetic impurities, showed that the antiferromagnetic transition of the system depends on the spin value of the A cation. The titled compounds, although isostructural, they demonstrate different ground states when magnetic cations are introduced in the spiral NiO<sub>6</sub> chains. This is also reflected in the phase diagrams, with different *Néel* temperature for the Mg- and Co-doped compound. Our experiments show that the spin vacancy antiferromagnetic ordered state is in strong competition with the disordered spin-gap state in any case.



# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας έγινε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Μικροηλεκτρονικής-Οπτοηλεκτρονικής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Η σύνθεση των υλικών που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Χημείας Στερεάς Κατάστασης του κ.κ. Αλέξανδρου Λάππα. Ο χαρακτηρισμός των υλικών έγινε με χρήση τριών τεχνικών περίθλαση ακτίνων-X, μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και περίθλασης νετρονίων. Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (IESL) στο εργαστήριο Υπεραγώγιμων και Μαγνητικών Υλικών του κ.κ. Γιαπιντζάκη Ιωάννη ενώ η μελέτη των υλικών με περίθλαση νετρονίων έλαβε χώρα στο Ινστιτούτο Hahn-Meitner στη Γερμανία (BENSC).

Η ολοκλήρωση της εργασίας αυτής θα ήταν ανέφικτη χωρίς την καθοδήγηση και βοήθεια ορισμένων ανθρώπων. Θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες καθηγητές μου κ.κ. Αλέξανδρο Λάππα και κ.κ. Ιωάννη Γιαπιντζάκη για την ευκαιρία που μου έδωσαν να συνεργαστώ μαζί τους για περίπου ένα χρόνο και να γνωρίσω από κοντά τις παραπάνω τεχνικές χαρακτηρισμού μαγνητικών υλικών. Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον κ.κ. Αλέξανδρο Λάππα για την υπομονή και το χρόνο που μου αφιέρωσε σε θέματα ανάλυσης διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X και νετρονίων με τη μέθοδο *Rietveld* και σε θέματα σύνθεσης των υλικών. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ.κ. Ιωάννη Γιαπιντζάκη για πολύτιμη καθοδήγηση του σε θέματα μαγνητισμού. Χωρίς την βοήθεια των κ.κ. Reiner Schneider και κ.κ. Daniel Többens στο Hahn-Meitner-Institut (HMI/ BENSC) θα ήταν αδύνατη η πραγματοποίηση των πειραμάτων περίθλασης νετρονίων, γι' αυτό θα ήθελα τους ευχαριστήσω θερμά.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου. Σε όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής είχα την τύχη να συνυπάρχω στο ίδιο εργαστήριο με τον συμφοιτητή μου, Γρηγόρη Μπέη. Θα μου μείνουν αξέχαστες οι εποικοδομητικές συζητήσεις μας πάνω σε προβλήματα κρυσταλλογραφίας που μας απασχόλησαν τον χρόνο που πέρασε. Ορισμένες ευχαριστίες αρμόζουν και στον Δρ. Armel Le Bail, ο οποίος (αν και εξ αποστάσεως) στάθηκε πολύτιμος οδηγός στα πρώτα μας βήματα στην ανάλυση διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X από σκόνη. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους υπόλοιπους συμφοιτητές και μέλη της Ομάδας Υλικών, Ανδρουλάκη Γιάννη με τον οποίο είχα τη χαρά να συνεργαστώ για τις μετρήσεις Μαγνητικής Επιδεκτικότητας, τον Βισκαδουράκη Ζαχαρία και τον προκάτοχο μου Αλεξανδράκη Βασίλη για την μεταλαμπάδευση της εμπειρίας του σε εργαστηριακά ζητήματα.

Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε εν μέρει από πρόγραμμα της Ευρωπαϊκής Ένωσης με αριθμό συμβολαίου HPRI-CT-1999-00020. Ευχαριστούμε επίσης το Hahn-Meitner-Institut για τη διάθεση χρόνου, για περίθλαση νετρονίων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την υπομονή και υποστήριξη τους σε όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής και όλους όσους βοήθησαν με οποιονδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας παρόλο που δεν αναφέρονται ονομαστικά.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> Περίθλαση Ακτίνων-Χ από σκόνη	4
1.1 Γένεση Ακτίνων-Χ	4
1.2 Σκέδαση από κρύσταλλο, Εξίσωση <i>Bragg</i>	5
1.3 Το αντίστροφο πλέγμα και η σφαίρα <i>Ewald</i>	6
1.4 Η τεχνική περίθλασης από σκόνη	9
1.5 Η γεωμετρία <i>Bragg-Brentano</i>	11
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> Περίθλαση Νετρονίων από σκόνη	14
2.1 Πειραματικές Τεχνικές	15
2.1.1 Σταθερό Μήκος Κύματος	15
2.1.2 Σταθερή Γωνία Σκέδασης	17
2.2 Σκέδαση Νετρονίων και Μαγνητισμός	18
2.3 Περιγραφή των E2 και E9 Οργάνων Περίθλασης Νετρονίων	23
2.3.1 Περιγραφή του E2	23
2.3.2 Περιγραφή του E9	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> Μετρήσεις <i>dc</i> Μαγνητικής Επιδεκτικότητας	26
3.1 Αρχή Μέτρησης <i>dc</i> Μαγνητικής Επιδεκτικότητας	26
3.2 Μαγνητική Επιδεκτικότητα	27
3.3 Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων <i>dc</i> Μαγνητικής Επιδεκτικότητας	28
3.4 Εφαρμογή στο 1-D <i>Haldane-gap</i> $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ σύστημα	29
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</b> Η ανάλυση <i>Rietveld</i>	32
4.1 Η ανάλυση <i>Rietveld</i> συνοπτικά	32
4.2 Παράγοντες Αξιοπιστίας	36
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</b> Τεχνικές Σύνθεσης	38
5.1 Μέθοδος Στερεάς Κατάστασης	38
5.2 Μέθοδος <i>Sol-Gel</i> ή Μέθοδος πηκτώματος	39

ή Μέθοδος Διάλυσης-Ζελατινοποίησης

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6</b> Κρυσταλλική Δομή και Μαγνητικές Ιδιότητες της ένωσης $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$	43
6.1 Σύνθεση της ένωσης $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$	44
6.2 Πειραματικές Μετρήσεις	47
6.2.1 Μετρήσεις <i>dc</i> Μαγνητικής Επιδεκτικότητας	47
6.2.2 Προσδιορισμός Κρυσταλλικής Δομής	50
6.2.3 Ελαστική Σκέδαση Νετρονίων	59
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7</b> Σύνθεση και Μαγνητικές Ιδιότητες του Στερεού Διαλύματος $\text{PbNi}_{2-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$	65
7.1 Σύνθεση του Στερεού Διαλύματος $\text{PbNi}_{2-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$	65
7.2 Μετρήσεις <i>dc</i> Μαγνητικής Επιδεκτικότητας	69
7.3 Μετρήσεις Περίθλασης Νετρονίων από Σκόνη	74
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8</b> Συμπεράσματα	79
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	84



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει ξεκινήσει μια προσπάθεια κατασκευής ηλεκτρονικών στοιχείων από υψηλής ποιότητας μαγνητικές δομές (spintronics) [1] όπως π.χ. εκείνων των οποίων η λειτουργία βασίζεται στο φαινόμενο της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης [2]. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η εις βάθος μελέτη της βασικής φυσικής των μαγνητικών υλικών. Ο κύριος λόγος για την εκτεταμένη μελέτη των χαμηλοδιάστατων μαγνητικών συστημάτων είναι ότι αυτά αποτελούν απλά μαγνητικά μοντέλα, που όμως εμφανίζουν μία πληθώρα πολύπλοκων κβαντομηχανικών φαινομένων. Διδιάστατα και τρισδιάστατα μαγνητικά συστήματα σύμφωνα με θεωρητικές μελέτες στην δεκαετία του '50 [3,4], μπορούσαν να παρουσιάσουν μαγνητική οργάνωση μακράς εμβέλειας. Αντίθετα, για τα μονοδιάστατα μαγνητικά συστήματα προβλέπονταν χάσμα-σπιν στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων και μη-διατεταγμένη θεμελιώδης κατάσταση. Επιπλέον, η παρουσία ψευδο-χάσματος σπιν στα υπεραγωγά οξειδία υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας, ενθάρρυνε τις έρευνες σε χαμηλοδιάστατα στερεά που εμφανίζουν μη-μαγνητική θεμελιώδη κατάσταση. Τα αποτελέσματα μιας τέτοιας έρευνας θα μπορούσαν να συνεισφέρουν στην προσπάθεια για εξήγηση του μηχανισμού της υπεραγωγιμότητας. Διάφορα χαμηλοδιάστατα συστήματα έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα, όπως το γνωστό 'spin-Peierls' σύστημα  $\text{CuGeO}_3$  [5], το *Haldane* σύστημα  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  [6] και τέλος το 'spin-ladder' σύστημα  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  [7], το οποίο αποτελεί πολύ ενδιαφέρον μοντέλο για την γεφύρωση της μαγνητικής συμπεριφοράς των μονοδιάστατων (1D) και διδιάστατων (2D) συστημάτων.

Το 1983 ο Haldane [8] στις πρωτοποριακές του μελέτες πρότεινε ότι η θεμελιώδης μαγνητική κατάσταση των χαμηλοδιάστατων στερεών εξαρτάται από το σπιν που εμφανίζουν. Σύμφωνα με την εντυπωσιακή ανακάλυψη του, τα χαμηλοδιάστατα στερεά με ημιακέραιο σπιν εμφανίζουν οιονεί μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας, ενώ εκείνα με ακέραιο σπιν εμφανίζουν χάσμα στο ενεργειακό φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων και μη-μαγνητική θεμελιώδη κατάσταση ολικού σπιν  $S=0$ . Αναμφισβήτητα, ένα από τα πιο ενδιαφέροντα φυσικά φαινόμενα που έχουν παρατηρηθεί τελευταία σε μονοδιάστατα συστήματα *Heisenberg* ακέραιου σπιν ( $S=1$ ), είναι η επαγωγή μαγνητικής τάξης κατά την αντικατάσταση των μαγνητικών ιόντων με μη-μαγνητικές προσμίξεις [9]. Οι Shender και Kivelson μελέτησαν θεωρητικά το φαινόμενο αυτό και υποστήριξαν ότι οφείλεται στις διαλυσιδιακές αλληλεπιδράσεις οι οποίες αναπτύσσονται, εξαιτίας της απελευθέρωσης ενός ζεύγους σπιν κοντά στην θέση της μη-μαγνητικής πρόσμιξης [9]. Η ύπαρξη χάσματος σπιν σε αλυσίδες σπιν με  $S=1$  περιγράφεται από το μοντέλο VBS (Valence Bond Solid) [10]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό κάθε θέση με ολικό σπιν  $S=1$  αποτελείται από δύο  $S=1/2$  σπιν το καθένα από τα οποία σχηματίζει μια singlet κατάσταση με κάθε γειτονικό του. Αυτό σημαίνει ότι σε μία πεπερασμένη αλυσίδα θα πρέπει να εμφανίζονται ελεύθερα σπιν  $S=1/2$ . Πειράματα ESR (Electron spin resonance) σε  $S=1$  αλυσίδες *Heisenberg* έχουν επαληθεύσει την ύπαρξη αυτών των

σπιν. Τέτοιου είδους πειράματα έχουν ανιχνεύσει την ύπαρξη  $S=1/2$  καταστάσεων που δημιουργούνται από την αντικατάσταση ιόντων  $Ni^{2+}$  με ιόντα  $Cu^{2+}$  σε γραμμικές αλυσίδες *Heisenberg* της ένωσης  $[Ni(C_2H_8N_2)_2(NO_2)]ClO_4$  (NENP) [11].

Ανάμεσα στους παράγοντες που καταστέλλουν το χάσμα-σπιν και οδηγούν το σύστημα σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας είναι διάφοροι παράγοντες ανισοτροπίας (*single-ion anisotropy*), καθώς επίσης και οι διαλυσιδιακές αλληλεπιδράσεις (*interchain coupling*) [12]. Ένας άλλος πιθανός παράγοντας που οδηγεί το σύστημα σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας είναι η εισαγωγή μη-μαγνητικών προσμίξεων στην θέση των μαγνητικών ιόντων [9]. Στο *Haldane-gap* σύστημα  $PbNi_2V_2O_8$  που μελετάμε στην παρούσα εργασία, η ύπαρξη χάσματος σπιν έχει διαπιστωθεί τόσο από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας όσο και από πειράματα ανελαστικής σκέδασης νετρονίων [13, 14]. Το χαρακτηριστικό αυτής της ένωσης είναι ότι βρίσκεται πολύ κοντά στο όριο που διαχωρίζει την κατάσταση *Haldane-gap* και την αντισιδηρομαγνητική *Ising* κατάσταση, στο διάγραμμα φάσης Sakai και Takahashi [15]. Σε αυτό το υλικό, η αντικατάσταση των μαγνητικών ιόντων από μη-μαγνητικές προσμίξεις καταστρέφει το χάσμα-σπιν και οδηγεί το σύστημα σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας [13]. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται στην βιβλιογραφία, '*spin-vacancy-induced antiferromagnetic transition*'.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να εξετάσουμε λεπτομερειακά την κρυσταλλική δομή της ένωσης  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$  και επιπλέον να δούμε αν το φαινόμενο επαγωγής μαγνητικής τάξης συμβαίνει μόνο στην περίπτωση μη-μαγνητικών προσμίξεων ή είναι πιο γενικό και μπορεί να παρατηρηθεί και με άλλα είδη προσμίξεων ανεξάρτητα από την τιμή του σπιν της πρόσμιξης. Για το λόγο αυτό μελετήσαμε τη σειρά  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$  όπου τα ιόντα  $Co^{2+}$  έχουν σπιν  $S=3/2$  και συγκρίναμε το διάγραμμα φάσης της με εκείνο των ισοδομικών ενώσεων εμπλουτισμένων με μη-μαγνητικές προσμίξεις, Mg. Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από την εργασία αυτή, είναι ότι τα μήκη των δεσμών V-O που συνδέουν είναι κρίσιμης σημασίας για την μετάβαση του συστήματος σε αντισιδηρομαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας. Ένα δεύτερο σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι ο φυσικός μηχανισμός που οδηγεί το σύστημα σε αντισιδηρομαγνητική τάξη είναι διαφορετικός για διαφορετικές τιμές σπιν των προσμίξεων στις σπειροειδείς αλυσίδες  $NiO_6$ .

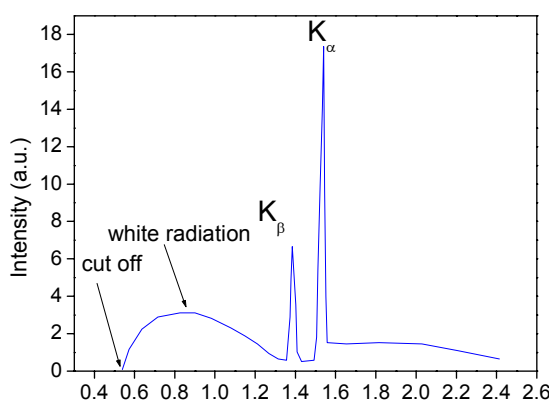
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Περίθλαση Ακτίνων-X από σκόνη

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν περίπου το 1895 και αποτελούν ένα είδος ακτινοβολίας, μήκους κύματος  $\sim 1 \text{ \AA}$ , η οποία μπορεί να ανιχνεύσει τη δομή των στερεών σε ατομικό επίπεδο. Σήμερα αποτελεί την πιο σημαντική και εύχρηστη τεχνική στην Χημεία Στερεάς Κατάστασης για τον προσδιορισμό της δομής κρυσταλλικών ή μη υλικών. Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τις βασικές αρχές περίθλασης, θα δώσουμε έμφαση στην περίθλαση ακτίνων-X από σκόνη και θα δούμε τα βασικά χαρακτηριστικά της γεωμετρίας Bragg-Brentano. Επίσης θα δούμε στο Κεφάλαιο 3 τον τρόπο με τον μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού από ένα διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X από πολυκρυσταλλικό υλικό μέσω της ανάλυσης *Rietveld*.

### 1.1 Γένεση Ακτίνων-X

Οι ακτίνες-X για τα πειράματα περίθλασης παράγονται όταν ένας μεταλλικός στόχος (συνήθως Cu ή Mo), ο οποίος αποτελεί την άνοδο, βομβαρδιστεί από δέσμη ηλεκτρονίων η οποία παράγεται από μία θερμαινόμενη κάθοδο (*filament*) και επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού  $\sim 30 \text{ kV}$ . Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων πρέπει να έχει αρκετή ενέργεια ώστε να ionίσει κάποιο από τα  $1s$  ηλεκτρόνια του μεταλλικού στόχου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κάποιο ηλεκτρόνιο από τα εξωτερικά τροχιακά ( $2p$  ή  $3p$ ) να καταλάβει το κενό που δημιουργήθηκε στην  $1s$  και να εκπεμφθεί ακτινοβολία-X, όπως αυτό που φαίνεται στο Σχ. 1-1. Για τον χαλκό η μετάβαση  $2p \rightarrow 1s$  ονομάζεται  $K_\alpha$  και έχει μήκος κύματος  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  και η μετάβαση  $3p \rightarrow 1s$  είναι η  $K_\beta$  και έχει  $\lambda = 1.3922 \text{ \AA}$ . Η μετάβαση  $K_\alpha$  είναι αποτελείται από δύο μήκη κύματος  $K_{\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$  και  $K_{\alpha 2} = 1.54433 \text{ \AA}$  επειδή το μήκος κύματος της  $K_\alpha$  μετάβασης εξαρτάται από την κατάσταση σπιν του  $2p$  ηλεκτρονίου που μεταβαίνει στο  $1s$  τροχιακό.



Στα πειράματα περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιούμε την πιο έντονη γραμμή (π.χ. την  $K_{\alpha}$  για τον χαλκό) και γι' αυτό είναι απαραίτητο να αποκόψουμε όλα τα υπόλοιπα μήκη κύματος. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με τη χρήση κατάλληλου φίλτρου (Ni για την περίπτωση Cu) είτε με την χρήση ενός κρυσταλλικού επιπέδου (μονοχρωμάτορας).

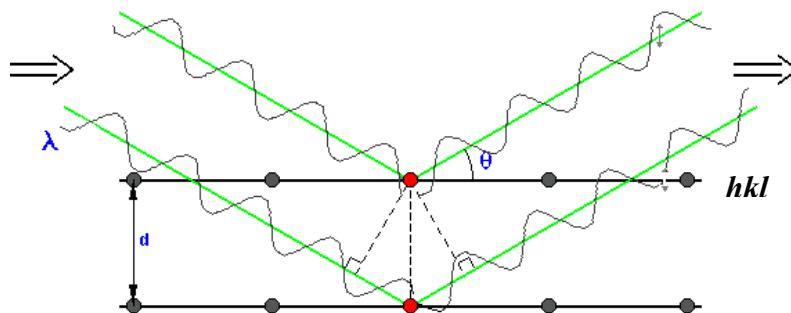
Κατά την διάρκεια παραγωγής ακτίνων-X μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό της ενέργειας των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στον μεταλλικό στόχο μετατρέπεται σε ακτινοβολία. Το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας τους μετατρέπεται σε θερμότητα, και γι' αυτό είναι απαραίτητη η ψύξη της ανόδου.

## 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-X ανακλώνται. Αν υποθέσουμε 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 παρακάτω σχέση η οποία αναφέρεται στην βιβλιογραφία και ως **νόμος του Bragg**.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.1)$$

Όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $d_{hkl}$  είναι η απόσταση δύο διαδοχικών επιπέδων τα οποία χαρακτηρίζονται από δείκτες *Miller* ( $hkl$ ) και  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης.



Σχήμα 1-2 Ανάκλαση Bragg από δύο διαδοχικά επίπεδα  
τα οποία απέχουν απόσταση  $d$

Με αυτήν την απλή μαθηματική εξίσωση μπορούμε πολύ εύκολα να προβλέψουμε σε ποιες γωνίες περιμένουμε να πάρουμε ενισχυτική συμβολή, ανάλογα με την γεωμετρία του κρυστάλλου. Για παράδειγμα, για ένα κρύσταλλο με κυβική συμμετρία και ακμή  $a$  ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις :

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \left( \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1.3)$$

### 1.3 Το Αντίστροφο πλέγμα και η σφαίρα Ewald

Το αντίστροφο πλέγμα είναι μία αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος στον χώρο των ορμών ή στον χώρο των κυματανυσμάτων. Τα ανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος μπορούν να γραφτούν στην μορφή :

$$\vec{G}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (1.4)$$

όπου  $h, k, l$  οι δείκτες Miller και  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  τα μοναδιαία ανύσματα βάσης του αντιστρόφου πλέγματος τα οποία μπορούν εύκολα να καθοριστούν από τα ανύσματα βάσης του ευθέως πλέγματος σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις :

$$\begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} &= 2\pi & \vec{a}^* \cdot \vec{b} &= 0 & \vec{a}^* \cdot \vec{c} &= 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{a} &= 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{b} &= 2\pi & \vec{b}^* \cdot \vec{c} &= 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a} &= 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{b} &= 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 2\pi \end{aligned}$$

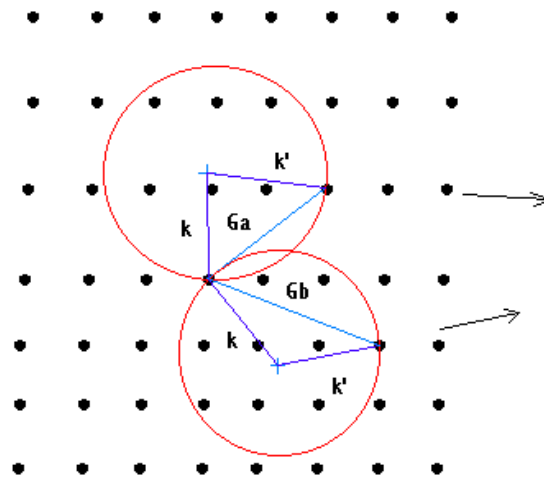
Παρ' όλο που αρχικά η περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο αντιμετωπίστηκε σαν ανάκλαση σε διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα η πιο σωστή φυσική εικόνα είναι αυτή της ενισχυτικής συμβολής σφαιρικών κυμάτων που ανέπτυξε ο Laue. Τα δευτερογενή κύματα που διεγείρονται από το προσπίπτον επίπεδο κύμα ξεκινάνε από ένα μεγάλο αριθμό από σκεδαστές τοποθετημένους στα σημεία ενός πλέγματος Bravais. Το ερώτημα είναι ποιες είναι οι προϋποθέσεις ώστε ένα κύμα να σκεδαστεί από ένα κρύσταλλο. Η απάντηση δόθηκε με γεωμετρικό τρόπο από τον Ewald. Σύμφωνα με αυτήν την γεωμετρική ερμηνεία σκέδαση θα υπάρχει από τον κρύσταλλο όταν δύο σημεία του αντιστρόφου πλέγματος (ΑΠ) βρίσκονται στην επιφάνεια της σφαίρας του Ewald με ακτίνα ίση με το μέτρο του κυματανύσματος.

Η κατασκευή του Ewald κάνει εμφανή πολλά χαρακτηριστικά της περίθλασης ακτίνων-X σε κρύσταλλο.

α) Υπάρχει ένα μέγιστο μήκος κύματος στην περίθλαση σ' ένα κρύσταλλο. Για μεγαλύτερα μήκη κύματος η σφαίρα είναι τόσο μικρή που δεν είναι δυνατόν να ακουμπά η επιφάνεια της ταυτόχρονα σε δύο σημεία του ΑΠ.

β) Μονοχρωματική ακτινοβολία X που προσπίπτει από τυχαία διεύθυνση σε κρύσταλλο είναι δυνατόν να μην σκεδάζεται καθόλου έστω και αν το μήκος κύματος της είναι κατάλληλο.

- γ) Οι ανακλάσεις που θα πάρουμε αν στρέψουμε σε τρεις διαστάσεις ένα κρύσταλλο που δέχεται μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X, δίνουν τις διευθύνσεις και κατά συνέπεια τα μέτρα όλων των ανυσμάτων του ΑΠ που είναι μικρότερα από την διάμετρο της σφαίρας *Ewald*.
- δ) Ακτινοβολία ευρέως φάσματος όταν προσπίπτει με σταθερή διεύθυνση σε κρύσταλλο δίνει μονοχρωματικές σκεδαζόμενες δέσμες σε συγκεκριμένες διευθύνσεις σε σχέση με τον κρύσταλλο.



**Σχήμα 1-3** Δισδιάστατο ανάλογο της σφαίρας *Ewald*. Κάθε φορά που η σφαίρα στρέφεται και συναντά ένα σημείο του αντιστρόφου πλέγματος τότε έχουμε συνθήκες σκέδασης. Τότε ξέρουμε την διεύθυνση στο χώρο και της προσπίπτουσας και της ανακλώμενης δέσμης σε σχέση με το ΑΠ. Όπου  $k, k'$  το κυματόνισμα της

Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων-X 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 στην μοναδιαία κυψελίδα. Επομένως οι ανακλάσεις Bragg που παρατηρούνται σε ένα διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X μπορούν να συσχετισθούν με μοναδικό τρόπο με μία διάταξη των ατόμων στον χώρο. Σημαντικό χαρακτηριστικό των ακτίνων-X είναι ότι σκεδάζονται από τα ηλεκτρόνια του κάθε ατόμου και γι' αυτό η ένταση σκέδασης είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού  $Z$ , δηλαδή του αριθμού ηλεκτρονίων που διαθέτει το κάθε άτομο. Συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι η δυσκολία στον προσδιορισμό των θέσεων των πολύ ελαφριών ατόμων από την ανάλυση ενός διαγράμματος ακτίνων-X. Επιπλέον, ο συντελεστής σκέδασης του κάθε ατόμου μειώνεται με το λόγο  $\sin\theta/\lambda$  που σημαίνει ότι η ένταση των ανακλάσεων Bragg σε μεγάλες γωνίες είναι πολύ ασθενής.

Στην περίπτωση περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι κάποιες ανακλάσεις με δείκτες  $(hkl)$  απουσιάζουν από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X. 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  $(hkl)$ . Στην δεύτερη περίπτωση αυτές οι απύσες ανακλάσεις

ονομάζονται *systematic absences* και είναι πολύ χρήσιμες στον προσδιορισμό της συμμετρίας του κρυστάλλου.

Η παρατηρούμενη ένταση συνδέεται με τον παράγοντα δόμησης  $F_{hkl}$  με την παρακάτω σχέση:

$$I_{hkl} = sLpF_{hkl}^2 \quad (1.5)$$

όπου:

$s$ : Scale Factor

$L$ : γεωμετρική διόρθωση Lorentz ( $L = (\sin 2\theta)^{-1}$  για μονοκρυστάλλο)

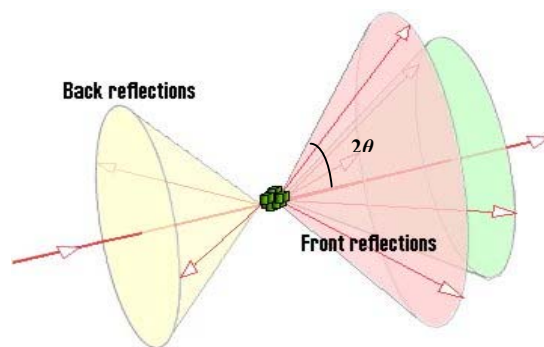
$p$ : η διόρθωση λόγω πόλωσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ( $p = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ ) και

$$F_{hkl}^2 = \left| \sum_n f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n) \right|^2 e^{-2W(G)} \quad (1.6)$$

όπου  $f_n$  είναι το ατομικό πλάτος σκέδασης. Η άθροιση γίνεται πάνω σε όλα τα άτομα  $n$  που υπάρχουν στην μοναδιαία κυψελίδα σε θέσεις  $x_n, y_n, z_n$ . Ο όρος  $e^{-2W}$  ονομάζεται συντελεστής Debye-Waller και λαμβάνει υπ' όψη την θερμική ταλάντωση των ατόμων. Συγκεκριμένα, η συνάρτηση  $W(G)$  εξαρτάται από το τετράγωνο της μέσης μετατόπισης του κάθε ατόμου από την θέση ισορροπίας η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όπως είναι εμφανές από την παραπάνω σχέση, ο όρος αυτός μειώνει την παρατηρούμενη ένταση [16].

### 1.4 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  $2\theta$  για την οποία ισχύει ο νόμος του Bragg. Από την 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 απ' το δείγμα (τεχνικές *Debye-Scherrer* και *Guinier*), είτε χρησιμοποιώντας έναν ανιχνευτή (*scintillation counter*) ο οποίος έχει την δυνατότητα να κινείται.



**Σχήμα 1-4** Ένας κώνος περίθλασης που δημιουργείται κατά την περίθλαση ακτίνων-X από ένα δείγμα πολυκρυσταλλικής σκόνης.

Σε ένα διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ από σκόνη μας ενδιαφέρουν τρία χαρακτηριστικά τα οποία κατά σειρά προτεραιότητας είναι : α) οι αποστάσεις ανάμεσα στα κρυσταλλικά επίπεδα ( $d$ -spacings) β) οι εντάσεις γ) περίγραμμα των παρατηρούμενων ανακλάσεων Bragg (*line profiles*).

Στον ΠΙΝΑΚΑ Ι φαίνονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την σχετική ένταση των ανακλάσεων Bragg. Οι παρακάτω παράγοντες θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη εφόσον θέλουμε να προσδιορίσουμε την δομή του κρυστάλλου μέσω της ανάλυσης Rietveld ενός διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ από σκόνη.

Η διαπλάτυνση των ανακλάσεων Bragg οφείλεται είτε σε παράγοντες που αφορούν την *γεωμετρία του οργάνου* (οι οποίοι θα συζητηθούν παρακάτω) είτε σε παράγοντες που αφορούν το ίδιο το δείγμα. Στην πρώτη περίπτωση η διαπλάτυνση είναι συνήθως μη συμμετρική σε αντίθεση με την δεύτερη περίπτωση. Οι διαπλάτυνσεις που οφείλονται στο δείγμα συμβαίνουν (α) λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των κρυσταλλιτών <2000 Å (*crystallite size effect*) και (β) λόγω παραμορφώσεων του κρυσταλλικού πλέγματος (*Residual stress and strain effect*) όπως ελαστικές παραμορφώσεις, εξαρθρώσεις, ατέλειες, θερμική διαστολή ή συστολή των πλεγματικών σταθερών.

## ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

---

### *Παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση των ανακλάσεων Bragg σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό*

---

- Ο αριθμός των ισοδύναμων επιπέδων Bragg (*Multiplicity*)
  - Ο γεωμετρικός παράγοντας Lorentz (*Lorentz factor*)
  - Η καταστροφική συμβολή που οφείλεται στο ότι η δέσμη ανακλάται από δευτερογενή κρυσταλλικά επίπεδα με αποτέλεσμα η ένταση ορισμένων ανακλάσεων να μειώνεται σημαντικά (*Extinctions*)
  - Ο μέσος συντελεστής απορρόφησης (*Absorption*) και ο συντελεστής απορρόφησης των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων χωριστά (*Microabsorption*).
  - Η μη τυχαία κατανομή των κρυσταλλιτών (*Preferred Orientation*)
  - Η πόλωση της σκεδαζόμενης δέσμης (*Polarization factor*)
- 

Η διαπλάτυνση που οφείλεται στο μέγεθος των κρυσταλλιτών εξαρτάται από την γωνία  $\theta$  σύμφωνα με τη σχέση :

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_r \cos \theta} \quad (1.7)$$



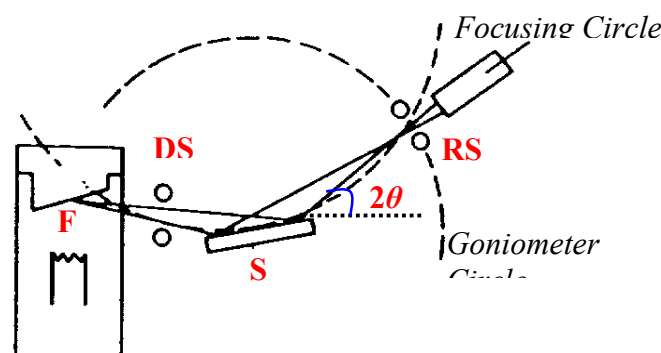
όπου  $K$  είναι ένας αριθμητικός παράγοντας (*shape factor*) ο οποίος έχει τιμή περίπου 0.9 και  $\beta_\tau$  είναι η διαπλάτυνση της ανάκλασης *Bragg* λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των κρυσταλλιτών. Η διαπλάτυνση που οφείλεται σε μικροσκοπικές παραμορφώσεις των κρυσταλλιτών έχει διαφορετική εξάρτηση από την γωνία  $\theta$ .

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan \theta \quad (1.8)$$

Όπου  $\varepsilon$ , η παραμένουσα παραμόρφωση (*residual strain*). Όπου τα  $\beta_\tau$  και  $\beta_\varepsilon$  (σε ακτίνια) είναι οι επιπρόσθετες διαπλάτυνσεις μιας ανάκλασης, η οποίες προκαλούνται από την παραμόρφωση (*stress*) του δείγματος. Η διαφορετική εξάρτηση από την γωνία  $\theta$  μας επιτρέπει να διαχωρίζουμε τα δύο αυτά φαινόμενα [18].

### 1.5 Η γεωμετρία *Bragg-Brentano*

Όλες οι μετρήσεις ακτίνων-X στην παρούσα εργασία, έγιναν σε περιθλασίμετρο με γεωμετρία *Bragg-Brentano*. Μία δισδιάστατη άποψη της γεωμετρίας *Bragg-Brentano* φαίνεται στο Σχ. 1-5. Η δέσμη προερχόμενη απ' την πηγή (F) περνάει διαμέσου μίας σχισμής DS (*Divergent Slit*) και αφού περάσει διαμέσου ενός κατευθυντήρα (SS1) (Σχ. 1-6) προσπίπτει στο δείγμα (S) με γωνία  $\theta$ . Η περιθλώμενη δέσμη αφήνει το δείγμα με γωνία  $2\theta$  ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, περνάει από ένα δεύτερο κατευθυντήρα (SS2) και κατόπιν διαμέσου της σχισμής RS ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή (Σχ. 1-6). Προκειμένου η δέσμη που ανιχνεύεται να αποτελείται από ένα μόνο μήκος κύματος, ανάμεσα στην σχισμή RS (*Receiving Slit*) και τον ανιχνευτή τοποθετείται ένας κρύσταλλος μονοχρωμάτορα (C) και μία σχισμή (AS, *detector slit*), τα οποία δεν φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.

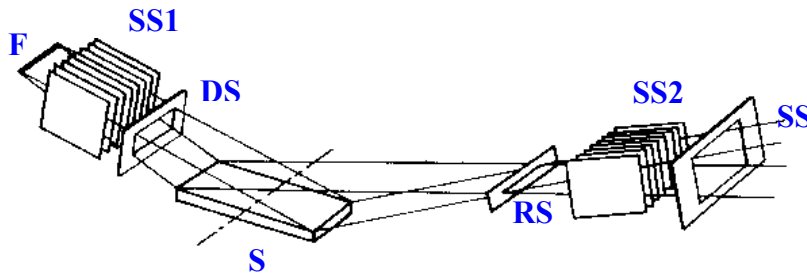


Σχήμα 1-5 Γεωμετρική διάταξη ενός

πυκνού περιθλασίμετρου *Bragg-Brentano*.

Η σχισμή (RS) και ο ανιχνευτής μπορούν να κινούνται σε κύκλο ακτίνας  $R$  με κέντρο το δείγμα προκειμένου να μπορούν να ανιχνεύσουν μία περιοχή γωνιών  $2\theta$ . Οι αποστάσεις πηγή-δείγμα και δείγμα-RS πρέπει να είναι ίσες με  $R$ .

Όπως φαίνεται από Σχ. 1-5 η πηγή, το δείγμα και η σχισμή RS βρίσκονται στην περίμετρο ενός κύκλου, ακτίνας  $r_f$ , ο οποίος ονομάζεται εστιακός κύκλος (*Focusing Circle*).



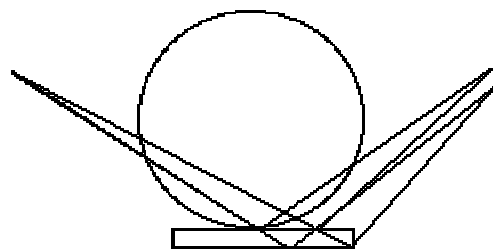
Σχήμα 1-6 Γεωμετρία Bragg-Brentano.

Υπάρχουν τρία κυρίως συστηματικά σφάλματα που προκαλούν επιπλέον ασύμμετρη διαπλάτυνση των ανακλάσεων Bragg και οφείλονται σε αποκλίσεις από την ιδανική γεωμετρία του οργάνου. Αυτά είναι :

α) Αξονική απόκλιση της δέσμης (*Axial Divergence*). Η απόκλιση αυτή οφείλεται στην απόκλιση της δέσμης ακτίνων-X κατά μήκος του άξονα του περιθλασιμέτρου, στο επίπεδο του δείγματος. Η αξονική απόκλιση παρατηρείται εξαιτίας των πεπερασμένων διαστάσεων της πηγής ακτίνων-X. Η απόκλιση αυτή περιορίζεται με την χρήση των κατευθυντήρων (*Collimators*) οι οποίοι αποτελούνται από λεπτά φύλλα Μολυβδενίου τα οποία είναι διαχωρισμένα μεταξύ τους σε σταθερή απόσταση. Οι κατευθυντήρες επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε να δίνουν την μέγιστη δυνατή ένταση και το βέλτιστο δυνατό προφίλ για κάθε ανάκλαση. Σε ένα διάγραμμα ακτίνων-X η ασύμμετρη διαπλάτυνση των ανακλάσεων Bragg λόγω αξονικής απόκλισης είναι εμφανής σε χαμηλές γωνίες  $2\theta$  [17].

β) Ένα άλλο σφάλμα που προκαλεί αποκλίσεις στην καλή εστίαση της παραπάνω γεωμετρίας είναι η μη απολύτως οριζόντια επιφάνεια του δείγματος. Το σφάλμα αυτό προκαλεί έντονη ασύμμετρη διαπλάτυνση των γραμμών σε χαμηλές  $2\theta$  γωνίες.

γ) 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 (Σχ. 1-7).



Σχήμα 1-7 Σφάλμα εξαιτίας της διασύντησης του δείγματος

δ) Τέλος, αναπόφευκτα είναι τα σφάλματα που οφείλονται στην λάθος τοποθέτηση του δείγματος το οποίο μπορεί να μην βρίσκεται ακριβώς στο κέντρο του εστιακού κύκλου. Το σφάλμα που προκαλείται στις  $2\theta$  γωνίες είναι :

$$\Delta 2\theta = -\frac{2s \cos \theta}{r_f} \quad (\text{σε rad}) \quad (1.9)$$

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 RS και DS. Όλες οι παραπάνω αποκλίσεις θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη κατά την ανάλυση του διαγράμματος ακτίνων-X με την μέθοδο *Rietveld* προκειμένου η προσαρμογή να είναι η βέλτιστη δυνατή και τα αποτελέσματα της ανάλυσης αξιόπιστα [18].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Περίθλαση Νετρονίων από σκόνη

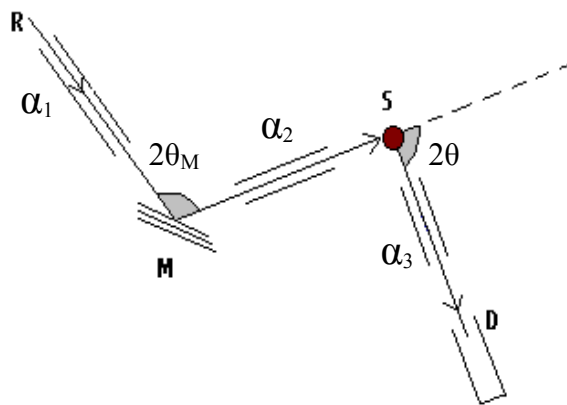
Πολλές φορές για τον προσδιορισμό μιας κρυσταλλικής δομής δεν είναι αρκετή μόνο η περίθλαση ακτίνων-X. Ειδικότερα, όταν μία δομή περιλαμβάνει πολύ ελαφριά άτομα δηλαδή με πολύ μικρό ατομικό αριθμό, τότε η σκέδαση των ακτίνων-X είναι πολύ ασθενής. Η σκέδαση των νετρονίων συμβαίνει από τους πυρήνες των ατόμων με αποτέλεσμα να μην εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων κάθε ατόμου, όπως στην περίπτωση των ακτίνων-X. Αποτελεί επομένως, μία συμπληρωματική τεχνική για την ακριβή μελέτη της κρυσταλλικής δομής, σε συνδυασμό με την περίθλαση ακτίνων-X. Επίσης, τα πειράματα νετρονίων μας δίνουν την δυνατότητα να διερευνήσουμε την μαγνητική δομή των υλικών. Αυτό συμβαίνει διότι τα νετρόνια ως σωματίδια είναι από την μία είναι ουδέτερα, και αυτό τους επιτρέπει να διεισδύουν πολύ βαθιά μέσα στον κρύσταλλο, αλλά από τη άλλη έχουν μη μηδενική μαγνητική ροπή η οποία μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ηλεκτρονική μαγνητική ροπή χωρίς να διαταράξει το μαγνητικό σύστημα. Επιπλέον, οι ενέργειες των θερμικών νετρονίων είναι συγκρίσιμες με αυτές των μαγνητικών διεγέρσεων, οπότε η ανελαστική σκέδαση νετρονίων μπορεί να συμβάλλει στην μελέτη δυναμικών μαγνητικών φαινομένων σε ένα υλικό. Συμπερασματικά λοιπόν, μπορούμε να πούμε ότι η σκέδαση νετρονίων αποτελεί μία πολύτιμη τεχνική για την ανίχνευση τόσο των κρυσταλλικών όσο και των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών.

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούμε στις πειραματικές τεχνικές περίθλασης νετρονίων, στον τρόπο με τον οποίο αντλούμε πληροφορίες για την μαγνητική δομή ενός υλικού με ένα πείραμα ελαστικής σκέδασης νετρονίων και τέλος θα περιγράψουμε τα όργανα περίθλασης νετρονίων που χρησιμοποιήσαμε στο Berlin Neutron Scattering Centre (BENSC)/ Hahn-Meitner Institut (HMI) στην Γερμανία κατά την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας.

## 2.1 Πειραματικές Τεχνικές

### 2.1.1 Σταθερό Μήκος Κύματος

Στο Σχ. 2-1 φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα ενός περιθλασίμετρου νετρονίων στην περίπτωση που το μήκος κύματος των νετρονίων που σκεδάζονται ελαστικά είναι σταθερό. Σε μία τυπική πειραματική διάταξη [19] θερμική δέσμη νετρονίων (R) από ένα αντιδραστήρα οδηγούνται διαμέσου ενός κατευθυντήρα  $\alpha_1$  (*collimator*) σε ένα κρύσταλλο μονοχρωμάτορα (M). Η μονοχρωματική δέσμη σκεδάζεται από το δείγμα (S) και κατόπιν ανιχνεύεται από ανιχνευτή (D). Η απόκλιση της δέσμης πριν και μετά την σκέδαση περιορίζεται με την χρήση δύο κατευθυντήρων  $\alpha_2$  και  $\alpha_3$ .



**Σχήμα 2-1** Σχηματικό διάγραμμα περιθλασίμετρου νετρονίων το οποίο λειτουργεί με σταθερό μήκος

Στην παραπάνω πειραματική διάταξη ο ανιχνευτής έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται και έτσι μπορούμε να καταγράψουμε τις σκεδαζόμενες από το δείγμα εντάσεις σε διαφορετικές γωνίες σκέδασης  $2\theta$ . Ταυτόχρονα η σκεδαζόμενη ένταση αυξάνεται με την χρήση ανιχνευτών οι οποίοι είναι τοποθετημένοι σε διαφορετικές γωνίες  $2\theta$ . Το προφίλ των ανακλάσεων που θα μετρούσαμε ιδανικά με την παραπάνω διάταξη θα έπρεπε να είχε σχεδόν μηδενικό εύρος. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν το εύρος των ανακλάσεων όπως η γεωμετρία των κατευθυντήρων, η κρυσταλλικότητα του δείγματος και η κρυσταλλικότητα του μονοχρωμάτορα. Αν το σχήμα κάθε ανάκλασης *Bragg* ακολουθεί γκαουσιανή κατανομή, τότε η συνεισφορά της ανάκλασης,  $k$ , στο προφίλ της έντασης στην θέση  $2\theta_i$ , μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη συνάρτηση [20].

$$y_i = \frac{c j_k L_k F_k^2}{H_k} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

όπου

$$c = t \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \text{ με } t \text{ το βήμα του ανιχνευτή.}$$

$F_k^2$ : ο συντελεστής δόμησης (*structure factor*) ο οποίος περιλαμβάνει την πυρηνική και μαγνητική συνεισφορά.

$j_k$ : ο αριθμός των ισοδύναμων *hkl* ανακλάσεων

$2\theta_k$ : Η θεωρητικά αναμενόμενη γωνία  $2\theta$  της ανάκλασης Bragg (στην τιμή αυτή έχει συμπεριληφθεί το σφάλμα μηδενικού σημείου του ανιχνευτή)

$H_k$ : Το εύρος της ανάκλασης στο μισό του μεγίστου (FWHM)

Σύμφωνα με τους Caglioti, Paoletti και Ricci (1958) [21] το FWHM μεταβάλλεται με την γωνία  $\theta_k$  σύμφωνα με την σχέση :

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (2.2)$$

οι σταθερές  $U$ ,  $V$ ,  $W$  είναι ανεξάρτητες της γωνίας  $\theta_k$ . Η παραπάνω έκφραση αγνοεί την διαπλάτυνση που προέρχεται από το ίδιο το δείγμα και γι' αυτό το εύρος αυτό δεν είναι σταθερό για ένα συγκεκριμένο περιθλασίμετρο. Η παραπάνω σχέση ελαχιστοποιείται για  $\tan \theta_k = V/2U \equiv \tan \theta_M$ . Η γωνία στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται 'take-off angle'. Ο Hewat [22] έδειξε ότι, η ανάλυση ενός περιθλασίμετρου μπορεί να βελτιωθεί επιλέγοντας αυτή η γωνία να είναι μεγαλύτερη από  $90^\circ$ .

Με σκοπό να συμπεριληφθούν οι διαπλάτυνσεις που προέρχονται από ατέλειες του δείγματος έχει χρησιμοποιηθεί η Voigt συνάρτηση η οποία δίνει μία πιο ακριβή περιγραφή του σχήματος των ανακλάσεων [23]. Η συνάρτηση αυτή είναι μία συνέλιξη Γκαουσιανής με Λορεντζιανή και δίνεται από την παρακάτω μαθηματική έκφραση.

$$V(u) = G(x, \sigma) \otimes L(x, \gamma) = \int_x A \exp \left( -\frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \frac{A'}{1 + \gamma(u-x)^2} dx \quad (2.3)$$

όπου  $x = |2\theta_i - 2\theta_k|$ ,  $\sigma$  και  $\gamma$  είναι τα εύρη της Γκαουσιανής και Λορεντζιανής συνάρτησης αντίστοιχα και  $x_c$  η θέση του κεντρικού μεγίστου. Σε πολλές περιπτώσεις αντί για την Voigt συνάρτηση χρησιμοποιούμε την pseudo-Voigt η οποία είναι το άθροισμα μιας Γκαουσιανής με μία Λορεντζιανή συνάρτηση συμπεριλαμβάνοντας ένα παράγοντα ανάμιξης  $\eta(\theta_k)$  ο οποίος καθορίζει το ποσοστό συνεισφοράς κάθε συνάρτησης στην προσομοίωση μιας ανάκλασης Bragg.

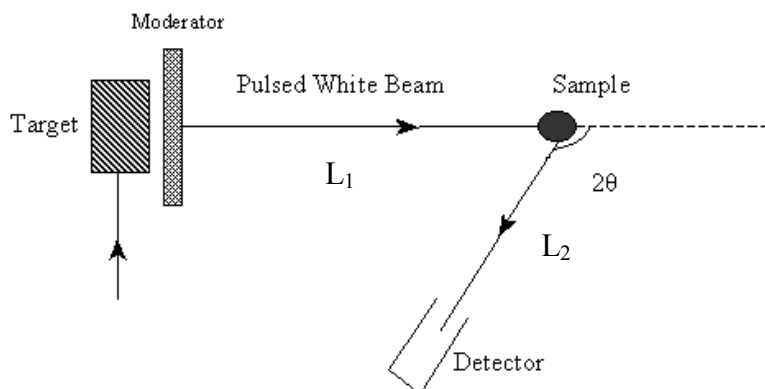
### 2.1.2 Σταθερή Γωνία Σκέδασης

Σε μία διαφορετική πειραματική διάταξη περίθλασης νετρονίων γίνεται χρήση μιας παλμικής πηγής η οποία αντικαθιστά την συνεχή πηγή νετρονίων. Τα νετρόνια παράγονται βομβαρδίζοντας ένα βαρύ μέταλλο (U ή Ta) με δέσμη πρωτονίων υψηλής ενέργειας (~800 MeV) και με σταθερή συχνότητα. Τα νετρόνια που παράγονται από τον στόχο, έχουν πολύ υψηλές ενέργειες και προκειμένου να επιβραδυνθούν χρησιμοποιείται ένας επιβραδυντής (*moderator*). Αποτέλεσμα της επιβράδυνσης των νετρονίων είναι τα μήκη κύματος της δέσμης που παράγεται, να μπορούν να παίρνουν και πολύ μικρές τιμές ( $\lambda \sim 0.6 \text{ \AA}$ ) [24].

Ο παλμός νετρονίων που παράγεται με τον παραπάνω τρόπο περιέχει πολλά μήκη κύματος. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος σε σταθερή γωνία  $2\theta$  (Σχ. 2-2) και έτσι μετριέται ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσουν στον ανιχνευτή νετρόνια με διαφορετικά μήκη κύματος (Time-of-light/ TOF) [19]. Η σκεδαζόμενη ενέργεια μετριέται σαν συνάρτηση του μήκους κύματος αφού ο χρόνος που κάνουν τα νετρόνια να φτάσουν στον ανιχνευτή εξαρτάται από το μήκος κύματος μέσω της σχέσης :

$$t_{hkl} = \frac{m_n l}{h} \lambda \quad (2.4)$$

όπου  $l = L_1 + L_2$ ,  $m_n$  η μάζα του νετρονίου και  $h$  η σταθερά του Planck.



**Σχήμα 2-2** Σχηματικό διάγραμμα TOF στο οποίο ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος σε σταθερή γωνία σκέδασης.

Η ένταση σε γωνία σκέδασης  $\theta$ , με αυτή τη μέθοδο, εξαρτάται από την τέταρτη δύναμη του μήκους κύματος [25]. Με άλλα λόγια η ένταση  $y_i$  μιας ανάκλασης *Bragg* που καταγράφεται από το  $i$  κανάλι του ανιχνευτή έχει την μορφή :

$$y_i = j_k d_k^4 \phi(\lambda_i) \sin \theta_k f(\lambda_i) F_k^2 \quad (2.5)$$

όπου  $d_k$  είναι η τιμή του  $d$ -spacing για την ανάκλαση  $k$ ,  $\varphi(\lambda_i)$  είναι η κατανομή ροής των παραγόμενων νετρονίων, η οποία περιγράφεται από μία κατανομή Maxwell<sup>1</sup> και  $f(\lambda_i)$  είναι η συνάρτηση που περιγράφει το προφίλ των ανακλάσεων.

Το προφίλ των ανακλάσεων στην τεχνική TOF είναι το αποτέλεσμα του 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 την μορφή των ανακλάσεων, είναι η συνέλιξη τριών διαφορετικών συναρτήσεων και δίνεται από την σχέση :

$$f(\tau) = \frac{t^2}{2\tau_f^3} \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \otimes \left[ (1-R)\delta(t) + R\left(\frac{1}{\tau_s}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \right] \otimes \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.6)$$

Η παραπάνω σχέση ότι μπορούμε να περιγράψουμε το σχήμα της ανάκλασης θεωρώντας τρεις διαφορετικές χρονικές περιοχές με τις αντίστοιχες χρονικές σταθερές ( $\tau_f, \tau_s, \sigma$ ). Σε πολύ μικρούς χρόνους (σε μικρά μήκη κύματος), υπερισχύει η συνεισφορά του επιβραδυντή και η μορφή των ανακλάσεων ακολουθεί εκθετική πτώση με σταθερή πτώσης  $\tau_f$ . Σε μεγαλύτερους χρόνους τα θερμικά νετρόνια συνεισφέρουν περισσότερο με μεγαλύτερη σταθερή πτώσης ( $\tau_s$ ). Σε ενδιάμεσες ενέργειες κάθε ‘συνιστώσα’ μόνο κατά ένα ποσοστό στην μορφή των ανακλάσεων. Η παράμετρος  $R$ , καθορίζει το ποσοστό συνεισφοράς της κάθε συνιστώσας. Ο τελευταίος όρος στην εξίσωση (2.6), περιέχει μία Γκαουσιανή, η οποία περιγράφει την διαπλάτυνση των ανακλάσεων που οφείλεται σε ενδογενή χαρακτηριστικά του δείγματος, όσο και σε γεωμετρικά χαρακτηριστικά του οργάνου [26].

## 2.2 Σκέδαση Νετρονίων και μαγνητισμός

Η ιδέα της μαγνητικής δομής προτάθηκε από τον *Weiss* το 1907 και αφορούσε σιδηρομαγνητικά υλικά. Το 1931 ο *Néel* έδειξε ότι κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία οι αντιπαράλληλα διατεταγμένες ατομικές ηλεκτρονιακές μαγνητικές ροπές μπορεί να είναι μία ενεργειακά συμφέρουσα κατάσταση για το σύστημα.

Τα νετρόνια όπως έχουν σπιν  $S = \frac{1}{2}$ . Οι μαγνητικές τους ροπές αλληλεπιδρούν με τις μαγνητικές ροπές των ασύζευκτων ηλεκτρονίων των ατόμων ενός στερεού, σκεδάζονται και αποκαλύπτουν την 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 την μαγνητική [27,28].

Η ένταση μιας μαγνητικής ανάκλασης δίνεται από την παρακάτω έκφραση [29].

$$I_M = C \left( \frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right)^2 |F_M|^2 \frac{m_{hkl} A_{hkl}}{\sin \theta \sin 2\theta} \quad (2.7)$$

<sup>1</sup> Σε πολύ μικρά μήκη κύματος η κατανομή της έντασης δεν ακολουθεί κατανομή *Maxwell* και αυτά τα νετρόνια ονομάζονται *epithermal neutrons*



Απ' την σχέση αυτήν φαίνεται ότι η ένταση των μαγνητικών ανακλάσεων Bragg είναι ανάλογη του μαγνητικού παράγοντα δόμησης  $F_{M_{hkl}}^2$  και μάλιστα η εξάρτηση είναι παρόμοια με την εξάρτηση των πυρηνικών ανακλάσεων από τον πυρηνικό παράγοντα δόμησης. Η σημαντική διαφορά έγκειται στο ότι οι αλληλεπιδράσεις των μαγνητικών ροπών πρέπει να ληφθούν υπ' όψη στην περίπτωση προσδιορισμού μιας μαγνητικής δομής. Επίσης, τα πλάτη σκέδασης των ατόμων εξαρτώνται όχι μόνο από το μέγεθος αλλά και από την φορά του διανύσματος της ατομικής μαγνητικής ροπής.

Στην σχέση (2.7), C είναι μία σταθερή του οργάνου,  $m_{hkl}$  είναι ο αριθμός των ισοδύναμων ανακλάσεων με δείκτες  $h, k, l$  και  $A_{hkl}$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης. Ο μαγνητικός παράγοντας δόμησης  $F_{M_{hkl}}^2$  δίνεται από την σχέση :

$$F_{M_{hkl}}^2 = q^2 \left| \sum_{j=1}^N p_j \exp \left[ 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \right|^2 e^{-2W(\tau)} \quad (2.8)$$

όπου  $p_j$  είναι το πλάτος της σύμφωνης μαγνητικής σκέδασης για κάθε ένα από τα N άτομα που βρίσκεται σε θέση  $x_j, y_j, z_j$  στην μοναδιαία κυψελίδα. Οι ταλαντώσεις των ατόμων λαμβάνονται υπ' όψη μέσω του συντελεστή *Debye-Waller*  $e^{-2W(\tau)}$  ο οποίος εξαρτάται από την γωνία  $\theta$  στην οποία εμφανίζεται μία ανάκλαση Bragg ( $|\tau| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ). Το  $q^2$  συμπεριλαμβάνει όλη την πληροφορία που σχετίζεται με την διεύθυνση των σπιν. Το πλάτος μαγνητικής σκέδασης υπολογίζεται απ' τη σχέση:

$$p = \left( \frac{e^2 \gamma}{2m_e c^2} \right) gJf(\tau) \quad (2.9)$$

όπου  $\gamma$  ( $\cong 2$ ) η μαγνητική ροπή των νετρονίων η οποία εκφράζεται σε πυρηνικές μαγνητόνες,  $g$  ο παράγοντας *Landé* και  $f(\tau)$  είναι ένας παράγοντας (*form factor*) που καθορίζει το πλάτος της μαγνητικής σκέδασης σε μία συγκεκριμένη γωνία Bragg. Η παραπάνω έκφραση εφαρμόζεται όταν στην μαγνητική σκέδαση συνεισφέρουν και το σπιν και η τροχιακή στροφορμή. Στην περίπτωση που μόνο το σπιν του ατόμου συνεισφέρει στην μαγνητική σκέδαση, το γινόμενο  $gJ$  στην παραπάνω σχέση ισούται με  $2S$ .

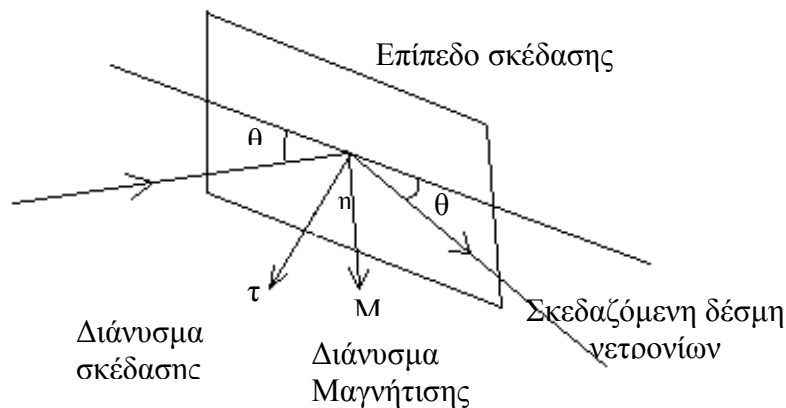
Για την πλήρη περιγραφή μιας μαγνητικής δομής δεν είναι αρκετή μόνο η συμμετρία της μαγνητικής μοναδιαίας κυψελίδας, κατά την οποία τα σπιν αντιμετωπίζονται σαν θετικές ή αρνητικές ποσότητες (*configurational symmetry*), αλλά είναι απαραίτητη η ακριβής διεύθυνση των σπιν σε κάθε θέση [30]. Αυτή η πληροφορία εμπεριέχεται στον παράγοντα  $q^2$  στην σχέση (2.8) ο οποίος δίνεται από την παρακάτω σχέση :

$$q = \hat{\tau}(\hat{\tau} \cdot \hat{M}) - \hat{M} \quad (2.10)$$

όπου  $\hat{\tau}$  είναι ένα μοναδιαίο διάνυσμα, κάθετο στο επίπεδο ( $hkl$ ) και γι' αυτό ονομάζεται διάνυσμα σκέδασης.  $\hat{M}$  είναι το μοναδιαίο διάνυσμα στην διεύθυνση των σπιν (Σχ. 2-3). Το  $q$  βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τα διανύσματα  $\hat{\tau}, \hat{M}$ .

$$q^2 = 1 - (\hat{\tau} \cdot \hat{M})^2 = 1 - \cos^2 \eta \quad (2.11)$$

όπου  $\eta$  είναι η γωνία ανάμεσα στα διανύσματα σκέδασης και μαγνήτισης. Είναι προφανές ότι για μία 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 μία συγκεκριμένη συμμετρία της μαγνητικής μοναδιαίας κυψελίδας δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Mhkl} = CA(\theta_B)m_{Mhkl} \left( \frac{e^2\gamma}{m_e c^2} \right)^2 S^2 \langle q^2 \rangle f^2(\tau) \left| \sum_j^N \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 \quad (2.12)$$

όπου  $C$  είναι ένας παράγοντας κανονικοποίησης των μαγνητικών ανακλάσεων ως προς τις πυρηνικές ανακλάσεις,  $A(\theta_B)$  είναι επίσης ένας παράγοντας που λαμβάνει υπόψη τις γωνίες στις οποίες εμφανίζονται οι πυρηνικές ( $\theta_N$ ) και οι μαγνητικές ανακλάσεις ( $\theta_M$ ) Bragg, και συγκεκριμένα δίνεται από τη σχέση :

$$A(\theta_B) = \frac{\sin \theta_N \sin 2\theta_N}{\sin \theta_M \sin 2\theta_M} \quad (2.13)$$

$m_{Mhkl}$  είναι η πολλαπλότητα της ( $hkl$ ) μαγνητικής ανάκλασης και  $\langle q^2 \rangle$  είναι η μέση τιμή του  $q^2$  για όλες τις ισοδύναμες  $m_{Mhkl}$  μαγνητικές ανακλάσεις που επιτρέπονται από την συμμετρία της μαγνητικής μοναδιαίας κυψελίδας. Ο παράγοντας  $f$  (form factor) είναι ανάλογος με τον μετασχηματισμό Fourier της πυκνότητας σπιν ανά άτομο.

$$f(\vec{k}) = \int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} s(\vec{r}) d^3r \quad (2.14)$$

όπου  $s(r)$  είναι η κανονικοποιημένη πυκνότητα των σπιν στην μοναδιαία κυψελίδα [31]. Στις αντισιδηρομαγνητικές μαγνητικές δομές, κάτω απ' την θερμοκρασία μετάβασης εμφανίζονται κάποιες επιπλέον ανακλάσεις Bragg από τις οποίες μπορούν να προσδιοριστούν οι σταθερές πλέγματος και η συμμετρία της μαγνητικής δομής. Ο μαγνητικός χαρακτήρας των έξτρα ανακλάσεων επιβεβαιώνεται συνήθως μέσω της θερμοκρασιακής τους εξάρτησης. Όταν οι πλεγματικές σταθερές της μαγνητικής δομής

είναι ακέραια πολλαπλάσια των αντίστοιχων της πυρηνικής δομής τότε η μαγνητική δομή ονομάζεται ‘commensurate’.

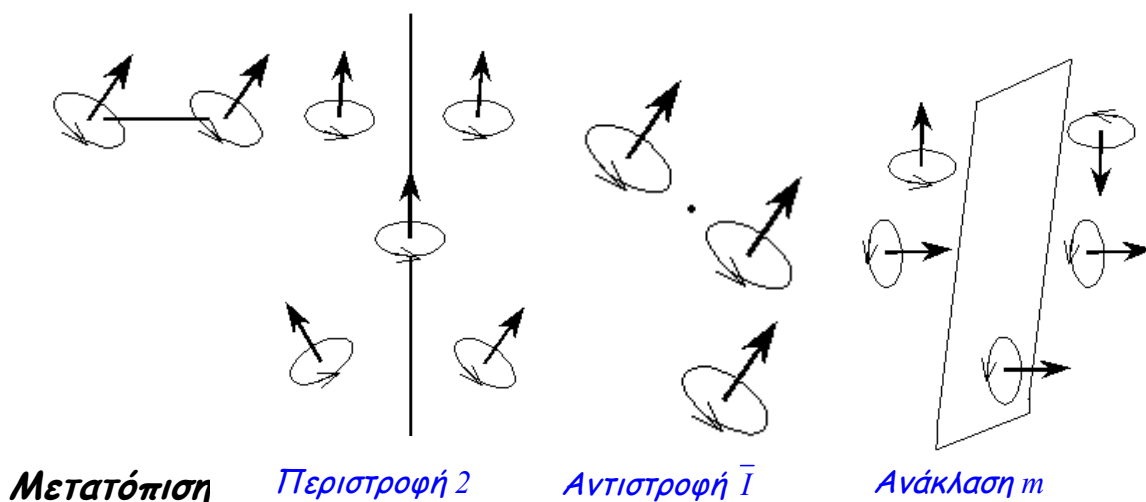
Ένα διάγραμμα περίθλασης νετρονίων από σκόνη θέτει περιορισμούς όσον αφορά τον προσδιορισμό της διεύθυνσης των σπιν στην μοναδιαία κυψελίδα. Ο Shirane, 1958 [32] έδειξε ότι όταν η συμμετρία της μαγνητικής κυψελίδας είναι τετραγωνική, ρομβοεδρική ή εξαγωνική, τότε απ’ τις εντάσεις ενός διαγράμματος περίθλασης νετρονίων από σκόνη μπορούμε να προσδιορίσουμε μόνο την γωνία ανάμεσα στην διεύθυνση των σπιν και τον μοναδικό άξονα (*unique axis*) συμμετρίας της δομής.

Για την περιγραφή της συμμετρίας μετατόπισης της μαγνητικής δομής χρησιμοποιήθηκε η ιδέα του διανύσματος διάδοσης  $\mathbf{k}$  [33]. Το διάνυσμα αυτό συσχετίζει ένα σπιν  $\bar{S}_{nj}(\bar{R} + \bar{R}_n)$  του ατόμου  $j$  στην  $n$  μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου με το  $\bar{S}_{0j}(\bar{R})$  στην  $n=0$  κυψελίδα μέσω της σχέσης :

$$\bar{S}_{nj}(\bar{R} + \bar{R}_n) = \bar{S}_{0j}(\bar{R}) \exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}_n) \quad (2.10)$$

όπου  $R, R_n$  τα αντίστοιχα διανύσματα θέσης.

Η συμμετρία της μαγνητικής μοναδιαίας κυψελίδας υπόκειται σε κάποιους περιορισμούς οι οποίοι προέρχονται από την συμμετρία της πυρηνικής μοναδιαίας κυψελίδας. Για την εύρεση της μαγνητικής συμμετρίας (*Shubnikov groups*) γίνεται χρήση της θεωρίας ομάδων. Μία άλλη θεωρία που αναπτύχθηκε από τον Bertaut, 1967 [34] υποστηρίζει ότι μία μαγνητική δομή μπορεί να περιγραφεί με τις συνήθεις ομάδες συμμετρίας που περιγράφουν μία κρυσταλλική δομή. Η θεωρία αυτή είναι γνωστή ως *representational theory* και το κυρίως πρόβλημα που τίθεται είναι η εύρεση μίας απλοποιημένης αναπαράστασης (*irreducible representation*) η οποία περιγράφει την συμμετρία της μαγνητικής δομής. Σε όλες τις περιπτώσεις, για να περιγράψουμε την συμμετρία μιας μαγνητικής δομής χρησιμοποιούμε ένα επιπλέον τελεστή συμμετρίας, αυτόν της αναστροφής χρόνου (*time reversal*). Στο παρακάτω σχήμα δίνεται συνοπτικά η συμπεριφορά των σπιν κάτω από την δράση ορισμένων τελεστών συμμετρίας.



Σχήμα 2-4 Η συμπεριφορά των σπιν κάτω από την δράση τεσσάρων τελεστών συμμετρίας.

Στο Σχ.2-4 φαίνεται ότι :

- Η διεύθυνση του σπιν παραμένει αμετάβλητη κάτω από την δράση του τελεστή μετατόπισης και αντιστροφής.
- Η κατακόρυφη συνιστώσα είναι αμετάβλητη με περιστροφή κατά  $90^\circ$  και αντιστρέφεται μετά από την δράση επιπέδου ανάκλασης. Το αντίστροφο συμβαίνει για την οριζόντια συνιστώσα.

### 2.3 Περιγραφή των E2 και E9 Οργάνων Περίθλασης Νετρονίων

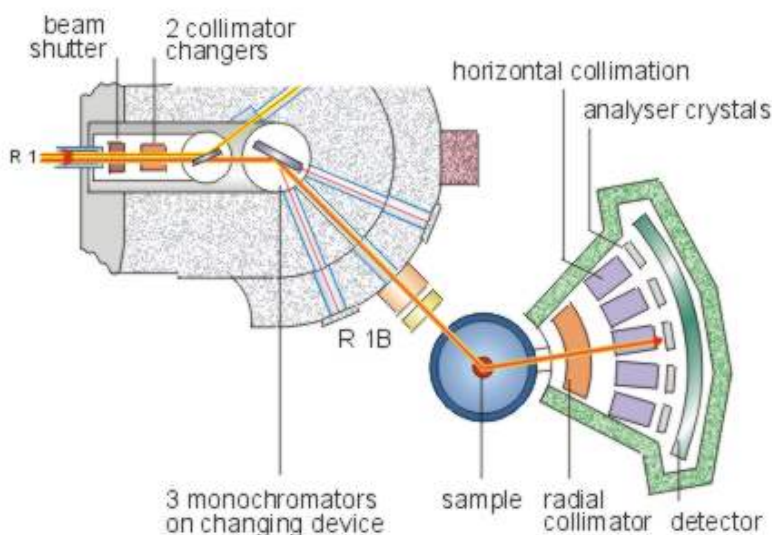
Τα πειράματα περίθλασης νετρονίων πραγματοποιήθηκαν στο BENSC/HMI (Berlin Neutron Scattering Centre/Hahn-Meitner-Institute) στην Γερμανία. Χρησιμοποιήσαμε τα περιθλασίμετρα σκόνης E2 και E9 μέτριας και υψηλής ανάλυσης αντίστοιχα για τον προσδιορισμό της μαγνητικής και της κρυσταλλικής δομής της των ενώσεων  $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$  και  $\text{PbNi}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{V}_2\text{O}_8$ . Παρακάτω θα δούμε μια σύντομη περιγραφή των παραπάνω οργάνων.

#### 2.3.1 Περιγραφή του E2

Το όργανο αυτό είναι κατάλληλο για περίθλαση νετρονίων από σκόνη. Η καλή ανάλυση (*resolution*), συνδυασμένη με την μεγάλη ροή ( $2 \times 10^6$  n/cm<sup>2</sup>s) νετρονίων και το μικρό ποσοστό υποβάθρου (*background*) που δίνει λόγω του πολύ ευαίσθητου ανιχνευτή, μας επιτρέπει να ανιχνεύουμε μαγνητικές και κρυσταλλικές δομές καθώς επίσης και μετασχηματισμούς φάσης. Στην περίπτωση μονοκρυστάλλων ο ανιχνευτής μπορεί να πάρει κάποια κλίση μέχρι  $18^\circ$ , με σκοπό την ανίχνευση της σκεδαζόμενης δέσμης στον τρισδιάστατο χώρο του αντιστρόφου πλέγματος. Ο ανιχνευτής (αέριο  $\text{BF}_3$ ) έχει καμπυλότητα 1500 mm, καλύπτει ευρεία γωνιακή περιοχή  $2\theta = 80^\circ$  αποτελούμενος από 400 στοιχεία ανίχνευσης. Η απόσταση των κελιών στον ανιχνευτή είναι  $0.2^\circ$  (5.3 mm) και καθορίζει το βήμα με το οποίο συλλέγονται τα πειραματικά δεδομένα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρεις κατευθυντήρες (15', 30', 60') και τρία διαφορετικά μήκη κύματος (Cu 220,  $\lambda = 0.091$  nm, Ge 311,  $\lambda = 0.121$  nm, PG 002,  $\lambda = 0.240$  nm). Μπροστά από τον ανιχνευτή υπάρχουν πέντε αναλύτες κρυστάλλου πυρολυτικού γραφίτη, με πέντε κατευθυντήρες (Σχ. 2-5) οι οποίοι καλύπτουν γωνιακή περιοχή ( $2\theta$ )  $40^\circ$ . Η γωνιακή περιοχή σκέδασης  $2\theta$  που μπορεί να μετρηθεί είναι :  $-10^\circ < 2\theta < 107^\circ$ .

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, το E2 χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μαγνητικής δομής της σειράς των ενώσεων  $\text{PbNi}_{2-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_8$  (A= Mg, Co). Επίσης μετρήθηκε η θερμοκρασιακή

εξάρτηση της πιο ισχυρής μαγνητικής ανάκλασης *Bragg* κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης με σκοπό την εξαγωγή της θερμοκρασιακής εξάρτησης της διατεταγμένης μαγνητικής ροπής. Η μονοχρωματική δέσμη νετρονίων που χρησιμοποιήσαμε είχε μήκος κύματος  $\lambda = 2.396 \text{ \AA}$  και επιλέχθηκε με μονοχρώματα πυρολυτικού γραφίτη (002). Η φυσική διαπλάτυνση της δέσμης, πριν προσπέσει στον κατευθυντήρα  $30'$ , που ήταν τοποθετημένος πριν τον μονοχρώματα, ήταν 4 cm σε ύψος και εύρος.

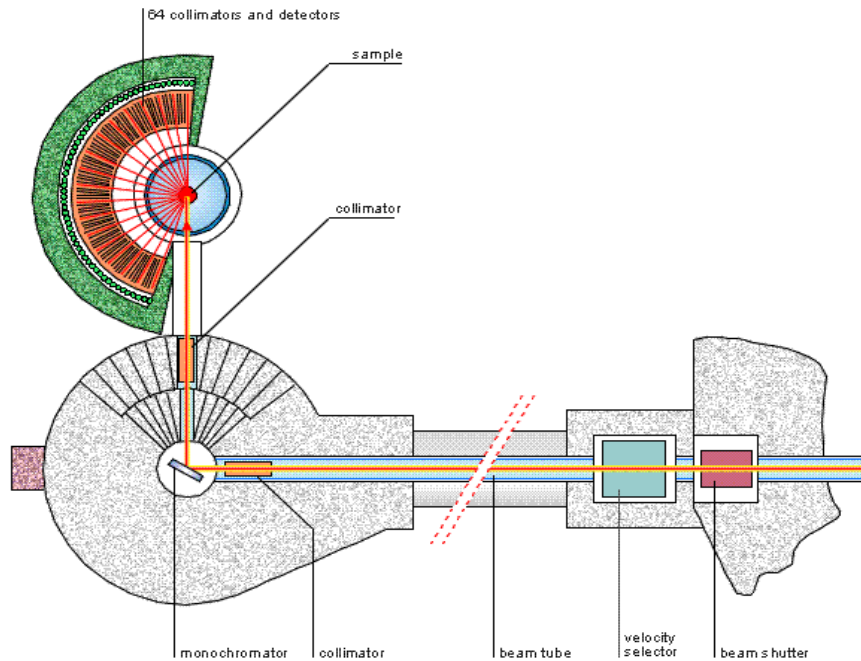


Σχήμα 2-5 Το περιθλασίμετρο νετρονίων E2.

### 2.3.2 Περιγραφή του E9

Το περιθλασίμετρο E9 χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής ενώσεων με μεγάλο όγκο μοναδιαίας κυψελίδας  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . Η εφαρμογή της ανάλυσης *Rietveld* απαιτεί δεδομένα υψηλής ανάλυσης και στατιστικής. Για τον λόγο αυτό οι γωνίες σκέδασης  $2\theta$  που μπορούν να μετρηθούν βρίσκονται στην γωνιακή περιοχή  $4^\circ < 2\theta < 158^\circ$ . Η γωνία σκέδασης στον κρύσταλλο του μονοχρώματα είναι σχετικά μεγάλη  $2\theta = 105^\circ$  έτσι ώστε η συνάρτηση ανάλυσης του οργάνου να μην εξαρτάται από την γωνία σκέδασης και οι ανακλάσεις *Bragg* να έχουν όσο δυνατόν μικρότερο εύρος. Η ροή των νετρονίων που προσπίπτει στο δείγμα γίνεται μέγιστη ( $\sim 10^5 \text{ n/cm}^2\text{s}$ ) με την χρήση μονοχρώματα Ge. Η τράπεζα του ανιχνευτή αποτελείται από 64 κατευθυντήρες  $10'$  ο καθένας, οι οποίοι τοποθετούνται μπροστά από 64 κελιά ανιχνευτών  $^3\text{He}$ . Η γωνιακή απόσταση ( $2\theta$ ) δύο διαδοχικών ανιχνευτών, είναι  $2.5^\circ$ . Κάθε ανιχνευτής έχει άνοιγμα  $7^\circ$  και ύψος  $\sim 150 \text{ mm}$ . Χρησιμοποιώντας κατευθυντήρες  $\alpha_1 = 10'$  και  $\alpha_2 = 20'$  επιτυγχάνεται η βέλτιστη δυνατή ανάλυση με ελάχιστο εύρος ανάκλασης  $2\theta = 0.28^\circ$ . Η χρήση του  $\alpha_1$  κατευθυντήρα έχει το πλεονέκτημα ότι βελτιώνει την ανάλυση του οργάνου αλλά επιπλέον μειώνει την ένταση περίπου κατά 50%. Ο όγκος του δείγματος θα πρέπει να είναι περίπου  $5 \text{ cm}^3$  και περιέχεται σε ειδικό κυλινδρικό δοχείο από V.

Οι μετρήσεις που πήραμε στο περιθλασίμετρο αυτό αφορούσαν το δείγμα  $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$ . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην γωνιακή περιοχή  $10^\circ < 2\theta < 158^\circ$  με βήμα  $0.078^\circ$  και μήκος κύματος  $1.798 \text{ \AA}$ . Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου  $300 \text{ K}$  και σε θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης μαγνητικής τάξης του υπό εξέταση δείγματος ( $\sim 3.39 \text{ K}$ ), δηλαδή στους  $2 \text{ K}$  με σκοπό να διαπιστώσουμε την απουσία μετασχηματισμού δομικής φάσης.



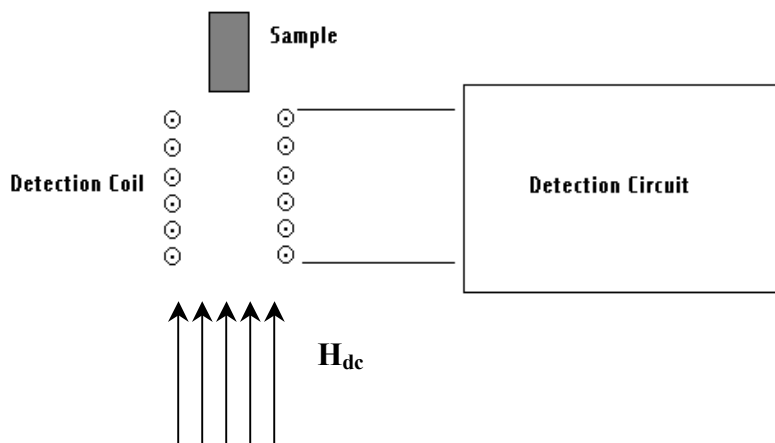
**Σχήμα 2-6** Το περιθλασίμετρο σταθερού μήκους κύματος E9.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Μετρήσεις dc Μαγνητικής Επιδεκτικότητας

#### 3.1 Αρχή μέτρησης dc Μαγνήτισης

Οι μετρήσεις dc μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν σε ένα μαγνητόμετρο Maglab της Oxford Instrument. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα :



Σχήμα 3-1 Αρχή Μέτρησης dc μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Η αρχή λειτουργίας του μαγνητόμετρου βασίζεται στην επαγωγή μιας τάσης στα άκρα ενός πηνίου λόγω μεταβολής της μαγνητικής ροής (αρχή Faraday). Αν το υλικό που πρόκειται να μετρηθεί δεν έχει μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή τότε χρησιμοποιείται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο το οποίο επάγει μαγνήτιση στο υλικό. Το δείγμα εκτελεί περιοδική κίνηση στο εσωτερικό του πηνίου στην διεύθυνση του άξονα συμμετρίας του. Με αυτόν τον τρόπο επάγεται τάση στα άκρα του πηνίου η οποία δίνεται από την σχέση :

$$V = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (3.1)$$

όπου  $\Phi$  είναι η μαγνητική ροή που διέρχεται από το πηνίο.

Η μαγνήτιση ( $M$ ) και η μαγνητική επιδεκτικότητα ( $\chi$ ) του υλικού είναι ανάλογα της ροής  $\Phi$ , με παράγοντα αναλογίας ένας γεωμετρικό παράγοντα,  $a$ .

$$M = a\Phi \quad (3.2)$$

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.3)$$

Στην πράξη αντί για ένα, χρησιμοποιούνται δύο πηνία σε σειρά με σκοπό την ελαχιστοποίηση του θορύβου. Μια άλλη δυνατότητα που μας δίνεται με την χρήση της ίδιας διάταξης είναι η μέτρηση βρόχων υστέρησης με την μεταβολή της φοράς του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου [35].

### 3.2 Μαγνητική Επιδεκτικότητα

Η μαγνητική επιδεκτικότητα ( $\chi$ ) ενός υλικού, εκφράζει την απόκριση του σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο οποία καθορίζεται από τις ιδιότητες των ατομικών μονάδων που συνιστούν ένα υλικό. Η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.4)$$

όπου  $M$  είναι η μαγνήτιση του υλικού ανά μονάδα όγκου και  $H$  το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Οι μαγνητικές ιδιότητες ενός υλικού εξαρτώνται από την κίνηση των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό των ατόμων (τροχιακή στροφορμή και σπιν). Στα διαμαγνητικά υλικά όλα τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν ζεύγη, με αποτέλεσμα η ολική η ολική μαγνητική διπολική ροπή να είναι μηδενική και τα υλικά αυτά να εμφανίζουν αρνητική μαγνητική επιδεκτικότητα. Διαμαγνητισμός εμφανίζεται σε όλα τα υλικά αλλά επειδή είναι πολύ ασθενές φαινόμενο δεν παρατηρείται 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 μερικά τις μαγνητικές ροπές κατά την διεύθυνση και φορά του. Στην ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών αντιτίθεται η θερμική κίνηση των ατόμων. Στην γενική περίπτωση όπου τα ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούν, η μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητας με την θερμοκρασία δίνεται από τον νόμο του *Curie* :

$$\chi_{molar} = \frac{C}{T} \quad (3.5)$$

όπου  $C$  η σταθερά του Curie που δίνεται από την σχέση :

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \quad (3.6)$$

όπου  $N_A$  είναι ο αριθμός του *Avogadro*,  $g$  ο παράγοντας *Landé*,  $\mu_B$  η μαγνητόνη του *Bohr*,  $J$  ο κβαντικός αριθμός της ολικής στροφορμής του ατόμου,  $k_B$  η σταθερά του *Boltzman* και  $T$  η θερμοκρασία σε K. Στην παραπάνω σχέση ορίζουμε ως ενεργό μαγνητική ροπή την ποσότητα:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (3.7)$$

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



$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3.8)$$

Ο νόμος αυτός ονομάζεται *Curie-Weiss* και η σταθερά  $\Theta$  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 πρόσημο σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικές κάτω από μία κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_{N\acute{e}el}$ ) [36].

Από την συμπεριφορά της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες με κατάλληλη προσαρμογή των δεδομένων μπορούμε να υπολογίσουμε πειραματικά την ενεργό μαγνητική ροπή μέσω της σχέσης :

$$\mu_{eff} = 2.83\sqrt{C} \quad (3.9)$$

και να βγάλουμε συμπεράσματα για τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε μία ένωση.

### 3.3 Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων dc μαγνήτισης

Η χαμιλτονιανή που περιγράφει ένα μονοδιάστατο σύστημα με αλληλεπιδράσεις *Heisenberg* (1D-HAF) έχει την ακόλουθη μορφή σε πρώτη προσέγγιση:

$$H = -\sum_i JS_i \cdot S_{i+1} \quad (3.10)$$

Η παραπάνω σχέση περιγράφει την αλληλεπίδραση δύο σπιν σε γειτονικές θέσεις  $i$  και  $i+1$ . Όπου  $J$  είναι το ολοκλήρωμα ανταλλαγής το οποίο περικλείει την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των γειτονικών ηλεκτρονίων. Το πρόσημο του  $J$  δηλώνει τι είδους αλληλεπιδράσεις υπάρχουν μεταξύ των ηλεκτρονίων. Αν το πρόσημο του είναι αρνητικό τότε οι αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικού χαρακτήρα, ενώ αν είναι θετικό είναι σιδηρομαγνητικού.

Το ολοκλήρωμα για μονοδιάστατα συστήματα *Heisenberg* με  $S=1$  (1D-HAF). ανταλλαγής μπορεί να υπολογιστεί προσαρμόζοντας ένα πολυώνυμο στα δεδομένα της dc μαγνητικής επιδεκτικότητας, στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών [37]. Το πολυώνυμο αυτό έχει την αναλυτική μορφή :

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2 N}{kT} \left\{ \frac{2 + 0.0194x + 0.777x^2}{3 + 4.376x + 3.232x^2 + 5.834x^3} \right\} \quad (3.11)$$

όπου  $x = |J|/kT$ ,  $\chi$  η μοριακή επιδεκτικότητα σε emu/mol,  $k$  η σταθερά του *Boltzmann* και  $N$  η σταθερά του *Avogadro*. Από την προσαρμογή του παραπάνω πολυωνύμου μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε τον παράγοντα *Landé* απ' τον οποίο μπορούμε να εξαγάγουμε την μαγνητική ροπή που οφείλεται στα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Όταν η τιμή του  $g$  υπερβαίνει την τιμή 2 τότε στην μαγνητική ροπή συνεισφέρει εκτός από το σπιν και η τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου η οποία μπορεί να είναι μη μηδενική.

Μία άλλη πολύ χρήσιμη φυσική ποσότητα η οποία μπορεί να εξαχθεί με την προσαρμογή κατάλληλης συνάρτησης στις μετρήσεις *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι το χάσμα *Haldane*. Το χάσμα *Haldane* [38] είναι εμφανές σε μονοδιάστατα συστήματα ακέραιου σπιν και είναι άμεση συνέπεια της ύπαρξης των έντονων διακυμάνσεων στον συσχετισμό των σπιν (*quantum spin fluctuations*). Η συνάρτηση που προσαρμόζει τα δεδομένα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες έχει την μορφή [39]:

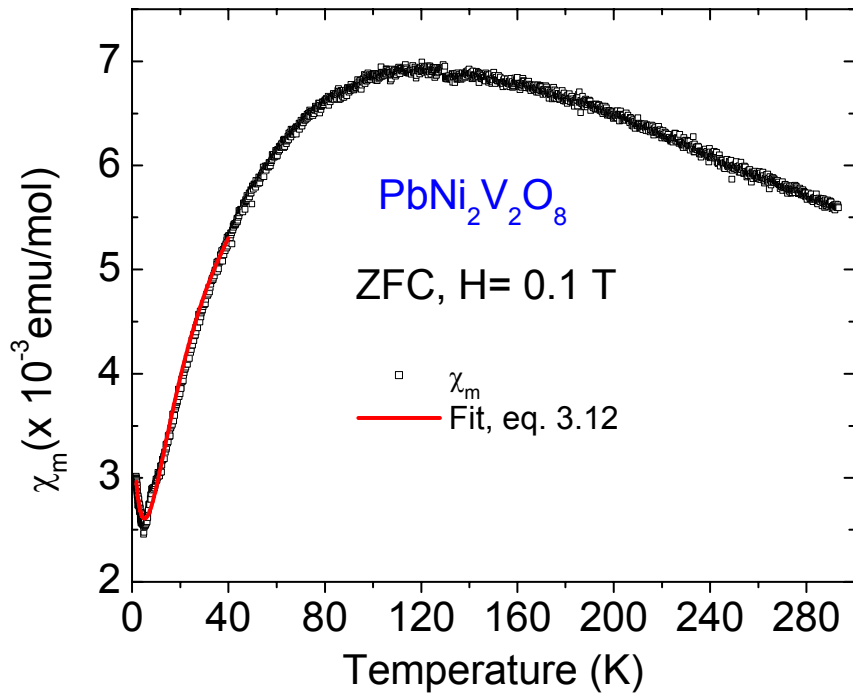
$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{c}{T} + aT^{-1/2} \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) \quad (3.12)$$

Από την προσαρμογή της παραπάνω συνάρτησης μπορούμε να πάρουμε μία πολύ καλή εκτίμηση για το μέγεθος του χάσματος,  $\Delta$  [40].

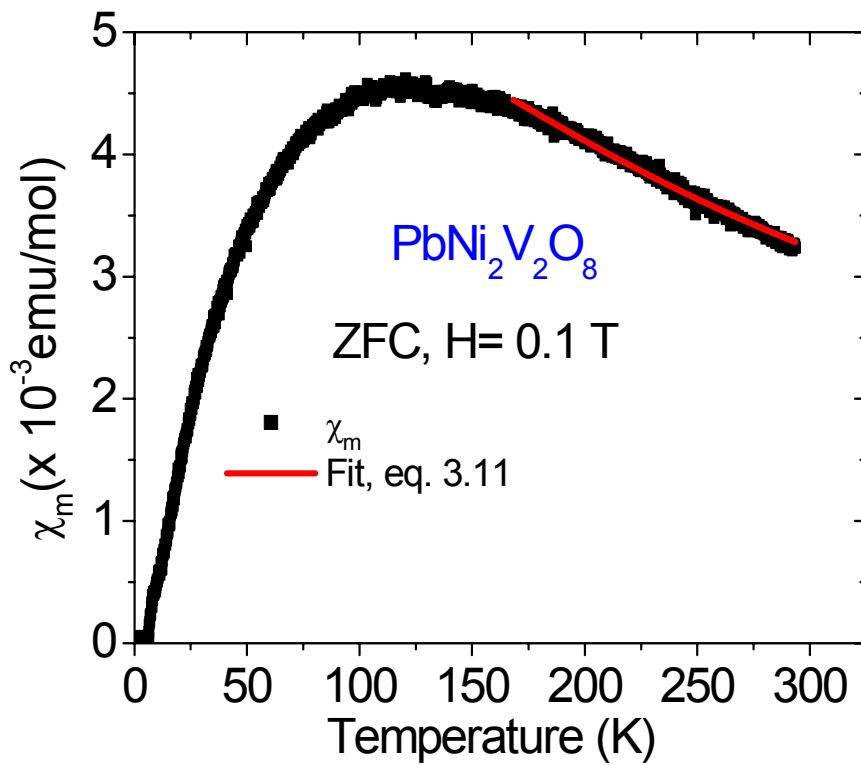
### 3.4 Εφαρμογή στο 1-D *Haldane-gap* $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ σύστημα

Το μητρικό υλικό  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  με το οποίο ασχοληθήκαμε στην παρούσα εργασία χωρίς προσμίξεις εμφανίζει χάσμα το οποίο μπορεί να εκτιμηθεί από τις μετρήσεις *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας. Οι μετρήσεις για πεδίο  $H = 0.1$  T παρουσιάζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 3-2. Όπως φαίνεται η μαγνητική επιδεκτικότητα εμφανίζει ένα εκτεταμένο μέγιστο γύρω στους 100 K και κατόπιν μειώνεται απότομα μέχρι τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες όπου η συμπεριφορά της αλλάζει και αρχίζει να εμφανίζει ανοδική πορεία. Μία τέτοια συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης χάσματος *Haldane*. Η απόκλιση της μαγνητικής επιδεκτικότητας από την εκθετική συμπεριφορά σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες αποδίδεται είτε στην ύπαρξη παραμαγνητικών προσμίξεων ή στο γεγονός ότι οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε υλικό υπό την μορφή σκόνης (πεπερασμένο μήκος αλυσίδων σπιν). Η συνεισφορά αυτή προσεγγίστηκε από τους δύο πρώτους όρους της συνάρτησης (3.12) οι οποίοι έχουν προέλευση από τον νόμο *Curie-Weiss*.

Προσαρμόσαμε την συνάρτηση (4.12), στην περιοχή  $1.7 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$  των δεδομένων  $\chi(T)$  για την ένωση  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  και πήραμε τις παρακάτω τιμές :  $\chi_0 = 2.36(2) \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$ ,  $c = 1.09(5) \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$ ,  $a = 2.66(2) \times 10^{-3} \text{ emu/mol} \cdot \text{K}^{1/2}$  και  $\Delta/k = 25.3(3) \text{ K}$ . Η ποιότητα της προσαρμογής κρίνεται από τον παράγοντα αξιοπιστίας  $R^2 = 0.99$  ( $\approx 1$ ). Η τιμή για το χάσμα που υπολογίσαμε παραπάνω, αποτελεί μια μέση τιμή των τιμών του χάσματος σε διευθύνσεις κάθετα και παράλληλα με αυτή της αλυσίδας των ιόντων  $\text{Ni}^{2+}$  δηλαδή  $\Delta = (2\Delta_{\perp} + \Delta_{\parallel})/3$ .



Σχήμα 3-2 Μετρήσεις *de* μαγνητικής επιδεκτικότητας για το *Haldane* σαν υλικό  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ .



Σχήμα 3-3 Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας μετά από την αφαίρεση της παραμαγνητικής συνεισφοράς.

Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 40 K η  $\chi(T)$  αποκλίνει από την εκθετική συμπεριφορά, ενώ για θερμοκρασίες από 40 K-170 K δεν έχει βρεθεί ακόμη κάποια συνάρτηση που να προσαρμόζει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα.

Στην περιοχή  $168 \text{ K} < T < 293 \text{ K}$  χρησιμοποιήσαμε το πολυώνυμο (4.11) και εκτιμήσαμε το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων  $\text{Ni}^{2+}$  κατά μήκος της αλυσίδας στην διεύθυνση του  $c$ -άξονα, ως  $J/k = -70.1(4) \text{ K}$  και τον παράγοντα Landé  $g = 2.32$ . Οι παραπάνω τιμές είναι σε πολύ καλή συμφωνία με αυτές που έχουν δημοσιευθεί [41]. Η πειραματική τιμή του λόγου  $\Delta/|J| = 0.36$  είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την θεωρητικά αναμενόμενη  $\Delta/|J| = 0.41$ , βασισμένη σε *Monte-Carlo* υπολογισμούς για μία ισοτροπική αλυσίδα *Heisenberg* με 32 σπιν  $S = 1$ . Η λίγο μικρότερη τιμή πιθανόν να οφείλεται στις μη μηδενικές διαλυσιακές αλληλεπιδράσεις. Σε άλλες ενώσεις που εμφανίζουν χάσμα *Haldane* όπως η  $(\text{CH}_3)_4\text{NNi}(\text{NO}_2)_3$  [42] και η  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  [40] παρατηρείται επίσης μία μικρή απόκλιση του λόγου  $\Delta/|J| \cong 0.36$  από την τιμή που αναμένεται από θεωρητικούς υπολογισμούς.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Η ανάλυση *Rietveld*

Η ανάλυση *Rietveld* είναι μία μέθοδος 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 επικαλύψεων των ανακλάσεων *Bragg*.

#### 4.1 Η ανάλυση *Rietveld* συνοπτικά

Η ανάλυση *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 (*Rietveld*, 1969) [37]. Στην ανάλυση *Rietveld* κάθε μέτρηση αποτελεί μία παρατήρηση. Κατά την διαδικασία της βελτιστοποίησης οι δομικοί παράμετροι, το υποβάθρο και οι παράμετροι προφίλ μεταβάλλονται σε μία μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, μέχρι το υπολογισμένο προφίλ να συμπέσει με το παρατηρούμενο. Αρχικά η ανάλυση *Rietveld* χρησιμοποιήθηκε μόνο για ανάλυση 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 των ακτίνων-Χ περιγράφονται από περισσότερο πολύπλοκες συναρτήσεις. Πολύ σημαντικός παράγοντας για την επιτυχία της ανάλυσης *Rietveld* είναι η εύρεση ενός αρχικά καλού μοντέλου το οποίο αποτελεί πολύ καλή προσέγγιση του πραγματικού.

Η ποσότητα που ελαχιστοποιείται κατά την διαδικασία ελαχίστων τετραγώνων είναι η:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4.1)$$

όπου  $y_{ci}$  η υπολογιζόμενη με βάση το μοντέλο ένταση και  $y_i$  η παρατηρούμενη ένταση σε κάθε βήμα  $i$ . Η ποσότητα υπολογίζεται με βάση τον τύπο:  $w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_i) + \sigma^2(y_{bi})}$ , όπου  $\sigma(y_i)$  η τυπική απόκλιση της παρατηρούμενης έντασης και  $\sigma(y_{bi})$  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:  $w_i \cong 1/\sigma^2(y_i)$ . Στη σχέση (4.1), το άθροισμα γίνεται πάνω σε όλα τα σημεία  $i$  του διαγράμματος περίθλασης [43].

Σε ένα διάγραμμα περίθλασης από σκόνη κάθε ανάκλαση Bragg χαρακτηρίζεται από την ένταση της  $I_{hkl}$ , η οποία είναι ανάλογη του τετραγώνου του παράγοντα δόμησης  $|F_{hkl}|^2$ , από την θέση της  $2\theta$  στο διάγραμμα, από το εύρος και το ύψος της. Επειδή σε ένα διάγραμμα περίθλασης από σκόνη υπάρχει επικάλυψη των ανακλάσεων σε σημαντικό βαθμό, σε μία ένταση  $y_i$  μπορεί να συνεισφέρουν παραπάνω από μία ανακλάσεις Bragg.

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (4.2)$$

όπου :

$s$ , είναι ο παράγοντας κλίμακας (*scale factor*)

$K$ , οι δείκτες Miller  $hkl$  για την ανάκλαση Bragg.

Ο παράγοντας  $L_K$ , περιέχει τον παράγοντα πόλωσης, τον παράγοντα Lorentz και την πολλαπλότητα για μία ανάκλαση Bragg.

$\phi$ , είναι η συνάρτηση που περιγράφει το προφίλ των ανακλάσεων

$P_K$ , είναι η συνάρτηση της προτιμητέας κατεύθυνσης (*preferred orientation*), αν υπάρχει

$A$ , είναι ο παράγοντας απορρόφησης

$F_K$ , ο παράγοντας δόμησης για την ανάκλαση  $K$

$y_{bi}$ , είναι η συνάρτηση που περιγράφει το υπόβαθρο σε κάθε βήμα  $i$ .

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 (στην περίπτωση ακτίνων-X), από θερμικά διαχεόμενη σκέδαση ή από κάποια άμορφη φάση που πιθανόν υπάρχει στο δείγμα. Επίσης μπορεί να οφείλεται στην σκέδαση από τον δειγματοφορέα, είτε από το ίδιο το δείγμα το οποίο μπορεί να περιέχει κάποιο στοιχείο με μη-σύμφωνη διατομή σκέδασης (*incoherent scattering cross section*). Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση περίθλασης νετρονίων από σκόνη ένας παράγοντας που συνεισφέρει στο υπόβαθρο είναι το δοχείο στο οποίο περιέχεται η σκόνη. Το δοχείο αυτό είναι κατασκευασμένο από Βανάδιο 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 [44].

Η ακριβής γνώση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας από τα άτομα περιέχει όλη την πληροφορία για τις θέσεις των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα αφού είναι ανάλογη του τετραγώνου του παράγοντα δόμησης (Σχέση 1.6 και 4.2). Είναι σημαντικό επομένως να μπορούμε περιγράψουμε με όσο το δυνατό πιο αξιόπιστο τρόπο το ακριβές σχήμα των ανακλάσεων.

Η ανάλυση *Rietveld* μας δίνει την δυνατότητα να περιγράψουμε και να μοντελοποιήσουμε με κατάλληλες συναρτήσεις όλους εκείνους τους παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση μιας ανάκλασης

*Bragg* (βλ. ΠΙΝΑΚΑΣ Ι, Κεφάλαιο 1). Στην περίπτωση που έχουν μοντελοποιηθεί όλοι αυτοί οι παράγοντες δεν μένει παρά να προσεγγίσουμε με κατάλληλη συνάρτηση το σχήμα των ανακλάσεων το οποίο εξαρτάται από ενδογενείς παράγοντες του δείγματος (π.χ. μέγεθος κρυσταλλιτών, ατέλειες) και από παράγοντες που εξαρτώνται από το περιθλασίμετρο (π.χ. πηγή παραγωγής της ακτινοβολίας, γεωμετρία του οργάνου, εύρη των σχισμών). Μαθηματικά η τελική συνάρτηση που περιγράφει το ακριβές σχήμα (*peak shape*) των ανακλάσεων είναι μία συνέλιξη δύο ανεξάρτητων συναρτήσεων η μία απ' τις οποίες περιγράφει την διαπλάτυνση λόγω επιδράσεων του δείγματος (*specimen broadening*) ( $f$ ) και η άλλη την διαπλάτυνση εξαιτίας του οργάνου ( $g$ ).

$$h(x) = \int g(x')f(x-x')dx' \quad (4.3)$$

όπου  $x$  ισούται με  $2\theta_i - 2\theta_k$ .

Μία συνάρτηση που χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή των ανακλάσεων Bragg από ακτίνες-X ή από δέσμη νετρονίων σταθερού μήκους κύματος είναι η *pseudo-Voigt* [45]. Η συνάρτηση αυτή είναι ένας γραμμικός συνδυασμός μιας Λορεντζιανής και μίας Γκαουσιανής συνάρτησης.

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta) \quad (4.4)$$

όπου ο παράγοντας ανάμιξης  $\eta$  μπορεί να βελτιστοποιηθεί κατά την ανάλυση *Rietveld*. Η συνάρτηση αυτή περιγράφει αρκετά καλά το συμμετρικό τμήμα των ανακλάσεων Bragg από ακτίνες-X. Πολλές φορές σε πολύ μικρές γωνίες οι ανακλάσεις εμφανίζουν πολύ έντονη ασυμμετρία, λόγω της αξονικής απόκλισης της δέσμης (*axial divergence*). Για την περιγραφή αυτής της ασυμμετρίας, είναι διαθέσιμη μία επιπλέον συνάρτηση η οποία μας επιτρέπει μια πιο ακριβή περιγραφή των ανακλάσεων Bragg [46].

Για την περίπτωση των ακτίνων-X το  $\eta$  εξαρτάται από την γωνία σκέδασης με γραμμικό τρόπο μέσω μιας σχέσης της μορφής :

$$\eta = NA + NB * (2\theta) \quad (4.5)$$

Οι παράμετροι  $NA$  και  $NB$  είναι μεταβλητές οι οποίες βελτιστοποιούνται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης *Rietveld*. Η παραπάνω σχέση εκφράζει ότι σε πολύ χαμηλές γωνίες είναι επικρατέστερη η διαπλάτυνση λόγω του οργάνου (Γκαουσιανή), ενώ σε μεγαλύτερες γωνίες το σχήμα των ανακλάσεων έχει περισσότερο Λορεντζιανή μορφή. Ένα πλεονέκτημα της *pseudo-Voigt* ή της *Voigt* συνάρτησης είναι ότι οι μεταβλητές της περιέχουν ένα φυσικό νόημα και σχετίζονται με πληροφορίες για το ίδιο το δείγμα (*size and strain effects*) πράγμα που δεν συμβαίνει με άλλες συναρτήσεις όπως για παράδειγμα με την *Pearson VII* [47].

Πολύ σημαντικό στην ανάλυση *Rietveld* είναι να καθοριστεί το εύρος των ανακλάσεων Bragg. Οι ανακλάσεις με έντονα Λορεντζιανό χαρακτήρα έχουν μεγαλύτερο εύρος σε σχέση με τις ανακλάσεις που έχουν περισσότερο Γκαουσιανή μορφή. Συνήθως το εύρος μιας ανάκλασης ισούται με 10 ή 20 φορές το FWHM (*Full Width at Half Maximum*) ανάλογα με το πόσο έντονος είναι ο Λορεντζιανός χαρακτήρα της ανάκλασης.[44]

Από την στιγμή που έχει γίνει βελτιστοποίηση των παραμέτρων που καθορίζουν την 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 τη Γκαουσιανή συνιστώσα με τη γωνία  $2\theta$  έχει μοντελοποιηθεί από τους Caglioti *et al.* (1958) και δίνεται από την παρακάτω σχέση (βλ. Σχέση 2.2) [21]:

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4.6)$$

ενώ για το Λορεντζιανό τμήμα δίνεται από την σχέση :

$$FWHM = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (4.7)$$

Οι παράμετροι που καθορίζουν το εύρος των είναι προτιμότερο να βελτιστοποιούνται σε μία διαδικασία η οποία δεν περιλαμβάνει δεδομένα για τις θέσεις των ατόμων. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται *Le Bail* [48] και μας δίνει μια πρώτη εκτίμηση των εντάσεων οι οποίες κατόπιν χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δομής μέσω διαφόρων προγραμμάτων όπως το SHELX [49]. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων που καθορίζουν το προφίλ μπορούν να βελτιστοποιηθούν περαιτέρω στην ανάλυση *Rietveld* όταν πλέον έχουμε καταλήξει σε αρκετά αξιόπιστες τιμές όσον αφορά τις κρυσταλλικές παραμέτρους.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της ανάλυσης *Rietveld* είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης στον προσδιορισμό και την βελτιστοποίηση των μαγνητικών δομών.

## 4.2 Παράγοντες αξιοπιστίας

Κατά την διάρκεια της ανάλυσης *Rietveld* μπορούμε να κρίνουμε την ποιότητα της βελτιστοποίησης και την αξιοπιστία της ανάλυσης με τους παράγοντες αξιοπιστίας που περιγράφονται παρακάτω :

(a) ‘Weighted profile’

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i |y_i - y_{bi}|^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

(b) ‘Profile’

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{bi}|}{\sum_i y_i} \quad (4.9)$$

(c) ‘R- Bragg factor’

$$R_B = \frac{\sum |I_K('obs') - I_K('calc')|}{\sum I_K('obs')} \quad (4.10)$$

(d) ‘Expected-Reliability factor’



$$R_{\text{exp}} = \left[ \frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.11)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των παρατηρούμενων σημείων,  $P$  ο αριθμός των παραμέτρων που βελτιστοποιούνται και  $C$  ο αριθμός των περιορισμών που επιβάλλονται κατά την ανάλυση.

(e) ‘Goodness of Fit’ (*GofF*)

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ci}|^2}{N - P + C} \quad (4.12)$$

Ο πιο σημαντικός από τους παράγοντες αξιοπιστίας είναι ο  $R_{wp}$  του οποίου ο αριθμητής ελαχιστοποιείται. Ο παράγοντας  $R_{\text{exp}}$  εκφράζει την ποιότητα της μέτρησης, αφού λαμβάνει υπόψη τον αριθμό των παρατηρούμενων σημείων  $N$ . Επίσης οι τιμές του  $\chi^2$  μας δίνουν μια ένδειξη για την αξιοπιστία της ανάλυσης. Τυπικά αποδεκτές τιμές του  $\chi^2$  θα πλησιάζουν τη μονάδα. Η στατιστική των σημείων επηρεάζει αντιστρόφως ανάλογα την τιμή του  $\chi^2$ .

Στην παρούσα εργασία η ανάλυση Rietveld όλων των διαγραμμάτων περίθλασης έγινε μέσω του προγράμματος FULLPROF [50].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Τεχνικές Σύνθεσης

Η σύνθεση των πολυκρυσταλλικών ενώσεων  $PbNi_{2-x}A_xV_2O_8$  πραγματοποιήθηκε με την χρήση δύο πολύ διαδεδομένων τεχνικών σύνθεσης ανόργανων υλικών. Η πρώτη και σχετικά απλούστερη τεχνική περιλαμβάνει την άμεση ομογενοποίηση και απευθείας αντίδραση των αντιδραστηρίων σε υψηλή θερμοκρασία και ονομάζεται *Μέθοδος Στερεάς Κατάστασης (Solid State Reaction)* [51]. Η δεύτερη τεχνική, η οποία στην προκειμένη περίπτωση δίνει καλύτερη ομογένεια του τελικού προϊόντος είναι η *Μέθοδος Διάλυσης-Ζελατινοποίησης* ή *Μέθοδος Sol-Gel* [52]. Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι η διάλυση των αντιδραστηρίων σε περιβάλλον υγρού διαλύτη, ο σχηματισμός του 'sol' με προσθήκη και κατόπιν η μετατροπή του 'sol' (*solution*) σε 'gel' (*gelation*), δηλαδή σε πορώδες ημιστερεό. Παρακάτω ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των προαναφερθέντων μεθόδων.

#### 5.1 Μέθοδος 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 την διαδικασία της σύνθεσης τα αρχικά αντιδραστήρια ομογενοποιούνται στις σωστές στοιχειομετρικές αναλογίες χρησιμοποιώντας ένα γουδί (*mortar*). Κατόπιν, κατασκευάζεται παστίλια (*pellet*), η οποία τοποθετείται μέσα ειδικό σκεύος (*combustion boat/ crucible*) στον φούρνο σε υψηλή θερμοκρασία. Το *crucible* είναι συνήθως φτιαγμένο από ειδικό αδρανές υλικό όπως υαλώδες πυρίτιο (*vitreous silica*), 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. Η απαίτηση για υψηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη ώστε τα ιόντα να έχουν τόση κινητική ενέργεια ώστε 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 απ' το λόγο του φορτίου προς την ακτίνα το κατιόντος που πρέπει να αποσπαστεί από το οξείδιο. Εν γένει, μικρά και ισχυρά φορτισμένα κατιόντα αλληλεπιδρούν πιο έντονα με το κρυσταλλικό πλέγμα και γι' αυτό απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες για να αντιδράσουν.

Η θερμοκρασία δεν μπορεί να γίνει οσοδήποτε υψηλή. Υπάρχει ένα όριο που τίθενται από τα σημεία τήξεως των αντιδραστηρίων. Εκτός από την αύξηση της θερμοκρασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι προκειμένου να αυξήσουμε τον ρυθμό μιας αντίδρασης. Αυτό κατορθώνεται είτε μειώνοντας το μέγεθος των κρυσταλλιτών, είτε αυξάνοντας τον αριθμό των διεπιφανιών που έρχονται σε επαφή. Το πρώτο επιτυγχάνεται με συνεχής κονιορτοποιήσεις (*grinding*) του μίγματος, οι οποίες βελτιώνουν την ομογένεια του τελικού προϊόντος, και το δεύτερο με την άσκηση πίεσης (3 - 4 τόνοι) και την δημιουργία δισκίου (*pellet*).

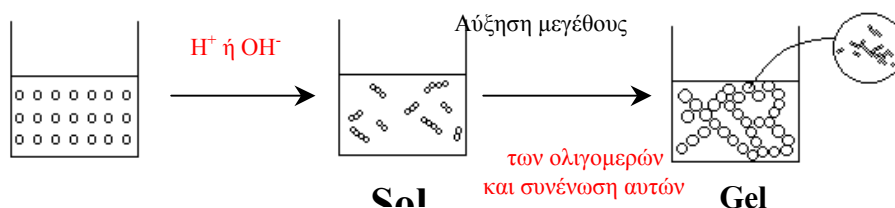
## 5.2 Μέθοδος Sol-Gel ή Μέθοδος πηκτώματος ή Μέθοδος Διάλυσης-Ζελατινοποίησης

Η τεχνολογία Sol-Gel είναι μία διεργασία χαμηλής θερμοκρασίας στην οποία χρησιμοποιούνται χημικοί πρόδρομοι (*chemical precursors*) για την παραγωγή κεραμικών και γυαλιών με βελτιωμένη καθαρότητα και ομογένεια σε σχέση με αυτά που παράγονται με τις συμβατικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας. Η διεργασία *Sol-Gel* σχετίζεται με την μετάβαση ενός συστήματος από υγρό αιώρημα (*liquid 'sol'*) σε στερεά γέλη (*gel*). Με την διεργασία *sol-gel* 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 εξής στάδια :

- Την δημιουργία ενός ομογενούς διαλύματος μιας πρόδρομης ένωσης (μονομερές) σε ένα μίγμα οργανικού διαλύτη και νερού (ο οργανικός διαλύτης προστίθεται για την διαλυτότητα της προδρόμου ένωσης).
- Την μετατροπή του παραπάνω διαλύματος μονομερούς σε ένα *sol* με προσθήκη καταλύτη (οξέως ή βάσεως) και
- Την μετατροπή του *sol* σε *gel* (πορώδες ημιστερεό)

Τα παραπάνω φαίνονται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα :

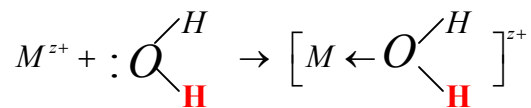


Όπως φαίνεται στο ανωτέρω σχήμα ένα ομογενές διάλυμα μονομερούς (συνήθως αλκοξειδίου ενός μετάλλου ή μεταλλοειδούς) παρουσία καταλύτη (HCl ή NaOH) ολιγομερίζεται δημιουργώντας ένα διαφανές κolloειδές διάλυμα (*sol*), στο οποίο το μέγεθος των σωματιδίων δεν ξεπερνά το 1 nm. Τα εν λόγω σωματίδια εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους και του ομόνυμου φορτίου που φέρουν (θετικό ή αρνητικό ανάλογα της φύσης του καταλύτη που χρησιμοποιείται) αιωρούνται στο διάλυμα χωρίς να κατακρημνίζονται λόγω βαρυτικών δυνάμεων. Στην συνέχεια ακολουθεί αύξηση του μεγέθους των

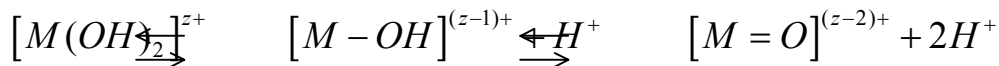
ολιγομερών προς μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία λόγω βαρυτικών δυνάμεων κροκιδώνονται και ενώνονται μεταξύ τους. Ως αποτέλεσμα προκύπτει ένα θαμπό πορώδες ημιστερεό υψηλού ιξώδους το οποίο εκτείνεται σε όλο τον όγκο του διαλύτη. Το gel περιέχει στερεά σωματίδια διαστάσεων του 1 μm και διαλύτη εγκλωβισμένο εντός των πόρων του. Το gel στη συνέχεια θερμαίνεται προς σχηματισμό στερεού υλικού. Η θέρμανση αυτή εξυπηρετεί διάφορους σκοπούς όπως απομάκρυνση του διαλύτη, αποσύνθεση ανιόντων όπως αλκοξειδία ή ανθρακικά προς σχηματισμό οξειδίων, επιτρέπει αναδιάταξη της δομής του στερεού και επίσης την κρυστάλλωση του στερεού.

Δύο αντιδράσεις είναι καθοριστικές για την δημιουργία ολιγομερών σωματιδίων (sols). Αυτές είναι οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης.

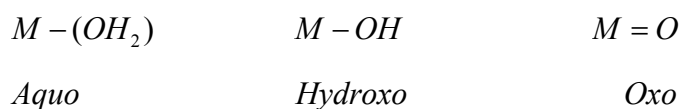
■ **Υδρόλυση (Hydrolysis)** ονομάζεται η διάλυση των κατιόντων μετάλλων  $M^{z+}$ , τα οποία συνήθως εισάγονται σαν άλατα, από τα μόρια του νερού σύμφωνα με την αντίδραση:



Η Υδρόλυση λαμβάνει χώρα μέσω της μεταφοράς φορτίου από τη γεμάτη σ κατάσταση του δεσμικού τροχιακού του μορίου του νερού προς τα άδεια d τροχιακά του μετάλλου. Αυτή η μεταφορά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μερικού φορτίου του υδρογόνου και την ενίσχυση του όξινου χαρακτήρα του νερού. Ανάλογα απ' το πόσο φορτίο μεταφέρεται οι παρακάτω καταστάσεις ισορροπίας λαμβάνουν χώρα :



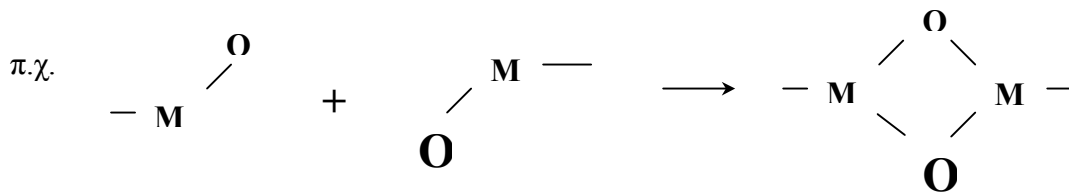
Η παραπάνω εξίσωση ορίζει τρεις τύπους συνδέσμων, αυτόν του νερού, του υδροξυλίου και του οξυγόνου :



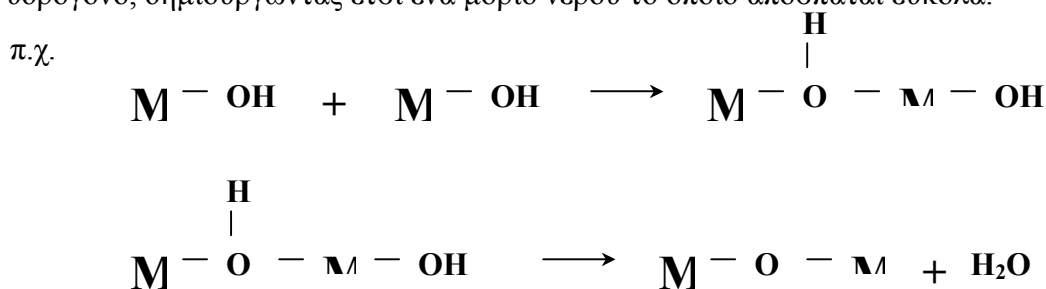
Εν γένει η διαδικασία της υδρόλυσης διευκολύνεται από την αύξηση του φορτίου του μετάλλου, την αύξηση του αριθμού των μετάλλων τα οποία συνδέονται δια μέσου των συνδέσμων *hydroxo* ή *oxo* και του αριθμού των υδρογόνων που περιέχονται σε ένα σύνδεσμο. Επίσης οι φυσικές ιδιότητες του τελικού πολυμερούς εξαρτάται (εκτός από τον αριθμό των μορίων νερού το φορτίο και την ηλεκτραρνητικότητα του μετάλλου) από το pH του υδατικού διαλύματος.

■ Η επόμενη αντίδραση μετά από αυτήν της υδρόλυσης, είναι η **συμπύκνωση (Condensation)**. Συμπύκνωση συμβαίνει όταν ενώνονται τουλάχιστον δύο μεταλλικά κέντρα (διμερισμός) δια μέσου συνδέσμων, είτε υδροξυλίου (*Olation*), είτε οξυγόνου (*Oxolation*). Η πρώτη διαδικασία συμβαίνει με την απόσπαση ενός ή περισσότερων μορίων νερού. Έτσι, ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει αυτή η διαδικασία είναι άμεσα συνδεδεμένος με το μέγεθος, την ηλεκτραρνητικότητα και την ηλεκτρονική δομή του μετάλλου. Γενικά, όσο μικρότερο είναι το φορτίο και όσο μεγαλύτερο το μέγεθος του μετάλλου, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός αυτής της αντίδρασης. Η δεύτερη αντίδραση (*Oxolation*) μπορεί να συμβεί σε

ένα ή δύο στάδια ανάλογα με το αν υπάρχουν ή όχι ελεύθεροι δεσμοί γύρω από το μέταλλο αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση η διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω νουκλεοφιλικής προσθήκης ( $A_N$ ).



Για μέταλλα κορεσμένα, η διαδικασία συμβαίνει σε δύο στάδια. Πρώτα συμβαίνει μία νουκλεοφιλική αντικατάσταση ( $S_N$ ) και κατόπιν αφαίρεση ενός μορίου νερού. Η πρώτη αντίδραση επιταχύνεται όταν συμβεί σε περιβάλλον βάσης η οποία δημιουργεί ισχυρότερες νουκλεοφιλικές ενώσεις. Αντίθετα, το δεύτερο βήμα επιταχύνεται σε όξινο περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει γιατί το υδροξύλιο της ένωσης λαμβάνει ένα υδρογόνο, δημιουργώντας έτσι ένα μόριο νερού το οποίο αποσπάται εύκολα.



Γενικά, οι φυσικές ιδιότητες του προϊόντος που προκύπτει απ' τη μέθοδο sol-gel εξαρτάται από πολλούς παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τους μηχανισμούς της υδρόλυση και της συμπύκνωσης. Μερικοί από αυτούς είναι : το **pH**, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, η φύση και η **συγκέντρωση των καταλυτών**, η **μοριακή συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}$**  στο διάλυμα και τέλος ο χρόνος και η **θερμοκρασία ξήρανσης**. Η παρουσία καταλυτών στο διάλυμα πολλές φορές κρίνεται απαραίτητη προκειμένου η διαδικασία της υδρόλυσης να ολοκληρωθεί πριν ξεκινήσει η διαδικασία της συμπύκνωσης. Μεταξύ ενός μεγάλου αριθμού πρόδρομων ενώσεων κατάλληλων για Sol-Gel συνθέσεις είναι τα νιτρικά ή οξικά άλατα μετάλλων, τα οξείδια και τα αλκοξείδια των μετάλλων. Ο λόγος είναι κυρίως η ευκολία με την οποία υδρολύονται και συμπυκνώνονται για να δώσουν ολιγομερή σωματίδια (*sols*).

Για τη σύνθεση των ενώσεων, που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία, με την τεχνική Sol-Gel χρησιμοποιήθηκαν κυρίως νιτρικά άλατα μετάλλων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Κρυσταλλική δομή και μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$

Όλα τα μέλη του στερεού διαλύματος  $\text{PbNi}_{2-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_8$  ( $\text{A} = \text{Mg}, \text{Co}$ ) αποτελούν ισοδομικές ενώσεις. Ένα τμήμα της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη ενός μέλους του παραπάνω στερεού διαλύματος με μη-μαγνητικές προσμίξεις  $\text{Mg}$  ( $S = 0$ ) και  $x = 0.12$ . Η μελέτη αυτή περιλαμβάνει (α) τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιώντας ανάλυση *Rietveld* διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και νετρονίων από σκόνη (NPD), (β) των μακροσκοπικών μαγνητικών ιδιοτήτων με μετρήσεις *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας και (γ) τον προσδιορισμό της μαγνητικής δομής. Κατά την ανάλυση *Rietveld* έγινε συνδυασμός των XRD και NPD διαγραμμάτων.

Ο λόγος για τον οποίο συνδυάστηκαν τα διαγράμματα XRD και NPD κατά την ανάλυση *Rietveld* ήταν ο ταυτόχρονος προσδιορισμός στην μοναδιαία κυψελίδα τόσο των θέσεων των ατόμων Βαναδίου, τα οποία έχουν πολύ μικρή ενεργό διατομή σκέδασης για δέσμη νετρονίων όσο και των ατόμων Οξυγόνου, τα οποία έχουν πολύ μικρό συντελεστή σκέδασης για ακτίνες-X. Η λεπτομερής μελέτη της κρυσταλλικής δομής μας βοήθησε να εξακριβώσουμε τον μονοδιάστατο χαρακτήρα των ενώσεων. Ένα διακεκριμένο δομικό χαρακτηριστικό της παραπάνω ένωσης είναι οι σπειροειδείς αλυσίδες οκταέδρων  $\text{NiO}_6$  οι οποίες εκτείνονται κατά μήκος του *c*- άξονα. Δύο γειτονικά οκτάεδρα που ανήκουν στην ίδια αλυσίδα μοιράζονται μία κοινή ακμή. Οι αλυσίδες διαχωρίζονται με μη-μαγνητικά άτομα  $\text{Pb}$  και τετράεδρα  $\text{VO}_4$ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν  $\text{Ni}^{2+}$  να περιορίζονται κατά μήκος των αλυσίδων, δημιουργώντας έτσι μία ψευδο-μονοδιάστατη διάταξη των σπιν του  $\text{Ni}^{2+}$ . Ο μονοδιάστατος χαρακτήρας είναι πολύ σημαντικός στην κατανόηση της φυσικής, και ιδιαίτερα της μαγνητικής συμπεριφοράς του παραπάνω συστήματος. Η αντικατάσταση των ατόμων  $\text{Ni}$  από μη-μαγνητικά άτομα  $\text{Mg}^{2+}$  οδηγεί στην καταστολή του χάσματος *Haldane* που εμφανίζεται στην μητρική ένωση  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  και στην ανάπτυξη μαγνητικής τάξης μακράς εμβέλειας (3D-LRO), κάτω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία  $\sim 3.5$  K (θερμοκρασία *Néel*). Οι μαγνητικές ιδιότητες του παραπάνω συστήματος εξετάζονται με μετρήσεις νετρονίων μέτριας διακριτικότητας. Με τέτοιου είδους μετρήσεις μπορούμε να διερευνήσουμε την μαγνητική δομή και επιπλέον να προσδιορίσουμε τον κρίσιμο εκθέτη που χαρακτηρίζει το σύστημα κοντά στο σημείο αλλαγής της μαγνητικής φάσης. Επιπλέον, με την μέτρηση ενός διαγράμματος περίθλασης νετρονίων υψηλής διακριτικότητας σε θερμοκρασία μικρότερη απ' την *Néel* θερμοκρασία του συστήματος μπορέσαμε να κατανοήσουμε καλύτερα τους φυσικούς μηχανισμούς που οδηγούν το σύστημα σε μαγνητική τάξη και να πιστοποιήσουμε ότι δεν υπάρχει κάποιος δομικός μετασχηματισμός φάσης.

### 6.1 Σύνθεση της ένωσης $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$

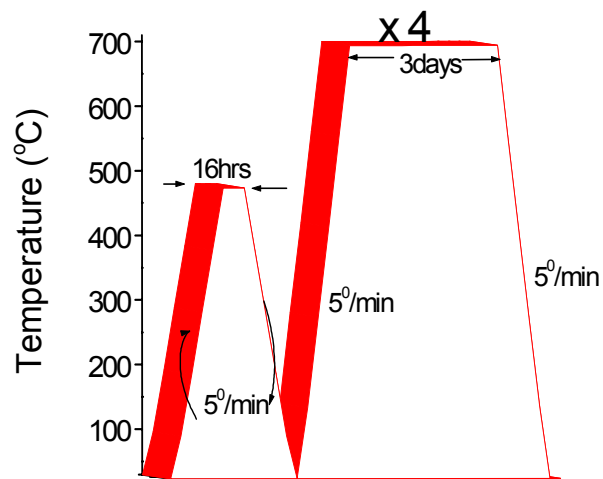
Πολυκρυσταλλικά δείγματα (5 gr) της ένωσης  $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$  παρασκευάστηκε με την μέθοδο *Citrate-Gel*. Για την σύνθεση της ένωσης, χρησιμοποιήσαμε τα εξής αντιδραστήρια:  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ALDRICH, 99.6%),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ALDRICH, 99+%),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ALDRICH, 99+%) και  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (ALDRICH, 99+%). Μετά την εύρεση των στοιχειομετρικών ποσοτήτων των παραπάνω ενώσεων ακολουθήσαμε την παρακάτω διαδικασία. Αρχικά χρησιμοποιήσαμε 300 ml απεσταγμένου νερού και 35 ml  $\text{HNO}_3$  (65%) για την διάλυση του  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Η διάλυση του οξειδίου πραγματοποιήθηκε στους  $80^\circ\text{C}$  με ταυτόχρονη ανάδευση του διαλύματος. Μετά την πλήρη διάλυση του οξειδίου προσθέσαμε 5 ml αιθυλικής γλυκόλης  $\text{HOH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  η οποία δρα ως καταλύτης, το κιτρικό οξύ, και τα υπόλοιπα αρχικά αντιδραστήρια. Το κιτρικό οξύ προστατεύει τα μέταλλα από οξειδώσεις που μπορεί να υποστούν και ο αριθμός των moles υπολογίζεται γενικά ως εξής :

$$N_{citr} = \left(\frac{5}{3}\right) \sum M_{moles}^{5+} + \left(\frac{2}{3}\right) \sum M_{moles}^{2+}$$

δηλαδή

$$N_{citr} = \left(\frac{5}{3}\right) (N_{moles})_{V^{5+}} + \left(\frac{2}{3}\right) [(N_{moles})_{Ni^{2+}} + (N_{moles})_{Mg^{2+}} + (N_{moles})_{Pb^{2+}}].$$

Αφού πραγματοποιήθηκε η αντίδραση δημιουργήθηκε ένα *gel*, το οποίο έμεινε για ~12 hrs στους  $150^\circ\text{C}$  προκειμένου να εξατμιστεί όλος ο υγρός διαλύτης. Εν συνεχεία ακολούθησαν οι θερμικές διεργασίες που φαίνονται στο σχ. 6-1. Αρχικά το *gel* που σχηματίζεται θερμάνθηκε στους  $480^\circ\text{C}$  προκειμένου να καούν οι άνθρακες που περιέχονται στο *gel*. Το προϊόν που παράχθηκε θερμάνθηκε στους  $700^\circ\text{C}$  για 3μέρες. Το τελευταίο στάδιο επαναλήφθηκε συνολικά 4 φορές. Πριν από κάθε στάδιο μεσολάβησε κονιορτοποίηση (*grinding*) του δείγματος με σκοπό την καλύτερη ομογενοποίηση του τελικού προϊόντος. Επίσης, με σκοπό την αύξηση της επιφάνειας επαφής των κόκκων (*grains*) και την επιτάχυνση της αντίδρασης, πριν την έναρξη κάθε θερμικής διεργασίας σχηματίστηκαν δισκία (*pellets*) με την εφαρμογή πίεσης ~ 4 τόνων στην πολυκρυσταλλική σκόνη τοποθετώντας την, σε μήτρα KBr διαμέτρου  $\varnothing \sim 10$  mm. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε κατάλληλη βάρκα Αλουμίνιας.



**Σχήμα 6-1** Θερμικές διεργασίες για την παρασκευή της ένωσης  $\text{PbNi}_{1.88}\text{M}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$ .

Μετά από κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια πιστοποιούσαμε το αποτέλεσμα της αντίδρασης και την καθαρότητα της φάσης με περίθλαση ακτίνων-X από σκόνη. Όλες οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο *Rigaku* DMAX – 2000H περιστρεφόμενης ανόδου ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του τελικού προϊόντος φαίνεται στο Σχήμα 6-2. Οι συνθήκες πραγματοποίησης της παραπάνω μέτρησης φαίνονται στον Πίνακα II. Όλες οι ανακλάσεις Bragg με  $h+k+l = 2n$ , ταυτοποιήθηκαν με χρήση του μοντέλου της τετραγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας, με σταθερές πλέγματος  $a = b = 12.2537(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.3609(1) \text{ \AA}$  και με ομάδα συμμετρίας χώρου  $I4_1cd$ . Η ανάλυση *LeBail* έγινε χρησιμοποιώντας ως αρχικό μοντέλο τις σταθερές πλέγματος και την ομάδα συμμετρίας χώρου της ένωσης  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [53], η οποία είναι ισοδομική με την υπό μελέτη ένωση. Στα πλαίσια ανάλυσης της παρούσας μέτρησης δεν παρατηρήσαμε την ύπαρξη άλλης δευτερεύουσας φάσης.



## ΠΙΝΑΚΑΣ II

Συνθήκες πραγματοποίησης περίθλασης ακτίνων-X από σκόνη  $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$ .

2θ	10 – 85 deg
Step	0.02 deg
Time	1.44 sec/step
XG	20kV/200 mA
DS, SS	1/2 deg
RS	0.3 deg
HLS	8 mm

Όπου XG: η ισχύς που παρέχεται στην κάθοδο (η οποία καθορίζεται από τις τιμές της τάσης και του ρεύματος)

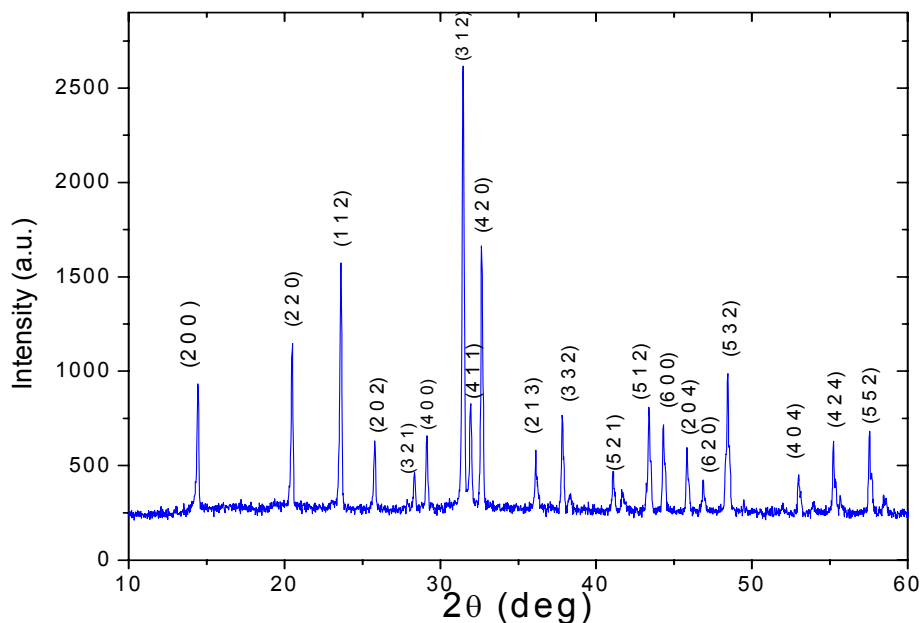
DS: Divergence Slit

SS: Scattering Slit

RS: Receiving Slit

HLS: High limit Slit

Για περισσότερες επεξηγήσεις των παραπάνω σχισμών, και το ρόλο τους στην διαμόρφωση του σχήματος των ανακλάσεων Bragg, ο αναγνώστης παραπέμπεται στην σελ. 9 της παρούσας εργασίας όπου γίνεται αναλυτική περιγραφή της γεωμετρίας *Bragg Brentano*.



**Σχήμα 6-2** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X από σκόνη για την ένωση  $\text{PbNi}_{1.88}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_2\text{O}_8$

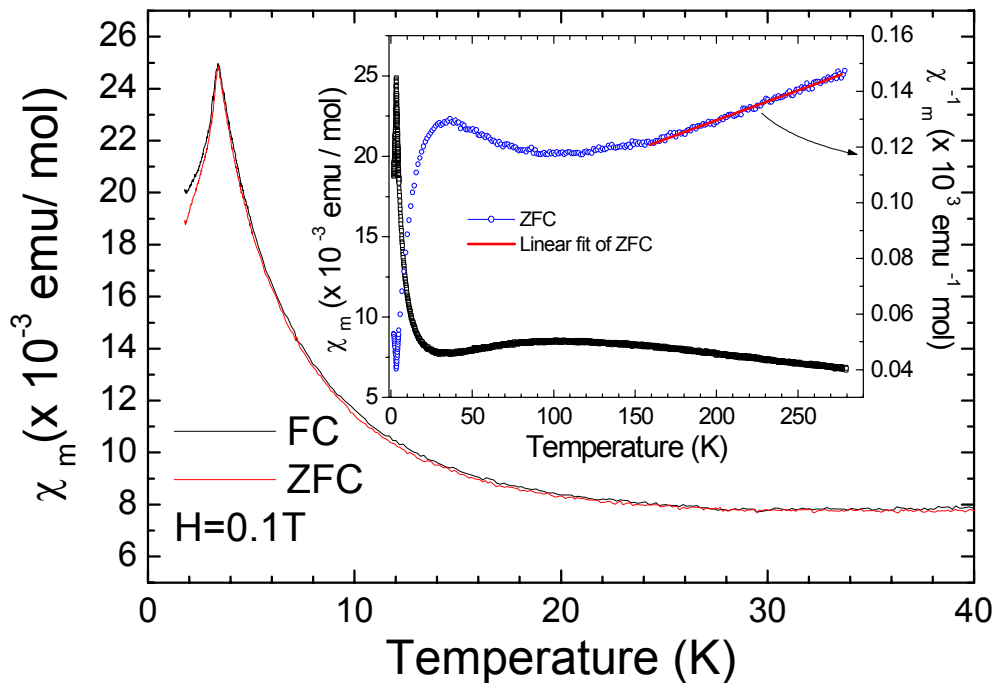
## 6.2 Πειραματικές μετρήσεις

Για την εύρεση των θέσεων των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα ήταν απαραίτητη η λήψη δεδομένων περίθλασης ακτίνων-*X* μεγαλύτερης ανάλυσης και καλύτερης στατιστικής. Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-*X* που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση *Rietveld* πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στην περιοχή από  $10^\circ$  έως  $130^\circ$  με βήμα  $0.02^\circ$  και με χρόνο 29 sec/βήμα. Το μήκος κύματος (*CuK $\alpha$* ) επιλέχτηκε με ένα δευτερεύοντα μονοχρωμάτορα πυρολυτικού γραφίτη χρησιμοποιώντας το επίπεδο (311). Οι μετρήσεις περίθλασης νετρονίων πραγματοποιήθηκαν στο E9 περιθλασίμετρο υψηλής διακριτικότητας και στο E2 περιθλασίμετρο μέτριας διακριτικότητας με μήκη κύματος 1.798 Å και 2.398 Å, αντίστοιχα (BENSC/HMI, Γερμανία). Οι μετρήσεις υψηλής διακριτικότητας που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής πραγματοποιήθηκαν στην γωνιακή περιοχή από  $10^\circ$  έως  $145^\circ$  με βήμα  $0.078^\circ$  και σε θερμοκρασίες 300 K και 2 K. Οι μετρήσεις μέτριας διακριτικότητας πραγματοποιήθηκαν στην γωνιακή περιοχή  $6^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$  με βήμα  $0.2^\circ$  σε θερμοκρασίες 1.58 K και 6 K. Επιπλέον, προκειμένου να προσδιορίσουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής φάσης, κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία, μετρήσαμε διαγράμματα περίθλασης νετρονίων στην θερμοκρασιακή περιοχή από 1.6 K έως 3.6 K (12 διαδοχικά βήματα) στο περιθλασίμετρο E6 με υψηλής ροής νετρονίων  $5 \times 10^6$  n/cm<sup>2</sup>s και μήκους κύματος  $\lambda = 2.4$  Å. Αυτού του είδους οι μετρήσεις, μας βοηθούν στον προσδιορισμό της κρίσιμης συμπεριφοράς και στην ένταξη του συστήματος σε ένα από τα ήδη γνωστά μαγνητικά μοντέλα π.χ. Ising, Heisenberg). Οι μετρήσεις *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας έγιναν με ένα μαγνητόμετρο Maglab EXA της Oxford Instruments και ελήφθησαν τόσο υπό συνθήκες ψύξης του δείγματος χωρίς πεδίο (ZFC) όσο και υπό συνθήκες ψύξης υπό πεδίο (FC) στην θερμοκρασιακή περιοχή από 1.8 K έως 300 K. Το πεδίο που εφαρμόστηκε ήταν ίσο με 0.1T.

### 6.2.1 Μετρήσεις *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας

Οι μετρήσεις *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσιάζονται στο Σχ. 6-3. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ( $T_N \approx 3.39$  K) παρατηρούμε μία κορυφή η οποία είναι ένδειξη μετάβασης του συστήματος σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας. Η μαγνητική επιδεκτικότητα ακολουθεί τον νόμο Curie-Weiss,  $\chi = C/(T - \theta)$  στην θερμοκρασιακή περιοχή 150- 300 K (Ενθετο Σχ. 6-3). Πειραματικές τιμές των σταθερών *C* και  $\theta$  προέκυψαν ύστερα από γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην παραπάνω θερμοκρασιακή περιοχή. Από την εξίσωση της ευθείας  $\chi_m^{-1} = 87.243(133) + 0.212(1)$  T mol emu<sup>-1</sup>, εκτιμήσαμε το μέγεθος της ενεργού μαγνητικής ροπής ανά ιόν Νικελίου,  $\mu_{\text{eff}} = 3.264(1)$   $\mu_B$  και την παραμαγνητική θερμοκρασία Curie  $\theta_c = -411(1)$  K. Το αρνητικό πρόσημο της σταθεράς Curie επιβεβαιώνει τις ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις μαγνητικές ροπές. Η τιμή της μαγνητικής

ροπής είναι πολύ κοντά στην θεωρητική τιμή που προκύπτει αν λάβουμε υπόψη μόνο το σπιν των ιόντων  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $2.83 \mu_B$ . Η απόκλιση της πειραματικής τιμής της μαγνητικής ροπής από την θεωρητικά υπολογιζόμενη με βάση μόνο την τιμή του σπιν, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι, στην μαγνητική ροπή υπάρχει συνεισφορά από την τροχιακή στροφορμή των ιόντων  $\text{Ni}^{2+}$ .



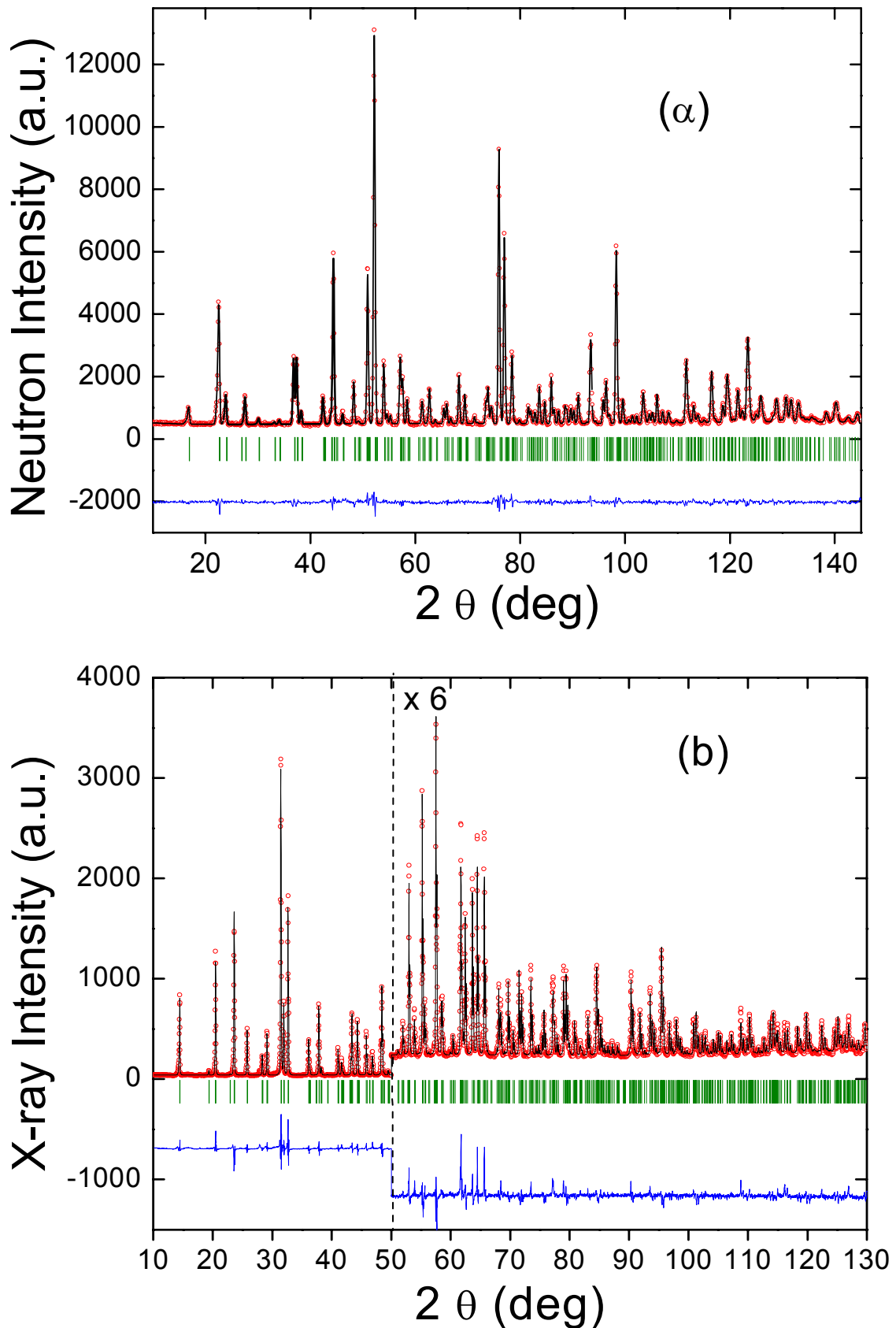
Σχήμα 6-3 Μετρήσεις *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό πεδίο  $H=0.1$  T.

Όπως είδαμε η καμπύλη της *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας της μητρικής ένωσης  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  (Σχ. 3-2, 3-3) παρουσιάζει ένα ευρύ μέγιστο σε υψηλές θερμοκρασίες  $\sim 120$  K και κατόπιν εκθετική ελάττωση. Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο, επιδεικνύουν το πολύ ενδιαφέρον φαινόμενο που παρουσιάζεται με την αντικατάσταση των μαγνητικών ιόντων Νικελίου ( $S=1$ ) με μη-μαγνητικές προσμίξεις Μαγνησίου ( $S=0$ ) δηλαδή την καταστολή του χάσματος *Haldane* της μητρικής ένωσης  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , και την εμφάνιση μαγνητικής τάξης μακράς εμβέλειας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο της επιβολής μαγνητικής τάξης με την αντικατάσταση των μαγνητικών ιόντων με μη-μαγνητικές προσμίξεις μελετήθηκε θεωρητικά από τους *Shender* και *Kivelson* [9], οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οφείλεται στις διαλυσιδιακές αλληλεπιδράσεις οι οποίες αναπτύσσονται εξαιτίας της απελευθέρωσης ενός ζεύγους σπιν δίπλα στην θέση της μη-μαγνητικής πρόσμιξης.

## 6.2.2 Προσδιορισμός Κρυσταλλικής Δομής

Η βελτιστοποίηση των δομικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με ταυτόχρονη ανάλυση *Rietveld* διαγραμμάτων XRD και NPD. Η διαδικασία αυτή μας επέτρεψε να προσδιορίσουμε με αρκετά καλή ακρίβεια τις θέσεις των ατόμων Βαναδίου, τα οποία έχουν πολύ μεγάλη ενεργό διατομή ασύμφωνης σκέδασης (*incoherent scattering cross section*) για δέσμη νετρονίων και των ελαφριών ατόμων Οξυγόνου, τα οποία έχουν πολύ μικρή ενεργό διατομή σκέδασης για τις ακτίνες-X.

Στο σχ. 6-4 παρουσιάζεται η ανάλυση *Rietveld* των διαγραμμάτων XRD και NPD στους 300 K. Η προσαρμογή όπως φαίνεται απ' την μπλε γραμμή, είναι αρκετά καλή. Το αρχικό μοντέλο που χρησιμοποιείται στην ανάλυση *Rietveld* έχει πολύ σημαντικό ρόλο για την σύγκλιση της ανάλυσης. Το μοντέλο που εμείς χρησιμοποιήσαμε για τις αρχικές τιμές των παραμέτρων ήταν αυτό για το  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [53], το οποίο προέκυψε από ανάλυση δεδομένων περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο. Η συνάρτηση που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει το σχήμα των ανακλάσεων ήταν η *pseudo-Voigt* η οποία εμπεριέχει και το σφάλμα λόγω αξονικής απόκλισης της δέσμης. Το υπόβαθρο προσαρμόστηκε με ένα πολυώνυμο (*Chebyshev*) του οποίου οι συντελεστές είχαν την δυνατότητα να μεταβάλλονται κατά την διάρκεια της ανάλυσης *Rietveld*. Η παρούσα ανάλυση μας έδωσε τη δυνατότητα να περιγράψουμε με αρκετή λεπτομέρεια την κρυσταλλική δομή της παρούσας ένωσης, δηλαδή, τις θέσεις των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα, την εποίκηση των θέσεων και τους ισοτροπικούς θερμικούς συντελεστές. Οι σταθερές πλέγματος και οι παράγοντες αξιοπιστίας που προέκυψαν από την ανάλυση είναι :  $a = b = 12.2537(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.3609(1) \text{ \AA}$ ,  $R_p = 12.5\%$ ,  $R_{wp} = 13.1\%$ ,  $R_{exp} = 6.65\%$ ,  $\chi^2 = 3.9$  για το NPD διάγραμμα και  $R_p = 12.1\%$ ,  $R_{wp} = 15.7\%$ ,  $R_{exp} = 19.2\%$ ,  $\chi^2 = 0.67$  για το XRD διάγραμμα. Οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι που πήραμε απ' την ανάλυση στους 300 K φαίνονται στον ΠΙΝΑΚΑ III. Η επίκοιση των θέσεων Ni και Mg, 94 (2)% και 6 (1)%, αντίστοιχα, είναι πολύ κοντά στις ονομαστικές τιμές.



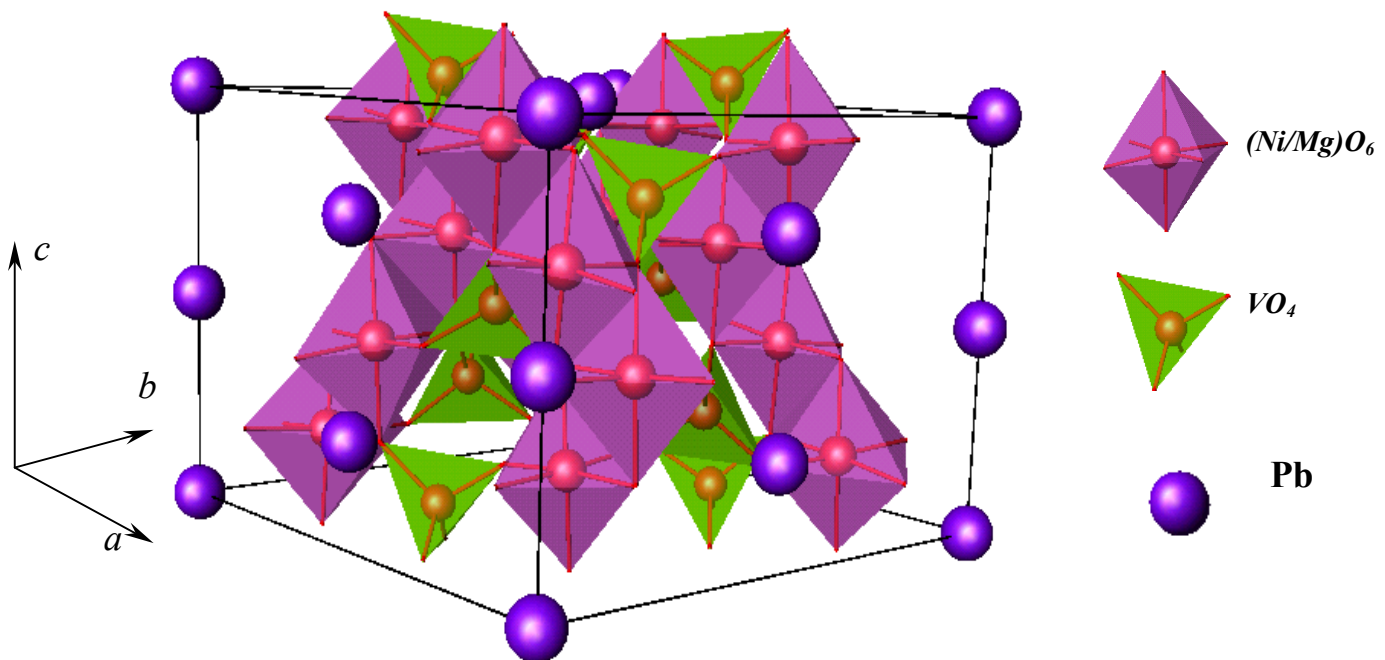
Σχήμα 6-4 Στο παρόν σχήμα φαίνεται η ανάλυση *Rietveld* των διαγραμμάτων περίθλασης σκόνης (α) Νετρονίων υψηλής ανάλυσης (β) ακτίνων-Χ στους 300 Κ. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (κόκκινα σημεία), η υπολογιζόμενη με βάση το κρυσταλλογραφικό μοντέλο καμπύλη (μαύρη γραμμή), οι προβλεπόμενες ανακλάσεις Bragg (πράσινες κάθετες γραμμές) και η διαφορά (μπλε γραμμή) ανάμεσα στα παρατηρούμενα σημεία και την υπολογιζόμενη καμπύλη.

### ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ

Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων και η εποίκηση της κάθε θέσης στην μοναδιαία κυψελίδα, καθώς επίσης και οι ιστροπικοί θερμικοί συντελεστές για όλα τα άτομα, όπως προέκυψαν από την ανάλυση *Rietveld* στους 300 K.

Άτομο	Θέση Wykoff	x	y	z	Εποίκηση	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
<b>Pb</b>	(8a)	0	0	0	0.539(4)	1.91(5)
Ni	(16b)	0.3291(3)	0.3319(2)	0.1807(5)	0.924(14)	0.41(4)
Mg	(16b)	0.3291(3)	0.3319(2)	0.1807(5)	0.076(13)	0.49(4)
V	(16b)	0.2639(8)	0.0823(7)	0.0495(4)	1.000	1.12(21)
O1	(16b)	0.1488(4)	0.4965(6)	-0.0496(8)	1.000	0.72(15)
O2	(16b)	0.3406(6)	0.6672(6)	0.4371(8)	1.000	0.59(16)
O3	(16b)	0.1619(6)	0.6846(5)	0.6725(9)	1.000	0.54(17)
O4	(16b)	0.3251(5)	0.4985(6)	0.1517(8)	1.000	0.61(13)

Η κρυσταλλική δομή φαίνεται στο Σχ. 6-5. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από 16 οκτάεδρα  $(Ni/Mg)O_6$  τα οποία σχηματίζουν σπειροειδής αλυσίδες κατά μήκος του *c*-άξονα. Οι αλυσίδες χωρίζονται μεταξύ τους με μη-μαγνητικά τετράεδρα  $VO_4$  και ιόντα  $Pb^{2+}$ . Η δομή αυτή χαρακτηρίζεται ως ψευδο-μονοδιάστατη όσον αφορά στην διάταξη των μαγνητικών κατιόντων Ni.



**Σχήμα 6-5** Μία μοναδιαία κυψελίδα η οποία αποτελείται από 16 οκτάεδρα  $(Ni/Mg)O_6$  τα οποία σχηματίζουν σπειροειδής αλυσίδες κατά μήκος του *c*-άξονα. Δύο γειτονικά οκτάεδρα που ανήκουν στην ίδια αλυσίδα μοιράζονται, όπως φαίνεται απ' το παραπάνω σχήμα, μία κοινή ακμή.

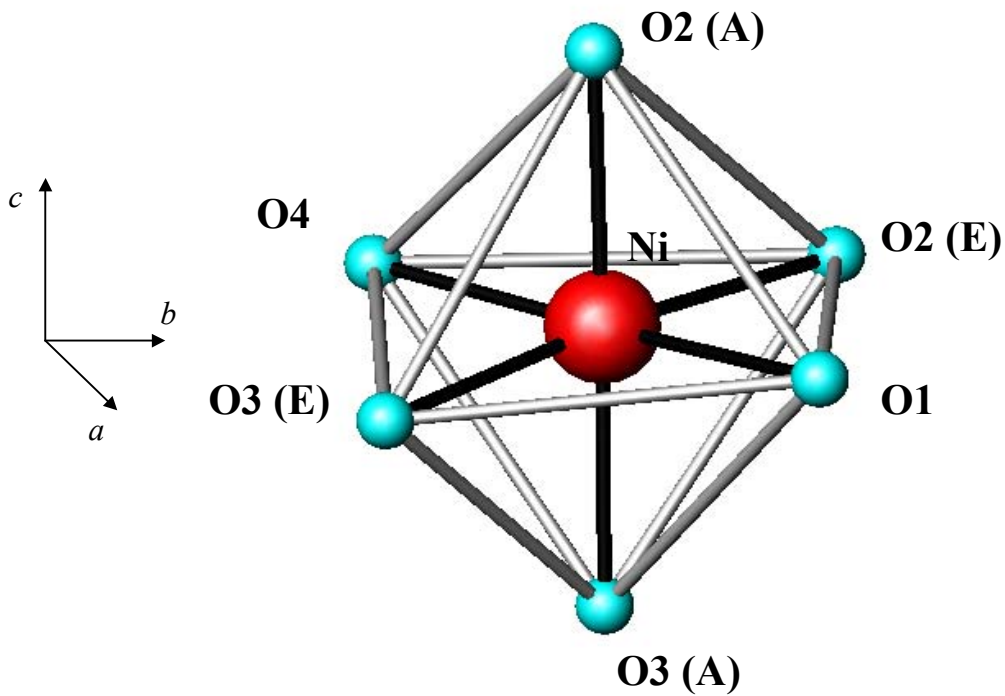
**ΠΙΝΑΚΑΣ IV**

Επιλεγμένα μήκη δεσμών μεταξύ των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα, όπως προέκυψαν από την ανάλυση *Rietveld* των διαγραμμάτων XRD-NPD στους 300 K και του διαγράμματος NPD στους 2 K. Τα άτομα όπως ονομάζονται στον ΠΙΝΑΚΑ IV παρουσιάζονται στο Σχ. 6-8.

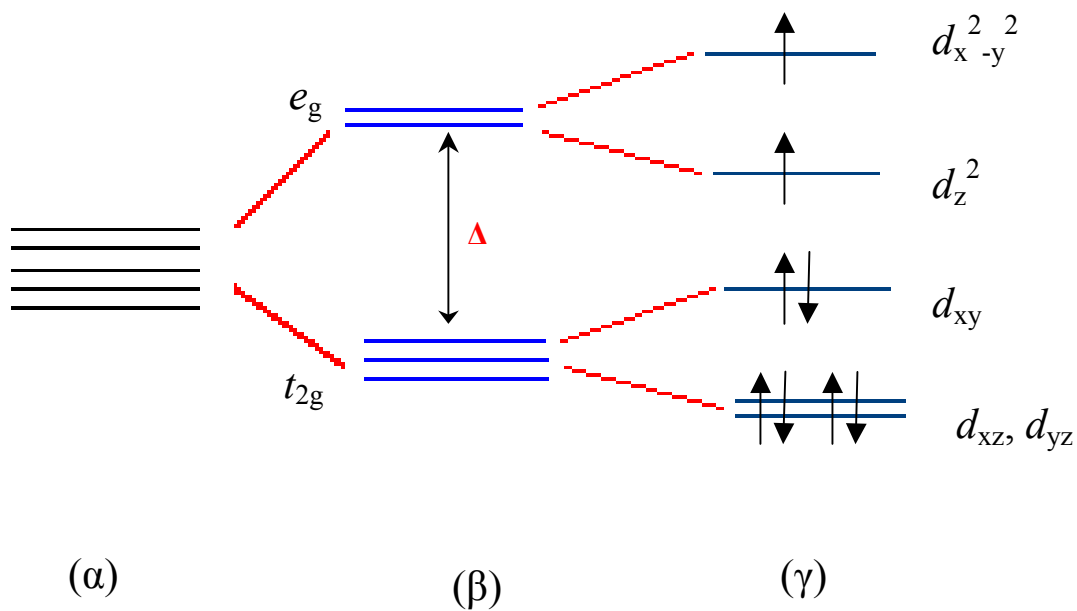
Μήκος Δεσμού (Å)	300 K	2 K
Ni-O1	2.071(6)	2.050(5)
Ni-O2	2.041(8)	2.017(5)
	2.115(8)	2.109(7)
Ni-O3	2.030(9)	2.028(6)
	2.060(8)	2.056(6)
Ni-O4	2.057(8)	2.040(7)
V-O1	1.714(11)	1.751(5)
V-O2	1.711(10)	1.700(5)
V-O3	1.739(11)	1.758(5)
V-O4	1.725(11)	1.704(5)

Στον ΠΙΝΑΚΑ IV φαίνονται επιλεγμένα μήκη δεσμών. Οι μικρότερες αποστάσεις Ni-O2 (2.038 Å) και Ni-O3 (2.026 Å) και οι μεγαλύτερες αποστάσεις 2.108 Å και 2.076 Å αντιστοιχούν στις αποστάσεις των Νικελίων με τα οξυγόνα που βρίσκονται στο επίπεδο *ab* και κατά μήκος του *c*- άξονα αντίστοιχα (Σχ. 6-6). Από τις τιμές αυτές είναι φανερό ότι υπάρχει μία μικρή επιμήκυνση των οκταέδρων  $Ni^{2+}$  κατά μήκος του *c*- άξονα. Το ίδιο παρατηρείται και σε άλλες δομές οι οποίες επίσης αποτελούνται από οκτάεδρα  $Ni^{2+}$ , όπως ο περοβσκίτης  $La_2NiO_4$ . Στην περοβσκιτική δομή της ένωσης αυτής, τα οκτάεδρα των  $Ni^{2+}$  αποτελούνται από τέσσερις δεσμούς Ni-O μήκους 1.934 Å και δύο μήκους 2.255 Å, κάτι που δηλώνει την επιμήκυνση των οκταέδρων. Η επιμήκυνση που παρατηρείται μπορεί να οφείλεται στην άνιση επίκοιση των τροχιακών  $d_{x^2-y^2}$  και  $d_{z^2}$  (Σχ. 6-7), κάτι που επάγει *Jahn-Teller* παραμόρφωση στα οκτάεδρα  $NiO_6$ .

Στο Σχήμα 6-7 (α) φαίνονται οι πέντε (5) εκφυλισμένες *d* καταστάσεις για ένα μεταβατικό ιόν μετάλλου. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των *d* τροχιακών του μετάλλου με τα περιβάλλοντα ανιόντα, έχει ως συνέπεια τον ενεργειακό διαχωρισμό, των εκφυλισμένων *d* καταστάσεων σε δύο υποομάδες τροχιακών, τα  $e_g$  και τα  $t_{2g}$ . Τα  $e_g$  τροχιακά έχουν διαφορετικό προσανατολισμό σε σχέση με τα  $t_{2g}$  και γι' αυτό έχουν μεγαλύτερη ενέργεια. Η ενεργειακή διαφορά, που χωρίζει τις καταστάσεις  $e_g$  και  $t_{2g}$ , συμβολίζεται με  $\Delta$  στο Σχ. 6-7 (β). Στο Σχ. 6-7 (γ) φαίνεται η διάταξη των σπιν, για ένα δισθενές ιόν  $Ni^{2+}$  ( $3d^8$ ) σε κατάσταση μέγιστου σπιν  $S=1$  (*High Spin State*, HS), σύμφωνα με τον κανόνα του *Hund*.

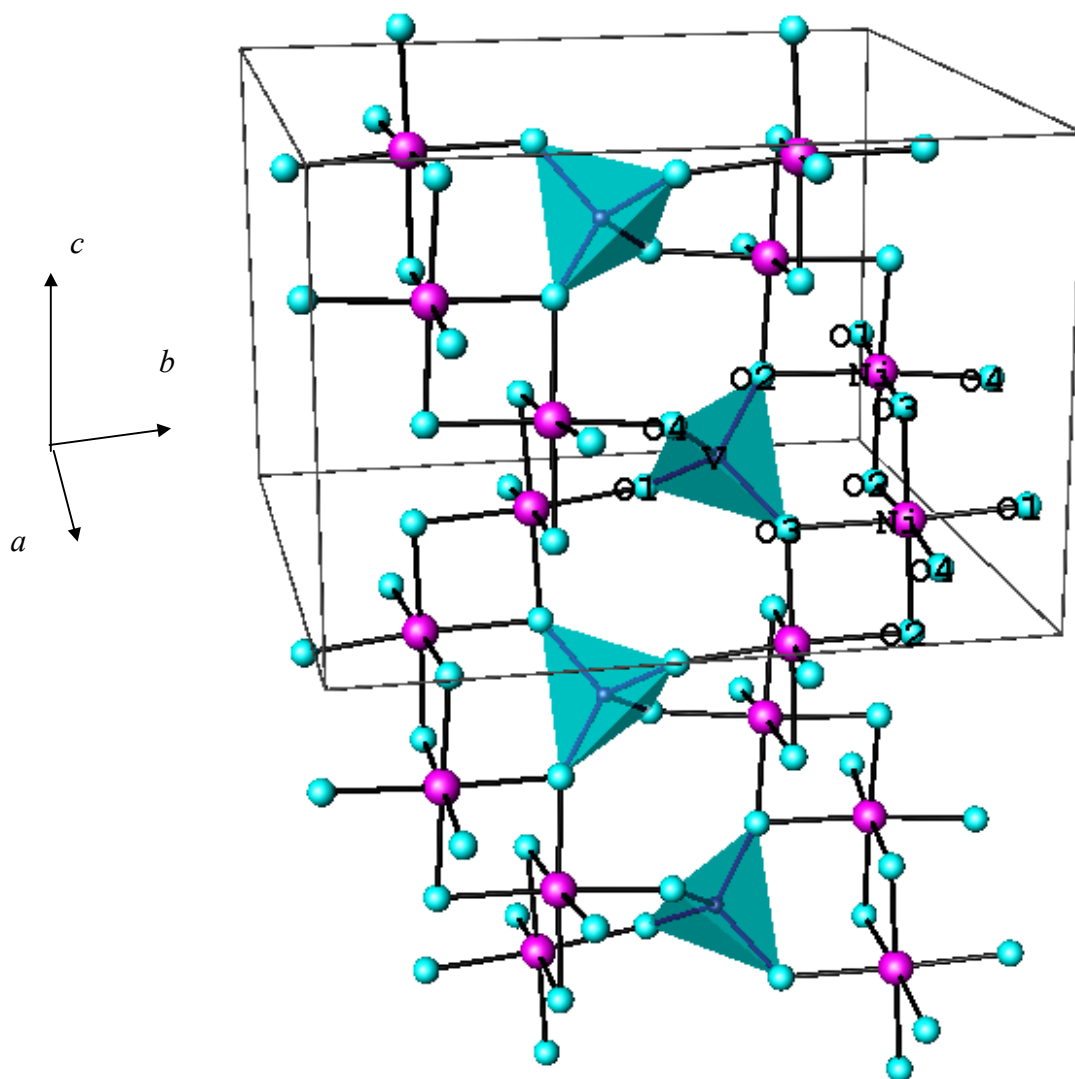


**Σχήμα 6-6** Φαίνεται η οκταεδρική διάταξη του ιόντος  $Ni^{2+}$ . Είναι φανερή η επιμήκυνση του οκταέδρου κατά μήκος του  $c$ -άξονα που οφείλεται στο φαινόμενο *Jahn-Teller*. Τα γράμματα (A) και (E) δίπλα στα οξυγόνα προέρχονται απ' τα αρχικά των λέξεων 'Apical' και 'Equatorial' και συμβολίζουν τα οξυγόνα που βρίσκονται κατά μήκος του  $c$ -άξονα και στο επίπεδο  $ab$  αντίστοιχα.



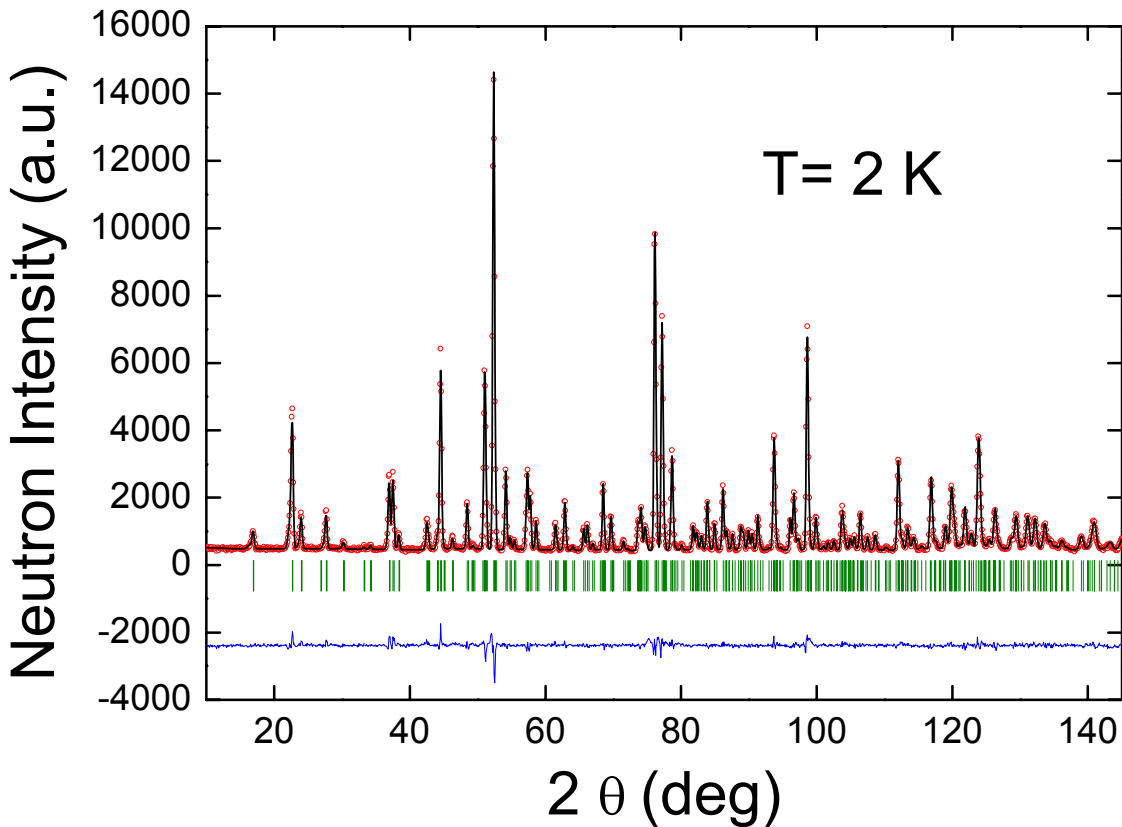
**Σχήμα 6-7** (α) Εκφυλισμένες  $d$  καταστάσεις για ένα μεταβατικό ιόν μετάλλου (β) Άρση του εκφυλισμού των  $d$  καταστάσεων εξαιτίας της επίδρασης του κρυσταλλικού πεδίου. Το  $\Delta$ , συμβολίζει το ενεργειακό χάσμα. (γ) Διάταξη των σπιν για ένα ιόν  $Ni^{2+}$  ( $3d^8$ ) σε κατάσταση μέγιστου σπιν (HS),  $S=1$ .





Σχήμα 6-8 Δύο αλυσίδες Ni κατά μήκος του  $c$ - άξονα.

Η ανάλυση *Rietveld* του διαγράμματος περίθλασης νετρονίων στους 2 K φαίνεται στο Σχ.6-9. Οι σταθερές πλέγματος και οι παράγοντες αξιοπιστίας της ανάλυσης είναι :  $a = b = 12.2243(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.3455(1) \text{ \AA}$ ,  $R_p = 9.4\%$ ,  $R_{wp} = 10.2\%$ ,  $R_{exp} = 5.99\%$ ,  $\chi^2 = 2.92$ . Οι σταθερές πλέγματος μικραίνουν λόγω μείωσης της θερμοκρασίας αλλά δεν παρατηρείται κάποια νέα μεταβολή στα διαγράμματα περίθλασης (π.χ. νέες ανακλάσεις), πράγμα που δείχνει ότι η μετάβαση του συστήματος σε κατάσταση μαγνητικής τάξης δεν συνοδεύεται από κάποιο μετασχηματισμό δομικής φάσης.



Σχήμα 6-9 Ανάλυση *Rietveld* διαγράμματος περίθλασης νετρονίων από σκόνη για την ένωση  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$  στους 2 K.

Όπως φαίνεται στον ΠΙΝΑΚΑ V οι θέσεις των ατόμων V διατηρήθηκαν σταθερές κατά την διάρκεια της ανάλυσης και ίσες με αυτές που προσδιορίστηκαν στους 300 K (ΠΙΝΑΚΑΣ II).

**ΠΙΝΑΚΑΣ V**

Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων και η εποίκηση της κάθε θέσης στην μοναδιαία κυψελίδα και οι ιστροπικοί θερμικοί συντελεστές για όλα τα άτομα, όπως προέκυψαν από την ανάλυση *Rietveld* στους 2 K.

Άτομο	θέση Wykoff	x	y	Z	Επίκλιση	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Pb	(8a)	0	0	0	0.508(4)	0.34(6)
Ni	(16b)	0.3284(2)	0.3330(2)	0.1765(4)	0.953(12)	0.46(3)
Mg	(16b)	0.3284(2)	0.3330(2)	0.1765(4)	0.047(12)	0.46(3)
V	(16b)	0.2633	0.0821	0.0494	1.000	0.32
O1	(16b)	0.1476(3)	0.4944(5)	-0.0528(5)	1.000	0.49(9)
O2	(16b)	0.3394(5)	0.6692(5)	0.4354(4)	1.000	0.71(15)
O3	(16b)	0.1611(4)	0.6827(4)	0.6688(5)	1.000	0.18(13)
O4	(16b)	0.3249(3)	0.4989(5)	0.1502(6)	1.000	0.40(9)

**ΠΙΝΑΚΑΣ VI**

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών στους 300 K και στους 2 K (Σχ. 6-8).

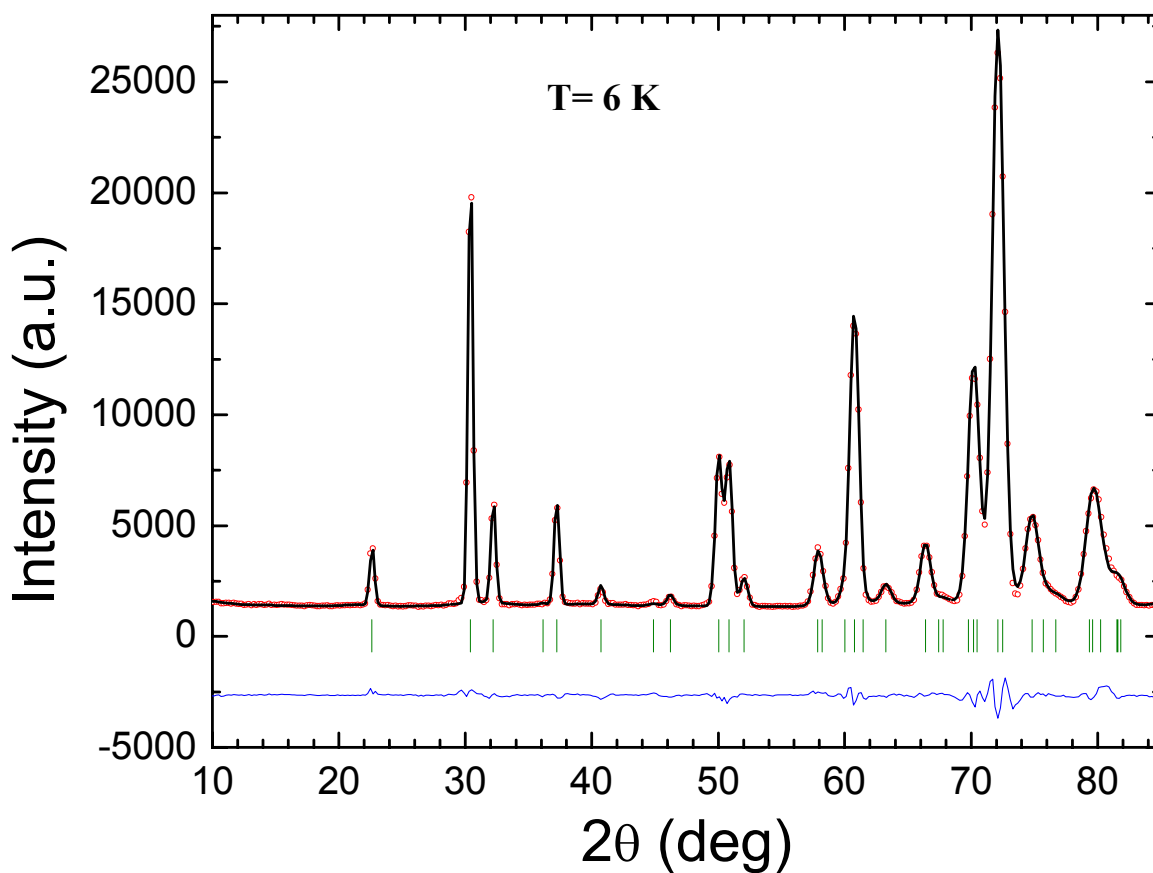
Γωνία Δεσμών (deg)	300 K	2 K
O2(A)-Ni-O3(E)	90.8(5)	90.4(4)
O2(E)-Ni-O3(A)	92.1(5)	91.9(4)
Ni-O3(A)-Ni	89.3(4)	89.4(3)
Ni-O2(E)-Ni	87.5(4)	88.2(3)
<b>01-V-02</b>	110.9(8)	104.3(4)
O3-V-O4	114.2(4)	106.2(5)

Στους ΠΙΝΑΚΕΣ VI και IV παρουσιάζονται επιλεγμένες γωνίες και μήκη δεσμών στους 300 K και στους 2 K. Παρατηρούμε ότι όλοι οι δεσμοί μικραίνουν στους 2 K εκτός από αυτούς που συνδέουν το Βανάδιο με τα άτομα O(1) και O(3). Φαίνεται ότι η ελαστικότητα των δεσμών V-O, που συνδέουν δύο αλυσίδες Ni, κατά κάποιο τρόπο εξισορροπεί τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων της δομής. Οι αποστάσεις δύο πλησιέστερων ατόμων Ni κατά μήκος του *c*-άξονα δεν μεταβάλλεται στους 2 K αλλά παραμένει σταθερή και ίση με 2.86 Å. Σε προηγούμενη δημοσίευση [55] έχει αναφερθεί ότι υπάρχουν δύο τρόποι αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο αλυσίδων Ni. Σύμφωνα με τον πρώτο τρόπο, η αλληλεπίδραση συμβαίνει

μεταξύ ατόμων Ni που ανήκουν σε γειτονικές αλυσίδες αλλά έχουν την ίδια z-συνιστώσα. Σύμφωνα με τον δεύτερο τρόπο, η αλληλεπίδραση συμβαίνει δια μέσου των δεσμών O-V-O (*superexchange interaction*) μεταξύ ατόμων Ni τα οποία είναι μετατοπισμένα κατά  $c/4$  το ένα ως προς το άλλο κατά μήκος του  $c$ -άξονα. Αυτή η αλληλεπίδραση εξαρτάται έντονα από τα μήκη και την γωνία των δεσμών που παρεμβάλλονται δηλαδή O(3)-V-O(4) και O(1)-V-O(2) (Σχ. 6-8). Σύμφωνα με την παρούσα ανάλυση, το μήκος του δεσμού O(3)-V-O(4) στους 300 K είναι ίσο με 3.497(9) Å, ενώ στους 2 K είναι μικρότερο και ίσο με 3.472(7) Å. Η μείωση αυτή του δεσμού (~1.4%) υποδεικνύει ισχυρότερη διαλυσιακή αλληλεπίδραση ικανή να οδηγήσει το σύστημα σε αντισιδηρομαγνητική θεμελιώδη κατάσταση. Αντίθετα, οι αποστάσεις Ni-Ni στο επίπεδο  $ab$  μεταβάλλονται μόνο κατά 0.16%, ποσοστό πολύ μικρό σε σχέση με το προηγούμενο.

### 6.2.3 Ελαστική Σκέδαση Νετρονίων

Με σκοπό να επιβεβαιώσουμε περαιτέρω την μετάβαση του συστήματος  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$  σε αντισιδηρομαγνητική τάξη πήραμε μετρήσεις ελαστικής σκέδασης νετρονίων (BENSC/ HMI, Γερμανία) πάνω και κάτω από την θερμοκρασία *Néel* δηλαδή στους 6 K και στους 1.58 K, αντίστοιχα. Το διάγραμμα περίθλασης νετρονίων μέσης ανάλυσης (*medium resolution*) στους 6 K αναλύθηκε χρησιμοποιώντας το μονοφασικό μοντέλο της κρυσταλλικής δομής (Παράγραφος 6.2.2). Η ανάλυση *Rietveld* παρουσιάζεται στο Σχ. 6-10.

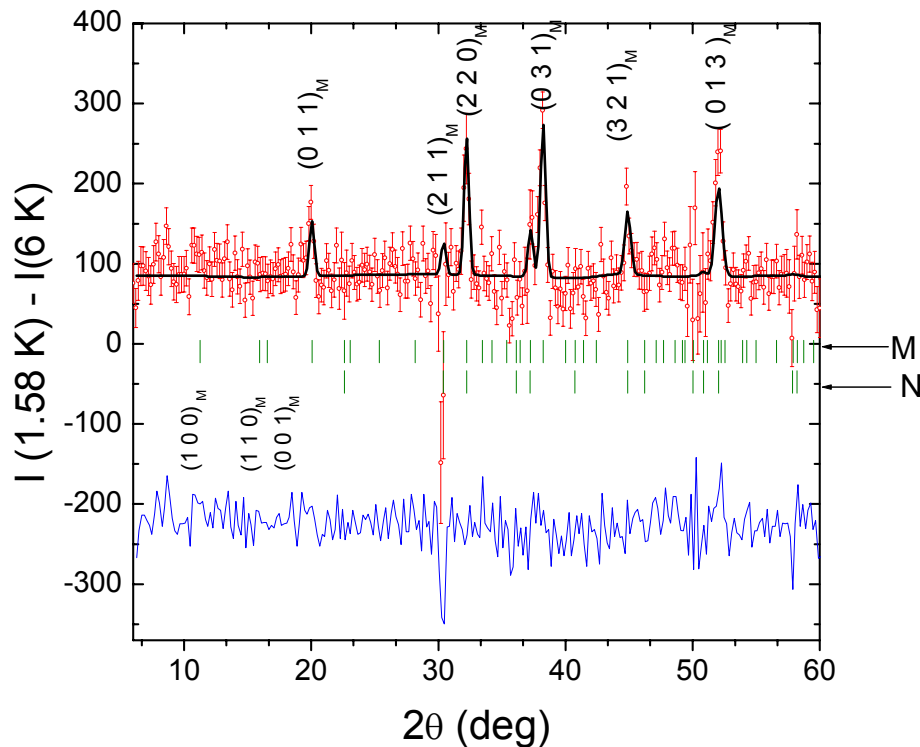


**Σχήμα 6-10** Ανάλυση *Rietveld* διαγράμματος περίθλασης νετρονίων μέσης ανάλυσης, για πολυκρυσταλλική σκόνη  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$ . Τα κόκκινα σημεία στο παραπάνω διάγραμμα είναι τα πειραματικά δεδομένα, η μαύρη γραμμή είναι η υπολογιζόμενη, με βάση το κρυσταλλογραφικό μοντέλο καμπύλη, οι πράσινες κάθετες γραμμές παριστάνουν τις προβλεπόμενες ανακλάσεις *Bragg* και η μπλε γραμμή τη διαφορά ανάμεσα στα παρατηρούμενα σημεία και την υπολογιζόμενη καμπύλη.

Οι παράγοντες αξιοπιστίας της παραπάνω ανάλυσης *Rietveld* είναι  $R_p = 6.9\%$ ,  $R_{wp} = 7.7\%$ ,  $R_{exp} = 1.2\%$  και  $\chi^2 = 40.4$ . Όλες οι ανακλάσεις ταυτοποιήθηκαν με βάση το μοντέλο της τετραγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας και με ομάδα συμμετρίας χώρου  $I4_1cd$ . Οι βελτιστοποιημένες σταθερές πλέγματος που προέκυψαν από την ανάλυση αυτή ήταν  $a = b = 12.2260(29) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.3445(22) \text{ \AA}$ .

Όταν μειώσαμε τη θερμοκρασία παρατηρήσαμε ότι κάποιες νέες ανακλάσεις *Bragg* εμφανίστηκαν. Η εμφάνιση των ανακλάσεων αυτών είναι ισχυρή ένδειξη, της ύπαρξης μετασχηματισμού φάσης. Οι

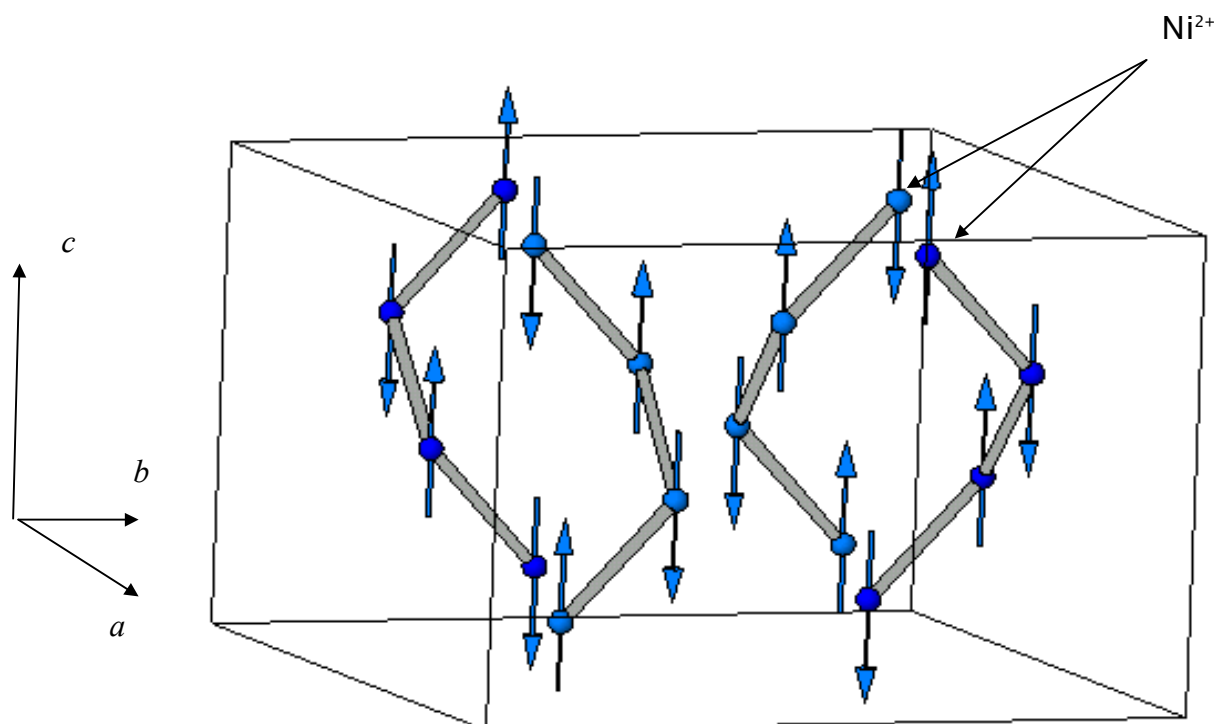
ανακλάσεις με την μεγαλύτερη ένταση παρατηρήθηκαν στις γωνίες  $2\theta$   $38.24^\circ$  και  $20.054^\circ$ . Προκειμένου να απομονώσουμε τις μαγνητικές ανακλάσεις *Bragg* αφαιρέσαμε από το διάγραμμα χαμηλής θερμοκρασίας, αυτό της υψηλής θερμοκρασίας (Σχ. 6-11). Όταν η διαφορά των σταθερών πλέγματος δεν είναι σημαντική ή είναι μικρότερη από την διακριτικότητα του οργάνου τότε στο διάγραμμα της διαφοράς παρουσιάζονται μόνο οι μαγνητικές ανακλάσεις *Bragg*. Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα και σε ανάλογες εργασίες που αφορούν σε ταυτοποίηση μαγνητικών δομών από περίθλαση νετρονίων [50, 51]. Ένα απ' τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, είναι ότι αποφεύγουμε τις ανακλάσεις που οφείλονται σε διάφορες δευτέρευουσες φάσεις, οι οποίες πιθανόν να υπάρχουν στα διαγράμματα υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας. Για την ανάλυση του διαγράμματος της διαφοράς, με τη μέθοδο *Rietveld* υποθέσαμε ότι οι θέσεις των μαγνητικών ατόμων συμπίπτουν με τις θέσεις των ατόμων Ni. Χρησιμοποιήσαμε ως ομάδα συμμετρίας χώρου της μαγνητικής δομής την *P1* (μη-κεντροσυμμετρική) και δοκιμάσαμε διάφορες διατάξεις των σπιν (*spin configuration*) στην μοναδιαία κυψελίδα για να περιγράψουμε τις εντάσεις των μαγνητικών ανακλάσεων *Bragg*. Σε όλες τις περιπτώσεις μεταχειριστήκαμε τα σπιν σαν θετικές ή αρνητικές ποσότητες (*configurational symmetry*). Ένα από αυτά τα μοντέλα που μεταχειριστήκαμε, μας έδωσε την βέλτιστη συμφωνία ανάμεσα στις παρατηρούμενες και στις υπολογιζόμενες εντάσεις στο μαγνητικό διάγραμμα περίθλασης νετρονίων (Σχ. 6-11). Από την διαδικασία αυτή προσδιορίσαμε τον τρόπο με τον οποίο διατάσσονται οι μαγνητικές ροπές μεταξύ τους αλλά και σε σχέση με τους κρυσταλλικούς άξονες. Η απουσία των ανακλάσεων (100), (110) και (001) επιβάλλει κάποιους περιορισμούς για τις πιθανές μαγνητικές δομές. Για παράδειγμα, το μοντέλο σιδηρομαγνητικών αλυσίδων οι οποίες είναι συζευγμένες αντισιδηρομαγνητικά δίνει έντονες ανακλάσεις στις θέσεις (100) ή (110). Κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρείται στο διάγραμμα της διαφοράς (Σχ. 6-11).



**Σχήμα 6-11** Ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld του μαγνητικού διαγράμματος περίθλασης νετρονίων από σκόνη για την ένωση  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$ , το οποίο προέκυψε από την διαφορά των διαγραμμάτων στους 1.58 K και στους 6 K. Τα κόκκινα σημεία παριστάνουν τα πειραματικά δεδομένα, η μαύρη γραμμή την υπολογιζόμενη με βάση το μοντέλο καμπύλη, οι πράσινες κάθετες γραμμές τις προβλεπόμενες με βάση το μοντέλο μαγνητικές ανακλάσεις *Bragg* (M). Για λόγους σύγκρισης, στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται επίσης οι ανακλάσεις που προβλέπονται από το κρυσταλλογραφικό μοντέλο (N). Τέλος, η μπλε γραμμή παριστάνει τη διαφορά ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και την υπολογιζόμενη καμπύλη.

Το μοντέλο που περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα δίνεται στο Σχ. 6-12. Για το μοντέλο αυτό οι παράγοντες αξιοπιστίας της ανάλυσης *Rietveld* του διαγράμματος της διαφοράς είναι  $R_{wp} = 88.2\%$   $R_{exp} = 25.7\%$  και  $\chi^2 = 11.8$ . Όλες οι ανακλάσεις στο μαγνητικό διάγραμμα της διαφοράς δεικτοδοτήθηκαν με βάση τις σταθερές πλέγματος της χημικής μοναδιαίας κυψελίδας και επομένως δεν οφείλονται σε κάποια υπερδομή. Αυτό σημαίνει ότι το μαγνητικό κυματόνισμα (*magnetic propagation vector*) είναι  $\kappa = [000]$ .

Επίσης, προκειμένου, να αποκλείσουμε την ύπαρξη κάποιας σιδηρομαγνητικής συνιστώσας, αναλύσαμε το μαγνητικό διάγραμμα, υποθέτοντας μία σιδηρομαγνητική συνιστώσα κατά μήκος της  $[001]$  διεύθυνσης. Με βάση την ανάλυση αυτή, καταλήξαμε στο συμπέρασμα, ότι η σιδηρομαγνητική συνιστώσα (αν υπάρχει), δεν μπορεί να ανιχνευθεί στα πλαίσια της διακριτικότητας της τρέχουσας μέτρησης νετρονίων.



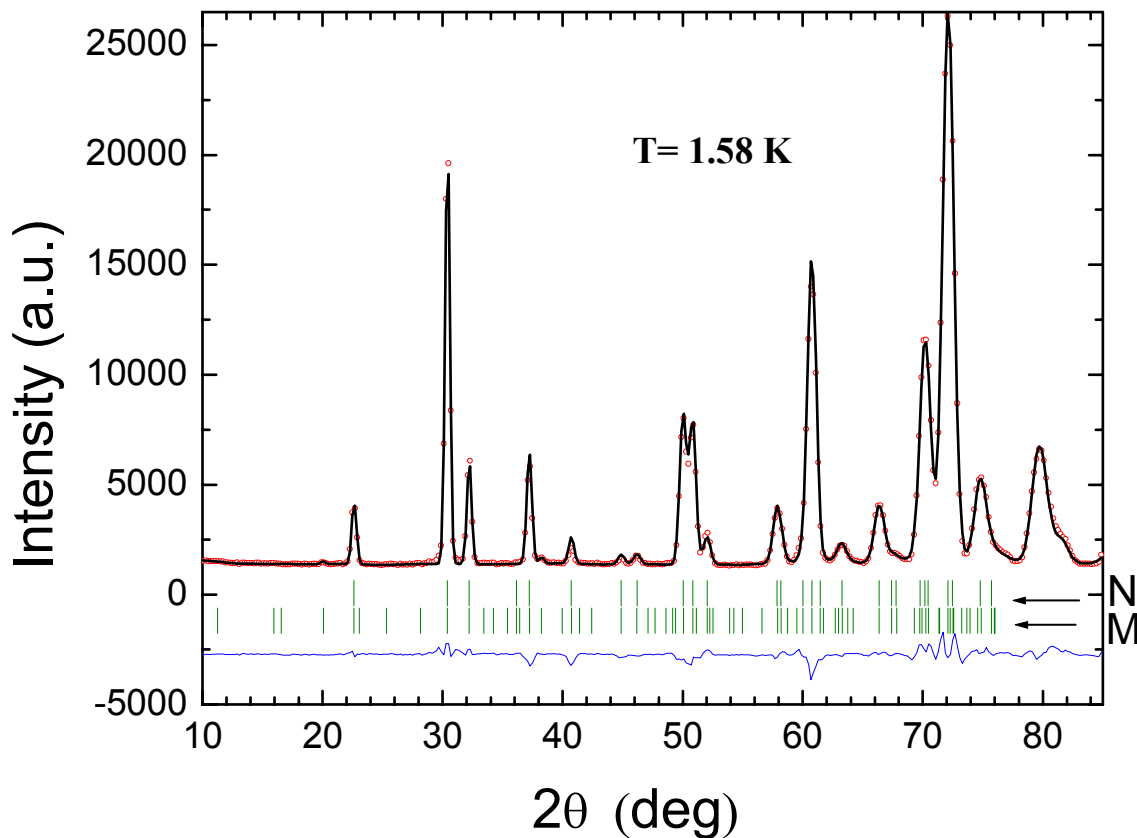
**Σχήμα 6-12** Μαγνητική δομή της ένωσης  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$ . Φαίνεται η διάταξη των σπιν στις θέσεις των ατόμων Ni σε μία χημική μοναδιαία κυψελίδα.

Η μαγνητική δομή που φαίνεται στο Σχήμα 6-12 αποτελείται από 16 άτομα Ni, τα οποία διατάσσονται κατά μήκος τεσσάρων σπειροειδών αλυσίδων παράλληλα με τον  $c$ -άξονα. Οι αλληλεπιδράσεις κατά μήκος των αλυσίδων είναι αντισιδηρομαγνητικές, καθώς επίσης και μεταξύ των πρώτων γειτόνων Ni στο επίπεδο  $ab$ . Από τη ανάλυση του διαγράμματος της διαφοράς καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η μέση διατεταγμένη μαγνητική ροπή ανά ιόν Ni έχει μέγεθος  $\langle \mu \rangle = 0.87(5) \mu_B$ . Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην θεωρητικά αναμενόμενη ( $\langle \mu \rangle = g \cdot S$ , όπου  $g \approx 2$ , ο παράγοντας Landé και  $S$ , η τιμή του σπιν)  $1 \mu_B$ , η οποία υπολογίζεται για σπιν  $S=1/2$ , το οποίο επάγεται γύρω απ' την θέση Νικελίου που αντικαθίσταται από μη-μαγνητική πρόσμιξη Mg. Η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι το μέγεθος της διατεταγμένης μαγνητικής ροπής μπορεί να εμφανίζει κάποιες διακυμάνσεις κατά μήκος των αλυσίδων [58]. Τέτοιου είδους διακυμάνσεις, οι οποίες προκαλούν μία χωρική ανομοιογένεια στο μέγεθος της μαγνητικής ροπής, δεν μπορούν να ανιχνευθούν από πειράματα περίθλασης νετρονίων, αφού αυτά ανιχνεύουν μόνο μία μέση μαγνητική ροπή κατά μήκος των αλυσίδων. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ο δεσμός που συνδέει τα μαγνητικά άτομα Ni με τα γειτονικά μη-μαγνητικά άτομα οξυγόνου είναι ομοιοπολικός. Ένας



τέτοιου είδους δεσμός μπορεί να προκαλέσει απεντοπισμό των  $3d$  ηλεκτρονίων του Ni και μείωση της μαγνητικής ροπής (*ligand field effect*).

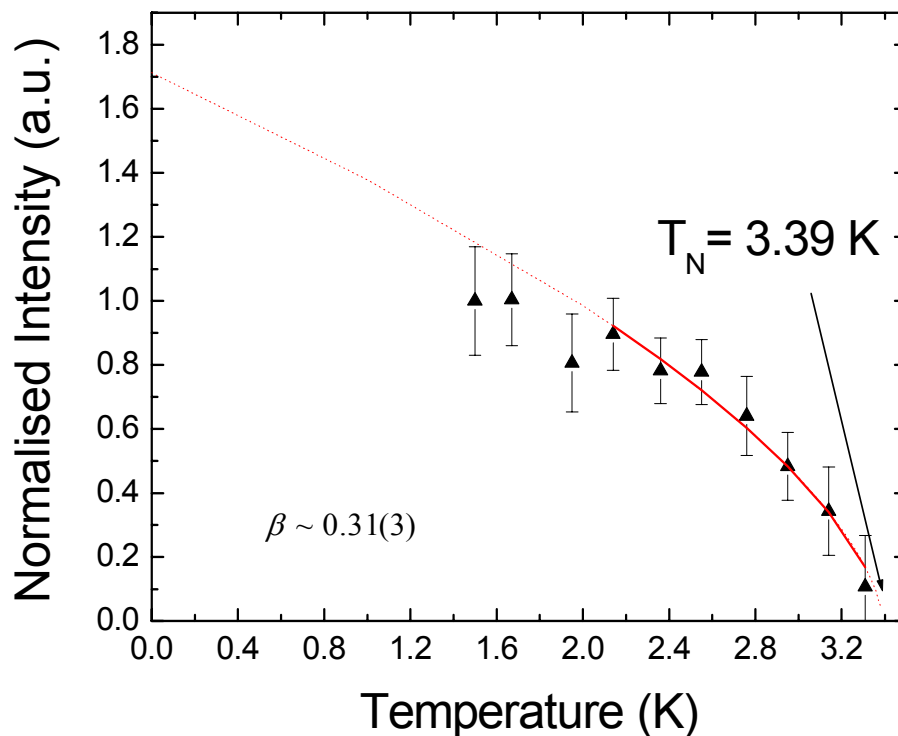
Στο Σχ. 6-13 φαίνεται η πλήρης ανάλυση *Rietveld* του πλήρους διαγράμματος νετρονίων στους 1.58 K, όπου χρησιμοποιήθηκαν δύο φάσεις, αυτή της κρυσταλλικής δομής με ομάδα συμμετρίας χώρου  $I4_1cd$ , και αυτή της μαγνητικής με ομάδα συμμετρίας χώρου  $P1$ . Οι παράγοντες αξιοπιστίας της ανάλυσης είναι  $R_p=7.0\%$ ,  $R_{wp}=7.6\%$ ,  $R_{exp}=1.2\%$  και  $\chi^2=37$ . Οι σταθερές πλέγματος και το μέτρο της μαγνητικής ροπής είναι :  $a=b=12.2261(25)$  Å,  $c=8.3451(18)$ ,  $\langle\mu\rangle=0.766(84)\mu_B$ .



**Σχήμα 6-13** Ανάλυση *Rietveld* του διαγράμματος περίθλασης νετρονίων στους 1.58 K στη οποία χρησιμοποιήσαμε δύο φάσεις. Η μία είναι για την κρυσταλλική δομή (N) και η άλλη για την μαγνητική δομή (M).

Με σκοπό να κατηγοριοποιήσουμε σε ένα από τα ήδη γνωστά μαγνητικά μοντέλα το παρόν σύστημα εξετάσαμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της πιο έντονης μαγνητικής ανάκλασης *Bragg* (031) κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης του συστήματος από την παραμαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική φάση. Στο σχήμα 6-14 φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της έντασης της (031) ανάκλασης. Στα πειραματικά

σημεία προσαρμόστηκε μία καμπύλη της μορφής :  $I \sim I_0 \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{2\beta}$  στη θερμοκρασιακή περιοχή  $2.14 \text{ K} < T < 3.3 \text{ K}$ . Η τιμή της θερμοκρασίας *Néel* ήταν σταθερή κατά την διάρκεια της προσαρμογής, και ίση με  $3.39 \text{ K}$ , η οποία βρέθηκε απ' τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας. Η τιμή του κρίσιμου εκθέτη που προέκυψε από την παραπάνω προσαρμογή ήταν  $\beta = 0.31(3)$ . Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην θεωρητικά προβλεπόμενη για ένα 3D *Ising* μοντέλο  $0.33$  [59]. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με την προτεινόμενη μαγνητική δομή, στην οποία τα σπιν έχουν διεύθυνση κατά μήκος του *c*-άξονα. Αυτό σημαίνει ότι η υπό μελέτη ένωση χαρακτηρίζεται από μαγνητική ανισοτροπία.



**Σχήμα 6-14** Θερμοκρασιακή εξάρτηση της πιο ισχυρής (031) μαγνητικής ανάκλασης *Bragg*. Η διακεκομμένη γραμμή είναι προέκταση της καμπύλης προσαρμογής (συμπαγής γραμμή).

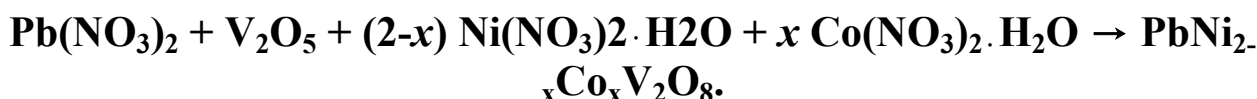
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### Σύνθεση και Μαγνητικές Ιδιότητες του Στερεού Διαλύματος $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$

Με σκοπό να εξετάσουμε την εξάρτηση του φαινομένου επαγωγής αντισιδηρομαγνητικής τάξης από το σπιν ( $S$ ) των ιόντων που αντικαθιστούν τα ιόντα Ni ( $S=1$ ) στην ένωση  $PbNi_2V_2O_8$ , συνθέσαμε το στερεό διάλυμα  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$ , για διάφορα ποσοστά συγκέντρωσης ιόντων Co. Το παρόν κεφάλαιο, αναφέρεται στις συνθήκες σύνθεσης και τις μαγνητικές ιδιότητες αυτού του στερεού διαλύματος που μελετήθηκε με  $dc$  μαγνητική επιδεκτικότητα και περιθλαση νετρονίων υψηλής έντασης αλλά μέσης ανάλυσης.

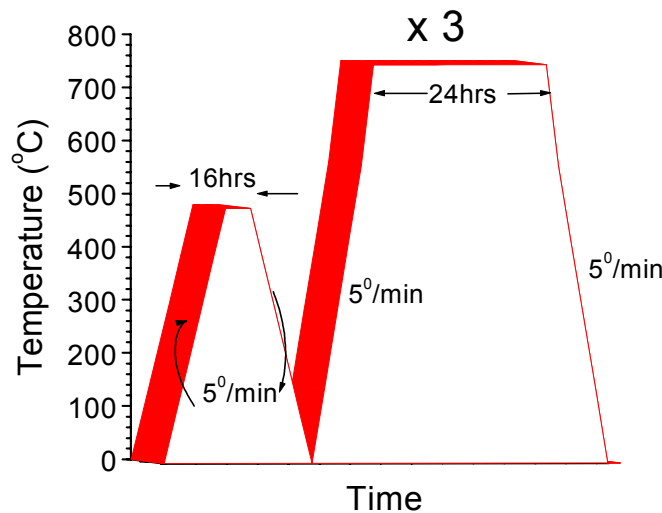
#### 7.1 Σύνθεση του στερεού διαλύματος $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$

Πολυκρυσταλλικά δείγματα (1 gr)  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$  ( $x=0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 1$ ) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο *Citrate-Gel*. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:  $V_2O_5$  (ALDRICH, 99.6%),  $Ni(NO_3)_2 \cdot H_2O$  (FLUKA, 99+%),  $Pb(NO_3)_2$  (ALDRICH, 99+%),  $Co(NO_3)_2 \cdot H_2O$  (FLUKA, 99+%). Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων υπολογίστηκαν με βάση την στοιχειομετρική αντίδραση:



Η διαδικασία που ακολουθήσαμε μετά την ζύγιση των υλικών είναι η ίδια με αυτήν που περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο για την ένωση  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$ , με τη διαφορά ότι αρχικά χρησιμοποιήσαμε με 10 ml  $HNO_3$  και 1ml αιθυλικής γλυκόλης  $HOH_2CH_2OH$  διαλυμένα σε 100 ml απεσταγμένου νερού. Η θερμική διεργασία που πραγματοποιήθηκε μετά την δημιουργία του *gel* φαίνονται στο Σχήμα 7-1.

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε χημικά αδρανές *crucible* από λευκόχρυσο. Απαιτήθηκε χρονικό διάστημα μόνο τριών (3) ημερών για τη δημιουργία μονοφασικών δειγμάτων. Αυτό το χρονικό διάστημα είναι πολύ μικρό σε σχέση με το χρονικό διάστημα των δώδεκα (12) ημερών που απαιτήθηκαν για την παρασκευή της πολυκρυσταλλικής ένωσης  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$ , για την οποία υπενθυμίζουμε ότι οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε 'βάρκα' αλουμίνας.



**Σχήμα 7-1** Θερμικές διεργασίες για την παρασκευή των ενώσεων  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$ .

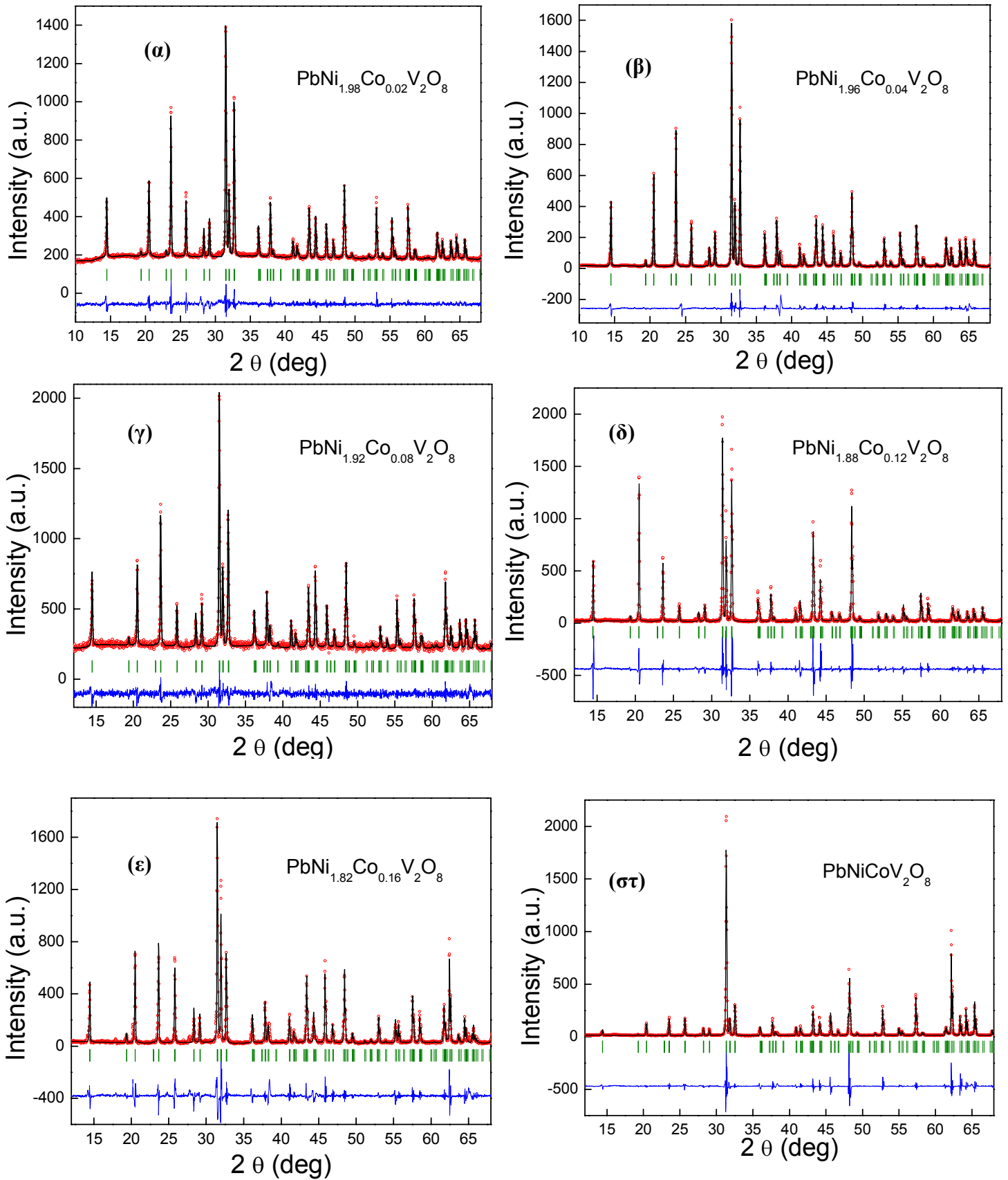
Πριν από κάθε θερμική διεργασία, η σκόνη υποβάλλεται σε κονιορτοποίηση (*grinding*) και μετά δημιουργείται παστίλια (*pellet*) με την εφαρμογή 4 τόνων πίεσης σε ειδική μήτρα KBr, διαμέτρου 10 mm. Στο τέλος της θερμικής διεργασίας, πιστοποιήσαμε την καθαρότητα της φάσης μέσω περίθλασης ακτίνων-X από σκόνη, σε περιθλασίμετρο *Rigaku* περιστρεφόμενης ανόδου, DMAX – 2000H. Οι αναλύσεις *Le Bail* για κάθε στοιχειομετρία παριστάνονται στο Σχ. 7-2.

Όλες οι μετρήσεις ακτίνων-X από σκόνη δεν μετρήθηκαν με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, γι’ αυτό και η ποιότητα της ανάλυσης *Le Bail* δεν είναι σε όλα τα διαγράμματα ίδια. Οι συνθήκες μέτρησης κάθε διαγράμματος φαίνονται στον ΠΙΝΑΚΑ VIII. Επίσης, στον ΠΙΝΑΚΑ VII φαίνονται οι παράγοντες αξιοπιστίας για κάθε ανάλυση χωριστά (οι παράγοντες αξιοπιστίας, έχουν οριστεί στο Κεφ. 4)

**ΠΙΝΑΚΑΣ VII**

Παράγοντες αξιοπιστίας των αναλύσεων *Le Bail* που παρουσιάζονται στο Σχ. 7-2

	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$
<b>(α)</b>	21.9	15.6	30.3	0.3
<b>(β)</b>	13.6	17.5	22.0	0.6
<b>(γ)</b>	32.9	23.5	22.3	1.1
<b>(δ)</b>	29.9	32.9	20.2	2.7
<b>(ε)</b>	29.3	32.0	20.2	2.5
<b>(στ)</b>	27.2	31.6	8.2	14.9



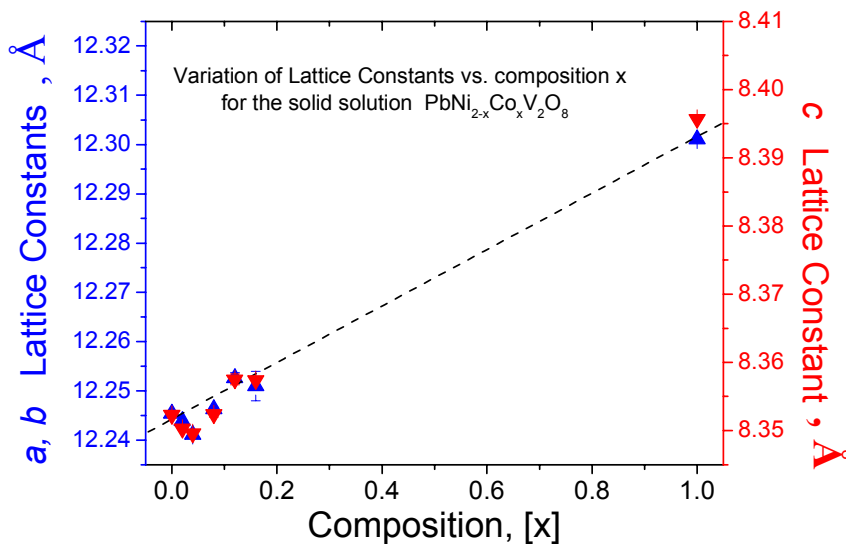
Σχήμα 7-2 Αναλύσεις *Le Bail* διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ από σκόνη του στερεού διαλύματος  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$ , για διάφορα ποσοστά προσμίξεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII

RS: Receiving Slit MRS: Monochromator Receiving Slit DS, SS: Divergence, Scattering Slit HLS: High Limit Slit

	RS (mm)	MRS (mm)	DS, SS (deg)	HLS (mm)	Time (sec/step)
(α)	0.3	-	1/2	8	12.3
(β)	0.3	5	1/2	8	10
(γ)	0.3	-	1/2	8	1.44
(δ)	0.3	5	1/2	8	2
(ε)	0.3	5	1/2	8	2
(στ)	0.3	5	1/2	8	20

Σε όλες τις περιπτώσεις, το ρεύμα και η τάση που παρήγαμε στην κάθοδο ήταν 40 kV / 200 mA και το βήμα (step) όλων των μετρήσεων ήταν 0.02 deg.



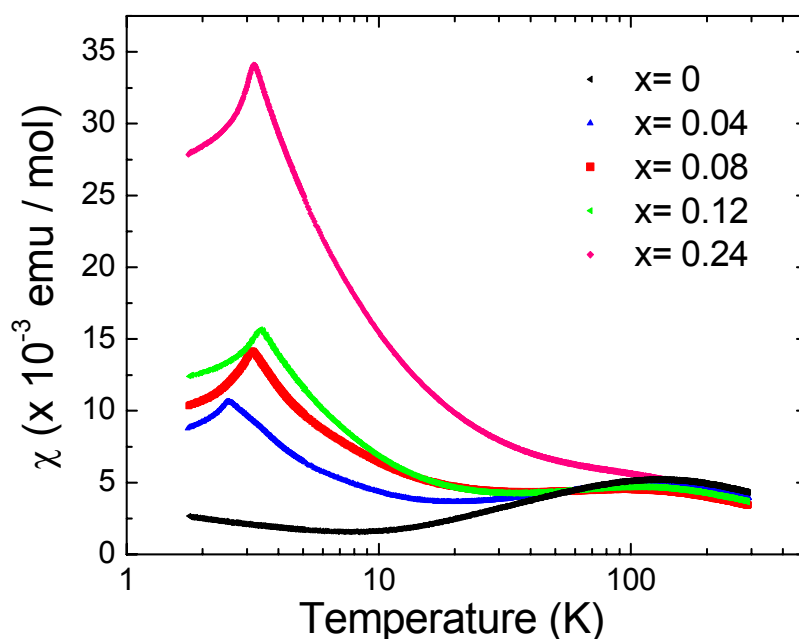
Σχήμα 7-3 Μεταβολή των σταθερών πλέγματος με την περιεκτικότητα του στερεού διαλύματος, σε Co.

Απ' τις αναλύσεις *Le Bail* των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X των πολυκρυσταλλικών ενώσεων  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$  ( $x= 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 1$ ) βρήκαμε την εξάρτηση των σταθερών πλέγματος από την περιεκτικότητα του στερεού διαλύματος σε Co (Σχ. 7-3). Απ' το παραπάνω σχήμα παρατηρούμε ότι δεν

παρατηρείται μία εντελώς μονότονη μεταβολή των σταθερών πλέγματος με την συγκέντρωση  $[x]$ , του Co. Η γραμμική μεταβολή που προβλέπεται από τον νόμο του *Vegard* [60] για στερεά διαλύματα μη-μεταλλικών ενώσεων, δεν ακολουθείται πιστά στην προκειμένη περίπτωση. Για τα XRD διαγράμματα που παρουσιάζονται στο Σχ. 7-2, και στα πλαίσια της ανάλυσης των παραπάνω μετρήσεων, δεν φαίνονται κάποιες επιπλέον ανακλάσεις με την αύξηση του  $[x]$ , οι οποίες δηλώνουν κάποιο δομικό μετασχηματισμό, κατά την αντικατάσταση του Ni από το Co. Όλες οι αναλύσεις *Le Bail* έγιναν με χρήση της ίδιας τετραγωνικής συμμετρίας χώρου ( $I4_1cd$ ), που σημαίνει ότι όλες οι παραπάνω ενώσεις είναι ισοδομικές.

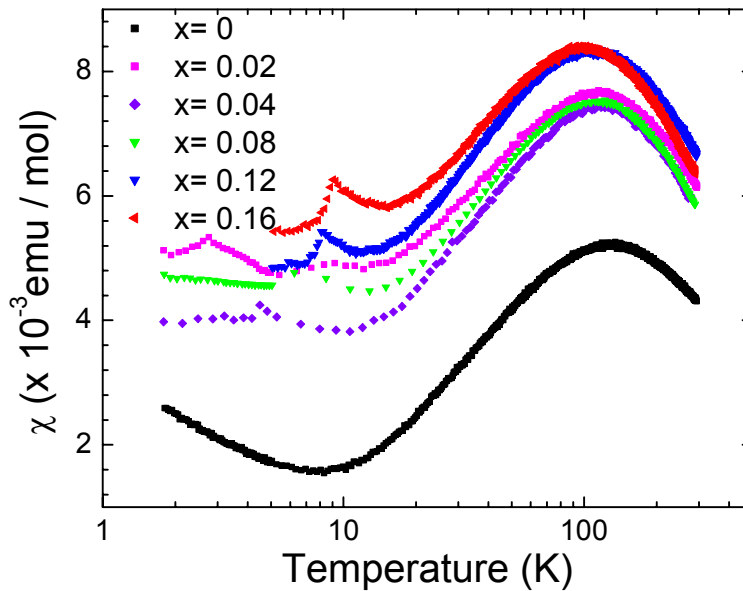
## 7.2 Μετρήσεις *dc* Μαγνητικής Επιδεκτικότητας

Σε προηγούμενη μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων  $PbNi_{2-x}Mg_xV_2O_8$  [61] (Σχ. 7-4). Όπως φαίνεται στο Σχ. 7-4 αυτό η εκ προθέσεως χημική αντικατάσταση των μαγνητικών κατιόντων  $Ni^{2+}$  με μη-μαγνητικές προσμίξεις,  $A= Mg^{2+}$  καταστρέφει στην μητρική ένωση την θερμικά ενεργοποιημένη συμπεριφορά της μαγνητικής επιδεκτικότητας λόγω παρουσίας *spin-gap* και οδηγεί σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας. Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί και από άλλους ερευνητές, τόσο θεωρητικά [9], όσο και πειραματικά [41]. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες δύο από τους παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν το σύστημα σε αντισιδηρομαγνητική τάξη είναι διάφοροι παράγοντες ανισοτροπίας (*single-ion anisotropy*) και οι διαλυσιδιακές αλληλεπιδράσεις. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 6 η ανάπτυξη αντισιδηρομαγνητικής τάξης με την εισαγωγή μη-μαγνητικών προσμίξεων μειώνει τις διακυμάνσεις των σπιν (*quantum spin-fluctuations*) και αυξάνει τις διαλυσιδιακές αλληλεπιδράσεις, οδηγώντας έτσι το σύστημα σε 3D-μαγνητική τάξη.



**Σχήμα 7-4** Θερμοκρασιακή εξάρτηση της *dc* μαγνητικής επιδεκτικότητας για διαφορετικές συγκεντρώσεις Mg ( $S=0$ ) στο στερεό διάλυμα  $PbNi_{2-x}Mg_xV_2O_8$  [55].

Ως επακόλουθο των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων, αναρωτηθήκαμε τι μπορεί να συμβαίνει στην περίπτωση που τα μαγνητικά ιόντα  $Ni^{2+}$  αντικαθίστανται από μαγνητικές προσμίξεις [62].



**Σχήμα 7-5** Θερμοκρασιακή εξάρτηση της  $dc$  μαγνητικής επιδεκτικότητας για διαφορετικές συγκεντρώσεις Co στο στερεό διάλυμα  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$ .

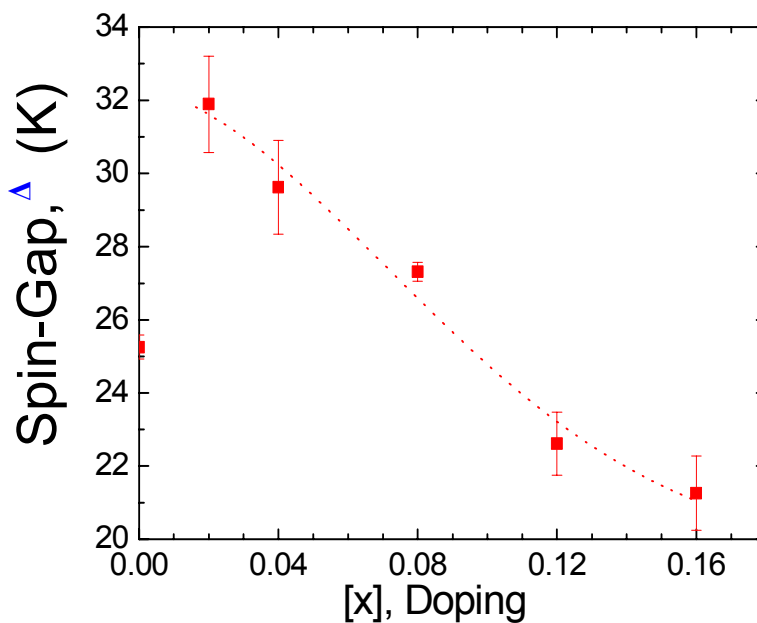
Στο σχ. 7-5 παρουσιάζονται οι  $dc$  μαγνητικές μετρήσεις των ενώσεων με μαγνητικές προσμίξεις. Τα δεδομένα ελήφθησαν υπό συνθήκες ψύξης του δείγματος χωρίς πεδίο (ZFC). Οι καμπύλες που μετρήθηκαν υπό πεδίο 0.1 T υποδεικνύουν ότι το *Haldane* gap σύστημα  $PbNi_2V_2O_8$  συμπεριφέρεται τελείως διαφορετικά όταν στις αλυσίδες σπιν εισαχθούν μαγνητικές προσμίξεις. Η χαρακτηριστική μεγιστοποίηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας στις υψηλές θερμοκρασίες και κατόπιν η απότομη μείωση της στις χαμηλές θερμοκρασίες, η οποία αποτελεί ένδειξη ύπαρξης χάσματος σπιν, δεν εξαφανίζεται με την εισαγωγή μαγνητικών προσμίξεων Co ( $S= 3/2$ ) σε αντίθεση με την περίπτωση εμπλουτισμού των ενώσεων από μη-μαγνητικές ( $S= 0$ ) προσμίξεις (Σχ.7-4). Παρ' όλα αυτά σε χαμηλές θερμοκρασίες η μαγνητική επιδεκτικότητα παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή, η οποία είναι ένδειξη μετάβασης του συστήματος σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας. Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η εισαγωγή μαγνητικών προσμίξεων οδηγεί το *Haldane* gap σύστημα  $PbNi_2V_2O_8$  στην συνύπαρξη δύο φάσεων σε μικροσκοπικό επίπεδο. Η μία φάση χαρακτηρίζεται από χάσμα σπιν στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων και η άλλη επιδεικνύει διεγέρσεις κύματος σπιν όπως στους κλασσικούς αντισιδηρομαγνήτες. Το πρόβλημα επαγόμενης αντισιδηρομαγνητικής τάξης με την εισαγωγή μαγνητικών προσμίξεων έχει μελετηθεί επίσης με μετρήσεις θερμοχωρητικότητας [63] και το συμπέρασμα που προκύπτει ταυτίζεται με το παρόν.



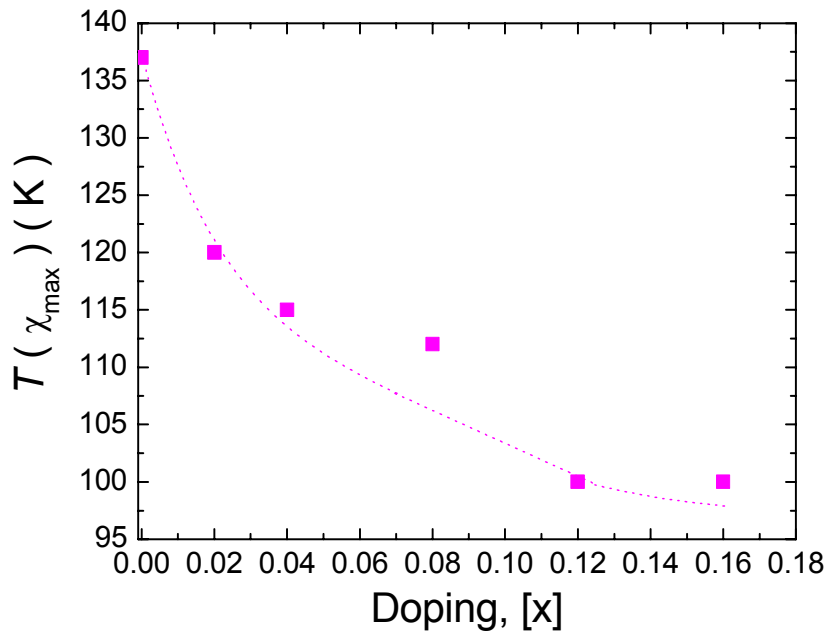
Προκειμένου να δούμε πως μεταβάλλεται το χάσμα σπιν με το ποσοστό των προσμίξεων προσαρμόσαμε στα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας, στην θερμοκρασιακή περιοχή  $11 \text{ K} \leq T \leq 67 \text{ K}$  την συνάρτηση (3.12), που εν γένει γράφεται [40] :

$$\chi(T) = A + B/T + aT^{-1/2} \exp(-\Delta/T).$$

Ο όρος  $A$ , περιγράφει την ανεξάρτητη της θερμοκρασίας συνεισφορά (συνεισφορά *Van Vleck* και συνεισφορά από διάφορες προσμίξεις οι οποίες έχουν επιδεκτικότητα ανεξάρτητη της θερμοκρασίας στην θερμοκρασιακή περιοχή προσαρμογής αυτής της συνάρτησης). Ο δεύτερος όρος περιγράφει την παραμαγνητική συμπεριφορά που εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και ο εκθέτης  $\Delta$  δίνει την τιμή του χάσματος. Όπως παρατηρούμε στο Σχ. 7-6, η τιμή του χάσματος μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό των μαγνητικών προσμίξεων. Φθίνουσα πορεία, ακολουθεί επίσης το μέγιστο της μαγνητικής επιδεκτικότητας ως συνάρτηση του ποσοστού των μαγνητικών προσμίξεων.

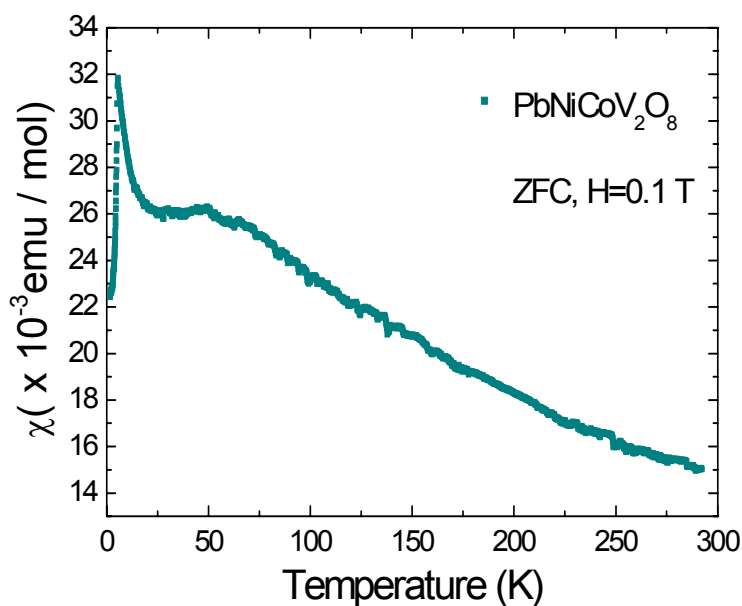


**Σχήμα 7-6** Μεταβολή του χάσματος σπιν με το ποσοστό των μαγνητικών προσμίξεων Co στην ένωση  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$ . Η διακεκομμένη νοτισμένη δεν είναι κάποια προσαρμογή στα δεδομένα.



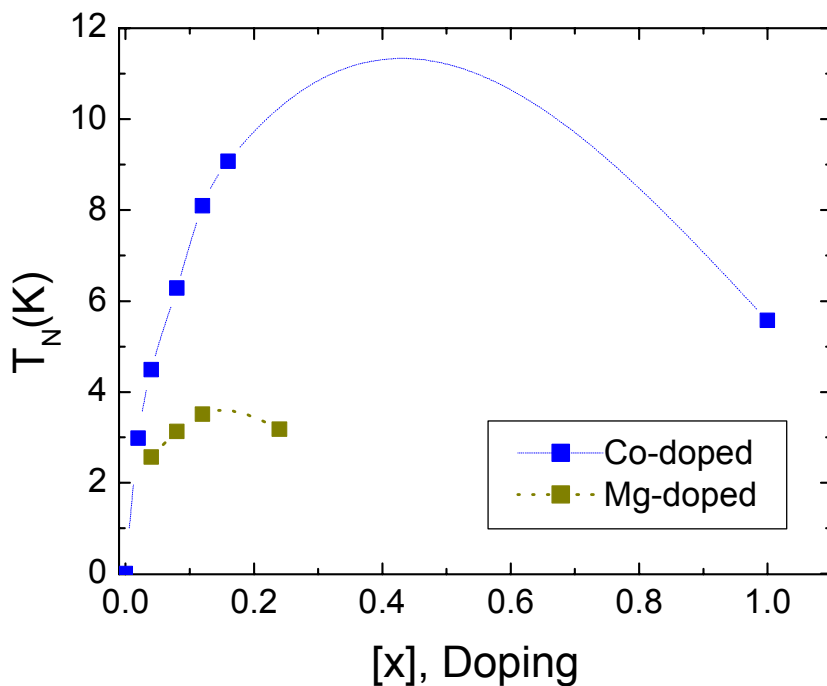
**Σχήμα 7-7** Μεταβολή της θερμοκρασίας εμφάνισης του πλατύ μεγίστου της μαγνητικής επιδεκτικότητας ως συνάρτηση του ποσοστού των μαγνητικών προσμίξεων Co. Η διακεκομμένη γραμμή δεν είναι

Απ' όλα τα παραπάνω μπορούμε να υποθέσουμε ότι η φάση χάσματος σπιν καταστέλλεται όσο αυξάνεται το ποσοστό των μαγνητικών προσμίξεων. Πράγματι, η υπόθεση αυτή επαληθεύεται με τη σύνθεση της ένωσης με ακόμα μεγαλύτερο ποσοστό μαγνητικών προσμίξεων ( $x=1$ ), όπου παρατηρείται εμφανώς η μείωση της φάσης χάσματος σπιν και η ενίσχυση της αντισιδηρομαγνητικής φάσης (Σχ. 7-8).



**Σχήμα 7-8** Θερμοκρασιακή εξάρτηση dc μαγνητικής επιδεκτικότητας για την ένωση  $PbNiCoV_2O_8$ .

Για τα στερεά διαλύματα  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$  η εμφάνιση της αντισηδηρομαγνητικής τάξης γίνεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία,  $T_{Néel} < 10$  K (*Néel temperature*), στην οποία η μαγνητική επιδεκτικότητα εμφανίζει ένα ‘στενό’ μέγιστο (Σχ. 7-5). Η μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης ως συνάρτηση του ποσοστού των προσμίξεων εμφανίζει μία χαρακτηριστική συμπεριφορά (Σχ. 7-9). Παρατηρούμε ότι και στο σύστημα με μη-μαγνητικές προσμίξεις, όπως και σε αυτό με μαγνητικές προσμίξεις η θερμοκρασία μετάβασης εμφανίζει ένα μέγιστο και κατόπιν αρχίζει να μειώνεται. Είναι χαρακτηριστικό ότι, το μέγιστο για την περίπτωση των μη-μαγνητικών προσμίξεων εμφανίζεται σε συγκέντρωση  $x \sim 0.16$  [64], ενώ για το σύστημα με μαγνητικές προσμίξεις σε συγκέντρωση  $x > 0.16$ .



**Σχήμα 7-9** Μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης  $T_N$  με το ποσοστό των προσμίξεων Mg και Co στα στερεά διαλύματα  $PbNi_{2-x}M_xV_2O_8$  ( $M = Mg$ ,

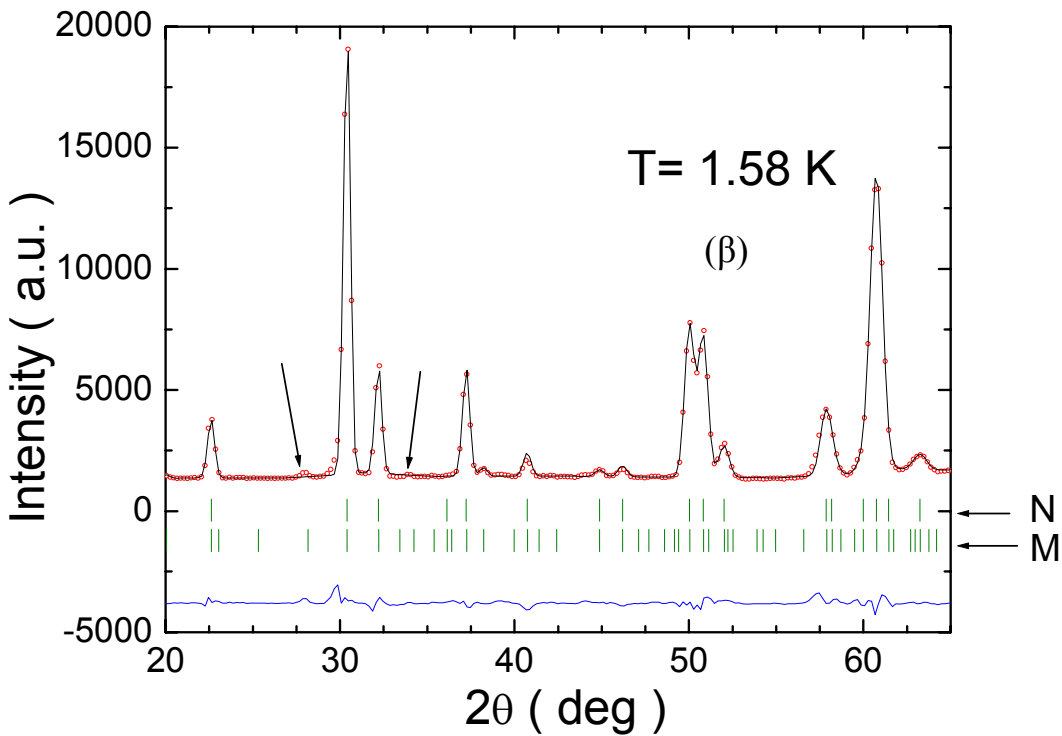
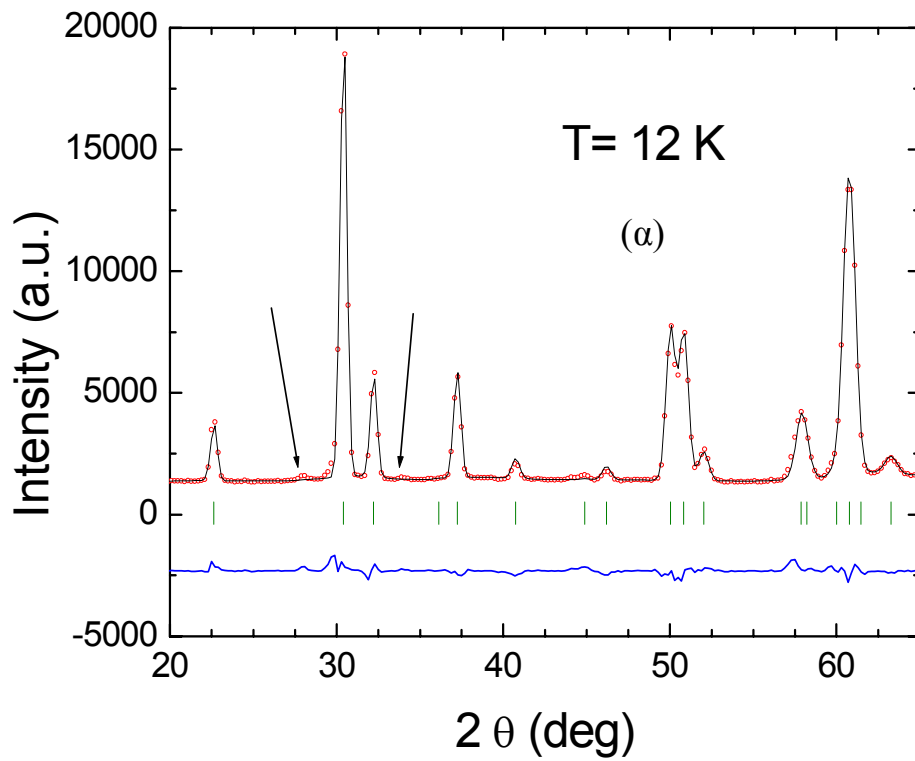
### 7.3 Μετρήσεις περίθλασης Νετρονίων από σκόνη (NPD)

Από την σειρά των ενώσεων με μαγνητικές προσμίξεις επιλέξαμε αυτήν με ποσοστό μαγνητικών προσμίξεων Co,  $x=0.08$ , για να διερευνήσουμε περαιτέρω την μαγνητική τάξη με περίθλαση νετρονίων. Οι μετρήσεις περίθλασης νετρονίων από σκόνη πραγματοποιήθηκαν στα όργανα E2 ( $\lambda=2.398 \text{ \AA}$ ) και E6 ( $\lambda=2.4 \text{ \AA}$ ) στο BENSC/ HMI, Γερμανία. Οι μετρήσεις στο όργανο E2 που αφορούσαν την διερεύνηση της μαγνητικής δομής, έγιναν σε θερμοκρασίες πάνω (12 K) και κάτω (1.58 K) απ' το σημείο μαγνητικής μετάβασης, που υποδηλώνεται από τις μετρήσεις  $\chi$  vs.  $T$ . Στο όργανο E6 έγιναν οι μετρήσεις κοντά στην κρίσιμη περιοχή  $5 \text{ K} < T < 7.15 \text{ K}$ , ανά 12 βήματα των 0.2 K, με σκοπό την καταγραφή της θερμοκρασιακής εξάρτησης της μαγνητικής φάσης.

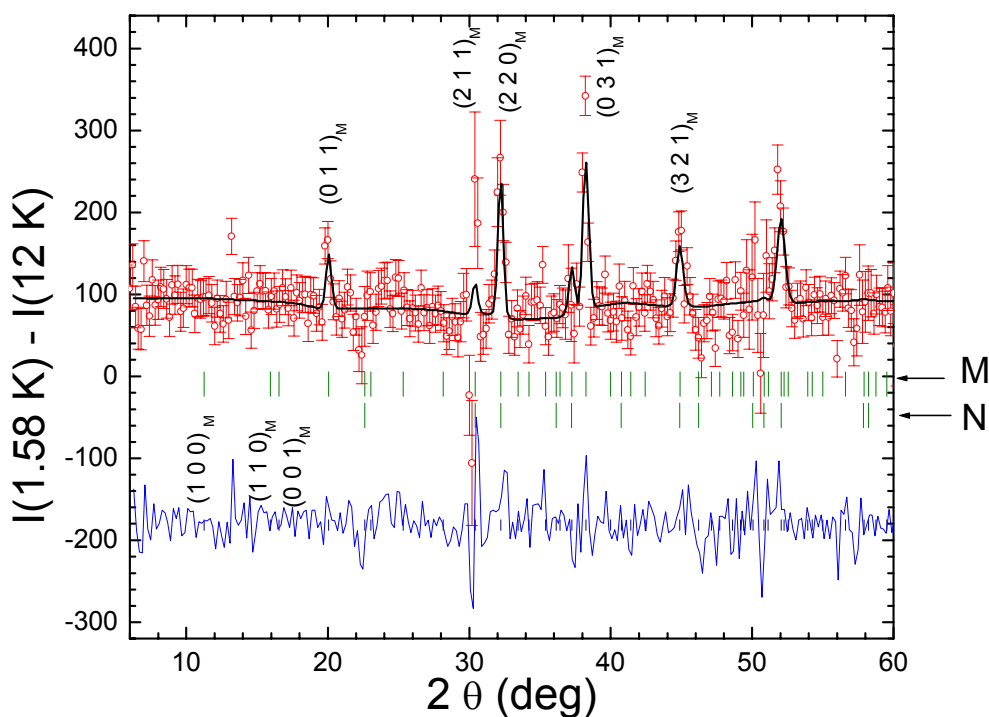
Στο σχ.7-10 (α), (β) παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης νετρονίων στους 12 K και στους 1.58 K, αντίστοιχα. Η ανάλυση *Rietveld* του διαγράμματος στους 12 K έγινε χρησιμοποιώντας μία μόνο φάση, αυτήν της χημικής κυψελίδας, με ένα κρυσταλλογραφικό μοντέλο ανάλογο με αυτό που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 6.2.2. Οι σταθερές πλέγματος που προέκυψαν από την ανάλυση έχουν τις παρακάτω τιμές :  $a=b=12.227(4) \text{ \AA}$  και  $c=8.340(3) \text{ \AA}$  ενώ οι παράγοντες αξιοπιστίας της ανάλυσης είναι :  $R_p=3.3\%$ ,  $R_{wp}=8.4\%$ ,  $R_{exp}=1.4\%$  και  $\chi^2=37.8$ . Στο διάγραμμα περίθλασης νετρονίων στους 1.58 K, παρατηρούμε την εμφάνιση νέων ανακλάσεων σε γωνίες  $2\theta$   $20.05^\circ$  και  $38.24^\circ$ , οι οποίες αποτελούν ισχυρή ένδειξη για μετάβαση της ένωσης σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας.

Και στα δύο διαγράμματα παρατηρείται ένα πολύ μικρό ποσοστό προσμίξεων, το οποίο σημειώνεται στο Σχ. 7-10 με βέλη. Τις προσμίξεις αυτές τις αποφύγαμε αφαιρώντας τα δύο διαγράμματα, απομονώνοντας με τον τρόπο αυτόν τις μαγνητικές ανακλάσεις *Bragg*.

Στο διάγραμμα της διαφοράς (Σχ. 7-11) πράγματι είναι εμφανής τόσο η αύξηση της έντασης των ανακλάσεων *Bragg* που προέρχονται από την πυρηνική δομή όσο και η εμφάνιση ανακλάσεων *Bragg* σε νέες θέσεις όπως οι (031) και (011).



**Σχήμα 7-10** Ανάλυση *Rietveld* των διαγραμμάτων περίθλασης νετρονίων (α) στους 12 K (β) στους 1.58 K για την ένωση  $PbNi_{1.92}Co_{0.08}V_2O_8$ . Σε θερμοκρασία μικρότερη από την θερμοκρασία μετάβασης, η ανάλυση έγινε χρησιμοποιώντας δύο φάσεις, η μία αντιστοιχεί στην μαγνητική φάση (M) και η άλλη στην πυρηνική (N).

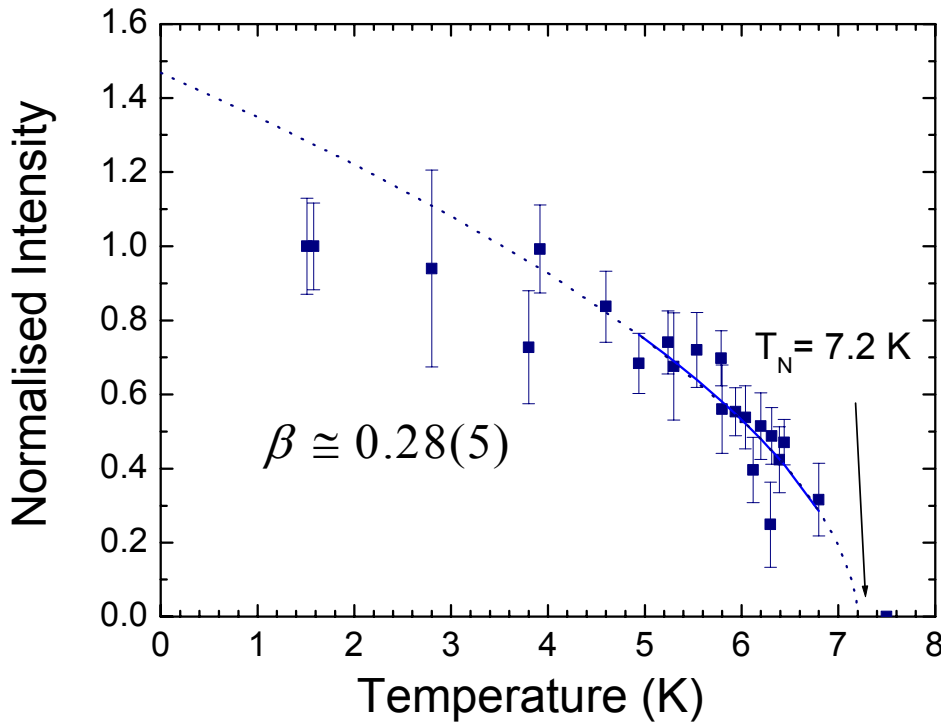


**Σχήμα 7-11** Ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld του μαγνητικού διαγράμματος περίθλασης νετρονίων από σκόνη για το  $PbNi_{1.92}Co_{0.08}V_2O_8$  το οποίο προέκυψε από την διαφορά διαγραμμάτων μετρηθέντων στους 1.58 K και στους 12 K.

Για την ανάλυση *Rietveld* του διαγράμματος της διαφοράς χρησιμοποιήσαμε μία μόνο φάση με σταθερές πλέγματος ίσες με αυτές της χημικής κυψελίδας ( $a = b = 12.230 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.343 \text{ \AA}$ ,  $T = 1.58 \text{ K}$ ) και ομάδα συμμετρίας χώρου P1. Ως αρχικό μοντέλο για την μαγνητική δομή, χρησιμοποιήσαμε το ίδιο με αυτό που είχαμε χρησιμοποιήσει σε προηγούμενη ανάλυση μαγνητικού διαγράμματος, που αφορούσε την περίπτωση της ένωσης με μη-μαγνητικές προσμίξεις (Σχ. 6-12). Το μοντέλο αυτό αποτελείται από 16 άτομα Ni τα οποία διατάσσονται κατά μήκος τεσσάρων ψευδο-μονοδιάστατων σπειροειδών αλυσίδων παράλληλα με τον  $c$ -άξονα. Τα μαγνητικά ιόντα, αλληλεπιδρούν αντισιδηρομαγνητικά με τους πλησιέστερους γείτονες κατά μήκος του  $c$ -άξονα και στο επίπεδο  $ab$ . Οι παράγοντες συμφωνίας που πήραμε, με τη χρήση του παραπάνω μοντέλου, στην ανάλυση του μαγνητικού διαγράμματος της διαφοράς (Σχ. 7-11) ήταν :  $R_{wp} = 88\%$ ,  $R_{exp} = 23.8\%$  και  $\chi^2 = 13.8$ . Από την παραπάνω ανάλυση καταλήξαμε ότι η μέση διατεταγμένη μαγνητική ροπή έχει μέγεθος  $0.97(6)\mu_B/\text{Ni}$ .

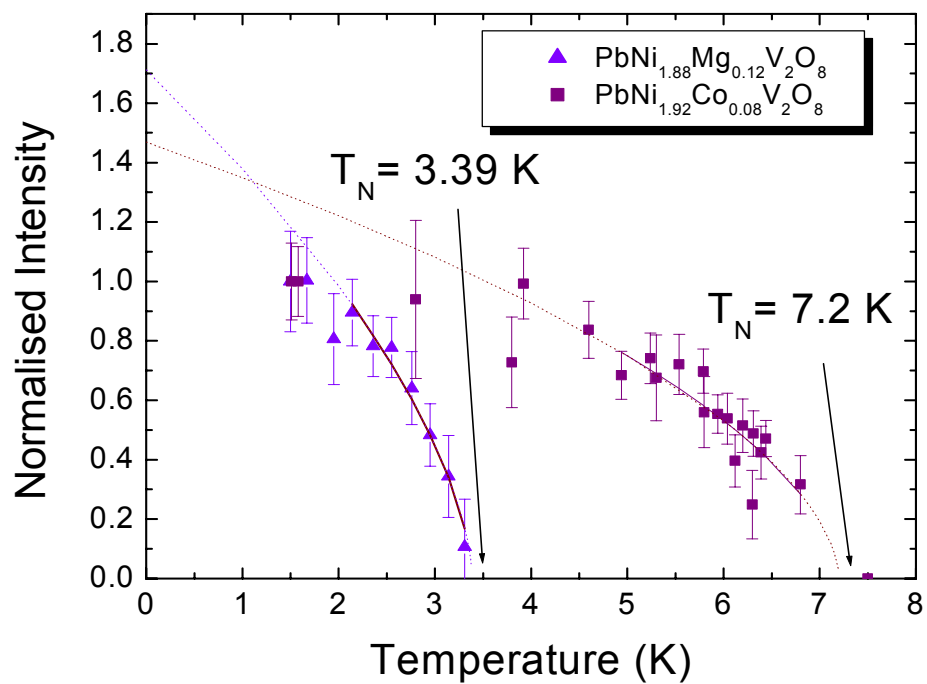
Ισχυρή ένδειξη για την μαγνητική προέλευση των νέων ανακλάσεων προέρχεται από την θερμοκρασιακή μεταβολή της (031) κορυφής (Σχ. 7-12). Η μεταβολή της έντασης της ανάκλασης αυτής, κοντά στο σημείο αλλαγής μαγνητικής φάσης ακολουθεί μία χαρακτηριστική συμπεριφορά αφού είναι ανάλογη του τετραγώνου της μαγνήτισης. Με σκοπό να βρούμε τον κρίσιμο εκθέτη προσαρμόσαμε συνάρτηση της μορφής,  $I = I_0(1 - T/T_N)^{2\beta}$  στην περιοχή  $4.9 \text{ K} \leq T \leq 6.8 \text{ K}$ , με  $T_N$  σταθερό και ίσο με την θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το ‘στενό’ μέγιστο (Σχ. 7-5) στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $T_N = 7.2$

Κ). Ο εκθέτης,  $\beta$ , που προέκυψε από την παραπάνω προσαρμογή  $\beta \approx 0.28(5)$ . Οι κρίσιμοι εκθέτες για τα ήδη γνωστά μαγνητικά μοντέλα, είναι: *Heisenberg*  $\beta = 0.367$ , *3D-Ising*  $\beta = 0.326$ , *X-Y*  $\beta = 0.345$ . Η τιμή που βρέθηκε από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων με την συνάρτηση που υποδείξαμε παραπάνω, είναι πολύ κοντά με τον κρίσιμο εκθέτη του *3D-Ising* μαγνητικού μοντέλου, γεγονός που επαληθεύει την μαγνητική ανισοτροπία που υπάρχει στην μαγνητική δομή του συστήματος.



Σχήμα 7-12 Θερμοκρασιακή μεταβολή της έντασης της αντισιδηρομαγνητικής (031) ανάκλασης Bragg.

Στο Σχ. 7-13 παρουσιάζεται η σύγκριση της θερμοκρασιακής μεταβολής της έντασης της μαγνητικής ανάκλασης (031) του παρόντος συστήματος με αυτήν για το σύστημα με μη-μαγνητικές προσμίξεις Mg, με ποσοστό  $x = 0.12$ . Από τη σύγκριση αυτή, είναι εμφανής η διαφορετική συμπεριφορά των συστημάτων κοντά στο κρίσιμο σημείο *Néel* και η τελείως διαφορετική θερμοκρασία στην οποία εγκαθίσταται μαγνητική τάξη.



Σχήμα 7-13 Σύγκριση της θερμοκρασιακής μεταβολής της (031) ανάκλασης για τα συστήματα με μη-μαγνητικές και μαγνητικές προσμίξεις.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ανακεφαλαιώνοντας, στην εργασία αυτή μελετήσαμε την κρυσταλλική δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες της οιονεί-μονοδιάστατης ένωσης  $PbNi_{1.88}Mg_{0.12}V_2O_8$  με μετρήσεις μαγνητισής και ελαστική σκέδαση νετρονίων. Καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η μη-μαγνητική θεμελιώδης κατάσταση της μητρικής *Haldane-gap* ένωσης  $PbNi_2V_2O_8$  καταστέλλεται με την εισαγωγή μη-μαγνητικών προσμίξεων, και η ένωση επιδεικνύει αντισιδηρομαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας (AF LRO). Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτό, δηλαδή η θερμοκρασία *Néel*, είναι ίση με 3.39 K. Το φαινόμενο αυτό έχει εξηγηθεί με βάση το μοντέλο Valence Bond Solid [8] και η επιβολή μαγνητικής τάξης αποδίδεται στην ενίσχυση των διαλυσιδιακών αλληλεπιδράσεων εξαιτίας της απελευθέρωσης  $S=1/2$  σπιν κοντά στη θέση της μη-μαγνητικής πρόσμιξης. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης και οι ακριβείς θέσεις όλων των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα βρέθηκε, αναλύοντας με τη μέθοδο *Rietveld* σε θερμοκρασία δωματίου, συγχρόνως, διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ και νετρονίων από σκόνη. Επίσης, αναλύοντας με τη μέθοδο *Rietveld* ένα διάγραμμα περίθλασης νετρονίων από σκόνη στους 2 K μπορέσαμε να εξακριβώσουμε ότι η επιβολή μαγνητικής τάξης, δεν συνοδεύεται από κάποιου είδους μετασχηματισμό δομικής φάσης. Συγχρόνως, μπορέσαμε να ανιχνεύσουμε μικρές μεταβολές στους δεσμούς που συμβαίνουν σε θερμοκρασία μικρότερη από την *Néel* θερμοκρασία του συστήματος και να καταλήξουμε σε ένα συμπέρασμα για την επικρατέστερη διαλυσιδιακή αλληλεπίδραση η οποία μπορεί να είναι υπεύθυνη για την επιβολή 3D AF LRO στο σύστημα αυτό. Το συμπέρασμα στο οποίο καταλήξαμε με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης *Rietveld*, είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων Ni που ανήκουν σε γειτονικές αλυσίδες και έχουν z- συνιστώσα το ένα ως προς το άλλο μετατοπισμένη κατά  $c/4$ , ελαττώνεται κατά  $\sim 1.4\%$  και πιθανόν να είναι υπεύθυνη για την μετάβαση του συστήματος σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας. Προσδιορίσαμε επίσης, την μαγνητική δομή της ένωσης αναλύοντας με τη μέθοδο *Rietveld* το μαγνητικό διάγραμμα της διαφοράς, ανάμεσα στα διαγράμματα πάνω και κάτω από την *Néel* θερμοκρασία. Στην μαγνητική δομή που πήραμε όλα τα σπιν είναι αντισιδηρομαγνητικά διατεταγμένα και σχηματίζουν σπειροειδείς αλυσίδες κατά μήκος του c- άξονα. Ο μαγνητικός χαρακτήρας της περισσότερο ισχυρής ανάκλασης Bragg επιβεβαιώθηκε από την θερμοκρασιακή της εξάρτηση. Πολλές μετρήσεις περίθλασης νετρονίων σύντομης διάρκειας, κοντά στο κρίσιμο σημείο αλλαγής μαγνητικής φάσης, μας επέτρεψαν να καταγράψουμε την μεταβολή της (031) μαγνητικής ανάκλασης Bragg, με την θερμοκρασία. Επιπλέον, κατατάξαμε το σύστημα σε ένα από τα ήδη γνωστά μαγνητικά συστήματα προσαρμόζοντας στα δεδομένα καμπύλη της μορφής:  $I = I_0(1 - T/3.39)^{2\beta}$ .

Ο εκθέτης  $\beta$  που προέκυψε από αυτήν την προσαρμογή είναι ίσος με 0.31(3) και είναι σε πολύ καλή συμφωνία με αυτόν που έχει υπολογιστεί θεωρητικά, για ένα 3D *Ising* μοντέλο. Το αποτέλεσμα, είναι σε συμφωνία με την μαγνητική δομή που βρήκαμε, η οποία χαρακτηρίζεται από έντονη μαγνητική ανισοτροπία.

Στο κεφάλαιο 7 μελετήσαμε τις μαγνητικές ιδιότητες του στερεού διαλύματος  $PbNi_{2-x}Co_xV_2O_8$  για  $x= 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 1$  με μετρήσεις . μαγνήτισης και ελαστική σκέδαση νετρονίων. Από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι εμφανές ότι το χάσμα σπιν της μητρικής ένωσης δεν καταστέλλεται. Ωστόσο, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται μία κορυφή η οποία είναι ένδειξη για μετάβαση του συστήματος σε μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας. Η θερμοκρασία *Néel* είναι πολύ μεγαλύτερη συγκρινόμενη με αυτήν για την περίπτωση μη-μαγνητικών προσμίξεων. Για παράδειγμα για ποσοστό  $x= 0.04$  η θερμοκρασία *Néel* για μη-μαγνητικές προσμίξεις είναι 2.57 K ενώ για μαγνητικές προσμίξεις 4.49 K. Και στις δύο περιπτώσεις όμως παρατηρείται μία χαρακτηριστική αύξηση της *Néel* θερμοκρασίας με το ποσοστό των προσμίξεων, η μεγιστοποίηση της και κατόπιν η ελάττωση της για μεγαλύτερα ποσοστά προσμίξεων. Απ' την μορφή των διαγραμμάτων μαγνητικής επιδεκτικότητας υποθέσαμε ότι στην περίπτωση μαγνητικών προσμίξεων υπάρχει συνύπαρξη δύο φάσεων. Η μία έχει χάσμα σπιν στο φάσμα των μαγνητικών διεγέρσεων και η άλλη, επιδεικνύει διεγέρσεις κύματος σπιν όπως οι κλασικοί αντισιδηρομαγνήτες. Στο γνωστό *spin-Peierls* σύστημα  $CuGeO_3$ , η αντικατάσταση των ιόντων  $Cu^{2+}$  είτε με μαγνητικές (π.χ.  $Ni^{2+}$  ( $S= 1$ ),  $Co^{2+}$  ( $S= 3/2$ ),  $Mn$  ( $S= 5/2$ )) είτε με μη-μαγνητικές προσμίξεις (π.χ.  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ( $S= 0$ )), καταστρέφει το χάσμα σπιν και οδηγεί το σύστημα σε αντισιδηρομαγνητική τάξη. Αντίθετα, στην περίπτωση του *Haldane-gap* συστήματος  $PbNi_2V_2O_8$  αυτό όπως είδαμε δεν συμβαίνει. Ο λόγος για την διαφορά αυτή δεν είναι ακόμη εμφανής αλλά αυτή μπορεί να είναι μία σημαντική διαφορά ανάμεσα στα *spin-Peierls* και τα *Haldane* συστήματα. Προκειμένου, να διερευνήσουμε την μαγνητική δομή με ελαστική σκέδαση νετρονίων επιλέξαμε την ένωση με ποσοστό προσμίξεων  $x= 0.08$ . Η ένωση αυτή χαρακτηρίζεται από  $T_{Néel}= 7.2$  K. Παρατηρήσαμε ότι δεν υπήρξε κάποια μεταβολή στην θέση και την ένταση των μαγνητικών ανακλάσεων Bragg. Το μαγνητικό μοντέλο που είχαμε βρει για την περίπτωση των μη-μαγνητικών προσμίξεων, δίνει αρκετά ικανοποιητικούς παράγοντες συμφωνίας κατά την ανάλυση του διαγράμματος της διαφοράς, μέσω της ανάλυσης *Rietveld*. Το μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε, αποτελείται από 16 άτομα Ni τα οποία διατάσσονται κατά μήκος τεσσάρων οιονεί-μονοδιάστατων σπειροειδών αλυσίδων παράλληλα με τον *c*-άξονα. Τα μαγνητικά ιόντα, αλληλεπιδρούν αντισιδηρομαγνητικά με τους κοντινότερους γείτονες κατά μήκος του *c*-άξονα και στο επίπεδο *ab*. Τέλος βρήκαμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής ανάκλασης *Bragg* και μέσω αυτής εκτιμήσαμε τον κρίσιμο εκθέτη για το σύστημα αυτό. Ο εκθέτης είναι μικρότερος σε σχέση με την περίπτωση μη-μαγνητικών προσμίξεων και ίσος με 0.28(5) αλλά και πάλι αρκετά κοντά με αυτόν, για ένα 3D *Ising* σύστημα. Η ένωση αυτή παρόλο που χαρακτηρίζεται από πολύ μικρότερο ποσοστό μαγνητικών προσμίξεων  $x= 0.08$  σε σχέση με το

ποσοστό  $x = 0.12$  μη-μαγνητικών προσμίξεων, που μελετήθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, χαρακτηρίζεται από πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασία *Néel*.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. Datta and B. B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990)
- [2] M. Baibich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988)
- [3] P. W. Anderson, *Phys. Rev. B*, **86**, 694 (1952)
- [4] R. Kubo, *Phys. Rev.*, **87**, 568 (1952)
- [5] M. Huse, I. Terasaki, K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3651 (1993)
- [6] D. J. Buttery *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **88**, 291 (1990)
- [7] Z. Hiroi *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **95**, 230 (1991)
- [8] F. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1153 (1983)
- [9] E. F. Shender and S. Kivelson *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2384 (1991)
- [10] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 799 (1987)
- [11] M. Hagiwara, K. Kasumata, I. Affleck, B. I. Halperin, J. P. Renard, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 318 (1990)
- [12] T. Sakai and M. Takahashi *Phys. Rev. B*, **42**, 4537 (1990)
- [13] Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, P. Boni, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 632 (1999)
- [14] A. Zheludev, T. Masuda, Y. Uchiyama, K. Uchinokura, P. Böni, S. H. Lee, I. Tsukada, *Phys. Rev. B*, **62**, 8921 (2000)
- [15] T. Sakai, M. Takahashi, *Phys. Rev. B*, **42**, 4537 (1990)
- [16] A. K. Cheetham and P. Day, *Solid State Chemistry Techniques*, OXFORD (1995)
- [17] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat *J. Appl. Cryst.* **27**, 892 (1994)
- [18] R. Jeckins & R. L. Snyder 'Introduction to X-ray Powder Diffractometry' Chemical Analysis, v**138**, p. 90, Wiley Interscience (1996)
- [19] A. Albinati, B.T.M. Willis *J. Appl. Cryst.*, **15**, 361 (1982)
- [20] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969)
- [21] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum.* **3**, 223 (1958)
- [22] A.W. Hewat, *Nucl. Instr. and Meth.* **127**, 361 (1975)
- [23] P. Suortti, M. Ahtee, L. Unonius, *J. Appl. Cryst.* **12**, 365, (1979)
- [24] C. G. Windsor, 'Pulsed Neutron Scattering', Taylor and Francis, London (1981)
- [25] B. Buras, *Nucleonica*, **8**, 259 (1963)
- [26] W.I.F. David, D.E. Akporiaye, R.M. Ibberson and C.C. Wilson, Rutherford Appleton Laboratory, *Report RAL-88-103* (1988)
- [27] J.W.Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan and C.Godart *Phys. Rev. B*, **55**, 6584 (1997)

- [28] J.W.Lynn, J.A. Gotaas, R.N. Shelton, H.E. Horng, C.J. Glinka *Phys. Rev. B* **31**, n9, 5756 (1985)
- [29] G.E. Bacon, 'Neutron Diffraction', Clarendon Press, Oxford, 1975
- [30] P.J. Brown, *Physica* **137** B, 31 (1986)
- [31] A.R. Mackintosh, *IOP Series*, No64, Section 4, Paper Presented at Conf. On Neutron and its Applications, Cambridge, 1982.
- [32] G. Shirane, *Acta Cryst.* **12**, 282 (1958)
- [33] P.J. Brown, *Physica* **137**B, 31 (1986)
- [34] E.F. Bertaut, *Acta Cryst.* **A24**, 217 (1968)
- [35] W.M. Reiff, *American laboratory*, February 1994
- [36] N. W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Saunders, (1976)
- [37] V. Gadet, M. Verdagner, V. Briois, A. Gleizes, J.P. Renard, P. Beauvillain, C. Chappert, T. Goto, K. LeDang, P. Veillet, *Phys Rev B*, **44**, 705 (1991)
- [38] D.M. Haldane, *Phys. Lett.* **93A**, 464 (1983), *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983)
- [39] I. Affleck, *Phys. Rev.* **B41**, 6697 (1990)
- [40] J. Darriet, L.P. Regnault *Sol. Stat. Commun.* **86**, 409 (1993)
- [41] Y. Uchiyama, Y.Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A.Zeludev, T. Hayashi, N. Miura, P. Boni, *Phys. Rev. Lett.* **83** , 632 (1999)
- [42] H.A. Bethe, *Z. Phys.*, **71**, 205 (1931)
- [43] H. M. Rietveld., *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969)
- [44] R.A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press (1995)
- [45] P. Thomson, D.E. Cox & J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 79 (1987)
- [46] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 892 (1994)
- [47] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer, P Scardi, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 36 (1999)
- [48] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447 (1988)
- [49] G.M. Sheldrick, T.R. Schneider, *Meth. Enzymol.* **277**, 319 (1997); G.M. Sheldrick, *University of Cottingen*, Germany (1998)
- [50] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, **192**, 55 (1993)
- [51] Mark T. Weller *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, United States (1994)
- [52] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherrer 'Sol-Gel Science', Academic Press, United Kingdom (1990)
- [53] R. Wichmann and Hk. Muller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.* **23**, 1 (1986)
- [54] P.O. Cox 'Transition Metal Oxides' Oxford University Press, United States, p.41 (1995)
- [55] A. Zheludev *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 8921 (2000)
- [56] J.W. Lynn *et al.*, *Phys. Rev. B* , **31**, 5756 (1985)
- [57] C. R. Kmetz *et al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 5576 (2001)

- [58] T. Kennedy, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 5737 (1990)
- [59] Malcolm F. Collins, ‘*Magnetic Critical Scattering*’, Oxford University Press, New York (1989)
- [60] A. West, ‘*Solid State Chemistry and its Applications*’, Wiley, University of Aberdeen (1984)
- [61] Β. Αλεξανδράκης, Master Thesis, ‘*Επιβολή Μαγνητικής Τάξης σε Μονοδιάστατα Συστήματα*’, Πανεπιστήμιο Κρήτης, (2000)
- [62] I. Mastoraki, A. Lappas, R. Schneider and J. Giapintzakis, *Appl. Phys. A*, Manuscripts of the ICNS 2001, to be published
- [63] K. Uchinokura, T. Masuda, Y. Uchiyama, R. Kuroda, *J. Magn. Magn. Materials* **226-230**, 431 (2001)
- [64] K. Uchinokura, Y. Uchiyama, T. Masuda, Y. Sasago, I. Tsukada, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, P. Boni *Phys B*, **284-288** (2000)