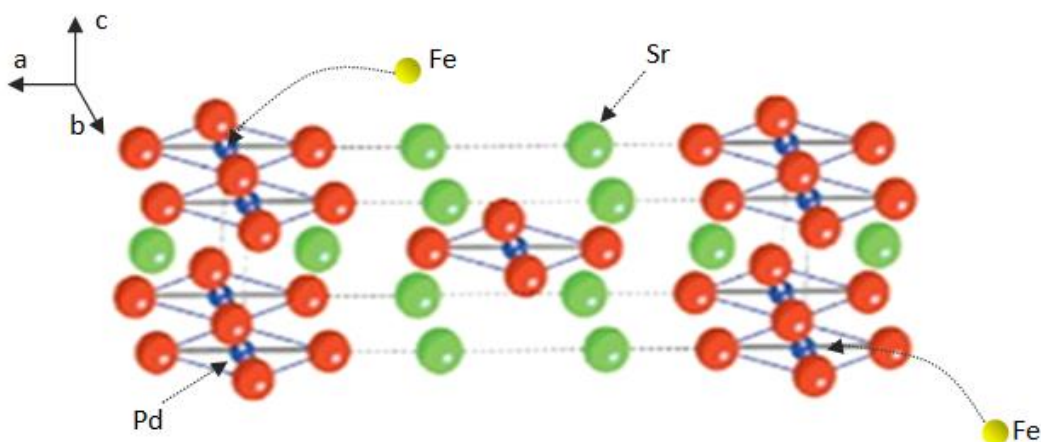




ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία



«Σύνθεση και ηλεκτρικές ιδιότητες ενώσεων $\text{Sr}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.10$)»

ΒΡΕΤΤΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΑΜ: 201100024

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ε.ΣΥΣΚΑΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2017

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο :.....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.1 ΜΕΤΑΛΛΑ-ΜΟΝΩΤΕΣ-ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ	6
1.1.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ	6
1.1.2 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ	8
1.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ	9
1.2.1 ΤΟ ΠΑΛΛΑΔΙΟ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ	9
1.2.2 Η ΕΝΩΣΗ Sr_2PdO_3	10
1.3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο :.....	14
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	14
2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	14
2.1.1 ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΣΚΟΝΩΝ	15
2.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	16
2.2.1 ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BRAGG ΚΑΙ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ	16
2.2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΧRD.....	18
2.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ	19
2.3.1 ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΤΗΣ ΣΚΟΝΗΣ	19
2.3.2 ΠΥΚΝΩΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	19
2.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΑΦΩΝ.....	20
2.5 ΟΙ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	21
2.6 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ	22
2.7 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗ.....	23
2.8 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο :.....	27
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	27
3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧRD	27
3.2 Η ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ	30
3.2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ 1200 ^ο C	31

3.2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ 1400°C	39
3.3 Η ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ	45
3.3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ 1200°C	45
3.3.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ 1400°C	48
3.4 ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο :	55
ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	57
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	58

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση ενώσεων με σύσταση $\text{Sr}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (με $x=0.0, 0.05$ και 0.10) με τη μέθοδο της αντίδρασης στη στερεά κατάσταση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ ο σχηματισμός των ενώσεων ολοκληρώθηκε σε $T \approx 1000^\circ\text{C}$, ενώ η θερμική ευστάθεια των ενώσεων εκτείνεται τουλάχιστον μέχρι 1400°C σε συνθήκες αέρα. Σε δείγματα που πυκνώθηκαν σε $T=1200-1400^\circ\text{C}$ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης στη περιοχή $300-1100\text{ K}$ σε αέρα και στην περιοχή $80-300\text{ K}$. Παρατηρήθηκε ημιαγώγιμη συμπεριφορά με πιθανότερο μηχανισμό το Variable Range Hopping. Με τη βοήθεια XRPD και SEM συμπεραίνεται ότι η παρουσία του Fe στις πλεγματικές θέσεις του Pd ευνοεί την πύκνωση των δειγμάτων, ενώ δυσχεραίνει την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο:

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΜΕΤΑΛΛΑ-ΜΟΝΩΤΕΣ-ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

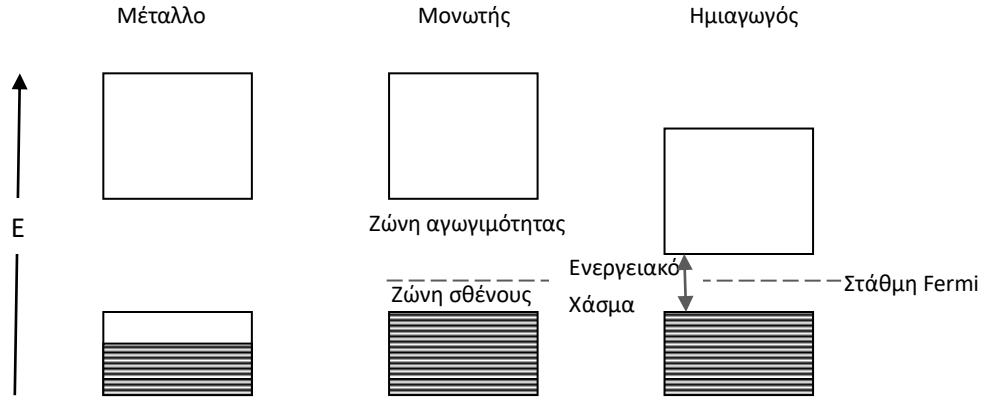
1.1.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ

Τα ηλεκτρόνια των διαφόρων χημικών στοιχείων κατανέμονται με βάση την ενέργειά τους σε διακριτές στάθμες. Αυτό που διαφοροποιεί μεταξύ τους τα στοιχεία που γνωρίζουμε, είναι τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας, δηλαδή τα ηλεκτρόνια σθένους. Κατά αντιστοιχία των μεμονωμένων ατόμων, για την περιγραφή και διάκριση των στερεών σωμάτων με βάση την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα χρησιμοποιείται το μοντέλο των ζωνών.

Όταν τα άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους για τη δημιουργία ενός στερεού σώματος, τα τροχιακά τους υβριδίζονται με αποτέλεσμα, όσο μικραίνουν οι μεταξύ τους αποστάσεις, τόσο να αυξάνεται ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων που δύνανται να καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια. Για το λόγο αυτό οι ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων δεν θεωρούνται πλέον διακριτές, αλλά λαμβάνουν συνεχείς τιμές. Έτσι προκύπτουν οι ενεργειακές ζώνες, στις οποίες, ο αριθμός των διαθέσιμων για να καταληφθούν ενεργειακών καταστάσεων, καθορίζεται από την απαγορευτική αρχή του Pauli. Η υψηλότερη ενεργειακή στάθμη που μπορεί να καταληφθεί από ηλεκτρόνια σε $T=0K$ είναι η στάθμη Fermi, και αντιπροσωπεύει την ενέργεια στην οποία έχουν 50% πιθανότητα να βρεθούν ηλεκτρόνια σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Η υψηλότερη ενεργειακή ζώνη που μπορεί να δεχθεί ηλεκτρόνια ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας, ενώ η αμέσως χαμηλότερη ενεργειακή από αυτήν καλείται ζώνη σθένους. Μεταξύ των ενεργειακών ζωνών βρίσκονται τα ενεργειακά χάσματα, περιοχές της ενέργειας δηλαδή, που δεν είναι δυνατό να καταληφθούν από ηλεκτρόνια.

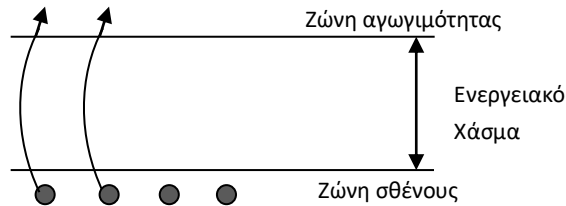
Διακρίνουμε τα υλικά σε μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς με βάση την πληρότητα ή μη της υψηλότερης ζώνης από ηλεκτρόνια (Σχ.1.1). Στα μέταλλα μια ζώνη, μπορεί να είναι εν μέρει κατειλημμένη από ηλεκτρόνια σε όλες τις θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό, με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια της ζώνης μπορούν να κινηθούν ελεύθερα στον όγκο του κρυστάλλου τους. Αντίθετα στους μονωτές και ημιαγωγούς η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια σε θερμοκρασία $T=0K$, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας είναι εντελώς άδεια. Το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος είναι αυτό που οδηγεί στη διάκριση των ημιαγωγών από τους

μονωτές. Γνωρίζουμε πρακτικά ότι για ενεργειακά χάσματα μικρότερα των 2eV περίπου, ένα στερεό μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιαγωγός. [1,2]



Σχ.1.1: Οι ενεργειακές ζώνες σε ένα μέταλλο, ένα μονωτή και ημιαγωγό. Τα γραμμοσκιασμένα τμήματα είναι κατειλημμένα από ηλεκτρόνια. Η ενέργεια αυξάνεται προς τα πάνω, κατά τη φορά του βέλους.

Στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός ($T=0K$) ένα στερεό με πλήρη τη ζώνη σθένους είναι αδύνατον να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Αυξανομένης όμως της θερμοκρασίας, είναι δυνατόν για μικρά ενεργειακά χάσματα, ορισμένα από τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους να διεγερθούν θερμικά στη ζώνη αγωγιμότητας, υπερπηδώντας το ενεργειακό χάσμα, όπως φαίνεται στο Σχ.1.2. Εφαρμόζοντας έτσι ένα ηλεκτρικό πεδίο, δίνεται η δυνατότητα στους ημιαγωγούς να διαρρέονται από ηλεκτρικό ρεύμα. Εξαιτίας της ιδιότητας αυτής, η ηλεκτρική αντίσταση στους ημιαγωγούς σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά από αυτή στα μέταλλα.



Σχ.1.2: Διέγερση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας σε έναν ημιαγωγό, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες του $T=0K$.

1.1.2 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Στα μέταλλα χωρίς προσμίξεις, η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει τις σκεδάσεις των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, από τα ταλαντούμενα πλεγματικά ιόντα και γι αυτό παρουσιάζεται αύξηση της ειδικής αντίστασης. Στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (αλλά όχι πολύ κοντά στο μηδέν) η αύξηση αυτή εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία ($\rho \sim T^5$), ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100K, μεταβάλλεται ως γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη σχέση $\rho(T) = \rho_0(1 + \alpha T)$. Στους ημιαγωγούς αντιθέτως η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση όλο και περισσότερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Η συγκέντρωση δηλαδή των φορέων αγωγιμότητας αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

Η ειδική αντίσταση είναι αντιστρόφως ανάλογη του χρόνου αποκατάστασης, δηλαδή του χρόνου που μεσολαβεί μέσω δύο διαδοχικών συγκρούσεων του ηλεκτρονίου από ιόντα του πλέγματος, και της συγκέντρωσης των φορέων. Δίνεται δηλαδή από την εξίσωση:

$$\rho = \frac{m^*}{ne\tau}, \text{ όπου}$$

m^* : η ενεργός μάζα

n : η συγκέντρωση των φορέων, και

τ : ο χρόνος αποκατάστασης

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση όμως του χρόνου αποκατάστασης είναι πολύ ασθενέστερη από αυτή της συγκέντρωσης των φορέων, που τελικά είναι και αυτή που καθορίζει τη συμπεριφορά της αντίστασης. Η συμπεριφορά αυτή για τους ημιαγωγούς μπορεί να περιγραφεί με κάποιο από τα παρακάτω μοντέλα:

1. Συνήθης ημιαγώγιμη συμπεριφορά

$$\rho(T) = \rho_0 e^{E_a/k_B T}, \text{ όπου } E_a \text{ η ενέργεια ενεργοποίησης και } k_B \text{ σταθερά Boltzmann.}$$

2. Variable range hopping

$$\rho(T) = A e^{(T/T_0)^{-\frac{1}{n+1}}}, \text{ όπου } n=1,2,3 \text{ που εξαρτάται από τη διάσταση του συστήματος που μελετάται}$$

3. Μοντέλο του μικρού πολαρονίου

$$\rho(T) = T \rho_0 e^{E_a/k_B T}$$

1.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ

1.2.1 ΤΟ ΠΑΛΛΑΔΙΟ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ

Το παλλάδιο (Pd) αποτελεί ένα από τα σπανιότερα χημικά στοιχεία που απαντώνται στη Γη, με συγκέντρωση 0.007ppm στην επιφάνειά της. Η ανακάλυψή του έγινε από τον William Hyde Wollaston τον Ιούλιο του 1803 και πήρε το όνομά του τον Αύγουστο του ίδιου έτους, από τον αστεροειδή Παλλάς. Ο Wollaston απομόνωσε το παλλάδιο με κατάλληλη επεξεργασία ενός ακατέργαστου κράματος λευκόχρυσου που είχε βρει στη Νότιο Αμερική, ενώ κράτησε μυστική για δύο περίπου χρόνια την τεχνική απομόνωσής του.

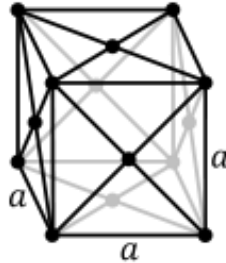
Το σπάνιο αυτό χημικό στοιχείο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και βρίσκεται στην VIIIB ομάδα του Περιοδικού Πίνακα των στοιχείων. Έχει ατομικό αριθμό 46 και ηλεκτρονική κατανομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^9$, η οποία είναι όμως ασταθής και μετατρέπεται σε $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$. Ανήκει στην ομάδα των μετάλλων του λευκοχρυσού (PGM) και έχει το χαμηλότερο σημείο τήξης από αυτά, στους 1826K, καθώς και την μικρότερη πυκνότητα (12g/cm^3). Η τάση των ατμών του είναι μετρήσιμη μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες: σε $T=2000\text{K}$ είναι 10^{-5} Atm και φθάνει στην 1 Atm σε $T=3234\text{K}$ (σημείο βρασμού). Χαρακτηρίζεται ως ευγενές μέταλλο καθώς παρουσιάζει ανθεκτικότητα στη διάβρωση και την οξειδωση σε υγρό αέρα. Το οξείδιό του, PdO, είναι ευσταθές σε θερμοκρασία δωματίου, διασπάται όμως σε Pd και σε O_2 σε $T \geq 800^\circ\text{C}$.

Το παλλάδιο συμμετέχει στο σχηματισμό ενός σημαντικού πλήθους ενώσεων στις οποίες συχνότερα εμφανίζεται με αριθμό σθένους 0, +2 ενώ αρκετά πιο σπάνια με αριθμό σθένους +4. Σε ορισμένες ενώσεις φαίνεται επίσης να έχει ενδιάμεσο σθένος +1 και +3. Στις ενώσεις όπου εμφανίζεται με αριθμό σθένους +2 είναι διαμαγνητικό, ενώ σε ιόντα όπου η υποστιβάδα 4d περιλαμβάνει 9 ηλεκτρόνια και που έχουν αριθμό οξείδωσης +1, είναι παραμαγνητικό. Το Pd κρυσταλλώνεται σε πλέγμα fcc, όπως μπορεί κανείς να δει στο Σχ.1.3, με πλεγματική σταθερά $a=0.389\text{nm}$.

Ως μέταλλο, το Pd παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, με την ηλεκτρική να είναι $\sigma=1 \times 10^7\text{ S/m}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του στοιχείου αυτού είναι μικρότερη από τις αντίστοιχες των άλλων PGM, ενώ παρατηρείται μεγάλη αύξησή της για κράματα του παλλαδίου με άλλα ευγενή μέταλλα, όπως για παράδειγμα ο χρυσός. Η τιμή της αγωγιμότητας για ένα κράμα Pd με 1% περιεκτικότητα Au μετράται στα $1,54 \times 10^8\text{ S/m}$, δηλαδή εννέα φορές μεγαλύτερη αυτής του στοιχειακού παλλαδίου.

Η θερμική αγωγιμότητα του στοιχείου αυτού παρουσιάζει μεταβολές εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία. Για θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 100°C αυτή παραμένει σχεδόν

σταθερή $74 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, ενώ για θερμοκρασίες από τους 200°C έως τους 700°C παρουσιάζει μία αξιοσημείωτη αύξηση της τάξης των $20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (φτάνει δηλαδή την τιμή των $93 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). Παρά το γεγονός ότι οι τιμές αυτές είναι αρκετά υψηλές, το παλλάδιο φαίνεται να έχει τη μικρότερη θερμική αγωγιμότητα μεταξύ των μετάλλων της ομάδας του λευκοχρύσου (μετά την πλατίνα).



Σχ.1.3: Κρυσταλλική δομή fcc. [10]

Το Pd συγκαταλέγεται στην κατηγορία των πολύτιμων μετάλλων με την τιμή του σήμερα να ανέρχεται στα 18.200€ το kg. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του γίνεται στη Ρωσία και τη Ν. Αφρική, με αυτή να αγγίζει τους $200 \text{ tn}/\text{έτος}$. Η πιο διαδεδομένη χρήση του είναι στους καταλύτες βενζινοκίνητων αυτοκινήτων-σχεδόν το 50% της παραγωγής προορίζεται για το σκοπό αυτό- ενώ άλλες χρήσεις του αφορούν στους τομείς της ηλεκτρονικής (πυκνωτές MLCC), καθώς και της οδοντιατρικής.

1.2.2 Η ΕΝΩΣΗ Sr_2PdO_3

α. Σύνθεση της ένωσης

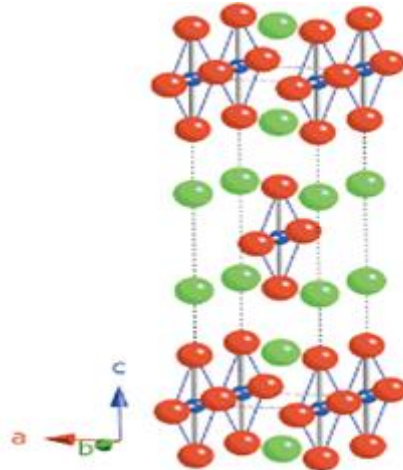
Η ένωση Sr_2PdO_3 συντέθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970 [3,4] μέσω της μεθόδου αντίδρασης στη στερεά κατάσταση. Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ήταν $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ή SrCO_3 και PdO , ή Pd (σε μορφή σκόνης) με αναλογία κατιόντων $\text{Sr}:\text{Pd}=2.2:1$. Η πραγματοποίηση της αντίδρασης έλαβε χώρα σε συνθήκες οξυγόνου και σε υψηλές θερμοκρασίες (950°C - 1200°C), όπου τα αντιδρώντα θερμάνθηκαν για περισσότερες από 24 ώρες. Το τελικό προϊόν της αντίδρασης, η παραπάνω ένωση δηλαδή, φαίνεται να είναι ευσταθής για θερμοκρασίες έως τους 1200°C , ενώ παρουσιάζει μία ευαισθησία κατά την αντίδραση με νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Αρκετά ενδιαφέρον ζήτημα αποτελεί η περαιτέρω προσθήκη οξυγόνου στο πλέγμα της ένωσης με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενώσεων του τύπου $\text{Sr}_2\text{PdO}_{3+x}$ ($x>0$). Αναμένεται

ότι μία τέτοια ένωση θα διαφέρει σημαντικά ως προς τις ιδιότητές της από την Sr_2PdO_3 , το φαινόμενο αυτό όμως δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά. Για άλλες παράγωγες ενώσεις που έχουν μελετηθεί σε πρόσφατες εργασίες [5,6] όπως οι $\text{Sr}_2\text{Pd}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Co}$ ή Cu) και η $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PdO}_3$ με $0 \leq x \leq 2$, δεν αναφέρεται σημαντική απόκλιση των ιδιοτήτων τους από την ένωση Sr_2PdO_3 .

β. Ο κρύσταλλος της ένωσης

Κατόπιν διερεύνησης της δομής της ένωσης μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ σε θερμοκρασία 300K, έχει προσδιοριστεί πλήρως η εικόνα του σχηματιζόμενου κρυστάλλου της ένωσης. Η μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης Sr_2PdO_3 (Σχ.1.3) έχει ορθορομβική συμμετρία με ομάδα συμμετρίας χώρου Immm και περιλαμβάνει 4 ιόντα στροντίου, 2 ιόντα παλλαδίου και 6 ιόντα οξυγόνου. Δηλαδή σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα περιέχονται δύο μόρια της ένωσης Sr_2PdO_3 .



Σχ. 1.3: Κρυσταλλική δομή της ένωσης Sr_2PdO_3 .

Στο Σχ.1.3 με μπλε χρώμα απεικονίζονται τα ιόντα Pd^{2+} . Σε κάθε κορυφή του ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου βρίσκεται ένα τέτοιο ιόν, όπως επίσης και στο σημείο τομής των διαγωνίων του. Κάθε κατιόν παλλαδίου περιβάλλεται από 4 ιόντα O^{2-} , τα οποία αναπαριστώνται με κόκκινο χρώμα, και τα οποία σχηματίζουν μεταξύ τους παραλληλόγραμμα, αφού διατάσσονται πάνω στο επίπεδο των διευθύνσεων c και b. Αλυσίδες Pd-O-Pd σχηματίζονται κατά μήκος του άξονα b, ενώ δεν συνδέονται μεταξύ τους κατά τις άλλες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Τέλος με πράσινο χρώμα αναπαριστώνται τα ιόντα Sr^{2+} .

Επειδή όπως παρατηρούμε δημιουργούνται δομικές μονάδες PdO_4 μόνο κατά τη διεύθυνση b, μπορεί κανείς να υποπτευτεί την ύπαρξη ανισοτροπίας όσον αφορά τα φαινόμενα μεταφοράς, όπως η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καθώς και οι μαγνητικές ιδιότητες. Η ανισοτροπία αυτή καθιστά εξαιρετικά ενδιαφέρουσα τη μελέτη των ιδιοτήτων της ένωσης αυτής. Στον Πίνακα 1.1 συνοψίζονται τα αποτελέσματα που αφορούν την κρυσταλλική δομή της υπό μελέτη ένωσης.

Πίνακας 1.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης Sr_2PdO_3

Πλεγμ. σταθερές	a=0.39623 nm	b=0.35274 nm	c=1.27981 nm
Όγκος μοναδ. κυψ.	V=0.178874 nm ³		
Πυκνότητα	d=6.06 g/cm ³		

γ. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Αν και δεν έχει πραγματοποιηθεί εκτενής μελέτη όσον αφορά στις ηλεκτρικές ιδιότητες της ένωσης, αυτή βιβλιογραφικά κατατάσσεται στους μονωτές. Σύμφωνα όμως με τα αποτελέσματα πρόσφατης ερευνητικής εργασίας, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300K, η ένωση αυτή, για διάφορους τρόπους παρασκευής της, παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά.

1.3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το ιόν του Pd στην ένωση Sr_2PdO_3 έχει σθένος 2+, συνδέεται με 4 πρώτους γείτονες σε επίπεδη τετραγωνική διάταξη και η ιοντική του ακτίνα είναι ίση με 0.064nm. Το ιόν του Fe παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά, έχει δηλαδή σθένος 2+, αριθμό συναρμογής IV και ιοντική ακτίνα ίση με 0.063nm. Σε πρόσφατες εργασίες [12] επιτεύχθηκε η σύνθεση της ένωσης Sr_2FeO_3 η οποία κρυσταλλώνεται με την ίδια συμμετρία όπως η Sr_2PdO_3 , φαίνεται δηλαδή ότι το ιόν Fe^{2+} δύναται να αντικαταστήσει το ιόν Pd^{2+} , στο πλέγμα της ένωσης αυτής.

Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η σύνθεση ενώσεων με μοριακό τύπο $Sr_2Pd_{1-x}Fe_xO_3$, για τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες σε σίδηρο: x=0.0 (δηλαδή η Sr_2PdO_3), x=0.05 και x=0.10 και στη συνέχεια η μελέτη του μηχανισμού που αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των ενώσεων αυτών. Δεν έχει υπάρξει έως σήμερα αναφορά

για τη σύνθεση ενώσεων με $x=0.05$ και $x=0.10$ στη βιβλιογραφία. Η ηλεκτρική αντίσταση θα μετρηθεί σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, που ξεκινά από τους 80K (χαμηλές θερμοκρασίες) και φθάνει στα 1000K (υψηλές θερμοκρασίες).

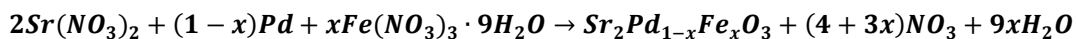
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο:

ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Στο εργαστήριο παρασκευάστηκαν ενώσεις με ονομαστικό τύπο $Sr_2Pd_{1-x}Fe_xO_3$, όπου x η περιεκτικότητα σε σίδηρο. Παρασκευάστηκαν 5 γραμμάρια κάθε ένωσης για τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες ($x=0.0$, $x=0.05$ και $x=0.10$), με χρήση των συστατικών που φαίνονται στον Πίνακα 2.1. Χρησιμοποιήθηκε η στοιχειομετρία της κάθε αντίδρασης ξεχωριστά για τον υπολογισμό των ποσοτήτων των συστατικών αυτών, που τελικά αναμείχθηκαν και υπέστησαν κατάλληλη θερμική επεξεργασία. Η διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω πραγματοποιήθηκε για τις ενώσεις που περιέχουν σίδηρο.

Αρχικά διαλύθηκε παλλάδιο υψηλής καθαρότητας (99.999%) σε νιτρικό οξύ, ενώ στη συνέχεια στο διάλυμα προστέθηκε νιτρικό στρόντιο και νιτρικός σίδηρος, που αναμένεται να αντιδράσουν σε υψηλές θερμοκρασίες σύμφωνα με την αντίδραση:



Στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης περιλαμβάνονται, εκτός από το ζητούμενο $Sr_2Pd_{1-x}Fe_xO_3$, οξειδίο του αζώτου και νερό. Τα πτητικά αυτά προϊόντα αφέθηκαν να εξατμιστούν. Τα στερεό υπόλοιπο της αντίδρασης τοποθετήθηκε σε δοχείο κατασκευασμένο από καθαρό Al_2O_3 και θερμάνθηκε στους $750^\circ C$ με ταυτόχρονη παροχή αέρα. Στη συνέχεια αλέστηκε με χρήση ειδικού γουδιού κατασκευασμένου από αχάτη, και τοποθετήθηκε σε γυάλινο δοχείο. Το Al_2O_3 θεωρείται κατάλληλο υλικό για δοχεία που υπόκεινται σε θέρμανση, διότι είναι αδρανές και ανθεκτικό υλικό ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτι απαραίτητο για την διατήρηση της καθαρότητας των ενώσεων.

Πίνακας 2.1: Οι μάζες των αρχικών συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή 5g της ένωσης $Sr_2Pd_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.1$)

	Sr_2PdO_3 (5g)	$Sr_2Pd_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ (5g)	$Sr_2Pd_{0.90}Fe_{0.10}O_3$ (5g)
$Sr(NO_3)_2$ (g)	6,42	6,47	6,52
Pd (g)	1,61	1,55	1,48
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (g)	-	0,31	0,62
Κωδική Ονομασία	BA0	BA1	BA2

Στο υπόλοιπο της εργασίας θα χρησιμοποιούνται οι κωδικές ονομασίες που περιλαμβάνονται στον Πίνακα 2.1 για την αναφορά σε κάθε μία από τις ενώσεις.

2.1.1 ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΣΚΟΝΩΝ

Μετά την άλεση το μίγμα των αρχικών συστατικών που παρήχθη είχε τη μορφή σκόνης, και δεν αποτελούσε την πλήρως σχηματισμένη ζητούμενη ένωση. Όπως και στα περισσότερα υγρά διαλύματα, έτσι και στα κράματα, η παροχή θερμότητας αυξάνει τη διαλυτότητα και την ικανότητα αντίδρασης των ουσιών, γι αυτό και χρειάστηκαν επαναθερμάνσεις καθώς και συμπίεσεις ώστε να προκύψουν τελικά οι ενώσεις BA1 και BA2. Το αρχικό χρώμα των δύο προϊόντων ήταν ένα σκούρο γκριζο με καφέ υποτόνους. Μετά από κάθε συμπίεση και θέρμανση πραγματοποιήθηκε έλεγχος μέσω XRD για να διαπιστωθεί ο σχηματισμός, της αναμενόμενης κρυσταλλικής φάσης.

Σε πρώτο στάδιο οι σκόνες συμπίεστηκαν σε κυλινδρικές παστίλιες διαμέτρου 10mm με χρήση ειδικού καλουπιού και της πρέσας, φτάνοντας σε πίεση της τάξης των 120bar (ένδειξη μανομέτρου). Η πίεση αυτή αντιστοιχεί στην πίεση που δέχεται η πρέσα από το λάδι, γι αυτό γνωρίζοντας ότι η διάμετρος της κάθε παστίλιας είναι 1cm ενώ του κυλίνδρου της πρέσας 7cm, υπολογίζεται ότι σε κάθε παστίλια ασκείται τελικά πίεση 5880bar. Οι παστίλιες στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ειδικό σκαφίδιο οξειδίου του αργιλίου και θερμάνθηκαν στους 850°C για 15 ώρες σε αέρα. Παρατηρήθηκε ότι η BA2 διογκώθηκε αρκετά σε σχέση με τη BA1. Μετά από έλεγχο περιθλασιμετρίας XRD διαπιστώθηκε ότι καμία από τις δύο ενώσεις δεν είχε σχηματιστεί πλήρως (δες ενότητα 3.1), γι αυτό και κρίθηκε απαραίτητο να επαναληφθεί η διαδικασία της θέρμανσης. Αξίζει εδώ να σημειωθεί, ότι μία πρώτη ένδειξη σχηματισμού ή μη της κάθε ένωσης, είναι ότι σε μη σχηματισμένη ένωση, κατά την άλεση η σκόνη κολλάει επάνω στον αχάτη, κάτι που δεν συμβαίνει όταν αυτή έχει σχηματιστεί πλήρως.

Το δεύτερο βήμα ήταν να θρυμματιστούν οι παστίλιες και να αλεστούν ξανά οι σκόνες, με σκοπό να συμπιεστούν εκ νέου στις ίδιες συνθήκες πίεσης. Τοποθετήθηκαν κατόπιν στο φούρνο και θερμάνθηκαν για 20 ώρες στους 960°C. Μετά το βήμα αυτό το περιθλασίγραμμα του BA1 έδειξε ότι η ένωση αυτή είχε σχεδόν σχηματιστεί πλήρως, κάτι που δεν συνέβη για το δείγμα BA2. Οι παστίλιες BA2 διαλύθηκαν, αλέστηκαν και συμπίεστηκαν γι ακόμη μία φορά, ενώ στη συνέχεια θερμάνθηκαν για 10 ώρες στους 900°C και για άλλες 12 ώρες στους 950°C υπό συνθήκες συνεχούς ροής O₂. Μετά από εξέταση στο XRD αλλά και από οπτική παρατήρηση φάνηκε ιδιαίτερα βελτιωμένη. Χρειάστηκε μία τελευταία άλεση και συμπίεση στις ίδιες συνθήκες, καθώς και μία ακόμα θέρμανση των BA1 και BA2 στους 1000°C με παροχή O₂, ώστε να ολοκληρωθεί

τελικά ο σχηματισμός των ενώσεων. Οι παράμετροι θέρμανσης συνοψίζονται στον Πίνακα 2.2. Το χρώμα των ενώσεων που προέκυψαν είναι σκούρο γκρίζο.

Σημειώνεται ότι με την ίδια διαδικασία είχε ήδη παρασκευαστεί η σκόνη της ένωσης ΒΑ0. Συνεπώς για την προετοιμασία δειγμάτων για τη μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης, χρησιμοποιήθηκε η σκόνη της ένωσης ΒΑ0 που είχε ήδη παρασκευαστεί.

Πίνακας 2.2 Συνθήκες θέρμανσης για τη σύνθεση των ενώσεων ΒΑ1 και ΒΑ2.

ΔΕΙΓΜΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ (h)	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΣΥΝΘΗΚΗ
ΒΑ1 και ΒΑ2	850	15	αέρας
ΒΑ1 και ΒΑ2	960	20	αέρας
ΒΑ2	900/950	10/12	αέρας
ΒΑ1 και ΒΑ2	1000	4	O ₂

2.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

2.2.1 ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BRAGG ΚΑΙ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ

Στην κρυσταλλογραφία, για να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή ενός υλικού χρησιμοποιείται η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (μέθοδος πολυκρυσταλλικής σκόνης). Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος από 100 έως 0.01 Angstroms, τάξης μεγέθους δηλαδή, ίδιας με της ενδοατομικής απόστασης. Έτσι, όταν μία ακτίνα Χ προσπίπτει σε ένα «εμπόδιο» μεγέθους συγκρίσιμου με αυτό του ατόμου, αυτή περιθλάται. Οι W.L.Bragg και Von Laue διατύπωσαν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις που αφορούν στην περίθλαση ακτίνων Χ από κρύσταλλο, με αυτή του Bragg να είναι δημοφιλέστερη ανάμεσα στους κρυσταλλογράφους. [7]

Σύμφωνα με τον Bragg, η διαφορά δρόμου μεταξύ ακτίνων Χ που ανακλώνται σε διαδοχικά πλεγματικά επίπεδα, θα πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος (Σχ.2.1). Σύμφωνα δηλαδή με τον Bragg, ισχύει η εξίσωση:

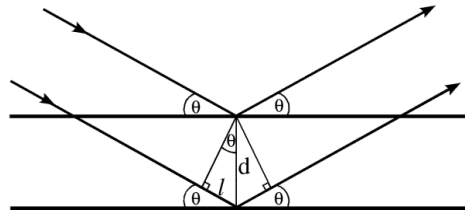
$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta$$

όπου: λ: το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

n:ακέραιος αριθμός και

d: η απόσταση μεταξύ δύο πλεγματικών επιπέδων.

Γνωρίζοντας λοιπόν τις γωνίες στις οποίες πραγματοποιείται «ανάκλαση Bragg»¹, αλλά και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι δυνατό να υπολογιστούν με ακρίβεια οι αποστάσεις των πλεγματικών επιπέδων, αλλά και οι θέσεις των ατόμων, στο πλέγμα του υπό μελέτη κρυστάλλου. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιούνται ειδικά όργανα που ονομάζονται περιθλασίμετρα ακτίνων Χ.



Σχ. 2.1: «Ανάκλαση» δέσμης ακτίνων Χ σε διαδοχικά πλεγματικά επίπεδα. Η διαφορά δόμου είναι ίση με $2l$. [11]

Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων Χ αποτελείται από τέσσερα βασικά εξαρτήματα, όπως φαίνονται στο Σχ.2.2:

- a. την πηγή ακτίνων Χ
- b. το σημείο τοποθέτησης του δείγματος
- c. γωνιόμετρο
- d. τον ανιχνευτή της ανακλώμενης ακτινοβολίας

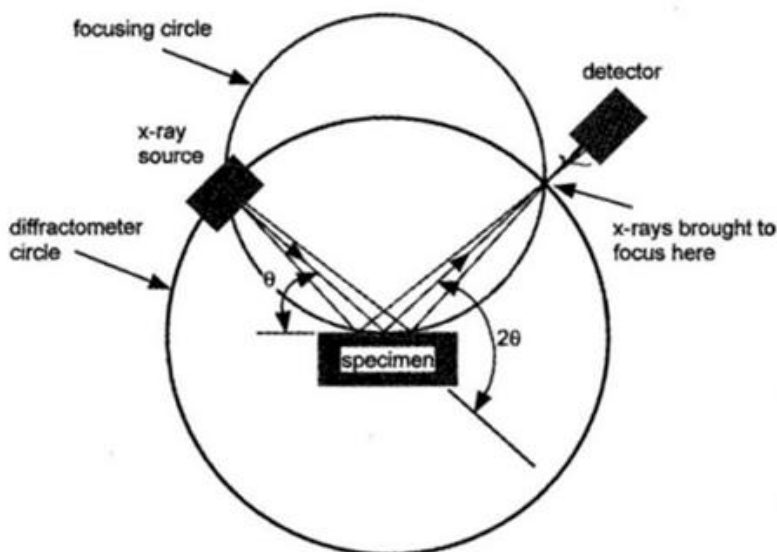
Στην πηγή των ακτίνων Χ του περιθλασιμέτρου παράγονται θερμικά ηλεκτρόνια μέσω θέρμανσης καθόδου κατασκευασμένης από βολφράμιο. Στη συνέχεια επιταχύνονται προς άνοδο μηδενικού δυναμικού, στην οποία και σκεδάζονται.

Αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής είναι η διέγερση των ηλεκτρονίων του υλικού της ανόδου σε υψηλότερη στάθμη. Αυτό έχει ως συνέπεια, κατά την αποδιέγερση η ενέργεια απελευθερώνεται υπό μορφή ακτίνων Χ, σε ένα μικρό όμως ποσοστό της τάξης του 1%. Η υπόλοιπη ενέργεια μεταφέρεται ως θερμότητα στην άνοδο που ψύχεται με νερό.

Ο δειγματοφορέας και ο ανιχνευτής έχουν δυνατότητα να περιστρέφονται ώστε να μπορεί η διαδικασία αυτή να πραγματοποιηθεί για διαφορετικές γωνίες θ . Η ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο δείγμα, και ανακλάται κατά τη σχέση του Bragg. Μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή ο χρήστης επιλέγει το εύρος των γωνιών για τις οποίες

¹ Στην πραγματικότητα δεν πραγματοποιείται ανάκλαση, αλλά περίθλαση των ακτίνων Χ. Συνηθίζεται παρόλα αυτά να χρησιμοποιείται ο όρος ανάκλαση για την περιγραφή της αρχής λειτουργίας του περιθλασιμέτρου.

επιθυμεί να πραγματοποιηθούν μετρήσεις, αλλά και το ρυθμό περιστροφής της διάταξης δείγματος-ανιχνευτή. Οι ανακλώμενες ακτίνες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και στη συνέχεια καταγράφονται και αποθηκεύονται ως "counts" στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στον υπολογιστή κατασκευάζεται το περιθλασίγραμμα, το οποίο είναι διάγραμμα της έντασης της ανακλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας 2θ .



Σχ. 2.2: Σχηματική απεικόνιση των βασικών τμημάτων ενός περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ.[7]

2.2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΧRD

Σε γυάλινα πλακίδια που έχουν προηγουμένως καθαριστεί διεξοδικά με ακετόνη, απλώνουμε μικρή ποσότητα από την καλά αλεσμένη σκόνη, οριοθετώντας ένα κυκλικό δίσκο κοντά στο άκρο του πλακιδίου, και όχι στο κέντρο του. Ρίχνουμε στη σκόνη μικρή ποσότητα αιθανόλης και την απλώνουμε με μικρή σπάτουλα. Είναι απαραίτητο η σκόνη να απλώνεται όσο το δυνατόν καλύτερα, ώστε να δημιουργείται στο πλακίδιο ένα αρκετά ομοιόμορφο, χωρίς κενά ή ανωμαλίες, στρώμα του υλικού. Το στρώμα αυτό δεν πρέπει να ξεπερνά σε πάχος μερικές δεκάδες μικρόμετρα.

Μετρήσεις στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν με χρήση του περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ πολυκρυσταλλικής σκόνης, Siemens D5000. Μετρήσεις πάρθηκαν για γωνίες $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ με βήμα $0,03^\circ/2\text{sec}$, συνθήκες ίδιες για όλα τα περιθλασιγράμματα εκτός από αυτό που αφορά τα δείγματα BA1 και BA2 πυκνωμένα στους 1400°C , για τα οποία το βήμα είναι $0,03^\circ/4\text{sec}$. Για το λόγο αυτό οι κορυφές των περιθλασιγραμμάτων αυτών έχουν διπλάσιο ύψος από τις υπόλοιπες.

2.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

2.3.1 ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΤΗΣ ΣΚΟΝΗΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ενώσεων $Sr_2Pd_{1-x}Fe_xO_3$. Για να μετρηθεί η ηλεκτρική αντίσταση λοιπόν, χρειάζεται να παρασκευαστούν δείγματα, για κάθε μία από τις σκόνες των ενώσεων BA0, BA1 και BA2 ξεχωριστά.

Αρχικά θρυμματίστηκαν και αλέστηκαν καλά οι σκόνες με σκοπό την περαιτέρω συμπίεσή τους σε ορθογώνια παραλληλεπίπεδα ραβδάκια. Όπως και για τις παστίλιες, υπάρχει ειδικό καλούπι για την παρασκευή τους, το οποίο τους προσδίδει καθορισμένο μήκος 20mm και πλάτος 2mm. Το ύψος τους δεν μπορεί να καθοριστεί απόλυτα αλλά είναι περίπου 2-3mm. Πρέπει να γίνεται προσπάθεια να τοποθετείται περίπου η ίδια ποσότητα υλικού στο καλούπι κάθε φορά, ώστε να υπάρχει ομοιομορφία στο μέγεθος. Κατόπιν το καλούπι τοποθετείται στην πρέσα και η σκόνη συμπιέζεται μέχρι την ένδειξη των 80bar. Δηλαδή η σκόνη για το κάθε ραβδάκι δέχεται πίεση 7693bar. Η συμπίεση όταν πλησιάζουμε στην τελική ένδειξη, είναι αναγκαίο να γίνεται αργά, ώστε να αποφευχθεί η παραμόρφωση του καλουπιού.

2.3.2 ΠΥΚΝΩΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα συμπιεσμένα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν αναγκαίο να είναι ανθεκτικά για να μπορούν να μετρηθούν στις ειδικές συσκευές, χωρίς την πιθανότητα θραύσης τους. Θέλαμε επίσης όσο το δυνατόν πιο συμπαγή δείγματα. Για το λόγο αυτό τα πυκνώσαμε στο φούρνο σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες για τον ίδιο περίπου χρόνο. Συγκεκριμένα πυκνώθηκαν ραβδάκια:

- a. στους 1200°C για 9 ώρες σε αέρα (4 ώρες για να φτάσουν στη θερμοκρασία αυτή στην οποία παραμένουν για 5 ώρες και στη συνέχεια ψύχονται)
- b. στους 1400°C για 9,5 ώρες σε αέρα (4,5 ώρες για να φτάσουν στη θερμοκρασία αυτή στην οποία παραμένουν για 5 ώρες και στη συνέχεια ψύχονται)

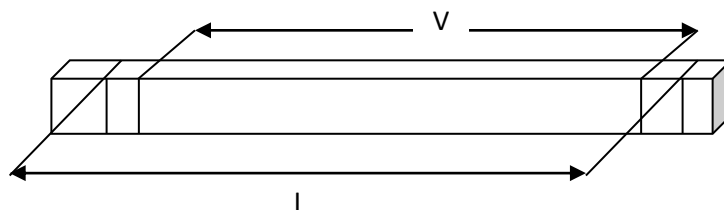
Η μηχανική αντοχή που αποκτούν τα ραβδάκια μετά τη θέρμανσή τους οφείλεται στο γεγονός, ότι κατά τη θέρμανση, οι κόκκοι της σκόνης αποκτούν μεταξύ τους μεγαλύτερη συνοχή.

2.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΑΦΩΝ

Για την πραγματοποίηση μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης εφαρμόστηκε η μέθοδος των τεσσάρων επαφών. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται τέσσερις επαφές από κατάλληλο μέταλλο, οι δύο εκ των οποίων επιτρέπουν στο ραβδάκι να διαρρέεται από ρεύμα ενώ οι άλλες δύο είναι αυτές που συνδέονται με βολτόμετρο, και καλούνται επαφές ρεύματος και τάσης αντιστοίχως (Σχ.2.3). Ο λόγος που δεν χρησιμοποιούμε κοινή επαφή για να μετρούμε την τάση και να παρέχουμε ρεύμα, είναι για την αποφυγή μέτρησης μίας επιπλέον αντίστασης, πέρα από αυτή του δείγματος που μελετούμε, η οποία οφείλεται στην ίδια την επαφή του μετάλλου με το υλικό του δείγματος. Για την επιλογή κατάλληλου μετάλλου οφείλουμε να προσέχουμε αρχικά τη θερμοκρασία τήξεώς του (να είναι μεγαλύτερη από τη μέγιστη θερμοκρασία των πειραμάτων που εκτελούμε) και να μην οξειδώνεται παρουσία οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Στα πειράματά μας, σε υψηλές καθώς και σε χαμηλές θερμοκρασίες, το μέταλλο που επιλέχθηκε είναι ο άργυρος, καθώς πληρούσε τις δύο παραπάνω προϋποθέσεις.

Κατά τη δημιουργία επαφών είναι απαραίτητο να προσέξουμε να μην εφάπτονται οι επαφές ρεύματος-τάσης μεταξύ τους, διότι σε τέτοια περίπτωση θα προέκυπτε βραχυκύκλωμα. Είναι καλό επίσης να προσπαθούμε όσο γίνεται στην καλύτερη δυνατή επαφή του μετάλλου με το δείγμα καθώς επίσης και να τοποθετούμε τις επαφές κοντά στα άκρα του δείγματος. Κάτι τέτοιο γίνεται για να μειώσουμε το σφάλμα κατά τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης. Σε αντίθεση με την απόλυτη αντίσταση, στον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης υπεισέρχονται οι διαστάσεις των δειγμάτων. Αυξάνοντας το μήκος ανάμεσα στις επαφές τάσης μειώνουμε το σχετικό σφάλμα στον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης, αφού $\rho = \frac{A}{l}R$ (A:διατομή, l:απόσταση μεταξύ των επαφών τάσης). Για να παραμένουν οι επαφές σταθερότερες πάνω στα ραβδάκια καλύπτουμε με μικρή ποσότητα κολλοειδούς αργύρου (silver paint), προσέχοντας να μην απλωθεί και υπάρξει βραχυκύκλωμα. Η silver paint ενισχύει επίσης τη διαρροή ρεύματος από το μέταλλο στο δείγμα.

Στα πειράματα οι επαφές είτε για μετρήσεις σε χαμηλές, είτε σε υψηλές θερμοκρασίες, δημιουργήθηκαν κατά τον ίδιο τρόπο, χρησιμοποιώντας σε κάθε περίπτωση λεπτό σύρμα από ασήμι. Για την τοποθέτηση όμως των δειγμάτων στη διάταξη των χαμηλών θερμοκρασιών χρειάστηκε να σταθεροποιήσουμε τα ραβδάκια πάνω σε μικρές πλακέτες με χρήση κόλλας GE . Αντίθετα, για τις υψηλές θερμοκρασίες, τα ραβδάκια τοποθετήθηκαν ως είχαν πάνω στο δειγματοφορέα της συσκευής.



Σχ.2.3: Απεικόνιση επαφών τάσης και ρεύματος στο δείγμα.

2.5 ΟΙ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Πριν την πραγματοποίηση μετρήσεων ειδικής αντίστασης, μετρήθηκαν οι τελικές του διαστάσεις των δειγμάτων με χρήση παχυμέτρου, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν στον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης. Αυτές καταγράφονται στους Πίνακες 2.3-2.4. Δεν καταγράφηκε το μήκος των δειγμάτων αλλά μόνο η απόσταση μεταξύ των επαφών τάσης, διότι αυτή μόνο χρειάζεται για τους υπολογισμούς που πραγματοποιούνται στη συνέχεια.

Πίνακας 2.3: Οι διαστάσεις των BA0, BA1 και BA2 όπως μετρήθηκαν μετά την πύκνωσή τους στους 1200°C.

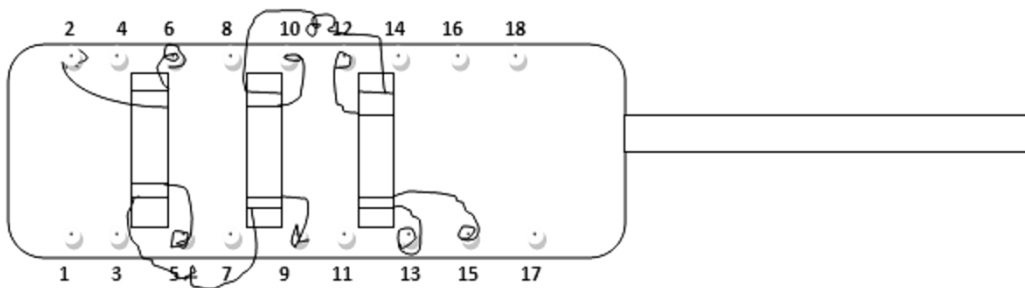
ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΕΠΑΦΩΝ ΤΑΣΗΣ l(mm)	ΔΙΑΤΟΜΗ A (mm ²)
BA0	13.95	4.51
BA1	11.4	4.20
BA2	12	5.535

Πίνακας 2.4: Οι διαστάσεις των BA0, BA1 και BA2 όπως μετρήθηκαν μετά την πύκνωσή τους στους 1400°C.

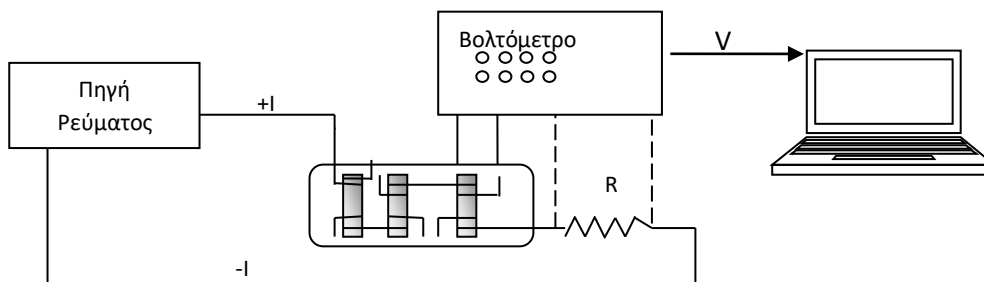
ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΕΠΑΦΩΝ ΤΑΣΗΣ l(mm)	ΔΙΑΤΟΜΗ A (mm ²)
BA0	11	6.38
BA1	10.8	5.28
BA2	9	6.24

2.6 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

Αφότου κατασκευαστούν οι επαφές, λαμβάνει χώρα η διαδικασία της μέτρησης. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων BA0, BA1 και BA2, πυκνωμένων στους 1200°C (1^ο πείραμα) και στους 1400°C (2^ο πείραμα). Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στις υψηλές θερμοκρασίες (300K-1000K περίπου). Τα δείγματα BA0, BA1 και BA2 τοποθετήθηκαν στον δειγματοφορέα ειδικής συσκευής, συνδέθηκαν ηλεκτρικά με αυτή και σε σειρά μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο Σχ.2.4. Στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις, εκτός από τη συσκευή αυτή, συνδέεται επίσης ένας αντιστάτης σταθερής αντίστασης και μία πηγή σταθερού ρεύματος (Σχ.2.5). Ο αντιστάτης υπάρχει ώστε να είναι γνωστή κάθε χρονική στιγμή η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα.



Σχ.2.4: Ηλεκτρική σύνδεση των δειγμάτων με τις ακίδες του δειγματοφορέα.



Σχ.2.5: Σχεδιάγραμμα του ηλεκτρικού κυκλώματος που πραγματοποιήθηκε για τη μέτρηση.

Κατά την εκτέλεση των μετρήσεων που πραγματοποιούνται στην εργασία αυτή είναι απαραίτητο να καταγράφονται οι τιμές της θερμοκρασίας στο περιβάλλον των δειγμάτων. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο NiCr-Ni το οποίο προσαρμόζεται κάτω από το δειγματοφορέα. Όταν στα άκρα του θερμοστοιχείου NiCr-Ni υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας, κατά το φαινόμενο Seebeck, δημιουργείται θερμοηλεκτρική τάση (V_{th}), η οποία καταγράφεται από τον υπολογιστή. Δημιουργείται

δηλαδή ηλεκτρικό πεδίο ανάλογο της βαθμίδας θερμοκρασίας, σύμφωνα με τον τύπο: $dE = \alpha \nabla T$, όπου α ο συντελεστής Seebeck.

Για κάθε ένα από τα τρία δείγματα και σε κάθε θερμοκρασία καταγράφονται οι τάσεις V_+ και V_- που αντιστοιχούν στη θετική και αρνητική φορά του ρεύματος αντίστοιχα. Λόγω της ύπαρξης της θερμοηλεκτρικής τάσης οι τιμές της τάσης του κάθε δείγματος (V_{sp}) που καταγράφονται είναι προσαυξημένες κατά V_{th} . Η V_{th} έχει καθορισμένο πρόσημο ανεξάρτητα από τη φορά του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα των δειγμάτων. Έτσι προκύπτει ότι $V_+ = V_{sp} + V_{th}$ και $V_- = -V_{sp} + V_{th}$. Για να απαλειφθεί η θερμοηλεκτρική τάση, υπολογίζεται η τάση του κάθε δείγματος ως ο μέσος όρος των V_+ και V_- , δηλαδή έχουμε τελικά:

$$V_{sp} = \frac{V_+ + V_-}{2}$$

Πραγματοποιήθηκαν με όμοιο τρόπο μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (80K-300K περίπου). Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε θερμόμετρο πλατίνας για τη μέτρηση της θερμοκρασίας. Λόγω της εισαγωγής της διάταξης σε υγρό άζωτο, είναι αναγκαίο να ασφαλίζουμε τα δείγματα, σφραγίζοντας αεροστεγώς και ιδιαίτερα σχολαστικά το δειγματοφορέα μέσα σε κυλινδρικό δοχείο, το χείλος του οποίου καλύπτεται με ίνδιο. Μετά την εισαγωγή της διάταξης σε δοχείο Dewar που περιέχει υγρό άζωτο και καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων, μανόμετρο προσδιορίζει την πίεση στο χώρο του δειγματοφορέα ώστε να ελέγχονται τυχόν διαρροές.

2.7 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗ

Για την καταγραφή των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Metro 2002 το οποίο αποθηκεύει τις παραμέτρους (T , I , $-V$, $+V$, R , $+V_{th}$, $-V_{th}$). Το πρόγραμμα αυτό δίνει στο χρήστη τη δυνατότητα να ρυθμίζει τα χρονικά διαστήματα στα οποία επιθυμεί να λαμβάνονται μετρήσεις. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε καταγράφηκαν δεδομένα κάθε 20 s. Τα δεδομένα αυτά στη συνέχεια δέχθηκαν επεξεργασία και απεικονίστηκαν γραφικά μέσω του προγράμματος Origin 6.0. Κατά την επεξεργασία απαλείφθηκαν οι τιμές που πάρθηκαν κατά τη διαδικασία θέρμανσης για τη μέτρηση στις υψηλές θερμοκρασίες και αντίστοιχα οι τιμές ψύξης για τη μέτρηση στις χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης διεγράφησαν τιμές εμφανώς λανθασμένες (bad data), οι οποίες πιθανόν προκύπτουν από κακή επαφή των συρμάτων αργύρου με το δείγμα κατά τη μέτρηση.

2.8 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Μετά το πέρας των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για την παρατήρηση της μικροδομής των δειγμάτων που συντέθηκαν. Ένα συμβατικό SEM μπορεί να παρέχει διακριτική ικανότητα περίπου ίση με 2.5nm. Στην ενότητα αυτή περιγράφεται σύντομα η αρχή λειτουργίας του, καθώς και η απαραίτητη προετοιμασία για τα δείγματα που απεικονίσθηκαν.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από έναν κατακόρυφο σωλήνα, στο κάτω μέρος του οποίου βρίσκονται η θέση τοποθέτησης του δείγματος καθώς και διάφοροι ανιχνευτές. Στο άνω μέρος (Σχ.2.6) βρίσκεται μία πηγή ηλεκτρονίων η οποία μπορεί να παράγει ηλεκτρόνια μέσω θερμιονικής εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια διαμορφώνονται σε δέσμη με τη βοήθεια διαφράγματος. Η δέσμη αυτή υφίσταται επιτάχυνση με τη βοήθεια ανόδου με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να αποκτούν αρκετά μεγάλη ενέργεια, τυπικά δεκάδων keV. Πριν αυτά σκεδαστούν με το δείγμα διέρχονται μέσω δύο συγκεντρωτικών φακών, ώστε να εστιαστούν, και στη συνέχεια από δύο πηνία που χρησιμεύουν για την απόκλιση της δέσμης, όπως φαίνεται στο Σχ.2.6. Κατά τη χρήση του SEM είναι απαραίτητο μέσα στον σωλήνα να υπάρχουν συνθήκες υψηλού ($\leq 10^{-5}$ mbar) κενού ώστε να μην αλληλεπιδρά η δέσμη με μόρια του αέρα.

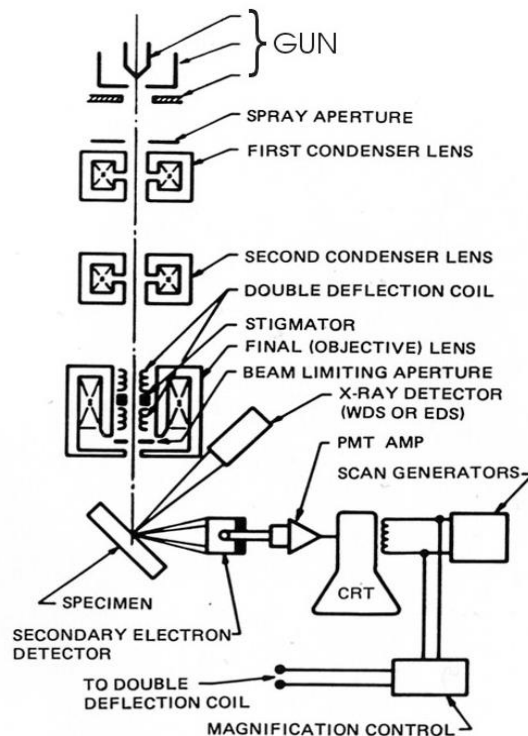
Κατά την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα άτομα του δείγματος συμβαίνουν τα παρακάτω φαινόμενα:

- a. Ορισμένα από τα ηλεκτρόνια της δέσμης υφίστανται ελαστική σκέδαση με τα άτομα κοντά στην επιφάνεια του δείγματος και κινούνται σε τυχαίες διευθύνσεις, χωρίς σημαντική απώλεια της αρχικής ενέργειάς τους. Αυτά που σκεδάζονται προς τα πίσω, αντίθετα δηλαδή στην αρχική τους κατεύθυνση, καλούνται οπισθοσκεδαζόμενα.
- b. Τα άτομα του δείγματος μπορούν να απορροφήσουν ηλεκτρόνια της δέσμης και ταυτόχρονα να εκπέμπουν ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στιβάδας, που είναι χαλαρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα τους. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια ονομάζονται δευτερογενή.
- c. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης μπορούν να σκεδαστούν ανελαστικά με τα άτομα του δείγματος με αποτέλεσμα την αποδιέγερσή τους, η οποία οδηγεί στην παραγωγή ακτίνων Χ.

- d. Από την εκπομπή ακτίνων X που αναφέρθηκε παραπάνω είναι δυνατό να διεγερθούν ηλεκτρόνια του ατόμου και να δραπετεύσουν από αυτό (ηλεκτρόνια Auger).

Στο κάτω μέρος ενός SEM υπάρχουν ειδικοί ανιχνευτές για τα οπισθοσκεδαζόμενα, δευτερογενή και Auger ηλεκτρόνια, καθώς και για τις ακτίνες X. Αυτά που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση της μικροδομής του δείγματος είναι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, αφού δίνουν πληροφορίες για τη θέση των ατόμων μέσα σε αυτό.

Ο χρήστης ενός SEM έχει τη δυνατότητα να αλλάζει τη θέση των ανιχνευτών και του δειγματοφορέα, ώστε να μπορεί να παρατηρήσει διαφορετικά σημεία του δείγματος. Έτσι μπορεί να σαρωθεί ολόκληρη η επιφάνειά του. Τα ηλεκτρόνια που ανιχνεύονται στον ανιχνευτή μετατρέπονται σε πληροφορία και ψηφιοποιούνται ώστε ο χρήστης να βλέπει την εικόνα της μικροδομής του δείγματος και να την αποθηκεύει στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Έχει τέλος τη δυνατότητα να αλλάζει τη μεγέθυνσή της.[9]



Σχ.2.6: Σχηματική απεικόνιση ενός SEM[9]

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟ SEM

Η παρατήρηση δείγματος σε ένα SEM προϋποθέτει αυτό να είναι:

- a) ανθεκτικό στο υψηλό κενό (πίεση $1,33 \cdot 10^{-3}$ - $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa)
- b) να αντέχει στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων και
- c) να είναι αγώγιμο.

Η αγωγιμότητα σε ένα μέταλλο είναι εξασφαλισμένη, γι αυτό και δεν χρειάζεται καμία περαιτέρω επεξεργασία, οπότε μεταλλικά δείγματα τοποθετούνται απευθείας στο δειγματοφορέα με χρήση αγώγιμης κόλλας όπως silver paint ή κολλοειδή άνθρακα.

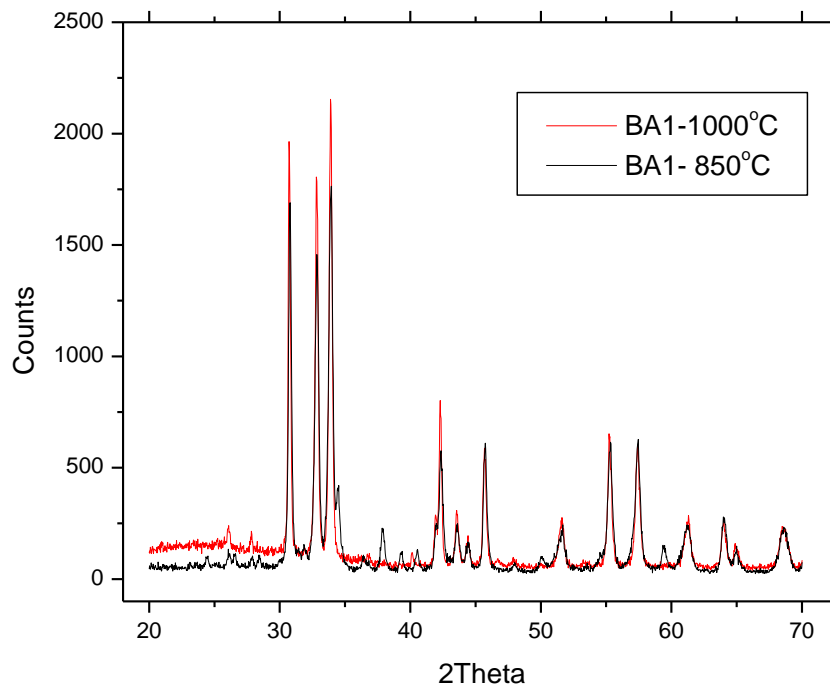
Για υλικά που δεν είναι μεταλλικά όπως είναι τα βιολογικά υλικά ή οι μονωτές, χρειάζεται να πραγματοποιηθεί επικάλυψη με λεπτό στρώμα, συνηθέστερα χρυσού, μέσω DC-ιονοβολής σε ατμόσφαιρα αργού. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε και για θραύσματα των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο:

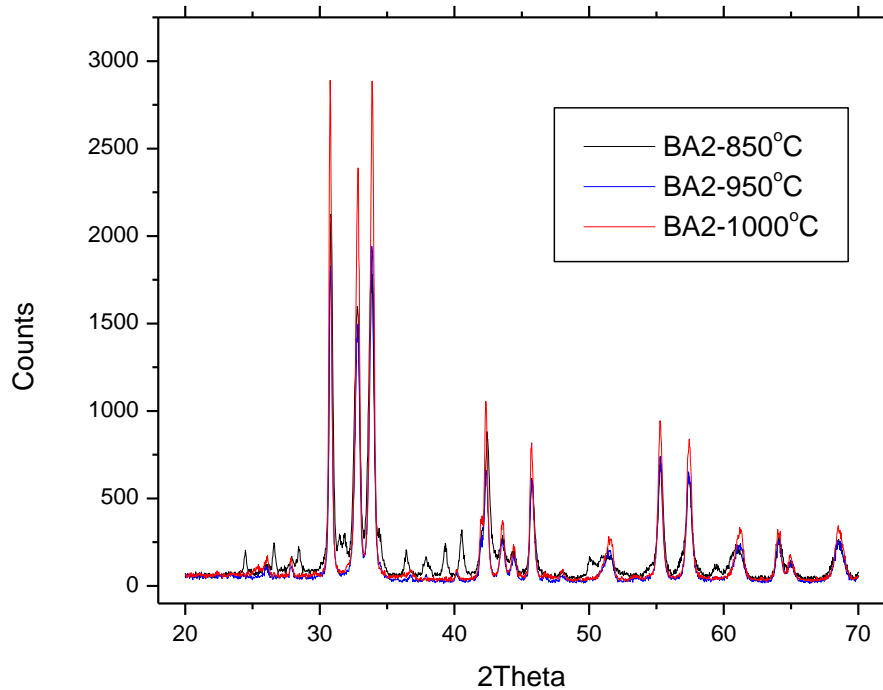
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ που λήφθηκαν για τις ενώσεις που παρασκευάστηκαν. Στα Διαγράμματα 3.1 και 3.2 φαίνονται τα περιθλασιγράμματα για τα δείγματα των ενώσεων BA1 και BA2, από την αρχή της σύνθεσης μέχρι και την τελευταία θέρμανσή τους. Για λόγους καλής παρουσίασης παραλείπεται το περιθλασίγραμμα μετά τη θέρμανση στους 960°C.



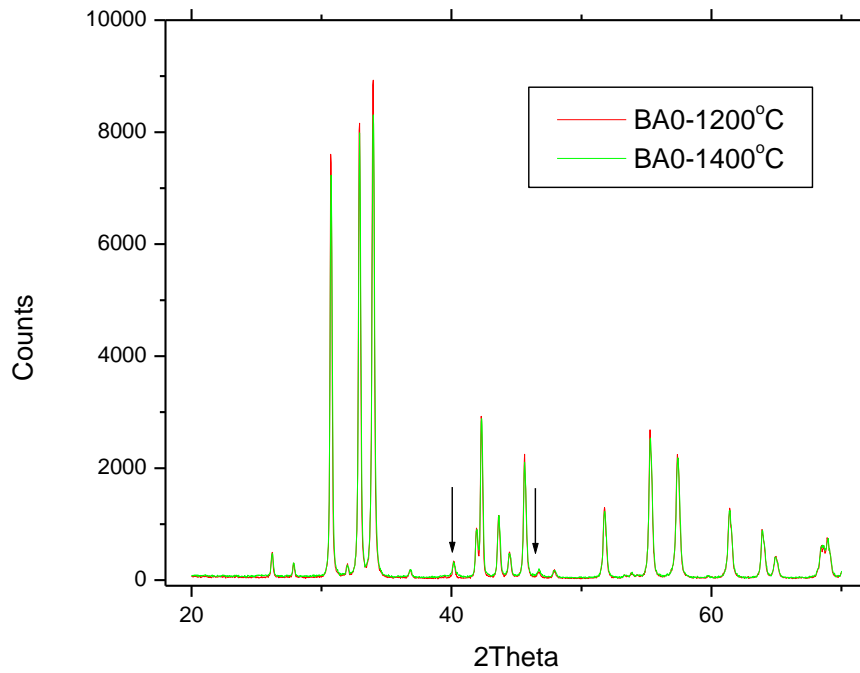
Διάγραμμα 3.1: Περιθλασιγράμματα ακτίνων Χ για τα δείγματα της ένωσης BA1 μετά από θέρμανση σε 850°C και 1000°C.



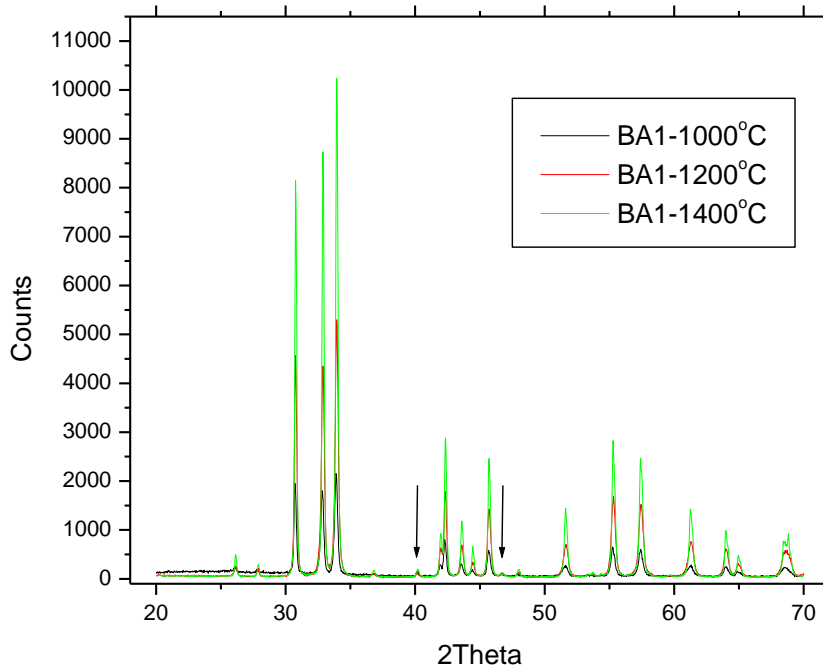
Διάγραμμα 3.2: Περιθλασιγράμματα ακτίνων Χ για τα δείγματα της ένωσης BA2 μετά από θέρμανση στους 850°C, 950°C και 1000°C.

Μπορεί κανείς να παρατηρήσει πόσο σημαντικά αλλάζει η εικόνα των κορυφών μετά τις διαδοχικές θερμάνσεις. Η μαύρη καμπύλη, που αφορά στην πρώτη θέρμανση στους 850°C χαρακτηρίζεται από πολλές μικρές κορυφές που αντιστοιχούν στα διάφορα συστατικά του κάθε δείγματος, και που μπορούν να οδηγήσουν στο συμπέρασμα, ότι αυτά δεν έχουν αναμειχθεί ακόμη. Μετά την τελευταία θέρμανσή γίνεται σαφές ότι οι ενώσεις έχουν πλέον σχηματιστεί, καθώς οι κορυφές είναι υψηλότερες και μικρότερου εύρους, όπως επίσης δευτερεύουσες κορυφές που αφορούν τα επιμέρους στοιχεία των ενώσεων, έχουν εξαλειφθεί. Παρατηρήθηκαν εντούτοις δύο μικρές κορυφές που δεν αντιστοιχούν στην ένωση Sr_2PdO_3 (BA0), που χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπη ένωση. Διαπιστώθηκε τελικά ότι αυτές αντιστοιχούν στις κορυφές του στοιχειακού παλλαδίου, απ' όπου μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στα δείγματά μας υπάρχει μικρή ποσότητα αδιάλυτου Pd.

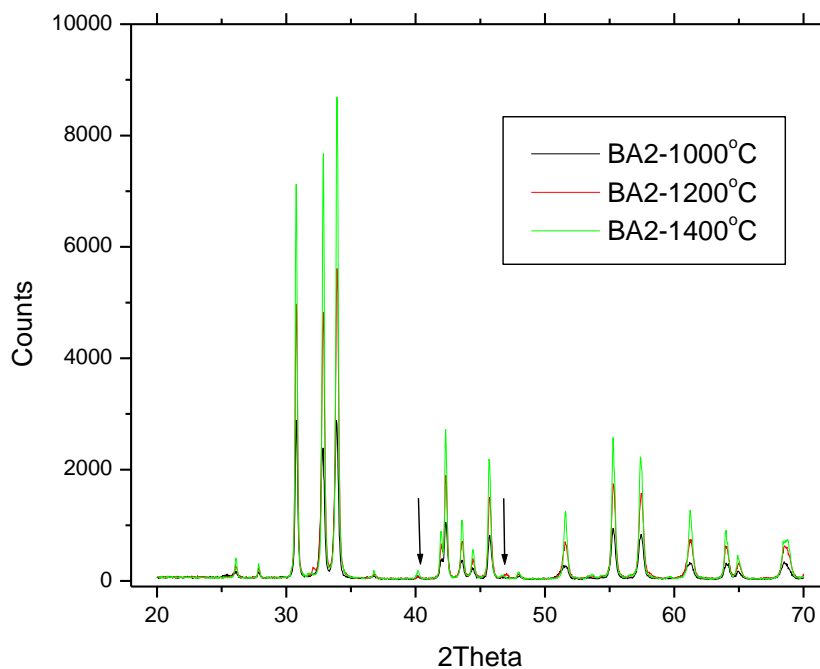
Αφότου τα δείγματα υπέστησαν διαδοχικές θερμάνσεις, πυκνώθηκαν στους 1200°C και 1400°C. Στα Διαγράμματα 3.3-3.5 γίνεται παρουσίαση των περιθλασιγραμμάτων των BA0, BA1 και BA2 σε κοινό διάγραμμα για την κάθε ένωση.



Διάγραμμα 3.3: Περιθλασιγράμματα ακτίνων Χ για τα δείγματα της ένωσης BA0, κατόπιν πύκνωσης σε θερμοκρασίες $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $T=1400^{\circ}\text{C}$.



Διάγραμμα 3.4: Περιθλασιγράμματα ακτίνων Χ για τα δείγματα της ένωσης BA1, κατόπιν πύκνωσης σε θερμοκρασίες $T_a=1000^{\circ}\text{C}$, $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $T=1400^{\circ}\text{C}$. Στο διάγραμμα με βέλη σημειώνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο Pd.



Διάγραμμα 3.5: Περιθλασιγράμματα ακτίνων Χ για τα δείγματα της ένωσης BA2, κατόπιν πύκνωσης σε θερμοκρασίες $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στο διάγραμμα με βέλη σημειώνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο Pd.

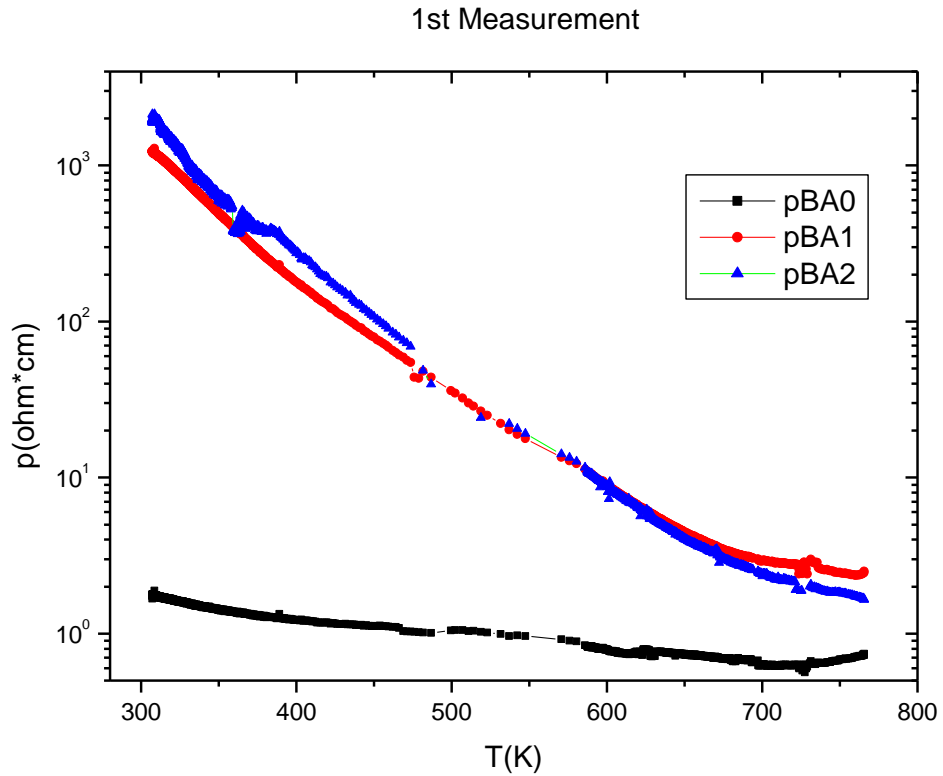
3.2 Η ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιείται παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Σε υψηλές θερμοκρασίες μετρήθηκαν τα δείγματα των ενώσεων που πυκνώθηκαν σε θερμοκρασία $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ καθώς και δείγματα που πυκνώθηκαν σε θερμοκρασία $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Για κάθε μέτρηση, όπως θα δούμε παρακάτω, χρειάστηκε να πραγματοποιηθούν περισσότερες από μία επαναλήψεις, καθώς τα αποτελέσματα δεν ήταν εξαρχής ιδιαίτερα αξιόπιστα, κυρίως λόγω προβλημάτων στη σύνδεση των δειγμάτων με τις συσκευές.

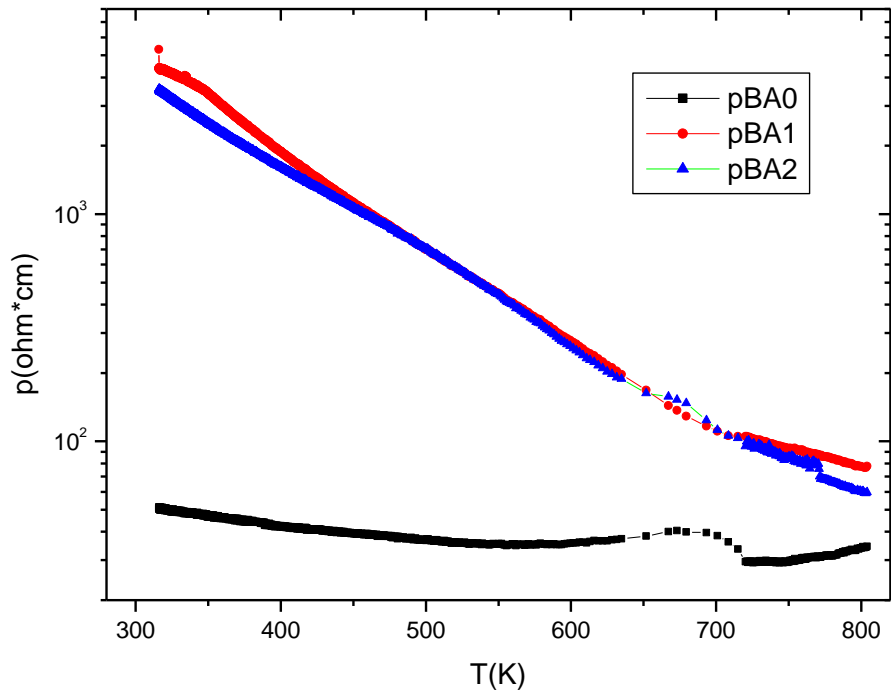
Στη συνέχεια θα ακολουθήσει ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων με σκοπό τη διερεύνηση της εξάρτησης της ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία καθώς και τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης, αφού τελικά διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις που συντέθηκαν έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά.

3.2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ 1200°C

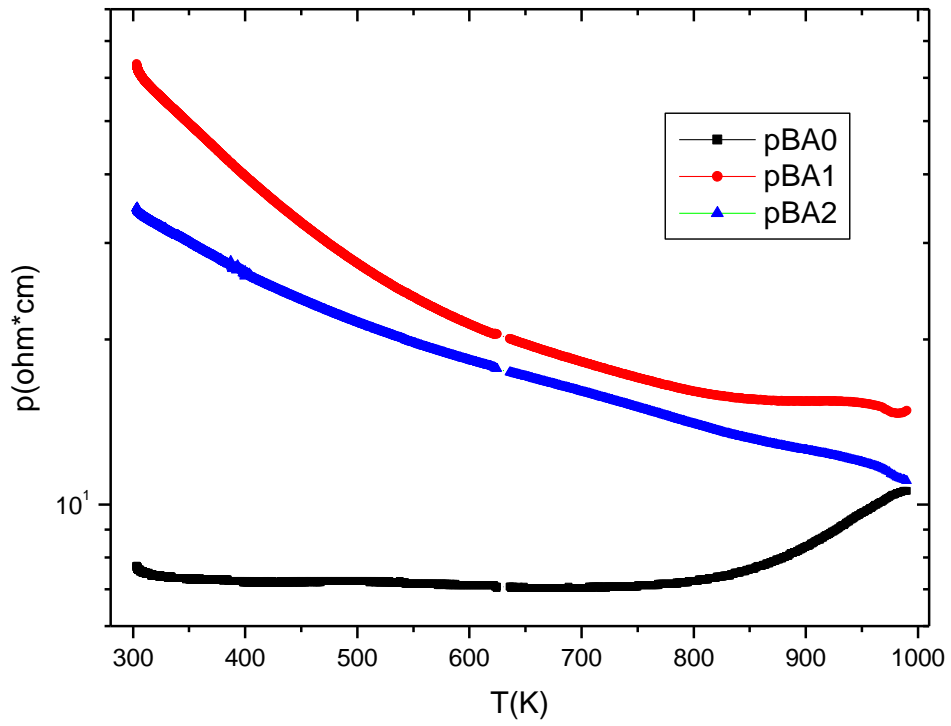
Για τη μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκαν τέσσερις συνολικά επαναλήψεις μέχρι να προκύψουν τελικά ικανοποιητικά διαγράμματα (Διάγραμμα 3.6). Για την 1^η και 2^η μέτρηση το θερμοκρασιακό εύρος είναι περίπου 450K ενώ για την 3^η και 4^η η θέρμανση επεκτάθηκε έως τους 1000K , δηλαδή το θερμοκρασιακό εύρος είναι προσεγγιστικά 700K. Οι τέσσερις μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αέρα.

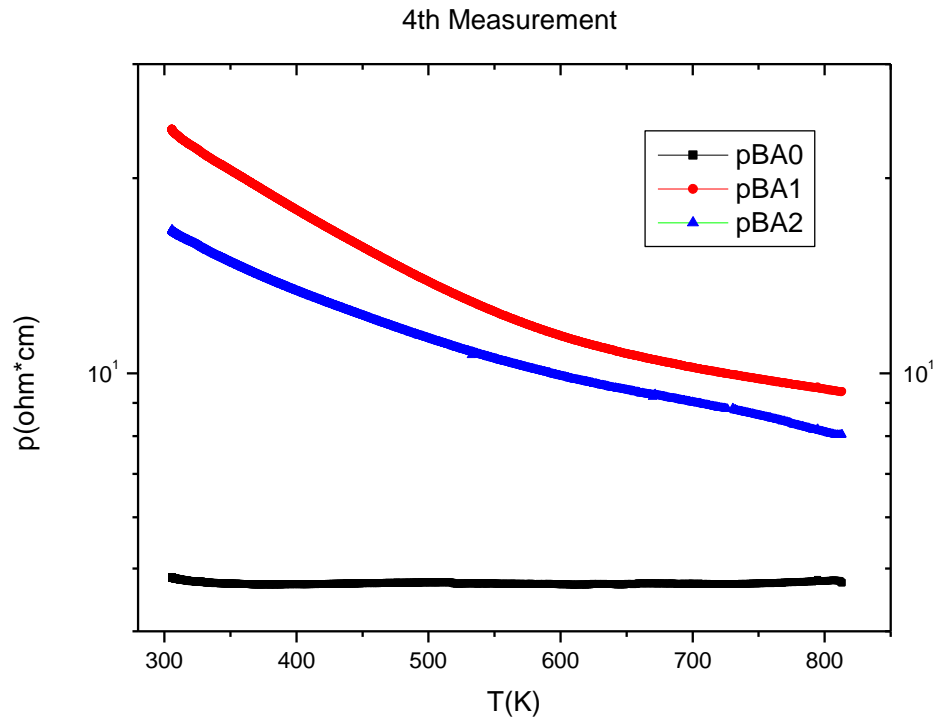


2nd Measurement



3rd Measurement



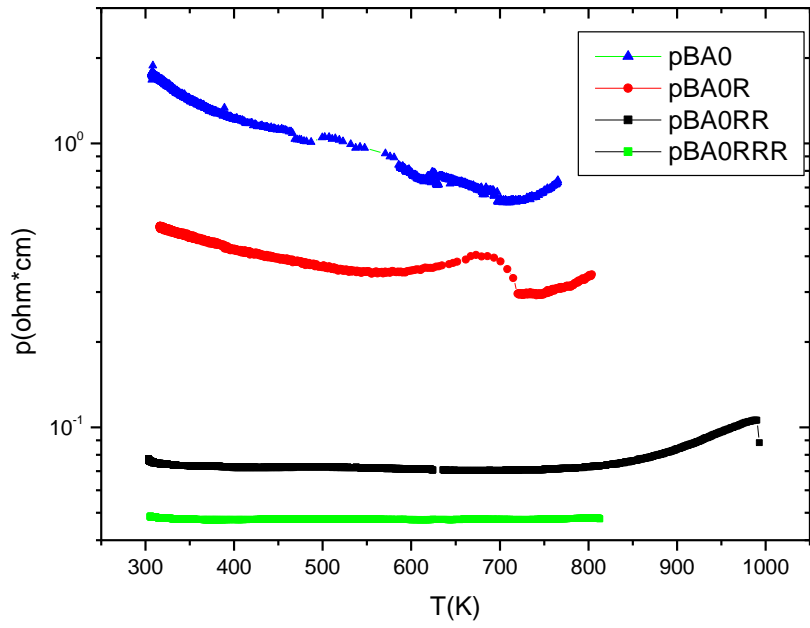


Διάγραμμα 3.6: Ειδική αντίσταση των BA0, BA1 και BA2 πυκνωμένων στους 1200°C, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για μετρήσεις στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών.

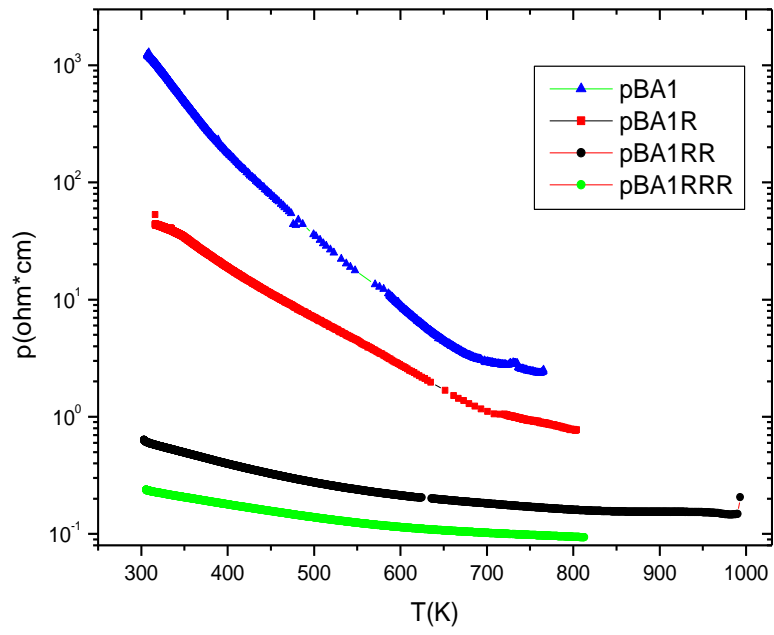
Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα η ειδική αντίσταση μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας για τα δείγματα των ενώσεων BA1 και BA2. Αντιθέτως, η ειδική αντίσταση του δείγματος της ένωσης BA0 δείχνει να μην έχει σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες 800K και άνω φαίνεται να αυξάνεται με αύξηση της T. Το αποτέλεσμα αυτό όμως δεν είναι αρκετά αξιόπιστο. Τα παραπάνω μας βοηθούν να συμπεράνουμε ότι τα δείγματα των BA1 και BA2 αποτελούν ημιαγωγούς, και δεν είναι μεταλλικές ή μονωτές.

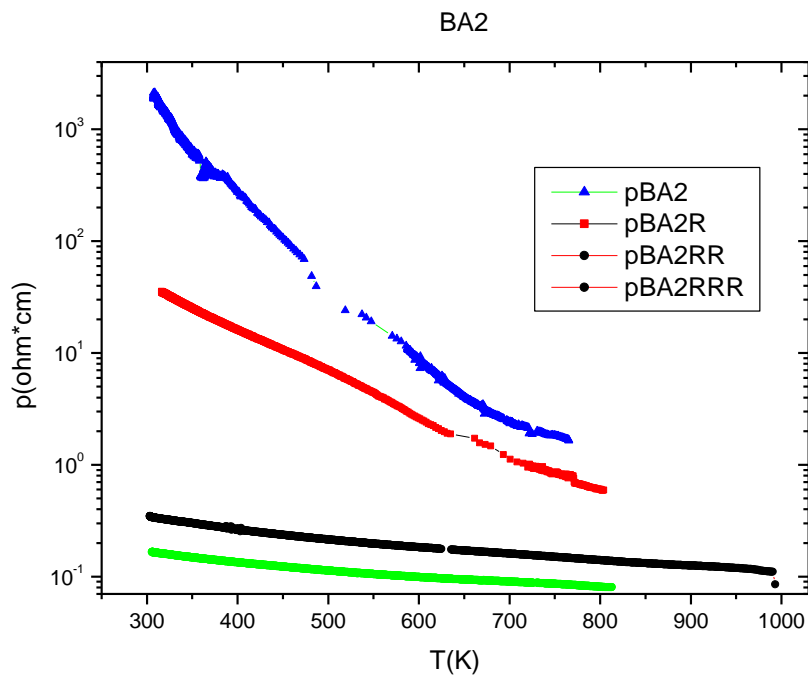
Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να παρουσιαστούν συγκριτικά διαγράμματα $\rho=f(T)$ για τις διαδοχικές επαναθερμάνσεις, για κάθε ένα από τα δείγματα ξεχωριστά (Διάγραμμα 3.7). Αυτό κρίνεται σκόπιμο διότι παρατηρήθηκε πτώση του συνόλου των τιμών της ειδικής αντίστασης μετά από κάθε επανάληψη των μετρήσεων. Κάτι τέτοιο φαίνεται να οφείλεται στην επαναθέρμανση των δειγμάτων για την εκ νέου μέτρησή τους, και δεν μπορεί να εξηγηθεί βάσει κάποιου γνωστού φαινομένου.

BA0



BA1





Διάγραμμα 3.7: Συγκριτικά διαγράμματα των τεσσάρων μετρήσεων για τα BA0, BA1 και BA2 πυκνωμένα στους 1200°C, για κάθε ένα από τα δείγματα ξεχωριστά.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να βρεθεί ένα μοντέλο που να συνδέει την ειδική αντίσταση με τη θερμοκρασία. Κατόπιν ανάλυσης των δεδομένων καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο που προσαρμόζεται καλύτερα στα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι το Variable Range Hopping με μία αλλαγή στον εκθέτη της σχέσης $\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}}$, η οποία μετασχηματίζεται στην

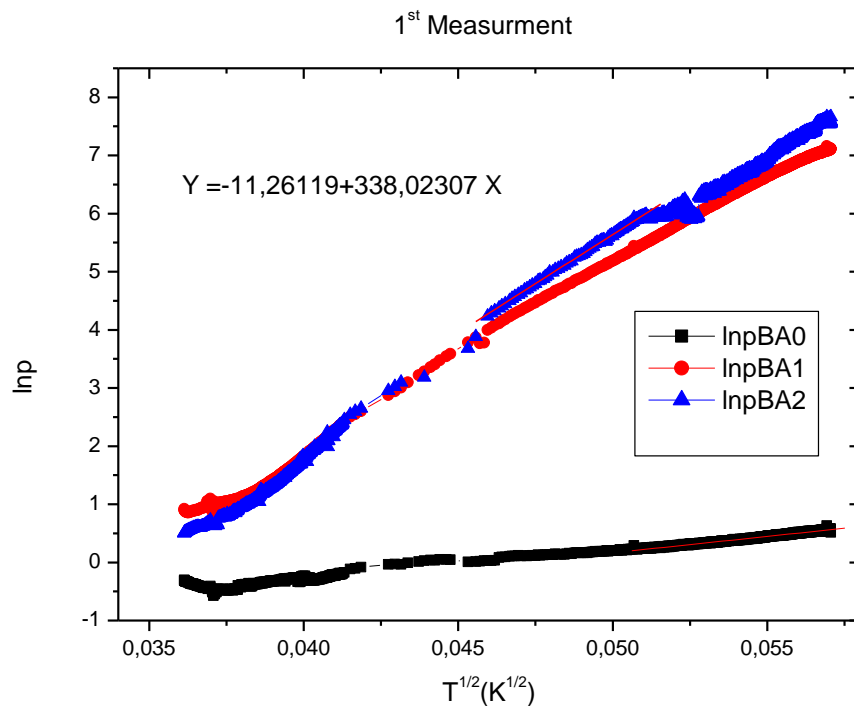
$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}}.$$

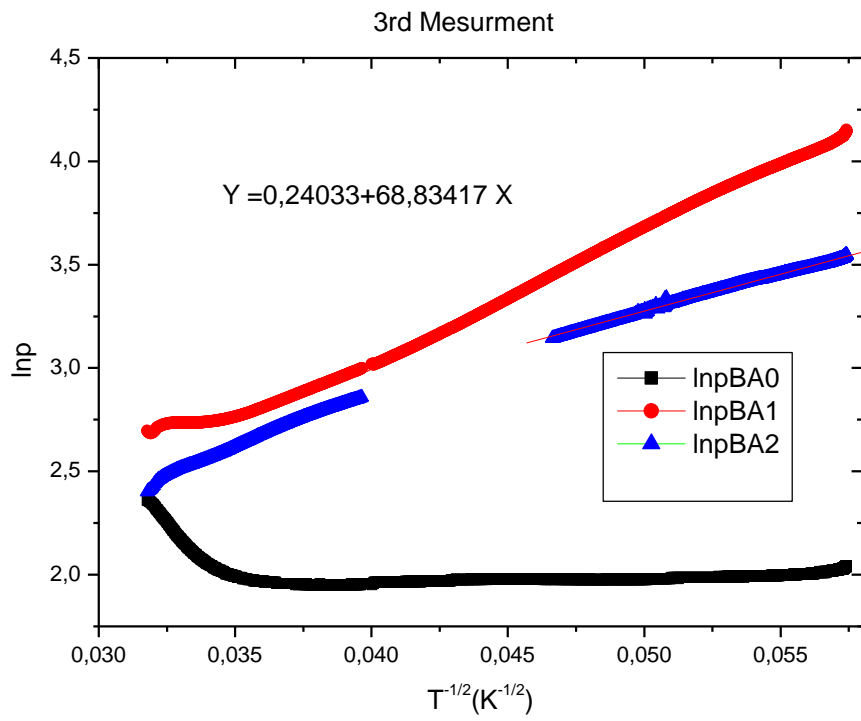
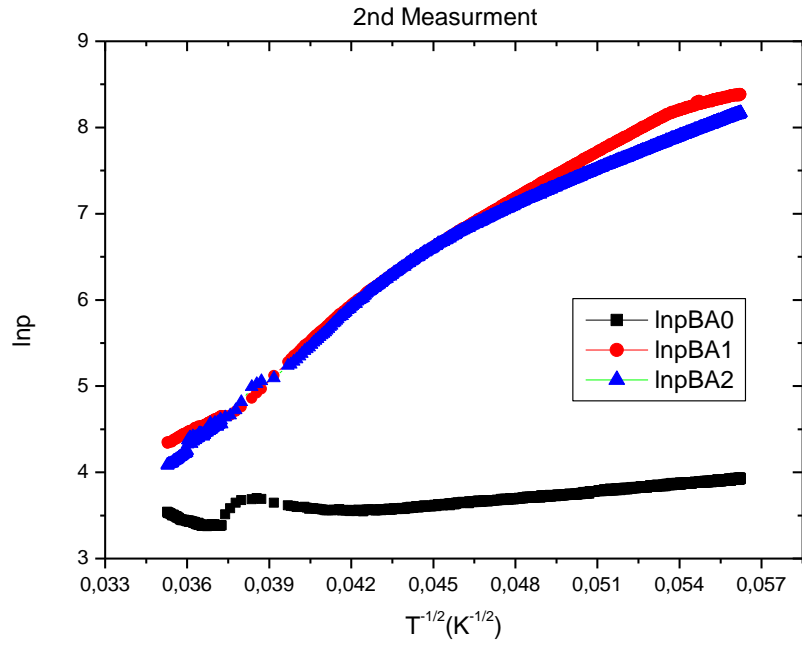
Για να οδηγηθούμε στη σχέση αυτή χρειάστηκε να πραγματοποιήσουμε γραμμική προσαρμογή σε διαγράμματα της μορφής $\ln \rho = f\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right)$ (Διάγραμμα 3.8).

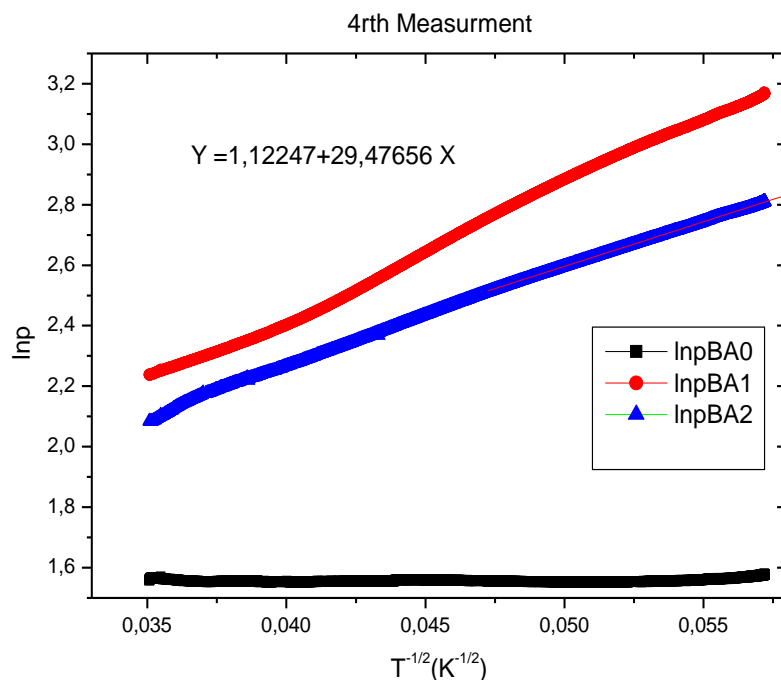
Για να ελεγχθεί η καλή γραμμική προσαρμογή ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Αρχικά κατασκευάστηκαν τα επιθυμητά διαγράμματα. Στη συνέχεια με κατάλληλο εργαλείο του Origin 6.0 δοκιμάστηκε η προσαρμογή ενός ευθυγράμμου τμήματος που κατασκευάζουμε χειροκίνητα, στις διάφορες καμπύλες. Επιλέχθηκαν τα διαγράμματα στα οποία το ευθύγραμμο αυτό τμήμα είχε την καλύτερη προσαρμογή στο μέγιστο δυνατό αριθμό σημείων. Στη συνέχεια, οριοθετώντας τους markers στις περιοχές της

κάθε καμπύλης στις οποίες υπήρχε γραμμικότητα, εφαρμόστηκε polynomial fit 1^{ου} βαθμού και προέκυψαν οι επιμέρους εξισώσεις.

Για την ολοκλήρωση της ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων, υπολογίζεται το T_0 , που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης, για τις τρεις ενώσεις. Αυτό πραγματοποιείται κατασκευάζοντας τα γραφήματα $\ln\rho = f\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right)$ και κατόπιν γραμμικής προσαρμογής προκύπτει η εξίσωση $y = \ln\rho = \ln\rho_0 + \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}$. Η κλίση της παραγόμενης ευθείας είναι ίση με $T_0^{1/2}$, επομένως μέσω αυτής μπορούμε να υπολογίσουμε τον όρο T_0 , υψώνοντας την τιμή της κλίσης στο τετράγωνο. Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι επιμέρους γραφικές παραστάσεις καθώς και ένας συγκεντρωτικός πίνακας των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την επεξεργασία των μετρήσεων (Πίνακας 3.1). Από τα αποτελέσματα παραλείπονται οι κλίσεις των γραφικών παραστάσεων που δεν παρουσίασαν γραμμικότητα (μέτρηση 2^η και 3^η στο δείγμα BA0)







Διάγραμμα 3.8: Διαγράμματα $\ln p = f\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right)$ για μετρήσεις στις υψηλές θερμοκρασίες, δειγμάτων πυκνωμένων στους $1200^{\circ}C$.

Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για μετρήσεις στις υψηλές θερμοκρασίες, δειγμάτων πυκνωμένων στους $1200^{\circ}C$.

ΚΩΔΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΛΙΣΗ $\ln p = f\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right)$	$T_0(K)$	$E_a(eV)$	ΜΕΤΡΗΣΗ
BA0	56.41	3182.09	0.27	1 ⁿ
	27.73	768.95	0.07	2 ⁿ
	-	4737.57	0.41	3 ⁿ
	-	2508.01	0.22	4 ⁿ
BA1	287.25	82512.56	7.11	1 ⁿ
	182.42	33277.06	2.87	2 ⁿ
	68.83	4737.57	0.41	3 ⁿ
	50.08	2508.01	0.22	4 ⁿ
BA2	338.02	114257.52	9.85	1 ⁿ
	128.67	16555.97	1.43	2 ⁿ
	35.70	1274.49	0.11	3 ⁿ
	29.47	868.48	0.07	4 ⁿ

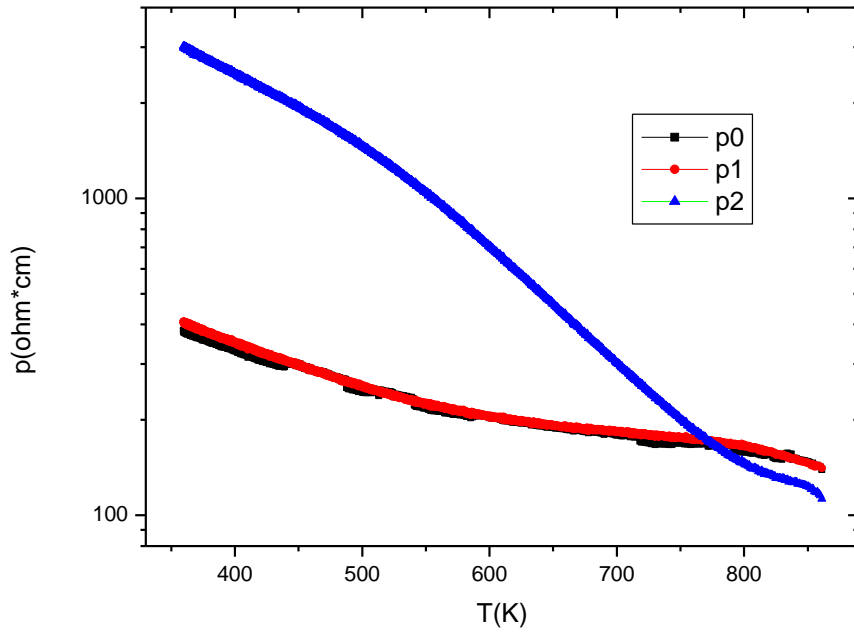
3.2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ 1400°C

Η διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως για δείγματα που πυκνώθηκαν στους 1200°C, είναι αυτή που χρησιμοποιείται και για την επεξεργασία των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα πυκνωμένα σε υψηλότερη θερμοκρασία. Και για τα δείγματα αυτά βρέθηκε ότι η καταλληλότερη εξίσωση που περιγράφει την εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία είναι η $\rho(T) = \rho_0 e^{(\frac{T_0}{T})^{1/2}}$. Στα Διαγράμματα 3.9 και 3.11 φαίνονται τα οι γραφικές παραστάσεις $\ln\rho = f(T)$ και $\ln\rho = f(\frac{1}{T^{1/2}})$ αντιστοίχως.

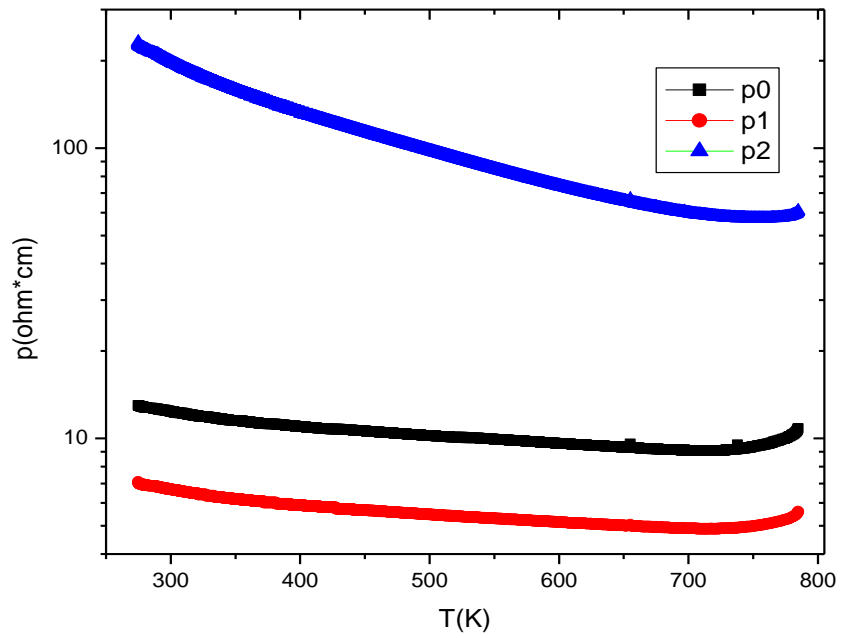
Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονισθεί ότι η 2^η και 3^η μέτρηση της ειδικής αντίστασης για δείγματα πυκνωμένα στους 1400 °C πραγματοποιήθηκε ένα χρόνο αργότερα από την 1^η. Γίνεται αντιληπτή η σημαντική ελάττωση του συνόλου τιμών της ειδικής αντίστασης μετά την πάροδο του ενός έτους (Διάγραμμα 3.10). Επίσης η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία για το δείγμα BA1 φαίνεται να είναι ιδιαίτερα ασθενέστερη κατά τη 2^η και 3^η μέτρηση.

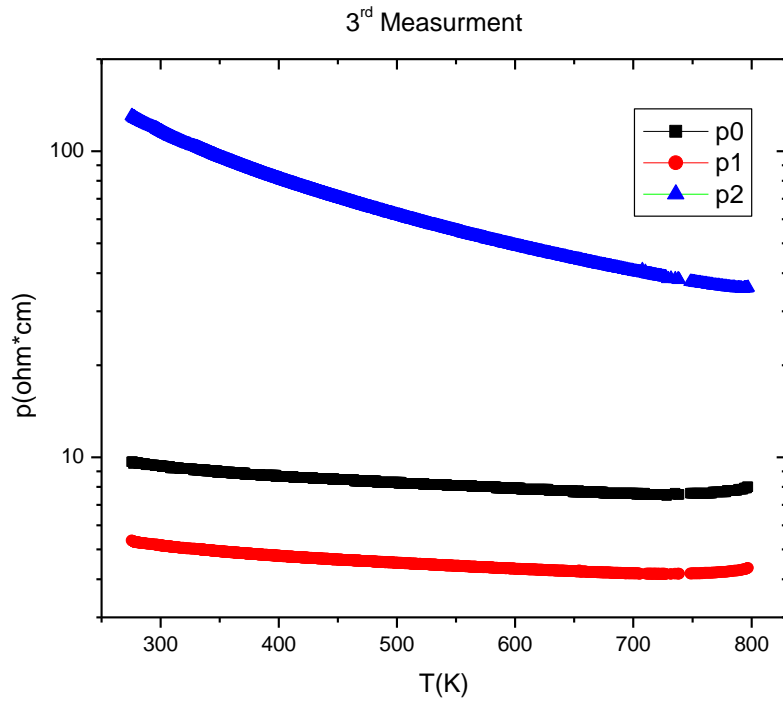
Ο υπολογισμός της T_0 πραγματοποιείται με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε προηγουμένως. Για το δείγμα BA2 κατά την 1^η μέτρηση, όπως φαίνεται δεν μπορεί να είναι ακριβής, καθώς το γράφημα $\ln\rho = f(\frac{1}{T^{1/2}})$ για το δείγμα αυτό, παρουσιάζει σημαντική καμπυλότητα. Για το λόγο αυτό διαπιστώθηκαν 2 διαφορετικές κλίσεις από τις οποίες εξήχθησαν δύο T_0 . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι η ειδική αντίσταση του δείγματος BA2 δεν φαίνεται να περιγράφεται ικανοποιητικά από κανένα από τα προαναφερθέντα μοντέλα. Παρά το γεγονός αυτό, υπολογίζεται η T_0 σε μία γραμμική περιοχή του γραφήματος $\ln\rho = f(\frac{1}{T^{1/2}})$ για το δείγμα αυτό.

1st Measurement

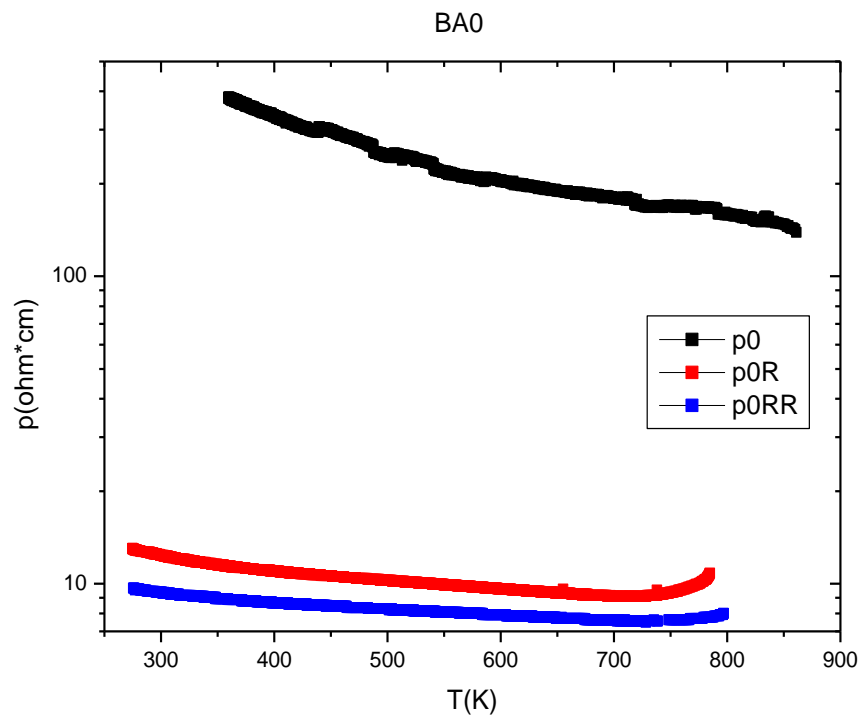


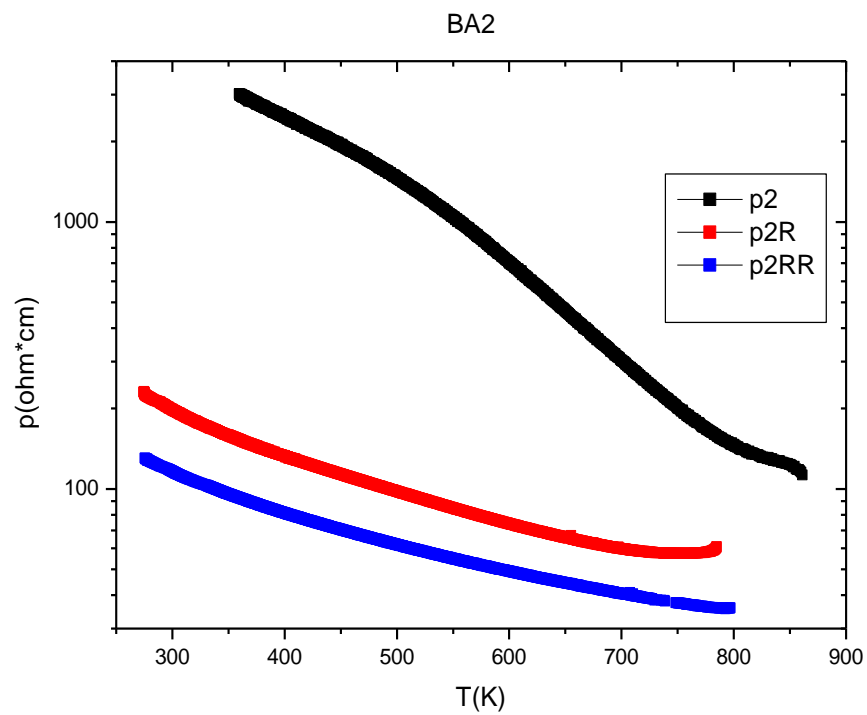
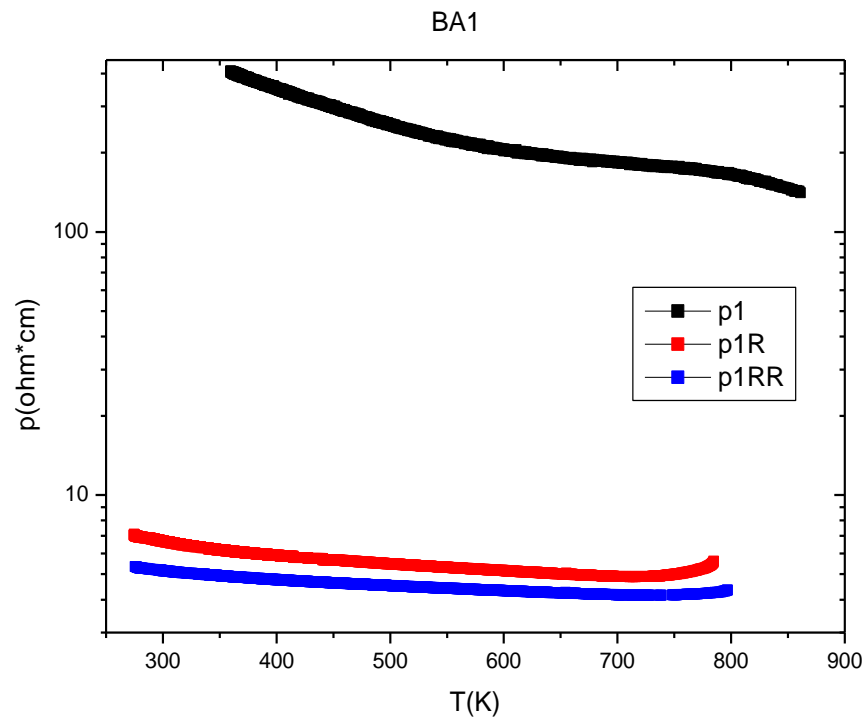
2nd Measurement





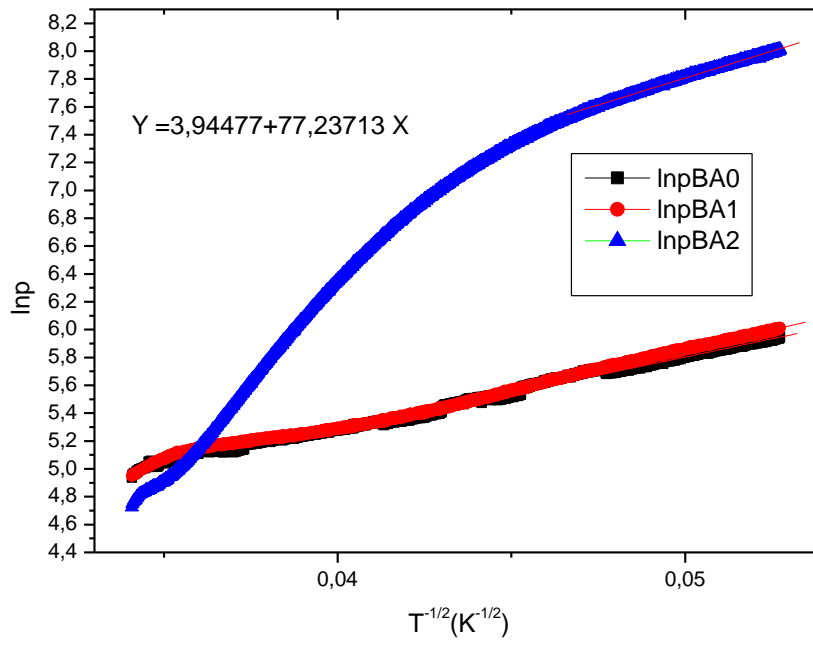
Διάγραμμα 3.9: Ειδική αντίσταση των BA0, BA1 και BA2 πυκνωμένων στους 1400°C, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για μετρήσεις στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών.



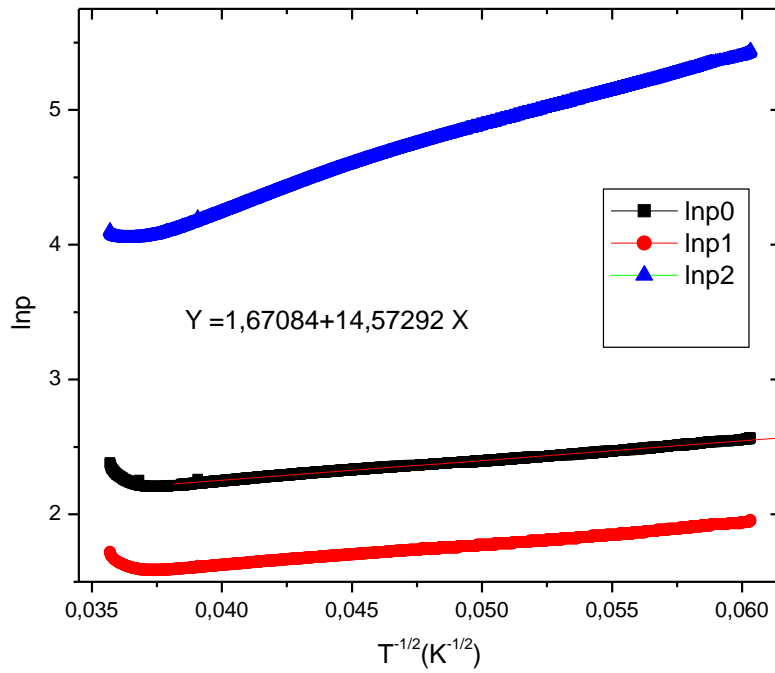


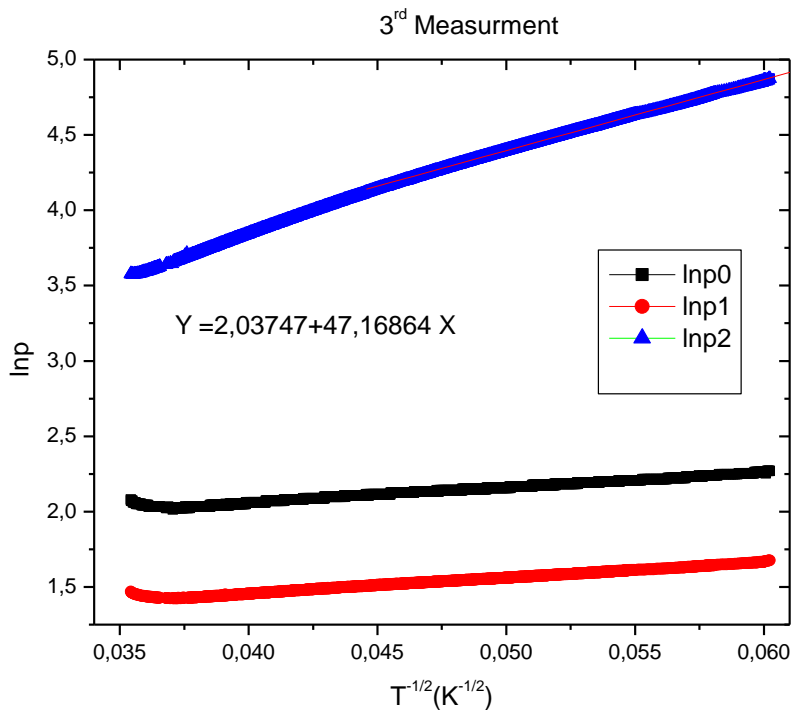
Διάγραμμα 3.10: Συγκριτικά διαγράμματα των τεσσάρων μετρήσεων για τα BA0, BA1 και BA2 πυκνωμένα στους 1400°C, για κάθε ένα από τα δείγματα ξεχωριστά.

1st Measurement



2nd Measurement





Διάγραμμα 3.11: Διαγράμματα $\ln p = f\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right)$ για μετρήσεις στις υψηλές θερμοκρασίες, δειγμάτων πυκνωμένων στους 1400°C.

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα για τη μέτρηση στις υψηλές θερμοκρασίες, δειγμάτων πυκνωμένων στους 1400°C.

ΚΩΔΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΛΙΣΗ $\ln p = f\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right)$	$T_0(K)$	Εα(eV)	ΜΕΤΡΗΣΗ
BA0	52.38	2743.66	0.24	1 ⁿ
	14.57	212.28	0.02	2 ⁿ
	9.75	95.06	0.01	3 ⁿ
BA1	56.69	3213.76	0.28	1 ⁿ
	15.59	243.05	0.02	2 ⁿ
	10.24	104.86	0.01	3 ⁿ
BA2	284.40 και 77.93	81453.16 και 6073.08	7.02 και 0.52	1 ⁿ
	52.06	2710.24	0.23	2 ⁿ
	47.16	2224.07	0.19	3 ⁿ

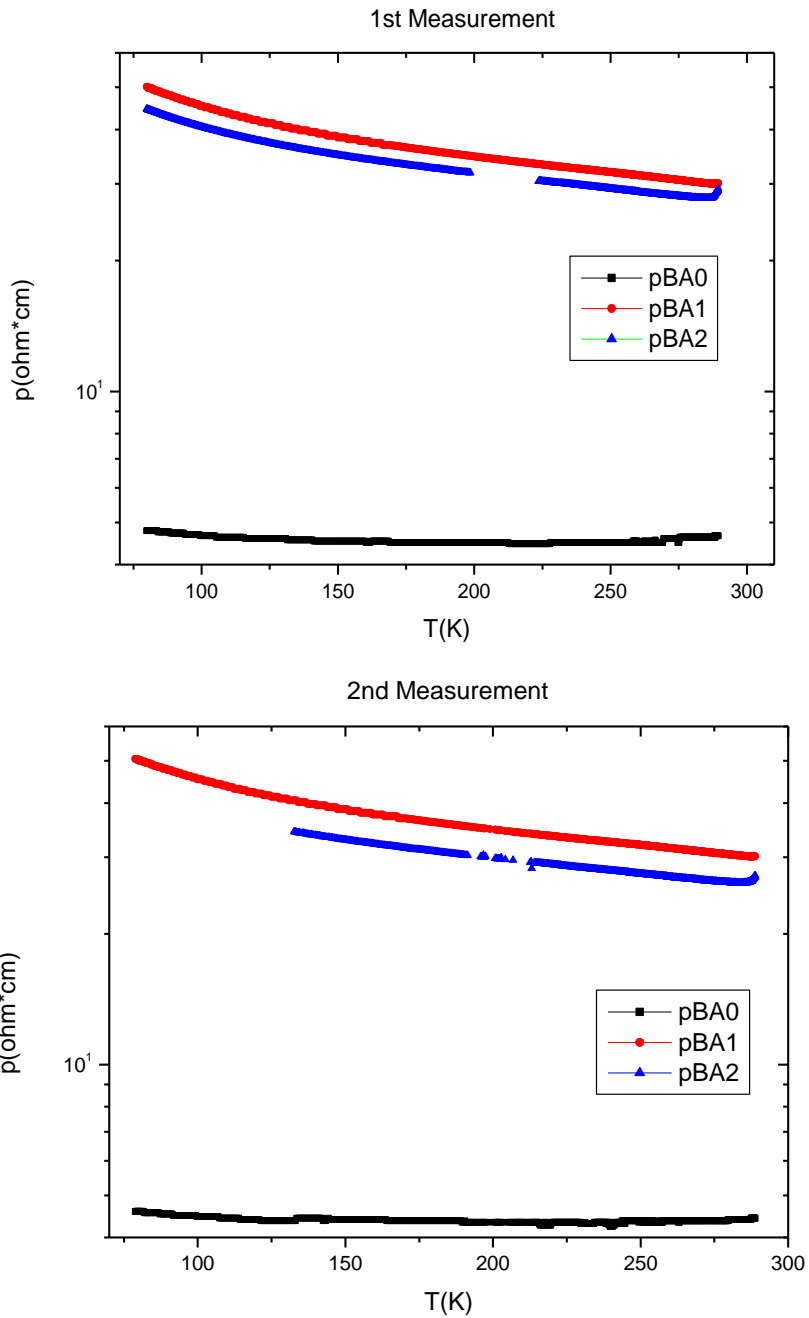
3.3 Η ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε έως τώρα, εξήχθησαν ορισμένα αποτελέσματα και συμπεράσματα που αφορούν τη συμπεριφορά της ειδικής αντίστασης στις υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή μεγαλύτερες των 300K. Στην ενότητα αυτή θα εργαστούμε σε μετρήσεις που αφορούν τη συμπεριφορά της ειδικής αντίστασης στις χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή για θερμοκρασίες μεταξύ των 80K έως 300K, κάτι που επιτεύχθηκε μέσω ψύξης σε υγρό άζωτο. Να σημειωθεί ότι όπως και στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών, έτσι και σε αυτή των χαμηλών θερμοκρασιών, πραγματοποιήθηκαν περισσότερες από μία μετρήσεις ώστε να ληφθούν αξιόπιστα αποτελέσματα.

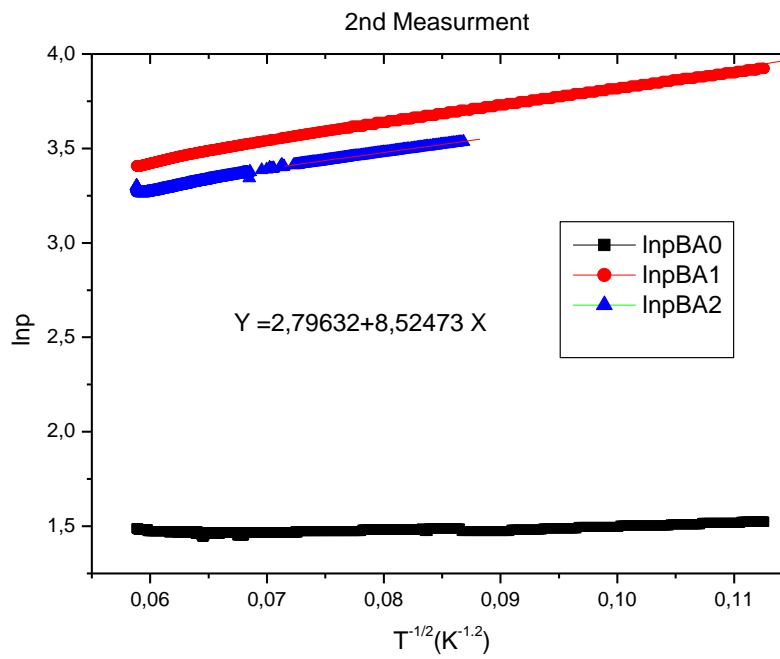
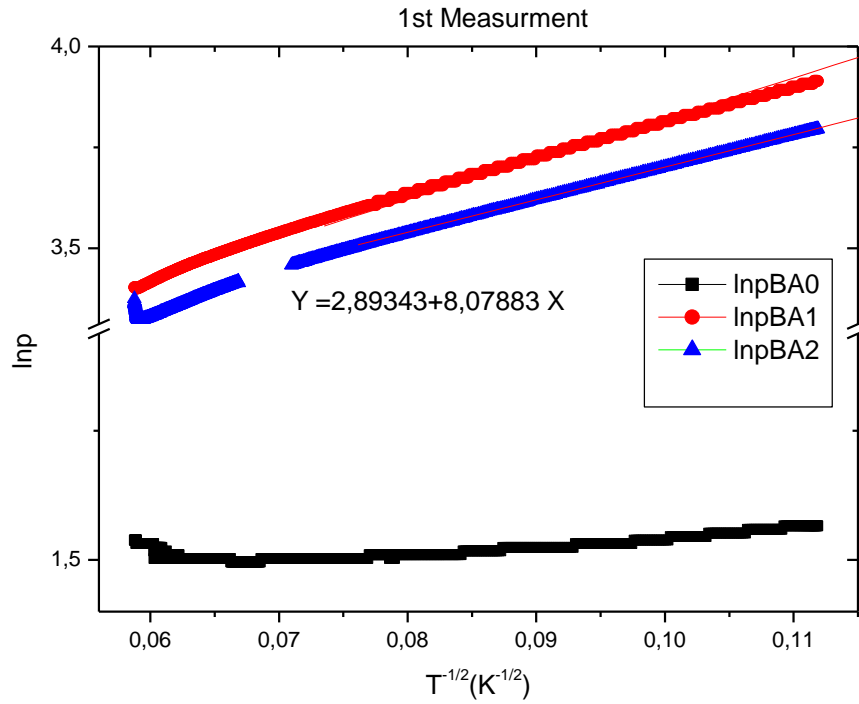
3.3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ 1200°C

Για τη μέτρηση αυτή χρειάστηκε μία επιπλέον επανάληψη της μέτρησης μέχρι να προκύψουν τελικά ικανοποιητικά διαγράμματα (Διάγραμμα 3.12). Στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών γίνεται επίσης αντιληπτό ότι τα δείγματα BA1 και BA2 συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί, κάτι που δεν φαίνεται να ισχύει για το BA0. Δεν κρίθηκε αναγκαίο να κατασκευαστεί συγκριτικό διάγραμμα για τις δύο μετρήσεις, διότι οι τιμές της ειδικής αντίστασης δεν παρουσίασαν αξιόλογη μεταβολή μετά από κάθε ψύξη, αντίθετα με τις τιμές για κάθε επιπλέον θέρμανση.

Στη συνέχεια επαληθεύτηκε, με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω, ότι η εξίσωση $\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}}$ περιγράφει καλύτερα τη συμπεριφορά της ειδικής αντίστασης. Τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν φαίνονται στο Διάγραμμα 3.13. Από την κλίση των διαγραμμάτων αυτών υπολογίζεται το T_0 όπως προηγουμένως. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 3.3.



Διάγραμμα 3.12: Ειδική αντίσταση των BA0, BA1 και BA2 πυκνωμένων στους 1200°C, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για μετρήσεις στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.



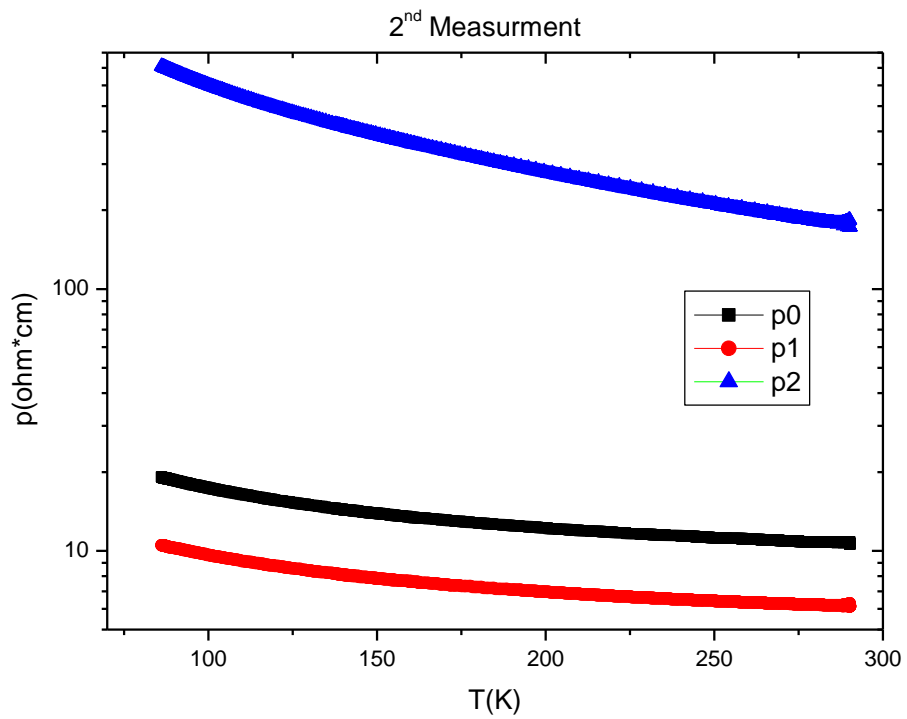
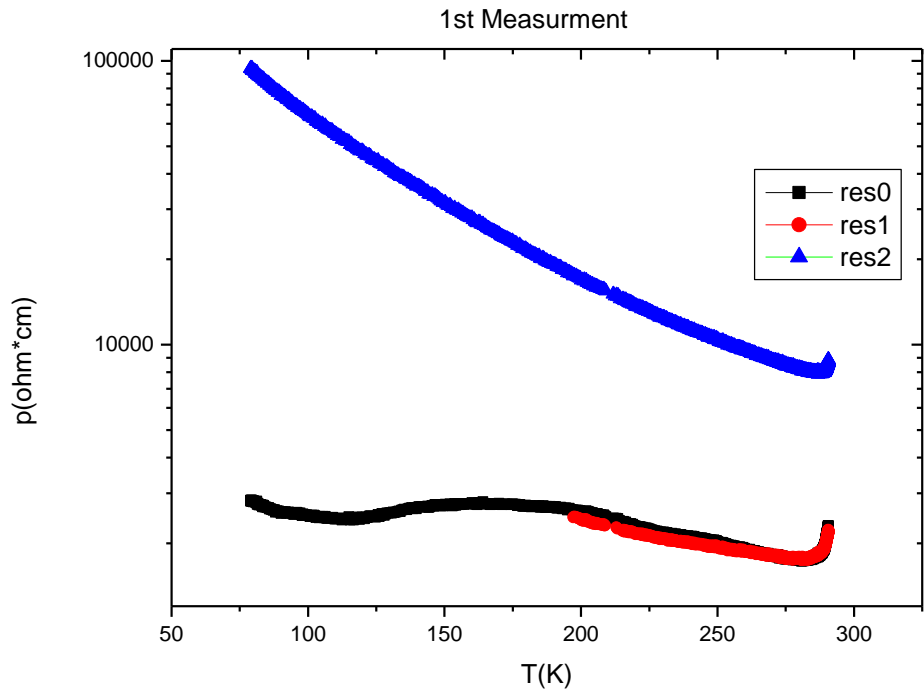
Διάγραμμα 3.13: Διαγράμματα $\ln p = f\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right)$ για μετρήσεις στις χαμηλές θερμοκρασίες, δειγμάτων πυκνωμένων στους $1200^{\circ}C$.

Πίνακας 3.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για μετρήσεις στις χαμηλές θερμοκρασίες, δειγμάτων πυκνωμένων στους 1200°C.

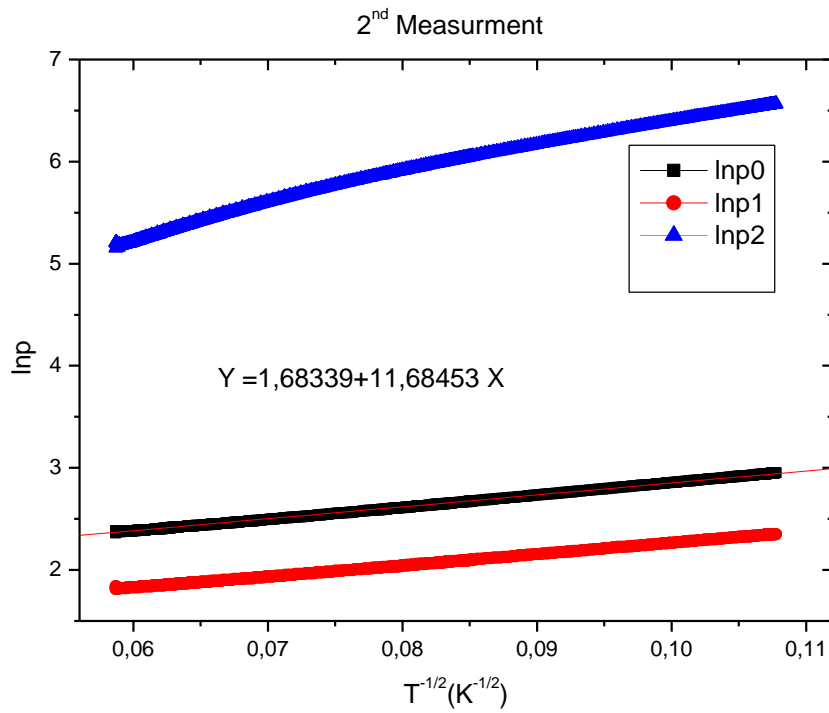
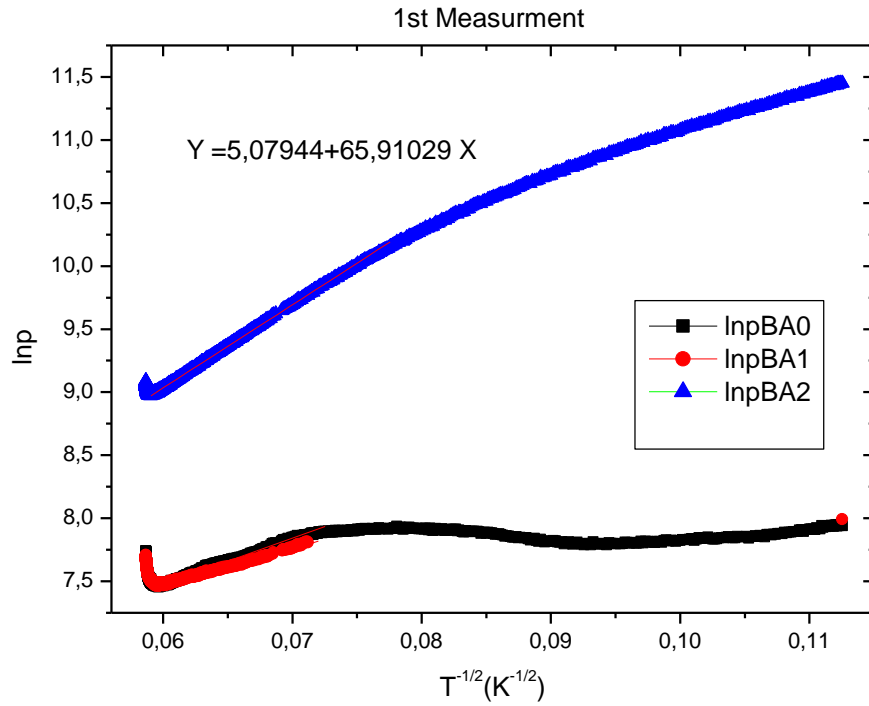
ΚΩΔΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΛΙΣΗ $\ln\rho = f(\frac{1}{T^{1/2}})$	$T_0(K)$	Εα(eV)	ΜΕΤΡΗΣΗ
BA0	-	-	-	1 ^η
	-	-	-	2 ^η
BA1	10.05	101	0.01	1 ^η
	9.93	98.60	0.01	2 ^η
BA2	8.07	65.12	0.01	1 ^η
	8.52	75.59	0.01	2 ^η

3.3.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΥΚΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΥΣ 1400°C

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων ολοκληρώνεται στην ενότητα αυτή, με τα δείγματα που πυκνώθηκαν στους 1400°C. Είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι οι δύο μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρονική διαφορά ενός έτους. Παρατηρούμε κι εδώ σημαντική πτώση της ειδικής αντίστασης κατά τη δεύτερη μέτρηση έναντι της πρώτης (Διάγραμμα 3.14). Η τελευταία βρέθηκε ότι μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με την εξίσωση $\rho(T) = \rho_0 e^{(\frac{T_0}{T})^{1/2}}$. Η γραφική παράσταση $\ln\rho = f(\frac{1}{T^{1/2}})$ παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3.15. Μέσω αυτής υπολογίζεται η σταθερά T_0 . Τα αποτελέσματα που προκύπτουν για όλα τα δείγματα και μετρήσεις καταγράφονται στον Πίνακα 3.4. Τα Διαγράμματα που προέκυψαν για το BA0 δεν παρουσίασαν καμία γραμμικότητα στην 1^η μέτρηση, ενώ για την ειδική αντίσταση του BA1 καταγράφηκαν πολύ λίγες τιμές.



Διάγραμμα 3.14: Ειδική αντίσταση των BA0, BA1 και BA2 πυκνωμένων στους 1400°C, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για μετρήσεις στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.



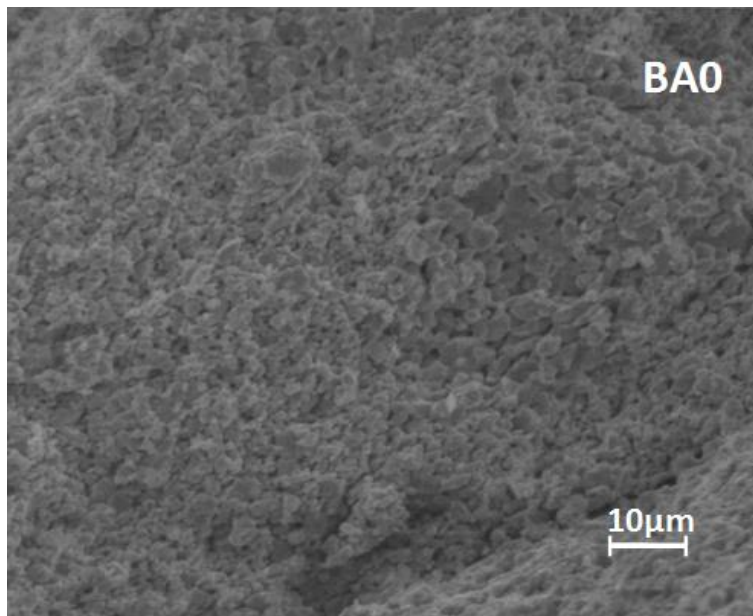
Διάγραμμα 3.15: Διαγράμματα $\ln p = f\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right)$ για μετρήσεις στις χαμηλές θερμοκρασίες, δειγμάτων πυκνωμένων στους $1400^{\circ}C$.

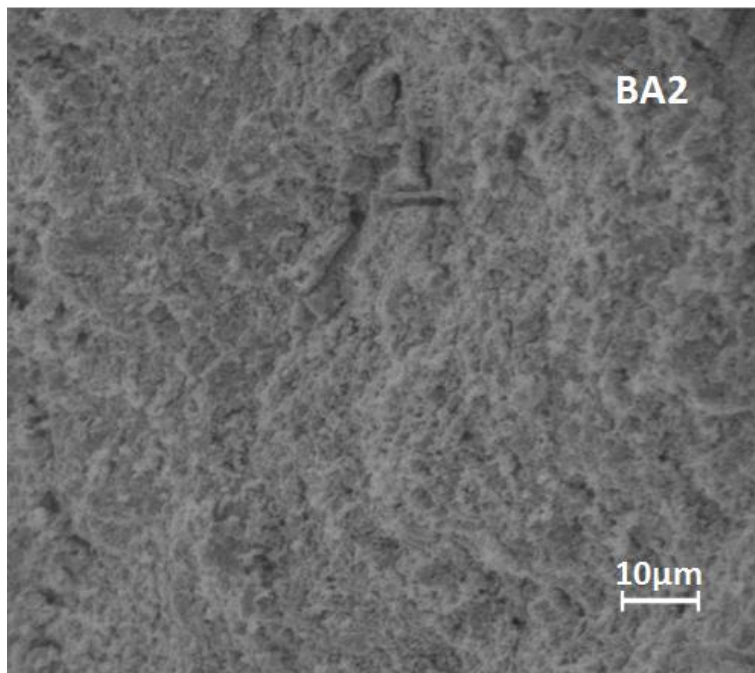
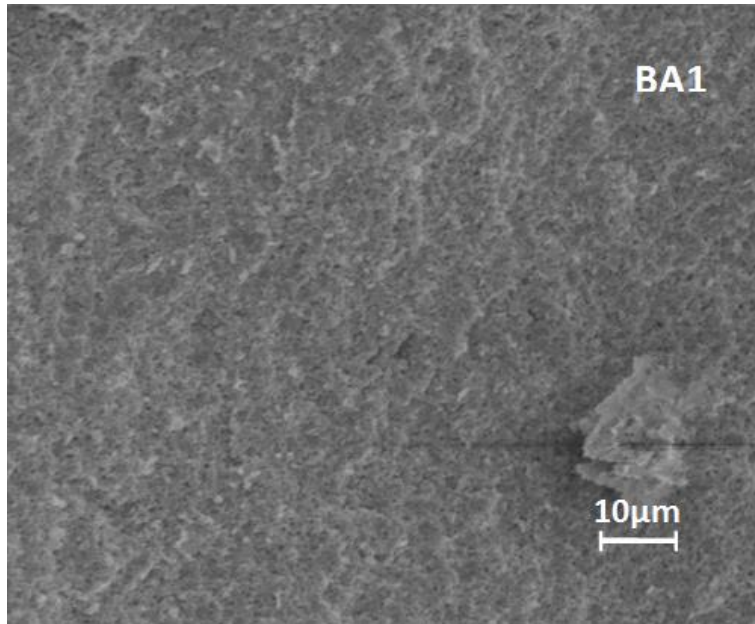
Πίνακας 3.4: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για μετρήσεις στις χαμηλές θερμοκρασίες, δειγμάτων πυκνωμένων στους 1400°C.

ΚΩΔΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΛΙΣΗ $\ln\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$T_0(K)$	$E_a(eV)$	ΜΕΤΡΗΣΗ
BA0	36.43	1327.14	0.11	1 ⁿ
	11.68	136.42	0.01	2 ⁿ
BA1	28.52	813.39	0.07	1 ⁿ
	10.73	115.13	0.01	2 ⁿ
BA2	32.79 και 65.91	1075.18 και 4328.32	0.09 και 0.37	1 ⁿ
	23.26	541.03	0.05	2 ⁿ

3.4 ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Μετά το πέρας των μετρήσεων επιφάνειες θραύσης των δειγμάτων BA0, BA1 και BA2 επιχρυσώθηκαν μέσω DC ιονοβολής και εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι φωτογραφίες της μικροδομής τους παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή και συνοδεύονται από διάφορες παρατηρήσεις. Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται φωτογραφίες μικρής μεγέθυνσης για τα δείγματα BA0, BA1 και BA2 πυκνωμένα στους 1200°C. Παρατηρείται ότι το δείγμα BA1 εμφανίζει πολύ λιγότερες ανωμαλίες από τα δείγματα BA0 και BA2. Επιπλέον, το BA0 παρουσιάζει εντονότερο πορώδες από το BA2.

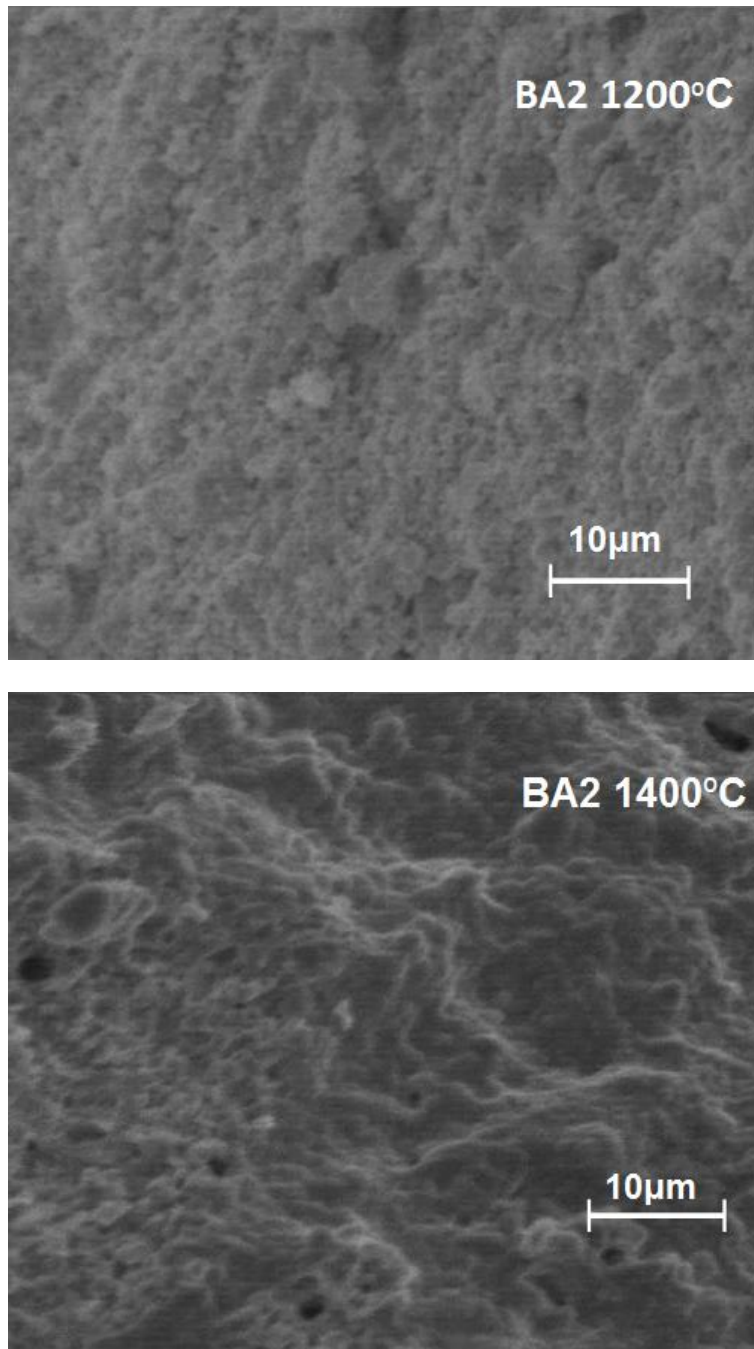




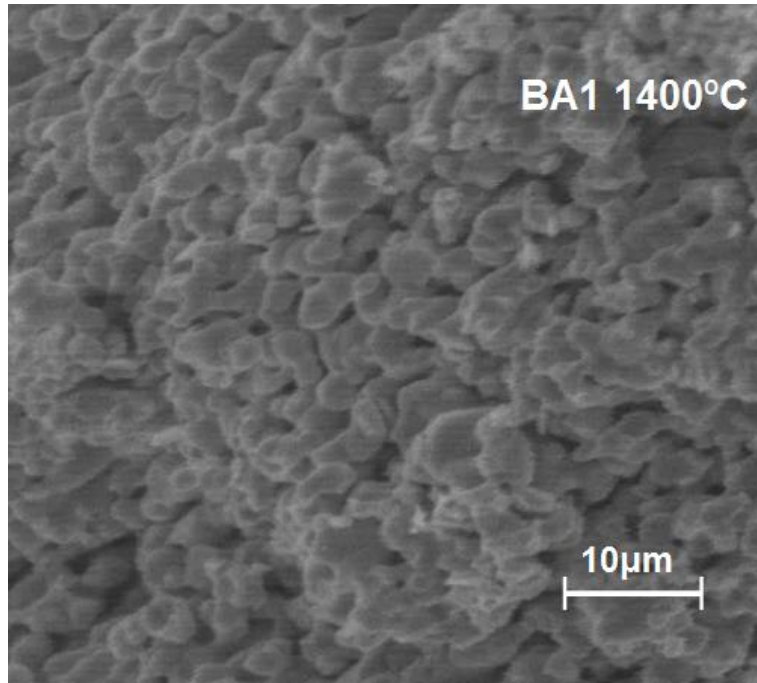
Εικόνα 3.1: Φωτογραφίες των δειγμάτων BA0, BA1 και BA2 πυκνωμένων στους 1200°C. Μεγέθυνση × 1000 .

Είναι χρήσιμο να γίνει μία σύγκριση της μικροδομής δειγμάτων πυκνωμένων σε διαφορετική θερμοκρασία. Η σύγκριση αυτή γίνεται στην Εικόνα 3.2. Στην εικόνα αυτή παρουσιάζονται φωτογραφίες που πάρθηκαν για το δείγμα BA2 πυκνωμένο στους 1200°C και 1400°C. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν ορισμένοι πόροι που

φαίνονται στη φωτογραφία του δείγματος πυκνωμένου στους 1400°C. Οι πόροι αυτοί δεν γίνονται αντιληπτοί στο δείγμα πυκνωμένο στους 1200°C αλλά ούτε και στο δείγμα BA1 σε όμοιες συνθήκες πύκνωσης και ίδια μεγέθυνση (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.2: Φωτογραφίες δειγμάτων BA2 πυκνωμένων στους 1200°C και 1400°C. Μεγέθυνση × 2000.



Εικόνα 3.3: Φωτογραφία του δείγματος BA1 πυκνωμένου στους 1400°C. Μεγέθυνση × 2000.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο:

ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση ενώσεων με χημικό τύπο $Sr_2Pd_{1-x}Fe_xO_3$, όπου $x=0.05$ και $x=0.10$ με τη μέθοδο της αντίδρασης στη στερεά κατάσταση. Για της μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης, χρησιμοποιήθηκαν και δείγματα της ένωσης Sr_2PdO_3 που είχε ήδη συντεθεί στα πλαίσια άλλης εργασίας. Με τη βοήθεια περιθλασιμετρίας ακτινών Χ διαπιστώθηκε η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων με διαφορετικές συνθήκες και διαφορετική σύσταση. Ορισμένα από τα δείγματα πυκνώθηκαν στους 1200°C και 1400°C σε συνθήκες αέρα. Ακολούθησαν μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης σε θερμοκρασίες $T<300\text{K}$ και $T>300\text{K}$. Για τη διερεύνηση της μικροδομής των δειγμάτων έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ο σχηματισμός της ένωσης από τα αρχικά συστατικά φαίνεται να ολοκληρώνεται σε $T\approx 1000^\circ\text{C}$. Στα τελικά περιθλασιγράμματα διακρίνονται μικρές κορυφές του παλλαδίου σε όλα τα δείγματα. Επομένως κατά τη σύνθεση το παλλάδιο δεν έχει αντιδράσει πλήρως για το σχηματισμό του ζητούμενης ένωσης. Οι διαφορετικές συνθήκες πύκνωσης των δειγμάτων δεν φαίνεται να επηρεάζουν τη ευστάθεια του κρυσταλλικού πλέγματός τους.

Μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν σε αέρα για θερμοκρασίες $300\text{K}<T<1000\text{K}$ (περιοχή υψηλών θερμοκρασιών), από τις οποίες διαπιστώθηκε η ημιαγώγιμη συμπεριφορά των τριών δειγμάτων. Οι τιμές της ειδικής αντίστασης για δείγματα που περιέχουν σίδηρο είναι συστηματικά υψηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν για το δείγμα ΒΑ0. Αντιθέτως, οι διαφορετικές συνθήκες πύκνωσης δεν φαίνεται να επηρεάζουν την ειδική αντίσταση των δειγμάτων. Σύμφωνα με την ανάλυση των μετρήσεων, ο μηχανισμός που περιγράφει την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, είναι ο Variable Range Hopping, για $n=1$ και για τα τρία δείγματα.

Αξιοσημείωτη μείωση της ειδικής αντίστασης παρατηρήθηκε μετά από διαδοχικές μετρήσεις, δηλαδή διαδοχικές θερμάνσεις των δειγμάτων σε αέρα. Φαίνεται ότι η επανειλημμένη θέρμανση προκαλεί βαθμιαία μείωση της ειδικής αντίστασης των δειγμάτων, όμως κάτι τέτοιο δεν μπορεί να εξηγηθεί βάσει κάποιου γνωστού φυσικού φαινομένου.

Η ειδική αντίσταση των δειγμάτων μετρήθηκε και σε θερμοκρασίες $80\text{K} < T < 300\text{K}$ (περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών), από την οποία διαπιστώθηκε για ακόμη μία φορά η ημιαγώγιμη συμπεριφορά των δειγμάτων BA1 και BA2, κάτι που δεν συνέβη για το δείγμα BA0. Για δείγματα πυκνωμένα στους 1200°C η ειδική αντίσταση των δειγμάτων BA1 και BA2 είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του BA0. Αντιθέτως οι τιμές της ειδικής αντίστασης για τα BA0 και BA1, πυκνωμένων στους 1400°C δεν διαφέρουν σημαντικά. Το μοντέλο Variable Range Hopping για $n=1$, περιγράφει την εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από την θερμοκρασία στα ημιαγώγιμα δείγματα, και για θερμοκρασίες από 80K έως 300K.

Με βάση τη διερεύνηση της μικροδομής των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διαπιστώθηκε ότι οι κρυσταλλίτες των δειγμάτων είναι περισσότερο διακριτοί όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πύκνωσης. Επομένως τα δείγματα των ενώσεων $\text{Sr}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ πυκνώνονται καλύτερα εάν αυξηθεί η θερμοκρασία πύκνωσης. Επίσης υψηλότερη πύκνωση φαίνεται να επιτυγχάνεται για τα δείγματα BA1 και BA2 τα οποία περιέχουν σίδηρο, δηλαδή η παρουσία του Fe φαίνεται να ευνοεί την πύκνωση .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Φυσική ημιαγωγών , Γ.Π Τριμπέρης, Εκδόσεις Liberal Books (2013)
2. Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Π.Α. Βαρώτσος, Κ.Δ. Αλεξόπουλος, Εκδόσεις Σαββάλας (1995)
3. H.D. Von Wasel-Nielsen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 209 (1970)
4. MULLER, O. & ROY, R. Synthesis and Crystal Chemistry of Some New Complex Palladium Oxides, Advances in Chemistry. 98, chap. 4, 28–38 1971.
5. Y. Nagata, T. Taniguchi, G. Tanaka, M. Satho, H. Samata, Magnetic properties of $Sr_2Pd_{1-x}M_xO_3$ (M=Co, Cu), J. Alloys and Compounds 346, 50 (2002)
6. T. Baikie et al., Progress in Solid State Chemistry. 15, 265-279, (2007)
7. X-Ray Diffraction-A practical approach, C.Suryanarayana- M.G.Norton, Plenum Press
8. Φυσική Στερεάς Κατάστασης, I. Harald-L. Hans, Εκδόσεις Ζήτη(2012)
9. carleton.edu
10. wikipedia.org
11. structmed.cimr.cam.ac.uk
12. Low Temperature Synthesis of Sr_2FeO_3 with Square Planar Coordination, Cedric Tassel, Liis Seinberg, Naoaki Hayashi, Hiroshi Kageyama, The Ceramic Society of Japan (2011)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών, κατά τη χρονική περίοδο 2016-2017, υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Εμμανουήλ Συσκάκη. Ένα μεγάλο ευχαριστώ για την καθοδήγηση και βοήθειά του κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και της συγγραφής της εργασίας, καθώς και για όσα με δίδαξε τα δύο τελευταία χρόνια. Η θέλησή του και το ακούραστο πνεύμα του με βοήθησαν να εισαχθώ κι εγώ στον όμορφο κόσμο της έρευνας.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Γεωργαλά που με βοήθησε όποτε χρειάστηκε, καθώς και όλα τα παιδιά που συνυπήρξαμε στο εργαστήριο, για τη βοήθειά τους, αλλά και για το όμορφο κλίμα που δημιουργήσαμε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς και τον αδερφό μου που βρίσκονται πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα.