



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΑΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Επίδραση του Cr στην τροχιακή και τη μαγνητική τάξη ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$
με $x = 0.00- 0.25$ και $0.00 \leq \delta \leq 0.09$

Διατριβή για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στη
<<Φυσική των Υλικών>>

Σαμαρτζής Αλέξανδρος

A.M.: 201110

Επιβλέπων : Επικ. Καθ. Ε. Συσκάκης

Τριμελής Επιτροπή : Επικ. Καθ. Ε. Συσκάκης

Καθ. Χ. Λόντος

Επικ. Καθ. Σ. Γλένης

ΑΘΗΝΑ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΑΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Επίδραση του Cr στην τροχιακή και τη μαγνητική τάξη ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$
με $x = 0.00- 0.25$ και $0.00 \leq \delta \leq 0.09$

Διατριβή για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στη
<<Φυσική των Υλικών>>

Σαμαρτζής Αλέξανδρος

A.M.: 201110

Επιβλέπων : Επικ. Καθ. Ε. Συσκάκης

Τριμελής Επιτροπή : Επικ. Καθ. Ε. Συσκάκης

Καθ. Χ. Λόντος

Επικ. Καθ. Σ. Γλένης

ΑΘΗΝΑ 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ I : Στοιχεία θεωρίας.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Κρυσταλλική δομή των περοβσκιτών.....	1
1.3 Ιόντα Μετάβασης σε κρυσταλλικό πεδίο.....	3
1.4 Φαινόμενο και μετάβαση Jahn-Teller.....	5
1.5 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες περοβσκιτών του Mn.....	8
1.5.1 Μηχανισμός διπλής ανταλλαγής (Double Exchange-DE).....	8
1.5.2 Μηχανισμός υπερ-ανταλλαγής (Super-exchange-SE).....	10
1.6 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $RMn_{1-x}B_xO_{3+\delta}$.....	12
1.6.1 Επίδραση της περισσειας (ελλείμματος) του O_2 στις ιδιότητες περοβσκιτών του Mn.....	12
1.6.2 Επίδραση της αντικατάστασης του ιόντος στη θέση A, από σπάνια R ή αλκαλική γαία στις ιδιότητες περοβσκιτών του Mn.....	15
1.6.3 Επίδραση της αντικατάστασης του ιόντος στη θέση B στις ιδιότητες περοβσκιτών του Mn.....	15
1.7 Ιδιότητες ενώσεων $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$.....	16
1.8 Αλληλεπίδραση υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη-Βασικές αρχές.....	17
1.8.1 Κατηγορίες απορρόφησης IR.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II: Παρασκευή δειγμάτων-Αρχές πειραματικών μετρήσεων – Πειραματικές συσκευές.....	21
2.1 Σύνθεση των ενώσεων $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ ($x=0.0-0.25$).....	21
2.1.1 Ποσοτικός προσδιορισμός αρχικών συστατικών.....	21
2.1.2 Ανάμιξη και άλεση.....	22
2.1.3 Θερμικές επεξεργασίες.....	22
2.2 Μορφοποίηση, προετοιμασία δειγμάτων για πειραματικές μετρήσεις...23	
2.3 Διαδικασίες πύκνωσης και θερμικές επεξεργασίες.....	24
2.3.1 Θερμική επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αέρα.....	25
2.3.2 Θερμική επεξεργασία σε αναγωγική ατμόσφαιρα N_2 , $Ar-H_2(4\%)+H_2O$, $Ar-H_2(4\%)$	25
2.4 Αρχές πειραματικών μετρήσεων.....	26

2.4.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης.....	26
2.4.2 Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας.....	27
2.4.3 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA).....	29
2.4.4 Μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου (I.R.).....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ III : Πειραματικά Αποτελέσματα.....	33
3.1.1 Πειραματικά αποτελέσματα για δείγματα που θερμανθήκαν σε υψηλή μερική πίεση O₂ (P_{O₂} =210 mbar).....	33
A. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε T=900⁰C για t=100h και t=200h σε στατική ατμόσφαιρα αέρα.....	33
<u>A.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 900⁰C/100h/ αέρα στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	<u>33</u>
<u>A.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 900⁰C/100h/ αέρα στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.....</u>	<u>34</u>
<u>A.3 Σύγκριση μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 900⁰C/αέρα για t=100h και t=200h στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	<u>36</u>
<u>A.4 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 900⁰C/200h/αέρα στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.....</u>	<u>37</u>
<u>A.5 Σύγκριση μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 900⁰C/αέρα για t=100h και t=200h στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.....</u>	<u>37</u>
<u>A.6 Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα 900⁰C/100h/αέρα στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.....</u>	<u>39</u>
<u>A.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων μέτρησης μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα 900⁰C/ αέρα για t=100h και t=200h στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.....</u>	<u>41</u>
B. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε T=1300⁰C για t=10h+30min σε αέρα και απότομη ψύξη (quenching).....	42
<u>B.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1300⁰C/10h+30min/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	<u>42</u>
<u>B.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1300⁰C/ 10h+30min/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.....</u>	<u>45</u>
<u>B.3 Μέτρηση ac-μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα 1300⁰C/ 10h+30min/αέρα/ quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.....</u>	<u>46</u>
<u>B.4 Μέτρηση DTA στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	<u>48</u>
C. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε T=1300⁰C για t=15h σε αέρα και απότομη ψύξη (quenching).....	49

<u>C.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1300°C/10h+5h/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	49
<u>C.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1300°C/10h+5h/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 200-350K.....</u>	51
<u>C.3 Μέτρηση ac-μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα 1300°C/10h+5h/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.....</u>	51
D. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε T=1400⁰C για t=10h και T=1300⁰C για t=90min σε αέρα και απότομη ψύξη (quenching).....	52
<u>D.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1400°C/10h+1300°C/90min/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	52
<u>D.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1400°C/10h+1300°C/90min/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.....</u>	55
3.1.2 Συγκεντρωτικά διαγράμματα αποτελεσμάτων ηλεκτρικών και μαγνητικών μετρήσεων για δείγματα που θερμανθήκαν σε P_{O₂} =210 mbar...57	57
A. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων για δείγματα που θερμάνθηκαν σε P_{O₂} =210mbar.....	57
B. Αποτελέσματα μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα που θερμάνθηκαν σε P_{O₂} =210mbar.....	58
3.1.3 Πίνακες αποτελεσμάτων ηλεκτρικών, μαγνητικών και DTA μετρήσεων για τα δείγματα που πυκνώθηκαν σε συνθήκες αέρα P_{O₂}≈210mbar.....	61
3.2.1 Πειραματικά αποτελέσματα για δείγματα που θερμανθήκαν σε χαμηλές P_{O₂}.....	63
A. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε T=1300⁰C για t=100h σε συνθήκες σταθερής ροής N₂.....	63
<u>A.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/100h/N₂ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	63
<u>A.2 Μέτρηση ac-μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/100h/N₂ στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.....</u>	65
B. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε T=1300⁰C για t=5h υπό συνθήκες Ar-H₂+H₂O.....	65
<u>B.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/ 5h/Ar-4%H₂+H₂O στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	66
<u>B.2 Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4%H₂+H₂O στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.....</u>	67
<u>B.3 Μέτρηση DTA στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	69

<u>B.4 Μέτρησεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/ 5h/Ar-4%H_2+H_2O.....</u>	70
C. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε T=1300°C για t=5h υπό συνθήκες Ar-H_2.....	73
<u>C.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4%H_2 στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.....</u>	73
<u>C.2 Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4%H_2 στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.....</u>	76
<u>C.3 Μέτρηση DTA στην περιοχή θερμοκρασιών T=300-1100K για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4%H_2.....</u>	78
3.2.2 Συγκεντρωτικά διαγράμματα αποτελεσμάτων ηλεκτρικών και μαγνητικών μετρήσεων για δείγματα που θερμανθήκαν σε αναγωγικές συνθήκες.....	79
A. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων για δείγματα που θερμάνθηκαν σε χαμηλές P_{O_2}.....	79
B. Αποτελέσματα μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα που θερμάνθηκαν σε χαμηλές P_{O_2}.....	82
3.2.3 C. Πίνακες παραμέτρων για το πείραμα σε αναγωγικές συνθήκες N_2, $P_{O_2} \approx 10^{-4}$ mbar.....	84
D. Πίνακες παραμέτρων για τα πειράματα σε αναγωγικές συνθήκες, $P_{O_2} \approx 10^{-6}$ mbar και $P_{O_2} \approx 10^{-9}$ mbar.....	84
3.3 Απεικόνιση μικροδομής δειγμάτων με τη βοήθεια Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης-SEM.....	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV : ΣΥΝΟΨΗ.....	89
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	93

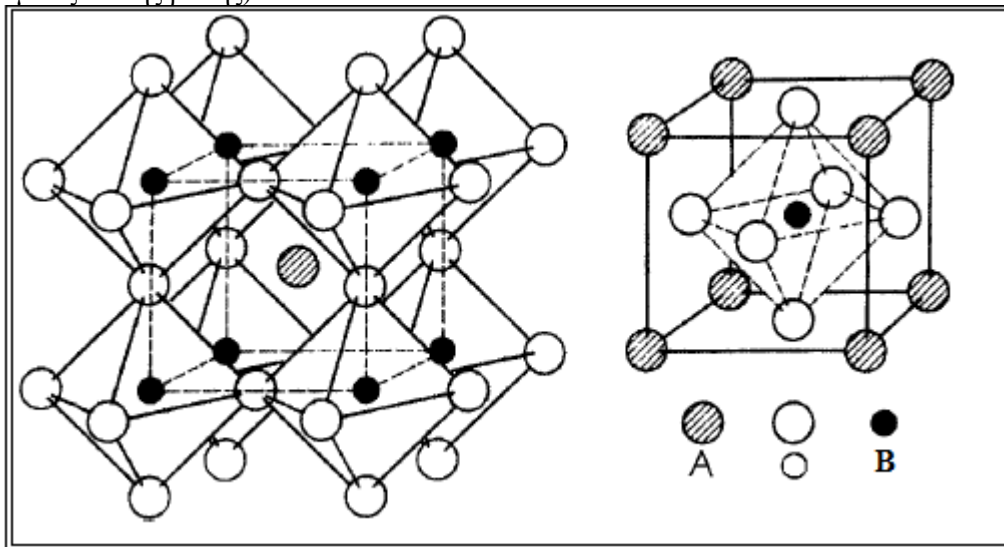
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι : Στοιχεία θεωρίας

1.1 Εισαγωγή

Περοβσκίτης ονομάστηκε αρχικά το ορυκτό οξείδιο με χημικό τύπο CaTiO_3 . Ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Gustav Rose σε δείγματα από τα Ουράλια όρη, ενώ το όνομα του δόθηκε προς τιμή του ορυκτολόγου L.A.Perovski (1792-1856). Έκτοτε περοβσκίτες ονομάζονται οι ενώσεις με χημικό τύπο ABX_3 , όπου A,B κατιόντα και X ανιόντα μεγάλης ακτίνας όπως (O^- , F^- , ...), η κρυσταλλική δομή των οποίων είναι παραπλήσια με αυτή του CaTiO_3 [1]. Πάνω από μισό αιώνα οι ενώσεις περοβσκιτών για διάφορα κατιόντα στις θέσεις A και B έχουν μελετηθεί εκτενώς. Από την ανακάλυψη της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης που παρουσιάζουν οι ενώσεις La-Ba-Mn-O και La-Ca-Mn-O αντίστοιχα [2,3], η μελέτη των περοβσκιτών του μαγγανίου (μαγγανίτες) έχει ανανεώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον για τους περοβσκίτες μαγγανίου. Οι μαγγανίτες εκπροσωπούν ένα από τα ισχυρότερα συσχετισμένα ηλεκτρονιακά συστήματα λόγω της ισχυρής αλληλεξάρτησης των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Η μελέτη των περοβσκιτών του μαγγανίου, οδήγησε στη διατύπωση βασικών θεωριών, όπως η αλληλεπίδραση διπλής ανταλλαγής (που αναλύεται παρακάτω), το πολαρόνιο Jahn-Teller κ.α.

1.2 Κρυσταλλική δομή των περοβσκιτών

Οι ενώσεις που μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$, ανήκουν στην κατηγορία των περοβσκιτών μικτού σθένους. Η δομή τους χαρακτηρίζεται ως μια κλειστή κυβική διάταξη με μεγάλα κατιόντα A (π.χ. La, Ca, Pr, Ce^{3+} ...) στις οκτώ κορυφές του κύβου, ενώ τα κατιόντα B με σχετικά μικρότερη ιοντική ακτίνα (π.χ. $\text{Mn}^{+3,+4}$, Fe^{+3} , Cr^{+3} , ...) καταλαμβάνουν το κέντρο του κύβου. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται η ιδανική κυβική δομή του περοβσκίτη ABO_3 . Σε αυτή τη διάταξη τα ανιόντα του οξυγόνου καταλαμβάνουν τα κέντρα των εδρών. Τα ιόντα του οξυγόνου σχηματίζουν οκτάεδρα (ή δύο τετραγωνικές πυραμίδες κοινής βάσης).



Σχήμα 1.1: Η ιδανική κυβική δομή του περοβσκίτη ABO_3 (δύο διαφορετικές προοπτικές).

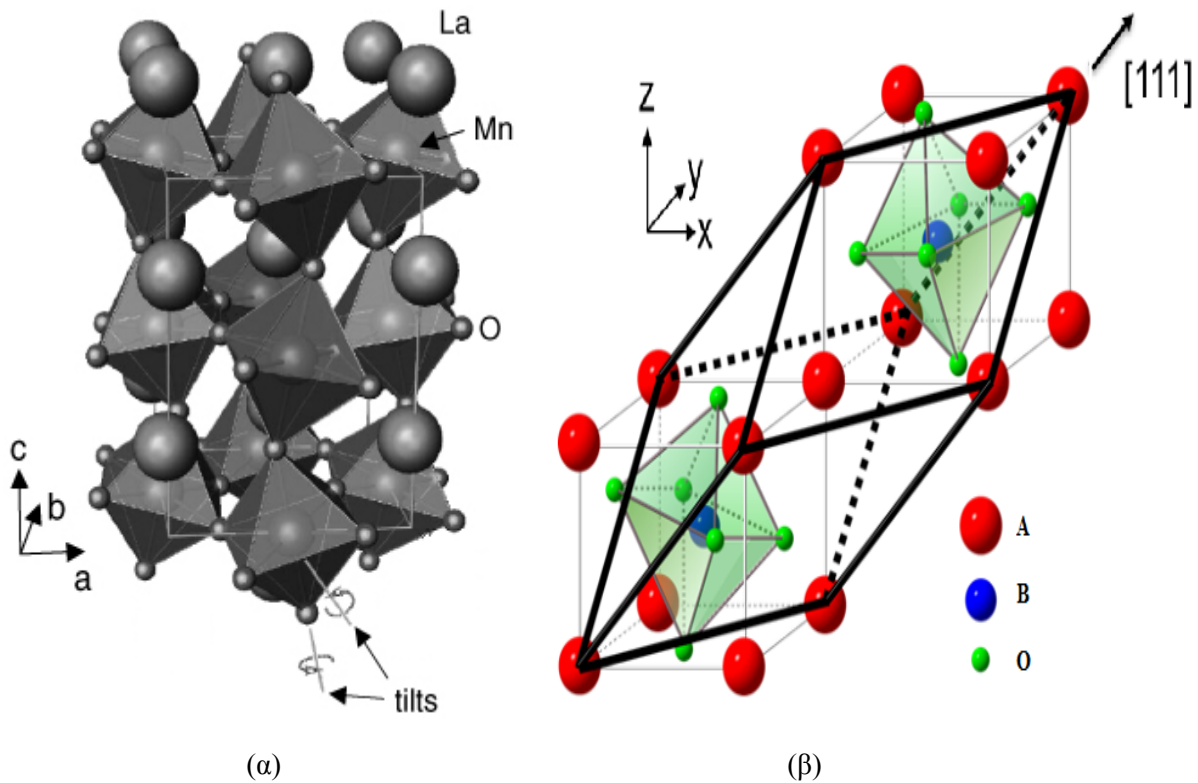
Κριτήριο ευστάθειας της δομής τύπου περοβσκίτη αποτελεί ο παράγοντας ανοχής, t (tolerance factor), που ορίστηκε εμπειρικά από τον Goldschmidt το 1926 ως:

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)} \quad (1.1)$$

όπου r_A και r_B οι ιοντικές ακτίνες των κατιόντων A και B, ενώ r_O η ιοντική ακτίνα του οξυγόνου. Από πειραματικά αποτελέσματα έχει βρεθεί ότι για να είναι η δομή ευσταθής πρέπει ο παράγοντας ανοχής t να βρίσκεται στην περιοχή $0.89 \leq t \leq 1.02$. Η υψηλής συμμετρίας κυβική δομή που αντιστοιχεί σε τιμή του παράγοντα ανοχής $t \approx 1.00$, συναντάται σπάνια και σε υψηλές θερμοκρασίες σε ενώσεις περοβσκίτη (π.χ. η ένωση $BaTiO_3$ σε $T > 400K$). Συνήθως οι περοβσκίτες ευσταθούν σε δομές χαμηλότερης συμμετρίας όπως τετραεδρικής, ρομβοεδρικής, ορθορομβικής ή εξαγωνικής.

Οι δομές χαμηλής συμμετρίας επιλέγονται από την ένωση λόγω ασυμβατότητας των ιοντικών ακτίνων όπως γίνεται άμεσα εμφανές από τη σχέση 1.1. Δεύτερος παράγοντας που συμβάλλει στην εκάστοτε δομή του συστήματος είναι οι παραμορφώσεις που οφείλονται στην ηλεκτρονική δομή των ιόντων του πλέγματος. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο είναι συνήθης ο εντοπισμός δομικών μεταβάσεων σε ένα σύστημα, με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, παράγοντας που συμβάλλει στη μεταβολή του προσανατολισμού των τροχιακών των ιόντων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Στην περίπτωση που η τιμή του παράγοντα ανοχής είναι ελάχιστα μικρότερη από τη μονάδα (για έναν από τους λόγους που αναφέρθηκαν), η συμμετρία του πλέγματος μειώνεται από την κυβική στη ρομβοεδρική (Space Group $R\bar{3}c$), (Σχήμα 1.2.β). Αυτή η παραμόρφωση συνίσταται σε στροφή των οκταέδρων BO_6 γύρω από τον άξονα (111) της κυβικής κυψελίδας, και έχει ως αποτέλεσμα οι πλεγματικές σταθερές της θεμελιώδους κυψελίδας να ικανοποιούν τη σχέση $a=b < c$.



Σχήμα 1.2 : α) Διάταξη ιόντων του περοβσκίτη $LaMnO_{3+0.00}$ με O' -ορθορομβική συμμετρία.

β) Διάταξη ιόντων του περοβσκίτη $LaMnO_{3+0.00}$ με ρομβοεδρική συμμετρία.

Μεγαλύτερη παραμόρφωση προκαλεί συλλογική στροφή των οκταέδρων γύρω από τον άξονα (110) , με αποτέλεσμα η γωνία μεταξύ των αλυσίδων Mn-O-Mn να αποκλίνει από τις 180° . Τότε, ο περοβσκίτης αποκτά O' -ορθορομβική συμμετρία (S.G. $Pbnm$) με πλεγματικές σταθερές που ικανοποιούν τη σχέση $a < c / \sqrt{2} < b$. Για ενώσεις της μορφής $RMnO_{3+\delta}$, με R: La, Pr, Nd,..., για μικρά δ , ο περοβσκίτης κρυσταλλώνεται σε O' -ορθορομβική συμμετρία (Σχήμα 1.2.α) που συνδιαμορφώνεται από την παραμόρφωση του πλέγματος λόγω

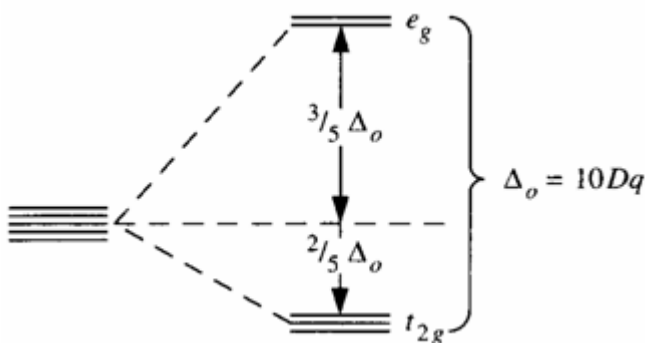
ασυμβατότητας των ιοντικών ακτίνων, και από την παραμόρφωση των οκταέδρων λόγω φαινομένου Jahn-Teller (Ενότητα 1.4). Η Ο'-Ορθορομβική συμμετρία αποτελεί παραλλαγή της Ο-ορθορομβικής (ίδια ομάδα χώρου Pbnm) και παρατηρείται κάτω από μια θερμοκρασία. Οι πλεγματικές σταθερές στην Ο'- ορθορομβική συμμετρία ικανοποιούν τη σχέση $c/\sqrt{2} < a < b$ [4, 5].

Για τον περοβσκίτη $LaMnO_{3+0.00}$ ο παράγοντας ανοχής παίρνει την τιμή $t = 0.955$ σε θερμοκρασία δωματίου (Ο'-ορθορομβική δομή). Σύμφωνα με τον A.G. Bogush [6], σε $T \sim 750K$ κρυσταλλώνεται στην Ο-ορθορομβική συμμετρία με πλεγματικές σταθερές παραπλήσιες (γι' αυτό το λόγο αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ψευδοκυβική), ενώ σε $T \sim 1010K$ παρατηρείται μετάβαση στη ρομβοεδρική συμμετρία.

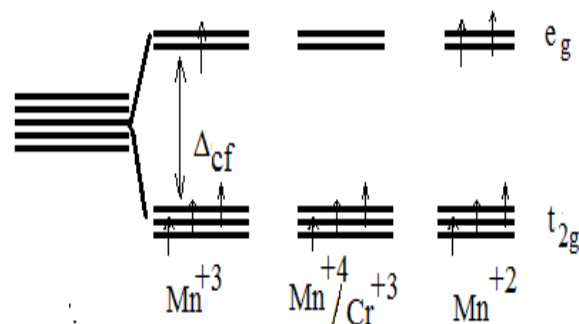
1.3 Ιόντα Μετάβασης σε κρυσταλλικό πεδίο

Η ηλεκτρονιακή δομή των απομονωμένων ατόμων Mn και Cr είναι $[Ar]3d^5s^2$ και $[Ar]3d^5s^1$ αντίστοιχα. Στις ενώσεις $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ τα ιόντα Mn εμφανίζονται με σθένη +3 ($t_{2g}^3 e_g^1$), +4 ($t_{2g}^3 e_g^0$) και σύμφωνα με τους Zhou και Goodenough ενδεχομένως και με +2 ($t_{2g}^3 e_g^2$) [7], ενώ αντίστοιχα τα ιόντα Cr συναντώνται ως επί το πλείστον με σθένος +3 ($t_{2g}^3 e_g^0$) [8, 51]. Σε κάθε περίπτωση χαρακτηρίζονται από τιμή γωνιακής στροφορμής $l=2$ και με βάση τους θεμελιώδεις κανόνες της κβαντομηχανικής με τροχιακό εκφυλισμό $2l+1=5$. Επομένως υπάρχουν 5 εκφυλισμένες ενεργειακές καταστάσεις που αντιστοιχούν στα ατομικά τροχιακά $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$. Όσον αφορά τα ιόντα O^{2-} και La^{3+} , μέσα στο πλέγμα της ένωσης συμπληρώνουν την εξωτερική τους στιβάδα με αποτέλεσμα να είναι μη μαγνητικά. Συγκεκριμένα η ηλεκτρονιακή διάταξη του O^{2-} είναι $2p^6$ με τροχιακά p_x, p_y, p_z που είναι προσανατολισμένα στις κατευθύνσεις x, y, z αντίστοιχα.

Κάθε στοιχείο ευρισκόμενο απομονωμένο διατηρεί τη σφαιρική του συμμετρία. Όταν τοποθετείται μέσα σε ένα στερεό η σφαιρική συμμετρία μειώνεται στο βαθμό που του επιβάλλει το κρυσταλλικό του περιβάλλον. Συγκεκριμένα, τα ιόντα στοιχείων μετάβασης στο κρυσταλλικό περιβάλλον ενός περοβσκίτη, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία (τουλάχιστο στην περίπτωση μη ελλείμματος οξυγόνου), καταλαμβάνουν το κέντρο κρυσταλλικού πεδίου οκταεδρικής συμμετρίας που δομείται από τα ιόντα O^{2-} (ligands ή υποκαταστάτες). Το οκταεδρικό περιβάλλον επιβάλλει τη μερική άρση του 5-πλού εκφυλισμού με διαχωρισμό των ενεργειακών καταστάσεων στις t_{2g} και e_g (Σχήμα 1.3). Η ενεργειακή διαφορά των καταστάσεων αυτών αναφέρεται ως Δ_{cf} , και υπολογίζεται ότι είναι της τάξης των 1-2 eV [9]. Όπως διακρίνεται στο σχήμα 1.3, ο διαχωρισμός των ενεργειακών καταστάσεων είναι κεντροβαρής με τα t_{2g} τροχιακά (3-πλά εκφυλισμένη στάθμη), να μειώνουν την ενέργεια τους κατά $2/5 \Delta_{cf}$ και τα e_g τροχιακά (2-πλά εκφυλισμένη στάθμη) να αυξάνουν την ενέργεια τους κατά $3/5 \Delta_{cf}$.



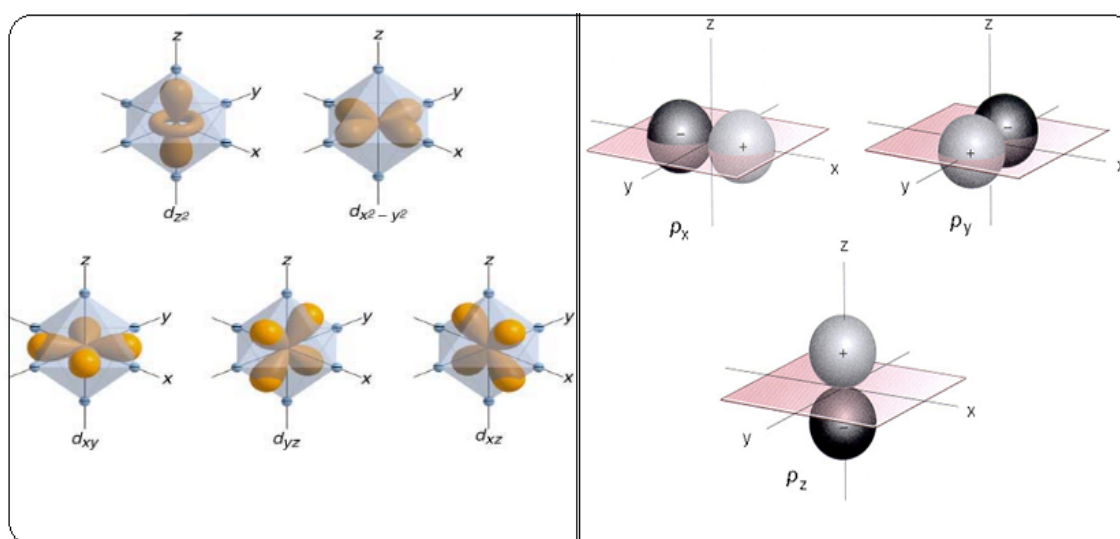
Σχήμα 1.3: Διαχωρισμός του 5-πλά εκφυλισμένου d-τροχιακού ενός απομονωμένου ιόντος, όταν εισάγεται σε οκταεδρικό περιβάλλον.



Σχήμα 1.4: Κατανομή ηλεκτρονίων σθένους των ιόντων $Mn^{+3}, Mn^{+4}, Mn^{+2}$ και Cr^{+3} στα t_{2g} και e_g τροχιακά.

Το σχήμα 1.4 είναι σχηματική παράσταση των ενεργειακών σταθμών των ιόντων Mn^{+3} , Mn^{+4} , Mn^{+2} , Cr^{+3} σε high spin διάταξη.

Η βασική θεωρία που εξηγεί την άρση του εκφυλισμού των ενεργειακών καταστάσεων που αναφέρθηκε είναι η θεωρία κρυσταλλικού πεδίου, ή ηλεκτροστατική θεωρία [10, 11]. Σύμφωνα με τη θεωρία, οι υποκαταστάτες (O^{2-}) λαμβάνονται ως σημειακά φορτία και αλληλεπιδρούν με το κεντρικό ιόν (Mn^{+v} , Cr^{+3}). Η αλληλεπίδραση αυτή θεωρείται καθαρά ηλεκτροστατικής φύσεως, είναι απωστική και η ισχύς της καθορίζεται από το σχετικό προσανατολισμό των d τροχιακών ως προς τα τροχιακά των υποκαταστατών. Τέλος λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πλησιέστερων γειτόνων και επομένως η επίδραση των ιόντων La θεωρείται αμελητέα. Στο σχήμα 1.5 παρίσταται απλοποιημένη η γεωμετρική εικόνα των λοβών των τροχιακών της d στιβάδας των ιόντων Mn (αριστερά) και των ιόντων O (δεξιά).



Σχήμα 1.5: Αριστερά φαίνονται τα d-τροχιακά σε οκταεδρικό πεδίο. Στις κορυφές των οκταέδρων εντοπίζονται τα ιόντα O^{2-} τα τροχιακά p των οποίων φαίνονται στη δεξιά πλευρά του σχήματος.

Για την κατανόηση του διαχωρισμού των ενεργειακών καταστάσεων είναι θεμιτό να σκεφτεί κανείς την εξής εικόνα. Τα ηλεκτρόνια της d-στιβάδας του μεταλλικού ιόντος θα πρέπει να τοποθετηθούν στα γεωμετρικά καθορισμένα από την κβαντομηχανική τροχιακά που παρουσιάζονται στο σχήμα 1.5 (αριστερά). Τα κατειλημμένα τροχιακά των υποκαταστατών (p_x , p_y , p_z) κατευθύνονται αξονικά (σχήμα 1.5 δεξιά), με αποτέλεσμα τα τροχιακά d που αλληλεπικαλύπτονται ισχυρότερα να είναι αυτά με κατεύθυνση προς τους καρτεσιανούς άξονες ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) και όχι τα τροχιακά με κατεύθυνση ενδιάμεσα σε αυτούς (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Ως εκ τούτου, το οκταεδρικό πεδίο στο οποίο τοποθετούνται τα ιόντα μετάβασης προκαλεί την άρση των 5-πλα εκφυλισμένων ενεργειακών καταστάσεων, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3.

Με το σχηματισμό των t_{2g} και e_g τροχιακών αμέσως εγείρεται το ερώτημα, πως θα τοποθετηθούν τα e^- στις ενεργειακές καταστάσεις. Όταν το κεντρικό κατιόν περιλαμβάνει από 1-3 e^- τότε τοποθετούνται παράλληλα στα t_{2g} τροχιακά, σύμφωνα με τον κανόνα Hund. Για περισσότερα e^- υπάρχουν δύο κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην τελική ηλεκτρονιακή δόμηση. Αφενός λοιπόν το πεδίο των υποκαταστατών ωθεί τα e^- όσο πιο κοντά γίνεται μεταξύ τους (και κατ' επέκταση πιο μακριά από τους υποκαταστάτες), ενώ οι ισχυρές δυνάμεις Coulomb τα απωθούν. Έτσι η ενέργεια που εξοικονομείται από το σύστημα με τον ένα τρόπο, αυξάνεται από τις απωστικές δυνάμεις, παράγοντας που υποβοηθάται και από την ενεργειακή συνεισφορά της καθαρά κβαντομηχανικής προέλευσης ενέργειας ανταλλαγής,

λόγω ζευγών spin [12]. Επί παραδείγματι, το ιόν Mn^{3+} που έχει 4 e^- στην εξωτερική του στιβάδα έχει δύο τρόπους διευθέτησης των e^- του στα t_{2g} και e_g τροχιακά:

i) $t_{2g}^3 e_g^1$, που ονομάζεται κατάσταση υψηλού spin, και το τέταρτο e^- τοποθετείται στο e_g τροχιακό, κοστίζοντας στο σύστημα ενέργεια Δ_{cf} .

ii) $t_{2g}^4 e_g^0$, που ονομάζεται κατάσταση χαμηλού spin, και το τέταρτο e^- συζεύγνυται αντιπαράλληλα με ένα ηλεκτρόνιο στο t_{2g} τροχιακό, κοστίζοντας στο σύστημα ενέργεια J_H .

Η ευστάθεια της μιας κατάστασης έναντι της άλλης εξαρτάται από το πρόσημο της διαφοράς των δυο αυτών ενεργειών. Η τιμή της ενέργειας Δ_{cf} εξαρτάται σε πρώτο βαθμό από τη φύση των υποκαταστατών αλλά και από το φορτίο των ιόντων. Το O^{2-} είναι υποκαταστάτης ασθενούς πεδίου, συνεπώς η ενέργεια που θα προστεθεί στη συνολική ενέργεια του συστήματος στην περίπτωση (i) είναι μικρότερη από αυτή που θα προστίθετο στο σύστημα στην περίπτωση (ii) λόγω ενέργειας Coulomb και ενέργειας σύζευξης. Συνεπώς η ευσταθής κατάσταση κατανομής των e^- στη d-στιβάδα στην περίπτωση των ιόντων Mn^{+3} αλλά και Mn^{+2} είναι αυτή που φαίνεται στο σχήμα 1.4 [13], γεγονός που συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα [14].

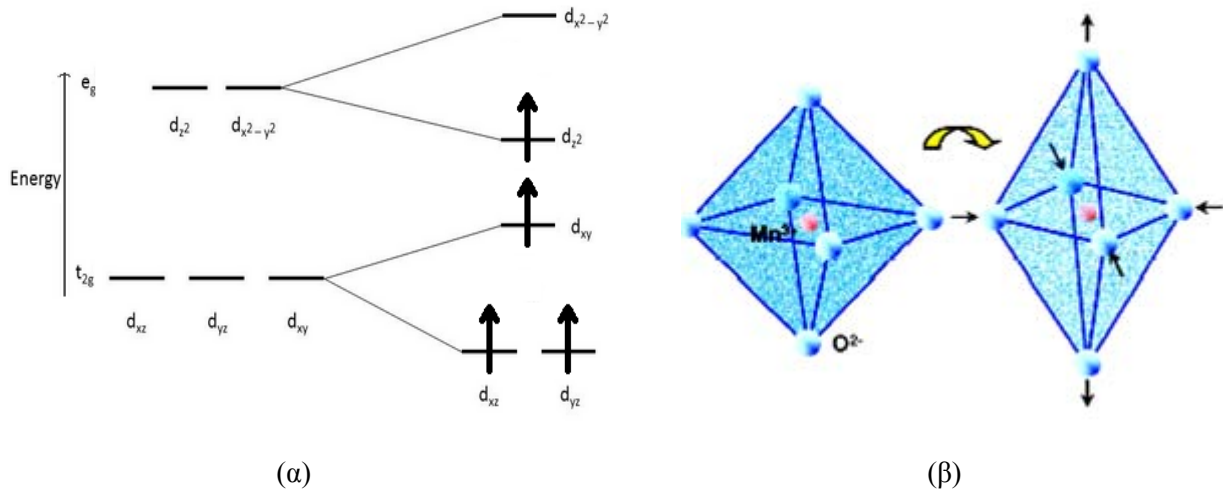
Παρά την επιβεβαίωση από μαγνητικές μετρήσεις, πειραματικά αποτελέσματα (π.χ. μηχανισμός υπερανταλλαγής) αναδεικνύουν έλλειψη στο υπόβαθρο της θεωρίας κρυσταλλικού πεδίου όσον αφορά τη θεώρηση της καθαρά ηλεκτροστατικής φύσεως που αποδίδεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη. Μια πληρέστερη θεωρία είναι αυτή του πεδίου των υποκαταστατών (ligand field theory), στην οποία οι δεσμοί στα οκτάεδρα MnO_6 και CrO_6 δεν είναι καθαρά ιοντικοί αλλά έχουν μικρότερα ή μεγαλύτερα ποσοστά ομοιοπολικού χαρακτήρα. Στην ουσία, στη θεωρία αυτή τα 3d-4p-4s-τροχιακά του μεταλλικού ιόντος υβριδοποιούνται με τα p-τροχιακά των υποκαταστατών. Στα νέα μοριακά τροχιακά που "σχηματίζονται" (στην ουσία νέες ενεργειακές καταστάσεις) τοποθετούνται τα e^- του μετάλλου και των υποκαταστατών. Το νέο θεωρητικό μοντέλο καταλήγει στην ίδιου τύπου άρση εκφυλισμού των ενεργειακών καταστάσεων. Όπως και στη Θεωρία Κρυσταλλικού Πεδίου (CFT) το t_{2g} επίπεδο αποτελείται από καθαρά 3d-τροχιακά, όμως τώρα τα e_g ηλεκτρόνια έχουν συγκεκριμένη πιθανότητα να ανήκουν στο άτομο του υποκαταστάτη (ομοιοπολικός δεσμός).

1.4 Φαινόμενο και μετάβαση Jahn-Teller

Το 1936 οι H. A. Jahn και E. Teller δημοσίευσαν μια εργασία πάνω στα πολυατομικά μόρια και κατέληξαν στο θεώρημα J-T που συνοψίζεται ως εξής «Για ένα πολυατομικό μόριο, ευστάθεια και τροχιακός εκφυλισμός δεν είναι πιθανό να συμβαίνουν ταυτόχρονα εκτός αν (το μόριο) είναι γραμμικό» [15]. Από τη θεωρία εξαιρείται ο εκφυλισμός Kramers [16] του οποίου η άρση δεν επιτρέπεται (εκφυλισμός των spin πάνω και spin κάτω καταστάσεων). Με σκοπό λοιπόν την ευστάθεια (ελαχιστοποίηση της ενέργειας), αίρεται ο τροχιακός εκφυλισμός, με αποτέλεσμα την γεωμετρική παραμόρφωση του μορίου και τη μείωση της συμμετρίας του. Σύμφωνα με το φαινόμενο J-T τα οκτάεδρα των περοβσκιτών με κεντρικό ιόν ηλεκτρονιακής διάταξης (σε κατάσταση υψηλού spin) d^1 , d^2 , d^4 , d^7 (l.s.) και d^9 (l.s.) θα υποστούν παραμόρφωση [1]. Γενικά το φαινόμενο, είναι ισχυρότερο όταν τα e_g τροχιακά είναι κατειλημμένα, συνεπώς για ιόντα με 1-2 ηλεκτρόνια στην d-στιβάδα το φαινόμενο είναι πολύ ασθενές.

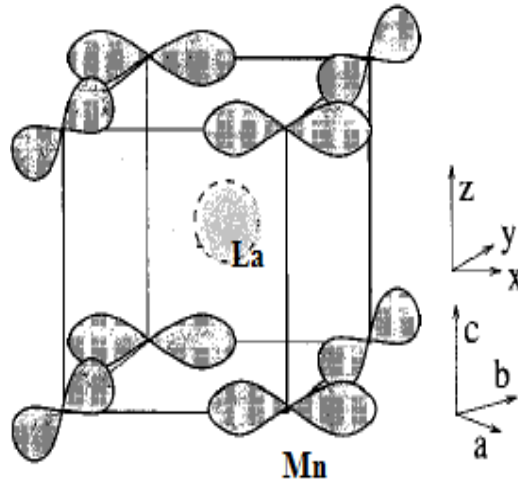
Το Mn^{3+} (d^4) περιέχει 4 e^- , από τα οποία, 3 θα τοποθετηθούν στις t_{2g} καταστάσεις παράλληλα, ενώ το τέταρτο (σε κατάσταση h.s.) μπορεί να καταλάβει είτε το ένα είτε το άλλο e_g τροχιακό. Έτσι το σύστημα είναι ασταθές αφού σύμφωνα με το θεώρημα J-T μέσω κατάλληλης παραμόρφωσης του οκταέδρου μπορεί να μειώσει την ενέργεια του. Η μείωση της ενέργειας, λόγω της άρσης του εκφυλισμού, αντισταθμίζεται από την αύξηση της ελαστικής ενέργειας [17], μέχρι το σύστημα να καταλήξει στο σημείο ισορροπίας με μόνιμη παραμόρφωση. Στις ενώσεις $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$, μόνο τα οκτάεδρα MnO_6 μπορούν να παραμορφωθούν αφού το Mn^{3+} είναι ιόν Jahn-Teller. Έτσι αναιρώντας την οκταεδρική τους

συμμετρία υπόκεινται σε τετραγωνική παραμόρφωση. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6, η παραμόρφωση συνεπάγεται επιμήκυνση των δεσμών κατά μήκος του άξονα z, και ταυτόχρονη συμπίεση κατά μήκος των x και y κατευθύνσεων. Η επιμήκυνση κατά μήκος του άξονα-z ελαττώνει την απωστική αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων στα 2p τροχιακά των O^{2-} και στο $3d_{z^2}$ τροχιακό του Mn^{3+} , ελαττώνοντας έτσι την ενέργεια της $3d_{z^2}$ κατάστασης. Αντίθετα, η συμπίεση του οκταέδρου κατά μήκος των x και y κατευθύνσεων προκαλεί αύξηση της απωστικής αλληλεπίδρασης Coulomb για το ηλεκτρόνιο της $3d_{x^2-y^2}$ στάθμης, αυξάνοντας έτσι την ενέργειά της. Ως αποτέλεσμα, η $3d_{z^2}$ κατάσταση θα έχει χαμηλότερη ενέργεια από την $3d_{x^2-y^2}$.



Σχήμα 1.6: α) Άρση του ενεργειακού εκφυλισμού των t_{2g} και e_g τροχιακών του ιόντος Mn^{3+} λόγω φαινομένου Jahn-Teller, β) Τετραγωνική παραμόρφωση του οκταέδρου λόγω φαινομένου Jahn-Teller.

Η τετραγωνική παραμόρφωση που υφίστανται τα οκτάεδρα με κεντρικό κατιόν το τρισθενές Mn^{3+} , έχει τοπικό χαρακτήρα. Στον μητρικό περοβσκίτη, $LaMnO_3$, στα κέντρα των οκταέδρων υπάρχουν κατιόντα Mn^{3+} σε ποσοστό 100%. Κάτω από μια θερμοκρασία τα παραμορφωμένα οκτάεδρα προσανατολίζονται κατάλληλα με σκοπό τη συνοχή του πλέγματος (συλλογικό φαινόμενο Jahn-Teller), με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση της συμμετρίας του πλέγματος (Ο'-ορθορομβική). Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται από διάταξη των κατειλημμένων e_g τροχιακών (κατάσταση τάξης), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7. Για την ένωση $LaMnO_3$ η συλλογική τάξη των παραμορφωμένων οκταέδρων έχει παρατηρηθεί για θερμοκρασίες $T < T_{J-T} = 750K$. Στη θερμοκρασία T_{J-T} , που καλείται θερμοκρασία Jahn-Teller, ο συλλογικός χωρικός προσανατολισμός των οκταέδρων καταστρέφεται, παρόλο που τα οκτάεδρα παραμένουν παραμορφωμένα λόγω φαινομένου J-T [19, 20]. Στη θερμοκρασία αυτή παρατηρείται μετάβαση από μιας μεγάλης εμβέλειας, στατική κατάσταση τάξης των e_g τροχιακών, σε μια δυναμική κατάσταση όπου τα οκτάεδρα περιστρέφονται συλλογικά και τα τροχιακά παρουσιάζουν χωρικές διακυμάνσεις, δηλαδή τα e_g ηλεκτρόνια είναι απεντοπισμένα (κατάσταση τροχιακής αταξίας)[18]. Η μετάβαση Jahn – Teller, η οποία εκδηλώνεται ως απότομη μείωση της $\rho(T)$, συνοδεύεται από μεταβολή της συμμετρίας του πλέγματος από την Ο' στην Ο-ορθορομβική.



Σχήμα 1.7: Κατάσταση τροχιακής τάξης των e_g τροχιακών για τον περοβσκίτη LaMnO_3 σε θερμοκρασία $T < T_{J-T}$.

Για ποσοστά Mn^{3+} μικρότερα από 100%, δηλαδή όταν περιέχονται ιόντα Mn^{3+} και σε χαμηλό ποσοστό ιόντα Mn^{4+} τυχαία κατανομημένα στο πλέγμα, η συμμετρία του πλέγματος παραμένει Ο'-ορθορομβική. Η θερμοκρασία μετάβασης από την Ο'-Ορθορομβική στην ψευδοκυβική συμμετρία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές (διάγραμμα 1.10), αφενός εξαιτίας της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του Mn^{4+} (σε σύγκριση με την ακτίνα του Mn^{3+}) και αφετέρου εξαιτίας της απουσίας της παραμόρφωσης του οκταέδρου με κέντρο το Mn^{4+} το οποίο δεν είναι ιόν Jahn-Teller. Αποτέλεσμα είναι η μέση παραμόρφωση του πλέγματος λόγω φαινομένου Jahn-Teller σε δεδομένη θερμοκρασία να μειώνεται. Έτσι για ποσοστό ~15% Mn^{4+} η συμμετρία της ένωσης σε θερμοκρασία δωματίου είναι η Ο-ορθορομβική (ψευδοκυβική) [6].

Σύμφωνα με αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών για τη στοιχειομετρική ένωση LaMnO_3 μπορούν να διατυπωθούν τα εξής[9]:

- i) Η μετάβαση Jahn-Teller είναι από θερμοδυναμικής απόψεως 1^{st} τάξης και παρουσιάζει θερμική υστέρηση [21, 22, 18]. Η εκλυόμενη λανθάνουσα θερμότητα κατά τη μετάβαση έχει μετρηθεί σε $L=13.1 \text{ J/g}$ [23].
- ii) Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή κάτω από την T_{J-T} , και σε θερμοκρασία $T_{J-T}=750\text{K}$, ο όγκος της μειώνεται με ασυνεγή τρόπο (volume collapse). Η συνολική μείωση είναι 0,36% [24].
- iii) Υπό την επίδραση υδροστατικής πίεσης η συλλογική παραμόρφωση Jahn-Teller εξασθενεί, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι η παραμόρφωση των οκταέδρων για πιέσεις υψηλότερες ~18GPa σε θερμοκρασία δωματίου παύει να υφίσταται [25], δηλαδή το φαινόμενο Jahn-Teller έχει αναιρεθεί πλήρως.
- iv) Η θερμοκρασία T_{J-T} για ενώσεις $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της περισσειας του O_2 , 'δ', που ισοδυναμεί με αύξηση του ποσοστού των Mn^{4+} (=2δ).
- v) Σε ενώσεις της μορφής RMnO_3 , όπου R: Na, Pr, Gd, Eu, η μετάβαση J-T μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς η ιοντική ακτίνα της σπάνιας γαίας μειώνεται.

1.5 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες περοβσκιτών του Mn

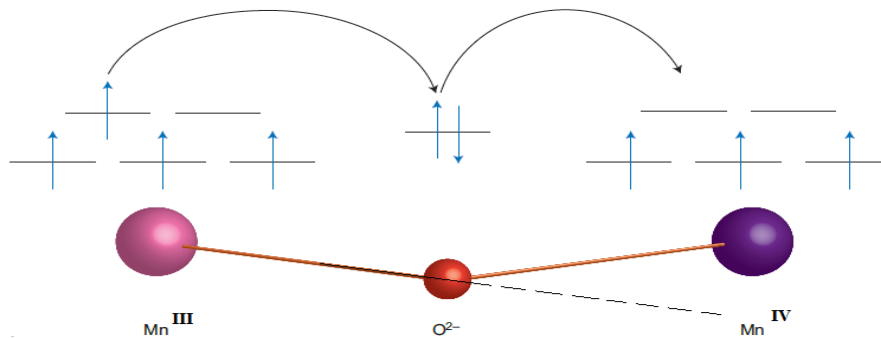
1.5.1 Μηχανισμός διπλής ανταλλαγής (Double Exchange-DE)

Η ένωση LaMnO_3 παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε O_2 (αύξηση του δ), ή ισοδύναμα μετατροπή ποσοστού ιόντων Mn^{3+} σε Mn^{4+} , παρατηρείται μείωση της ειδικής αντίστασης. Επομένως η αλληλεπίδραση μεταξύ Mn^{3+} - Mn^{4+} , μέσω του ενδιάμεσου O^{2-} (έμμεση αλληλεπίδραση) συσχετίζεται με την αύξηση της αγωγιμότητας.

Το 1951 προτάθηκε από τον C. Zener [26] ο **μηχανισμός διπλής ανταλλαγής-DE**. Ο μηχανισμός DE, ερμηνεύει ικανοποιητικά την ηλεκτρική συμπεριφορά των περοβσκιτών του Mn. Βασίζεται στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα στα ιόντα Mn^{3+} και Mn^{4+} , μέσω του ενδιάμεσου οξυγόνου. Ένα ηλεκτρόνιο από το e_g τροχιακό του Mn^{3+} μεταπηδά (hopping) στο $2p_\sigma$ τροχιακό του γειτνιάζοντος O^{2-} , (σχήμα 1.8) ενώ ταυτόχρονα το e^- που 'προσέφερε τη θέση του', μεταπηδά στο άδειο e_g τροχιακό του επόμενου στην αλυσίδα ιόντος, Mn^{4+} (σημειώνεται ότι στη βιβλιογραφία το τετρασθενές ιόν αναφέρεται και ως οπή κατά αναλογία με τη θεωρία των ημιαγωγών, αφού λειτουργεί ως κενή θέση για ένα e^-).

Η διαδικασία αυτή απαιτεί τα spin των ηλεκτρονίων που μετατοπίζονται να είναι παράλληλα, και ο προσανατολισμός τους να παραμένει ίδιος καθ' όλη τη διάρκεια, γεγονός που διασφαλίζει η απαγορευτική αρχή Pauli. Επιπλέον, το spin του e_g ηλεκτρονίου του Mn^{3+} είναι παράλληλο με το spin των ηλεκτρονίων των t_{2g} τροχιακών (σύζευξη Hund). Κατά συνέπεια, η μεταφορά φορτίου με το μηχανισμό DE πραγματοποιείται μόνο όταν τα spin των t_{2g} τροχιακών των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} είναι παράλληλα.

Στην πραγματικότητα βέβαια ο μηχανισμός DE πραγματοποιείται και σε μη παράλληλα spin των t_{2g} τροχιακών. Οι Anderson-Hasegawa [28] και De Gennes [29], γενίκευσαν το μηχανισμό Zener, για την περίπτωση που τα spin των εντοπισμένων t_{2g}



Σχήμα 1.8: Σχηματική παράσταση της μεταπήδησης των ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} , με ενδιάμεσο το O^{2-} σύμφωνα με το μηχανισμό DE. Κάτω η τυπική αλυσίδα Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} , όταν αποκλίνει από την ευθεία.

ηλεκτρονίων δεν είναι παράλληλα, αλλά σχηματίζουν γωνία θ_{ij} . Το μοντέλο στηρίζεται σε μια σειρά απλοποιήσεις, μια εκ των οποίων είναι η θεώρηση των ιοντικών ιδιοστροφορμών ως κλασσικά ανύσματα. Σύμφωνα λοιπόν με το μοντέλο αυτό, στο όριο της ισχυρής σύζευξης Hund, ορίζεται ένα ολοκλήρωμα μεταφοράς

$$t_{ij} = b_{ij} \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \quad (1.2)$$

όπου b_{ij} είναι το κανονικοποιημένο ολοκλήρωμα μεταφοράς το οποίο εξαρτάται από τη χωρική κυματοσυνάρτηση του μετακινούμενου ηλεκτρονίου. Το ολοκλήρωμα μεταφοράς

δίνει την πιθανότητα μεταπήδησης του e_g ηλεκτρονίου από το ένα ιόν Mn στο γειτονικό του. Φαίνεται λοιπόν από τη σχέση 1.2 πως για παράλληλα spin ($\theta_{ij}=0$) το ολοκλήρωμα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του (ελάχιστη ενέργεια συστήματος). Αν τα spin των γειτονικών ιόντων Mn αποκλίνουν από την παράλληλη διάταξη, η μεταπήδηση των e^- δυσχεραίνεται και επομένως η ευκινησία μειώνεται. Μείωση της ευκινησίας παρατηρείται και όταν ο δεσμός Mn-O-Mn αποκλίνει από την ευθεία (Σχήμα 1.8). Στην περίπτωση μαγνανιτών που σε $T < T_C$ (θερμοκρασία Curie) αποκτούν FM μαγνητική τάξη, η αγωγιμότητα διευκολύνεται μέσω του μηχανισμού DE. Φαίνεται λοιπόν η ισχυρή συσχέτιση μεταξύ ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων αυτών των ενώσεων, γι' αυτό και αναφέρονται συχνά ως 'ισχυρά συσχετισμένα συστήματα'.

Στην παραμαγνητική περιοχή, η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης διαμορφώνεται από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωνονίου. Στο μηχανισμό DE μεταφέρεται ένα e^- από το t_{2g} τροχιακό του Mn^{3+} στο γειτονικό Mn^{4+} , συνεπώς το οκτάεδρο που περικλείει το τρισθενές ιόν, υφίσταται παραμόρφωση εξαιτίας του φαινόμενο Jahn-Teller. Η μεταφορά λοιπόν του e^- συνοδεύεται με τη μεταφορά της παραμόρφωσης του οκταέδρου, και μάλιστα κατά την αντίθετη φορά. Η ταυτόχρονη μεταφορά φορτίου-παραμόρφωσης (πολαρόνιο) χαρακτηρίζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μαγνανιτών. Τα πολάρνια ονομάζονται μικρά λόγω της έκτασης της παραμόρφωσης που είναι συγκρίσιμη με τις πλεγματικές αποστάσεις [30]. Η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία περιγράφεται από τη σχέση 1.3 [31].

$$\rho(T) = \rho_0 T e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.3)$$

όπου ρ_0 η οριακή τιμή της ειδικής αντίστασης για $T \rightarrow \infty$ και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης αντιπροσωπεύει την ενθαλπία ευκινησίας του μικρού πολαρόνιου ΔH_m , και εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για την υπερπήδηση του e^- από το ένα ιόν Mn στο άλλο. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαρακτηριστική της εκάστοτε ένωσης και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συστήματος (π.χ. απόσταση δεσμού Mn-O-Mn, τη γωνία που σχηματίζουν).

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, ο μηχανισμός DE έχει ως αποτέλεσμα μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του συστήματος να συσχετίζονται. Στην περιοχή $T < T_C$ η ηλεκτρική συμπεριφορά των μαγνανιτών, ανάλογα με το ποσοστό των ιόντων Mn^{4+} , είναι άλλοτε ημιαγώγιμη και άλλοτε μεταλλική. Για μηδενική συγκέντρωση Mn^{4+} , η ένωση έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά και αποκτά αντισιδηρομαγνητική τάξη κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, γεγονός που αποδεικνύει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Mn δεν οφείλεται στο μηχανισμό DE. Με αύξηση της συγκέντρωσης των Mn^{4+} η ένωση παραμένει ημιαγώγιμη σε όλη την περιοχή των θερμοκρασιών, με την ειδική αντίσταση $\rho(T)$ να εμφανίζει συστηματική μείωση αυξανόμενης της συγκέντρωσης Mn^{4+} . Παράλληλα μειώνεται η γωνία μεταξύ των μαγνητικών ροπών των ιόντων (από $\theta=180^\circ$ στην AFM κατάσταση). Η νέα μαγνητική τάξη που εγκαθίσταται, αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως στρεβλωμένη αντισιδηρομαγνητική (canted-antiferromagnetism). Η θερμοκρασία μετάβασης T_{ca} μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές με την αύξηση του ποσοστού των ιόντων Mn^{4+} . Η $\rho(T)$ στην περιοχή αυτή είναι αποτέλεσμα της συνεισφοράς δύο ανταγωνιστικών μηχανισμών. Ο πρώτος μηχανισμός είναι αυτός της διπλής ανταλλαγής, DE, που ενεργοποιείται μεταξύ Mn^{3+} - Mn^{4+} και ευνοεί την ευκινησία φορέων, ενώ ο δεύτερος μηχανισμός περιγράφει την αλληλεπίδραση ομοσθενών ιόντων και λειτουργεί όπως στην περιοχή θερμοκρασιών $T > T_C$. Για ακόμη υψηλότερες συγκεντρώσεις η ένωση αποκτά μακράς εμβέλειας σιδηρομαγνητική τάξη σε θερμοκρασία T_C . Η τιμή της T_C μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές καθώς αυξάνεται περαιτέρω η συγκέντρωση Mn^{4+} . Σε αυτή την περιοχή συγκεντρώσεων, σε χαμηλές θερμοκρασίες η μετάβαση στην FM κατάσταση συνοδεύεται και με αλλαγή της ηλεκτρικής συμπεριφοράς της ένωσης. Σε θερμοκρασία T_C η ένωση αποκτά μεταλλική συμπεριφορά η οποία ενισχύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Mn^{4+} . Η εξάρτηση της ειδικής

αντίστασης από τη θερμοκρασία στην μεταλλική περιοχή περιγράφεται από την εμπειρική σχέση:

$$\rho(x,T) = \rho_0(x) + \beta(x)T^2 \quad (1.4)$$

όπου β μια σταθερά που εξαρτάται από τη σύσταση x του περοβσκίτη.

Η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από το σχετικό προσανατολισμό των spin των ιόντων Mn, στα πλαίσια του μηχανισμού DE έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου της μαγνητοαντίστασης. Αναφέρθηκε ήδη στην εισαγωγή το φαινόμενο της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης [2, 3] σε δείγματα μαγγανιτών με σύσταση $La_{1-x}AE_xMn_{1-y}B_yO_{3+\delta}$ (AE: κατιόν αλκαλικής γαίας, B: κατιόν στοιχείου μετάβασης). Σε αυτές τις ενώσεις έχει παρατηρηθεί ισχυρή μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Ως μαγνητοαντίσταση ορίζεται η σχετική μεταβολή της ειδικής αντίστασης, όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, δηλαδή:

$$MR(H) = \frac{\rho(H,T) - \rho(0,T)}{\rho(0,T)} * 100\% \quad (1.5)$$

όπου $\rho(H,T)$ η ειδική αντίσταση σε θερμοκρασία T υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H .

Η πειραματική μετρούμενη MR σε δείγματα περοβσκιτών του Mn προέρχεται από δύο συνεισφορές: α) Μαγνητοαντίσταση όγκου (bulk) ή μαγνητοαντίσταση υψηλού πεδίου (HFMR) και β) μαγνητοαντίσταση χαμηλού πεδίου (LFMR).

Η μαγνητοαντίσταση όγκου, βασίζεται στο γεγονός ότι κοντά στην T_C τα spin των ιόντων του Mn, προσανατολίζονται με τη βοήθεια ισχυρού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (παράλληλος προσανατολισμός με το εξωτερικό πεδίο). Έτσι η μεταφορά φορτίου ενισχύεται μέσω του μηχανισμού DE, ή με άλλα λόγια η ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται με την εφαρμογή πεδίου H_{ex} , δηλαδή εμφανίζεται μαγνητοαντίσταση [9]. Πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν αυτή τη συμπεριφορά σε μονοκρυσταλλικά δείγματα. Η MR(H) κοντά στην T_C για τα δείγματα αυτά γίνεται μέγιστη, ενώ για $T < T_C$ μηδενίζεται.

Η προέλευση της μαγνητοαντίστασης χαμηλού πεδίου (LFMR) συσχετίζεται με τη μεταφορά φορέων φορτίου, μέσω του μηχανισμού DE, στα σύνορα των κρυσταλλιτών ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος ή γενικότερα μεταξύ μαγνητικά ανομοιογενών περιοχών. Από τη σχέση 1.2 φαίνεται ότι για παράλληλο προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών ενός ζεύγους $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ η πιθανότητα μεταπήδησης ενός e^- γίνεται μέγιστη. Έτσι σε πολυκρυσταλλικά δείγματα στην περιοχή $T < T_C$ με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου προσανατολίζονται οι μαγνητικές ροπές των ιόντων της αλυσίδας $Mn^{3+}-O^- - Mn^{4+}$ στα σύνορα των κρυσταλλιτών. Αποτέλεσμα είναι η πιθανότητα μεταπήδησης ηλεκτρονίου να μεγιστοποιηθεί και άρα να μειωθεί η ειδική αντίσταση.

Τα πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων μαγνητοαντίστασης χαμηλού πεδίου συνοψίζονται στα εξής χαρακτηριστικά:

- i. Αυξάνει μονότονα με τη μείωση της θερμοκρασίας, και παίρνει τιμές έως και ~30% για $T \sim 5K$.
- ii. Αυξάνει μονότονα με το μαγνητικό πεδίο H , και παρουσιάζει αλλαγή στην κλίση για $H = H_c$, όπου H_c το συνεκτικό πεδίο.
- iii. Δεν εξαρτάται από την απόλυτη τιμή της αντίστασης.

1.5.2 Μηχανισμός υπερ-ανταλλαγής (Super-exchange-SE)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα ιόντα Mn στους περοβσκίτες του Mn αλληλεπιδρούν μεταξύ τους έμμεσα, λόγω της σχετικά μεγάλης απόστασής τους, μέσω των ενδιάμεσων ιόντων O^{2-} . Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης που στόχο είχαν την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Στην εργασία του J. Kanamori το

1959 [32], περιγράφονται συνοπτικά ορισμένοι από αυτούς τους μηχανισμούς. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης διπλής ανταλλαγής (ενότητα 1.5.1), φαίνεται να ερμηνεύει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα. Ένας δεύτερος μηχανισμός έμμεσης αλληλεπίδρασης, ο μηχανισμός υπερ-ανταλλαγής (SE), φαίνεται να ερμηνεύει τις μαγνητικές ιδιότητες ισοσθενών ενώσεων (LaMnO_3 , CaMnO_3 κ.λπ.).

Στην αλληλεπίδραση μέσω υπερανταλλαγής, η μαγνητική σύζευξη των γειτονικών ιόντων του Mn γίνεται μέσω του συμπληρωμένου ηλεκτρονικού φλοιού του ενδιάμεσου O^{2-} . Η βασική ερμηνεία του μηχανισμού SE είναι η εξής: Στους περοβσκίτες του μαγγανίου μικτού σθένους τα ιόντα Mn (Mn^{3+} , Mn^{4+}) συνυπάρχουν και λόγω της αλυσίδας Mn-O-Mn που σχηματίζουν, τα $2p_\sigma$ τροχιακά του O^{2-} μπορεί να σχηματίσουν σ-δεσμούς με τα e_g τροχιακά των Mn της αλυσίδας. Με τη δημιουργία των δεσμών αυτών υπάρχει αυξημένη **πιθανότητα περιστασιακής μετακίνησης (virtual transfer)** για ένα από τα δύο $2p$ ηλεκτρόνια του O^{2-} στο e_g τροχιακό ενός από τα γειτονικά Mn. Ο μηχανισμός της υπερανταλλαγής μπορεί να οδηγήσει είτε σε σιδηρομαγνητική είτε σε αντισιδηρομαγνητική σύζευξη των spin των γειτονικών Mn, ανάλογα με το αν το e_g τροχιακό είναι κατειλημμένο (Mn^{3+}) ή όχι (Mn^{4+}). Ειδικότερα όταν το e_g τροχιακό:

i. είναι κατειλημμένο, τότε θα συζευχθεί με το αντιπαράλληλο spin του p_σ τροχιακού του O^{2-} , λόγω απαγορευτικής αρχής Pauli.

ii. είναι μη κατειλημμένο, τότε το παράλληλο spin (με αυτό των $t_{2g} e^-$ του κατιόντος) του p_σ τροχιακού του O^{2-} θα συζευχθεί με το κατιόν λόγω ισχυρής σύζευξης Hund μεταξύ e_g και t_{2g} τροχιακών.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η αλληλεπίδραση του O^{2-} με τα εκατέροθεν του κατιόντα οδηγεί σε αντισιδηρομαγνητική ευθυγράμμιση των spin τους, όταν τα κατιόντα αυτά έχουν το ίδιο σθένος όπως π.χ. στην ένωση LaMnO_3 ($T_N \approx 140\text{K}$). Αντίθετα, ο μηχανισμός της υπερανταλλαγής οδηγεί σε σιδηρομαγνητική ευθυγράμμιση για την αλληλεπίδραση μεταξύ κατιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} . Η σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση των κατιόντων μέσω του μηχανισμού S.E. είναι ασθενής και δεν ενισχύει τη μεταφορά φορτίου όπως με το μηχανισμό DE.

Η ένωση $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, όπως ήδη αναφέρθηκε, για περιεκτικότητα $\text{Mn}^{4+} > 10\%$ είναι σιδηρομαγνητική. Για χαμηλότερα ποσοστά Mn^{4+} παρατηρείται στρέψη των spin των μαγνητικών ιόντων με αποτέλεσμα τον ατελή αντιπαράλληλο προσανατολισμό τους (CA-AFM). Η μαγνητική κατάσταση ατελούς προσανατολισμού ονομάζονται canted-αντισιδηρομαγνητική, και οι ενώσεις canted αντισιδηρομαγνήτες ή ασθενείς σιδηρομαγνήτες. Στις υψηλές θερμοκρασίες όλες οι ενώσεις (ανεξαρτήτως του ποσοστού των Mn^{4+}) ακολουθούν το νόμο Curie-Weiss. Η μαγνητική επιδεκτικότητα στην παραμαγνητική κατάσταση μπορεί να περιγραφεί με βάση τη σχέση:

$$\chi = \frac{C}{T - T_w} \quad (1.6)$$

όπου T_w η παραμαγνητική θερμοκρασία Weiss. Η θερμοκρασία Weiss προσδιορίζεται από το σημείο μηδενισμού της συνάρτησης $1/\chi=f(T)$. Η σταθερά Curie δίνεται από τη σχέση:

$$C = \frac{N \mu_{eff}^2}{3 k_B} \quad (1.7)$$

όπου N η συγκέντρωση των μαγνητικών ιόντων (ιόντα στη θέση B του περοβσκίτη), k_B η σταθερά Boltzmann και μ_{eff} η ενεργός μαγνητική ροπή η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{eff} = g \sqrt{(1-x)S_{Mn^{3+}}(S_{Mn^{3+}} + 1) + xS_{B^{3+}}(S_{B^{3+}} + 1)} \quad (1.8)$$

για την ένωση $LaMn_{1-x}B_xO_{3+\delta}$ (με B ιόν μετάβασης), όπου g ο παράγοντας Lande που ισούται με $g=2$.

Παραπάνω έγινε αναφορά στους δύο βασικούς μηχανισμούς έμμεσης αλληλεπίδρασης δυο κατιόντων μέσω ενός ενδιάμεσου. Οι Goodenough, Kanamori και Anderson (GKA) διατύπωσαν τρεις βασικούς κανόνες που περιγράφουν τη μαγνητική συσχέτιση ιόντων σε συστήματα όπως είναι οι περοβσκίτες, με βάση την καταλειψημότητα ή μη συγκεκριμένων τροχιακών καθώς επίσης και τη γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί σε μια αλυσίδα κατιόν-ανιόν-κατιόν. Οι κανόνες GKA είναι οι εξής:

- 1) Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ πλήρως κατειλημμένων ή μη κατειλημμένων $3d_z^2$ τροχιακών είναι αρκετά ισχυρή και ευνοεί την AFM σύζευξη των spin στα τροχιακά αυτά, όταν η γωνία δεσμού είναι $\theta=180^\circ$.
- 2) Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής που οφείλεται στην επικάλυψη ενός κατειλημμένου και ενός μη κατειλημμένου $3d_z^2$ τροχιακού, είναι σχετικά ασθενής και ευνοεί τη FM σύζευξη των spin στα τροχιακά αυτά, όταν η γωνία δεσμού είναι $\theta=180^\circ$.
- 3) Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ κατειλημμένων είναι σχετικά ασθενής και ευνοεί τη FM σύζευξη των spin στα $3d_z^2$ τροχιακά όταν η γωνία δεσμού είναι $\theta=90^\circ$.

Για την ένωση $LaMnO_3$ οι κανόνες GKA προβλέπουν την παρατηρούμενη AFM μαγνητική τάξη. Συγκεκριμένα προβλέπουν ότι οι μαγνητικές ροπές των μαγνητικών ιόντων διατάσσονται παράλληλα στο επίπεδο-ab ενώ στον c-άξονα η σύζευξη είναι αντισηδηρομαγνητική. Η συγκεκριμένη διάταξη αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως A-AFM.

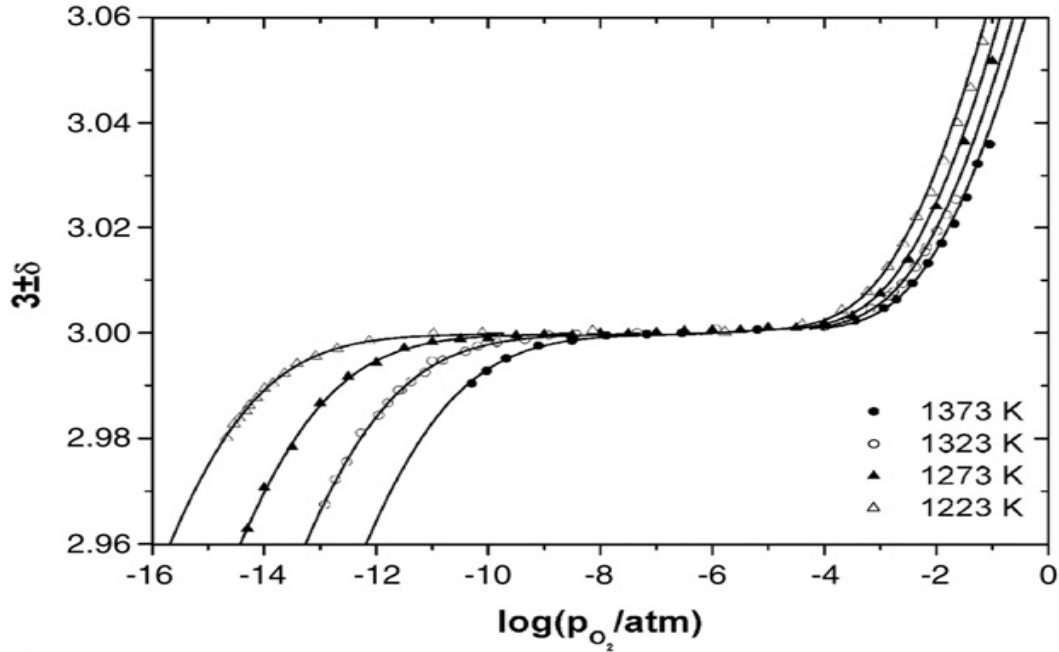
1.6 Ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $RMn_{1-x}B_xO_{3+\delta}$

Τόσο οι ηλεκτρικές όσο και οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $RMn_{1-x}B_xO_{3+\delta}$ όπου R:σπάνια γαία, εξαρτώνται από i) τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των παραμέτρων τους (ιοντικές ακτίνες, γωνίες δεσμών) ii) τη μεταβολή του σθένους του Mn (εν γένει του μαγνητικού ιόντος) και iii) την περίσσεια (έλλειμμα) του O_2 . Η δομή των ενώσεων αυτών διατηρεί την ευστάθειά της σε μεταβολές τόσο της ιοντικής ακτίνας του κατιόντος στη θέση A, όσο και σε μεταβολές της στοιχειομετρίας των ιόντων, γεγονός που έχει επιτρέψει τη μελέτη της επίδρασης των μεταβολών αυτών στις ιδιότητές τους.

1.6.1 Επίδραση της περίσσειας (ελλείμματος) του O_2 στις ιδιότητες περοβσκιτών του Mn

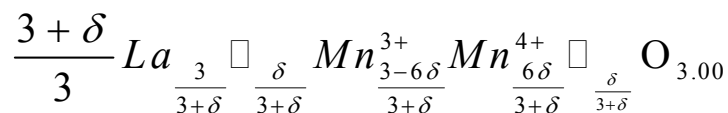
Η ευστάθεια της δομής περοβσκιτών του Mn δεν περιορίζεται μόνο στις στοιχειομετρικές ενώσεις. Για μικρά ποσοστά περίσσειας ή ελλείμματος O_2 ή ελλείμματος ιόντων R των ενώσεων $RMnO_{3+\delta}$ η δομή μπορεί να είναι ευσταθής. Ενώσεις της μορφής $RMnO_{3+\delta}$ έχουν μελετηθεί εκτενέστερα, για R: σπάνια γαία και φαίνεται ότι το ποσοστό 'δ' εξαρτάται από τις συνθήκες θερμικής επεξεργασίας, δηλαδή τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση του O_2 του περιβάλλοντος χώρου κατά την διαδικασία θέρμανσης. Σημειώνεται ότι για συγκεκριμένες συνθήκες (T, P_{O_2}) η περίσσεια του O^{2-} μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με την ιοντική ακτίνα του κατιόντος στη θέση A και συγκεκριμένα μειώνεται μονότονα με την ιοντική ακτίνα r_A . Εξαιτίας του μεγέθους του ιόντος του O^{2-} τα επιπλέον ανιόντα δεν καταλαμβάνουν μεσοπλεγματικές θέσεις γεγονός που επιβεβαιώνεται από μετρήσεις των Tofield και Scott [35].

Στο σχήμα 1.9 [33] απεικονίζεται η εξάρτηση της τιμής του δ ενώσεων $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ από τη μερική πίεση του O_2 για διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο διάγραμμα εμφανίζονται τρεις διακριτές περιοχές ως προς την περιεκτικότητα της ένωσης σε O_2 : i) περιοχή περίσσειας ($\delta > 0$) για $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-4} \text{ bar}$, ii) στοιχειομετρική περιοχή ($\delta = 0$) για $10^{-9} \text{ bar} < P_{\text{O}_2} < 10^{-4} \text{ bar}$ και iii) περιοχή ελλείμματος ($\delta < 0$) για $P_{\text{O}_2} \leq 10^{-9} \text{ bar}$. Στην περιοχή περίσσειας για δεδομένες συνθήκες P_{O_2} το δ αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για την περιοχή ελλείμματος [5].

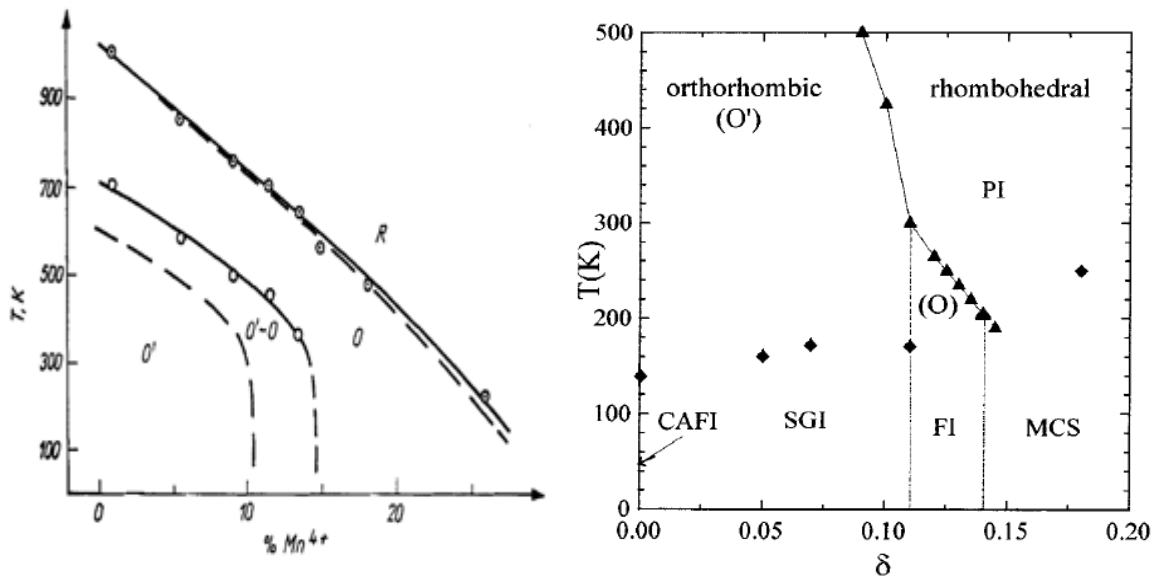


Σχήμα 1.9: Περιεκτικότητα $3 \pm \delta$ του O_2 σε ενώσεις $\text{LaMnO}_{3 \pm \delta}$ σαν συνάρτηση της P_{O_2} και της θερμοκρασίας [34].

Στην ένωση $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, η περίσσεια του O_2 οδηγεί σε μετατροπή ποσοστού ιόντων Mn^{3+} σε Mn^{4+} για λόγους ηλεκτρικής ουδετερότητας. Το ποσοστό των Mn^{4+} συνδέεται με την περίσσεια του O_2 μέσω της σχέσης $2\delta = [\text{Mn}^{4+}]$. Τα επιπλέον O^{2-} δεσμεύουν κατιόντα από τις θέσεις A και B σχηματίζοντας επιπλέον κυψελίδες, διαδικασία που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ισάριθμων κενών στις θέσεις A και B τυχαία κατανομημένων στο πλέγμα [36,37]. Σύμφωνα με τους Torpfer και Goodenough [5] ο χημικός τύπος της ένωσης $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ είναι καλύτερα διατυπωμένος ως $\text{La}_{1-\varepsilon}\text{Mn}_{1-\varepsilon}\text{O}_3$ όπου $\varepsilon = \delta / (3 + \delta)$, ή λαμβάνοντας υπ' όψιν και τα δημιουργούμενα κενά:



Η μη στοιχειομετρία της ένωσης ως προς το O_2 συνδέεται με μεταβολές της συμμετρίας και των πλεγματικών παραμέτρων, παράγοντες που επηρεάζουν δραστικά τις ηλεκτρικές και τις μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης. Στο σχήμα 1.10α και 1.10β απεικονίζονται οι μεταβολές της κρυσταλλικής συμμετρίας και οι μεταβολές της μαγνητικής κατάστασης της ένωσης $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης των ιόντων Mn^{4+} και της περίσσειας O_2 , δ , αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1.10: α) Μεταβολές συμμετρίας του πλέγματος [6] και β) Καταστάσεις μαγνητικής τάξης συναρτήσει της περίσσειας του O_2 [$2\delta=Mn^{4+}$] [5] για ενώσεις $LaMnO_{3+\delta}$.

Στο διάγραμμα 1.10α φαίνεται ότι για τη στοιχειομετρική ένωση σε θερμοκρασία δωματίου η δομή είναι O' -Ορθορομβική ενώ για συγκεντρώσεις $Mn^{4+} \sim 10-14\%$ η δομή της ένωσης είναι η O -ορθορομβική. Για συγκεντρώσεις $\sim 14-24\%$ η δομή είναι O -Ορθορομβική ενώ για περαιτέρω αύξηση της αποκτά ρομβοεδρική συμμετρία. Επίσης φαίνεται ότι η θερμοκρασία μετάβασης Jahn-Teller που συνοδεύεται από τη μετάβαση $O-O'$, μειώνεται αυξανόμενη της συγκέντρωσης Mn^{4+} , ενώ μετατοπίζεται σε θερμοκρασία δωματίου για συγκεντρώσεις $\sim 10\%$. Για τη στοιχειομετρική ένωση η μετάβαση $O-R$ πραγματοποιείται σε $T_{O-R} \approx 1000K$. Η T_{O-R} μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης των Mn^{4+} . Σημειώνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων Mn^{4+} αυξάνεται η αγωγιμότητα λόγω ενίσχυσης του μηχανισμού DE (βλέπε εν.1.5.1). Ωστόσο, αναπόφευκτα δημιουργούνται κενά στο πλέγμα με αποτέλεσμα τη διακοπή των αλυσίδων μεταφοράς των φορέων. Η αγωγιμότητα των ενώσεων καθορίζεται από τον ανταγωνισμό των δύο αυτών παραγόντων.

Η πολυπλοκότητα των ενώσεων $LaMnO_{3+\delta}$ όσον αφορά τις μαγνητικές τους ιδιότητες φαίνεται στο σχήμα 1.10β, όπου απεικονίζονται οι καταστάσεις μαγνητικής τάξης συναρτήσει της περίσσειας ' δ '. Τα σημεία με ρόμβο απεικονίζουν τις θερμοκρασίες μετάβασης T_N και T_C . Οι συντομογραφίες του διαγράμματος ερμηνεύονται ως εξής: PI παραμαγνητικός μονωτής, CAFE canted αντισιδηρομαγνητικός μονωτής, SGI spin-glass μονωτής, FI σιδηρομαγνητικός μονωτής και MCS μεταμαγνητικός canted-spin. Στο σχήμα 1.10β φαίνεται επίσης ότι με την αύξηση του δ η μαγνητική κατάσταση τάξης των ενώσεων, από AFM ($\delta=0$) γίνεται CA-AFM, με χαρακτηριστικά spin-glass, και με ακόμα υψηλότερο ποσοστό ' δ ' FM που συνδυάζεται με μονωτική συμπεριφορά. Τέλος διακρίνεται αύξηση των τιμών των θερμοκρασιών μετάβασης μαγνητικής τάξης (ρόμβοι) με την περίσσεια του O_2 . Τα σημεία με τρίγωνο, απεικονίζουν τις θερμοκρασίες μετάβασης $O-R$.

Στην περίπτωση επεξεργασίας των ενώσεων σε πολύ χαμηλές P_{O_2} και υψηλές θερμοκρασίες διαπιστώνεται η ύπαρξη ελλείμματος O_2 . Στην περίπτωση αυτή ποσοστό ιόντων Mn^{3+} ανάγεται σε Mn^{2+} , [$2\delta=Mn^{2+}$] [36, 38]. Οι ιδιότητες των ενώσεων $LaMnO_{3-\delta}$ δεν έχουν μελετηθεί εκτεταμένα, υποστηρίζεται όμως ότι το έλλειμμα O_2 αντιστοιχεί σε κενά στις πλεγματικές του θέσεις, ενώ πειραματικά δεδομένα φανερώνουν clustering των κενών. Δύο τρόποι 'οργάνωσης' των κενών είναι γνωστοί, η γραμμική, δηλαδή διακοπή του δικτύου των οκταέδρων σε μια κατεύθυνση, και η βηματική, δηλαδή συγκέντρωση των κενών σε

συγκεκριμένες περιοχές. Η διάταξη που επιλέγεται δείχνει να εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή του κεντρικού ιόντος του οκταέδρου. Οι ενώσεις με έλλειμμα O_2 εμφανίζουν αντισιδηρομαγνητική τάξη για θερμοκρασία $T_N < 140K$, ενώ θεωρητικές προβλέψεις [39] υποστηρίζουν αύξηση της αγωγιμότητας για περιοχή ελλείμματος $0.0 < \delta < 0.2$ και φθίνουσα συμπεριφορά για $\delta > 0.2$.

1.6.2 Επίδραση της αντικατάστασης του ιόντος στη θέση A, από σπάνια R ή αλκαλική ΑΕ γαία στις ιδιότητες περοβσκιτών του Mn

Ενώσεις του τύπου $RMnO_3$ με R: σπάνια γαία [La-Dy] κρυσταλλώνονται σε δομή περοβσκίτη. Παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά με μηχανισμό ηλεκτρικής αγωγιμότητας το μηχανισμό μικρού πολαρονίου. Η θερμοκρασία μετάβασης Jahn-Teller μετατοπίζεται γραμμικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες μειούμενης της ιοντικής ακτίνας της σπάνιας γαίας στη θέση A. Συγκεκριμένα, για την ένωση $LaMnO_3$ η μετάβαση πραγματοποιείται σε $T_{J-T}=750K$ ενώ για την $EuMnO_3$ σε $T_{J-T}=1310K$ [39, 40, 42]. Παράλληλα, η μείωση της ιοντικής ακτίνας έχει ως αποτέλεσμα τη διαπλάτυνση της μετάβασης. Όσον αφορά τις μαγνητικές ιδιότητες, οι ενώσεις αυτές μεταβαίνουν στην AFM κατάσταση μαγνητικής τάξης. Οι κρίσιμες θερμοκρασίες Neel, T_N , μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές με τη μείωση της r_R , από $T_N=140K$ για την ένωση $LaMnO_3$ σε $T_N=41K$ για την ένωση $EuMnO_3$. Η μείωση της κρίσιμης θερμοκρασίας οφείλεται στη μείωση της γωνίας δεσμού Mn-O-Mn που συνδέεται με τη μείωση της r_R .

Μερική αντικατάσταση της σπάνιας γαίας R από άλλη σπάνια γαία R', σε ενώσεις τύπου $R_{1-x}R'_xMnO_3$, όπου R,R': La,Pr,Nd...οδηγεί επίσης σε δομή περοβσκίτη με προϋπόθεση οι ιοντικές ακτίνες $r_R \approx r_{R'}$ [43]. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Τέτοιου είδους αντικαταστάσεις της θέσης A οδηγούν σε γεωμετρικές μεταβολές στη δομή των ενώσεων, χωρίς να προκαλούν μεταβολές στις συγκεντρώσεις φορέων φορτίου.

Η μερική αντικατάσταση της σπάνιας γαίας R, από αλκαλική γαία ΑΕ π.χ. (Ca, Ba, Sr ιόντα δισθενή), οδηγεί σε ενώσεις του τύπου $R_{1-x}AE_xMnO_3$ οι οποίες παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Με την αντικατάσταση μεταβάλλεται ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας αλλά και η συγκέντρωση των φορέων αγωγιμότητας ως αποτέλεσμα της διατήρησης της φορτιακής ουδετερότητας. Με την αύξηση της συγκέντρωσης x αυξάνεται το ποσοστό των Mn^{4+} με αποτέλεσμα την ενίσχυση του μηχανισμού διπλής ανταλλαγής, και επομένως τη βελτίωση της αγωγιμότητας. Από αντισιδηρομαγνητικές οι ενώσεις για $x=0.00$ αποκτούν CA-AFM μαγνητική τάξη, ενώ για μεγαλύτερο ποσοστό x, οι διπολικές ροπές διατάσσονται σιδηρομαγνητικά. Η αντικατάσταση ιόντων La από ιόντα Sr, σε συγκεντρώσεις $x > 0.10$, οδηγεί σε FM μαγνητική κατάσταση. Όσον αφορά τις ηλεκτρικές μετρήσεις, με την αύξηση της συγκέντρωσης x οι θερμοκρασίες μετάβασης Jahn-Teller και O-R μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές [21, 22, 44, 45].

1.6.3 Επίδραση της αντικατάστασης του ιόντος στη θέση B στις ιδιότητες περοβσκιτών του Mn

Ενώσεις με χημικό τύπο $LaMn_{1-x}B_xO_{3+\delta}$, όπου (B= Cr, Fe, Al, Sc, Ga, ...) [9,46-48] έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια λόγω της επίδρασης που έχει η μερική αντικατάσταση των ιόντων Mn, στη δομή και στις ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων. Πέρα από τις μεταβολές στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δομών που συσχετίζονται με την ασυμβατότητα των ιοντικών ακτίνων, με την εισαγωγή αντικαταστατών του Mn επηρεάζονται οι ηλεκτρικές και οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων. Στο επίκεντρο των μελετών βρίσκεται η αντικατάσταση τρισθενών ιόντων B ώστε, με την προϋπόθεση ότι οι ενώσεις είναι στοιχειομετρικές ως προς το O_2 , στο πλέγμα να υπάρχουν μόνο τρισθενή ιόντα.

Οι ενώσεις της μορφής $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ κρυσταλλώνονται σε δομή περοβσκίτη σε όλες τις συγκεντρώσεις κατιόντων Fe. Η αντικατάσταση του ιόντος Mn^{3+} γίνεται αποκλειστικά από το τρισθενές κατιόν, Fe^{3+} (h.s.), η ιοντική ακτίνα του οποίου είναι ίση με αυτή του Mn^{3+} . Με βάση την ηλεκτρονιακή του δόμηση είναι ισοηλεκτρονιακό ($t_{2g}^3 e_g^2$) με το ιόν Mn^{2+} ($S=5/2$). Συνεπώς η αντικατάσταση του Mn^{3+} από Fe^{3+} δεν προκαλεί παραμόρφωση στο πλέγμα [9].

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα [9,49,50] οι ενώσεις με υψηλή περιέσσεια O_2 παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά για χαμηλές συγκεντρώσεις Fe^{3+} , ενώ η μεταφορά φορτίου μπορεί να αποδοθεί σε άλματα μικρού πολαρονίου. Για χαμηλότερες συγκεντρώσεις Mn^{4+} η αγωγιμότητα περιγράφεται από το μηχανισμό διπλής ανταλλαγής για την περιοχή θερμοκρασιών $T > 300\text{K}$ ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπως επίσης για χαμηλές συγκεντρώσεις Fe^{3+} η αγωγιμότητα περιγράφεται καλύτερα από το μηχανισμό άλματος μεταβλητής απόστασης (VRH). Η μείωση της μαγνητοαντίστασης με την αύξηση της συγκέντρωσης Fe^{3+} για ενώσεις με περιέσσεια O_2 δηλώνει ότι η παρουσία του στο πλέγμα δεν ευνοεί το μηχανισμό D.E. Για ενώσεις με χαμηλές τιμές του δ , η παρουσία του Fe^{3+} προκαλεί μετατόπιση της μετάβασης Jahn-Teller σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ παράλληλα την διαπλατύνει. Παράλληλα προκαλεί τη μετατόπιση της δομικής μετάβασης O-R της ένωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η μαγνητική τάξη των ενώσεων με υψηλή περιέσσεια O_2 περιγράφεται από σιδηρομαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας για συγκεντρώσεις $x < 0.15$. Η επίδραση του Fe^{3+} , λόγω της αυξημένης AFM αλληλεπίδρασης του με τα γειτονικά μαγνητικά ιόντα, συντελεί στην σταδιακή εξασθένιση της FM τάξης.

Με την εισαγωγή ιόντων Ga^{3+} στο πλέγμα των ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, οι οποίες έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά, η θερμοκρασία T_{J-T} μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές ως αποτέλεσμα της μείωσης της παραμόρφωσης του πλέγματος. Αυτή η εικόνα είναι συμβατή με το γεγονός ότι το ιόν Ga^{3+} δεν είναι ιόν Jahn-Teller. Ως προς τις μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης, η ενσωμάτωση του Ga^{3+} στο πλέγμα, στη θέση του Mn^{3+} , έχει ως αποτέλεσμα της εμφάνιση CA-AFM διάταξης των μαγνητικών ροπών, με τη θερμοκρασία μετάβασης να μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές για $x < 0.35$. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις δεν υπάρχει ενιαία αντίληψη για τις μαγνητικές ιδιότητες, αφού ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν συμπεριφορά spin-glass, ενώ άλλοι υποστηρίζουν ότι το Ga^{3+} ενεργοποιεί FM αλληλεπιδράσεις. Αυτές οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις δεν αποδίδονται στο μηχανισμό DE αλλά σε δυναμικές αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής.

Άλλοι αντικαταστάτες του Mn^{3+} στο πλέγμα ενώσεων του τύπου, LaMnO_3 , που έχουν μελετηθεί είναι τα τρισθενή ιόντα Al^{3+} , Sc^{3+} τα οποία μετατοπίζουν τη θερμοκρασία T_{J-T} σε χαμηλότερες τιμές. Η παρουσία του ιόντος Sc στο πλέγμα των ενώσεων του τύπου $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ μετατοπίζει τη θερμοκρασία μετάβασης T_N σε χαμηλότερες τιμές ενώ για συγκεντρώσεις $x > 0.25$ εμφανίζεται σιδηρομαγνητική τάξη των μαγνητικών ροπών [48].

1.7 Ιδιότητες ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$

Η ένωση $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ με αντικατάσταση του ιόντος στη B θέση από ιόντα Cr^{3+} έχει μελετηθεί από τη δεκαετία του 1950 από τους Jonker, Gilleo και Bentz [52-54]. Η εισαγωγή του Cr^{3+} στο πλέγμα, που είναι δυνατή για όλες τις συγκεντρώσεις [57], έχει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον αφού i) είναι ισοηλεκτρονιακό με το ιόν Mn^{4+} (t_{2g}^3, e_g^0), ii) η ιοντική του ακτίνα είναι μεγαλύτερη από την ιοντική ακτίνα του ιόντος Mn^{4+} (δεν είναι ιόν Jahn-Teller) ($r_{\text{Mn}^{4+}} < r_{\text{Cr}^{3+}} < r_{\text{Mn}^{3+}}$) και έτσι η παραμόρφωση του πλέγματος λόγω φαινομένου J-T είναι ισχυρότερη σε σύγκριση με την παραμόρφωση που προκαλεί το Mn^{4+} και iii) σε αντίθεση με τα Mn^{4+} , που κατανομούνται ομοιογενώς στο πλέγμα μέσω του μηχανισμού DE, τα ιόντα Cr^{3+} παίρνουν την 'τυχαία θέση' τους στο πλέγμα κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας [54].

Από πειράματα XRD και NPD έχει βρεθεί ότι η συμμετρία των ενώσεων του τύπου $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ εξαρτάται ισχυρά από τη συγκέντρωση του Cr και ταυτόχρονα από την περίσσεια σε O_2 [53, 55]. Συγκεκριμένα, για χαμηλές συγκεντρώσεις Cr κρυσταλλώνονται στην Ορθορομβική συμμετρία, η οποία με την αύξηση της περισσειας του O_2 αλλάζει, μεταβάλλοντας τις σχέσεις μεταξύ των παραμέτρων της κυψελίδας. Η ένωση $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ για $0 \leq \delta \leq 0.05$ έχει Ο'Ορθορομβική συμμετρία με $b/\sqrt{2} < a < c$, για $\delta=0.06$ η παράμετρος $a < c$, ενώ για $0.07 \leq \delta \leq 0.09$ οι παράμετροι ακολουθούν τη σχέση $a < b/\sqrt{2} < c$. Για $\delta > 0.11$ η ένωση κρυσταλλώνεται στη ρομβοεδρική συμμετρία [55]. Παρόμοια συμπεράσματα φαίνονται για $x=0.15$ με τις τιμές της περισσειας O_2 να μεταβάλλονται καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται [56]. Σύμφωνα με τον Deisenhofer [54] στις στοιχειομετρικές ενώσεις η συμμετρία του πλέγματος αλλάζει από την Ο-ορθορομβική συμμετρία στην ψευδοκυβική, για $x=0.4$. Η ένωση LaCrO_3 είναι στοιχειομετρική ανεξαρτήτως της θερμικής επεξεργασίας [55] και το γεγονός αυτό αντανakλά την μείωση του 'δ' καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Cr για ενώσεις που έχουν υποστεί ίδια θερμική επεξεργασία [57]. Η διαφορά αυτή στην περίσσεια του O_2 είναι μεγαλύτερη για δείγματα θερμικής επεξεργασίας στον αέρα (σε αναγωγικές συνθήκες η διαφορά στην περίσσεια O_2 , δειγμάτων διαφορετικού x ελαχιστοποιείται [55, 56]).

Η ένωση $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ για $T > 300\text{K}$ παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά για όλες τις συγκεντρώσεις Cr και περισσειας O_2 , και η αγωγιμότητα περιγράφεται από το μηχανισμό του μικρού πολαρονίου [57]. Η αύξηση της συγκέντρωσης Cr στο πλέγμα αυξάνει τη μέση απόσταση $\langle \text{Cr-O} \rangle$ και $\langle \text{Mn-O} \rangle$ γεγονός που επηρεάζει άμεσα τις ηλεκτρικές ιδιότητες των ενώσεων. Στην περιοχή $T < 300\text{K}$ τα δείγματα παρουσιάζουν επίσης ημιαγώγιμη συμπεριφορά, ενώ για δείγματα με υψηλές συγκεντρώσεις Mn^{4+} και για $x < 0.2$ φαίνεται ότι η μαγνητική τάξη κάτω από μια θερμοκρασία T_c ευνοεί τη μετάβαση από την ημιαγώγιμη στη μεταλλική κατάσταση [47]. Τέλος, σε πρόσφατη εργασία υπάρχει αναφορά για μείωση της παραμόρφωσης Jahn-Teller με την εισαγωγή ιόντων Cr^{3+} , χωρίς όμως να επιβεβαιώνεται πειραματικά [58].

Η ένωση LaMnO_3 είναι A-type AFM, ενώ η ένωση LaCrO_3 G-type AFM (κάθε μαγνητικό ιόν αλληλεπιδρά αντισιδηρομαγνητικά με τους 6 πλησιέστερους μαγνητικούς γείτονες). Οι ενώσεις $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ για όλες τις συγκεντρώσεις Cr και περισσειας O_2 στην παραμαγνητική περιοχή ακολουθούν το νόμο Curie-Weiss [57]. Η επίδραση των ιόντων Cr στο πλέγμα στοιχειομετρικής ένωσης έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή καταστροφή της AFM μαγνητικής τάξης λόγω της αντιστροφής των αντιπαράλληλων spin των γειτονικών ιόντων $\text{Mn}^{3+,4+}$. Η κρίσιμη θερμοκρασία αποκτά ελάχιστη τιμή για $x \sim 0.10$, $T_N \sim 105\text{K}$, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις αυξάνεται εξαιτίας της ενεργοποίησης σιδηρομαγνητικής συνιστώσας. Παράλληλα με τη μείωση της T_N μειώνεται η μ_{eff} [59]. Σε ενώσεις με υψηλό ποσοστό Mn^{4+} (μεγάλο 'δ'), οι οποίες είναι σιδηρομαγνητικές λόγω της FM-αλληλεπίδρασης των $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, η εισαγωγή Cr έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της T_c αποκτώντας τη μέγιστη τιμή της για $x \sim 0.1-0.2$ [44,45], ενώ για συγκεντρώσεις Cr, $x > 0.2$, η T_c μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές. Έχει παρατηρηθεί για τις ενώσεις με υψηλά ποσοστά Mn^{4+} , ότι η εισαγωγή Cr, προκαλεί cluster glass συμπεριφορά. Η αυξημένη μαγνητοαντίσταση στις ενώσεις αυτές καθώς επίσης, η βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενισχύουν την υπόθεση της αλληλεπίδρασης των ιόντων $\text{Mn}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ μέσω του μηχανισμού διπλής ανταλλαγής [46, 60, 61].

1.8 Αλληλεπίδραση υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη-Βασικές αρχές [62]

Η αλληλεπίδραση H/M ακτινοβολίας με την ύλη είναι σε πρώτη προσέγγιση η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου E με την ηλεκτρική διπολική ροπή των ατόμων. Στην απλουστευμένη εικόνα μονοδιάστατης μετατόπισης στον άξονα x, η διπολική ροπή για μικρές μετατοπίσεις x των ατόμων από τις θέσεις ισορροπίας τους μπορεί να γραφεί [63]:

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_e x + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \right)_e \frac{x^2}{2} + \dots \quad (1.9)$$

Η πιθανότητα μετάβασης του συστήματος από μια αρχική κατάσταση $|i\rangle$, σε μία τελική $|f\rangle$, λόγω απορρόφησης (ή εκπομπής) H/M ακτινοβολίας είναι ανάλογη με :

$$|\langle f | \mu | i \rangle|^2$$

Αφού $|i\rangle$ και $|f\rangle$ είναι ορθοκανονικά, ο πρώτος όρος μ_e περιγράφει μια κατάσταση μόνιμης πόλωσης και μέσω αυτού δεν υπάρχει σύζευξη των τρόπων ταλάντωσης με την H/M ακτινοβολία.

Ο δεύτερος όρος, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_e$, αναφέρεται σε διαδικασία απορρόφησης με τη δημιουργία ενός φωνονίου. Έχει διαστάσεις φορτίου και αναφέρεται ως το εμφανές φορτίο. Καθορίζει την ένταση της θεμελιώδους ταλαντωτικής μετάβασης ($n=0 \rightarrow n=1$). Τα άτομα του ταλαντούμενου μορίου δε μπορούν να θεωρηθούν σημειακά με αποτέλεσμα ο θεωρητικός υπολογισμός του όρου να είναι δύσκολος ενώ απαιτείται να ληφθεί υπόψη η κατανομή της πυκνότητας των ηλεκτρονίων.

Ο τρίτος όρος οδηγεί σε διαδικασία απορρόφησης με τη δημιουργία δύο φωνονίων. Ο όρος αναφέρεται σε ταλαντωτικές μεταβάσεις δεύτερης αρμονικής ($n=0 \rightarrow n=2$).

1.8.1 Κατηγορίες απορρόφησης IR

Τρεις είναι οι βασικές κατηγορίες απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από κρυστάλλους (ή πολυκρυσταλλικές ενώσεις) ημιαγωγών.

1) Ηλεκτρονική απορρόφηση, όπου τα φωτόνια (near IR 1-5 μm) απορροφώνται από ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους ή από στάθμες στο χάσμα προς τη ζώνη αγωγιμότητας, είτε από ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους προς μία στάθμη αποδέκτη ή προς στάθμη πρόσμιξης.

2) Ατομική-πλεγματική απορρόφηση, όπου τα φωτόνια ενεργοποιούν ταλαντώσεις των ατόμων στο πλέγμα, με την προϋπόθεση ότι η διπολική ροπή του κρυστάλλου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της απορρόφησης ώστε να υπάρχει μηχανισμός σύζευξης. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η σύζευξη είναι :

i) Ο μονοφωνικός όπου για κάθε απορροφούμενο φωτόνιο δημιουργείται ένα φωνόνιο στο πλέγμα του κρυστάλλου (κυρίως σε ιοντικούς κρυστάλλους).

ii) Ο πολυφωνονικός μηχανισμός, κατά τον οποίο για κάθε ένα απορροφούμενο φωτόνιο δημιουργούνται περισσότερα από ένα φωνόνια στο πλέγμα του κρυστάλλου (για μη πολωμένους κρυστάλλους). Η ένταση της πολυφωνονικής απορρόφησης ελαττώνεται μειούμενης της θερμοκρασίας.

iii) Ο μονοφωνονικός μηχανισμός εξαιτίας ατελειών ή προσμίξεων στον κρύσταλλο. Οι προσμίξεις δημιουργούν πολώσεις στο ηλεκτρονικό νέφος των γειτονικών ατόμων με αποτέλεσμα για ένα φωτόνιο που απορροφάται δημιουργείται ένα φωνόνιο στη περιοχή της ατέλειας το οποίο εγείρει έναν τρόπο ταλάντωσης.

iv) Ο πολυφωνονικός μηχανισμός εξαιτίας ατελειών ή προσμίξεων στον κρύσταλλο. Το φωτόνιο απορροφάται και δημιουργούνται δύο φωνόνια στην περιοχή της ατέλειας.

3) Απορρόφηση ελεύθερων φορέων (e^- στη Ζ.Α και p^+ στη Ζ.Σ.).

Οι ατέλειες ή οι προσμίξεις δίνουν όταν αλληλεπιδρούν με την Η/Μ ακτινοβολία δύο ειδών μεταβάσεις, i) τις ταλαντωτικές και ii) τις ηλεκτρονικές.

Στην πρώτη περίπτωση υπάρχει διέγερση της πρόσμιξης σε υψηλότερη ταλαντωτική ενεργειακή κατάσταση στην περίπτωση που η συχνότητα της ενέργειας είναι τέτοια που απορροφάται πλήρως από τον ταλαντωτή. Η φασματοσκοπία που εντοπίζει αυτού του είδους τις μεταβάσεις είναι η dispersive kind IR, με μειονέκτημα της τη μικρή διακριτική ικανότητα ($\sim 4\text{cm}^{-1}$) και πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη μέτρηση.

Το δεύτερο είδος μετάβασης βασίζεται στο ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ένα δέσμιο ηλεκτρόνιο διεγείρεται από τη βασική του στάθμη σε μια υψηλότερη. Η τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η Fourier Transform InfraRed (FTIR) με πλεονέκτημά της τη μεγάλη διακριτική ικανότητα ($\sim 0,04\text{cm}^{-1}$).

Κάθε εντοπισμένος τρόπος ταλάντωσης δίνει στο φάσμα απορρόφησης μια κορυφή με χαρακτηριστικό ύψος $\alpha(\omega)$. Το ύψος της κορυφής αναφέρεται στην ένταση της απορρόφησης. Το πλάτος $\Delta\omega$ της κορυφής (FWHM) μικραίνει πειραματικά καθώς η θερμοκρασία μειώνεται. Η ενδογενής απορρόφηση από τον κρύσταλλο (διαδικασία απορρόφησης με δημιουργία δύο φωνονίων) επίσης ελαττώνεται με τη θερμοκρασία. Για καλύτερες πειραματικές μετρήσεις (καθαρές κορυφές μη επηρεαζόμενες από το 'θόρυβο' της ενδογενούς απορρόφησης) τα πειράματα διεξάγονται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει ένα όριο συγκέντρωσης προσμίξεων που μπορεί να ανιχνευθεί με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου, $N_{op}=10^{16}\text{cm}^{-1}$.

Η ολοκληρωμένη ένταση κάθε κορυφής δίνεται από τη σχέση :

$$\int \alpha d\omega = \frac{2\pi^2 \eta^2 N}{nm_{pr} c} = \alpha \Delta \quad (1.10)$$

όπου n ο δείκτης διάθλασης, c η ταχύτητα φωτός, η το εμφανές φορτίο της πρόσμιξης, μέγεθος το οποίο αντιπροσωπεύει το βαθμό σύζευξης του κανονικού τρόπου ταλάντωσης με την Η/Μ ακτινοβολία ($\eta = \frac{\partial \mu}{\partial x}$). Ο συντελεστής με το ελληνικό γράμμα 'α' είναι ο

συντελεστής απορρόφησης και περιλαμβάνει όρους περάν των οφειλόμενων καθαρά στην πρόσμιξη. Για το σκοπό αυτό από τις μετρήσεις αφαιρείται ένα γενικό background το οποίο προκύπτει από το φάσμα απορρόφησης καθαρού δείγματος KBr.

Στην περίπτωση των ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ εισάγοντας ιόντα Cr στο πλέγμα, λόγω διαφορετικής μάζας και λόγω μεταβολής στις σταθερές των δυνάμεων αλληλεπίδρασης με τους πλησιέστερους γείτονες, η ταλάντωση του τοπικού συστήματος του Cr με τους πλησιέστερους γείτονες διαφοροποιείται. Έτσι αναμένεται γενικά να εισάγει ενεργειακές ταλαντωτικές στάθμες στο ενεργειακό διάγραμμα του κρυστάλλου. Αυτό που αναμένεται είναι η εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα συχνοτήτων. Στην περίπτωση αυτή, θα είναι δυνατή η μελέτη της αλληλεπίδρασης του Cr με το περιβάλλον του (οξυγόνα οκταέδρου). Πρέπει να σημειωθεί ότι η εισαγωγή του Cr στον κρύσταλλο μπορεί να επηρεάσει και έμμεσα το σύστημα. π.χ. επηρεάζοντας ενδεχομένως την ένταση κάποιων ήδη υπαρχόντων τρόπων ταλάντωσης του συστήματος. Με άλλα λόγια στην περίπτωση αυτή μια κορυφή στο φάσμα απορρόφησης είτε θα ενισχύεται είτε θα εξασθενεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ II: Παρασκευή δειγμάτων-Αρχές πειραματικών μετρήσεων – Πειραματικές συσκευές

2.1 Σύνθεση των ενώσεων $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ ($x=0.0-0.25$)

Η σύνθεση των ενώσεων $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της “αντίδρασης στερεάς κατάστασης”, που αποτελεί καθιερωμένη μέθοδο σύνθεσης πολυκρυσταλλικών κεραμικών. Η μέθοδος αυτή προτιμάται σε σχέση με άλλες μεθόδους παρασκευής κεραμικής πολυκρυσταλλικής σκόνης (π.χ. Sol gel) κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους της [64]. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να συντεθούν πολυκρυσταλλικά κεραμικά ικανοποιητικής καθαρότητας αλλά με σχετικά μεγάλο μέγεθος κόκκων. Η μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης στηρίζεται στη διάχυση, η οποία είναι θερμικά διεγερόμενη διαδικασία μετατόπισης σωματίων ατομικών διαστάσεων μιας ουσίας σε μια άλλη. Συνοπτικά η μέθοδος αποτελείται από τα εξής στάδια: α) ζύγιση των αρχικών συστατικών (συνήθως οξειδίων) β) ανάμιξη και άλεση τους γ) θερμική επεξεργασία [65].

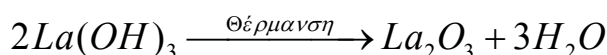
2.1.1 Ποσοτικός προσδιορισμός αρχικών συστατικών

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν δείγματα των ενώσεων $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ με $x=0.00$, $x=0.05$, $x=0.10$, $x=0.15$, $x=0.25$. Για την σύνθεση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά συστατικά οι ενώσεις La_2O_3 , MnO_2 και $Cr(NO_3)_3$, αναγραφόμενης καθαρότητας 99,99%. Οι απαιτούμενες ποσότητες των αρχικών συστατικών για την παρασκευή 30g από την κάθε ένωση (για την ένωση $LaMn_{0.75}Cr_{0.25}O_{3+\delta}$ σημειώνεται ότι παρασκευάστηκαν 10g σκόνης) προσδιορίστηκαν με βάση την αναλογία 1:1- x:x των κατιόντων La:Mn:Cr. Οι τιμές παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1.

X	$LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$	La_2O_3 (g)	MnO_2 (g)	$Cr(NO_3)_3$ (g)
0.00	$LaMnO_{3+\delta}$	20.2106	10.7858	—
0.05	$LaMn_{0.95}Cr_{0.05}O_{3+\delta}$	20.2237	10.2531	2.4827
0.10	$LaMn_{0.90}Cr_{0.10}O_{3+\delta}$	20.2334	9.7181	4.9677
0.15	$LaMn_{0.85}Cr_{0.15}O_{3+\delta}$	20.2481	9.1838	7.4570
0.25	$LaMn_{0.75}Cr_{0.25}O_{3+\delta}$	6.7575	2.7047	4.1478

Πίνακας 2.1: Ποσότητες (σε g) των αρχικών συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των τελικών ενώσεων.

Η ζύγιση των αρχικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με ζυγαριά ακριβείας (± 0.1 mg). Πρέπει να σημειωθεί ότι το La_2O_3 έχει την τάση σε θερμοκρασία δωματίου να μετασηματίζεται αυθόρμητα λόγω της υγρασίας σε $La(OH)_3$. Με σκοπό λοιπόν να απομονωθεί το καθαρό οξείδιο, δηλαδή να απομακρυνθεί η υγρασία, προηγήθηκε της ζύγισης θέρμανση (~90g) του συγκεκριμένου υλικού σε θερμοκρασία $T=1000^\circ C$ για $t \approx 5$ h. Η αντίδραση που αναμένεται να πραγματοποιηθεί με τη θέρμανση είναι η εξής:

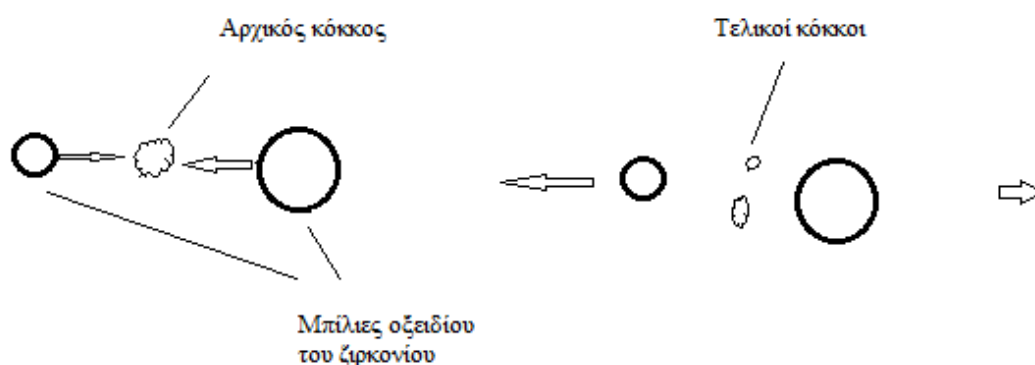


Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του ποσοστού του H_2O , μειονεκτεί όμως ως προς το γεγονός ότι ενεργοποιεί το μηχανισμό της πύκνωσης. Η

διαδικασία της πύκνωσης οδηγεί αναπόφευκτα στην αύξηση του μεγέθους των κόκκων της σκόνης του La_2O_3 , γεγονός που δυσκολεύει την αντίδραση μεταξύ των αρχικών συστατικών.

2.1.2 Ανάμιξη και άλεση [65]

Μετά τη διαδικασία ζύγισης ακολούθησε η διαδικασία ανάμιξης άλεσης των αρχικών συστατικών. Στόχος του βήματος αυτού είναι να επιτευχθεί ομοιόμορφη ανάμιξη των κόκκων των αρχικών συστατικών και παράλληλα η άλεση τους, δηλαδή η κατά το δυνατό μείωση των διαστάσεων των κόκκων που υπάρχουν στο μίγμα (εικόνα 2.1). Για το σκοπό αυτό η ποσότητα των αρχικών συστατικών που προορίζεται για το σχηματισμό της κάθε ένωσης τοποθετήθηκε σε ξεχωριστό πλαστικό δοχείο, υλικό χημικά αδρανές και κυρίως εξαιρετικά ανθεκτικό στις μηχανικές καταπονήσεις της διαδικασίας ανάμιξης. Για την επιτυχή ανάμιξη και άλεση προστέθηκε στα μίγματα κατάλληλη ποσότητα (~4 πιπέτες/10g) οργανικού διαλύτη (τολουόλιο), μικρή ποσότητα (~2 σταγόνες/10g) υγρής οργανικής ουσίας (ολεικό οξύ) καθώς και σφαιρίδια καθαρού οξειδίου του ζirkονίου $Y-ZrO_2$ διαφόρων διαμετρημάτων (2-10 mm). Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αυτοσχέδιου περιστροφικού αναμείκτη για χρονικό διάστημα $t \approx 24h$.



Εικόνα 2.1: Σχηματική παράσταση της διαδικασίας της άλεσης των κόκκων του εκάστοτε μίγματος.

Στη συνέχεια τα δοχεία αποσφραγίσθηκαν και τα μίγματα τοποθετήθηκαν σε γυάλινα τριβλία με σκοπό να εξατμιστεί ο διαλύτης και να διαχωριστούν οι μπίλιες $Y-ZrO_2$. Διαπιστώθηκε όμως ότι τα μίγματα που περιείχαν $Cr(NO_3)_3$ ευρίσκονταν σε μορφή παχύρρευστης, μη ομοιογενούς πάστας. Αυτό θεωρήθηκε ως ένδειξη ότι κατά τη διαδικασία πραγματοποιήθηκε χημική αντίδραση πιθανόν μεταξύ των ιόντων του $Cr(NO_3)_3$ και των οργανικών ουσιών (τολουόλιο, ολεικό οξύ) του μίγματος. Με σκοπό τη διάσπαση του $Cr(NO_3)_3$ τα μίγματα θερμάνθηκαν σε $T \approx 450^\circ C$ για $t = 90min$ σε στατική ατμόσφαιρα αέρα. Για τις ανάγκες της διαδικασίας αυτής τα μίγματα τοποθετήθηκαν (μετά την εξάτμιση του διαλύτη) σε δοχεία από πορσελάνη και σκεπάστηκαν με λεπτά φύλλα ZrO_2 .

Ακολούθησε επανάληψη της διαδικασίας άλεσης και ανάμιξης των συστατικών των μιγμάτων στον περιστροφικό αναμείκτη για $t = 24h$. Η διαδικασία δε διέφερε σε τίποτα από αυτή που ήδη έχει περιγραφεί.

2.1.3 Θερμικές επεξεργασίες

Τα μίγματα των πέντε σκονών συμπίεστηκαν σε παστίλιες διαμέτρου 2,4cm, χρησιμοποιώντας ατσάλινο (ανοξειδωτο) καλούπι, με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας. Δόθηκε μεγάλη έμφαση στον καλό καθαρισμό του καλουπιού κατά την εναλλαγή των σκονών για να διασφαλισθεί η καθαρότητά τους. Στη συνέχεια οι παστίλιες τοποθετήθηκαν

πάνω σε φύλλα ZrO_2 και θερμάνθηκαν σε κλίβανο σε $T=950^\circ C$ για $t=10h$ σε στατική ατμόσφαιρα αέρα. Σκοπός της 1ης θέρμανσης είναι η απομάκρυνση των οργανικών κατάλοιπων (ολεϊκό οξύ, τολουόλιο) από τις επιφάνειες των κόκκων και η ενεργοποίηση της αντίδρασης των αρχικών συστατικών. Μετά τη θέρμανση αυτή φάνηκε, αφενός μερική συμπαγοποίηση και αφετέρου μεταβολή στο χρώμα της σκόνης, ενδείξεις ότι η αντίδραση των αρχικών συστατικών ενεργοποιήθηκε. Εν συνεχεία οι παστίλιες αλέσθηκαν σε γουδί από αχάτη (υλικό με μεγάλη μηχανική αντοχή), ώστε να σχηματισθούν νέα μέτωπα αντίδρασης.

Στη συνέχεια συμπιέστηκαν νέες παστίλιες διαμέτρου 2,4cm και ακολουθώντας τα ίδια βήματα θερμάνθηκαν σε $T=1100^\circ C$ για $t=10h$. Σε αυτό το βήμα (2^η θέρμανση) το ποσοστό των οξειδίων είναι μικρό και αναμένεται να μειωθεί ακόμα παραπάνω. Οι παστίλιες είχαν υποστεί συρρίκνωση σε ποσοστό ~10,4%, ένδειξη ότι έχει αρχίσει η ενεργοποίηση του σχηματισμού της ένωσης. Με σκοπό την 3^η θέρμανση και την ολοκλήρωση του σχηματισμού της ένωσης, οι παστίλιες αλέσθηκαν σε γουδί από αχάτη. Για να εξασφαλιστεί ότι οι κόκκοι έχουν περίπου την ίδια ακτίνα καθώς επίσης ότι είναι και επαρκώς μικρή, όλες οι σκόνες κοσκινίστηκαν σε σήτα διαμετρήματος 0,250mm.

Ακολούθησε εκ νέου συμπίεση παστίλιων διαμέτρου 2,4cm, και θέρμανση σε θερμοκρασία $T=1300^\circ C$ για $t=10h$ (3^η θέρμανση) στις ίδιες ατμοσφαιρικές συνθήκες με τις υπόλοιπες θερμάνσεις. Μετά τη θέρμανση οι παστίλιες είχαν υποστεί συρρίκνωση σε ποσοστό ~15,8% για $x=0.0$ προοδευτικά μειούμενο με τη συγκέντρωση x του Cr σε ~9,6% για την ένωση με $x=0.25$. Αυτή είναι και η τελική θερμική επεξεργασία, με σκοπό το σχηματισμό των ενώσεων, μετά την οποία οι παστίλιες αλέσθηκαν εκ νέου σε γουδί από αχάτη, κοσκινίστηκαν σε σήτα διαμετρήματος 0,250mm και αλέστηκαν σε περιστροφικό αναμείκτη για συνολικά 44h ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Μετά την άλεση οι πέντε σκόνες τοποθετήθηκαν σε γυάλινα τριβλία ώστε να διευκολυνθεί η εξάτμιση του διαλύτη και ο διαχωρισμός των σφαιριδίων ZrO_2 . Οι σκόνες που προέκυψαν τοποθετήθηκαν σε δοχεία από πορσελάνη σκεπάστηκαν με φύλλα ZrO_2 και θερμάνθηκαν σε $T=400^\circ C$ για $t=30min$. Οι σκόνες αποτελούν πλέον τις επιθυμητές ενώσεις $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ από τις οποίες παρασκευάστηκαν κατάλληλης γεωμετρίας δείγματα. Στη διαδικασία της συμπίεσης σε κάθε σκόνη προστέθηκε μικρή ποσότητα υδατικού διαλύματος οργανικής ουσίας (PVA-πολυβινυλική αλκοόλη) με στόχο τη βελτίωση της μηχανικής αντοχής των συμπιεσμένων δειγμάτων. Εδώ έγκειται και η σημασία της θέρμανσης σε $T=400^\circ C$, διότι η παρουσία του ολεϊκού οξέος εμποδίζει τη διαβροχή της σκόνης από το διάλυμα PVA.

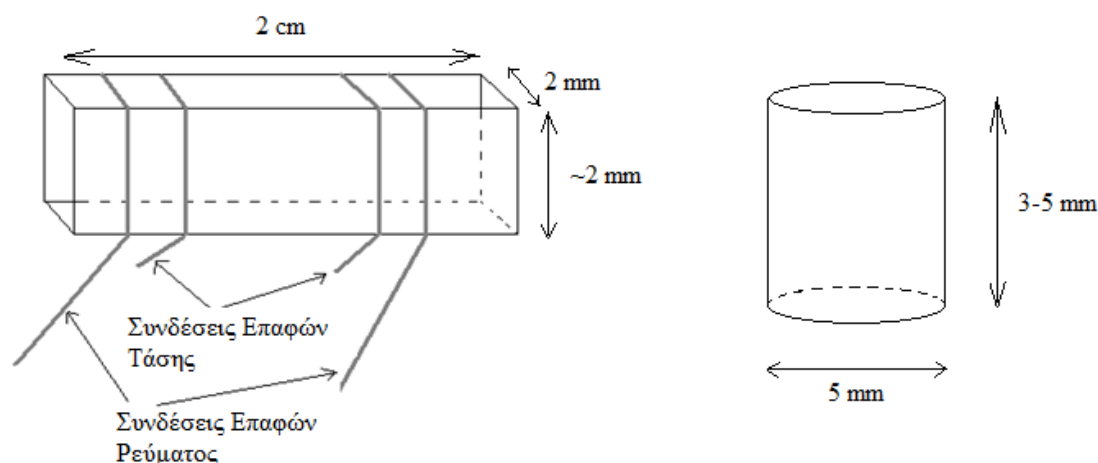
2.2 Μορφοποίηση, προετοιμασία δειγμάτων για πειραματικές μετρήσεις

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή υψηλών (300-1100K) και χαμηλών (80-350K) θερμοκρασιών, μαγνητικής επιδεικτικότητας εναλλασσόμενου πεδίου (χ_{ac}), διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) και μελέτη μικροδομής (έλεγχος πορώδους) με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Για τις μετρήσεις αυτές ήταν απαραίτητη η παρασκευή δειγμάτων κατάλληλης γεωμετρίας, καθώς επίσης και η συνυφασμένη με την εκάστοτε μέτρηση προετοιμασία τους.

Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης παρασκευάστηκαν ραβδάκια σχήματος ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου με τη βοήθεια κατάλληλου ατσάλινου καλουπιού διαστάσεων $20*2*~2mm$. Οι σκόνες συμπιέστηκαν αξονικά με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας και η πραγματική πίεση που εφαρμόστηκε ήταν ~6.7 kbar. Η διαδικασία της πύκνωσης που ακολουθεί αυτή της συμπίεσης, λόγω του ενδιαφέροντος και της πολυπλοκότητας της, περιγράφεται ξεχωριστά στην υποενότητα 2.3. Για την μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος των τεσσάρων επαφών.

Ειδικότερα, για μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες στο κάθε ραβδάκι συνδέθηκαν τέσσερα λεπτά σύρματα Νικελίου (Ni) για μετρήσεις υπό συνθήκες υψηλού

κενού και Αργύρου (Ag) για μετρήσεις στον αέρα. Αντίστοιχα για τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιήθηκαν σύρματα χαλκού (Cu). Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2, οι δύο από τις επαφές κοντά στις παράπλευρες επιφάνειες του δείγματος συνιστούν τις επαφές ρεύματος. Δίπλα από αυτές και προς το εσωτερικό της κάθε παράπλευρης επιφάνειας δημιουργούνται οι επαφές μέτρησης διαφοράς τάσης (στενές επαφές). Για να βελτιωθεί η αγωγιμότητα μεταξύ σύρματος-δείγματος προστέθηκε τοπικά μικρή ποσότητα ασημόκολλας (silverpaint) η οποία σε θερμοκρασία δωματίου είναι σε υγρή μορφή. Πρέπει να παρατηρηθεί ότι κατά κανόνα για το εκάστοτε σετ μετρήσεων οι μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες προηγούνταν των αντίστοιχων σε χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε το silver paint να συνδεθεί με το ραβδάκι σε μικροσκοπική κλίμακα με τη βοήθεια της διάχυσης.



Εικόνα 2.2: Αριστερά παράσταση της γεωμετρίας του δείγματος με σκοπό τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης (ραβδάκι). Δεξιά παράσταση της γεωμετρίας του δείγματος με σκοπό τη μέτρηση της επιδεκτικότητας και DTA (παστίλια).

Για τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_{ac} , και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, DTA, παρασκευάστηκαν παστίλιες κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου 5mm και ύψους 3-5mm (εικόνα 2.2). Συμπιέστηκαν σε κατάλληλο καλούπι ατσαλιού με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας. Η πραγματική πίεση που εφαρμόστηκε ήταν ~ 13.7 kbar. Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας προηγήθηκαν των μετρήσεων της DTA.

Οι μετρήσεις της υπέρυθρης φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκαν σε παστίλιες κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου 10mm και πάχους $\sim 1-2$ mm. Αφού ολοκληρώθηκαν οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας και της DTA, οι αντίστοιχες παστίλιες κονιοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη. Ακολούθησε άλεση και ανάμιξη στο γουδί, της σκόνης της ένωσης και ποσότητας KBr (καθαρότητας $>99,5\%$) με αναλογία μαζών 1/300 αντίστοιχα (3). Στη συνέχεια το μίγμα συμπιέστηκε σε καλούπι από ατσάλι, με τη βοήθεια πρέσας εξασκώντας πίεση ~ 3.9 kbar.

2.3 Διαδικασίες πύκνωσης και θερμικές επεξεργασίες

Στόχος της εργασίας είναι η μελέτη ιδιοτήτων των ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ με $x=0.00-0.25$, με σταδιακά μεταβαλλόμενη περίσσεια O_2 στην περιοχή $\delta \approx 0.00-0.09$. Η πύκνωση και η ταυτόχρονα, κατά κανόνα, θερμική επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τέσσερις διαφορετικές ατμόσφαιρες, ως προς τη μερική πίεση του O_2 και τη θερμοκρασία, με σκοπό να επιτευχθούν οι επιθυμητές τιμές της περισσειας του O_2 . Από την υψηλότερη στη χαμηλότερη μερική πίεση P_{O_2} , οι ατμόσφαιρες είναι οι εξής: α) στατική ατμόσφαιρα αέρα ($P_{\text{O}_2} = 0.210$ bar), β) σταθερή ροή N_2 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$ bar), γ) σταθερή ροή Ar- $\text{H}_2(4\%)$ παρουσία υδρατμών ($P_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ bar), δ) σταθερή ροή Ar- $\text{H}_2(4\%)$ ($P_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ bar).

2.3.1 Θερμική επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αέρα

Οι θερμικές επεξεργασίες σε ατμόσφαιρα αέρα πραγματοποιήθηκαν σε δύο φούρνους, έναν κλειστού τύπου και έναν ανοιχτού τύπου κυλινδρικής γεωμετρίας. Τα δείγματα (5 ραβδάκια-5 παστίλιες για το κάθε πείραμα) τοποθετούνται σε σκαφίδιο Al_2O_3 και έπειτα εισάγονται στον τετράγωνο φούρνο ώστε να προπυκνωθούν για το επιθυμητό χρονικό διάστημα και την κατάλληλη θερμοκρασία. Η ψύξη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με αργό ρυθμό υπό τις ίδιες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Έπειτα το σκαφίδιο με τα δείγματα μεταφέρθηκε στον κυλινδρικό φούρνο και τοποθετήθηκε στο γεωμετρικό κέντρο του, σε ελάχιστη απόσταση από το άκρο του θερμοζεύγους με το οποίο μετράται η θερμοκρασία. Κατόπιν ρυθμίστηκε η ισχύς μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία, και διακόπηκε αφού τα δείγματα παρέμειναν για το χρονικό διάστημα που έχει επιλεγεί.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων απότομης ψύξης (quenching) τα δείγματα εσωκλείστηκαν σε φύλλο πλατίνας και τοποθετήθηκαν στο γεωμετρικό κέντρο του κυλινδρικού φούρνου. Αφού τα δείγματα παρέμειναν για το επιθυμητό χρονικό διάστημα στην κατάλληλη θερμοκρασία, το σύστημα πλατίνα-δείγματα απομακρύνθηκε από το φούρνο με τη βοήθεια σύρματος πλατίνας με το οποίο ήταν συνδεδεμένο και καταβυθίστηκε σε δοχείο με νερό. Η πλατίνα είναι ιδανική για αυτή τη χρήση διότι είναι χημικά αδρανής, δεν οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι ανθεκτική στην ανάπτυξη μηχανικών τάσεων. Στην εικόνα 2.3 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη του κυλινδρικού φούρνου ενώ τα διάφορα μέρη της περιγράφονται εκτενώς στην επόμενη υποενότητα.

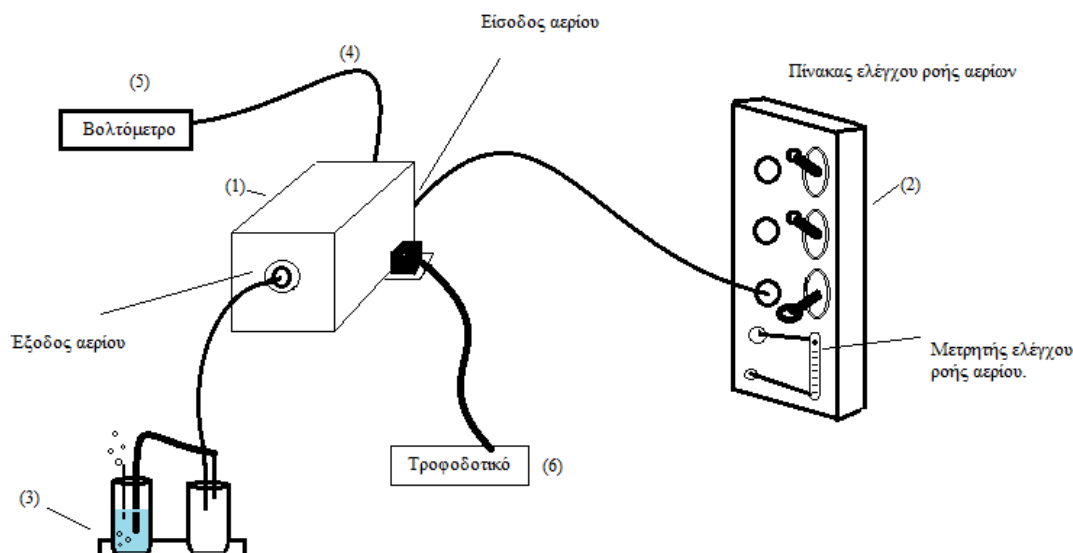
2.3.2 Θερμική επεξεργασία σε αναγωγική ατμόσφαιρα N_2 , $Ar - H_2(4\%) + H_2O$, $Ar - H_2(4\%)$

Για να παρασκευαστούν δείγματα με χαμηλή ως μηδενική περίσσεια O_2 απαιτείται θερμική επεξεργασία σε συνθήκες ροής κατάλληλου αερίου (π.χ. N_2 , $Ar - H_2(4\%) + H_2O$, $Ar - H_2(4\%)$). Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την έκθεση των δειγμάτων σε αναγωγικές συνθήκες φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 2.3. Τα δείγματα τοποθετούνται σε σκαφίδιο Al_2O_3 , το οποίο κατόπιν εισάγεται στο γεωμετρικό κέντρο κυλινδρικού φούρνου (1). Ο φούρνος αποτελείται από σωλήνα Al_2O_3 κυλινδρικού σχήματος γύρω από τον οποίο έχει τυλιχθεί σύρμα Kanthal (κράμα FeCrAl με θερμοκρασία τήξης $\sim 1400^\circ C$) που αποτελεί την αντίσταση θέρμανσης. Τα αέρια φυλάσσονται σε ειδικές φιάλες και η ροή τους μέσα στο φούρνο ρυθμίζεται από τον κεντρικό πίνακα (2) μέσω συστήματος βανών. Ο έλεγχος ροής των αερίων από το χώρο του φούρνου γίνεται με τη βοήθεια bubbler (3). Το αέριο που διαρρέει τον κυλινδρικό θάλαμο του φούρνου, κατευθύνεται σε ένα αεροστεγώς κλεισμένο φιαλίδιο και έπειτα μέσω σωλήνα σε δεύτερο φιαλίδιο που περιέχει νερό (σύστημα bubbler). Οι δημιουργούμενες φυσαλίδες στο νερό επιβεβαιώνουν τη διέλευση του από το φούρνο. Η θερμοκρασία του φούρνου προσδιορίζεται με τη βοήθεια θερμοστοιχείου PtRh-Pt (4), η μία άκρη του οποίου βρίσκεται ακριβώς πάνω από τα δείγματα. Η ΗΕΔ που αναπτύσσεται λόγω διαφοράς θερμοκρασίας στα δύο άκρα μετράται μέσω βολτομέτρου (5) και αντιστοιχίζεται σε θερμοκρασία βάσει της χαρακτηριστικής του θερμοστοιχείου. Τροφοδοτικό (6) παρέχει την κατάλληλη ηλεκτρική ισχύ, για τη λειτουργία του φούρνου.

Σε όλες τις θερμικές επεξεργασίες σε αναγωγικές συνθήκες ακολουθείται συγκεκριμένη διαδικασία. Αρχικά τα δείγματα θερμαίνονται σε θερμοκρασία $T=750-850^\circ C$ για χρονικό διάστημα $t=1h$ σε συνθήκες αέρα, ώστε να εξασφαλιστεί η καύση και απομάκρυνση των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα δείγματα. Έπειτα εισάγεται στο φούρνο το εκάστοτε αέριο, ενώ η είσοδος του φούρνου σφραγίζεται με ειδικό μεταλλικό πώμα στο οποίο είναι προσαρμοσμένο σωληνάριο από το οποίο εξάγεται το αέριο και οδηγείται στο σύστημα bubbler. Με το πέρας του χρονικού διαστήματος όπου το πείραμα

διεξάγεται, το τροφοδοτικό απενεργοποιείται, και σε θερμοκρασία $T \approx 450^\circ\text{C}$ διακόπτεται η ροή του αερίου.

Για πειράματα επεξεργασίας δειγμάτων σε συνθήκες ροής $\text{Ar-H}_2+\text{H}_2\text{O}$, η διάταξη τροποποιείται στο σημείο εισαγωγής του αερίου στο φούρνο. Το αέριο από τη φιάλη οδηγείται αρχικά σε δοχείο με απιονισμένο νερό σταθερής θερμοκρασίας $T < 100^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια, εμπλουτισμένο με υδρατμούς, οδηγείται στο φούρνο μέσω θερμαινόμενου σωλήνα ($T \sim 80^\circ\text{C}$). Με την προσθήκη υδρατμών στο μίγμα του αερίου αυξάνεται η μερική πίεση P_{O_2} .



Εικόνα 2.3: Διάταξη θερμικής επεξεργασίας δειγμάτων σε συνθήκες χαμηλής μερικής πίεσης O_2 .

2.4 Αρχές πειραματικών μετρήσεων

Η λήψη των πειραματικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή και για την καταγραφή τους χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα λογισμικά. Για τις μετρήσεις υπέρυθρης ακτινοβολίας, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό JASCO με το οποίο έγινε και η ανάλυση των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων. Για τις υπόλοιπες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το Metro 2002. Όλα τα πειραματικά δεδομένα αναλύθηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος Microcal Origin.

2.4.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών, όπως ήδη αναφέρθηκε, με κατάλληλη επιλογή του υλικού των συρμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ανάλογα με την περιοχή θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Τα προς μέτρηση ραβδάκια συνδέονται σε σειρά δια μέσου των εξωτερικών επαφών τους. Το ρεύμα I που διαρρέει τα δείγματα παρέχεται στη διάταξη από dc-πηγή ρεύματος (Keithley 225 CS, Knick J 152), ενώ μέσω εναλλάκτη πολικότητας η πολικότητα του αντιστρέφεται. Η ένταση του ρεύματος ρυθμίζεται κάθε φορά μεταξύ των τιμών $1\mu\text{A}$ - 1mA , ανάλογα με την τιμή της αντίστασης των δειγμάτων ώστε να αποφευχθεί η αυτοθέρμανση τους λόγω φαινομένου Joule.

Η ηλεκτρική αντίσταση των δειγμάτων προσδιορίζεται από το νόμο του Ohm $R = \frac{V}{I}$, με άμεση μέτρηση της διαφοράς δυναμικού στις εσωτερικές επαφές του κάθε δείγματος, με τη

βοήθεια ευαίσθητου βολτομέτρου (Keithley 2000). Η τάση μετράται διαδοχικά και για τις δύο κατευθύνσεις του ρεύματος. Οι αντίστοιχες τιμές της τάσης V_+ , V_- εμπεριέχουν, εν γένει, δύο συνεισφορές. Η πρώτη είναι η ωμική τάση V_R με πρόσημο που εξαρτάται από την πολικότητα, ενώ η δεύτερη V_{therm} είναι η τάση λόγω θερμοβαθμίδας που ενδεχόμενα αναπτύσσεται μεταξύ των επαφών τάσης και δεν έχει εξάρτηση από την πολικότητα του ρεύματος. Για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αντίστασης χρησιμοποιείται η τιμή της ωμικής τάσης $V_R = \frac{V_+ - V_-}{2}$ που είναι απαλλαγμένη από τυχόν συνεισφορά της θερμοβαθμίδας.

Για λόγους πληρότητας σημειώνεται ότι, για τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή θερμοκρασιών $300 < T < 1100K$ ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας των δειγμάτων πραγματοποιείται με τη βοήθεια βαθμονομημένου θερμοστοιχείου NiCr-Ni. Για τις μετρήσεις στην περιοχή θερμοκρασιών $80 < T < 350K$ χρησιμοποιείται αντίσταση πλατίνας, και ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με τη βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης $R=f(T)$, όπου R η αντίσταση της πλατίνας.

Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή θερμοκρασιών $300 < T < 1100K$ πραγματοποιήθηκαν, όπου αυτό ήταν απαραίτητο, υπό συνθήκες υψηλού κενού ($\sim 10^{-7}$ mbar) με τη βοήθεια συστήματος αντλιών (Leybold- Heraeus). Σε αυτή την περιοχή μετρήσεων, η θερμοκρασία ελέγχεται από Temperature Controller (JUMO, iTRON 80).

Η ειδική αντίσταση των δειγμάτων προσδιορίστηκε από τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης από τη σχέση $\rho = R \frac{S}{l}$, όπου S η διατομή του δείγματος και l η απόσταση μεταξύ των επαφών της τάσης. Κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων λήφθηκαν υπόψη τα πειραματικά δεδομένα της ψύξης (θέρμανσης) των δειγμάτων που μετρήθηκαν σε υψηλές (χαμηλές) θερμοκρασίες αφού κατά τη διαδικασία αυτή το σύστημα δείγμα-περιβάλλον βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η αγωγιμότητα των ενώσεων $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ ακολουθεί τη σχέση Arrhenius από την οποία υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης:

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2.1)$$

όπου σ_0 συμβολίζει την αγωγιμότητα στο όριο $T \rightarrow \infty$, k η σταθερά Boltzmann και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά του μικρού πολaronίου. Η σχέση μπορεί να γραφεί στη μορφή

$$\ln \sigma T = -\frac{E_a}{kT} - \ln\left(\frac{1}{\sigma_0}\right) \quad (2.2)$$

η οποία είναι της μορφής $y=ax+b$, με a την κλίση της ευθείας που εκφράζει το πηλίκο $-\frac{E_a}{k}$. Συνεπώς η ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης γίνεται από τη σχέση 2.3.

$$E_a = (\text{κλίση}) * 0,8576 * 10^{-4} (eV) \quad (2.3)$$

2.4.2 Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας

Η αρχή λειτουργίας της διάταξης μέτρησης της ac-μαγνητικής επιδεκτικότητας στηρίζεται στο φαινόμενο της αμοιβαίας επαγωγής. Η διάταξη αποτελείται από σύστημα ομοαξονικών πηνίων τοποθετημένων το ένα μέσα στο άλλο. Το εξωτερικό (πρωτεύον πηνίο)

διαρρέεται από εναλλασσόμενο ρεύμα, το οποίο δημιουργεί ομογενές εναλλασσόμενο πεδίο $H = H_0 \sin(\omega t)$ στο εσωτερικό του. Μέσα στο πρωτεύον πηνίο βρίσκονται τα δευτερεύοντα πηνία, τυλιγμένα κατά αντίθετη φορά.

Η επαγόμενη τάση στα άκρα του δευτερεύοντος πηνίου που δεν περιέχει το δείγμα στο εσωτερικό του είναι:

$$V_{1,επαγ}(t) = -\frac{d\Phi_1(t)}{dt} = -S \frac{dH(t)}{dt} \quad (2.4)$$

Αντίστοιχα, η τάση στα άκρα του δευτερεύοντος πηνίου που περιέχει το δείγμα στο εσωτερικό του δίνεται:

$$V_{2,επαγ}(t) = \frac{d\Phi_2(t)}{dt} = S \frac{d(H(t) + \mu(t))}{dt} \quad (2.5)$$

Έτσι: $V_{επαγ}(t) = V_{1,επαγ}(t) + V_{2,επαγ}(t) =$

$$S \frac{d\mu(t)}{dt} = S \frac{d(M \cdot V)}{dt} = S \cdot V \frac{dM(t)}{dH} \frac{dH}{dt} = S \cdot \chi_{ac} \cdot \frac{m}{\rho} \frac{dH}{dt} \Rightarrow \quad (2.6)$$

$$V(t) = S \cdot \chi_{ac} \cdot \frac{m}{\rho} \cdot \omega \cdot H_0 \cdot \cos(\omega t)$$

η οποία είναι η συνολική ανιχνεύσιμη επαγόμενη τάση, όπου:

$\mu(t)$ είναι η συνολική μαγνητική ροπή του δείγματος,

χ_{ac} είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα εναλλασσόμενου πεδίου,

S η διατομή του πηνίου, και τέλος

V , m , ρ είναι αντίστοιχα ο όγκος, η μάζα και η πυκνότητα του δείγματος.

Η μαγνήτιση του εξεταζόμενου υλικού ισούται με την ολική μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου $M = \frac{\mu}{V}$.

Η επαγόμενη τάση που ανιχνεύεται από το Lock in Amplifier, αναλύεται σε πραγματικό και φανταστικό μέρος.

$$V(t) = V_{real}(t) + iV_{im}(t) \quad (2.7)$$

Το σύστημα των πηνίων, βρίσκεται μέσα σε κρυοστάτη (ατσάλινο κέλυφος μικρού συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας), το οποίο στηρίζεται μηχανικά με επίσης ατσάλινη

βέργα. Η θερμοκρασία του δείγματος προσδιορίζεται με τη βοήθεια θερμομέτρου πλατίνας, που είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό του δευτερεύοντος πηνίου, με τέτοιο τρόπο ώστε να βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα. Από το εσωτερικό της ασάλινης βέργας στήριξης, περνούν τα σύρματα που συνδέονται μέσω καλωδίων με ειδικό πολύμετρο (Lock-in amplifier). Το υλικό των συρμάτων είναι μαγγανίνη, η οποία παρουσιάζει σχετικά μικρό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Κατά τη μέτρηση, το πρωτεύον πηνίο τροφοδοτείται από ενισχυτή (Lock in amplifier, Stanford Research Systems SR530) με ρεύμα έντασης $I_0=6\text{mA}$ και συχνότητας $f=664\text{Hz}$, το οποίο δημιουργεί μαγνητική επαγωγή $B_0=3\text{Gauss}$. Το δείγμα (σε μορφή παστίλιας) τοποθετείται στο μέσον του εσωτερικού του ενός από τα δύο δευτερεύοντα πηνία. Είναι στερεωμένο με οργανικό βερνίκι (GE-7031) πάνω σε ραβδόμορφο δειγματοφορέα από γραφίτη. Ο κρυστάτης σφραγίζεται αεροστεγώς με την τοποθέτηση ινδίου (πολύ μαλακό μέταλλο) στο χείλος του, και καταβυθίζεται σε λουτρό υγρού αζώτου ώστε η θερμοκρασία των δειγμάτων κατά τη μέτρηση να φτάνει σε θερμοκρασία $T\sim 80\text{K}$.

Στην επαγόμενη τάση υπάρχει συνεισφορά από τη διέγερση των υλικών που βρίσκονται στο εσωτερικό του δευτερεύοντος πηνίου. Αυτή η συνεισφέρουσα τάση ονομάζεται τάση υποβάθρου. Ο προσδιορισμός της απαιτεί ξεχωριστή μέτρηση (χωρίς δείγμα στο εσωτερικό του δευτερεύοντος πηνίου) και αφαιρείται από κάθε μέτρηση δείγματος.

Για την ανάλυση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα που λήφθηκαν κατά τη θέρμανση των δειγμάτων, επειδή οι συνθήκες κατά τη λήψη τους προσεγγίζουν τη κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Για τον προσδιορισμό της επαγόμενης τάσης που οφείλεται στη διέγερση του υλικού, στην ανάλυση των δεδομένων αφαιρείται η τάση υποβάθρου V_{back} από τη συνολική επαγόμενη τάση. Προκύπτει λοιπόν η σχέση:

$$V_{\text{δείγμ.}}(T) = V_{\text{δείγμ.,real}}(T) + iV_{\text{δείγμ.,im}}(T) = (V_{\text{real}} - V_{\text{back,real}}) + i(V_{\text{im}} - V_{\text{back,im}}) \quad (2.8)$$

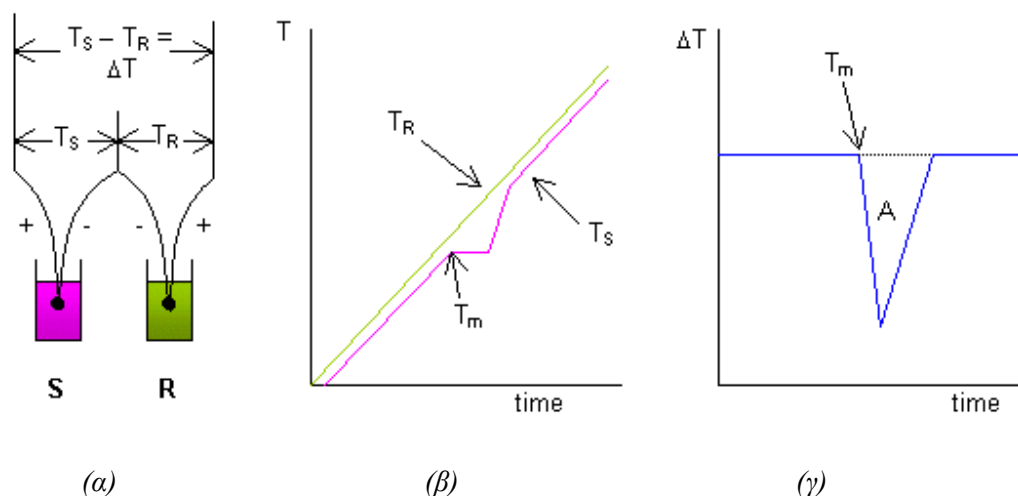
Στην ανάλυση, στην οποία χρησιμοποιήθηκε το πραγματικό μέρος της τάσης, οι τιμές κανονικοποιήθηκαν ως προς τη μάζα κάθε δείγματος, αφού η μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι μέτρηση όγκου και η τιμή της χ_{ac} εξαρτάται από τη μάζα του υλικού. Από τα αποτελέσματα της μέτρησης της $\chi_{\text{ac}}(T)$ προσδιορίζεται (όπου αυτό είναι εφικτό) η σταθερά Curie, C με γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

$$\frac{1}{V_{\text{real}}} = f(T)$$

2.4.3 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)

Η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) αποτελεί καθιερωμένη μέθοδο μελέτης αντιστρεπτών ή μη μετασχηματισμών που συνοδεύονται από απότομες μεταβολές της ενθαλπίας. Με βάση τις μετρήσεις DTA μπορούν να προσδιορισθούν τόσο (i) η θερμοκρασία του μετασχηματισμού όσο και (ii) η θερμότητα που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον στη θερμοκρασία αυτή. Η μέθοδος της DTA στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ μιας ουσίας αναφοράς και του υπό μελέτη δείγματος που υποβάλλεται σε ίδιες θερμοκρασιακές μεταβολές με ελεγχόμενο ρυθμό. Η διάταξη της DTA αποτελείται, όπως φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 2.4(α), από δύο πανομοιότυπα δοχεία ('σκαφίδια') στο ένα εκ των οποίων τοποθετείται το δείγμα (S) με τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται θερμική επαφή με το σκαφίδιο όσο το δυνατόν καλύτερα. Στο άλλο σκαφίδιο έχει τοποθετηθεί κατάλληλη

ουσία αναφοράς η οποία δεν υφίσταται κανέναν μετασχηματισμό στη θερμοκρασιακή περιοχή των μετρήσεων.



Εικόνα 2.4: α) Σχηματική απεικόνιση της διάταξης DTA. β) Θερμοκρασία ουσίας αναφοράς T_R και δείγματος T_S κατά τη σταδιακή θέρμανσή τους με σταθερό ρυθμό. γ) Διαφορά θερμοκρασίας των δύο σκαφιδίων συναρτήσεως του χρόνου κατά τη θέρμανση με σταθερό ρυθμό. Στη θερμοκρασία T_m εμφανίζεται απόκλιση (κορυφή) που μπορεί να αποδοθεί σε μετάβαση 1^{ης} τάξης του υπό μελέτη δείγματος.

Αν το σκαφίδιο με το υπό μελέτη δείγμα έχει τα χαρακτηριστικά (μάζα, θερμοχωρητικότητα), (m_1, C_{p1}) και αντίστοιχα του δείγματος (m_S, C_{pS}) , η διαφορική εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της θερμοκρασίας τους $T_S(t)$ είναι:

$$(mC_{p1} + m_S C_{pS}) \frac{dT_S(t)}{dt} = \frac{dQ}{dt} - k(T_S(t) - T_0(t)) \quad (2.9)$$

όπου $T_0(t) = \text{const.}$ είναι η θερμοκρασία στη βάση στήριξης του σκαφιδίου, dQ/dt η απορροφούμενη ισχύς (θερμότητα που μεταβιβάζεται στο σύστημα ανά μονάδα χρόνου) και k η θερμική αγωγή.

Αντίστοιχα για το δεύτερο σκαφίδιο (m_2, C_{p2}) με την ουσία αναφοράς (m_R, C_{pR}) η διαφορική εξίσωση για την μεταβολή της θερμοκρασίας $T_R(t)$ είναι

$$(m_2 C_{p2} + m_R C_{pR}) \frac{dT_R(t)}{dt} = \frac{dQ'}{dt} - k'(T_R(t) - T'_0(t)) \quad (2.10)$$

Αφού τα σκαφίδια βρίσκονται στις ίδιες ακριβώς συνθήκες και θερμαίνονται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, προσεγγιστικά μπορεί να υποθεθεί ότι, $dQ/dt = dQ'/dt$, $T_0 = T'_0$, και $k = k'$. Επίσης, με κατάλληλη επιλογή της ουσίας αναφοράς μπορεί να θεωρηθεί ότι $m_S C_{pS} = m_R C_{pR}$. Με βάση τις παραπάνω προσεγγίσεις προκύπτει:

$$(mC_{p1} + m_S C_{pS}) \frac{d}{dt} (T_S(t) - T_R(t)) \cong 0 \quad (2.11)$$

Η σχέση 2.11 εκφράζει τη μεταβολή της διαφοράς θερμοκρασίας $\Delta T(t) = \text{const.}$ ίδιων σκαφιδίων κατά την ομοιόμορφη θέρμανσή τους.

Αν το υπό μελέτη δείγμα υφίσταται μετασχηματισμό σε θερμοκρασία T_m που συνεπάγεται απότομη μεταβολή της ενθαλπίας του, $\Delta H_S(T_m)$, η θερμότητα $Q' = \Delta H_S(T_m)$ που

εκλύεται (απορροφάται) θα προκαλέσει παροδική επιβράδυνση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας $T_S(t)$, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4(β). Κατά συνέπεια η διαφορά $\Delta T(t)$ θα αποκλίνει από την σταθερή τιμή που προκύπτει από την εξίσωση 2.11. Η απόκλιση αυτή προϊόντος του χρόνου θα μηδενιστεί λόγω απωλειών θερμότητας προς το σκαφίδιο αναφοράς και προς τη βάση στήριξης του σκαφιδίου του δείγματος. Έτσι, η μεταβολή $\Delta T(t)$ που προκαλείται από την ΔH_S λαμβάνει τη μορφή κορυφής, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4(γ).

Οι κορυφές που αποτυπώνονται στις καμπύλες της DTA μπορούν να αποδοθούν:

- i) Σε μη αντιστρεπτούς μετασχηματισμούς (π.χ. χημικές αντιδράσεις) αν εμφανίζονται μόνο κατά τη θέρμανση του δείγματος.
- ii) Σε αντιστρεπτούς μετασχηματισμούς 1^{ης} τάξης (π.χ. μετασχηματισμούς φάσεων, αλλοτροπικούς μετασχηματισμούς) αν, a) εμφανίζονται τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη του δείγματος και επί πλέον b) είναι μετατοπισμένες προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά την ψύξη και c) είναι αντεστραμμένες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες κατά τη θέρμανση.

Η διάταξη της DTA που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία χρησιμοποιεί σκαφίδια καθαρού Ag και η διαφορά της μεταξύ τους θερμοκρασίας προσδιορίζεται με τη βοήθεια διαφορικού θερμοστοιχείου NiCr-Constantan-NiCr. Στο σκαφίδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε σκόνη καθαρού Al_2O_3 ως αδρανής ουσία. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή $300 \leq T \leq 1100K$ υπό συνθήκες υψηλού κενού (10^{-5} - 10^{-6} mbar), τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της DTA παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3, μετά από αφαίρεση της τάσης υποβάθρου. Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της ψύξης, δεδομένου ότι ικανοποιούν καλύτερα το κριτήριο της ισόθερμης λήψης. Η τάση υποβάθρου αποδίδεται στη θερμική ανομοιογένεια στην περιοχή των σκαφιδίων, καθώς επίσης και στον ηλεκτρονικό θόρυβο. Για το σκοπό αυτό τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται σε διαγράμματα της μορφής $\Delta V=f(T)$. Με τη βοήθεια του προγράμματος Microcal Origin απαλείφονται τα δεδομένα που αντιστοιχούν στην περιοχή κάθε μετάβασης, ενώ η καμπύλη που απομένει, και αποτελεί το υπόβαθρο, προσομοιώνεται με πολυώνυμο κατάλληλης τάξης. Στη συνέχεια, αφαιρώντας από τα αρχικά δεδομένα την πολυωνυμική συνάρτηση (για κάθε τιμή θερμοκρασίας) αναδεικνύονται μόνο οι κορυφές που αντιστοιχούν στους μετασχηματισμούς που ανιχνεύθηκαν. Οι μετασχηματισμοί που ανιχνεύθηκαν αποδίδονται, με βεβαιότητα και χωρίς εξαίρεση, σε αλλοτροπικούς μηχανισμούς, δεδομένου ότι σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα είναι αντιστρεπτοί και παρουσιάζουν υστέρηση. Το εμβαδό που περικλείεται κάτω από τις κορυφές στο διάγραμμα $\Delta V=f(T)$ είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας που εκλύεται κατά τη μετάβαση $\Delta H=\lambda \cdot S$, όπου λ ο συντελεστής ευαισθησίας και S το εμβαδό του χωρίου [1, 9].

2.4.4 Μετρήσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρου (I.R.)

Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την H/M ακτινοβολία, δηλαδή σε πρώτη προσέγγιση την αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} της χαμηλόσυχνης υπέρυθρης ακτινοβολίας (μήκη κύματος από 0,8μm ως 1mm) με την ηλεκτρική διπολική ροπή των ατόμων. Η υπέρυθρη ακτινοβολία καλύπτει περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από το ερυθρό του ορατού έως τα μικροκύματα, χωρίζεται δε σε τρεις περιοχές με βάση την ενέργεια της ακτινοβολίας. Η υψηλής ενέργειας ακτινοβολία (near-IR) μήκους κύματος 0.8-2.5μm, η μεσαία (mid-IR) μήκους κύματος 2.5-25μm και η άπω υπέρυθρη (far-IR) χαμηλής ενέργειας μήκους κύματος 25-1000μm.

Από τη φασματοσκοπία υπερύθρου προκύπτει πληροφορία για το είδος, τη δομή και τη συγκέντρωση μιας απορροφούσας ουσίας που περιέχεται στο υπό μελέτη δείγμα. Ο William Coblentz απέδειξε ότι διαφορετικές ομάδες ατόμων και μορίων απορροφούν συγκεκριμένα και χαρακτηριστικά μήκη κύματος στην περιοχή του υπερύθρου, γεγονός που κατηγοριοποιεί την IR φασματοσκοπία ως μια τεχνική ταυτοποίησης ουσιών. Σε γενικές γραμμές στη μέθοδο αυτή, η υπέρυθη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει στον κρύσταλλο και εάν η συχνότητα συμπέσει με κάποια συχνότητα εκ των κανονικών τρόπων ταλάντωσης του κρυστάλλου, τότε προκύπτει συντονισμός με άμεση συνέπεια τη μέγιστη απορρόφηση ακτινοβολίας.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η Fourier Transform Infrared (FTIR), που εκμεταλλεύεται το φαινόμενο της συμβολής καθώς και την τεχνική ηλεκτρικής ανάλυσης Fourier ενός συμβολογράμματος. Για τη λήψη φασμάτων σε θερμοκρασία δωματίου η συσκευή αποτελείται από το φασματόμετρο (μοντέλο FT/IR-470 Plus) το οποίο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο έχει εγκατασταθεί το κατάλληλο λογισμικό επεξεργασίας και ανάλυσης φασμάτων JASCO. Το βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής FTIR, μαζί με πολλά άλλα, είναι η ταχύτατη σάρωση όλου του εύρους του φάσματος υπέρυθρης ακτινοβολίας ($200-4000\text{ cm}^{-1}$) που συνδυάζεται με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του ίδιου φάσματος με τη διαδικασία averaging, με αποτέλεσμα τη μείωση του θορύβου και την ανάδειξη των μικρών κορυφών. Σε θερμοκρασία δωματίου η συνεισφορά κορυφών στο τελικό φάσμα λόγω διφωνονικής απορρόφησης (στην ουσία ταλαντώσεις του πλέγματος που οφείλονται σε απορρόφηση ακτινοβολίας) έχει αρνητική επίδραση στα αποτελέσματα και γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η λήψη φασμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Ο τύπος της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, επιτρέπει το δείγμα να φτάσει σε θερμοκρασία $\sim 9\text{K}$ (Η θερμοκρασία μετράται με θερμοστοιχείο Au/Fe-NiCr, το οποίο είναι προσαρμοσμένο ακριβώς πάνω στο δειγματοφορέα). Η συσκευή αποτελείται από σύστημα, ψύξεως (συμπιεστή και κρυστάτης κενού, μοντέλο CS-202 της APD) και κενού ενώ τα υπόλοιπα μέρη της διάταξης παραμένουν ως έχουν. Για την ψύξη χρησιμοποιήθηκε ένα κλειστό σύστημα συμπίεσης-εκτόνωσης αερίου ηλίου, He, που βασίζεται στο φαινόμενο Joule-Thomson. Ο κρυστάτης αποτελείται από δύο μέρη, τον ψύκτη και το θάλαμο στον οποίο τοποθετείται το υπό μελέτη δείγμα. Στο συμπιεστή (Compressor) το αέριο συμπιέζεται σε υψηλή πίεση, περνά μέσα από εναλλάκτη θερμότητας και τελικά από τη βαλβίδα εκτόνωσης, όπου εκτονώνεται και ψύχεται (σε αυτό το χώρο βρίσκεται το δείγμα). Στη συνέχεια το αέριο επιστρέφει μέσω του εναλλάκτη θερμότητας, όπου λόγω χαμηλής θερμοκρασίας συνεισφέρει στην πρόψυξη του εισερχόμενου στη βαλβίδα εκτόνωσης αερίου, στο συμπιεστή και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Ο συμπιεστής καθ' όλη τη διαδικασία ψύχεται με διαρκή ροή νερού ώστε αφενός να αποφευχθεί η υπερθέρμανσή του, αφετέρου δε για να απομακρύνεται η θερμότητα συμπίεσης από το αέριο. Για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών είναι απαραίτητη η θερμική μόνωση της διάταξης. Η θερμική μόνωση του εσωτερικού χώρου του κρυστάτη επιτυγχάνεται με τη δημιουργία υψηλού κενού μέσω της συνδυασμένης δράση περιστροφικής μηχανικής αντλίας λαδιού (χαμηλό κενό) και στροβιλομοριακής αντλίας (υψηλό κενό) που λειτουργεί ως συμπιεστής. Η πίεση που επιτυγχάνεται με τη συνδυασμένη αυτή δράση του συστήματος κενού φτάνει τα 10^{-7} mbar .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ III : Πειραματικά Αποτελέσματα

3.1.1 Πειραματικά αποτελέσματα για δείγματα που θερμανθήκαν σε υψηλή μερική πίεση O_2 ($P_{O_2}=210$ mbar)

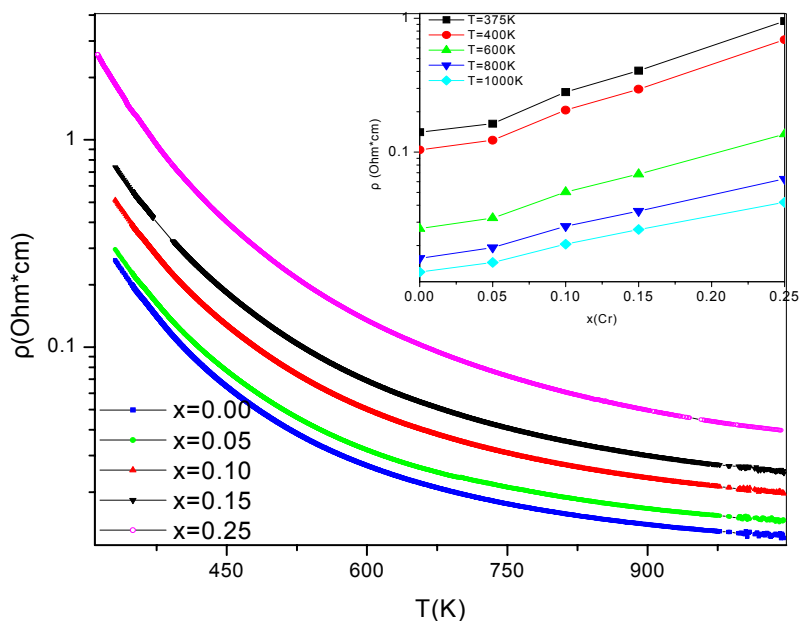
Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης, $\rho(T)$, μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_{ac} , και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) για τα δείγματα των ενώσεων $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ που υπέστησαν θερμική επεξεργασία σε συνθήκες αέρα ($P_{O_2}=210$ mbar).

Για λόγους συντακτικής διευκόλυνσης από τούδε και στο εξής τα δείγματα θα αναφέρονται με την ονομασία LCM_x , όπου x είναι η συγκέντρωση του Cr.

A. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε $T=900^\circ C$ για $t=100h$ και $t=200h$ σε στατική ατμόσφαιρα αέρα

A.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα $900^\circ C/100h/$ αέρα στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

Τα δείγματα LCM_x πυκνώθηκαν σε $T=1300^\circ C$ για $t=10h$ και έπειτα σε $T=900^\circ C$ για χρονικό διάστημα $t=100h$ υπό συνθήκες μερικής πίεσης οξυγόνου, $P_{O_2}=210$ mbar. Στο διάγραμμα 1.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για την ειδική αντίσταση $\rho(T)$, στην περιοχή θερμοκρασιών $T=300-1100K$. Στο ένθετο απεικονίζεται η εξάρτηση της $\rho(T)$ από τη συγκέντρωσή τους σε Cr σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.

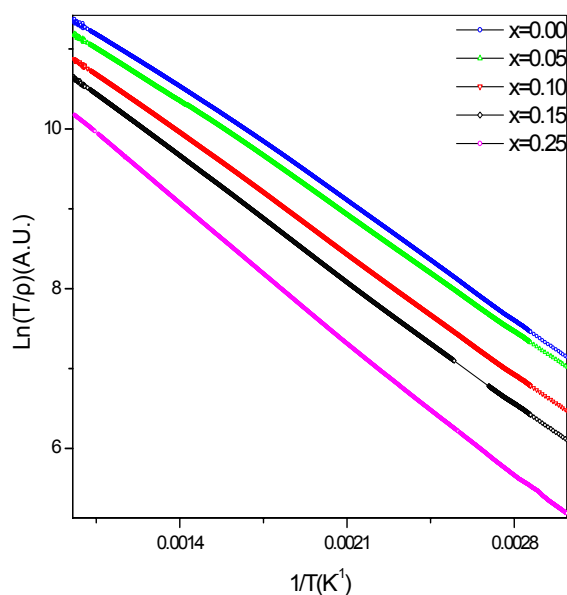


Διάγραμμα 1.1: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ στην περιοχή $T=300-1100K$ για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $900^\circ C/100h/$ αέρα.

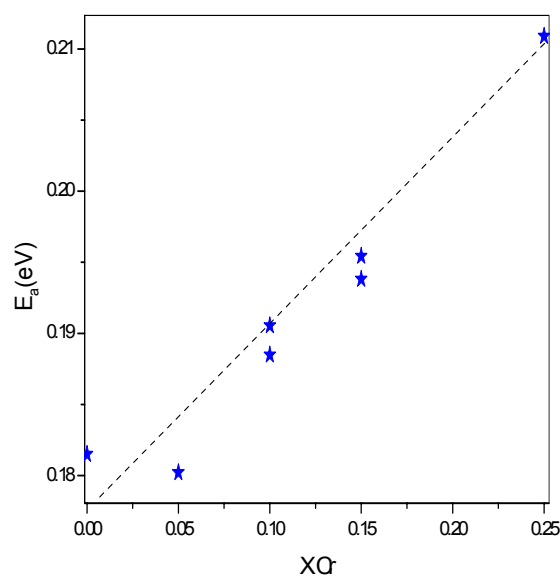
Από το διάγραμμα 1.1 είναι εμφανές ότι τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Η ειδική αντίσταση των δειγμάτων παίρνει τιμές μεταξύ των $\rho \approx 10^{-2}-10^{-1}$ Ohm*cm σε $T \sim 1000K$ και $\rho \approx 0.3-2$ Ohm*cm σε $T \sim 300K$. Η ειδική αντίσταση φαίνεται να αυξάνεται εκθετικά με τη συγκέντρωση του Cr σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών όπως παρουσιάζεται στο ένθετο του διαγράμματος 1.1.

Στο διάγραμμα 1.2 απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα με βάση τη σχέση $\ln(T/\rho)=f(1/T)$, υπό τη μορφή δηλαδή διαγραμμάτων Arrhenius. Τα αποτελέσματα μπορούν

να προσομοιωθούν με ευθείες ‘γραμμές’, με μικρή απόκλιση από τη γραμμικότητα στις υψηλές θερμοκρασίες. Επομένως η αγωγιμότητα περιγράφεται από το μοντέλο του μικρού πολaronίου.



Διάγραμμα 1.2: Διαγράμματα Arrhenius για την ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων.

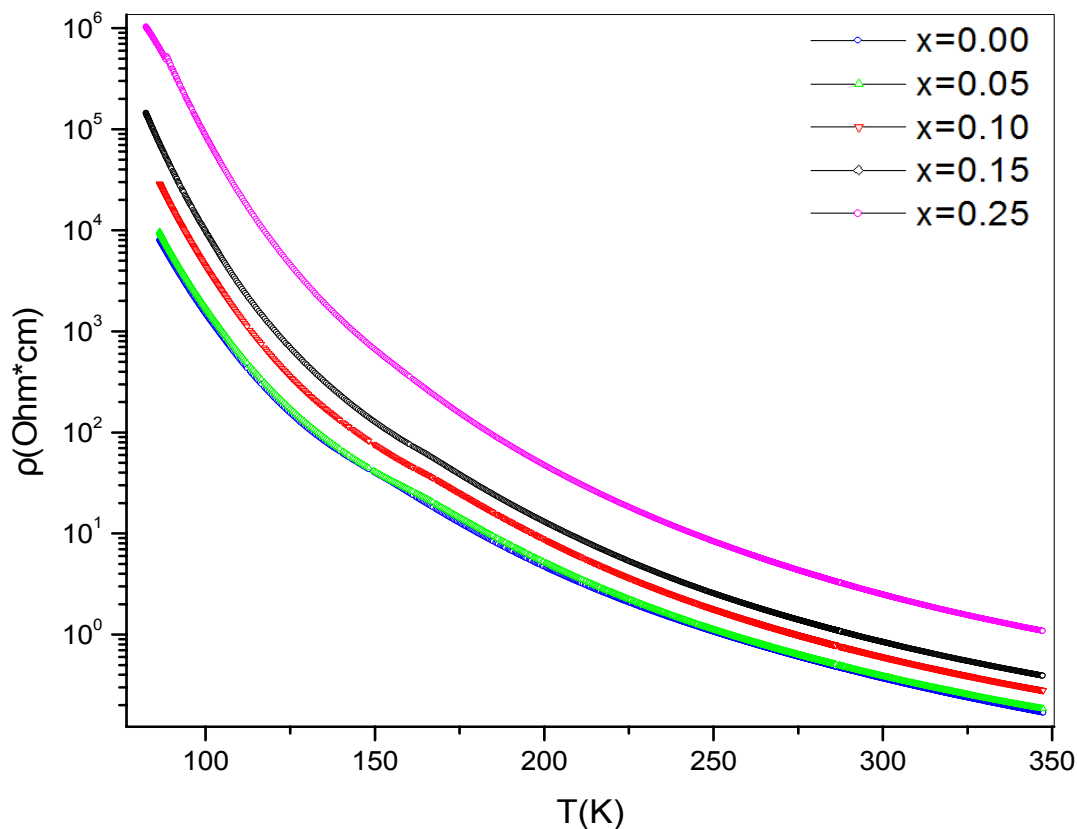


Διάγραμμα 1.3: Ενέργειες ενεργοποίησης των δειγμάτων θερμικής επεξεργασίας 900°C /100h/ αέρα.

Από τις κλίσεις των ευθειών προσδιορίστηκαν οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a , για τις διάφορες συγκεντρώσεις σε Cr. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 1.3, ενώ οι τιμές της E_a περιλαμβάνονται στον πίνακα Α, της ενότητας 3.1.3. Για τα δείγματα $LCM_{0.10}$ και $LCM_{0.15}$ η μέτρηση επαναλήφθηκε και οι τιμές της E_a δε συνέπεσαν ακριβώς. Σύμφωνα με το διάγραμμα 1.3 η E_a αυξάνει γραμμικά με τη συγκέντρωση του Cr. Από τη γραμμικότητα αποκλίνει η τιμή της E_a του δείγματος LCM_0 , η οποία είναι ελαφρώς υψηλότερη σε σχέση με την τιμή της E_a του $LCM_{0.05}$.

Α.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 900°C/100h/αέρα στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.

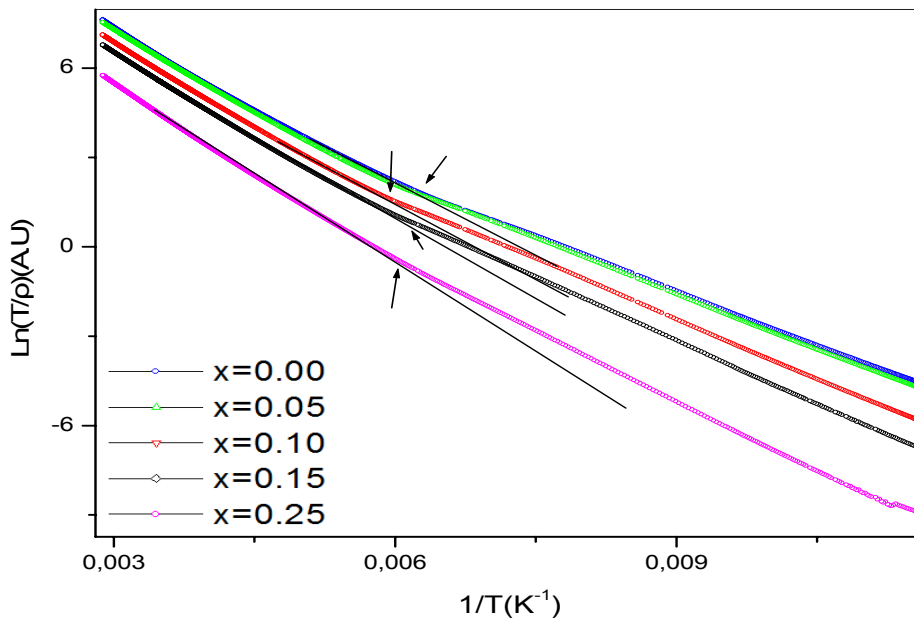
Στο διάγραμμα 1.4 παρουσιάζεται η ειδική αντίσταση στην περιοχή $T=80-350K$. Τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Οι τιμές της ειδικής αντίστασης μεταβάλλονται μεταξύ $\rho \approx 10^6-10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ σε $T=80K$ και $\rho \approx 1-10^{-1} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ σε θερμοκρασία $T=350K$. Η παρουσία του Cr προκαλεί συστηματική αύξηση της ειδικής αντίστασης των δειγμάτων σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Σε θερμοκρασία $T=80K$ η ειδική αντίσταση του δείγματος με συγκέντρωση $x=0.25$ είναι υψηλότερη κατά δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με αυτή του δείγματος LCM_0 . Στις καμπύλες $\rho(T)$ του διαγράμματος 1.4 διακρίνονται σε όλα τα δείγματα μικρά ‘σπασίματα’ σε θερμοκρασίες $T \sim 150K$, τα οποία είναι πιο ευδιάκριτα για δείγματα με χαμηλές συγκεντρώσεις Cr.



Διάγραμμα 1.4: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $900^{\circ}\text{C}/100\text{h}$ /αέρα στην περιοχή $T=80\text{-}350\text{K}$.

Οι θερμοκρασίες $T' \sim 150\text{K}$ προσδιορίστηκαν από το διάγραμμα 1.5, στο οποίο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα υπό τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Για όλα τα δείγματα, τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να προσομοιωθούν με ευθείες στην περιοχή $T \geq T'$, επομένως η αγωγιμότητα περιγράφεται από το μοντέλο του μικρού πολaronίου. Στη θερμοκρασία $T=T'$, σύμφωνα με το διάγραμμα 1.5, τα δεδομένα αποκλίνουν από την ευθεία γραμμή. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της χ_{ac} , ενότητα Α.6, προκύπτει ότι $T' \approx T_C$. Επομένως η μικρή μείωση της $\rho(T)$ στην περιοχή $T < T'$ αντιστακτά την επίδραση του μηχανισμού διπλής ανταλλαγής.

Οι τιμές της E_a (πίνακας Α, ενότητα 3.1.3) που προσδιορίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για την περιοχή $T' \leq T \leq 300\text{K}$ αυξάνονται ελαφρώς με τη συγκέντρωση σε Cr . Σημειώνεται ότι οι τιμές της E_a που προσδιορίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών είναι υψηλότερες κατά $E_a \approx 0,052\text{eV}$, από τις αντίστοιχες τιμές για την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών. Η διαφορά αυτή δεν οφείλεται στα δείγματα, αλλά σε διαφορές βαθμονόμησης των θερμομέτρων στις περιοχές διεξαγωγής των μετρήσεων.

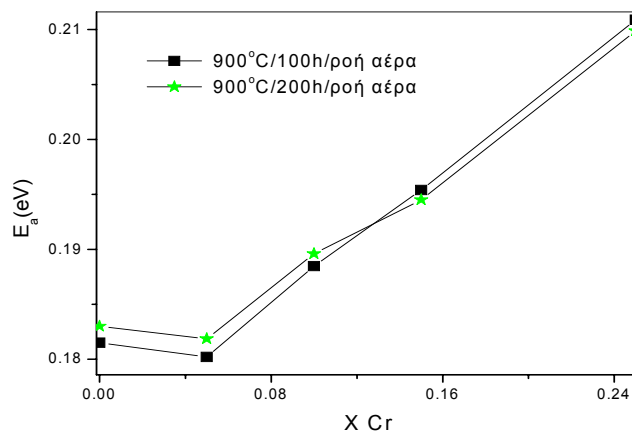


Διάγραμμα 1.5: Διαγράμματα Arrhenius για την ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων σε $T=80-350\text{K}$.

Για να διερευνηθεί εάν τα δείγματα μετά την επεξεργασία σε $T=900^\circ\text{C}$ για $t=100\text{h}$ έχουν εξισορροπήσει την περίσσεια O_2 , δ, σε όλο τον όγκο των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε επιπλέον θερμική επεξεργασία στην ίδια θερμοκρασία για επιπλέον 100h .

A.3 Σύγκριση μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα $900^\circ\text{C}/\text{αέρα}$ για $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$ στην περιοχή θερμοκρασιών $300-1100\text{K}$.

Με βάση την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων θερμικής επεξεργασίας $900^\circ\text{C}/200\text{h}/\text{αέρα}$, παρατηρήθηκε η αναμενόμενη εξάρτηση της $\rho(T)$ από τη θερμοκρασία. Όλα τα δείγματα έδειξαν ημιαγωγική συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών όπως επίσης και όμοια εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη συγκέντρωση σε Cr. Η επίδραση της συμπληρωματικής θερμικής επεξεργασίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων στην περιοχή $T=300-1100\text{K}$ συνοψίζεται στο διάγραμμα 1.6, όπου συγκρίνονται οι τιμές της E_a που προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius.



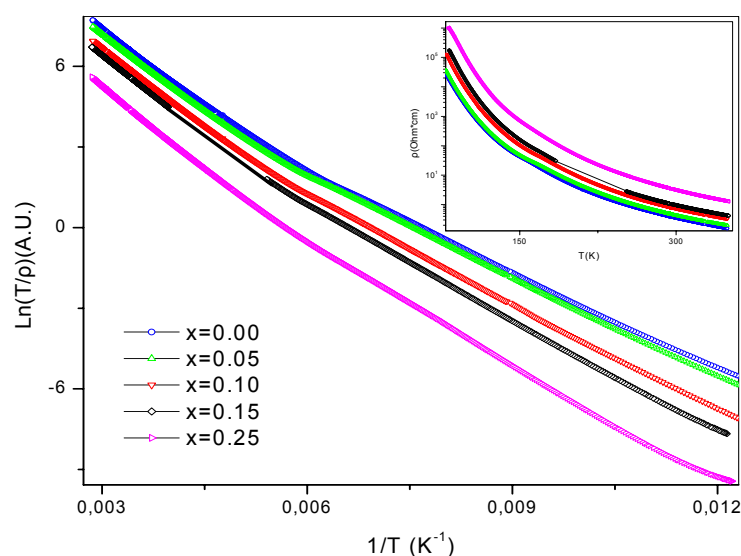
Διάγραμμα 1.6: Ενέργειες ενεργοποίησης για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $T=900^\circ\text{C}$ στον αέρα για $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$.

Από το διάγραμμα 1.6 φαίνεται γραμμική αύξηση της E_a με τη συγκέντρωση του Cr και για τις δύο σειρές δειγμάτων. Τα δείγματα LCM₀ (δείγματα αναφοράς) αποκλίνουν από τη γραμμικότητα με τιμές υψηλότερες των αναμενόμενων. Διακρίνεται μικρή διαφορά στις τιμές της E_a για τα δείγματα με το ίδιο ποσοστό Cr. Για χαμηλές συγκεντρώσεις Cr η E_a είναι ελαφρά υψηλότερη για τα δείγματα που εκτέθηκαν σε $T=900^\circ\text{C}$ στον αέρα για $t=200\text{h}$. Η διαφορά αυτή δείχνει τάση μείωσης καθώς το x αυξάνεται, και για $x \geq 0.15$ υψηλότερη τιμή E_a έχουν τα δείγματα που θερμάνθηκαν για $t=100\text{h}$.

A.4 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα $900^\circ\text{C}/200\text{h}/\text{αέρα}$ στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.

Στο διάγραμμα 1.7 απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων θερμικής επεξεργασίας σε $900^\circ\text{C}/200\text{h}/\text{αέρα}$, υπό τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Στο ένθετο του διαγράμματος παρουσιάζεται η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία στην περιοχή 80-350K.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 1.7 όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Η παρουσία του Cr προκαλεί αύξηση της $\rho(T)$ σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Στις καμπύλες $\rho(T)$ του ένθετου του διαγράμματος 1.7 διακρίνονται για όλα τα δείγματα μικρά 'σπασίματα' σε θερμοκρασίες T' , συμπεριφορά που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα διαγράμματα 1.4 και 1.5. Οι θερμοκρασίες T' διακρίνονται ευκολότερα από τα διαγράμματα Arrhenius, από τα οποία υπολογίστηκαν οι τιμές της E_a για την περιοχή θερμοκρασιών $T > T'$.



Διάγραμμα 1.7: Διαγράμματα Arrhenius για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 900°C στον αέρα για $t=200\text{h}$.

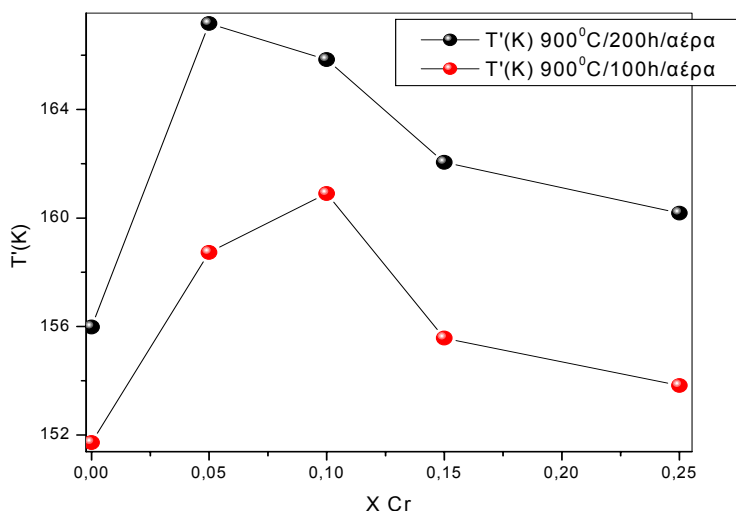
A.5 Σύγκριση μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα $900^\circ\text{C}/\text{αέρα}$ για $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$ στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.

Στο διάγραμμα 1.8 παρουσιάζονται οι τιμές των θερμοκρασιών T' που προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα 1.5 και 1.7 (περιλαμβάνονται στον πίνακα Α της ενότητας 3.1.3) για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε αέρα για χρονικό διάστημα $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$. Από το διάγραμμα 1.8 διακρίνεται συστηματική αύξηση της θερμοκρασίας T' με το χρόνο θέρμανσης για όλες τις συγκεντρώσεις, γεγονός που δηλώνει ότι με την αύξηση του χρόνου θέρμανσης αυξάνεται το ποσοστό των Mn^{4+} (αύξηση του 'δ'). Φαίνεται επίσης ότι η T' μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση του Cr στα δείγματα χωρίς όμως να υπάρχει μονότονη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα και για τις δύο σειρές δειγμάτων η T' μετατοπίζεται σε

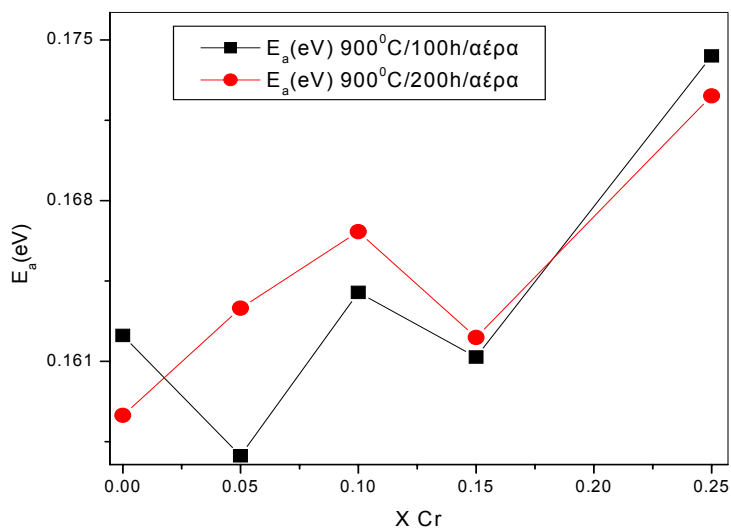
υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς αντικαθίσταται μικρό ποσοστό ατόμων Cr στη θέση των Mn ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις η T' μειώνεται με τάση να σταθεροποιηθεί για $x > 0.25$.

Στο διάγραμμα 1.9 παρουσιάζονται οι τιμές της E_a που προσδιορίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή 80-350K. Οι τιμές αυτές προσδιορίστηκαν με βάση τη σχέση $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ για $T \geq T'$, όπου τα πειραματικά αποτελέσματα της ειδικής αντίστασης μπορούν να προσομοιωθούν σε καλή προσέγγιση με ευθείες γραμμές.

Από το διάγραμμα 1.9 φαίνεται ότι η E_a εξαρτάται από τη συγκέντρωση των δειγμάτων σε Cr. Για τα δείγματα που θερμάνθηκαν για 100h στον αέρα οι πειραματικές τιμές της E_a δείχνουν, παρά τη σκέδαση, μονότονη αύξηση με τη συγκέντρωση του Cr. Παρόμοια συμπεριφορά φαίνεται και για τις τιμές της E_a της σειράς των δειγμάτων που θερμάνθηκαν για $t=200h$.

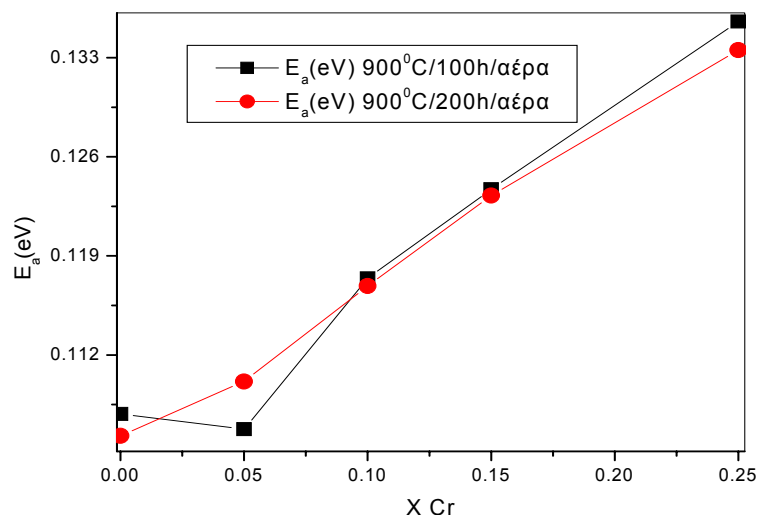


Διάγραμμα 1.8: Θερμοκρασίες T' για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $900^\circ C$ στον αέρα για $t=100h$ και $t=200h$.



Διάγραμμα 1.9: Ενέργειες ενεργοποίησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στην περιοχή $T > T'$ για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $900^\circ C$ στον αέρα για $t=100h$ και $t=200h$.

Με βάση τα διαγράμματα Arrhenius οι τιμές της $\rho(T)$ και στην περιοχή $T < T'$ προσομοιώνονται σε καλή προσέγγιση με ευθείες γραμμές, επομένως η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξακολουθεί να περιγράφεται από το μοντέλο του μικρού πολαρονίου. Στο διάγραμμα 1.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την E_a που προσδιορίστηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών $T < T'$, συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Οι χαμηλότερες τιμές της E_a , σε $T < T'$ σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές για την περιοχή $T > T'$ οφείλονται στη διευκόλυνση της μεταφοράς φορτίου λόγω του μηχανισμού DE, αφού στην περιοχή αυτή, τα δείγματα βρίσκονται στη σιδηρομαγνητική, FM, κατάσταση (ενότητες Α.6 και Α.7). Από το διάγραμμα 1.10 φαίνεται μονότονη αύξηση των τιμών της E_a με τη συγκέντρωση του Cr.



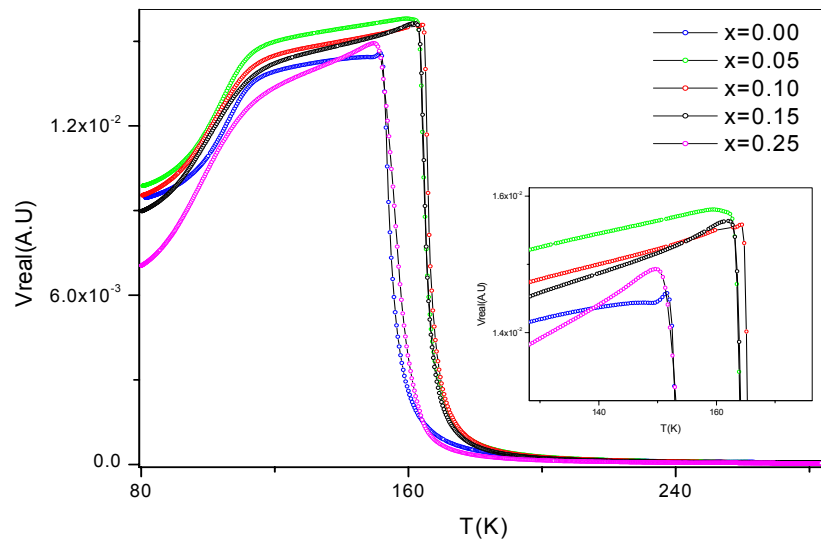
Διάγραμμα 1.10: Ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν για την περιοχή $T < T'$ για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 900°C στον αέρα για $t=100h$ και $t=200h$.

Α.6 Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα 900°C/100h/αέρα στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.

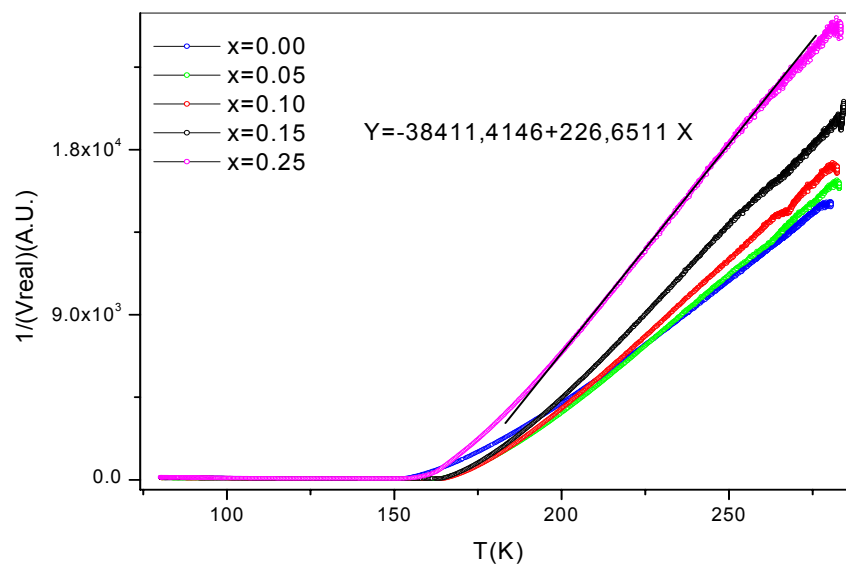
Στο διάγραμμα 1.11 απεικονίζεται η εξάρτηση του πραγματικού μέρους της χ_{ac} , από τη θερμοκρασία, για τα δείγματα που έχουν θερμανθεί στον αέρα για $t=100h$ σε $T=900^\circ C$. Σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται για όλα τα δείγματα ασθενώς αυξανόμενη τιμή του πραγματικού μέρους της χ_{ac} με τη μείωση της θερμοκρασίας, ενώ σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή γύρω από $T \approx 160K$, φαίνεται αυθόρμητη αύξηση της χ_{ac} , χαρακτηριστική μεταβολή μετάβασης του κάθε δείγματος στην FM κατάσταση. Μετά τη σιδηρομαγνητική μετάβαση ακολουθεί μείωση της χ_{ac} , που εμφανίζεται άμεσα για το δείγμα $LCM_{0.25}$, ενώ σε θερμοκρασίες $T \leq 117K$ για τα δείγματα LCM_x με $x=0.00-0.15$. Αυτή η μείωση είναι αποτέλεσμα μερικού αποπροσανατολισμού των μαγνητικών ροπών, που όπως φαίνεται δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του Cr στο πλέγμα, αλλά από την περίσσεια του O_2 . Παρόμοια συμπεριφορά της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας έχει παρατηρηθεί σε δείγματα με συγκέντρωση Cr, $x=0.10$ από τον S. Nakazono [61].

Η θερμοκρασία Curie, T_c , που αντιστοιχεί στο μέσο του ύψους της μετάβασης (κατά σύμβαση), δείχνει μια μη μονότονη εξάρτηση από τη συγκέντρωση σε Cr. Συγκεκριμένα παρατηρείται μέγιστη T_c για το δείγμα $LCM_{0.1}$ με τιμή $T_c=166K$, όπως διαπιστώνεται από το διάγραμμα 1.13.

Στο διάγραμμα 1.12 παρουσιάζεται το αντίστροφο του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα πειραματικά αποτελέσματα ακολουθούν ικανοποιητικά το νόμο Curie-Weiss. Στην παραμαγνητική περιοχή μπορούν να προσομοιωθούν με ευθείες γραμμές, από τις κλίσεις των οποίων προσδιορίστηκαν οι τιμές της σταθεράς Curie.



Διάγραμμα 1.11: Μεταβολή του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 900°C στον αέρα για $t=100\text{h}$.

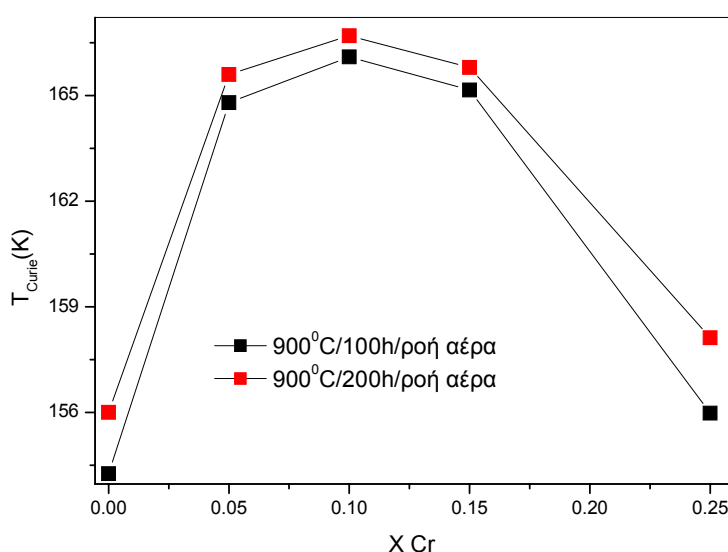


Διάγραμμα 1.12: Μεταβολή του αντιστρόφου του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 900°C στον αέρα για $t=100\text{h}$.

Τα πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων της χ_{ac} για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $900^{\circ}\text{C}/200\text{h}/\text{αέρα}$ είναι ποιοτικά όμοια με αυτά που φαίνονται στο διάγραμμα 1.11 και γι' αυτό δε θεωρείται απαραίτητη η παρουσίασή τους.

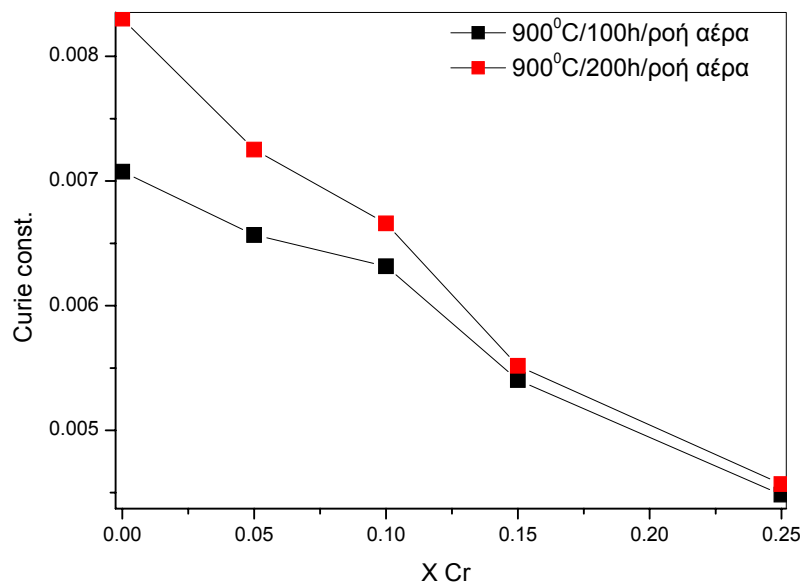
A.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων μέτρησης μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα 900°C/αέρα για t=100h και t=200h στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.

Στο διάγραμμα 1.13 απεικονίζονται οι θερμοκρασίες Curie, T_C , συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=900^\circ\text{C}$ για $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$, αντίστοιχα. Όπως διαπιστώνεται από το διάγραμμα 1.13 η κρίσιμη θερμοκρασία μετατοπίζεται σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές καθώς ο χρόνος θέρμανσης αυξάνεται. Για χαμηλές συγκεντρώσεις ο σιδηρομαγνητισμός ενοείται από την αντικατάσταση των ατόμων του Mn από άτομα Cr, ενώ για συγκεντρώσεις $x>0.10$ η παρουσία του Cr προκαλεί μετατόπιση της κρίσιμης θερμοκρασίας σε χαμηλότερες τιμές. Παρόμοια εξάρτηση της T_C με τη συγκέντρωση έχει παρατηρηθεί και σε άλλες εργασίες για δείγματα με υψηλή περιέχηση O_2 [46, 47]. Το διάγραμμα 1.13 δείχνει ποιοτικά όμοιες μεταβολές με τη συγκέντρωση του Cr με το διάγραμμα 1.8, το οποίο πρέπει να σημειωθεί ότι είναι αποτέλεσμα της ανάλυσης των μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης.



Διάγραμμα 1.13: Σύγκριση τιμών της θερμοκρασίας Curie των δειγμάτων θερμικής επεξεργασίας σε $T=900^\circ\text{C}$ στον αέρα για $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$.

Στο διάγραμμα 1.14 συγκρίνονται οι τιμές της σταθεράς Curie για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας στον αέρα για $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$, συναρτήσει της συγκέντρωσης σε Cr. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα οι τιμές της σταθεράς Curie μειώνονται μονότονα με τη συγκέντρωση του Cr και για τις δύο σειρές δειγμάτων, αναμενόμενη συμπεριφορά αφού $S_{\text{Mn}^{3+}} > S_{\text{Cr}^{3+}}$, και τείνουν σε ενιαία τιμή για $x=0.25$. Το χρονικό διάστημα έκθεσης των δειγμάτων σε $T=900^\circ\text{C}$ στον αέρα, φαίνεται να επηρεάζει τις τιμές της σταθεράς C ισχυρότερα για τα δείγματα χαμηλής συγκέντρωσης Cr.



Διάγραμμα 1.14: Σύγκριση τιμών της σταθεράς Curie για δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=900^{\circ}\text{C}$ στον αέρα για $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$.

B. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ για $t=10\text{h}+30\text{min}$ σε αέρα και απότομη ψύξη (quenching)

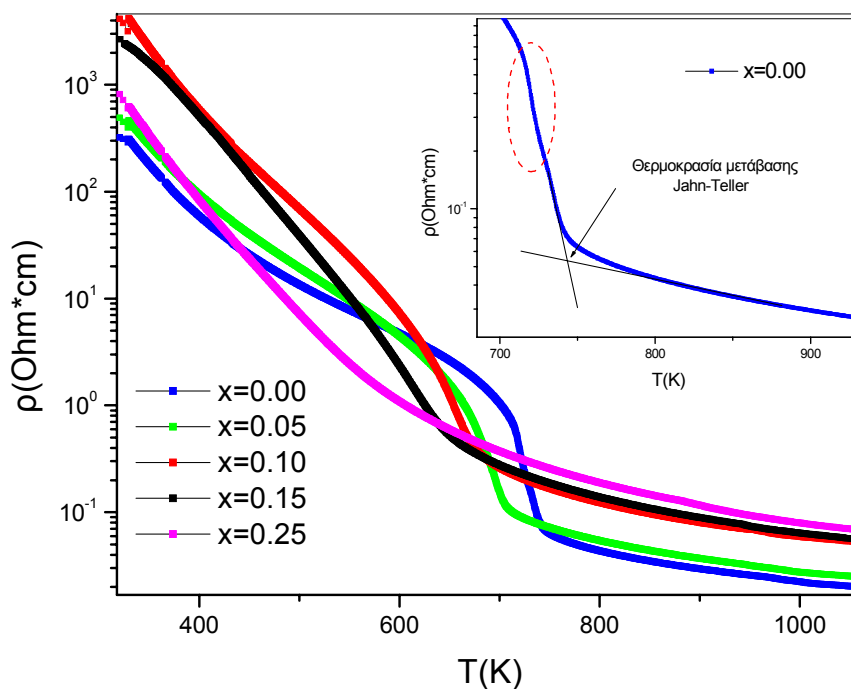
Σειρά δειγμάτων θερμάνθηκε σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ για $t=10\text{h}$ σε στατική ατμόσφαιρα αέρα και ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου με αργό ρυθμό. Ακολούθησε νέα θέρμανση σε αέρα σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ για $t=30\text{min}$, και καταβύθιση σε δοχείο με νερό, ώστε να ψυχθούν σε $T=300\text{K}$ σε ελάχιστο χρόνο ($<5\text{ sec}$). Η διαδικασία αυτή (quenching) αποσκοπεί στη διατήρηση της χαμηλής περιέσσειας του O_2 που εγκαθίσταται στα δείγματα σε $T=1300^{\circ}\text{C}$.

B.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα $1300^{\circ}\text{C}/10\text{h}+30\text{min}/\text{αέρα}/\text{quenching}$ στην περιοχή θερμοκρασιών $300\text{-}1100\text{K}$.

Στο διάγραμμα 1.15 απεικονίζεται η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία στην περιοχή θερμοκρασιών $T=300\text{-}1100\text{K}$. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγωγική συμπεριφορά. Η ειδική αντίσταση κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $\rho(T)\approx 10^2\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ σε $T=300\text{K}$ και $\rho(T)\approx 10^{-2}\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ σε $T=1100\text{K}$, για τα δείγματα με συγκεντρώσεις $\text{Cr } x=0.00, 0.05$ ενώ για τα δείγματα με συγκεντρώσεις $x=0.10, 0.15$ μεταξύ των τιμών $\rho(T)=10^3\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ και $\rho(T)=10^{-1}\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Τέλος η ειδική αντίσταση του δείγματος $\text{LCM}_{0.25}$ μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών $\rho(T)=10^3\text{-}10^{-1}\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, με τη μεταβολή της θερμοκρασίας στην ίδια περιοχή.

Στις καμπύλες $\rho(T)$ στο διάγραμμα 1.15 φαίνεται απότομη μείωση της ειδικής αντίστασης των δειγμάτων στην περιοχή $T=600\text{-}750\text{K}$, η οποία αποδίδεται στη μετάβαση Jahn-Teller. Η περιοχή της μετάβασης διαπλατύνεται προοδευτικά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Cr , ενώ παράλληλα η μετάβαση μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η $\rho(T)$ του δείγματος με συγκέντρωση $\text{Cr } x=0.25$ δεν παρουσιάζει απότομη μεταβολή αλλά μόνο αλλαγή κλίσης.

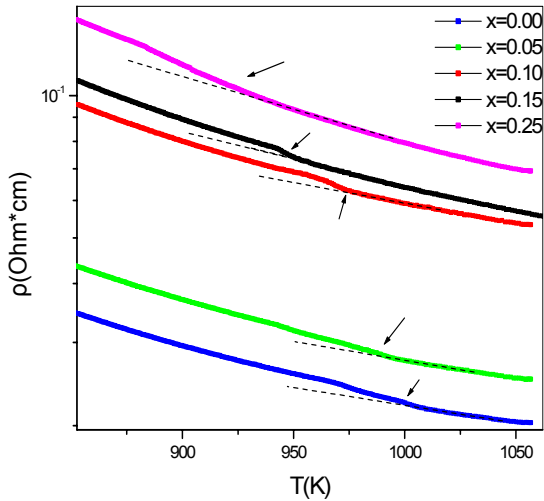
Στο ένθετο του διαγράμματος 1.15 απεικονίζεται σε μεγέθυνση η περιοχή της μετάβασης Jahn-Teller για το δείγμα αναφοράς. Κατά τη μείωση της ειδικής αντίστασης διακρίνονται δυο κλίσεις στην καμπύλη, η πρώτη εκ των οποίων έχει κυκλωθεί με διακεκομμένη γραμμή, ένδειξη ότι το συγκεκριμένο δείγμα πιθανόν να αποτελείται από δυο ορθορομβικούς περοβσκίτες με παραπλήσιες θερμοκρασίες μετάβασης T_{J-T} .



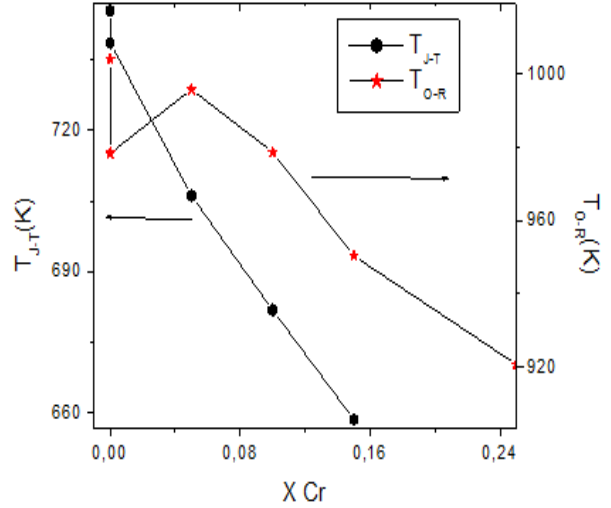
Διάγραμμα 1.15: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ σε θερμοκρασίες $T=300-1100K$ για δείγματα θερμικής κατεργασίας $1300^{\circ}C/10h+30min/αέρα/quenching$.

Οι τιμές της θερμοκρασίας T_{J-T} προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο που φαίνεται στο ένθετο του διαγράμματος 1.15. Συγκεκριμένα στην περιοχή εκατέρωθεν της μετάβασης η $\rho(T)$ προσομοιώνεται με ευθείες ή τεταγμένη του σημείου τομής των οποίων αντιστοιχεί στη θερμοκρασία T_{J-T} .

Οι καμπύλες της $\rho(T)$ όλων των δειγμάτων παρουσιάζουν μια μεταβολή κλίσης όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1.16, το οποίο είναι μεγέθυνση του διαγράμματος 1.15 στην περιοχή 800-1050K. Η μεταβολή αυτή στην κλίση της $\rho(T)$ η οποία επισημαίνεται με βέλη αποδίδεται στη μετάβαση από την ψευδοκυβική (O-ορθορομβική) στη ρομβοεδρική (R) συμμετρία. Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας μετάβασης, T_{O-R} , έγινε με την ίδια μέθοδο που προσδιορίστηκαν οι T_{J-T} . Με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr φαίνεται ότι η μετάβαση O-R μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίστοιχα με τη μετάβαση Jahn-Teller, για το δείγμα αναφοράς διακρίνονται δύο τιμές θερμοκρασίας μετάβασης T_{O-R} , γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι στο δείγμα συνυπάρχουν δύο ίδιες συμμετρίας περοβσκίτες με παρόμοια χημική σύσταση.



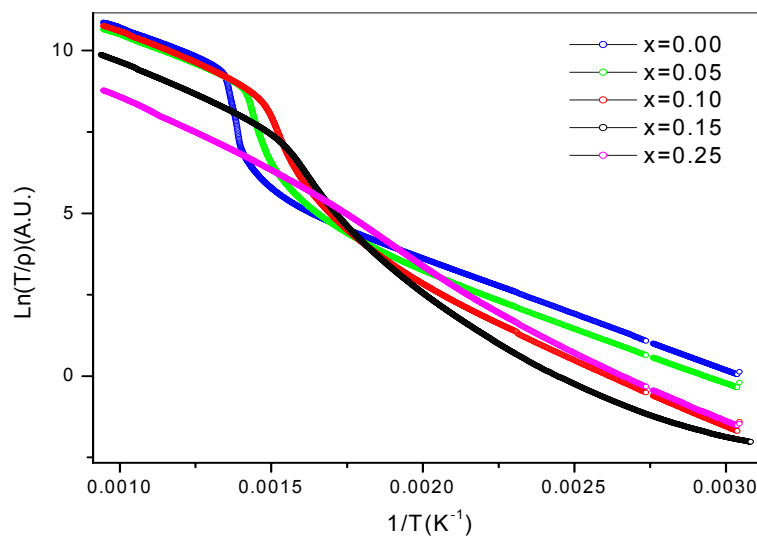
Διάγραμμα 1.16: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ στην περιοχή μετάβασης O-R, για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}\text{C}/10\text{h}+30\text{min}/\text{αέρα}/\text{quenching}$.



Διάγραμμα 1.17: Θερμοκρασίες T_{J-T} και T_{O-R} συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr.

Στο διάγραμμα 1.17 παρουσιάζονται οι τιμές της T_{J-T} και της T_{O-R} συναρτήσει της συγκέντρωσης των δειγμάτων σε Cr. Οι τιμές της T_{J-T} μειώνονται γραμμικά με τη συγκέντρωση του Cr. Η μείωση φτάνει τους $\sim 80\text{K}$ για τα δείγματα με συγκεντρώσεις $x=0.00$ και $x=0.15$. Οι τιμές της T_{O-R} έχουν παρόμοια εξάρτηση από τη συγκέντρωση του Cr στα δείγματα, όπως αποτυπώνεται από την κλίμακα στο δεξιό μέρος του διαγράμματος 1.17. Η μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{O-R} είναι μονότονη με τιμές μεταξύ των θερμοκρασιών $T=1000-920\text{K}$.

Στο διάγραμμα 1.18 απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα υπό τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius.

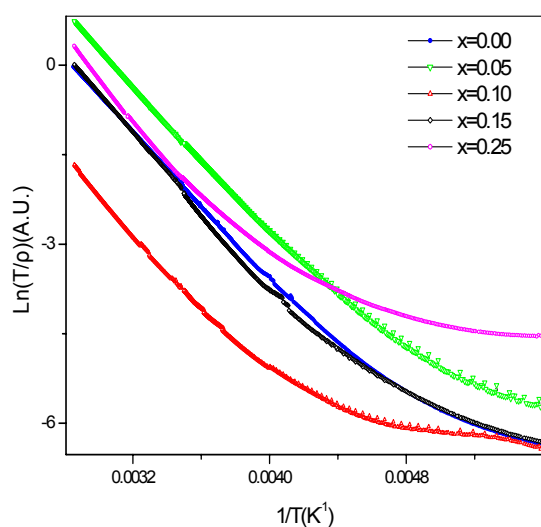


Διάγραμμα 1.18: Διαγράμματα Arrhenius για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}\text{C}/10\text{h}+30\text{min}/\text{αέρα}/\text{quenching}$.

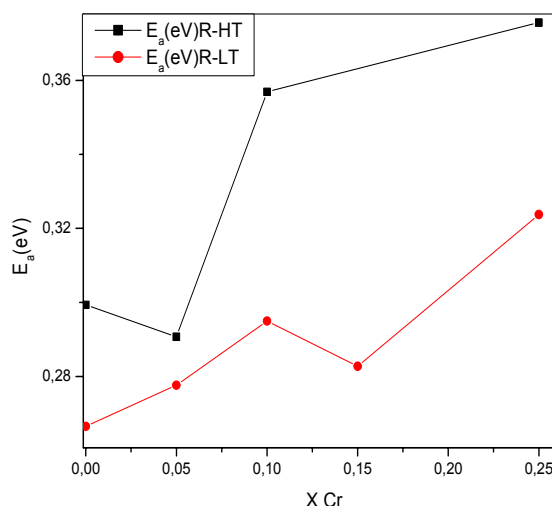
Στο διάγραμμα 1.18 φαίνεται ότι τα πειραματικά αποτελέσματα για τα δείγματα με συγκεντρώσεις $x=0.00$, $x=0.05$ και $x=0.10$, μπορούν να προσομοιωθούν ικανοποιητικά με ευθείες γραμμές στην περιοχή θερμοκρασιών $T < T_{J-T}$ και συνεπώς η αγωγιμότητα μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο του μικρού πολaronίου. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με ευθείες δεν είναι ικανοποιητική, για μη προφανείς λόγους, με αποτέλεσμα για το δείγμα $LCM_{0.15}$ να μην είναι εφικτός ο προσδιορισμός της E_a , και για το δείγμα $LCM_{0.25}$ η τιμή να εμπεριέχει μεγάλο σφάλμα. Οι τιμές της E_a καταγράφονται αναλυτικά στον πίνακα Β, της ενότητας 3.1.3. Η E_a δείχνει να αυξάνει ελαφρώς με την παρουσία του Cr, ενώ παρουσιάζει ελάχιστο για συγκέντρωση $x=0.05$.

B.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1300°C/10h+30min/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.

Στο διάγραμμα 1.19 απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή $T=80-350K$ υπό τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να προσομοιωθούν σε καλή προσέγγιση με ευθείες γραμμές στην περιοχή $T=250-350K$, γεγονός που δηλώνει ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ο μηχανισμός μικρού πολaronίου. Από τις κλίσεις των ευθειών προσδιορίστηκε η E_a των δειγμάτων (πίνακας Β, ενότητα 3.1.3). Οι τιμές της E_a παρουσιάζονται στο διάγραμμα 1.20 σε σύγκριση με τις τιμές που προέκυψαν από τα αντίστοιχα αποτελέσματα στην περιοχή $T=300-1100K$.



Διάγραμμα 1.19: Διαγράμματα Arrhenius για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300° /10h+30min/αέρα/quenching, στην περιοχή $T=80-350$.



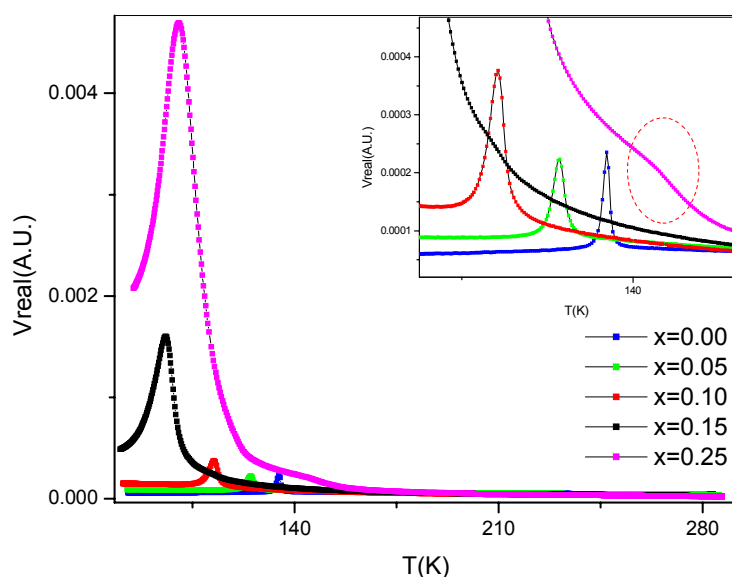
Διάγραμμα 1.20: Ενέργειες ενεργοποίησης χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C /10h+30min/αέρα/quenching.

Οι τιμές της E_a αυξάνουν μη μονότονα με τη συγκέντρωση σε Cr τόσο για τις υψηλές όσο και για τις χαμηλές θερμοκρασίες. Συγκρινόμενες μεταξύ τους για κάθε δείγμα, αφενός δεν παρατηρείται ταύτιση, αφετέρου η διαφορά τους φαίνεται να αυξάνει με την συγκέντρωση του Cr. Αξιοσημείωτη είναι η όμοια εξάρτηση της E_a^{LT} με το Cr όπως και στο διάγραμμα 1.9.

B.3 Μέτρηση ac-μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα 1300°C/10h+30min/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.

Στο διάγραμμα 1.21 απεικονίζεται η εξάρτηση του πραγματικού μέρους της χ_{ac} από τη θερμοκρασία για τα δείγματα που πυκνώθηκαν σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ για 10h+30min υπό συνθήκες αέρα και ψύχθηκαν απότομα σε $T=300\text{K}$. Στο ένθετο του διαγράμματος παρουσιάζεται περιοχή του διαγράμματος υπό μεγέθυνση..

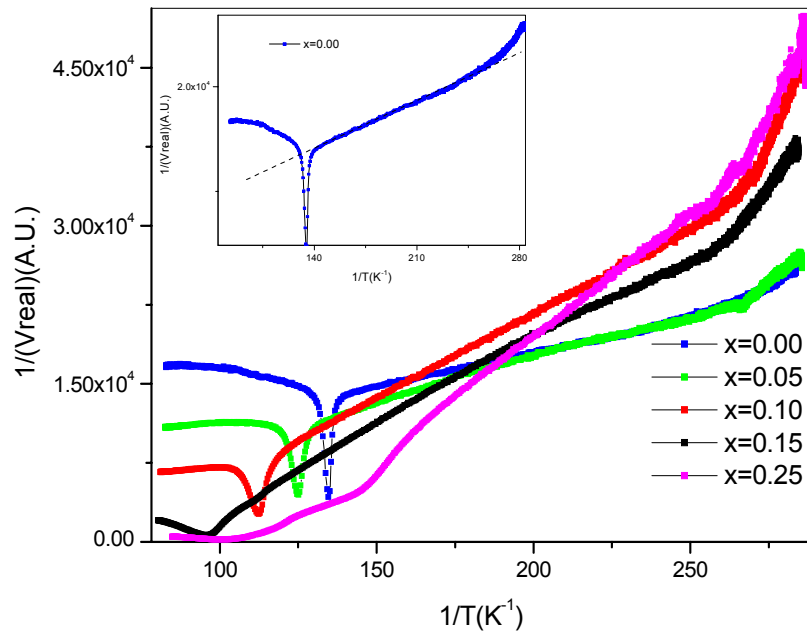
Σύμφωνα με το διάγραμμα 1.21 για $T>150\text{K}$ το πραγματικό μέρος της χ_{ac} αυξάνεται ελαφρώς μειούμενης της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα. Για $T<137\text{K}$ παρατηρήθηκαν για όλα τα δείγματα κορυφές, που αποδίδονται σε μετάβαση από την παραμαγνητική στην canted-αντισηδηρομαγνητική κατάσταση (CA-AFM). Οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{CA} , μειώνονται μονότονα αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Cr για όλα τα δείγματα με εξαίρεση το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1.23. Τα δείγματα $\text{LCM}_{0.15}$ και $\text{LCM}_{0.25}$ έχουν αισθητά αυξημένη αυθόρμητη μαγνήτιση (ύψος κορυφής) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, και αντίστοιχα αυξημένο πλάτος ημίσειας τιμής, $\Delta T=10\text{K}$ και $\Delta T=18\text{K}$ αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1.21: Μεταβολή του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας.

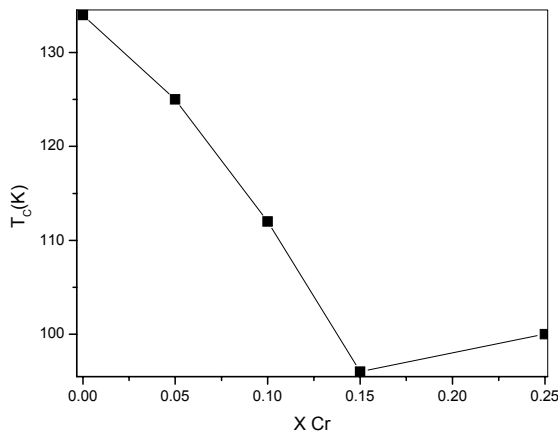
Στο ένθετο του διαγράμματος 1.21 σε θερμοκρασία $T\approx 145\text{K}$ διακρίνεται ένα 'γόνατο' στην καμπύλη χ_{ac} για το δείγμα με συγκέντρωση $x=0.25$ που θα μπορούσε να συσχετιστεί με την ύπαρξη μικρού ποσοστού FM-φάσης.

Στο διάγραμμα 1.22 παρουσιάζεται η εξάρτηση του αντίστροφου του πραγματικού μέρους της χ_{ac} από τη θερμοκρασία. Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να προσομοιωθούν ικανοποιητικά με ευθείες γραμμές στην παραμαγνητική περιοχή, ακολουθώντας το νόμο Curie-Weiss όπως φαίνεται στο ένθετο του διαγράμματος 1.22 για το δείγμα αναφοράς. Από τις κλίσεις των ευθειών υπολογίστηκαν οι σταθερές Curie. Οι τιμές της σταθεράς Curie καθώς και οι θερμοκρασίες T_{CA} φαίνονται στα διαγράμματα 1.23 και 1.24 αντίστοιχα, σε συνάρτηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε Cr.

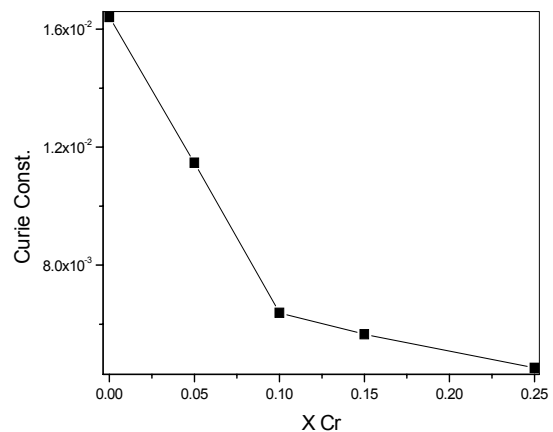


Διάγραμμα 1.22: Μεταβολή του αντιστρόφου του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Από το διάγραμμα 1.23 φαίνεται ότι η θερμοκρασία T_{CA} μειώνεται σχεδόν γραμμικά με τη συγκέντρωση του Cr, μεταβαλλόμενη μεταξύ των τιμών $T_{ca}=134K$ (για $x=0.00$) και $T_{ca}=100K$ για ($x=0.25$). Από τη γραμμικότητα αποκλίνει η τιμή της T_{CA} του δείγματος $LCM_{0.25}$ η οποία εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία. Η τιμή της σταθεράς Curie μειώνεται με τη συγκέντρωση επίσης, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1.24, ενώ η μείωση για χαμηλές συγκεντρώσεις Cr είναι πιο απότομη.



Διάγραμμα 1.23: Θερμοκρασίες T_{ca} για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}C$ /10h+30min/αέρα/quenching.

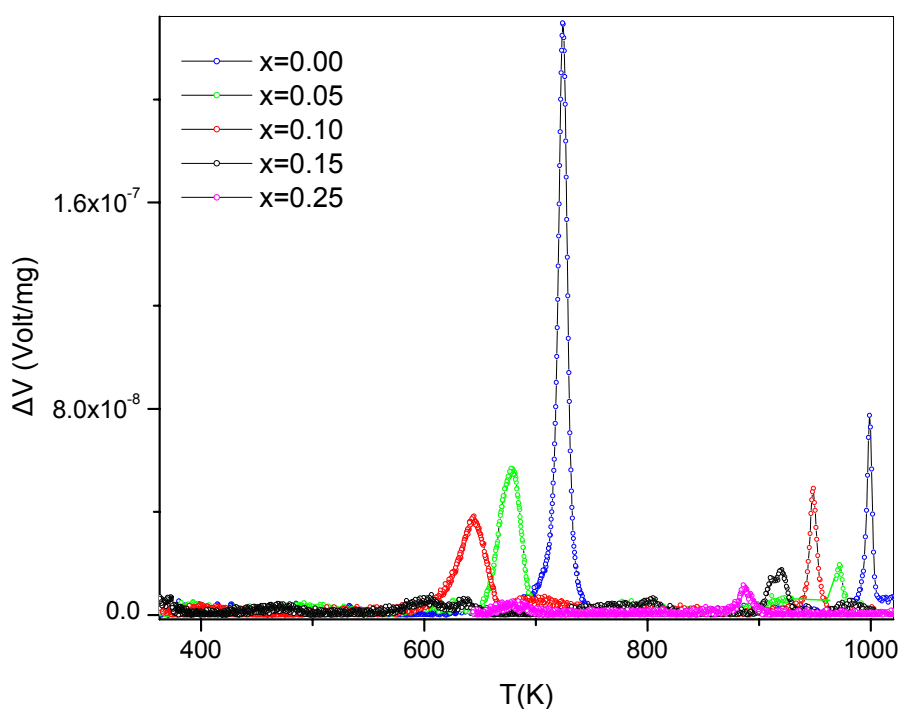


Διάγραμμα 1.24: Σταθερά Curie για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}C$ /10h+30min/αέρα/quenching.

B.4 Μέτρηση DTA στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

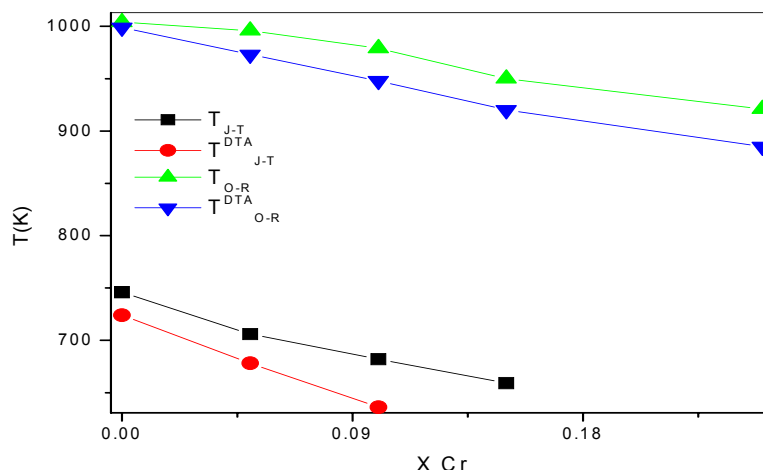
Στο διάγραμμα 1.25 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της DTA για δείγματα θερμικής επεξεργασίας στον αέρα σε θερμοκρασία 1300°C για 10h+30min και έπειτα απότομη ψύξη.

Στο διάγραμμα 1.25 στην περιοχή T=600-740K διακρίνονται κορυφές για τα δείγματα με συγκεντρώσεις x=0.00, 0.05, 0.10, που αντιστοιχούν στη λανθάνουσα θερμότητα που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον κατά τη μετάβαση Jahn-Teller στο κάθε δείγμα. Για τα δείγματα με x=0.15 και x=0.25 δε διακρίνονται κορυφές. Οι κορυφές αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες T_{J-T}^D και φαίνεται να μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Το ύψος των κορυφών μειώνεται σημαντικά με αντίστοιχη αύξηση του εύρους ημίσειας τιμής τους, αυξανομένης της συγκέντρωσης του Cr. Κορυφές διακρίνονται και στην περιοχή θερμοκρασιών T=870-1070K, και αντιστοιχούν στη λανθάνουσα θερμότητα που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον κατά τη μετάβαση O-R. Οι θερμοκρασίες T_{O-R}^D των κορυφών, που αντιστοιχούν στα δείγματα με x=0.00-0.25, μειώνονται με τη συγκέντρωση του Cr. Το ύψος των κορυφών δεν παρουσιάζει συστηματική μεταβολή με το x, αφού η κορυφή που αντιστοιχεί στο δείγμα LCM_{0.05} έχει χαμηλότερο ύψος από την αντίστοιχη κορυφή του LCM_{0.1}. Για το δείγμα LCM_{0.15} διακρίνεται διπλή κορυφή.



Διάγραμμα 1.25: Διαφορά τάσης $\Delta V(T)$ για δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε 1300°C /10h+30min/αέρα/quenching.

Οι τιμές των θερμοκρασιών T_{J-T}^D και T_{O-R}^D , παρουσιάζονται στο διάγραμμα 1.26 συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν με βάση τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης.



Διάγραμμα 1.26: Θερμοκρασίες μετάβασης Jahn-Teller και O-R από μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης και DTA.

Οι τιμές T_{J-T} και T_{O-R} που προσδιορίστηκαν με βάση τις δύο πειραματικές μεθόδους φαίνονται να είναι συμβατές μεταξύ τους. Οι τιμές T_{J-T} που προσδιορίστηκαν από τις μετρήσεις της $\rho(T)$ είναι συστηματικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές T_{J-T}^D από τις μετρήσεις της DTA. Η συστηματική αυτή απόκλιση οφείλεται στη σύμβαση προσδιορισμού την T_{J-T} που αντιστοιχεί στην έναρξη της μετάβασης. Οι T_{J-T}^D αντιστοιχούν στο σημείο που ο ρυθμός έκλυσης λανθάνουσας θερμότητας γίνεται μέγιστος (κορυφή).

C. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=15\text{h}$ σε αέρα και απότομη ψύξη (quenching)

Νέα σειρά δειγμάτων θερμάνθηκε σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=10\text{h}$ σε στατική ατμόσφαιρα αέρα και ψύχθηκε σε $T=300\text{K}$ με αργό ρυθμό. Έπειτα τα δείγματα θερμάνθηκαν εκ νέου σε αέρα σε $T=1300^\circ\text{C}$ για χρονικό διάστημα $t=5\text{h}$, και καταβυθίστηκαν σε δοχείο με νερό, ώστε να ψυχθούν απότομα σε $T=300\text{K}$.

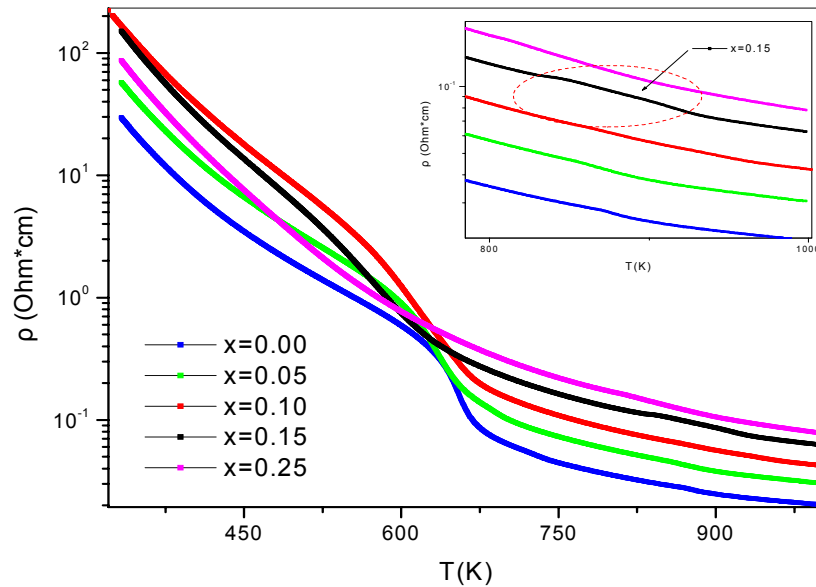
C.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα $1300^\circ\text{C}/10\text{h}+5\text{h}/\text{αέρα}/\text{quenching}$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

Στο διάγραμμα 1.27 απεικονίζεται η εξάρτηση της $\rho(T)$ από τη θερμοκρασία. Τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά, σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Οι τιμές της $\rho(T)$ μεταβάλλονται μεταξύ $\rho(T)=30-200 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ σε $T=300\text{K}$ ενώ είναι χαμηλότερες σχεδόν τρεις τάξεις μεγέθους σε $T=1100\text{K}$. Η απότομη μείωση των τιμών της $\rho(T)$ στην περιοχή $T=690-610\text{K}$ για τα δείγματα με $x=0.00-0.15$, αποδίδεται στη μετάβαση Jahn-Teller. Η περιοχή της μετάβασης διαπλατώνεται προοδευτικά και η θερμοκρασία μετάβασης T_{J-T} μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Cr στα δείγματα, με εξαίρεση την τιμή της T_{J-T} του δείγματος $\text{LCM}_{0.1}$. Στην περιοχή $T=750-1100\text{K}$ οι τιμές της $\rho(T)$ μετατοπίζονται δραστικά σε υψηλότερες τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Έτσι η $\rho(T)$ του δείγματος $\text{LCM}_{0.25}$ είναι κατά μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από την $\rho(T)$ του δείγματος αναφοράς.

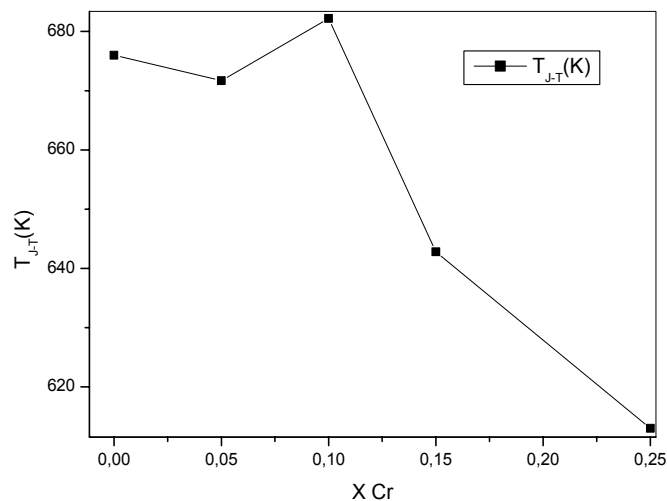
Στο ένθετο του διαγράμματος 1.27 απεικονίζεται σε μεγέθυνση η $\rho(T)$ στην περιοχή $T=870-1100\text{K}$. Σε θερμοκρασίες 870-980K διακρίνονται μεταβολές στην κλίση της $\rho(T)$ που αποδίδονται στη μετάβαση O-R. Οι τιμές της T_{O-R} φαίνεται να αυξάνονται για $x \leq 0.10$, και για υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά της $\rho(T)$ του δείγματος $\text{LCM}_{0.15}$ στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών. Όπως διακρίνεται στο ένθετο του διαγράμματος 1.27, η $\rho(T)$

παρουσιάζει μικρή αύξηση σε θερμοκρασία $T \sim 840\text{K}$ ενώ η μείωση της $\rho(T)$ που αποδίδεται στη μετάβαση O-R φαίνεται σε $T_{O-R} \sim 940\text{K}$. Η προέλευση της μικρής αύξησης της $\rho(T)$ σε $T \sim 840\text{K}$ δε μπορεί να ερμηνευθεί και δεν υπάρχει αντίστοιχη αναφορά στη βιβλιογραφία.



Διάγραμμα 1.27: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^\circ\text{C}/10\text{h}+5\text{h}/\text{αέρα}/\text{quenching}$ στην περιοχή θερμοκρασιών $300\text{-}1100\text{K}$.



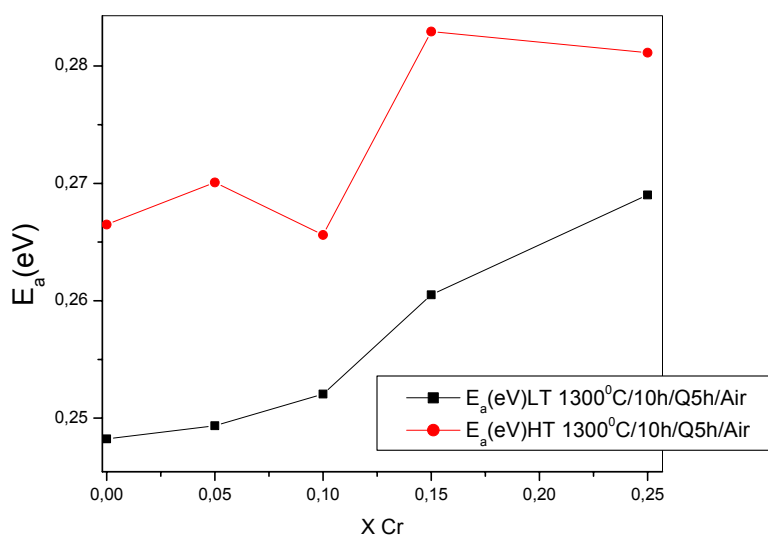
Διάγραμμα 1.28: Θερμοκρασίες Jahn-Teller για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^\circ\text{C}/10\text{h}+5\text{h}/\text{αέρα}/\text{quenching}$.

Στο διάγραμμα 1.28 απεικονίζονται οι τιμές της T_{J-T} για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=15\text{h}$ και έπειτα ψύχθηκαν απότομα σε $T=300\text{K}$. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι χαμηλές συγκεντρώσεις Cr προκαλούν μικρές μεταβολές στις τιμές T_{J-T} . Με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης η τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης J-T μειώνεται γραμμικά. Για το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$ η μετάβαση δε διακρίνεται καθαρά, γεγονός που δηλώνει

ότι η μετάβαση Jahn-Teller έχει εξασθενήσει σε μεγάλο βαθμό. Εντούτοις η θερμοκρασία $T_{J-T}=613\text{K}$, προσδιορίστηκε από το αντίστοιχο διάγραμμα Arrhenius. Από τα διαγράμματα Arrhenius προσδιορίστηκαν στα πλαίσια του μοντέλου του μικρού πολαρονίου οι ενέργειες ενεργοποίησης για την αγωγιμότητα των δειγμάτων και παρουσιάζονται στο διάγραμμα 1.29 συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr.

C.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1300°C/10h+5h/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 200-350K.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της $R(T)$ για όλα τα δείγματα, στην περιοχή $T=200-350\text{K}$. Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι τα δείγματα έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Σε θερμοκρασία $T=200\text{K}$ οι τιμές της $\rho(T)$ είναι της τάξης $\rho \sim 10^3-10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$. Σε θερμοκρασία $T=350\text{K}$ είναι χαμηλότερες, της τάξης $\rho \sim 10-10^2 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$. Η παρουσία του Cr φαίνεται να αυξάνει την ειδική αντίσταση των δειγμάτων. Από τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius αναδεικνύεται το μοντέλο του μικρού πολαρονίου ως ο μηχανισμός που περιγράφει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων. Οι E_a που προσδιορίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα των μετρήσεων της $R(T)$ στις υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες συγκρίνονται στο διάγραμμα 1.29.

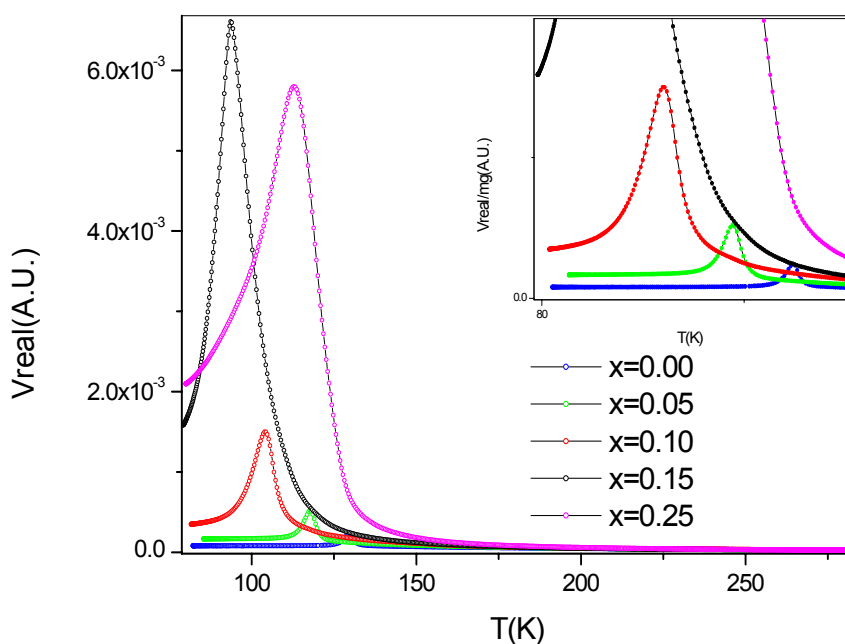


Διάγραμμα 1.29: Ενέργειες ενεργοποίησης με βάση τις μετρήσεις σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες για τα δείγματα 1300°C/10h+5h/αέρα/quenching.

Στο διάγραμμα 1.29 φαίνεται πως η E_a αυξάνεται ελαφρώς με τη συγκέντρωση του Cr στα δείγματα. Από τις τιμές που προσδιορίστηκαν με βάση τις μετρήσεις σε $T < 350\text{K}$ η αύξηση είναι μονότονη. Οι τιμές είναι συστηματικά χαμηλότερες από τις τιμές που προσδιορίστηκαν για τα δείγματα στην περιοχή θερμοκρασιών $300 \leq T \leq T_{J-T}$.

C.3 Μέτρηση ac-μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα 1300°C/10h+5h/αέρα/ quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.

Στο διάγραμμα 1.30 παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 1.30: Μεταβολή του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/10h+5h/αέρα/quenching.

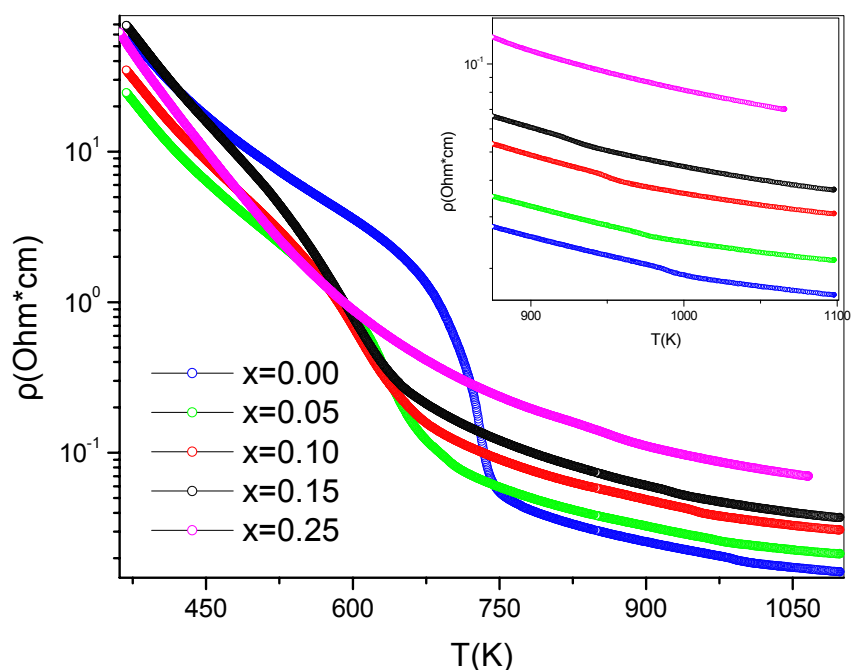
Από το διάγραμμα 1.30 φαίνεται ότι για όλα τα δείγματα το πραγματικό μέρος της χ_{ac} αυξάνεται ελαφρώς με τη μείωση της θερμοκρασίας στην περιοχή $T=150-300\text{K}$. Για $T < 150\text{K}$ διακρίνονται κορυφές οι οποίες αποδίδονται σε μετάβαση των δειγμάτων στην canted-αντισηδηρομαγνητική (CA-AFM) κατάσταση. Οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{ca} μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς η συγκέντρωση Cr αυξάνεται. Για συγκεντρώσεις $x > 0.15$ η παρουσία του Cr δείχνει να ευνοεί τη μετάβαση, γεγονός που αποτυπώνεται με την απότομη αύξηση της τιμής της T_{ca} για το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$. Από το διάγραμμα 1.30 και το ένθετό του, που αποτυπώνει μια περιοχή του μεγεθυμένη, διακρίνεται αύξηση του εύρους ημίσειας τιμής και του ύψους των κορυφών με τη συγκέντρωση του Cr. Οι τιμές της σταθεράς Curie για το κάθε δείγμα προσδιορίστηκαν από τις αντίστοιχες καμπύλες του αντιστρόφου της χ_{ac} στην παραμαγνητική περιοχή και παρουσιάζονται μαζί με τις θερμοκρασίες μετάβασης T_{ca} στον πίνακα Γ της ενότητας 3.1.3.

D. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε $T=1400^\circ\text{C}$ για $t=10\text{h}$ και $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=90\text{min}$ σε αέρα και απότομη ψύξη (quenching)

Σειρά δειγμάτων θερμάνθηκε σε $T=1400^\circ\text{C}$ για $t=10\text{h}$ σε στατική ατμόσφαιρα αέρα, ακολούθησε θέρμανσή τους σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=90\text{min}$ στις ίδιες συνθήκες και στη συνέχεια απότομη ψύξη σε $T=300\text{K}$.

D.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα $1400^\circ\text{C}/10\text{h}+1300^\circ\text{C}/90\text{min}/\alpha\epsilon\rho\alpha/\text{quenching}$ στην περιοχή θερμοκρασιών $300-1100\text{K}$.

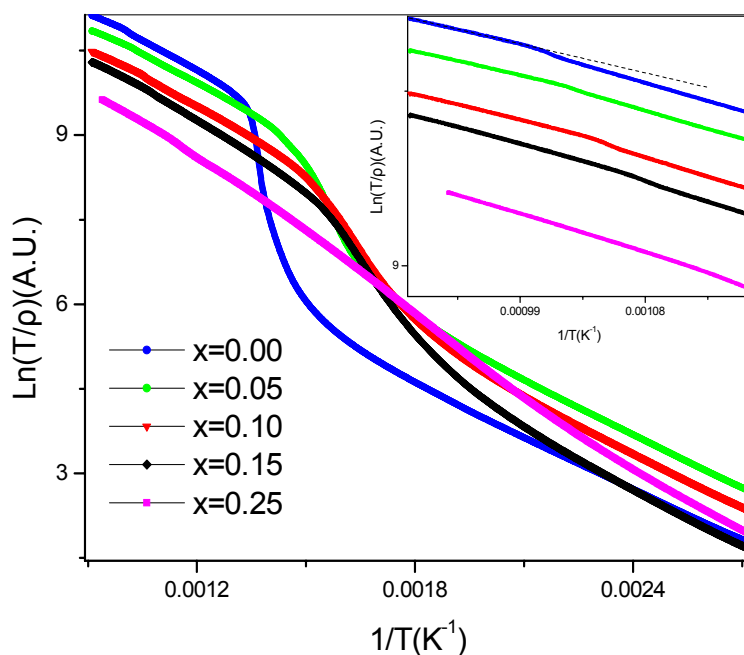
Στο διάγραμμα 1.31 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για την ειδική αντίσταση, συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή $T=300-1100\text{K}$. Στο ένθετο φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα στην περιοχή $T=800-1100\text{K}$ σε μεγέθυνση για λόγους ευκρίνειας.



Διάγραμμα 1.31: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1400^{\circ}\text{C}/10\text{h}+1300^{\circ}\text{C}/90\text{min}/\text{αέρα}/\text{quenching}$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

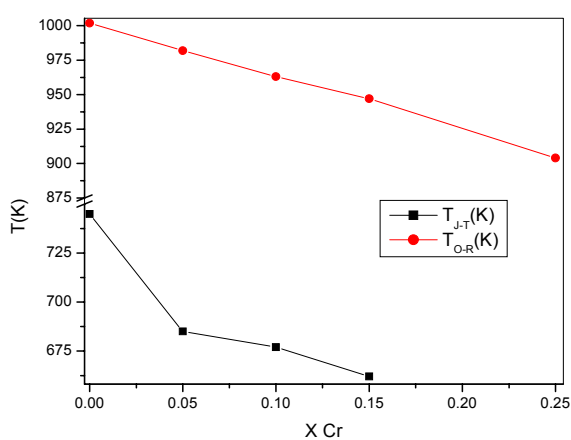
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στο διάγραμμα 1.31 τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Οι τιμές της $\rho(T)$ μεταβάλλονται από $\rho \sim 10^2 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ σε $T=300\text{K}$, σε $\rho \sim 10^{-2}-0.1 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ σε $T=1100\text{K}$. Για $T > 750\text{K}$ διακρίνεται μονότονη αύξηση της ειδικής αντίστασης με τη συγκέντρωση του Cr, και για $T=1100\text{K}$ η ειδική αντίσταση του δείγματος $\text{LCM}_{0,25}$ είναι υψηλότερη κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή για το δείγμα αναφοράς. Στην περιοχή $T=550-750\text{K}$ διακρίνεται μείωση της $\rho(T)$, η οποία αποδίδεται στη μετάβαση Jahn-Teller. Από το διάγραμμα 1.31 είναι εμφανές ότι για το δείγμα αναφοράς η μείωση της $\rho(T)$ είναι απότομη, ενώ διαπλατώνεται προοδευτικά καθώς η συγκέντρωση των δειγμάτων σε Cr αυξάνεται. Διακρίνεται επίσης μείωση της $\rho(T)$ στην περιοχή $T=800-1000\text{K}$ (ένθετο διαγράμματος 1.31), που αποδίδεται στη μετάβαση O-R.

Στο διάγραμμα 1.32 απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα υπό τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να προσομοιωθούν σε καλή προσέγγιση με ευθείες γραμμές στην περιοχή $T < T_{J-T}$, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων περιγράφεται από το μοντέλο του μικρού πολaronίου. Από την κλίση των ευθειών προσδιορίστηκαν οι τιμές της E_a . Στην περιοχή $T > T_{O-R}$ τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν επίσης να προσομοιωθούν με ευθείες, όπως φαίνεται από το ένθετο του διαγράμματος 1.32 ως παράδειγμα για το δείγμα αναφοράς. Ακολουθώντας τη συνήθη διαδικασία μπορεί να προσδιορισθεί η $E_a (T > T_{O-R})$. Πρέπει να τονιστεί ότι οι τιμές της $E_a (T > T_{O-R})$ προκύπτουν από προσαρμογή πειραματικών δεδομένων σε στενή θερμοκρασιακή περιοχή, με συνέπεια οι προσδιορισμένες τιμές να είναι μειωμένης αξιοπιστίας.

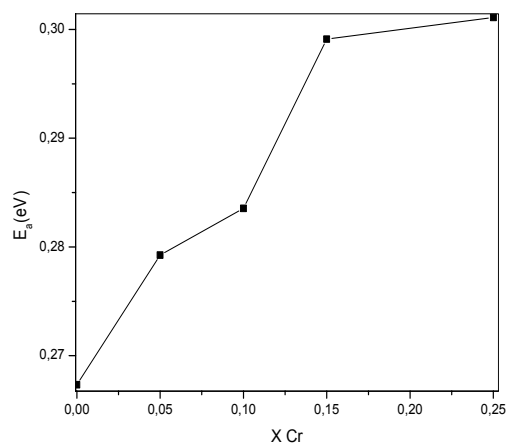


Διάγραμμα 1.32: Διαγράμματα Arrhenius για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1400°C/10h+1300°C/90min/αέρα/ quenching.

Στο διάγραμμα 1.33 παρουσιάζονται οι τιμές των θερμοκρασιών T_{J-T} και T_{O-R} συναρτήσει της συγκέντρωσης των δειγμάτων σε Cr. Η παρουσία του Cr στα δείγματα φαίνεται να μετατοπίζει τόσο τη μετάβαση Jahn-Teller όσο και τη μετάβαση O-R, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης είναι $T_{J-T}=745\text{K}$ για το δείγμα LCM_0 και μετατοπίζεται μονότονα σε χαμηλότερες τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Η μετάβαση Jahn-Teller για το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$ έχει διαπλατυνθεί τόσο που δεν είναι πλέον διακρίσιμη. Η μετάβαση O-R για το δείγμα αναφοράς που πραγματοποιείται σε $T_{O-R}=1000\text{K}$ μειώνεται επίσης γραμμικά με τη συγκέντρωση του Cr, με αποτέλεσμα η μετάβαση O-R να πραγματοποιείται $\Delta T \sim 100\text{K}$ χαμηλότερα για το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$.



Διάγραμμα 1.33: Θερμοκρασίες T_{J-T} και T_{O-R} συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr.

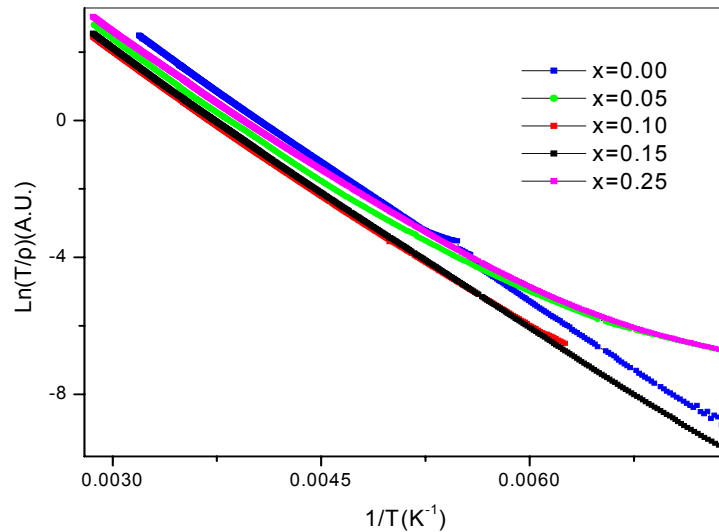


Διάγραμμα 1.34: Ενέργειες ενεργοποίησης για την περιοχή $T < T_{J-T}$.

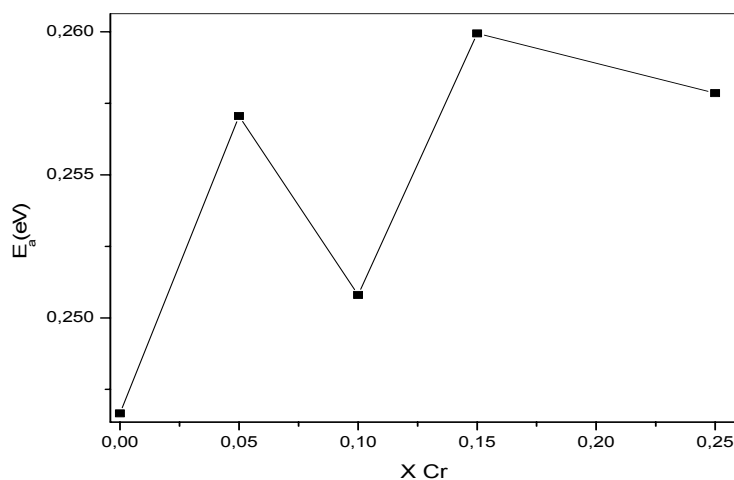
Στο διάγραμμα 1.34 απεικονίζονται οι τιμές της E_a συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η παρουσία του Cr προκαλεί προσεγγιστικά γραμμική αύξηση της E_a για δείγματα με $x \leq 0.15$.

D.2 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα 1400°C/10h+1300°C/90min/αέρα/quenching στην περιοχή θερμοκρασιών 80-350K.

Τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 1.35 όπου τα πειραματικά δεδομένα της $\rho(T)$ απεικονίζονται σε μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Στην περιοχή θερμοκρασιών 250-350K μπορούν να προσομοιωθούν σε πολύ καλή προσέγγιση με ευθείες γραμμές από τις κλίσεις των οποίων προσδιορίστηκαν οι τιμές της E_a που φαίνονται στο διάγραμμα 1.36. Φαίνεται ότι η E_a αυξάνεται σχεδόν ανεπαίσθητα με τη συγκέντρωση σε Cr κατά $E_a \sim 0.01$ eV. Η πολύ μικρή αύξηση δικαιολογεί τουλάχιστον εν μέρει τη σκέδαση των πειραματικών τιμών της E_a στο διάγραμμα 1.36. Συγκρίνοντας τις τιμές της E_a που προσδιορίστηκαν από τις περιοχές $T=250-350K$ και $300 \leq T \leq T_{J-T}$ διαπιστώνονται σημαντικές διαφορές.



Διάγραμμα 1.35: Διαγράμματα Arrhenius για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1400°C/10h+1300°C/90min/αέρα/quenching, για την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.



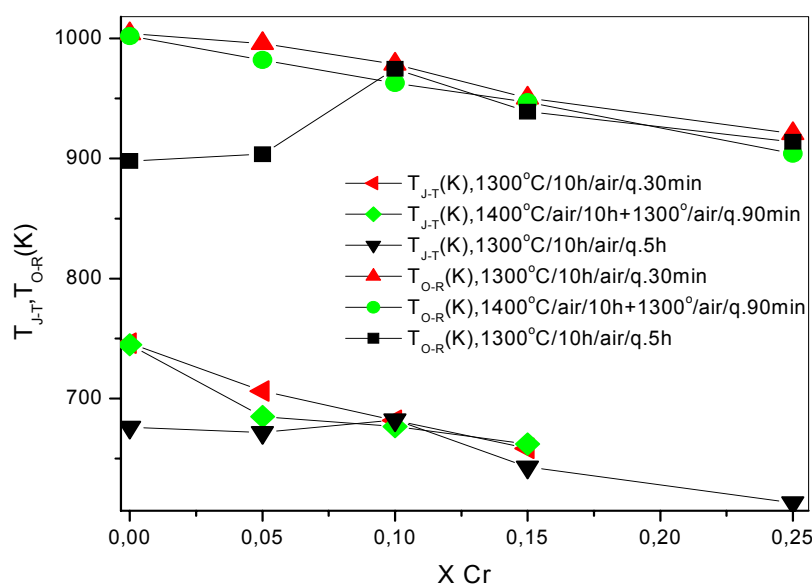
Διάγραμμα 1.36: Ενέργειες ενεργοποίησης για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1400°C/10h+1300°C/90min/αέρα/quenching για την περιοχή $T=250-350K$.

3.1.2 Συγκεντρωτικά διαγράμματα αποτελεσμάτων ηλεκτρικών και μαγνητικών μετρήσεων για δείγματα που θερμανθήκαν σε $P_{O_2} = 210$ mbar

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι σε σταθερή P_{O_2} η περίσσεια 'δ' εξαρτάται από τη θερμοκρασία έκθεσης [34]. Κατά τη διαδικασία απότομης ψύξης η περίσσεια 'δ' δε μεταβάλλεται. Για δείγματα που έχουν υποστεί την ίδια θερμική επεξεργασία η περίσσεια 'δ' λαμβάνει χαμηλότερες τιμές, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Cr. Η μεταβολή της περιόδου είναι τόσο μεγαλύτερη όσο υψηλότερη είναι η P_{O_2} [55, 56].

A. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων για δείγματα που θερμάνθηκαν σε $P_{O_2} = 210$ mbar

Στο διάγραμμα 1.37 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{J-T} και T_{O-R} που προσδιορίστηκαν με βάση τις μετρήσεις της $\rho(T)$, συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr για όλα τα πειράματα που έγιναν μετά από θερμική επεξεργασία σε αέρα και απότομη ψύξη.

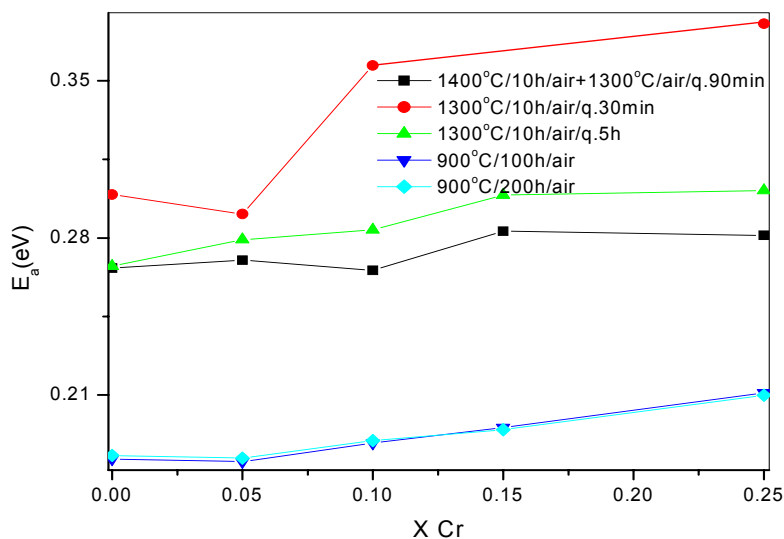


Διάγραμμα 1.37: Θερμοκρασίες T_{J-T} και T_{O-R} για δείγματα μετά από επεξεργασία σε $P_{O_2} = 210$ mbar και απότομη ψύξη, συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Οι συνθήκες επεξεργασίας βρίσκονται εντός των διαγραμμάτων.

Από το διάγραμμα 1.37 φαίνεται ότι η αντικατάσταση κατιόντων Mn από κατιόντα Cr στο πλέγμα της ένωσης έχει ως αποτέλεσμα γραμμική μετατόπιση των θερμοκρασιών T_{J-T} και T_{O-R} σε χαμηλότερες τιμές. Απόκλιση των τιμών T_{J-T} και T_{O-R} από τη γραμμικότητα παρουσιάζεται για τα δείγματα μετά από θερμική επεξεργασία στον αέρα για $t=5$ h και απότομη ψύξη, για συγκεντρώσεις Cr $x < 0.10$.

Στο διάγραμμα 1.38 παρουσιάζονται οι τιμές της E_a που προσδιορίστηκαν με βάση τις μετρήσεις $\rho(T)$ στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών (HT) για όλες τις σειρές δειγμάτων, συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Από το διάγραμμα 1.38 φαίνεται ότι το Cr προκαλεί μικρή αύξηση της E_a . Φαίνεται να εξαρτάται ισχυρά από την περίσσεια του O_2 καθώς με την αύξηση του 'δ' οι τιμές της E_a μετατοπίζονται προς χαμηλότερες τιμές. Η E_a^{HT} για δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=900^\circ\text{C}$ στον αέρα για $t=100$ h και $t=200$ h είναι συστηματικά χαμηλότερη ($\Delta E \sim 0.07$ eV) από τις τιμές για δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=1300^\circ\text{C}$ και έπειτα ψύχθηκαν απότομα. Συγκρίνοντας τις τιμές για τα δείγματα που υπέστησαν απότομη

ψύξη αφού παρέμειναν σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ για $t=90\text{min}$ και $t=5\text{h}$, αντίστοιχα, φαίνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr οι τιμές της E_a αποκλίνουν σταδιακά. Τα δείγματα που θερμάνθηκαν για $t=30\text{min}$ δείχνουν συστηματικά υψηλότερες τιμές E_a^{HT} σε όλες τις συγκεντρώσεις Cr, γεγονός που δεν μπορεί εύκολα να εξηγηθεί.

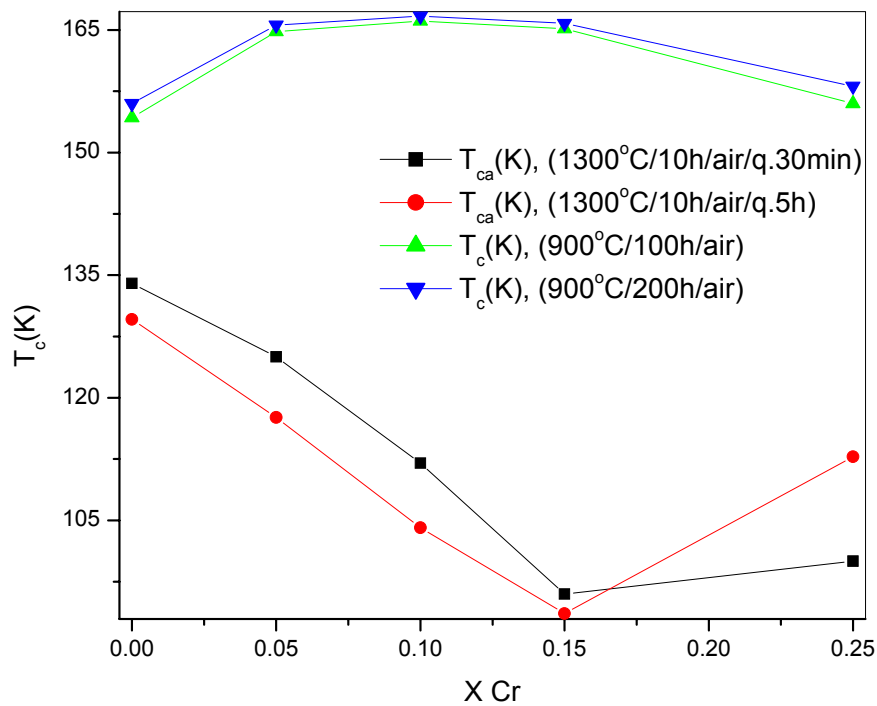


Διάγραμμα 1.38: Ενέργειες ενεργοποίησης που προσδιορίστηκαν από μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή $300 < T < 1100\text{K}$ για δείγματα μετά από επεξεργασία σε υψηλές P_{O_2} συναρτήσει του Cr.

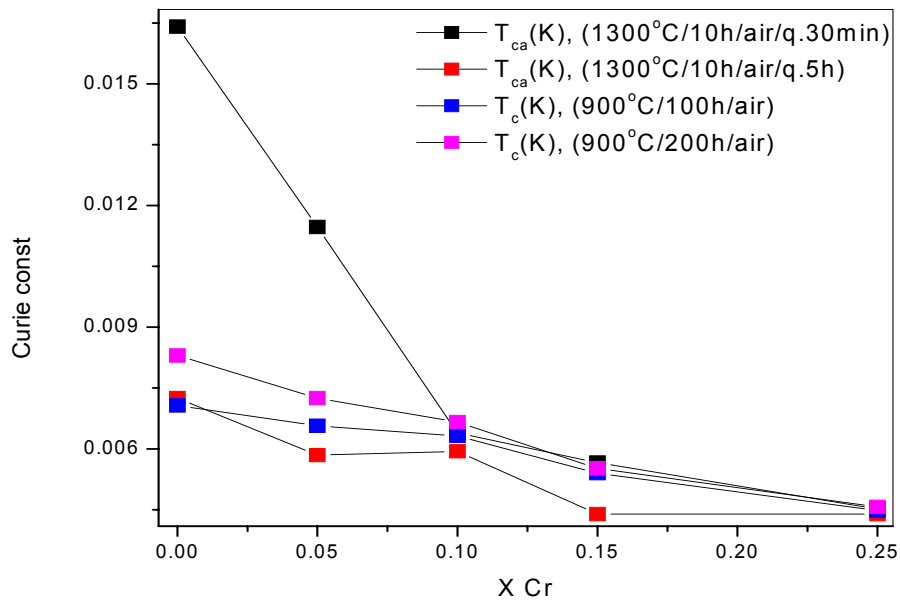
B. Αποτελέσματα μετρήσεων μαγνητικής επιδεικτικότητας για δείγματα που θερμάνθηκαν σε $P_{\text{O}_2}=210\text{mbar}$

Στο διάγραμμα 1.39 παρουσιάζονται οι τιμές των κρίσιμων θερμοκρασιών T_c και T_{ca} , συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr για τα δείγματα που υπέστησαν θερμική επεξεργασία στον αέρα. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι για τα δείγματα που υπέστησαν θερμική επεξεργασία για μεγάλο χρονικό διάστημα στον αέρα η μαγνητική τάξη περιγράφεται από FM διάταξη των μαγνητικών ροπών στην περιοχή $T < T_c$. Οι θερμοκρασίες T_c για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=900^{\circ}\text{C}$ για $t=100\text{h}$ και $t=200\text{h}$ ενώ δεν παρουσιάζουν σημαντική εξάρτηση από την περίσσεια του O_2 , φαίνεται να εξαρτώνται ισχυρά από το Cr. Για συγκεντρώσεις $x \leq 0.10$ ενισχύεται η FM τάξη, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις η ανάπτυξη AFM αλληλεπιδράσεων προκαλεί μετατόπιση της T_c σε χαμηλότερες τιμές. Αντίστοιχες μεταβολές της T_c έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες εργασίες [46, 47].

Τα δείγματα που ψύχθηκαν απότομα από $T=1300^{\circ}\text{C}$ σε $T=300\text{K}$, χαρακτηρίζονται από διαφορετική μαγνητική συμπεριφορά, που αντιστοιχεί σε CA-AFM διάταξη των μαγνητικών ροπών για $T < T_{ca}$, λόγω της χαμηλότερης περιέσσειας ($\delta < 0.05$). Οι τιμές της T_{ca} μειώνονται μονότονα με τη συγκέντρωση Cr για $x \leq 0.15$, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις η T_{ca} παρουσιάζει αυξητική τάση. Επίσης, το χρονικό διάστημα παραμονής σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ φαίνεται να επηρεάζει τις τιμές της T_{ca} αφού για μεγαλύτερους χρόνους, οι θερμοκρασίες T_{ca} μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές για $x \leq 0.15$. Η συμπεριφορά αυτή αλλάζει για $x=0.25$, αφού η τιμή της T_{ca} για το δείγμα που παρέμεινε σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ για $t=5\text{h}$ είναι αισθητά υψηλότερη.



Διάγραμμα 1.39: Θερμοκρασίες T_c και T_{ca} , αντίστοιχα, για δείγματα μετά από επεξεργασία σε $P_{O_2}=210$ mbar συναρτήσει του x . Οι συνθήκες επεξεργασίας βρίσκονται εντός του διαγράμματος.



Διάγραμμα 1.40: Σταθερές Curie για δείγματα μετά από επεξεργασία σε υψηλές P_{O_2} συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Οι συνθήκες επεξεργασίας φαίνονται στη λεζάντα.

Στο διάγραμμα 1.40 παρουσιάζονται οι τιμές της σταθεράς Curie, C , συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr στα δείγματα. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι οι τιμές της C παρουσιάζουν ελαφριά τάση μείωσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Επίσης, φαίνεται εξάρτηση της σταθεράς Curie από την P_{O_2} , αφού με τη μείωση του 'δ' οι τιμές της C τείνουν σε χαμηλότερες τιμές. Οι τιμές της C για τα δείγματα με $x < 0.10$, που ψύχθηκαν απότομα μετά από παραμονή σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=30\text{min}$, έχουν μεγάλη απόκλιση από τις αντίστοιχες τιμές για τα υπόλοιπα δείγματα. Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι τιμές της σταθεράς Curie για τα δείγματα $LCM_{0.25}$ ανεξάρτητα από τη θερμική επεξεργασία συμπίπτουν.

3.1.3 Πίνακες αποτελεσμάτων ηλεκτρικών, μαγνητικών και DTA μετρήσεων για τα δείγματα που πυκνώθηκαν σε συνθήκες αέρα Ρ₀₂≈210mbar

Πίνακας Α Πειράματα θερμικής επεξεργασίας 900°C & (100h / 200h) & ροή αέρα, Ρ ₀₂ ≈210mbar												
Πειράμα ρ(T) H.T.		Πειράμα ρ(T) L.T.				Πειράμα γ _{sc}						
x	E _{aHT} (eV)		T'(K)		E _{aLT} (eV), T>T'		T _c (K)		Curie const.		200h	
	100h	200h	100h	200h	100h	200h	100h	200h	100h	200h		
0.00	0,182	0,183	152	156	0,162	0,158	154	156	166	167	0,0071	0,0083
0.05	0,180	0,182	159	167	0,157	0,163	165	166	166	167	0,0066	0,0073
0.10	0,189/ 0,190	0,190	161	166	0,164	0,167	166	166	166	167	0,0063	0,0067
0.15	0,195/ 0,194	0,195	156	162	0,161	0,162	165	166	166	166	0,0054	0,0055
0.25	0,211	0,210	154	160	0,174	0,173	156	158	158	158	0,0045	0,0046

[61]

Πίνακας Β Πειράματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C&10h+(30min / 90min / 5h)&αέρα&quenching, Ρ ₀₂ ≈210mbar											
Πειράμα ρ(T) H.T.											
Πειράμα	T _{J-T} (K)/T _{J-TDTA} (K)			T _{0-R} (K)// T _{0-RDTA} (K)			E _{aHT} (eV), T<T _{J-T}			E _{aHT} (eV), T>T _{0-R}	
	Q ^{30min}	Q ^{90min}	Q ^{5h}	Q ^{30min}	Q ^{90min}	Q ^{5h}	Q ^{30min}	Q ^{90min}	Q ^{5h}	Q ^{90min}	Q ^{90min}
0.00	746// 724	744,9	676	1004// 999	1002	898	0,299	0,267	0,267	0,267	0,234
0.05	706// 678	685	672	996// 973	982	904	0,290	0,270	0,270	0,279	0,235
0.10	682// 636	676,5	682	979// 948	963	975	0,357	0,266	0,266	0,285	0,253
0.15	659// —	662	643	950// 920	947	939	—	0,283	0,283	0,299	0,281
0.25	—	—	613	921// 885	904	914	0,376	0,281	0,281	0,301	0,312

Πίνακας Β Πειράματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C&10h+(30min / 90min / 5h)&αέρα&quenching, P₀₂≈210mbar

Πείραμα ρ(T) L. T.		Πείραμα γ _{ac}					
Πείραμα	E _g ^T (eV)	T _{ca} (K)			Curie const.		
		Q ^{30min}	Q ^{90min}	Q ^{5h}	Q ^{30min}	Q ^{90min}	Q ^{5h}
0.00	0,267	134	—	130	0,0164	—	0,0073
0.05	0,278	125	—	118	0,0115	—	0,0059
0.10	0,295	112	—	104	0,0064	—	0,0059
0.15	0,283	96	—	94	0,0057	—	0,0044
0.25	0,324	100	—	113	0,0045	—	0,0044

3.2.1 Πειραματικά αποτελέσματα για δείγματα που θερμανθήκαν σε χαμηλές P_{O_2}

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων $\rho(T)$, χ_{ac} και DTA για τα δείγματα των ενώσεων $LaMn_{1-x}Cr_xO_{3+\delta}$ που υπέστησαν θερμική επεξεργασία σε ατμόσφαιρες αζώτου N_2 ($P_{O_2} \approx 10^{-4}$ mbar), Ar-4% H_2 παρουσία H_2O ($P_{O_2} \approx 10^{-6}$ mbar) και Ar-4% H_2 ($P_{O_2} \approx 10^{-9}$ mbar). Όλα τα μεγέθη που υπολογίστηκαν με βάση την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων καταγράφονται αναλυτικά στους πίνακες C και D στην ενότητα 3.2.3.

A. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε $T=1300^\circ C$ για $t=100h$ σε συνθήκες σταθερής ροής N_2

Σειρά δειγμάτων θερμάνθηκε σε θερμοκρασία $T \sim 750^\circ C$ για χρονικό διάστημα 1h με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν οργανικών κατάλοιπων. Έπειτα θερμάνθηκε σε $T=1300^\circ C$ για διάστημα $t=100h$ υπό συνθήκες ροής αζώτου, N_2 , που αντιστοιχεί σε $P_{O_2} \approx 10^{-4}$ mbar. Τα δείγματα ψύχθηκαν αργά σε $T=300K$, ενώ η ροή N_2 διακόπηκε σε θερμοκρασία $T=400^\circ C$. Μετά την ψύξη των δειγμάτων η συρρίκνωση τους προσδιορίστηκε σε 3% για τα δείγματα με συγκεντρώσεις Cr $x=0.00$ και $x=0.10$, ενώ σε 5-7% για τα δείγματα με $x=0.05$, $x=0.15$ και $x=0.25$ αντίστοιχα.

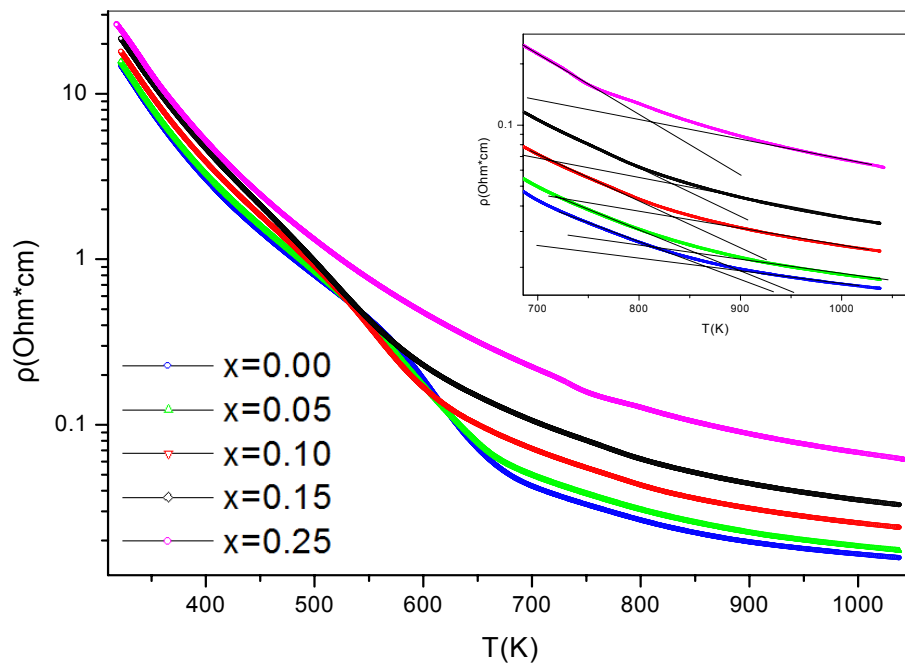
A.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^\circ C/100h/N_2$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

Στο διάγραμμα 2.1 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της $\rho(T)$ για τα δείγματα αυτά. Τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Οι τιμές της $\rho(T)$ σε $T=300K$ είναι της τάξης $\rho \sim 10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ και παρουσιάζουν ασθενή αλλά συστηματική αύξηση με τη συγκέντρωση του Cr. Η επίδραση του Cr στις τιμές της $\rho(T)$ γίνεται πιο αισθητή στην περιοχή $T=650-1100K$ όπου αυξάνονται γραμμικά με το x . Ενδεικτικά σε $T \sim 1050K$ η ειδική αντίσταση του δείγματος LCM_0 είναι $\rho \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ενώ είναι $\rho \sim 10^{-1} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, σχεδόν μια τάξη μεγέθους υψηλότερη, για το δείγμα $LCM_{0.25}$.

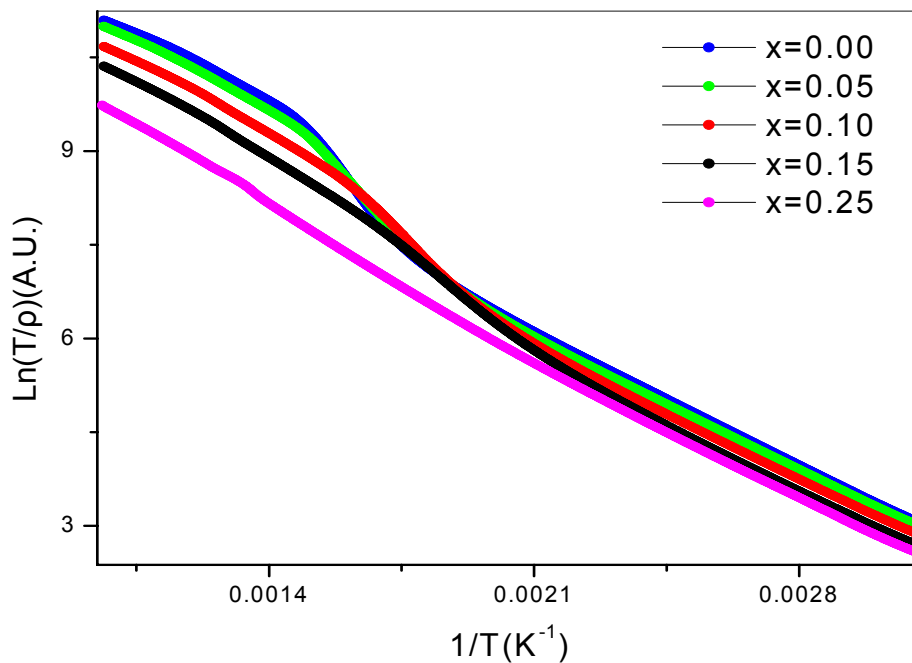
Στην περιοχή $T=580-770K$ οι τιμές της $\rho(T)$ παρουσιάζουν απότομη μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή της $\rho(T)$ μπορεί να αποδοθεί στη μετάβαση Jahn-Teller. Η θερμοκρασία μετάβασης, T_{J-T} , μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές, με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr στα δείγματα. Για όλα τα δείγματα η μετάβαση έχει μεγάλο πλάτος, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ανεξάρτητα της συγκέντρωσης του Cr τα δείγματα περιέχουν υψηλό ποσοστό Mn^{4+} .

Στην περιοχή $T \sim 900K$ η $\rho(T)$ παρουσιάζει αλλαγή κλίσης, η οποία αποδίδεται στη μετάβαση από την O-ορθορομβική στη ρομβοεδρική συμμετρία και απεικονίζεται στο ένθετο του διαγράμματος 2.1. Η θερμοκρασία της μετάβασης T_{O-R} , φαίνεται να μειώνεται ασθενώς αλλά μονότονα με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr.

Στο διάγραμμα 2.2 απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα υπό τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να προσομοιωθούν σε πολύ καλή προσέγγιση με ευθείες γραμμές στην περιοχή θερμοκρασιών $T < T_{J-T}$ γεγονός που δηλώνει ότι η αγωγιμότητα των δειγμάτων περιγράφεται από το μοντέλο του μικρού πολαρονίου. Από τις κλίσεις των ευθειών προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές της E_a . Η τιμή της E_a φαίνεται να παρουσιάζει ελαφριά μείωση με τη συγκέντρωση του Cr, ενώ μικρές αποκλίσεις στις τιμές είναι στα όρια του σφάλματος (± 0.001).



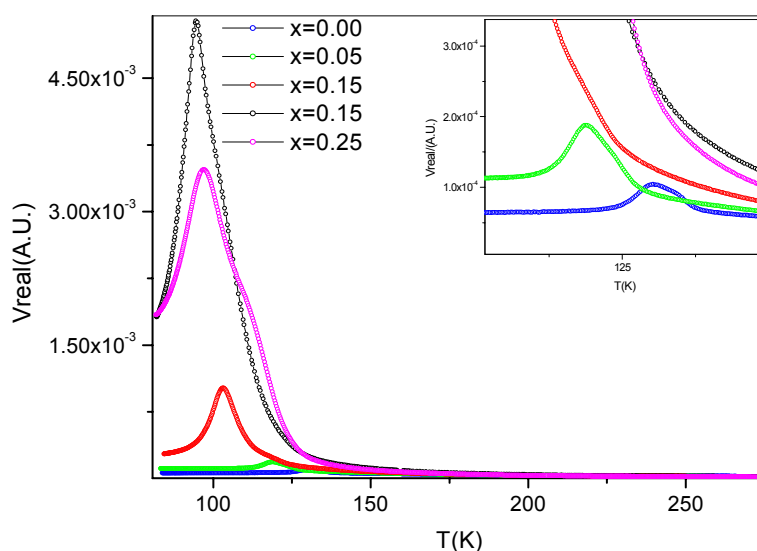
Διάγραμμα 2.1: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}\text{C}/100\text{h}/\text{N}_2$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.



Διάγραμμα 2.2: Διαγράμματα Arrhenius για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}\text{C}/100\text{h}/\text{N}_2$.

A.2 Μέτρηση ac-μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/100h/N₂ στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.

Στο διάγραμμα 2.3 απεικονίζεται η εξάρτηση του πραγματικού μέρους της χ_{ac} από τη θερμοκρασία. Για λόγους ευκρίνειας έχει επισυναφθεί στο διάγραμμα μια περιοχή του μεγεθυμένη. Οι τιμές της χ_{ac} αυξάνονται ελαφρώς μειούμενης της θερμοκρασίας για την περιοχή $T > 140\text{K}$ ενώ για χαμηλότερες θερμοκρασίες φαίνονται κορυφές για όλα τα δείγματα. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στη μετάβαση από την PM στην CA-AFM κατάσταση. Οι κορυφές της $\chi_{ac}(T)$ αυξάνουν προοδευτικά σε ύψος ενώ παράλληλα οι θερμοκρασίες T_{ca} μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr. Για το δείγμα με συγκέντρωση $x=0.25$ το ύψος της κορυφής είναι χαμηλότερο σε σχέση με την κορυφή για το δείγμα LCM_{0.15} και έχει μετατοπιστεί σε ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία. Κοντά στη θερμοκρασία T_{ca} προς υψηλότερες T , διακρίνονται ασυνέχειες (σπασίματα), για τα δείγματα με συγκεντρώσεις $x=0.00$, $x=0.05$, $x=0.10$ και $x=0.25$. Οι ασυνέχειες αυτές μπορούν να αποδοθούν σε συνεισφορές με FM χαρακτήρα λόγω ανομοιογενούς κατανομής του O₂.



Διάγραμμα 2.3: Μεταβολή του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Τα δείγματα στην PM περιοχή ακολουθούν το νόμο Curie-Weiss και οι σταθερές Curie που προσδιορίστηκαν και περιλαμβάνονται στον πίνακα C (ενότητα 3.2.3), μειώνονται καθώς η συγκέντρωση του Cr αυξάνεται.

B. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ για $t=5\text{h}$ υπό συνθήκες Ar-4% $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Σειρά δειγμάτων θερμάνθηκε σε θερμοκρασία $T=800^{\circ}\text{C}$ για διάστημα $t=1\text{h}$, με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν οργανικών καταλοίπων και έπειτα σε $T=1300^{\circ}\text{C}$ για $t=5\text{h}$ υπό αναγωγικές συνθήκες Ar-4% H_2 παρουσία υδρατμών. Η πίεση των υδρατμών διατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια σταθερή και αντιστοιχεί στην ισορροπία υγρού-ατμού σε $T_{\text{H}_2\text{O}} \approx 80-90^{\circ}\text{C}$. Η παρουσία των υδρατμών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της P_{O_2} της ατμόσφαιρας στην οποία εκτίθενται τα δείγματα. Αυτή είναι μια συνήθης διαδικασία που ακολουθείται ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα της ένωσης των

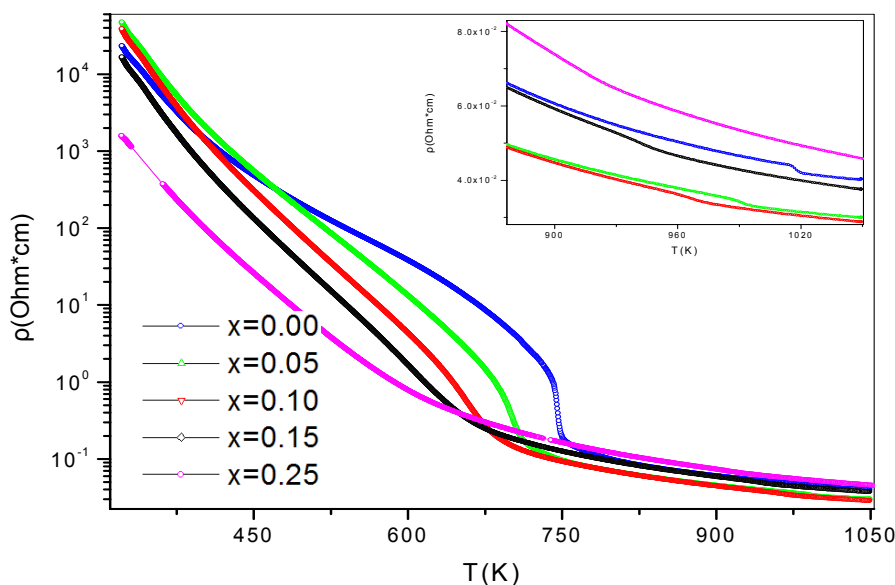
δειγμάτων, δηλαδή να παρασκευασθούν κατά το δυνατόν στοιχειομετρικά δείγματα ως προς την περιεκτικότητά τους σε O_2 .

B.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^\circ C/5h/Ar-4\%H_2+H_2O$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

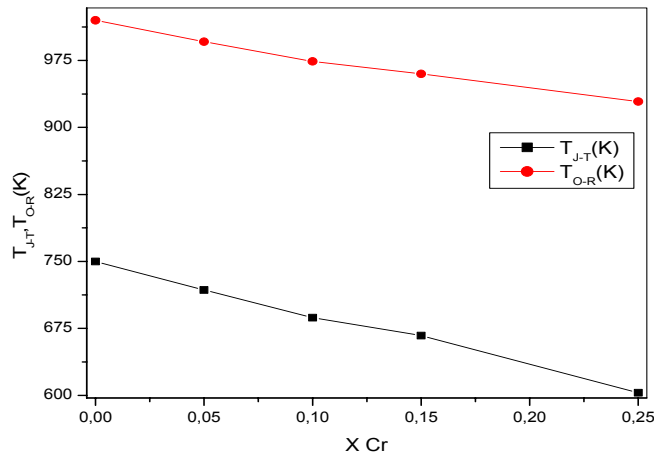
Στο διάγραμμα 2.4 παρουσιάζεται η $\rho(T)$ των δειγμάτων σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με το διάγραμμα 2.4 τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών, με την ειδική αντίσταση να μεταβάλλεται από $\rho \sim 10^4 - 10^{-2} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$. Η τιμή της $\rho(T)$ για το δείγμα $LCM_{0.25}$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι σημαντικά χαμηλότερη (μια τάξη μεγέθους), ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα για τα υπόλοιπα δείγματα. Σε θερμοκρασία $T=300K$, η $\rho(T)$ μειώνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Cr (με εξαίρεση την τιμή για το δείγμα αναφοράς). Στις υψηλές θερμοκρασίες δεν παρατηρείται συστηματική μεταβολή των τιμών της $\rho(T)$ από τη συγκέντρωση σε Cr οι οποίες παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές.

Στην περιοχή $T \approx 600-800K$ οι τιμές της $\rho(T)$ μειώνονται απότομα με την αύξηση της θερμοκρασίας, μεταβολή που αποδίδεται στη μετάβαση Jahn-Teller. Όπως διακρίνεται από το διάγραμμα 2.4 η μετάβαση Jahn-Teller διαπλατύνεται προοδευτικά καθώς η συγκέντρωση των δειγμάτων σε Cr αυξάνεται. Η θερμοκρασία μετάβασης T_{J-T} μειώνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του Cr, όπως φαίνεται καλύτερα στο διάγραμμα 2.5. Σημειώνεται ότι για το δείγμα $LCM_{0.25}$ η μετάβαση J-T έχει διαπλατυνθεί τόσο ώστε ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας T_{J-T} να μην είναι αξιόπιστος. Για το λόγο αυτό η T_{J-T} για το δείγμα με $x=0.25$ προσδιορίστηκε από την αλλαγή της κλίσης στο αντίστοιχο διάγραμμα Arrhenius.

Στο ένθετο του διαγράμματος 2.4 φαίνεται μια ακόμα 'απότομη' μείωση της $\rho(T)$ στην περιοχή $T=900-1020K$ για όλα τα δείγματα. Οι μεταβολές αυτές αποδίδονται στην μεταβολή της συμμετρίας του πλέγματος από την Ο-ορθορομβική στη ρομβοεδρική. Η παρουσία του Cr φαίνεται να μετατοπίζει γραμμικά τις θερμοκρασίες T_{O-R} σε χαμηλότερες τιμές, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.5.



Διάγραμμα 2.4: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^\circ C/5h/Ar-4\%H_2+H_2O$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.



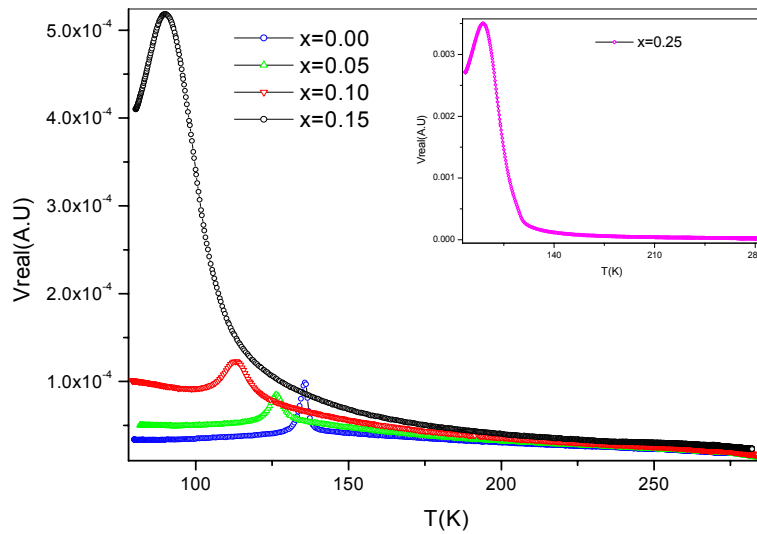
Διάγραμμα 2.5: Θερμοκρασίες T_{J-T} και T_{O-R} για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}\text{C}/5\text{h}/\text{Ar}-4\%\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Από το διάγραμμα 2.5 φαίνεται ότι οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{J-T} και T_{O-R} μειώνονται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Οι κλίσεις των δύο ευθειών είναι, $\Delta T_{J-T} / \Delta x \approx 600\text{K/mol}$ για την T_{J-T} και $\Delta T_{O-R} / \Delta x \approx 360\text{K/mol}$ για την T_{O-R} , δηλαδή η παρουσία του Cr επιδρά δραστικότερα στην καταστροφή της τροχιακής τάξης.

Για το δείγμα αναφοράς τόσο η τιμή της $T_{J-T} \sim 750\text{K}$ όσο και η θερμοκρασία μετάβασης στη ρομβοεδρική συμμετρία $T_{O-R} \sim 1020\text{K}$ ταυτίζονται με τις τιμές της βιβλιογραφίας [4] για τη στοιχειομετρική ένωση LaMnO_3 . Συμπεραίνεται λοιπόν ότι το δείγμα με $x=0.00$, σε αυτές τις συνθήκες θερμικής επεξεργασίας, είναι στοιχειομετρικό ως προς το O_2 . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [56] θερμική επεξεργασία δειγμάτων των ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ σε συνθήκες χαμηλής $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-9}\text{mbar}$, έχει ως αποτέλεσμα η τιμή της περισσειας 'δ' να είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του Cr. Επομένως αφού το δείγμα αναφοράς είναι στοιχειομετρικό, και τα δείγματα, με $x=0.05-0.25$, αναμένεται να είναι επίσης στοιχειομετρικά για αυτές τις συνθήκες επεξεργασίας.

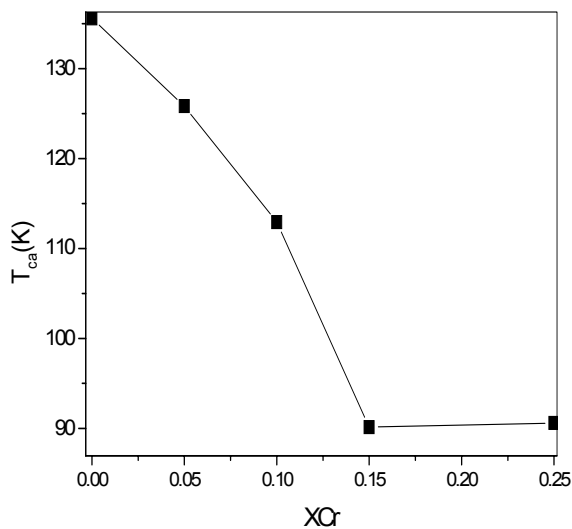
B.2 Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}\text{C}/5\text{h}/\text{Ar}-4\%\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ στην περιοχή θερμοκρασιών $80-300\text{K}$.

Στο διάγραμμα 2.6 παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασία $T < 150\text{K}$ φαίνονται κορυφές για όλα τα δείγματα που αποδίδονται σε μετάβαση μαγνητικής τάξης. Για το δείγμα αναφοράς σε θερμοκρασία $T_N = 135\text{K}$ η κορυφή είναι οξεία και μπορεί να αποδοθεί στη μετάβαση του δείγματος από την PM στην AFM κατάσταση. Σημειώνεται ότι η τιμή της T_N και ο AFM χαρακτήρας μετάβασης, επιβεβαιώνουν ότι το δείγμα είναι στοιχειομετρικό. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr οι κορυφές μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ αυξάνουν σε ύψος όπως χαρακτηριστικά φαίνεται για το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$ στο ένθετο του διαγράμματος 2.6. Το ύψος της κορυφής αυτής είναι αυξημένο κατά μια τάξη μεγέθους σε σύγκριση με το ύψος των αντίστοιχων κορυφών των υπόλοιπων δειγμάτων. Παράλληλα με το ύψος αυξάνει και το εύρος των κορυφών, γεγονός που σημαίνει ότι τα υπόλοιπα δείγματα μεταβαίνουν από την PM κατάσταση στην CA-AFM.

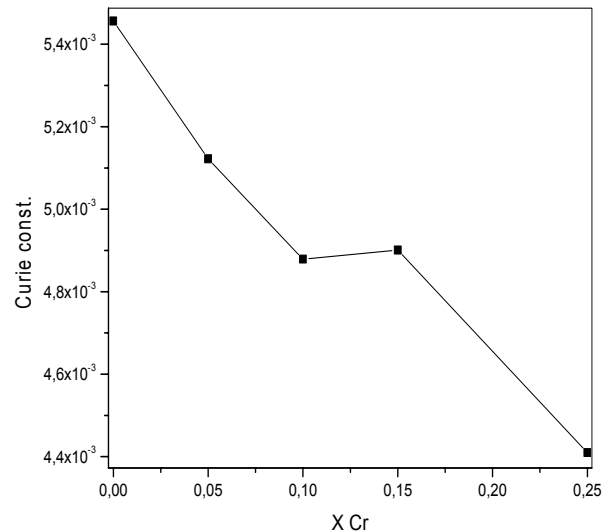


Διάγραμμα 2.6: Μεταβολή του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/ 5h/Ar-4% H_2 + H_2O .

Στα διαγράμματα 2.7 και 2.8 απεικονίζονται αντίστοιχα οι τιμές της θερμοκρασίας μετάβασης T_N/T_{CA} και της σταθεράς Curie για τα δείγματα που θερμάνθηκαν υπό συνθήκες Ar-4% H_2 + H_2O .



Διάγραμμα 2.7: Θερμοκρασίες T_N - T_{ca} για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4% H_2 + H_2O .



Διάγραμμα 2.8: Σταθερές Curie για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C /5h /Ar-4% H_2 + H_2O .

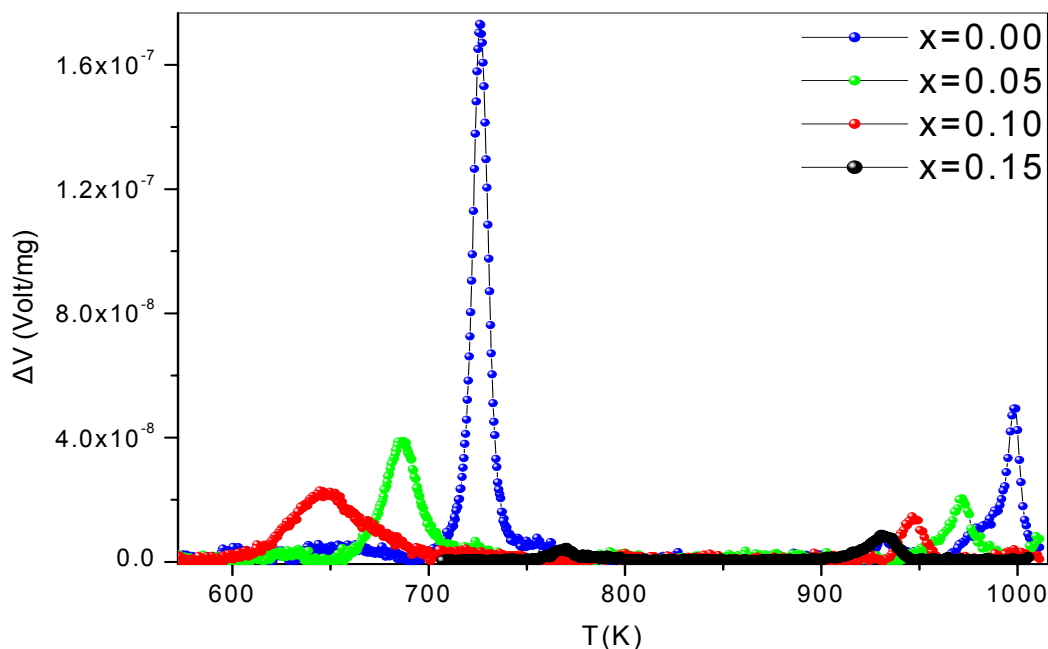
Από το διάγραμμα 2.7 διακρίνεται η ισχυρή επίδραση των ιόντων του Cr στις μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων. Η εισαγωγή ιόντων Cr έχει ως αποτέλεσμα η T_{ca} να μετατοπίζεται μονότονα σε χαμηλότερες τιμές καθώς αυξάνεται το x. Για $x \geq 0.15$ η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης δείχνει να σταθεροποιείται. Παρόμοια εξάρτηση της κρίσιμης

θερμοκρασίας από τη συγκέντρωση Cr για δείγματα με $\delta \approx 0$, έχει παρατηρηθεί σε άλλες εργασίες [59]. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι παρόμοια εξάρτηση της T_{ca} από τη συγκέντρωση διακρίνεται και στο διάγραμμα 1.23 της ενότητας 3.1.1. Από το διάγραμμα 2.8 φαίνεται ότι η σταθερά Curie μειώνεται ελαφρώς με τη συγκέντρωση του Cr.

B.3 Μετρήσεις DTA στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K

Στο διάγραμμα 2.9 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα των μετρήσεων της DTA. Σύμφωνα με το διάγραμμα 2.9 στην περιοχή $T=600-740K$ παρατηρήθηκαν κορυφές για τα δείγματα με $x=0.00, 0.05$ και 0.10 που μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στη λανθάνουσα θερμότητα που εκλύεται κατά τη μετάβαση Jahn-Teller. Με την αύξηση της συγκέντρωσης x , το ύψος τους μειώνεται προοδευτικά ενώ αυξάνεται το εύρος τους. Για το δείγμα $LCM_{0.15}$ διακρίνεται στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών κορυφή μικρού ύψους, οι οποία αποδίδεται μάλλον σε σφάλματα της μέτρησης και της ανάλυσης, παρά σε αποτέλεσμα με φυσική προέλευση.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.9 κορυφές παρατηρήθηκαν και στην περιοχή $T=910-1000K$ που αποδίδονται αντίστοιχα, στη λανθάνουσα θερμότητα που εκλύεται κατά τη μετάβαση O-R. Η κορυφή στη θερμοκρασία $T_{O-R}^D=998K$ αντιστοιχεί στο δείγμα LCM_0 , ενώ οι άλλες τρεις κορυφές με σταδιακά χαμηλότερο ύψος και μεγαλύτερο εύρος, αποδίδονται επίσης στη μετάβαση O-R για τα δείγματα με συγκεντρώσεις $x=0.05, 0.10, 0.15$. Σημειώνεται τέλος η απουσία ευδιάκριτων κορυφών για το δείγμα $LCM_{0.25}$, που δε συμφωνεί με τη μέτρηση της ηλεκτρικής του αντίστασης στην οποία η μετάβαση O-R πραγματοποιείται σε $T_{O-R}=930K$.



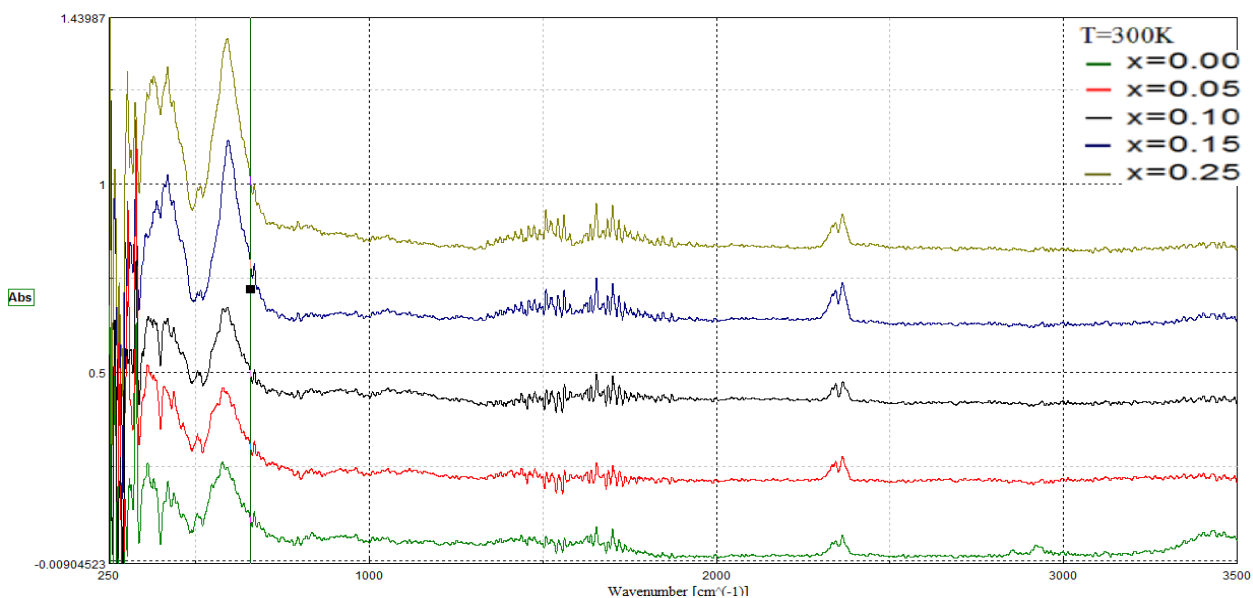
Διάγραμμα 2.9: Αποτελέσματα των μετρήσεων της DTA για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}C/5h/Ar-4\%H_2+H_2O$.

B.4 Μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4%H₂+H₂O.

Από την ανάλυση των μετρήσεων $\rho(T)$, χ_{ac} και DTA υποδεικνύεται ότι τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε θερμοκρασία $T=1573K$ για χρονικό διάστημα 5h σε συνθήκες Ar-4%H₂+H₂O(g) πλησιάζουν τη στοιχειομετρία. Το ποσοστό των ιόντων Mn⁴⁺ θεωρείται αμελητέο με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η ανάδειξη της επίδρασης των ιόντων Cr στους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του πλέγματος, στην ένωση LaMnO₃, μέσω της τεχνικής FTIR.

Πραγματοποιήθηκε λήψη των φασμάτων απορρόφησης για κάθε δείγμα της σειράς στην περιοχή κυματαρίθμων $k=200-4000\text{ cm}^{-1}$ και θερμοκρασιών $T=10-300K$, τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά τη θέρμανση. Στόχος είναι να ελεγχθεί η εξάρτηση του φάσματος απορρόφησης της ένωσης LaMnO₃ από την παρουσία κατιόντων Cr. Επίσης είναι πολύ ενδιαφέρον να ελεγχθεί πιθανή εξάρτηση των κανονικών τρόπων ταλάντωσης από το εσωτερικό ισχυρό πεδίο Weiss που δημιουργείται κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία.

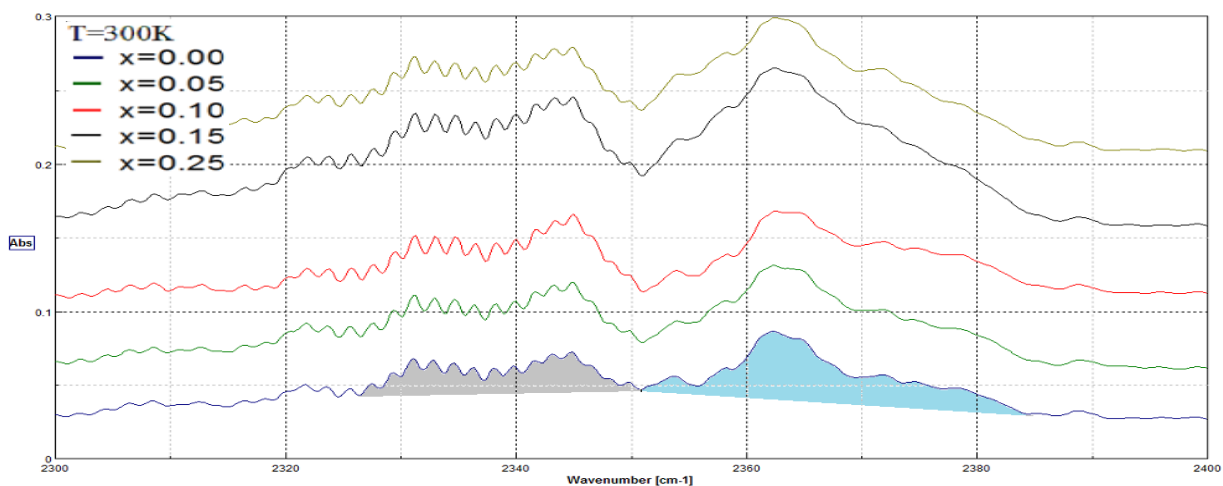
Στο διάγραμμα 2.10 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων με συγκεντρώσεις Cr $x=0.00-0.25$ σε θερμοκρασία $T=300K$ για την περιοχή $k=250-3500\text{ cm}^{-1}$. Στο διάγραμμα διακρίνονται περιοχές οι οποίες περιέχουν έναν αριθμό ζωνών απορρόφησης που αντιστοιχούν σε κανονικούς τρόπους ταλάντωσης διατάξεων των ιόντων της ένωσης.



Διάγραμμα 2.10 : Φάσματα απορρόφησης IR σε θερμοκρασία $T=300K$ για δείγματα των ενώσεων LaMn_{1-x}Cr_xO₃ με συγκεντρώσεις Cr, $x=0.00-0.25$.

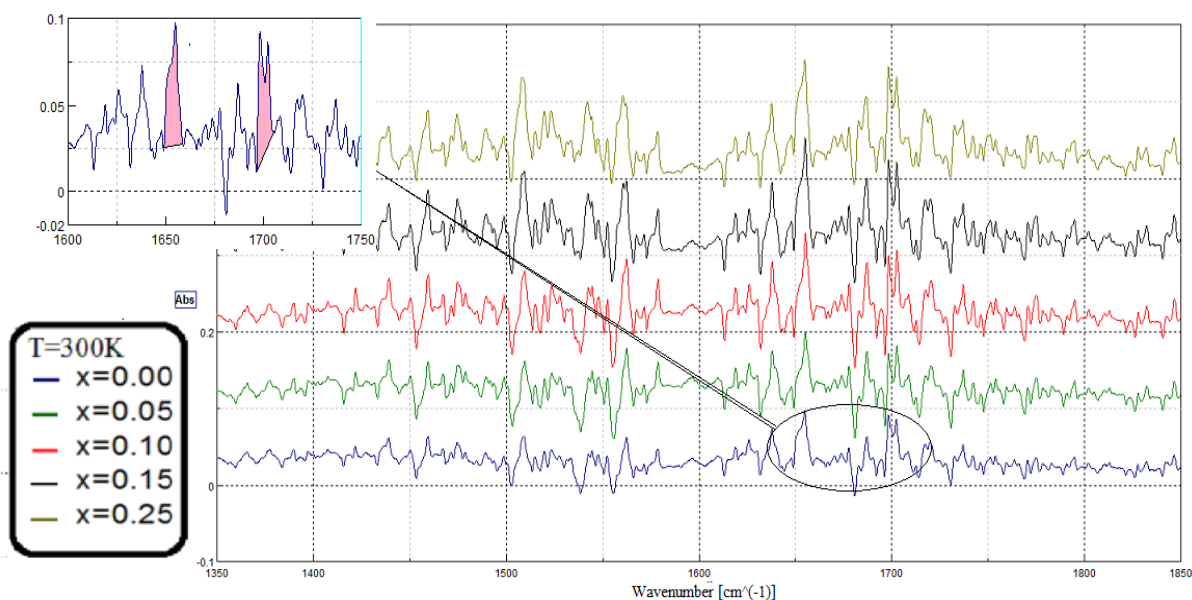
Στην περιοχή συχνοτήτων $k=2300-2400\text{ cm}^{-1}$ διακρίνεται διπλή κορυφή η οποία φαίνεται να ενισχύεται με την παρουσία του Cr στο πλέγμα του κρυστάλλου. Η περιοχή αυτή του φάσματος παρουσιάζεται μεγεθυμένη στο διάγραμμα 2.11. Πραγματοποιήθηκε υπολογισμός του εμβαδού κάτω από τις κορυφές αυτές ώστε να διερευνηθεί πιο συστηματικά η εξάρτησή τους από τη συγκέντρωση Cr και τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα B.4.1. Στο διάγραμμα 2.11 φαίνονται για το δείγμα LCM₀ οι δύο κορυφές, το εμβαδό των οποίων είναι γραμμοσκιασμένο.

Από την ανάλυση προκύπτει το συμπέρασμα ότι η κάθε κορυφή φαίνεται να αποτελεί τη συνεισφορά δύο συνιστωσών. Το εμβαδό της κάθε μιας κορυφής αυξάνεται με την παρουσία του Cr.



Διάγραμμα 2.11 : Φάσματα απορρόφησης IR σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ στην περιοχή $k=2300\text{-}2400\text{cm}^{-1}$.

Στο διάγραμμα 2.12 εμφανίζεται η περιοχή $k=1350\text{-}1850\text{cm}^{-1}$ για το φάσμα απορρόφησης IR, στο οποίο συμπεριλαμβάνεται μεγεθυμένη περιοχή του, με δύο ενδεικτικές κορυφές (γραμμοσκιασμένες) των οποίων μελετήθηκε η εξέλιξη με τη συγκέντρωση σε Cr. Στην περιοχή αυτή υπάρχει σύνολο κορυφών οι οποίες εμφανίζονται συστηματικά για όλα τα δείγματα της σειράς. Αυτή η εικόνα δείχνει ότι υπάρχει ένα σύνολο ταλαντωτικών συχνοτήτων που αντιστοιχούν σε κανονικούς τρόπους ταλάντωσης συστατικών της δομής. Κάποιες από αυτές είναι ασθενείς ενώ άλλες είναι επαρκώς ισχυρές ώστε να είναι δυνατή η ανάλυσή τους. Επί παραδείγματι, όπως φαίνεται στο ένθετο του διαγράμματος 2.12, οι κορυφές με κυματάρημο $k\sim 1700\text{cm}^{-1}$ και $k\sim 1650\text{cm}^{-1}$. Το εμβαδό των κορυφών αυτών υπολογίστηκε για κάθε ένα από τα δείγματα και καταγράφεται στον πίνακα Β.4.1.

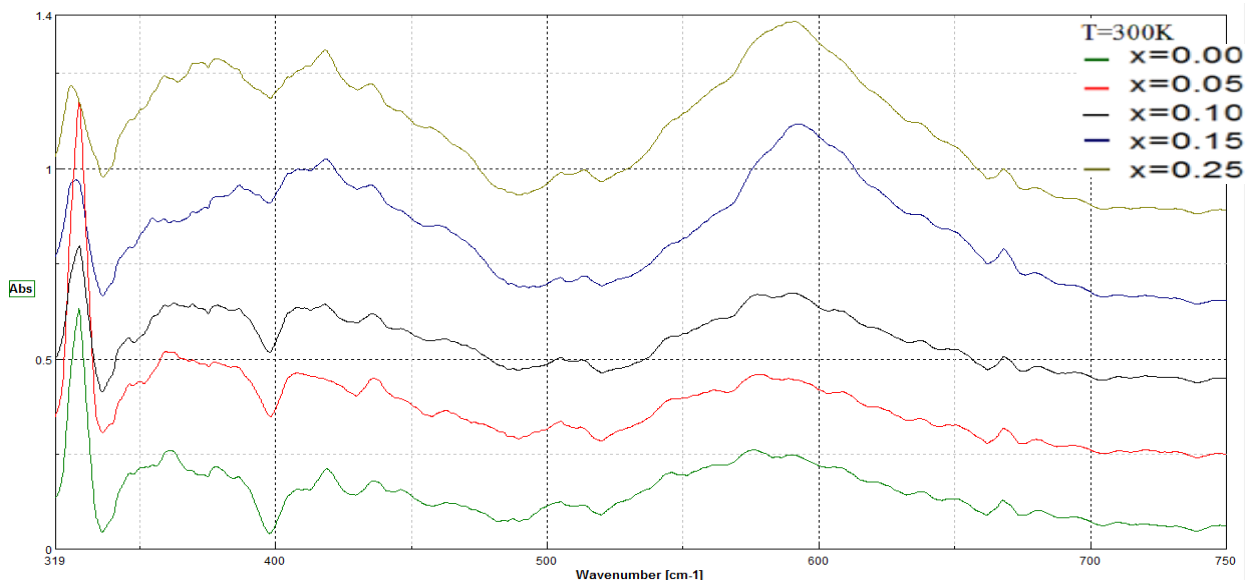


Διάγραμμα 2.12 : Φάσματα απορρόφησης IR σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ στην περιοχή $k=1350\text{-}1850\text{cm}^{-1}$.

Στο παρόν επίπεδο ανάλυσης και επεξεργασίας των δεδομένων δεν είναι δυνατό να γίνει σύνδεση συγκεκριμένων ταλαντωτικών συχνοτήτων με ταλαντωτικές δομές του υλικού. Κάτι τέτοιο θα ήταν εφικτό μόνο στην περίπτωση θεωρητικής μελέτης και υπολογισμού των κανονικών τρόπων ταλάντωσης των συστατικών δομών της ένωσης. Ένα συμπέρασμα που

μπορεί να προκύψει στην παρούσα ανάλυση είναι αν μια κορυφή επηρεάζεται ή όχι από τη συγκέντρωση του Cr.

Τέλος, στη περιοχή συχνοτήτων $k=300-750\text{cm}^{-1}$ διακρίνονται 4 κορυφές που αντιστοιχούν σε 3 ζώνες, η μία στην περιοχή $\sim 580\text{cm}^{-1}$ (Ζώνη A), η δεύτερη στην περιοχή $\sim 430\text{cm}^{-1}$ (Ζώνη B) και η τρίτη στην περιοχή $\sim 360\text{cm}^{-1}$ (Ζώνη C), και μια καθαρή κορυφή σε $k=327\text{cm}^{-1}$. Η περιοχή αυτή παρουσιάζεται στο διάγραμμα 2.13 όπου φαίνονται καθαρά οι ζώνες καθώς και η εξέλιξή τους με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr στην ένωση.



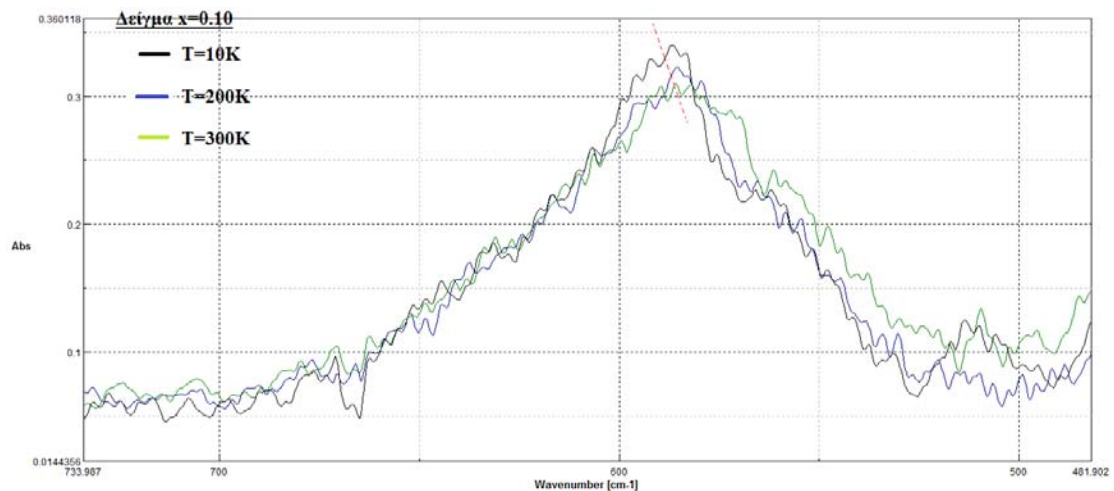
Διάγραμμα 2.13 : Φάσματα απορρόφησης IR σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ στο εύρος συχνοτήτων $k=319-750\text{cm}^{-1}$.

Παρατηρείται ενίσχυση των ζωνών A και B με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr, ενώ η ζώνη C και η κορυφή σε $k=327\text{cm}^{-1}$ φαίνεται να εξασθενούν. Σε κάθε περίπτωση η εικόνα αυτή υποδεικνύει την **έμμεση** συμμετοχή του Cr στη δομή από την οποία προέρχονται οι κορυφές αυτές. Οι σχετικές τιμές των εμβαδών των κορυφών παρουσιάζονται στον πίνακα B.4.1.

Σημειώνεται ότι σε ερευνητική εργασία [46] για σειρά δειγμάτων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ με χαμηλές συγκεντρώσεις περισσειας O_2 , έχουν ληφθεί παρόμοια φάσματα IR στην περιοχή συχνοτήτων $k=350-1000\text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Σύμφωνα με τους Y. Sun et. al. [46] η κορυφή σε $k=390\text{cm}^{-1}$ αντανακλά την εσωτερική κίνηση δεσμών Mn-O σε μία συγκεκριμένη διεύθυνση σε σχέση με τα οξυγόνα που είναι τοποθετημένα στο κάθετο από τη διεύθυνση αυτή επίπεδο. Η εξάρτησή της κορυφής αυτής από τη συγκέντρωση Cr οφείλεται στη μεγάλη ευαισθησία αυτού του κανονικού τρόπου ταλάντωσης από τη γωνία Mn-O-Mn. Η κορυφή που εντοπίζεται σε $k=596\text{cm}^{-1}$, αντιστοιχεί στην εσωτερική κίνηση του ιόντος Mn σε σχέση με τα οξυγόνα που συμπληρώνουν το οκτάεδρο, ενώ η εξάρτησή της από τη συγκέντρωση Cr οφείλεται στη μεταβολή του μήκους του δεσμού Mn-O.

Συγκρίνοντας τα φάσματα κάθε ενός από τα δείγματα σε διάφορες θερμοκρασίες $T < 300\text{K}$, διαπιστώνεται ότι οι κορυφές γίνονται οξύτερες με μικρότερο εύρος ημίσειας τιμής, ενώ επίσης παρατηρείται ελαφριά μετατόπιση σε υψηλότερους κυματάριθμους. Δεν διαφαίνεται εξάρτηση των κορυφών, στα φάσματα απορρόφησης, από τη θερμοκρασία, που να σχετίζεται με την εξάρτηση των κανονικών τρόπων ταλάντωσης από το πεδίο Weiss που δημιουργείται κάτω από την T_{ca} .

Στο διάγραμμα 2.14 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης του δείγματος $\text{LCM}_{0.1}$ για 3 επιλεγμένες θερμοκρασίες όπου διακρίνεται καθαρά η εξάρτηση της κορυφής που αντιστοιχεί στη ζώνη A από τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 2.14 : Φάσματα απορρόφησης IR του δείγματος LCM_{0.1} σε θερμοκρασίες T=10K, 200K, 300K για τη ζώνη A.

	2351-2384 cm ⁻¹	2325-2351 cm ⁻¹	1649-1659 cm ⁻¹	1697-1706 cm ⁻¹	Ζώνη A 520-661 cm ⁻¹	Ζώνη B 482-397 cm ⁻¹	Ζώνη C 336-397 cm ⁻¹	327 cm ⁻¹
0.00	0,609	0,367	0,383	0,364	13,16	6,629	8,424	3,896
0.05	0,884	0,512	0,419	0,387	13,71	5,989	7,565	5,994
0.10	0,853	0,645	0,585	0,527	15,15	6,871	7,643	2,756
0.15	1,394	0,721	0,718	0,587	25,42	8,057	4,684	2,173
0.25	1,144	0,587	0,687	0,567	29,40	7,678	7,424	1,912

Πίνακας B.4.1: Πίνακας αποτελεσμάτων εμβαδομέτρησης κορυφών σε θερμοκρασία T=300K.

C. Δείγματα θερμικής επεξεργασίας σε T=1300^oC για t=5h υπό συνθήκες Ar-H₂

Σειρά δειγμάτων θερμάνθηκε σε θερμοκρασία T=1300^oC για t=5h υπό συνθήκες Ar-4%H₂, αφού πρώτα προθερμάνθηκε για t=1h στους T~850^oC με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν οργανικών κατάλοιπων. Υπό αυτές τις συνθήκες τα δείγματα αναμένεται να έχουν έλλειμμα O₂, δηλαδή δ<0. Με σκοπό να απαντηθεί αν οι κενές θέσεις O₂ στο πλέγμα των δειγμάτων επηρεάζει τις ιδιότητες τους, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες, μαγνητικής επιδεκτικότητας και DTA.

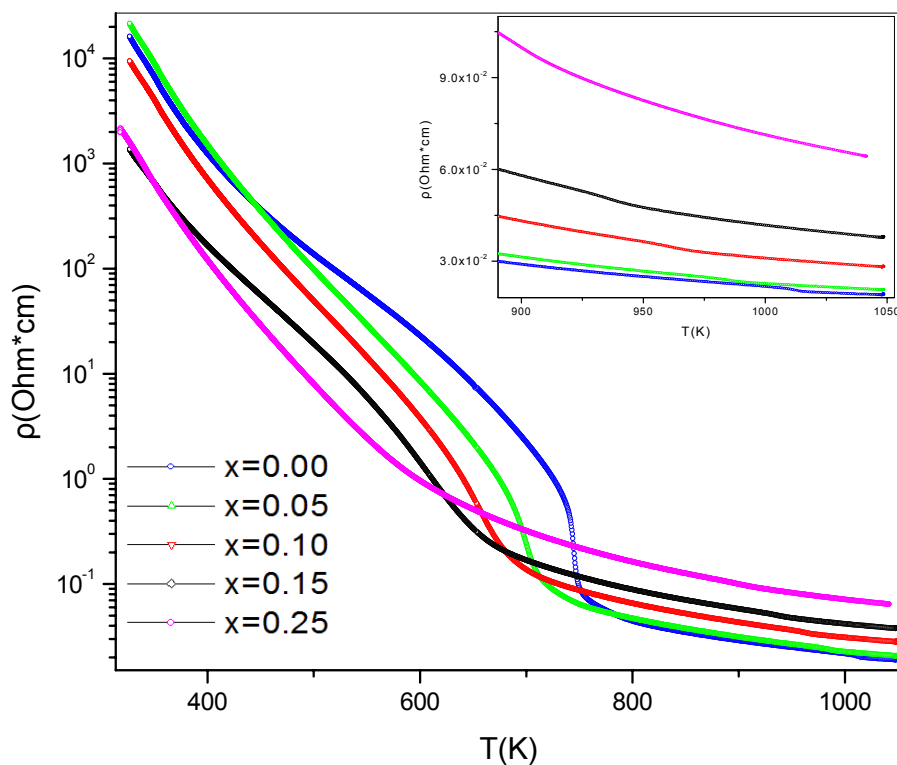
C.1 Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300^oC/5h/Ar-4%H₂ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

Στο διάγραμμα 2.15 παρουσιάζεται η ειδική αντίσταση των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή T=300-1100K. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ημιαγωγική συμπεριφορά σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Η ειδική αντίσταση για τα δείγματα με χαμηλή συγκέντρωση Cr παίρνει τιμές ρ~ 10⁴-10⁻² Ohm*cm. Καθώς η συγκέντρωση του Cr αυξάνεται η ειδική αντίσταση γίνεται χαμηλότερη σε T=300K, ενώ σε θερμοκρασία T=1100K αυξάνεται.

Στην περιοχή θερμοκρασιών T=550-800K οι τιμές της ρ(T) παρουσιάζουν απότομη μείωση που διαμορφώνεται προοδευτικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr σε αλλαγή κλίσης, που αποδίδεται στη μετάβαση Jahn-Teller. Η μετάβαση Jahn-Teller διαπλατύνεται προοδευτικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr, ενώ παράλληλα μετατοπίζεται σε

χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μάλιστα σύμφωνα με το διάγραμμα 2.16 η μείωση της θερμοκρασίας T_{J-T} είναι γραμμική με τη συγκέντρωση του Cr. Ο προσδιορισμός της T_{J-T} για το δείγμα $LCM_{0.25}$ έγινε με τη βοήθεια του διαγράμματος 2.17, από την αλλαγή της κλίσης της αντίστοιχης καμπύλης.

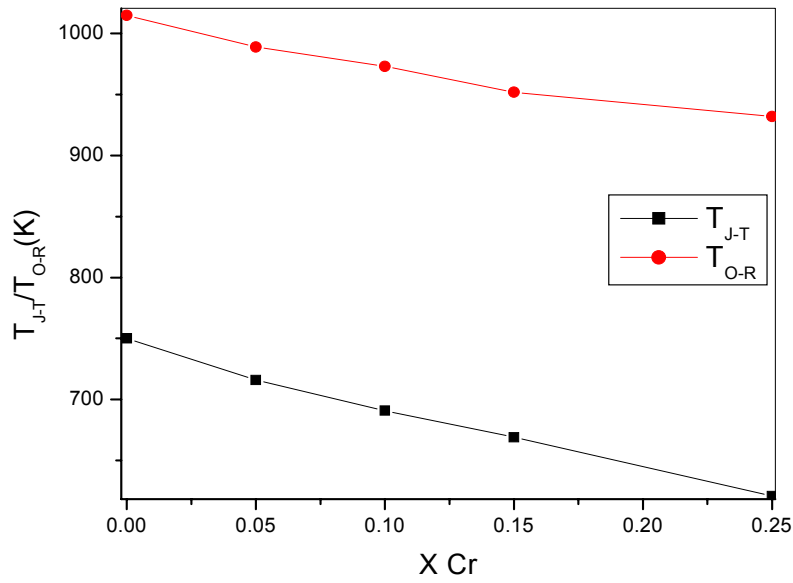
Στο ένθετο του διαγράμματος 2.15 φαίνεται απότομη μείωση της $\rho(T)$ με τη μορφή ‘σκαλοπατιού’ στην περιοχή $T=930-1020K$, η οποία αποδίδεται στη μετάβαση O-R.



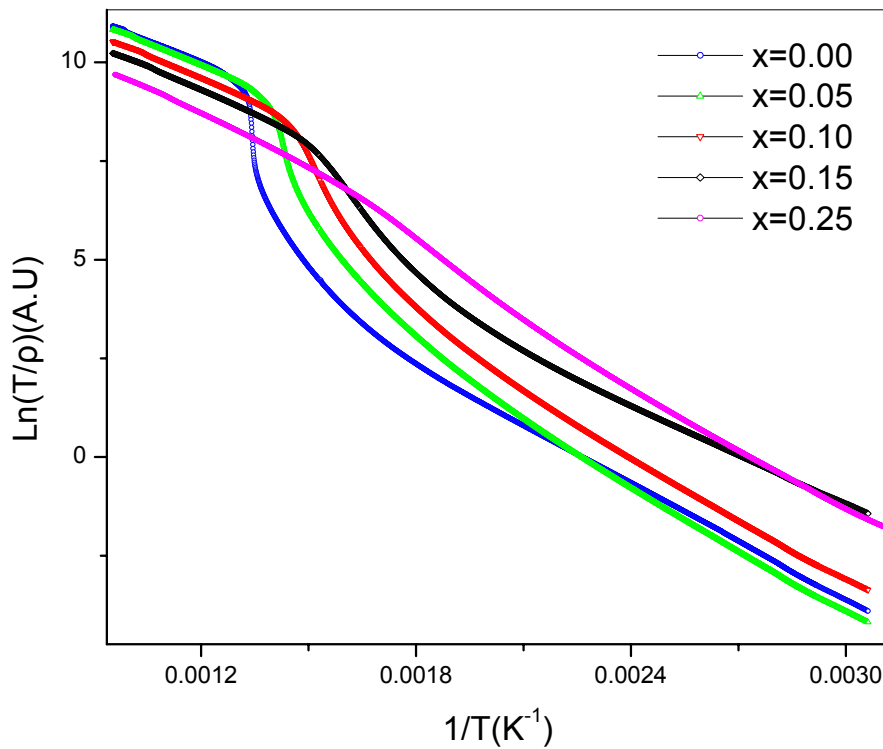
Διάγραμμα 2.15: Ειδική αντίσταση $\rho(T)$ για δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}C/5h/Ar-4\%H_2$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

Στο διάγραμμα 2.16 απεικονίζονται οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{J-T} και T_{O-R} συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Φαίνεται γραμμική μείωση τόσο της T_{J-T} όσο και της T_{O-R} με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Το γεγονός ότι οι τιμές διαφέρουν ελάχιστα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες από το διάγραμμα 2.5 δείχνει ότι η διαφορά στην περιεκτικότητα του O_2 στα δείγματα για τα δύο πειράματα είναι ασήμαντη.

Στο διάγραμμα 2.17 απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα υπό τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να προσομοιωθούν προσεγγιστικά από ευθείες γραμμές στην περιοχή $T < T_{J-T}$. Από τις κλίσεις των ευθειών προσδιορίστηκε η E_a για κάθε δείγμα και οι τιμές της E_a παρουσιάζονται στον πίνακα D (ενότητα 3.2.3).



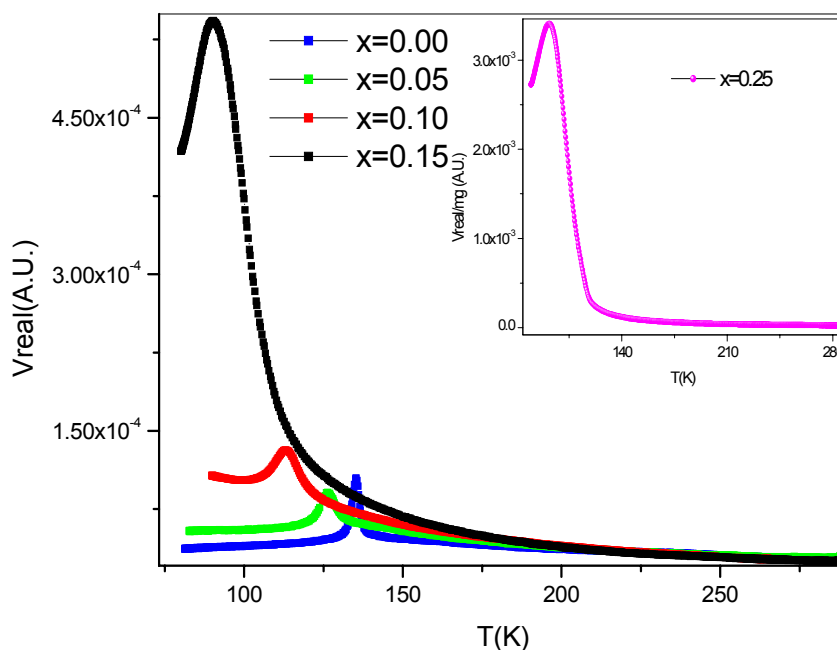
Διάγραμμα 2.16: Θερμοκρασίες T_{J-T} και T_{O-R} συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr.



Διάγραμμα 2.17: Διαγράμματα Arrhenius για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας $1300^{\circ}C/5h/Ar-4\%H_2$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300-1100K.

C.2 Μέτρηση μαγνητικής επιδεκτικότητας για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4%H₂ στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.

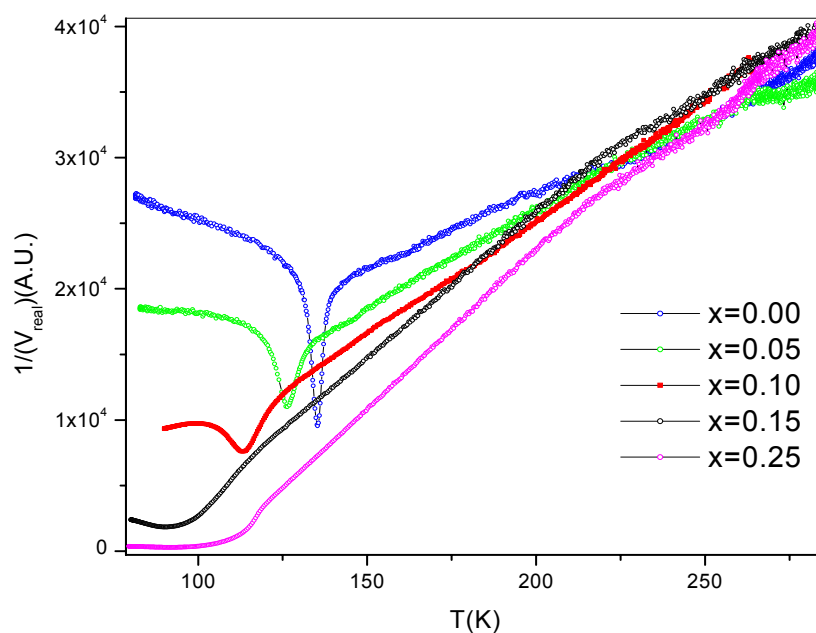
Στο διάγραμμα 2.18 παρουσιάζεται η αυθόρμητη μαγνητική επιδεκτικότητα των δειγμάτων που θερμάνθηκαν υπό συνθήκες Ar-4%H₂, σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στο ένθετο του ίδιου διαγράμματος απεικονίζεται το πραγματικό μέρος της χ_{ac} του δείγματος LCM_{0.25}.



Διάγραμμα 2.18: Μεταβολή του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/ 5h/Ar-4%H₂.

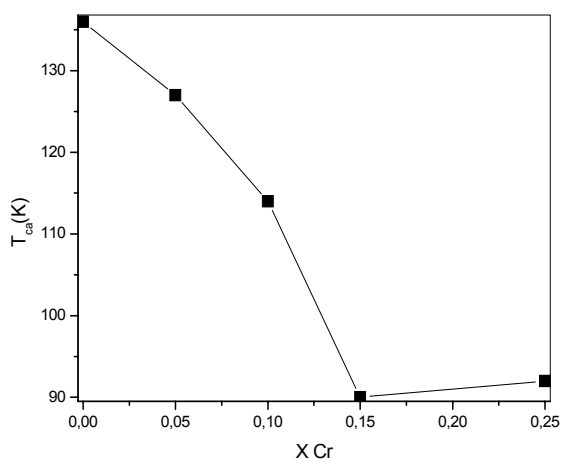
Από το διάγραμμα 2.18 φαίνεται ότι η παρουσία του Cr προκαλεί μετατόπιση της μετάβασης στην CA-AFM τάξη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ για συγκεντρώσεις $x > 0.15$ η T_{ca} φαίνεται να σταθεροποιείται. Τα αποτελέσματα στο διάγραμμα 2.18 είναι πολύ όμοια με αυτά στο διάγραμμα 2.6. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι το πλάτος της κορυφής για το δείγμα αναφοράς είναι μεγαλύτερο, όπως αναμένεται για μεταβάσεις στην CA-AFM κατάσταση.

Στο διάγραμμα 2.19 παρουσιάζεται το αντίστροφο του πραγματικού μέρους της χ_{ac} σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να προσομοιωθούν με ευθείες γραμμές στην παραμαγνητική περιοχή ακολουθώντας το νόμο Curie-Weiss. Από τις κλίσεις των ευθειών προσδιορίστηκαν οι σταθερές Curie, και περιλαμβάνονται στον πίνακα D στην ενότητα 3.2.3.

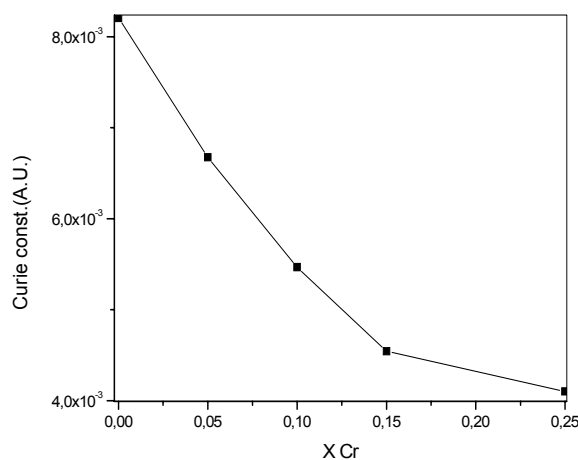


Διάγραμμα 2.19: Μεταβολή του αντιστρόφου του πραγματικού μέρους της χ_{ac} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/ 5h/Ar-4%H₂.

Στο διάγραμμα 2.20 απεικονίζονται οι τιμές της θερμοκρασίας T_{ca} για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4%H₂. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας T_{ca} από τη συγκέντρωση έχει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή που φαίνεται για τα αποτελέσματα στο διάγραμμα 2.7, με την T_{ca} να μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Για $x \geq 0.15$ η κρίσιμη θερμοκρασία φαίνεται να σταθεροποιείται στην τιμή $T_{ca} \approx 90$ K, ένδειξη ότι σε αυτή την περιοχή συγκεντρώσεων η θερμοκρασία μετάβασης δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Οι τιμές της T_{ca} παρουσιάζονται στον πίνακα D (ενότητα 3.2.3). Οι τιμές αυτές, σε σύγκριση με τα δεδομένα στο διάγραμμα 2.7 (ενότητα 3.2.1) φαίνεται να είναι συστηματικά αλλά ελάχιστα υψηλότερες (~0.5K). Στο διάγραμμα 2.21 φαίνεται η εξάρτηση της σταθεράς Curie από τη συγκέντρωση του Cr, η παρουσία του οποίου φαίνεται να προκαλεί μονότονη μείωση της C.



Διάγραμμα 2.20: Θερμοκρασίες T_{ca} για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/ 5h/Ar-4%H₂.

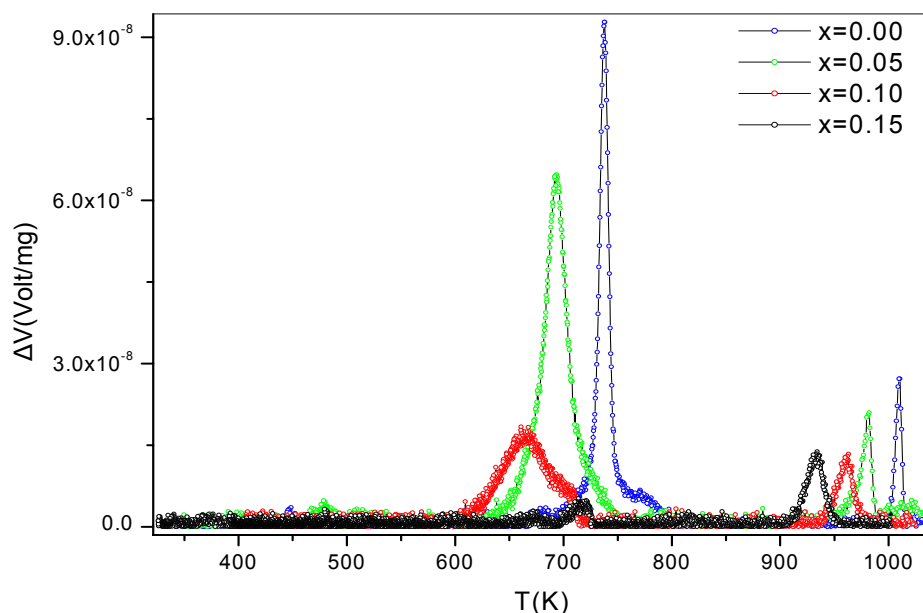


Διάγραμμα 2.21: Σταθερές Curie για τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/ 5h/Ar-4%H₂.

C.3 Μετρήσεις DTA στην περιοχή θερμοκρασιών T=300-1100K για δείγματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/5h/Ar-4%H₂.

Στο διάγραμμα 2.22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της DTA. Σύμφωνα με το διάγραμμα 2.22 παρατηρήθηκαν κορυφές σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές. Στην περιοχή T=600-800K οι κορυφές αντιστοιχούν στη μετάβαση Jahn-Teller στα δείγματα με συγκεντρώσεις Cr x=0.00, x=0.05 και x=0.10. Από τα πειραματικά δεδομένα για τα δείγματα με x=0.15 και x=0.25 δεν ήταν δυνατό να εντοπισθούν κορυφές. Με την αύξηση του Cr παρατηρείται μείωση του ύψους της κορυφής, αύξηση του εύρους ημίσειας τιμής και μετατόπισή της σε χαμηλότερες τιμές θερμοκρασιών.

Οι κορυφές που παρατηρήθηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών T=900-1010K αποδίδονται στη μετάβαση O-R. Οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στις κορυφές, T^D_{O-R}, μετατοπίζονται προς χαμηλότερες τιμές αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Cr, όπως και για τα αποτελέσματα στο διάγραμμα 2.9. Επίσης φαίνεται ελαφριά μείωση του ύψους της κορυφής με παράλληλη αύξηση του εύρους ημίσειας τιμής καθώς η συγκέντρωση x αυξάνεται. Τα χαρακτηριστικά των κορυφών της μετάβασης O-R για τα δείγματα με x=0.10 και x=0.15 είναι πανομοιότυπα παρόλο που εμφανίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 2.22: Αποτελέσματα των μετρήσεων της DTA για δείγματα θερμικής κατεργασίας 1300°C/ 5h/Ar-4%H₂.

Από την εμβαδομέτρηση των χωρίων που περικλείονται κάτω από τις κορυφές που αντιστοιχούν στη μετάβαση O-R, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ποσό της λανθάνουσας θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον κατά τη μετάβαση είναι ανεξάρτητο από τη συγκέντρωση του Cr. Το αποτέλεσμα βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία στην οποία η μετάβαση O-R που παρατηρείται σε περοβσκίτες του μαγγανίου, αναφέρεται ως 1^{ης} τάξης, ανεξάρτητα από τον αντικαταστάτη στη θέση A και στη θέση B. Οι τιμές, της λανθάνουσας θερμότητας που ανταλλάσσεται κατά τη μετάβαση Jahn-Teller, δεν παρουσιάζουν μονότονη εξάρτηση από τη συγκέντρωση του Cr. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται μείωση της λανθάνουσας θερμότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντικαταστατών στη θέση του Mn.

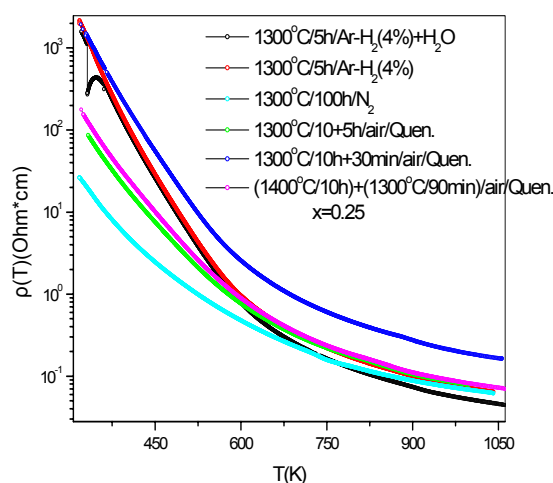
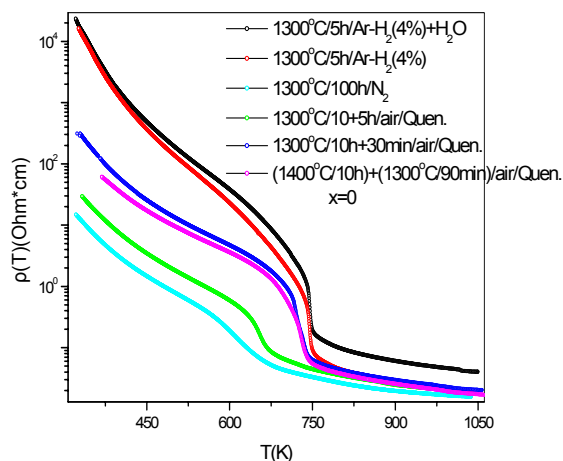
3.2.2 Συγκεντρωτικά διαγράμματα αποτελεσμάτων ηλεκτρικών και μαγνητικών μετρήσεων για δείγματα που θερμανθήκαν σε αναγωγικές συνθήκες

Οι ηλεκτρικές και οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ εξαρτώνται εκτός από το ποσοστό του Cr, x , και από την περίσσεια του O_2 που εισάγεται στο πλέγμα ανάλογα με τη θερμική επεξεργασία στην οποία υπόκειται. Ο διαχωρισμός των ενοτήτων στο κεφάλαιο III έγινε με βάση τη μερική πίεση του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, όμως η τιμή του δ εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία και το χρόνο θέρμανσης, πλην άλλων. Από τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων που ψύχθηκαν απότομα, αφού θερμάνθηκαν για διαφορετικούς χρόνους, συμπεραίνεται ότι έχουν μικρή περίσσεια δ . Έτσι θεωρήθηκε αναγκαίο να συμπεριληφθούν στα συγκριτικά διαγράμματα της ενότητας αυτής.

A. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων για δείγματα που θερμάνθηκαν σε χαμηλές P_{O_2}

Στα διαγράμματα 2.23-2.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της $\rho(T)$ στην περιοχή $T=300-1100\text{K}$, για δείγματα ίδιας συγκέντρωσης Cr $x=0.00$ (διάγραμμα 2.23) και $x=0.25$ (διάγραμμα 2.24), για τις διάφορες θερμικές επεξεργασίες. Από το διάγραμμα 2.23 είναι εμφανής η επίδραση της περίσσειας του O_2 στην ειδική αντίσταση ενώσεων $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Η περίσσεια του O_2 έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αλυσίδων $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ που μέσω του μηχανισμού DE ενισχύουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων. Στο σχηματισμό αυτών των αλυσίδων οφείλεται η εξασθένηση της μετάβασης Jahn-Teller καθώς επίσης και η συστηματική μείωση της $\rho(T)$ σε χαμηλότερες τιμές, με την αύξηση της περισσειας δ . Με βάση τη θεώρηση αυτή από το διάγραμμα 2.23 συμπεραίνεται ότι τα δείγματα $\text{Ar-H}_2+\text{H}_2\text{O}$ και Ar-H_2 έχουν το μικρότερο δ , το οποίο αυξάνεται για τα δείγματα που μετά τη θέρμανσή τους ψύχθηκαν με τη διαδικασία quenching. Τέλος το δείγμα που θερμάνθηκε σε N_2 του οποίου η $\rho(T)$ είναι χαμηλότερη σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών, φαίνεται να έχει την υψηλότερη περίσσεια O_2 .

Από το διάγραμμα 2.24 φαίνεται ότι η παρουσία του Cr επιδρά δραστικά στις τιμές της $\rho(T)$ για δείγματα $\text{LaMn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_{3+\delta}$, με περίσσεια O_2 $\delta < 0.05$, διαπλατώνοντας τη μετάβαση Jahn-Teller ώστε να εμφανίζεται σαν αλλαγή κλίσης της $\rho(T)$. Συγκρίνοντας τις τιμές της $\rho(T)$ (Διαγράμματα 2.23 και 2.24) στην περιοχή χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών, παρατηρείται αύξηση με τη συγκέντρωση του Cr για τα δείγματα με $0.0 < \delta < 0.05$. Στην περιοχή $T=800-1050\text{K}$ οι τιμές της $\rho(T)$ τόσο για τα δείγματα με $x=0.00$ όσο και για τα δείγματα με $x=0.25$ φαίνεται να έχουν παραπλήσιες τιμές ανεξάρτητα από την περίσσεια O_2 στα δείγματα. Ωστόσο οι τιμές της $\rho(T)$ για τα δείγματα με $x=0.25$ είναι κατά μία τάξη μεγέθους υψηλότερες. Αντίθετα, σε $T=300\text{K}$ οι τιμές της $\rho(T)$, παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από τη διαδικασία θερμικής επεξεργασίας. Για τα δείγματα με $\delta \sim 0.0$, σε θερμοκρασία 300K , η τιμή της $\rho(T)$ είναι σημαντικά χαμηλότερη για τα δείγματα με $x=0.25$.



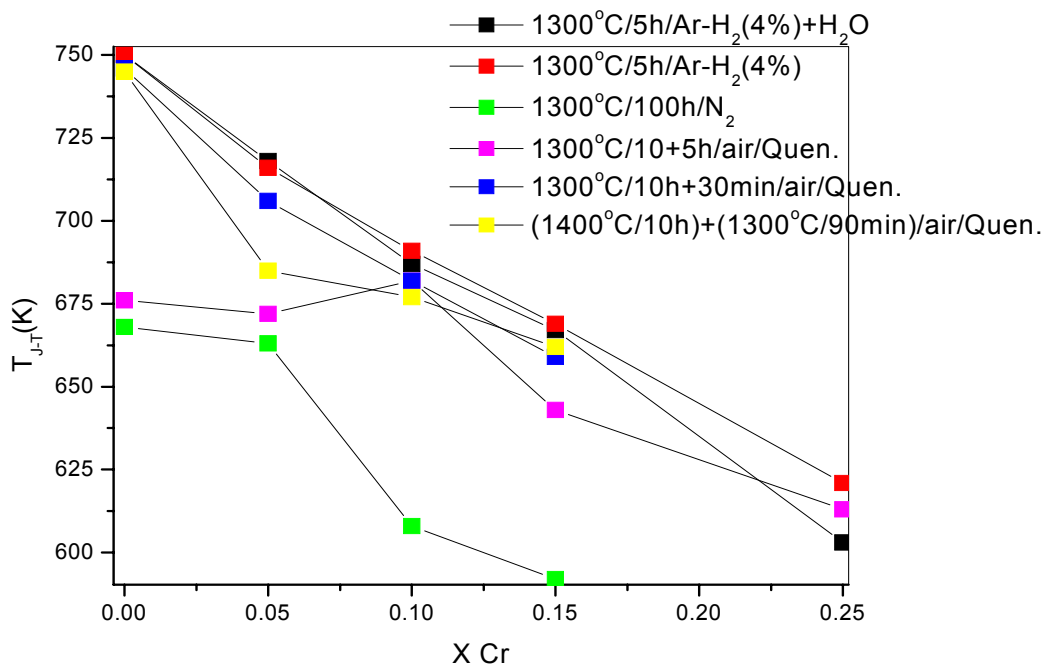
Διάγραμμα 2.23 (αριστερά) : Ειδική αντίσταση δειγμάτων $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ στην περιοχή $T=300\text{-}1100\text{K}$.

Διάγραμμα 2.24 (δεξιά) : Ειδική αντίσταση δειγμάτων $\text{LaMn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_{3+\delta}$, στην περιοχή $T=300\text{-}1100\text{K}$.

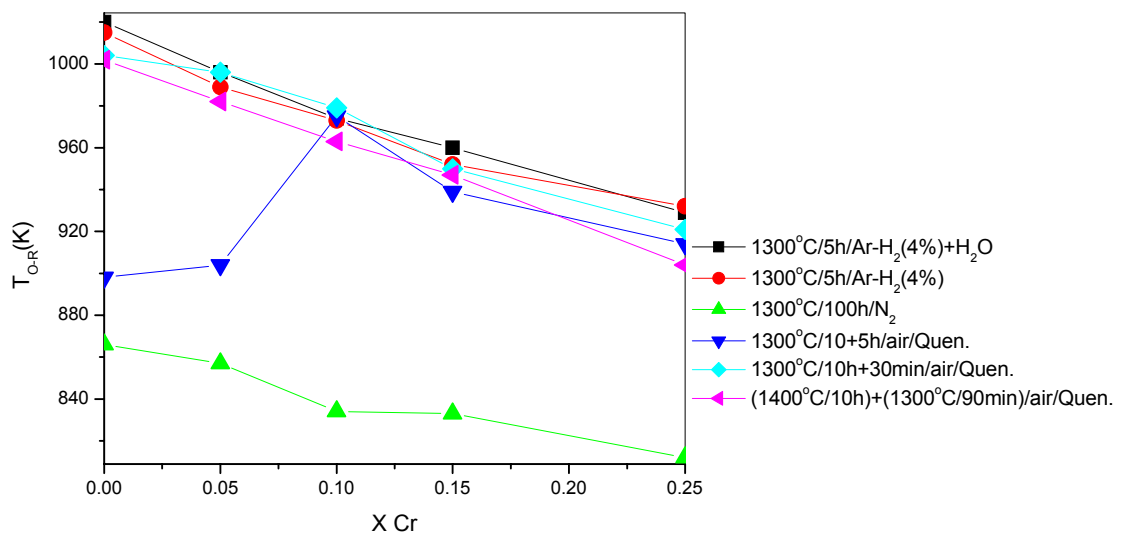
Στο διάγραμμα 2.25 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{J-T} που προσδιορίστηκαν από τις μετρήσεις της $\rho(T)$ συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Οι τιμές μεταβάλλονται μεταξύ $T=750\text{K}$ για $x=0.0$ και $T=600\text{K}$ για $x=0.25$. Εκτός από τα δείγματα που θερμάνθηκαν στο N_2 και εκείνα που θερμάνθηκαν στον αέρα για $t=15\text{h}$ και ψύχθηκαν απότομα, για τα οποία οι τιμές της T_{J-T} παρουσιάζουν απόκλιση, για όλα τα υπόλοιπα φαίνεται ότι η επίδραση του O_2 στην καταστροφή της τροχιακής τάξης δεν είναι τόσο σημαντική όσο είναι η επίδραση του Cr. Για συγκεντρώσεις $x>0.15$, η μετάβαση Jahn-Teller έχει εξασθενήσει σε μεγάλο βαθμό και επομένως η εύρεση της θερμοκρασίας μετάβασης με τα πειράματα μέτρησης ειδικής αντίστασης είναι για κάποιες σειρές δειγμάτων αδύνατη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [54] για δείγματα $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ με μικρό 'δ', και για $x=0.3\text{-}0.4$, η τροχιακή τάξη έχει εξασθενήσει, συμπεριφορά που συμφωνεί με το διάγραμμα 2.25.

Στο διάγραμμα 2.26 παρουσιάζονται οι τιμές της T_{O-R} συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr για δείγματα χαμηλής περιόσεως O_2 . Από το διάγραμμα φαίνεται ότι οι T_{O-R} για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε N_2 είναι σημαντικά μετατοπισμένες σε χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με τις τιμές για όλες τις άλλες επεξεργασίες. Από τις τιμές T_{O-R} για τα δείγματα των υπόλοιπων επεξεργασιών, φαίνεται ότι η παρουσία Cr προκαλεί μετατόπιση της μετάβασης O-R σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μείωση των T_{O-R} συναρτήσει του x μπορεί να θεωρηθεί γραμμική.

Από τα διαγράμματα 2.25 και 2.26 εξάγεται το συμπέρασμα ότι για χαμηλές τιμές της περιόσεως O_2 οι τιμές τόσο της T_{J-T} όσο και της T_{O-R} δεν επηρεάζονται δραστικά. Αντίθετα η παρουσία του Cr τις μετατοπίζει γραμμικά σε χαμηλότερες τιμές. Επίσης φαίνεται ότι η τροχιακή τάξη εξασθενεί γρηγορότερα εξαιτίας της ύπαρξης του Cr στο πλέγμα, σε σύγκριση με τη μετάβαση στη ρομβοεδρική συμμετρία που φαίνεται να είναι ανθεκτικότερη.



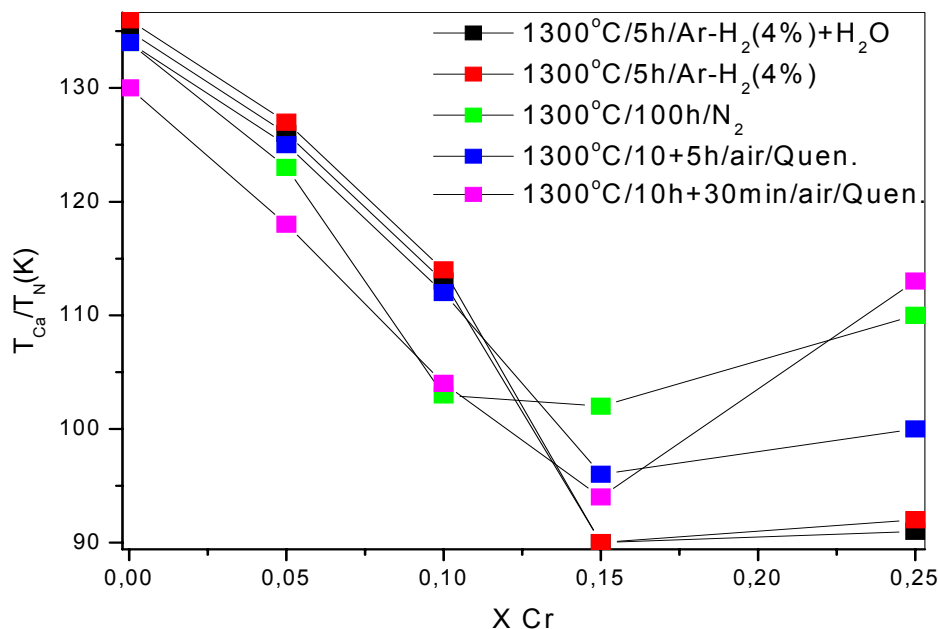
Διάγραμμα 2.25 : Θερμοκρασίες T_{J-T} για δείγματα με χαμηλή περίσσεια O_2 , συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Οι συνθήκες επεξεργασίας βρίσκονται στη λεζάντα.



Διάγραμμα 2.26 : Θερμοκρασίες T_{O-R} για δείγματα με χαμηλή περίσσεια O_2 , συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr. Οι συνθήκες επεξεργασίας βρίσκονται στη λεζάντα.

B. Αποτελέσματα μετρήσεων μαγνητικής επιδεικτικότητας για δείγματα που θερμάνθηκαν σε χαμηλές P_{O_2}

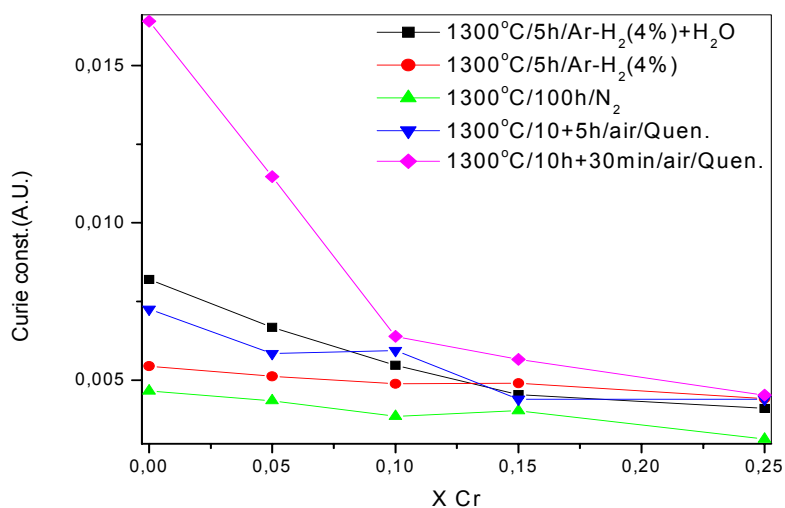
Στο διάγραμμα 2.27 παρουσιάζονται οι τιμές των θερμοκρασιών μετάβασης σε κατάσταση μαγνητικής τάξης T_N και T_{ca} , συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr για τα δείγματα με χαμηλή περισσεια O_2 .



Διάγραμμα 2.27 : Θερμοκρασίες T_{ca} και T_N συναρτήσει της συγκέντρωσης Cr, για τα δείγματα με χαμηλή περισσεια O_2 .

Από το διάγραμμα 2.27 φαίνεται ότι η θερμοκρασίες μετάβασης στην κατάσταση CA-AFM παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από η συγκέντρωση του Cr ενώ παράλληλα μετατοπίζονται προς χαμηλότερες τιμές για δείγματα με $x \leq 0.10$ αυξανόμενης της περισσειας του O_2 . Για όλες τις σειρές δειγμάτων η θερμοκρασία T_{ca} παρουσιάζει ελάχιστο αυξανόμενης της συγκέντρωσης Cr, για συγκεντρώσεις Cr $x \geq 0.10$. Για παράδειγμα για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε N_2 , τα οποία σύμφωνα με τα διαγράμματα 2.23-2.24 φαίνεται να έχουν την υψηλότερη περισσεια O_2 , εμφανίζεται ελάχιστη $T_{ca} \sim 105K$ για $x=0.10$. Με τη μείωση της περισσειας φαίνεται μια τάση μετατόπισης της ελαχίστης τιμής της T_{ca} σε χαμηλότερες τιμές και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr.

Στο διάγραμμα 2.28 παρουσιάζονται οι τιμές της σταθεράς Curie συναρτήσει της συγκέντρωσης Cr.



Διάγραμμα 2.28 : Τιμές σταθεράς Curie συναρτήσει της συγκέντρωσης Cr, για τα δείγματα με χαμηλή περιέσσεια O₂.

Φαίνεται ότι η σταθερά Curie εξαρτάται ασθενώς από την παρουσία των ιόντων Cr στο πλέγμα, αφού με την αύξηση του x, οι C μετατοπίζονται σε ελαφρώς χαμηλότερες τιμές. Την ισχυρότερη εξάρτηση από το x παρουσιάζει η σταθερά Curie για τα δείγματα που ψύχθηκαν απότομα μετά από παραμονή 30min σε T=1300°C, για τα οποία η C μειώνεται δραστικά για χαμηλές συγκεντρώσεις Cr, ενώ για x>0.10 προσεγγίζει τις τιμές για τα υπόλοιπα δείγματα οι οποίες παρουσιάζουν τάση σύγκλισης προς ενιαία τιμή για x=0.25. Τέλος, δεν φαίνεται να υπάρχει συστηματική εξάρτηση της C από την περιέσσεια 'δ'.

3.2.3 Πίνακες παραμέτρων για το πείραμα σε αναγωγικές συνθήκες N₂, P_{O₂}≈10⁻⁴ mbar

Πίνακας C Πειράματα θερμικής επεξεργασίας 1300°C/100h/N ₂ , P _{O₂} ≈10 ⁻⁴ mbar					
X	Πείραμα ρ(T) Η.Τ.			Πείραμα γ _{ac}	
	T _{J-T} (K)	T _{O-R} (K)	E _a (eV), T<T _{J-T}	T _{ca} (K)	Curie const.(A.U.)
0.00	668	866	0.263	130/134	0.0047
0.05	663	857	0.260	119/123	0.0043
0.10	608	834	0.258	103	0.0038
0.15	592	833	0.258	95/102	0.0040
0.25	—	812	0.259	97/110	0.0031

Πίνακες παραμέτρων για τα πειράματα σε αναγωγικές συνθήκες, P_{O₂}≈10⁻⁶ mbar και P_{O₂}≈10⁻⁹ mbar

Πίνακας D Πειράματα θερμικής κατεργασίας 1300°C/5h/(Ar-4%H ₂ +H ₂ O / Ar-4%H ₂), P _{O₂} ≈(10 ⁻⁶ / 10 ⁻⁹)mbar										
X	Πείραμα ρ(T) Η.Τ.					Πείραμα γ _{ac}				
	T _{J-T} (K)/T _{J-T} ^{DTA} (K)		T _{O-R} (K)// T _{O-R} ^{DTA} (K)		E _a ^{HT} (eV), T<T _{J-T}	T _{ca} (K)		Curie const.		
	Ar-H ₂ +H ₂ O	Ar-H ₂	Ar-H ₂ +H ₂ O	Ar-H ₂	Ar-H ₂ +H ₂ O	Ar-H ₂	Ar-H ₂ +H ₂ O	Ar-H ₂	Ar-H ₂ +H ₂ O	Ar-H ₂
0.00	750// 726	750// 738	1020// 998	1015// 1009	0,4019	0,4186	135	136	0,0055	0,0082
0.05	718// 686	716// 694	996// 971	989// 982	0,4722	0,4772	126	127	0,0051	0,0067
0.10	687// 646	691// 665	974// 946	973// 961	0,5110	0,4666	113	114	0,0049	0,0055
0.15	667// —	669// —	960// 931	952// 932	0,5155	0,3618	90	90	0,0049	0,0045
0.25	603// —	621// —	929// —	932// —	0,4536	0,4567	91	92	0,0044	0,0041

3.3 Απεικόνιση μικροδομής δειγμάτων με τη βοήθεια Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης-SEM

Θραύσματα δειγμάτων των ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$, για $x=0.00-0.25$, μετά από θερμική επεξεργασία σε $T=1300^\circ\text{C}$ τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές P_{O_2} αφού λειάνθηκαν επιμελώς, εξετάστηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (LEITZ-AMR 1600T).

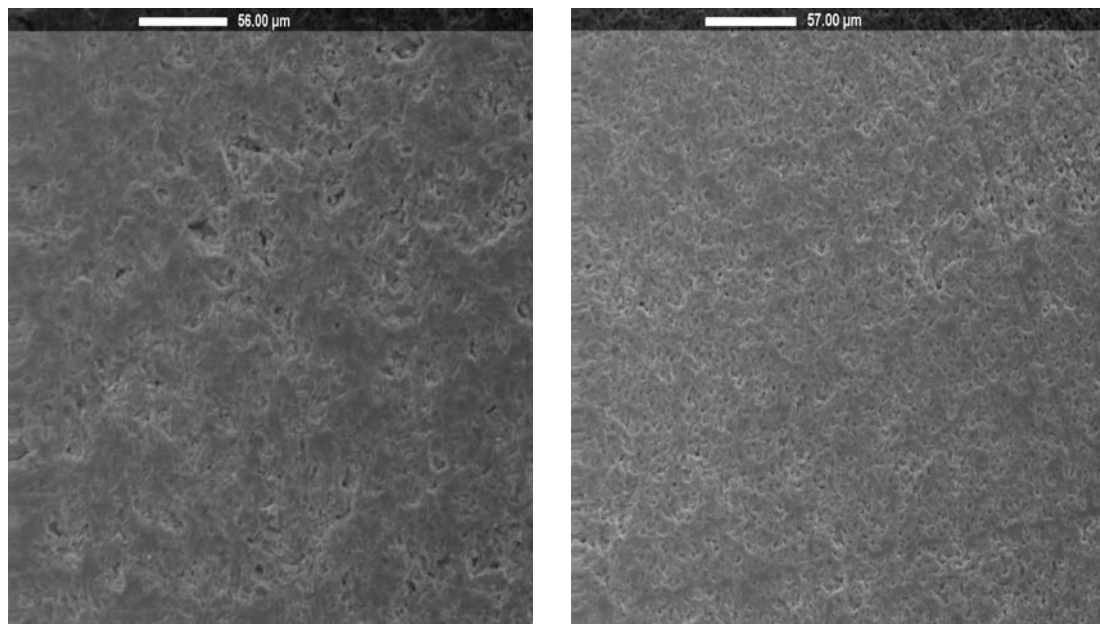
Κατά την απεικόνιση των δειγμάτων στο SEM διερευνήθηκε η μικροδομική τους κατάσταση και ειδικότερα α) ο βαθμός πύκνωσης, β) η μονοφασικότητα των δειγμάτων, καθώς επίσης και γ) η μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Οι πληροφορίες που προκύπτουν συγκρίνονται με το βαθμό πύκνωσης των δειγμάτων που προκύπτει από τη μέτρηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους πριν και μετά τη διαδικασία τελικής θέρμανσης.

Με βάση την απεικόνιση των δειγμάτων στο SEM και τις εικόνες που ελήφθησαν δεν προέκυψε καμία ένδειξη για ύπαρξη δεύτερης φάσης σε κανένα από τα δείγματα ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του Cr και τη θερμική επεξεργασία. Τουλάχιστον μπορεί να διατυπωθεί ο ισχυρισμός ότι δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή του χημικού κοντράστ, παρά την εκτεταμένη διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι με μεγάλη πιθανότητα όλα τα δείγματα είναι μονοφασικά.

Με βάση τα αποτελέσματα της απεικόνισης στα δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=900^\circ\text{C}$ για χρονικό διάστημα $t=200\text{h}$ υπό συνθήκες αέρα, διακρίνονται πόροι κατά κύριο λόγο κλειστοί, όπως στην εικόνα 3.1 όπου απεικονίζεται λειασμένη επιφάνεια του δείγματος LCM_0 . Διακρίνονται με σκούρο χρώμα οι κρυσταλλίτες, ενώ ενδιάμεσα φαίνονται περιοχές αυξημένου πορώδους που δεν φαίνεται να είναι κατανεμημένο ομοιογενώς.

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr παρατηρήθηκε ομοιογενέστερη κατανομή του πορώδους σε σύγκριση με την εικόνα του δείγματος LCM_0 . Αυτό αποτυπώνεται και στην εικόνα 3.2 όπου φαίνεται λειασμένη επιφάνεια του δείγματος με την υψηλότερη συγκέντρωση Cr, $x=0.25$. Στην εικόνα αυτή διακρίνονται σχεδόν αποκλειστικά σφαιρικοί κλειστοί πόροι με διάμετρο μικρότερη από $1\mu\text{m}$, ομοιογενώς κατανεμημένοι γύρω από τους κρυσταλλίτες.

Όσον αφορά στο μέγεθος των κρυσταλλιτών διαπιστώθηκε μικρή μείωση του μέσου



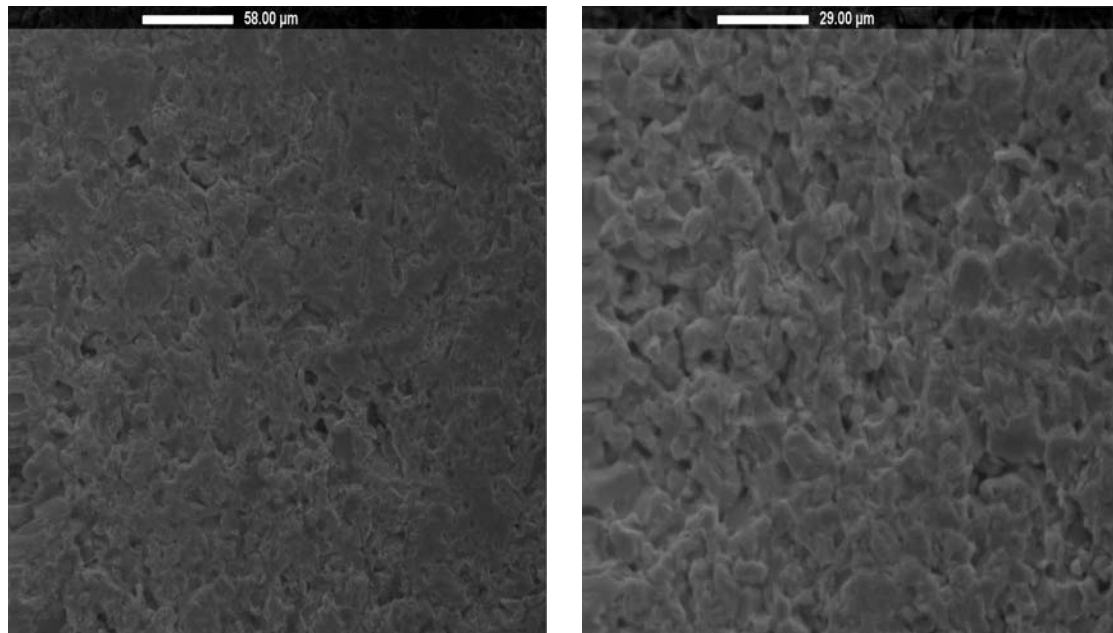
Εικόνα 3.1: (Αριστερά) Εικόνα SEM λειασμένης επιφάνειας δείγματος της ένωσης $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ για $x=0$ μετά από έκθεση σε αέρα σε $T=900^\circ\text{C}$ για $t=200\text{h}$.

Εικόνα 3.2: (Δεξιά) Εικόνα SEM λειασμένης επιφάνειας δείγματος της ένωσης $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ για $x=0.25$ μετά από έκθεση σε αέρα σε $T=900^\circ\text{C}$ για $t=200\text{h}$.

μεγέθους τους για τα δείγματα με συγκεντρώσεις Cr $x > 0.05$, με μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη $\sim 30 \mu\text{m}$ για το δείγμα LCM_0 και $\sim 15\text{-}20 \mu\text{m}$ για το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$, αντίστοιχα. Με βάση και τη γεωμετρική συρρίκνωση κατά την πύκνωση των δειγμάτων ($\sim 5\%$ για τα δείγματα με συγκεντρώσεις $x=0.0$, $x=0.05$ και $x=0.25$ και $\sim 3\%$ για τα υπόλοιπα δείγματα) δε φαίνεται συστηματική επίδραση του Cr στο βαθμό πύκνωσης των δειγμάτων.

Τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=100\text{h}$ υπό συνθήκες ροής N_2 παρουσιάζουν παρόμοια μικροδομικά χαρακτηριστικά χωρίς να μπορεί να διαπιστωθεί με σαφήνεια εξάρτηση του πορώδους από τη συγκέντρωση του Cr. Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκαν περιοχές με αυξημένο πορώδες, η κατανομή του οποίου γίνεται ομοιογενέστερη καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Cr στα δείγματα. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται μεταξύ $\sim 20\text{-}60 \mu\text{m}$. Το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$ δείχνει να έχει τους μικρότερους σε μέγεθος κρυσταλλίτες, ενώ εμφανίζει παρόμοια μικροδομικά χαρακτηριστικά με το αντίστοιχο δείγμα μετά από θερμική επεξεργασία στον αέρα. Από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων φαίνεται ότι τα δείγματα έχουν πυκνωθεί σε μικρό ποσοστό $\sim 3\text{-}5\%$ εκτός του δείγματος $\text{LCM}_{0.25}$ που η πύκνωσή του φτάνει το ποσοστό 7% .

Τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=5\text{h}$ υπό συνθήκες ροής $\text{Ar-}4\%\text{H}_2$, δηλαδή τα δείγματα που πλησιάζουν τη στοιχειομετρία και ως προς την περιεκτικότητα σε O_2 , δεν παρουσιάζουν επίσης συστηματική εξάρτηση του πορώδους τους από τη συγκέντρωση του Cr. Στην εικόνα 3.3 φαίνεται λειασμένη επιφάνεια του δείγματος LCM_0 με περιοχές αυξημένου πορώδους. Τα δείγματα με $x=0.05$ και $x=0.15$ παρουσιάζουν μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4 που παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικά το δείγμα $\text{LCM}_{0.05}$. Στα δείγματα αυτής της συγκέντρωσης Cr το μέγεθος του μέσου κρυσταλλίτη είναι $\sim 10 \mu\text{m}$. Το δείγμα με τη υψηλότερη συγκέντρωση Cr παρουσιάζει όμοια μικροδομικά χαρακτηριστικά όπως φαίνονται στην εικόνα 3.2, δηλαδή φαίνεται ότι η ατμόσφαιρα δεν επιδρά σημαντικά ούτε στο βαθμό πύκνωσης ούτε στο



Εικόνα 3.3: (Αριστερά) Εικόνα SEM λειασμένης επιφάνειας δείγματος της ένωσης $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ για $x=0$ μετά από έκθεση σε Ar-H_2 (4%) σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=5\text{h}$.

Εικόνα 3.4: (Δεξιά) Εικόνα SEM λειασμένης επιφάνειας δείγματος της ένωσης $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ για $x=0.05$ μετά από έκθεση σε Ar-H_2 (4%) σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=5\text{h}$.

μηχανισμό αύξησης του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Με βάση την γεωμετρική συρρίκνωση κατά την πύκνωση των δειγμάτων το δείγμα $\text{LCM}_{0.25}$, παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό

9% ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα το αντίστοιχο ποσοστό είναι ~4-5% δηλαδή περίπου ίδιο όπως και για την πύκνωση σε συνθήκες αέρα.

Συνοπτικά, από την απεικόνιση της μικροδομής των δειγμάτων στο SEM προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

α) Η μικροδομική εξέταση δεν παρέχει ουδεμία ένδειξη για κανένα από τα δείγματα ανεξάρτητα από τις συνθήκες πύκνωσης για ύπαρξη δεύτερης φάσης στα δείγματα.

β) Χαμηλές συγκεντρώσεις Cr στα δείγματα δε φαίνεται να επηρεάζουν συστηματικά το βαθμό πύκνωσης καθώς επίσης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών.

γ) Για υψηλές συγκεντρώσεις Cr φαίνεται τα δείγματα, ανεξάρτητα του ποσοστού της περισσειας O₂, να αποκτούν υψηλότερο ποσοστό πορώδους το οποίο είναι ομογενώς καταναμημένο στον όγκο. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών φαίνεται να μειώνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης του Cr.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV : ΣΥΝΟΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε σύνθεση ενώσεων με χημική σύσταση $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ με στόχο την ανάδειξη της επίδρασης του Cr στις καταστάσεις τροχιακής και μαγνητικής τάξης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης, $R(T)$, στις περιοχές $T=80-350\text{K}$ και $T=300-1100\text{K}$, μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσομένου πεδίου, χ_{ac} , ($T=80-300\text{K}$), διαφορικής θερμικής ανάλυσης, DTA, στην περιοχή ($T=300-1100\text{K}$) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας, IR, στην περιοχή $T=10-300\text{K}$. Επί πλέον διερευνήθηκε η μικροδομή των δειγμάτων με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, SEM.

Το Cr ως αντικαταστάτης του ιόντος Mn στις ενώσεις με βάση το LaMnO_3 έχει συγκεντρώσει διαχρονικά σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον εξ αιτίας της ιοντικής του ακτίνας και του σθένους (+3) με το οποίο ενσωματώνεται στο πλέγμα των ενώσεων αυτών. Η σχέση μεταξύ των ιοντικών ακτίνων, του Cr^{3+} και των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} , που συνήθως συνυπάρχουν στις ενώσεις αυτές, είναι $r_{\text{Mn}^{4+}} < r_{\text{Cr}^{3+}} \approx r_{\text{Mn}^{3+}}$, με αποτέλεσμα το Cr να μπορεί να αντικαταστήσει το Mn^{3+} στο πλέγμα των περοβσκιτών αυτών, σε κάθε αναλογία. Η ηλεκτρονική δομή του Cr^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^0$, $S=3/2$) είναι ίδια με αυτή του Mn^{4+} , δηλαδή το Cr^{3+} δεν είναι Jahn-Teller . Λόγω όμως της μικρής διαφοράς της ιοντικής του ακτίνας με αυτή του ιόντος Jahn-Teller Mn^{3+} , η συνολική επίδραση του Cr^{3+} στην παραμόρφωση του πλέγματος του περοβσκίτη αναμένεται να είναι ασθενής και να εκτείνεται τοπικά στην γειτονία των οκταέδρων Cr^{3+}O_6 . Η διερεύνηση της επίδρασης της παραμόρφωσης στις καταστάσεις της τροχιακής αλλά και της μαγνητικής τάξης διευκολύνεται από το γεγονός, ότι η ισοσθενής αντικατάσταση του Mn^{3+} από Cr^{3+} δεν δημιουργεί επί πλέον φορείς αγωγιμότητας. Προϋπόθεση βέβαια είναι η δυνατότητα παρασκευής στοιχειομετρικών ως προς το O_2 δειγμάτων.

Οι ενώσεις $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ με συγκεντρώσεις $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ και 0.25 συντέθηκαν με την καθιερωμένη μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με αρχικά συστατικά $\text{La}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$ και $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, με καθαρότητα 99,99%. Μετά από δυο θερμάνσεις/αλέσεις σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, ακολούθησε τελική θέρμανση των μιγμάτων σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=10\text{h}$ σε αέρα με στόχο την ολοκλήρωση του σχηματισμού των ενώσεων. Οι σκόνες των ενώσεων, αφού αλέσθηκαν για $t=44\text{h}$, θερμάνθηκαν σε $T=400^\circ\text{C}$ για $t=30\text{min}$ ώστε να απομακρυνθούν τυχόν οργανικά κατάλοιπα. Με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας συμπιέστηκαν δείγματα κατάλληλης γεωμετρίας (παστίλιες, ραβδάκια) για τις ανάγκες των μετρήσεων. Σειρές δειγμάτων διαφορετικού x θερμάνθηκαν ταυτόχρονα, σε θερμοκρασίες $T=900-1400^\circ\text{C}$ για χρονικά διαστήματα $t=0.5-200\text{h}$ σε περιβάλλον με καθορισμένη για κάθε πείραμα μερική πίεση O_2 . Οι τιμές της P_{O_2} που χρησιμοποιήθηκαν εκτείνονται στην περιοχή $210 \leq P_{\text{O}_2} \leq 10^9 \text{ mbar}$, με στόχο την παρασκευή δειγμάτων με προοδευτικά μειούμενη περίσσεια, δ , του O_2 , μεταξύ των ακραίων τιμών $\delta=0.00-0.09$. Αντίστοιχα, η μεταβολή της χρονικής διάρκειας των θερμικών επεξεργασιών έχει ως στόχο την ομοιογενή χωρική κατανομή της συγκέντρωσης του O_2 στα δείγματα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της $R(T)$ για τα δείγματα με την υψηλότερη περίσσεια O_2 , $\delta=0.09$, ή ισοδύναμα με ποσοστό $\text{Mn}^{4+} \sim 18\%$, παρατηρήθηκε ημιαγώγιμη συμπεριφορά με τιμές $\sim 10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ($T=80\text{K}$) και $10^{-2} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ($T=1100 \text{ K}$). Η $\rho(T)$ δείχνει σημαντική αύξηση με τη συγκέντρωση του Cr. Σε θερμοκρασία $T \sim 150\text{K}$ παρατηρήθηκαν, για όλα τα δείγματα, αποκλίσεις της $\rho(T)$ από την ημιαγώγιμη συμπεριφορά, οι οποίες σε συνδυασμό με τις μετρήσεις της χ_{ac} , υπογραμμίζουν τη συσχέτιση της μεταφοράς φορτίου με την εγκατάσταση σιδηρομαγνητικής τάξης, $T \approx T_c$ όπως αναμένεται στα πλαίσια του μηχανισμού DE.

Τα πειραματικά αποτελέσματα για όλα τα δείγματα, μπορούν να προσομοιωθούν σε πολύ καλή προσέγγιση με ευθείες γραμμές τόσο στην περιοχή $T > T'$, όσο και στην $T < T'$. Επομένως η αγωγιμότητα των δειγμάτων, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του Cr, περιγράφεται από το μηχανισμό του μικρού πολαρονίου. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a , αυξάνονται με τη συγκέντρωση του Cr, και στις δύο περιοχές θερμοκρασιών. Στην περιοχή $T < T'$, οι τιμές της E_a είναι χαμηλότερες κατά $\Delta E_a \sim 0.05\text{eV}$ σε

σχέση με τις αντίστοιχες τιμές σε $T > T'$, όπως αναμένεται δεδομένου ότι η αγωγιμότητα σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών ενοείται από το μηχανισμό DE. Συγκρίνοντας τις μεταβολές των τιμών της E_a συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr, φαίνεται ότι η επίδραση του Cr είναι πιο ισχυρή στην περιοχή $T < T'$.

Από τα αποτελέσματα της $\rho(T)$ για τα δείγματα που ψύχθηκαν απότομα (quenching) σε $T=300\text{K}$ μετά από παραμονή σε $T=1300^\circ\text{C}$ για $t=30-300\text{min}$ διαπιστώθηκε συστηματική αύξηση της $\rho(T)$ με την συγκέντρωση του Cr, τόσο στην περιοχή 160-350 K όσο και στην περιοχή 300-1100 K. Η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα ισχυρή, περίπου μια τάξη μεγέθους για το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση Cr $x=0.25$ (σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς $x=0.00$) για $T > 750$ K. Η ημιαγώγιμη θερμοκρασιακή εξάρτηση της $\rho(T)$ παρουσιάζει απότομη μείωση στην περιοχή $T=600-750\text{K}$, που αποδίδεται στη μετάβαση τροχιακής τάξης-αταξίας (μετάβαση Jahn-Teller). Οι θερμοκρασίες της μετάβασης Jahn-Teller, T_{J-T} , μετατοπίζονται σχεδόν γραμμικά σε χαμηλότερες τιμές ενώ παράλληλα το πλάτος της μετάβασης αυξάνει προοδευτικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Για συγκέντρωση $x=0.25$, οι μεταβάσεις αποτυπώνονται ως αλλαγές κλίσης της $\rho(T)$. Η μετατόπιση της T_{J-T} αποδίδεται κατά κύριο λόγο στη μείωση της συνολικής παραμόρφωσης του πλέγματος εξαιτίας των μη παραμορφωμένων οκταέδρων $\text{Cr}^{+3}\text{O}_2^{2-}$ ενώ η διαπλάτυνση της συσχετίζεται με την αύξηση της αταξίας στο δίκτυο των οκταέδρων.

Στην περιοχή $T=900-1000\text{K}$, παρατηρήθηκε για όλα τα δείγματα μια επιπλέον μείωση της $\rho(T)$, η οποία αποδίδεται στη μετάβαση από την O-Ορθορομβική (ψευδοκυβική) στην ρομβοεδρική (R) συμμετρία (O-R). Οι θερμοκρασίες T_{O-R} μετατοπίζονται, επίσης, γραμμικά με την αύξηση του x προς χαμηλότερες τιμές.

Με βάση τα διαγράμματα Arrhenius για τα αποτελέσματα της $\rho(T)$ συμπεραίνεται ότι η αγωγιμότητα περιγράφεται από το μοντέλο του μικρού πολαρονίου με τις τιμές της E_a να παρουσιάζουν αύξηση από $E_a \approx 0.26\text{eV}$ έως $E_a \approx 0.37\text{eV}$ με την συγκέντρωση του Cr όμως είναι εμφανώς υψηλότερες σε σύγκριση με τις τιμές της E_a για τα δείγματα υψηλής περιόσεως ($\delta=0.09$) σε O_2 .

Τα πειραματικά αποτελέσματα της $\rho(T)$ μετά από θέρμανση των δειγμάτων σε $T=1300^\circ\text{C}$, σε N_2 για $t=100\text{h}$ δείχνουν ημιαγωγή συμπεριφορά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα να περιγράφεται από το μηχανισμό του μικρού πολαρονίου. Η τιμές της $\rho(T)$ μειώνονται από $\sim 10 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ σε $10^{-1} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Για $T > 650$ K οι τιμές της $\rho(T)$ παρουσιάζουν ισχυρή αύξηση με τη συγκέντρωση του Cr, (σχεδόν μίας τάξης μεγέθους) ενώ η αντίστοιχη μεταβολή της $\rho(T)$, για $T < 650$ K είναι σημαντικά χαμηλότερη.

Στην περιοχή $T=550-650\text{K}$ παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική μείωση της $\rho(T)$ που αποδίδεται στη μετάβαση Jahn-Teller. Οι τιμές της T_{J-T} παρουσιάζουν, και για τα δείγματα αυτά, μονότονη μετατόπιση προς χαμηλότερες τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr.

Στην περιοχή $T=810-870\text{K}$ παρατηρήθηκε αλλαγή στην κλίση της $\rho(T)$, για όλα τα δείγματα που αποδίδεται στη μετάβαση O-R. Οι τιμές της T_{O-R} μειώνονται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Συγκρίνοντας τις τιμές της T_{O-R} με τις αντίστοιχες τιμές για τα δείγματα που ψύχθηκαν απότομα (quenched) φαίνεται ότι για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε N_2 η μετάβαση O-R είναι μετατοπισμένη σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, και χαρακτηρίζεται από μικρότερη κλίση $(\Delta T_{O-R}/\Delta x)_{\text{N}_2} \approx 200\text{K/mol}$, ως αποτέλεσμα της υψηλότερης περιόσεως O_2 στα δείγματα αυτά.

Από τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius προσδιορίστηκαν οι τιμές της E_a στην περιοχή $T < T_{J-T}$, οι οποίες δεν παρουσιάζουν αξιόλογη μεταβολή με τη συγκέντρωση του Cr και είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές για τα δείγματα που ψύχθηκαν απότομα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της $R(T)$ και για τα δείγματα με μηδαμινή περιόσεια O_2 , $\delta \approx 0$, οι τιμές της $\rho(T)$, μειώνονται από $10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ($T=300$ K) έως $10^{-1} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ($T=1100\text{K}$). Φαίνεται ότι τα δείγματα θερμικής επεξεργασίας στο $\text{Ar-4\%H}_2+\text{H}_2\text{O}$, για $x \leq 0.15$ έχουν ελαφρώς υψηλότερη $\rho(T)$ από τα δείγματα επεξεργασίας σε Ar-4\%H_2 , σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Στην περιοχή $T=600-750\text{K}$, παρατηρήθηκε ποιοτικά όμοια μείωση της $\rho(T)$ που αποδίδεται στη μετάβαση Jahn-Teller. Οι τιμές της T_{J-T} παρουσιάζουν γραμμική μείωση με την αύξηση του x , ενώ και το πλάτος της μετάβασης μεταβάλλεται με ανάλογο τρόπο όπως και στα προηγούμενα πειράματα. Για όλα τα δείγματα

οι τιμές της E_a για την περιοχή $T < T_{J-T}$ δεν παρουσιάζουν συστηματική μεταβολή με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr.

Στην περιοχή $T=930-1020K$ παρατηρήθηκε απότομη μείωση της $\rho(T)$ για όλα τα δείγματα, που αποδίδεται στη μετάβαση O-R. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr οι τιμές της T_{O-R} μετατοπίζονται γραμμικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όπως και για τις τιμές της T_{J-T} , οι T_{O-R} που αντιστοιχούν στα πειράματα δεν αποκλίνουν μεταξύ τους για μικρές αλλαγές του 'δ'.

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων της χ_{ac} , στα δείγματα με $\delta \sim 0.09$, εγκαθίσταται FM τάξη μακράς εμβέλειας σε θερμοκρασίες Curie, $T_C=150-170 K$. Για χαμηλές συγκεντρώσεις Cr ($x < 0.10$), η T_C παρουσιάζει αύξηση αποκτώντας μέγιστη τιμή $T_C \sim 167K$ για $x=0.10$. Για $x > 0.10$ η T_C παρουσιάζει μείωση σε συμφωνία με αποτελέσματα της βιβλιογραφίας. Από τα διαγράμματα της χ_{ac} , φαίνεται για $T < 117K$ απότομη μείωση της χ_{ac} . Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα μερικού αποπροσανατολισμού των μαγνητικών ροπών, που φαίνεται να μην επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του Cr. Οι τιμές της σταθεράς Curie, C, που προσδιορίστηκαν από τα δεδομένα στην παραμαγνητική (PM) περιοχή, παρουσιάζουν συστηματική μείωση με την αύξηση του x, σε ποιοτική συμφωνία με την αναμενόμενη μείωση της μαγνητικής ροπής λόγω της αντικατάστασης του Mn^{3+} ($S=2$) από Cr^{3+} ($S=3/2$).

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων της χ_{ac} , όλα τα δείγματα που ψύχθηκαν απότομα (και με βάση αυτό χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη περιέσσεια ($\delta < 0.05$) O_2), μεταβαίνουν από την PM στην CA-AFM κατάσταση, σε θερμοκρασίες $T < 140K$. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα $LaMnO_{3+\delta}$, με $\delta \approx 0$, τα οποία μεταβαίνουν στην AFM κατάσταση μαγνητικής τάξης. Οι τιμές των θερμοκρασιών μετάβασης, T_{ca} , μειώνονται συστηματικά για χαμηλές συγκεντρώσεις Cr. Παρουσιάζουν ελάχιστο το οποίο μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές με τη μείωση της περιέσσειας του O_2 . Παράλληλα η ελάχιστη τιμή της T_{ca} μετατοπίζεται προς υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr με τη μείωση της περιέσσειας 'δ'. Η σταθερά Curie, C, που προσδιορίστηκε από τα δεδομένα στην PM περιοχή δε φαίνεται να παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από την περιέσσεια του O_2 , μειώνεται όμως ελαφρά με το x, αποτέλεσμα συμβατό, αφού $S_{Cr^{3+}} < S_{Mn^{3+}}$.

Οι μετρήσεις της DTA για τα δείγματα με $\delta \approx 0$, βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της $\rho(T)$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της DTA παρατηρήθηκαν κορυφές για τα δείγματα με $x \leq 0.10$ οι οποίες αποδίδονται στη λανθάνουσα θερμότητα που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον κατά τη μετάβαση Jahn-Teller. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr, το ύψος των κορυφών παρουσιάζει δραστηκή μείωση, που συνοδεύεται από παράλληλη ισχυρή διαπλάτυνση.

Κορυφές παρατηρήθηκαν και στην περιοχή $T=930-1010K$ για τα δείγματα με $x \leq 0.15$ οι οποίες, αντίστοιχα, αποδίδονται στη λανθάνουσα θερμότητα που εκλύεται κατά τη μετάβαση O-R. Η παρατήρηση κορυφής κατά τη μετάβαση O-R για το δείγμα με $x=0.15$ σε συνδυασμό με την αδυναμία ανίχνευσης αντίστοιχης κορυφής κατά τη μετάβαση Jahn-Teller υπογραμμίζει την δραστηκότερη επίδραση της παραμόρφωσης του πλέγματος στη μετάβαση Jahn-Teller σε σύγκριση με την επίδραση στη μετάβαση O-R.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της DTA και για τα δείγματα που ψύχθηκαν απότομα ($\delta < 0.05$) παρατηρήθηκαν κορυφές στην περιοχή $T=720-660K$ αλλά μόνο για τα δείγματα με συγκεντρώσεις Cr, $x=0.00-0.010$. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται επίσης στη μετάβαση Jahn-Teller. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr το ύψος των κορυφών μειώνεται ενώ παράλληλα μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε ποιοτική συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της $\rho(T)$. Κορυφές παρατηρήθηκαν για όλα τα δείγματα και στην περιοχή $T=885-1000K$. Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν στη λανθάνουσα θερμότητα κατά τη μετάβαση O-R. Με εξαιρέση την κορυφή για το δείγμα $x=0.05$, οι υπόλοιπες κορυφές διαπλάτυνονται και το ύψος τους μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Η μη παρατήρηση κορυφών κατά τη μετάβαση Jahn-Teller σε δείγματα με συγκεντρώσεις Cr > 0.10 σε αντιπαραβολή με την παρατήρηση κορυφών που αντιστοιχούν στη μετάβαση O-R υπογραμμίζει τη δραστηκή επίδραση του Cr στη μετάβαση Jahn-Teller.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων υπέρυθρης φασματοσκοπίας, IR, για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε $\text{Ar-4\%H}_2+\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, διαπιστώνεται η ύπαρξη κορυφών στην περιοχή $k=250-2500\text{cm}^{-1}$ του φάσματος απορρόφησης. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης για το δείγμα με $x=0.00$, μεταβάλλονται με την παρουσία του Cr, γεγονός που υποδεικνύει ότι συμμετέχει έμμεσα στις δομές από τις οποίες προέρχονται οι κορυφές αυτές. Στην περιοχή κυματαρίθμων $k=300-750\text{cm}^{-1}$, διακρίνονται 3 κύριες κορυφές που αντιστοιχούν σε 3 ζώνες. Η πρώτη στην περιοχή $\sim 360\text{cm}^{-1}$, φαίνεται να εξασθενεί με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr. Η δεύτερη στην περιοχή $\sim 430\text{cm}^{-1}$ και η τρίτη στην περιοχή $\sim 580\text{cm}^{-1}$ φαίνεται να ενισχύονται με την παρουσία του Cr. Συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης, για κάθε δείγμα, σε διάφορες θερμοκρασίες ($T < 300\text{K}$) διαπιστώνεται ότι με τη μείωση της θερμοκρασίας οι κορυφές απορρόφησης γίνονται πιο οξείες ενώ παράλληλα μετατοπίζονται ασθενώς προς υψηλότερους κυματαρίθμους.

Τα βασικά συμπεράσματα της εργασίας μπορούν να διατυπωθούν ως εξής:

Η αγωγιμότητα μπορεί να περιγραφεί με άλματα μικρού πολαρονίου, για όλες τις συγκεντρώσεις Cr. Τα μη παραμορφωμένα οκτάεδρα $\text{Cr}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ προκαλούν μείωση της συλλογικής παραμόρφωσης του πλέγματος μετατοπίζοντας την $T_{\text{J-T}}$ σε χαμηλότερες τιμές ($\Delta T_{\text{J-T}}/\Delta x \approx 500\text{K/mol}$). Με άλλα λόγια τα οκτάεδρα $\text{Cr}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ καταστρέφουν την κατάσταση τροχιακής τάξης. Όμοια, μετατοπίζεται και η $T_{\text{O-R}}$ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($\Delta T_{\text{O-R}}/\Delta x \approx 400\text{K/mol}$), μείωση που προκαλείται εξαιτίας της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του Cr^{3+} σε σύγκριση με την αντίστοιχη του Mn^{3+} . Από τους ρυθμούς μείωσης της θερμοκρασίας για τη μετάβαση J-T και O-R, το Cr φαίνεται να επιδρά δραστικότερα στην μετάβαση Jahn-Teller.

Η περίσσεια του O_2 , ή ισοδύναμα το ποσοστό των Mn^{4+} , φαίνεται να μην επηρεάζει ισχυρά τους ρυθμούς μείωσης των θερμοκρασιών μετάβασης.

Η παρουσία του Cr προκαλεί μείωση της λανθάνουσας θερμότητας της μετάβασης Jahn-Teller, δηλαδή ενδεχόμενα μεταβάλλει τον χαρακτήρα της μετάβασης.

Για τα δείγματα με περίσσεια O_2 μεταξύ των τιμών, $0 \leq \delta < 0.05$, το Cr ευνοεί την ανάπτυξη FM αλληλεπίδρασης σε όλες τις συγκεντρώσεις, ενισχύοντας την CA-AFM μαγνητική τάξη. Για τα εμπλουτισμένα με O_2 ($\delta \sim 0.09$) δείγματα επικρατεί ο μηχανισμός διπλής ανταλλαγής. Για συγκεντρώσεις Cr, $x > 0.10$ η θερμοκρασία Curie μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές. Μακροσκοπικά λοιπόν το Cr φαίνεται να επιδρά όπως το Mn^{4+} .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_%28structure%29,
<http://en.wikipedia.org>.
- [2] R. V. Helmholt, J. Wecker et al., Phys. Rev. Letters, 71, 2331, 1993
- [3] M. McCormack, S. Jin, et al., Appl. Phys. Letters, 64, 3045, 1994, S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, et al., Science 264, 413 1994
- [4] J.M.D. Coey et al., Advances in Physics, 48, No2, 167-293 1999
- [5] J. Topfer, J.B.Goodenough, Jour. Sol. St. Chem. 130, 117-128, 1997
- [6] A.K. Bogush, et al, Cryst. Res. Technol., Vol 18 (No.5), 589-598, 1983
- [7] J.S. Zhou, J.B. Goodenough, Phys. Rev. B, 60, 22, 1999
- [8] B. Leaney and K. W. Stevens, Rep. Progr. Phys. 16, 108, 1953
- [9] Γεωργία Βερτσιώτη, Μεταπτυχιακή Εργασία ΜΔΕ : <<Επίδραση του Fe στην τροχιακή και μαγνητική τάξη των ενώσεων $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ με έμφαση στην περιοχή $\delta \approx 0$ >>
- [10] H. Bethe, Ann. Phys, 3, 133, 1929
- [11] J. H. Van Vleck, Phys. Review, 41, 208, 1932
- [12] J. S. Griffith and L. E. Orgel Q. Rev. Chem. Soc., 11, 381-393, 1957
- [13] D.M. Sherman , American Mineralogist, 69, 788-799, 1984
- [14] R.Qiao, T. Chin, et al., <<Spectroscopic fingerprints of valence and spin states in manganeseoxides and fluorides>>
- [15] H.A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 161, 905, 220 1937
- [16] M. D. Sturge, Phys. Rev., 140, 3A, 1965
- [17] J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 7, 72 1939
- [18] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, et al., Phys. Rev. B, 57, 6, 1998
- [19] Electronic Oxides- Correlation Phenomena, Exotic Phases and novel Functionalities, “Magnetoresistive Manganites”, J.Geck, Lecture notes, Julich 2010
- [20] X.Qium, T. Proffen, et al., Phys.Rev.Letters 94, 177203 2005
- [21] P. Mandal, et al., Phys. Rev. B, 64, 180405(R), 2001
- [22] A. Souza, Phys. Rev. B, 76, 024407, 2007

- [23] M.C. Sanchez et al, Phys. Rev. Letters, 90, 045503 2003
- [24] T.Chatterji, F. Fauth et al., Phys. Rev. B, 68, 052406 2003
- [25] I. Loa, P.Adler et al., Phys Rev. Letters, 87, 12, 2001
- [26] C. Zener, Phys. Rev., 82, 3, 1951
- [27] Powell, Annie K., Nature Chemistry, 2, 5, 2010
- [28] P.W. Anderson, H. Hasegawa, Phys Rev., 100, 675, 1955
- [29] P.G. De Gennes, Phys Rev, 112, 141 1960
- [30] T.Holstein, Ann.Phys.(N.Y.) 8, 325, 1959
- [31] D. Emin, T. Holstein, Ann. Phys., 53, 439, 1969
- [32] Kanamori, J. Phys. Chem. Solids., 10, 87, 1959
- [33] J. Mizusaki, et. al., Solid state ionics, 129, 163, 2000
- [34] A. Yu. Zuev, D.S Tsvetkov, Solid state ionics, 181, 557-563 2010
- [35] B. C. Tofield, W.R.Scott, J Solid State Chem., 83, 53, 1989
- [36] J.A.M Van Roosmalen et al., J. Solid State Chem., 93, 212 1991
- [37] Shogo Miyoshi et al., J. Solid State ionics, 161, 209, 2003
- [38] O.H. Hasteen, at. al. Solid State Scienc., 6, 279, 2004
- [39] F.C. Romeijn, Phil. Res. Repts. 8, 304, 1953
- [40] B. Dabrowski, S. Kolesnik, et al., J. Solid State Chem., 178, 629-637,2005
- [41] T. Kimura, et al., Phys. Rev. B, 68, 060403, 2003
- [42] J.S. Zhou and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B, 68, 144406, 2003
- [43] J. Hemberger, S. Lobina, et al., Phys. Rev. B, 70, 024414, 2004
- [44] M. Paraskevopoulos, et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 211, 118-127, 2000
- [45] M. Paraskevopoulos, et al., J. Phys. Condens. Matter, 12, 3993-4011, 2000
- [46] Young Sun, at al., Phys. Rev. B, 63, 174438, 2001
- [47] L.W. Zhang, et al., J. Magn. Magn. Mater., 219, 236-240, 2000
- [48] J.B. Goodenough, et al, Solid State sciences, 4, 297-304, 2002

- [49] O.F. De Lima, et al., J. Appl. Phys., 105, 2009
- [52] K. De et al., J. Magn. Magn. Mater. 288, 339-346, 2005
- [51] G. H. Jonker, Physica XXII, 707-722, 1956
- [52] M. A. Gilleo, Acta Cryst., 10, 161, 1957
- [53] U. H. Bents, Phys. Rev., 106, 2, 1957
- [54] J. Deisenhofer, M. Paraskevopoulos, et al., Phys. Rev. B, 66, 054414, 2002
- [55] L. Morales, A. Caneiro, J. Sol. St. Chem. 170, 404-410, 2003
- [56] L. Morales, et al., J. Sol. St. Chem., 181, 1824, 2008
- [57] H. Taguchi, et al., Phys. B, 270, 325, 1999
- [58] D. V. Karpinsky, et al., J. Phys.: Cond. Matter, 19, 036220, 2007
- [59] L. Morales, et al., Phys. Rev. B, 72, 132413, 2005
- [60] K. Ono, et al., Physica B, 284, 1420, 2000
- [61] S. Nakazono, et al., J. Magn, Magn. Mater., 226, 866, 2001
- [62] Θ. Αγγελέτος, <<Μελέτη σημειακών ατελειών σε ακτινοβολημένους με ηλεκτρόνια κρυστάλλους πυριτίου>>, Διατριβή για την απόκτηση ΜΔΕ, 2013
- [63] C.A. Londos, L.G. Fytros, G.J. Georgiou, Defect and diffusion Forum, 171-172: 1-32, Scitec. Pub., Switzerland 1999
- [64] Π. Οικονόμου, <<Ανάπτυξη προηγμένων κεραμικών υψηλής πυριμαχικότητας και χαμηλής θερμικής διαστολής>>, Διδακτορική Διατριβή 2006
- [65] Συσκάκης Ε. , Καλαμιώτου Μ., <<Σύνθεση και μελέτη πολυκρυσταλλικού υπεραγωγού $YBa_2Cu_3O_y$ ($6.0 \leq y \leq 7.0$), άσκηση στα πλαίσια μεταπτυχιακού μαθήματος 'Προχωρημένο Εργαστήριο'

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα επίσης τον Καθηγητή Χαράλαμπο Λόντο, υπεύθυνο του εργαστηρίου υπέρυθρης φασματοσκοπίας όπου πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις, καθώς επίσης και τον υποψήφιο Διδάκτορα Θεοχάρη Αγγελέτο για τις συμβουλές του κατά τη λήψη των φασμάτων IR.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή Σπυρίδων Γλένη που δέχτηκε με χαρά να συμμετάσχει στην τριμελή επιτροπή.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω στο σύνολό της την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου, για τις συμβουλές και τη φιλική ατμόσφαιρα που δημιουργούσαν καθ' όλη τη διάρκεια της απόκτησης του μεταπτυχιακού διπλώματος.