

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000305380





**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ, ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Fe-Ni ΚΑΙ
Fe-Co ΜΕ ΜΟΡΦΗ ΠΥΡΗΝΑ-ΦΛΟΙΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΣΤΑΥΡΟΥΛΑ Δ. ΣΠΥΡΙΔΗ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΛΕΞΙΟΣ ΔΟΥΒΑΛΗΣ
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

**ΜΕΛΗ: ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΣ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ,
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΓΟΥΡΝΗΣ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ,
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2011



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η μελέτη των αποτελεσμάτων των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, έδειξε ότι η συμπεριφορά των δοκιμασμένων δομικών μελών, συμπεριλαμβανομένης της παραμόρφωσης, ήταν διαφορετική από την προβλεπόμενη.

Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στην ανισομετρία των δοκιμασμένων μελών, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη ελαστικών ανισομερειών, οι οποίες προκύπτουν κατά τη διαδικασία της κατασκευής των δομικών μελών.

26. Από τα αποτελέσματα των δοκιμών, προκύπτει ότι:

Παράλληλα με την ανάλυση των αποτελεσμάτων των δοκιμών, πρέπει να σημειωθεί ότι:

ΚΑΘΩΣ ΟΙ ΣΥΜΠΕΡΙΣΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΜΕΛΩΝ ΕΙΝΑΙ ΔΙΑΦΕΡΟΝΤΕΣ, ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ

ΛΗΦΘΕΙΣΤΕ ΥΠΟΨΗ ΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΣΗΜΕΙΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΟΙ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΣΥΜΠΕΡΙΣΤΑΣΕΙΣ.

Στην οικογένεια μου και στη μνήμη του Στέλιου

Το παρόν έργο αποτελεί μια προσπάθεια να παρουσιαστεί η μελέτη των δομικών μελών, η οποία

πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των δοκιμών, και να δοθεί μια εικόνα της συμπεριφοράς των

δομικών μελών, η οποία είναι διαφορετική από την προβλεπόμενη.

Το παρόν έργο αποτελεί μια προσπάθεια να παρουσιαστεί η μελέτη των δομικών μελών, η οποία

πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των δοκιμών, και να δοθεί μια εικόνα της συμπεριφοράς των

δομικών μελών, η οποία είναι διαφορετική από την προβλεπόμενη.

Το παρόν έργο αποτελεί μια προσπάθεια να παρουσιαστεί η μελέτη των δομικών μελών, η οποία

πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των δοκιμών, και να δοθεί μια εικόνα της συμπεριφοράς των

δομικών μελών, η οποία είναι διαφορετική από την προβλεπόμενη.

Το παρόν έργο αποτελεί μια προσπάθεια να παρουσιαστεί η μελέτη των δομικών μελών, η οποία

πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των δοκιμών, και να δοθεί μια εικόνα της συμπεριφοράς των

δομικών μελών, η οποία είναι διαφορετική από την προβλεπόμενη.

Το παρόν έργο αποτελεί μια προσπάθεια να παρουσιαστεί η μελέτη των δομικών μελών, η οποία

πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των δοκιμών, και να δοθεί μια εικόνα της συμπεριφοράς των

δομικών μελών, η οποία είναι διαφορετική από την προβλεπόμενη.

Το παρόν έργο αποτελεί μια προσπάθεια να παρουσιαστεί η μελέτη των δομικών μελών, η οποία



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των μορφολογικών, δομικών και μαγνητικών ιδιοτήτων νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co με μορφή πυρήνα-φλοιού, τα οποία παράχθηκαν με μέθοδο συν-καταβύθισης υγρής χημείας, χρησιμοποιώντας ως παράγοντα το βοροϋβρίδιο του νατρίου.

Στα διαγράμματα XRD (Co K_α) των δειγμάτων παρατηρείται μια ευρεία κορυφή στις $2\theta \sim 53^\circ$ και στα δύο δείγματα, που υποδηλώνει την ύπαρξη αρκετά μικρών σωματιδίων και την κρυστάλλωση αυτών στη χωροκεντρωμένη κυβική δομή (bcc). Όμως στη περίπτωση του Fe-Co παρατηρούνται δύο ακόμα κορυφές περίπου στις 40° και $71^\circ 2\theta$, που μαρτυρούν την ύπαρξη φάσης φεριϋδρίτη (ferrihydrite $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Παράλληλα με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων που εξήχθησαν από την τεχνική XRF, οι επί τοις εκατό ατομικές περιεκτικότητες βρίσκονται πολύ κοντά στις ονομαστικά αναμενόμενες (52.6% Fe και 47.4% Ni για το δείγμα Fe-Ni και 46.4% Fe και 53.6% Co για το αντίστοιχο δείγμα Fe-Co).

Όσον αφορά στο μέγεθος και στη μορφή των νανοσωματιδίων των δειγμάτων, σημαντικές πληροφορίες δίνουν οι εικόνες από το TEM. Παρατηρούμε λοιπόν ότι πρόκειται για νανοσωματίδια σε σφαιρικές δομές που παρουσιάζουν μορφή πυρήνα-φλοιού και σχηματίζουν συσσωματώματα με διακλαδώσεις. Ωστόσο διαφαίνεται διασπορά στο μέγεθος των νανοσωματιδίων καθώς επίσης και στο μέγεθος του φλοιού τους. Παρατηρείται επίσης παρουσία φλοιού μεγαλύτερου μεγέθους στη περίπτωση του δείγματος νανοσωματιδίων Fe-Co σε σχέση με το μέγεθος του φλοιού στο αντίστοιχο δείγμα Fe-Ni.

Όσον αφορά στις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co, σημαντικές πληροφορίες δίνουν οι βρόχοι μαγνητικής υστέρησης, μετρημένοι σε σταθερή θερμοκρασία των 5 K και 300 K. Έτσι κανένα δείγμα δε καταφέρνει να φτάσει σε κατάσταση πλήρους κορεσμού, ενώ και στα δύο δείγματα παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση της κλίσης στους βρόγχους μετρημένους στους 5 K, συγκριτικά με αυτούς στους 300 K, καθώς επίσης το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στη περίπτωση του Fe-Co. Οι βρόχοι υστέρησης για θερμοκρασία 5 K παρουσιάζονται μη συμμετρικοί, ενώ οι βρόχοι



υστέρησης μετρημένοι στους 300 K παρουσιάζονται ως συμμετρικοί. Αυτή η διαφορά αποδίδεται στην ύπαρξη νανοσωματιδίων με περισσότερες από μία μαγνητικές φάσεις, καθώς επίσης και στην ύπαρξη φαινομένων μαγνητικής πόλωσης ανταλλαγής (exchange bias), που συμβαίνει όταν δύο μαγνητικές φάσεις διαφορετικής φύσης βρεθούν σε επαφή και εμφανίζεται πιο έντονα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον οι μέγιστες απόλυτες τιμές της μαγνήτισης ($|M_{\max}|$) για εφαρμοζόμενο πεδίο των 70 kOe είναι αρκετά μικρότερες συγκριτικά με αυτές για bulk υλικά και έτσι αποκαλύπτεται για άλλη μια φορά η νανοσωματιδιακή φύση των μετρούμενων υλικών.

Συμπληρωματικές πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες των μετρούμενων υλικών δίνουν οι καμπύλες μαγνήτισης υπό σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 0.01 T και 0.10 T, σε θερμοκρασιακό εύρος από 5 K έως 300 K. Έτσι, για τις καμπύλες ZFC παρατηρούμε μια απότομη αυξητική πορεία σε χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες από 25 K) και στη συνέχεια μια πιο σταθερή αύξηση της μαγνήτισης, χωρίς να φτάνει σε κάποιο μέγιστο και επομένως επιβεβαιώνεται και εδώ ότι πρόκειται για αρκετά μικρά σωματίδια, τα οποία όμως δεν ανταποκρίνονται στην εικόνα των πλήρως υπερπαραμαγνητικών σωματιδίων. Οι καμπύλες FC εμφανίζουν σχεδόν γραμμική συμπεριφορά για τα δείγματα Fe-Ni και στα δύο πεδία, ενώ στη περίπτωση Fe-Co για θερμοκρασίες μικρότερες από 20 K παρατηρείται απότομη αύξηση της μαγνήτισης, η οποία αποδίδεται στην απόκτηση μαγνητικής τάξης της φάσης του φεριϋδρίτη στον φλοιό των νανοσωματιδίων.

Από τις μετρήσεις Mössbauer, όσον αφορά στα φάσματα στους 300 K και 77 K, παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο συνιστώσες, μία παραμαγνητική - P δυάδα και μία μαγνητική - M εξάδα με αρκετά ευρεία κατανομή μαγνητικών πεδίων, ενώ σε θερμοκρασία 5 K οι γραμμές απορρόφησης είναι στενότερες και εμφανίζονται συνολικά τέσσερις εξάδες (M1, M2, M3, M4), γεγονός που μαρτυρά ότι έχει επέλθει κορεσμός στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Από τις τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων των συνιστωσών M_1 και M_2 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αντιστοιχούν σε αυτή της M συνιστώσας η οποία εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και επιβεβαιώνει την ύπαρξη μεταλλικής συμπεριφοράς, ενώ η συμπεριφορά των M_3 και M_4 αντιστοιχούν σε αυτή της P συνιστώσας και επιβεβαιώνουν την ύπαρξη οξειδωμένης κατάστασης του σιδήρου με



σθένος Fe^{3+} . Έτσι οι πρώτες (M-M1, M2) αποδίδονται στον μεταλλικό πυρήνα των νανοσωματιδίων και οι δεύτερες (P-M3, M4) στον οξειδωμένο φλοιό τους.

Επομένως ο πυρήνας των σωματιδίων αποτελείται από ετερογενές, σε ατομικό επίπεδο, μεταλλικό Fe-Ni/Fe-Co αντίστοιχα, μιας και εντοπίζονται φάσεις "πλούσιες" και "φτωχές" σε σίδηρο αντίστοιχα. Παράλληλα ο φλοιός αποτελείται από ημι-άμορφο έως άμορφο οξυ-υδροξείδιο του σιδήρου, με χαρακτηριστικά που παραπέμπουν στην σύσταση του φεριϋδρίτη.



ABSTRACT

This Master Diploma (M.Sc.) thesis aims to the study of morphological, structural and magnetic properties of Fe-Ni and Fe-Co magnetic nanoparticles (MNPs) of core-shell structure, prepared by co-precipitation wet chemistry methods using borohydride agent.

From the XRD (Co K_α) diagrams of the prepared samples, we observe a very broad diffraction peak with a maximum at around 53 degrees 2θ . The broadening of the diffraction peaks, in both patterns, indicates the nanostructure nature of the samples and the presence of MNPs species with a body centered cubic (bcc) crystal structure, resembling that of α -Fe. In addition for the Fe-Co sample two more broad diffraction peaks centered at around 40 and 71 degrees 2θ are evident. The additional diffraction peaks observed for the Fe-Co sample are located in angular positions that are close to the broad reflections of the 2-line ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) phase. In addition, the XRF measurements suggest that the average compositions are quite close to the nominal ones for both samples (52.6% Fe and 47.4% Ni for the Fe-Ni sample, and 46.4% Fe and 53.6% Co for the Fe-Co sample).

TEM images reveal also that the samples have quite similar microstructure morphology and are composed of nanoparticles that have round shapes and a core-shell structure. The nanoparticles in both samples are also interconnected with each other, as they seem to form assemblies of larger branch-type structures through attachment of their shells. A more detailed analysis of several TEM images from both samples reveals the MNPs total size dispersions and shell dispersions too. This shell-size distribution is wider and extends more to the larger size values in the case of the Fe-Co sample compared to that of the Fe-Ni sample.

Furthermore, we present the magnetization (M) measurements as a function of the applied magnetic field (H) at constant temperatures of 5 K and 300 K. As evident from these measurements, complete saturation at high fields is not achieved in any of the samples, as a non-zero dM/dH slope is present both at 300 K and at 5 K. In addition, this high field slope seems to show an increase for the 5 K loop relative to the 300 K loop in



each sample, and in particular for the Fe-Co sample this increase is more pronounced compared to that of the Fe-Ni sample. For both samples the hysteresis loops at 5 K show an asymmetry compared to the loops recorded at 300 K, suggesting further the presence of a magnetic multi-phase system in the structure of the MNPs and implying also the appearance of exchange bias phenomena in the interface between the different magnetic phases. The lower maximum M values compared to those of corresponding bulk samples reflect the nanostructured nature of the prepared samples in this work.

In order to investigate further the magnetic properties of the synthesized Fe-Ni and Fe-Co MNPs samples we have performed extra magnetization versus temperature (T) measurements in ZFC and FC modes under constant applied fields of 100 Oe and 1000 Oe. The ZFC curves of both samples show abrupt increase in the M values at low (< 25 K) temperatures, followed by a more gradual and constant increase at higher temperatures, without reaching a maximum and a following declination. This behavior indicates that the MNPs in our samples do not show complete superparamagnetic phenomena. The FC M vs T curves follow an almost linear increase down to 5 K in the case of the Fe-Ni sample under both applied fields. But, in the case of the Fe-Co sample, the corresponding increase is lower than that observed for the Fe-Ni sample within a large temperature region, and a steeper increase in the M values is observed under both applied fields below 20 K, which is attributed to the magnetic ordering of the ferrihydrite phase, in the shell of the MNPs.

Moreover, we have performed Mössbauer spectroscopy analysis of three collected spectrums for each sample at 300 K, 77 K and 5 K. At the two higher temperatures, a quadrupole split contribution P is evident at the center of each spectrum, while a magnetically split part M contribution with asymmetrically quite broadened absorption lines occupies the majority of the absorption area. At 5 K we observe four magnetically split contributions with narrow absorption lines (M1, M2, M3, M4). From the values of the hyperfine parameters we relate components M1 and M2 with component M, which has hyperfine parameters that are close to bcc metallic α -iron and components M3 and M4 with component P, whose parameters suggest a correspondence with the Fe^{3+} oxidation states. So, by assigning the M1 and M2 components to the core of the magnetic nanoparticles, the M3 and M4 components are left to account for the shell.



Therefore, the core of the MNPs is composed of metallic Fe-Ni/Fe-Co alloy phases, which are inhomogeneous in the atomic level, as both Fe "rich" and Fe "poor" alloy phases are detected. The shell is composed of a semi-amorphous to completely amorphous oxyhydroxide layer, close to the ferrihydrite composition.



ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των μορφολογικών, δομικών και μαγνητικών ιδιοτήτων νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co με μορφή πυρήνα-φλοιού, τα οποία προέκυψαν με μεθόδους παρασκευής υγρής χημείας, χρησιμοποιώντας την μέθοδο του βοροϋδριδίου του νατρίου.

Τα περιεχόμενα της εργασίας μπορούν να χωριστούν σε δύο μέρη: α) Το θεωρητικό μέρος, το οποίο περιέχει τα κεφάλαια από 1 έως 2 και το πειραματικό μέρος, το οποίο περιέχει τα κεφάλαια 3 και 4.

Στο κεφάλαιο 1 γίνεται μια γενική αναφορά στα κράματα Fe-Ni και Fe-Co και στις ιδιότητες αυτών τόσο μακροσκοπικά, όσο και μικροσκοπικά. Πιο συγκεκριμένα δίνεται έμφαση στην περιγραφή των διαγραμμάτων φάσεων και στο τρόπο με τον οποίο η στοιχειομετρία των κραμάτων επηρεάζει τις ιδιότητές τους.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται οι βασικές αρχές των τεχνικών χαρακτηρισμού και μελέτης των δομικών, μορφολογικών, ηλεκτρονιακών και μαγνητικών ιδιοτήτων των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Περιγράφονται η περίθλαση ακτίνων-X (XRD), η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), το μαγνητόμετρο ταλαντούμενου δείγματος (VSM), το μαγνητόμετρο υπεραγώγιμης συσκευής κβαντικής συμβολής (Superconducting Quantum Interference Device-SQUID) και η φασματοσκοπία Mössbauer.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται η παρασκευή των δειγμάτων νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co και τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προαναφερθέντες τεχνικές χαρακτηρισμού, καθώς και η ανάλυσή τους. Το κεφάλαιο διαιρείται σε πέντε μέρη: Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει τις λεπτομέρειες της σύνθεσης των υλικών, το δεύτερο μέρος τον δομικό χαρακτηρισμό μέσω XRD και XRF, το τρίτο μέρος περιλαμβάνει το δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό μέσω TEM, το τέταρτο μέρος τις μαγνητικές μετρήσεις και το πέμπτο μέρος περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό του τοπικού ατομικού περιβάλλοντος και της μαγνητικής δομής των νανοσωματιδίων μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer.

Τέλος, στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγουμε από τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από το κεφάλαιο 3.



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την εκπόνηση του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης ολοκληρώνεται ο μεταπτυχιακός κύκλος σπουδών μου και θα ήθελα να εκφράσω τις εγκάρδιες ευχαριστίες μου στους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου και βοήθησαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τον επιβλέποντα μου καθηγητή κύριο Αλέξιο Δούβαλη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Θετικών Επιστημών, του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τις πολύτιμες συμβουλές του, την αμέριστη συμπαράστασή του και την πολύτιμη καθοδήγησή του προς την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω από βάθος ψυχής τον κύριο Θωμά Μπάκα, Καθηγητή της Σχολής Θετικών Επιστημών, του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την έμπρακτη εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, τις πολύτιμες συμβουλές του, την παρότρυνση και στήριξή του στην όλη μου προσπάθεια.

Επιπροσθέτως, εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες στο κύριο Αθανάσιο Μπουρλίνο, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Θετικών Επιστημών, του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την συνεργασία του στην παραγωγή των μαγνητικών νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co, καθώς επίσης και για τις πολύτιμες συμβουλές του.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους κυρίους R. Zboril και J. Tucek, Καθηγητές του Τμήματος Φυσικοχημείας και Πειραματικής Φυσικής του Πανεπιστημίου Palacky, για την συνεργασία τους στην πραγματοποίηση μετρήσεων TEM, XRD, XRF και μαγνητικών μετρήσεων (SQUID).

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στους κυρίους Ιωάννη Παναγιωτόπουλο και Δημήτριο Γουρνή, Αναπληρωτές Καθηγητές του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις επισημάνσεις τους και τον κόπο που κατέβαλαν για την κρίση της παρούσας εργασίας.

Θεωρώ επίσης υποχρέωση μου να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικής Υλικών του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων: Α. Πολύμερο, Π.



Τριανταφύλλου, Α. Μάρκου, Ν. Σιάδου, Ε. Αποστολίδου και Δ. Τοπαλτζίκη για την άριστη συνεργασία που είχαμε και τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου την οικογένεια μου και ειδικότερα τους γονείς μου, που όλα αυτά τα χρόνια πιστεύουν σε μένα και στηρίζουν ηθικά και υλικά τις επιλογές μου.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	i
ABSTRACT	iv
ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	vii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	viii
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΡΑΜΑΤΑ Fe-Ni ΚΑΙ Fe-Co	5
1.1 Διάγραμμα Φάσεων και Κρυσταλλικές Δομές για Κράματα Fe-Ni και Fe-Co.	5
1.2 Μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των κραμάτων Fe-Ni και Fe-Co.....	8
1.3 Νανοςωματίδια και μαγνητικά νανοςωματίδια	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	22
2.1 Βασικές Αρχές Περίθλασης Ακτίνων-Χ.....	22
2.2 Τεχνική Φθορισμού Ακτίνων -Χ (XRF)	24
2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	26
2.3α Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης	26
2.3β Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	29
2.4 Μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος (vibrating sample magnetometer -VSM) ..	31
2.5 Μαγνητόμετρο Υπεραγώγιμης Συσκευής Κβαντικής Συμβολής (Superconducting Quantum Interference Device - SQUID magnetometer)	33
2.6 Φασματοσκοπία Mössbauer ⁵⁷ Fe	34
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΥΡΗΝΑ-ΦΛΟΙΟΥ Fe-Ni ΚΑΙ Fe-Co.....	50
3.1 Εισαγωγή	50
3.2 Πειραματικές Λεπτομέρειες Σύνθεσης και Χαρακτηρισμού των νανοςωματιδίων πυρήνα-φλοιού Fe-Ni και Fe-Co.	50
3.3 Δομικός Χαρακτηρισμός με Περίθλαση Ακτίνων-Χ	51
3.4 Προσδιορισμός της στοιχειομετρίας με φασματοσκοπία XRF.....	52
3.5 Δομικός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός με TEM.....	52



3.6 Μαγνητικές Ιδιότητες.....	55
3.7 Φασματοσκοπία Mössbauer.....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	67
ΜΕΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	76
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	80
Α. Τεχνικά Χαρακτηριστικά Μονάδας Περίθλασης Ακτίνων-Χ Κόνεως (XRD).....	80
Β. Τεχνικά Χαρακτηριστικά των ακτίνων- Χ φθορισμού (XRF)	81
Γ. Τεχνικά Χαρακτηριστικά της Μικροσκοπίας διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM).....	82
Δ. Τεχνικά Χαρακτηριστικά της Υπεραγώγιμης Συσκευής Κβαντικής Συμβολής (Superconducting Quantum Interference Device- SQUID)	84
Ε.Τεχνικά Χαρακτηριστικά Μονάδας Περίθλασης Ακτίνων-Χ Κόνεως (XRD).....	86
Στ. Τεχνικά Χαρακτηριστικά Μαγνητόμετρου Ταλαντούμενου Δείγματος.....	87
Ζ. Τεχνικά χαρακτηριστικά της Φασματοσκοπίας Mössbauer	88

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΡΑΜΑΤΑ Fe-Ni ΚΑΙ Fe-Co

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΤΕΤΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΡΑΜΑΤΑ Fe-Ni ΚΑΙ Fe-Co

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΡΑΜΑΤΑ Fe-Ni ΚΑΙ Fe-Co

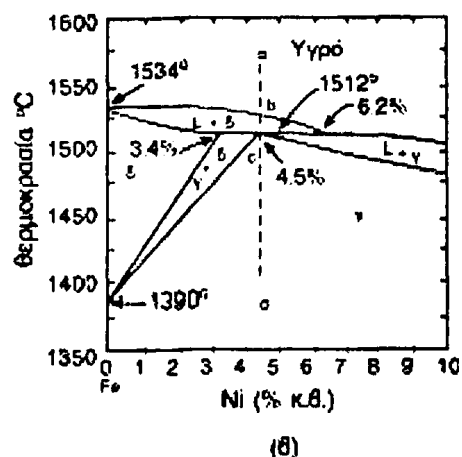
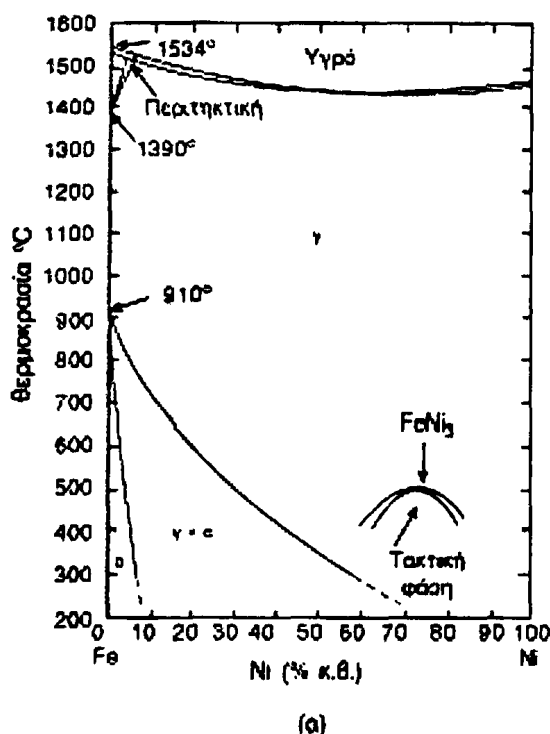
1.1 Διάγραμμα Φάσεων και Κρυσταλλικές Δομές για Κράματα Fe-Ni και Fe-Co.

Τα κράματα Fe-Ni αρχικά χρησιμοποιήθηκαν από τη "Bell Telephone Laboratories" σε τηλεφωνικά συστήματα κατά τη χρονική περίοδο 1913-1921. Η αρχική εμπορική ονομασία των κραμάτων Fe-Ni ήταν Permalloys. Η ονομασία Permalloy συνοδευόταν και από έναν αριθμό μπροστά από την λέξη Permalloy που υποδηλώνει το ποσοστό του Ni (π.χ. 68Permalloy σημαίνει κράμα Fe-Ni με ατομικό ποσοστό Ni 68%) (Παναγιωτόπουλος 2009). Η αναλογία των δύο μετάλλων καθορίζει την κρυσταλλική δομή και επηρεάζει έντονα και άλλες ιδιότητες, όπως τις μαγνητικές και τις ηλεκτρικές. Τα πλούσια σε Ni κράματα κρυσταλλώνονται στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή (fcc), ενώ τα εμπλουτισμένα σε Fe κράματα, στην βασικεντρωμένη κυβική δομή (bcc). Στο σχήμα 1.1α φαίνεται το διμερές διάγραμμα φάσης Fe-Ni. Κατ' αρχήν πρέπει να αναφερθεί, ότι τα άτομα του σιδήρου και του νικελίου είναι σχεδόν ισομεγέθη, η ατομική διάμετρος του σιδήρου είναι 2.476 Å ενώ του νικελίου 2.486 Å (Χαϊδεμενόπουλος 2007). Τόσο ο σίδηρος όσο και το νικέλιο ανήκουν στην 8^η ομάδα του περιοδικού συστήματος. Το καθαρό νικέλιο έχει δομή fcc σε όλες τις θερμοκρασίες ενώ ο σίδηρος έχει δομή fcc για θερμοκρασίες μεταξύ 910 και 1400° C, ενώ για χαμηλότερες θερμοκρασίες έχει δομή bcc. Έτσι τα κράματα Fe-Ni έχουν δομή fcc (φάση γ), εκτός από δύο μικρές περιοχές στο πάνω αριστερό και κάτω αριστερό τμήμα του διμερούς διαγράμματος φάσεων (φάσεις α και δ) (σχήμα 1.1β). Στο ίδιο διάγραμμα εμφανίζεται και ο μετασχηματισμός τάξεως-αταξίας που αφορά την διμεταλλική ένωση FeNi₃. Η περιτηκτική σύσταση είναι 4.5% Ni ενώ η περιτηκτική θερμοκρασία είναι 1512° C. Τα κράματα με σύσταση μικρότερη του 3.4% Ni, όταν στερεοποιούνται δίνουν την φάση δ (bcc), ενώ τα κράματα με σύσταση μεγαλύτερη από 6.2% Ni όταν στερεοποιούνται δίνουν την φάση γ (fcc). Τα κράματα με σύσταση μεταξύ 3.4 και 6.2% Ni περιλαμβάνουν, κατά την στερεοποίησή τους, την περιτηκτική αντίδραση.

Πιο συγκεκριμένα για κράμα στοιχειομετρίας 50-50 και για θερμοκρασίες μικρότερες από 350° C παρατηρείται κρυστάλλωση στις φάσεις α+γ, ενώ στην ίδια



περιοχή και για θερμοκρασίες από 350° C έως 1460° C παρατηρείται κρυστάλλωση στη φάση γ και τέλος για μεγαλύτερες θερμοκρασίες είναι υγρό.

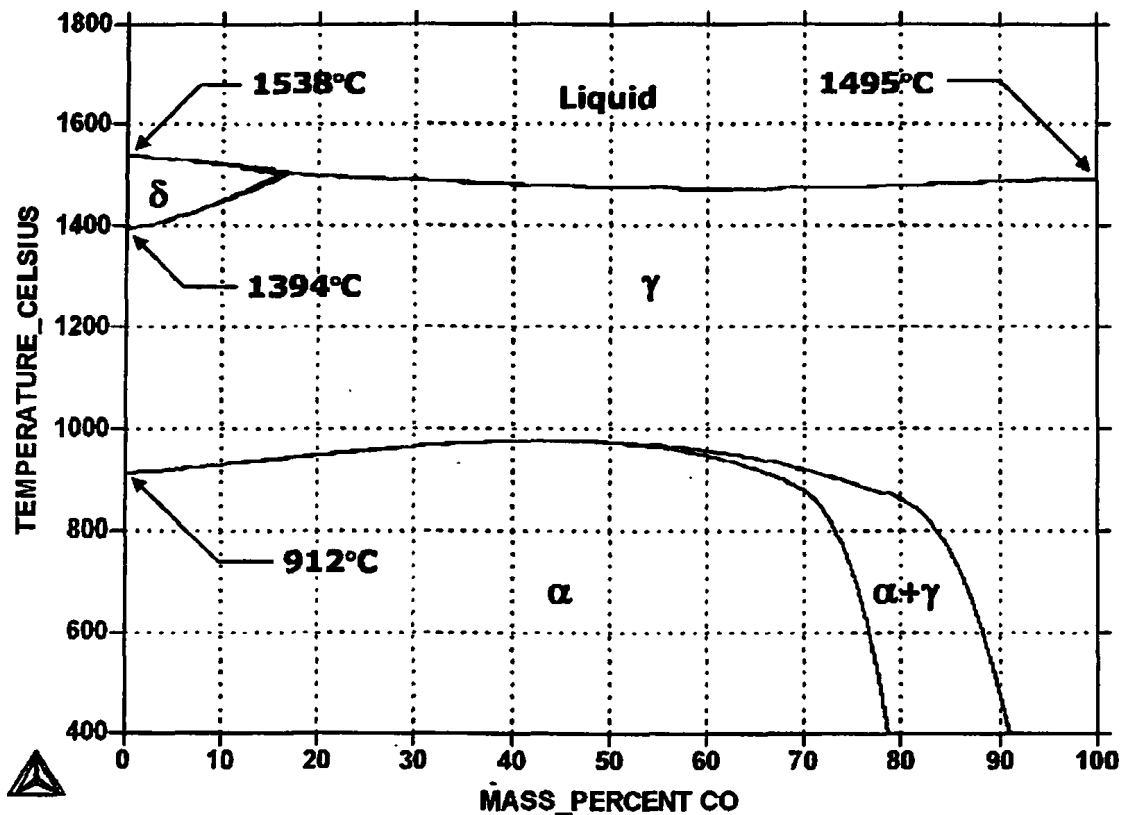


Σχήμα 1.1 : α) Το διμερές διάγραμμα φάσεων Fe-Ni, β) Μεγέθυνση της πάνω αριστερής γωνίας του διαγράμματος με το περιηγητικό σημείο (Χαϊδεμενόπουλος 2007).

Το κράμα Fe-Co επίσης μπορεί να σχηματιστεί με μεγάλο εύρος αναλογιών, συχνότερα όμως μελετάται στην ισοατομική (Permandur) του σύσταση (όπως και στη παρούσα εργασία). Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσεων του κράματος Fe-Co. Όμοια με τα άτομα σιδήρου και νικελίου, τα άτομα του κοβαλτίου και αυτά του σιδήρου είναι ισομεγέθη, καθώς και η ατομική τους διάμετρος δε διαφέρει ιδιαίτερα, και φτάνει τα 2.476 Å για το σίδηρο και τα 2.500 Å για το κοβάλτιο (Χαϊδεμενόπουλος 2007). Το κοβάλτιο ανήκει επίσης στην 8^η ομάδα του περιοδικού συστήματος. Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 1.2) τα σημεία τήξεως για το σίδηρο και το κοβάλτιο είναι αντίστοιχα στους 1538° C και στους 1495° C. Έτσι για κράματα στοιχειομετρίας από 0% έως 78% Fe και θερμοκρασίες κάτω από τους 912° C, παρατηρείται κρυστάλλωση στη bcc δομή (φάση α). Επίσης για θερμοκρασίες από 912° C έως 1394° C, τα κράματα Fe-Co κρυσταλλώνονται στην fcc δομή (φάση γ), ενώ για κράμα στοιχειομετρίας από 83% έως 100% Fe παρουσιάζεται η bcc δομή (φάση δ), αριστερό τμήμα του διαγράμματος.

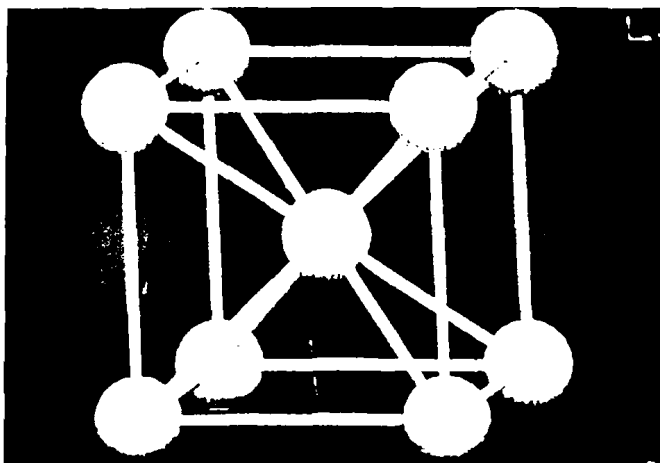


Πιο συγκεκριμένα για κράμα στοιχειομετρίας 50-50 και θερμοκρασίες μικρότερες από 1000 °C παρατηρείται κρυστάλλωση στη φάση α, στην ίδια περιοχή στοιχειομετρίας και για θερμοκρασίες από 1000° C έως 1500 °C το κράμα κρυσταλλώνεται στη φάση γ και τέλος για μεγαλύτερες θερμοκρασίες είναι υγρό.

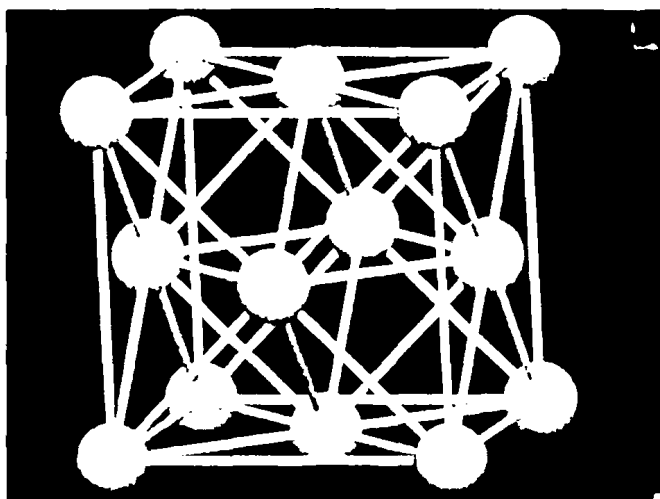


Σχήμα 1.2 : Διάγραμμα φάσεων Fe-Co.

Στα σχήματα 1.3 και 1.4 που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά η διευθέτηση των ατόμων στην bcc και στην fcc κρυσταλλική δομή, όπου M είναι μεταλλικό στοιχείο (Fe, Ni ή Co).



Σχήμα 1.3: Χωροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (bcc).

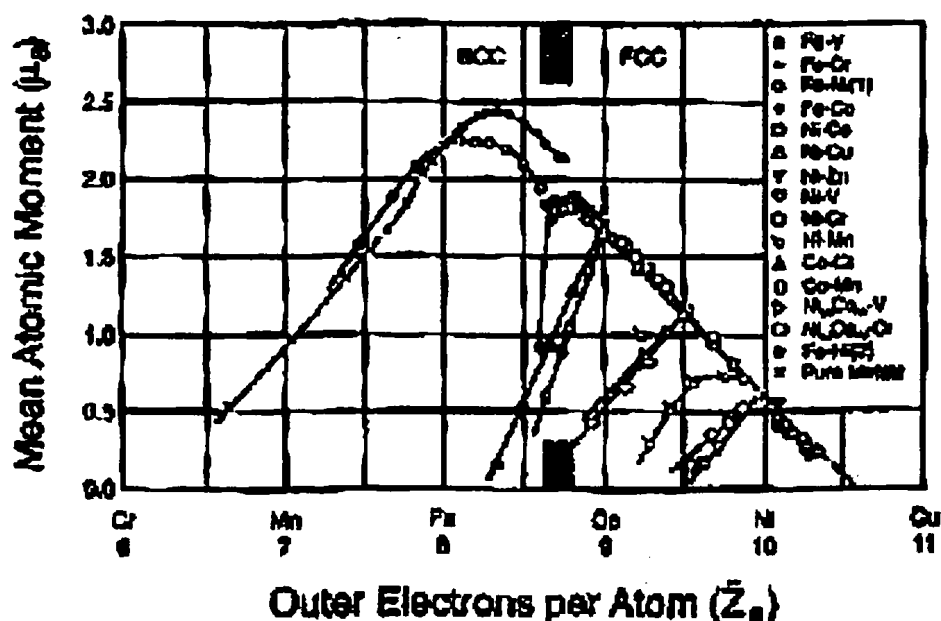


Σχήμα 1.4: Εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (fcc).

1.2 Μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των κραμάτων Fe-Ni και I

Ανάλογα με τον τρόπο κατανομής των ηλεκτρονίων στις ενεργειακές στάθμες – με πιο απλά λόγια την ύπαρξη ή μη συζευγμένων ηλεκτρονίων που τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν μέσα σ' αυτά, τα άτομα συμπεριφέρονται με μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό ως μαγνητικά δίπολα. Η ύπαρξη μαγνητικών ροπών και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, οδηγούν στη δημιουργία υλικών (σχήμα 1.5), από άποψη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων, στις εξής κατηγορίες: διαμαγνητικά, παραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά, σιδηρίμο

Στο σχήμα 1.6 (Cullity 2009) παρουσιάζεται η καμπύλη Slater-Pauling. Αυτή δείχνει την μεταβολή της μέσης ατομικής διπολικής μαγνητικής ροπής σαν συνάρτηση της σύνθεσης των κραμάτων των μεταβατικών μετάλλων. Όπως παρατηρούμε τα κράματα Fe-Co παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές ατομικής μαγνητικής ροπής από κάθε υλικό, και επίσης έχουν θερμοκρασίες Curie (T_C) [T_C είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία τα υλικά παρουσιάζουν σιδηρομαγνητική (ή σιδηριμαγνητική) τάξη], κατάλληλες για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών.

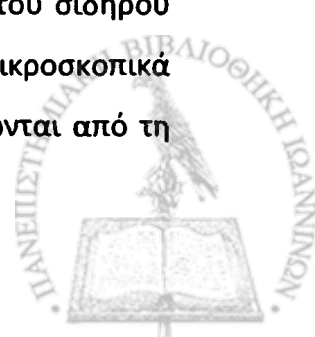


Σχήμα 1.6 : Καμπύλη Slater-Pauling (Cullity 2009).

Τα στοιχεία σίδηρος, νικέλιο, κοβάλτιο, καθώς και πολλά από τα κράματα τους είναι τυπικά σιδηρομαγνητικά υλικά, επομένως τα υλικά που αφορούν τη παρούσα εργασία ανήκουν στην κατηγορία των σιδηρομαγνητικών υλικών, που γενικά ονομάζονται μόνιμοι μαγνήτες. Ανάλογα με τις τιμές των μαγνητικών χαρακτηριστικών, δηλαδή της μαγνητικής ανισοτροπίας, της μαγνήτισης κόρου, της παραμένουσας μαγνήτισης και κυρίως με βάση το συνεκτικό πεδίο (Παναγιωτόπουλος 2009), οι μόνιμοι μαγνήτες διαχωρίζονται σε σκληρά και μαλακά μαγνητικά υλικά. Ως μαλακά χαρακτηρίζονται τα υλικά με συνεκτικά πεδία μικρότερα από μερικές δεκάδες Oe (Kodama 1999), άρα και μικρή μαγνητική ανισοτροπία. Κρυσταλλώνονται σε κυβικά συστήματα, όπως το απλό κυβικό (sc), το fcc ή το bcc. Επίσης παρουσιάζουν σχετικά υψηλή μαγνήτιση κόρου και υψηλή T_c . Τέλος για την πλειοψηφία των εφαρμογών των μαλακών μαγνητών, απαιτούνται υλικά με υψηλή μαγνητική διαπερατότητα. Συνέπεια των παραπάνω είναι η εύκολη μαγνήτιση και απομαγνήτιση.

Τα κράματα Fe-Ni και Fe-Co κοντά στην ισοατομική σύνθεση είναι ιδιαίτερα μαλακά και εμφανίζουν μεγάλες τιμές μαγνητικής διαπερατότητας, και η ιδιότητα αυτή οφείλονται στην μικρή τιμή της πρώτης τάξης σταθεράς μαγνητικής ανισοτροπίας (K_1) (Παναγιωτόπουλος 2009). Η μαγνητική ανισοτροπία αποτελεί ουσιαστικά ένα φραγμό στην αύξηση της παραμένουσας μαγνήτισης των μαλακών μαγνητικών υλικών, η οποία επιθυμείται σε εφαρμογές μαλακών μαγνητικών υλικών να είναι μικρή ώστε να μεγιστοποιηθεί η μαγνητική διαπερατότητα. Αυτή η επιθυμία οδηγεί σε επιλογή κυβικών κρυσταλλικών φάσεων των Fe, Co, Ni, ή κραμάτων όπως Fe-Co, Fe-Ni.

Τα Permalloys (κράματα Fe-Ni) είναι υλικά που χαρακτηρίζονται από υψηλή μαγνητική διαπερατότητα σε χαμηλά πεδία. Για να επιτευχθεί μεγάλη μαγνητική διαπερατότητα πρέπει τόσο οι τιμές της μαγνητικής ανισοτροπίας, όσο και οι τιμές της μαγνητοσυστολής (Παναγιωτόπουλος 2009) να είναι χαμηλές. Για το λόγο αυτό οι μέγιστες τιμές του μ επιτυγχάνονται σε ποσοστά 80% και 50% Ni αντίστοιχα. Στη περιοχή αναλογίας ατόμων κοντά στην στοιχειομετρία Ni_3Fe παρατηρείται μετασχηματισμός χημικής τάξης, που επηρεάζει πολύ από τις φυσικές ιδιότητες των κραμάτων. Η μαγνήτιση κόρου υπερβαίνει τα 100 emu/g και αυξάνεται με το ποσοστό του σιδήρου στο κράμα. Οι μαγνητικές ιδιότητες των κραμάτων Fe-Ni σχετίζονται με μικροσκοπικά χαρακτηριστικά. Έτσι, η μαγνήτιση κόρου και η θερμοκρασία Curie εξαρτώνται από τη



σύσταση και τα δομικά χαρακτηριστικά. Το συνεκτικό πεδίο, η παραμένουσα μαγνήτιση και η διαπερατότητα επηρεάζονται από την κρυσταλλική δομή, το μέγεθος των κόκκων, τον προτιμώμενο προσανατολισμό, τις εσωτερικές τάσεις και τις ατέλειες του υλικού (Myung 2010).

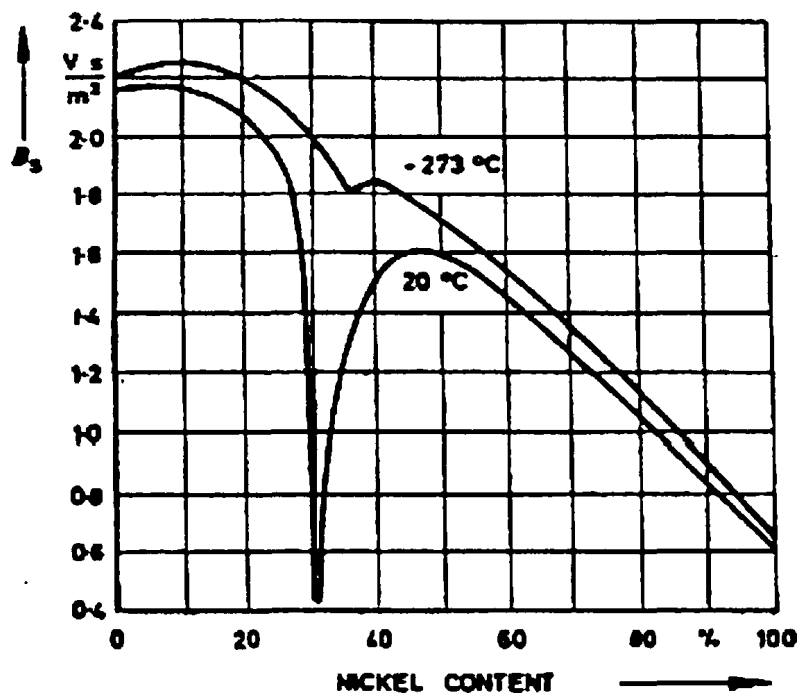
Στα Permalloys υπάρχουν τρεις περιοχές αναλογίας ατόμων που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον:

1. Αναλογία ατόμων κοντά στη περιοχή 78% Ni. Οι αναλογίες αυτές είναι πολύ σημαντικές γιατί σε αυτή τη περιοχή, ελαχιστοποιούνται τόσο η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία, όσο και ο συντελεστής μαγνητοσυστολής, με συνέπεια να καθιστούν τα υλικά αυτά ιδανικά για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αρχική διαπερατότητα. Η προσθήκη Mo αυξάνει την ηλεκτρική αντίσταση αλλά της μαγνητική διαπερατότητα. Παραδείγματος χάριν το Supermalloy $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{16}\text{Mo}_5$ έχει την υψηλότερη διαπερατότητα από οποιοδήποτε άλλο πολυκρυσταλλικό υλικό, ενώ η παρασκευή του απαιτεί ακριβή έλεγχο των συνθηκών θερμικής επεξεργασίας. Προσθήκη 5% Cu και 2% Cr δίνει το λεγόμενο “mu-metal” (Cullity 2009). Οι μαγνητικές ιδιότητες του mu-metal δεν είναι καλύτερες από αυτές του permalloy, όμως το υλικό γίνεται περισσότερο εύπλαστο και μπορεί εύκολα να εξελασθεί σε λεπτά φύλλα, που χρησιμοποιούνται σε διατάξεις μαγνητικής θωράκισης, που εμποδίζουν μαγνητικά πεδία να επηρεάσουν ευαίσθητα στοιχεία (π.χ. φωτοπολλαπλασιαστές). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται επίσης σε επαγωγικά πηνία και μετασχηματιστές, ιδιαίτερα σε μετασχηματιστές παροχής ισχύος, τόσο σε ακουστικές όσο και πολύ υψηλότερες συχνότητες. Τέτοιου είδους υλικά εμφανίζουν σχετική διαπερατότητα μέχρι και 3×10^5 A/m και συνεκτικό πεδίο μόλις 0.4 A/m (Coey 2009). Έχουν χαμηλή ανισοτροπία και αυτό συνεισφέρει στη υψηλή διαπερατότητα.
2. Αναλογία ατόμων κοντά στη περιοχή 50% Ni. Χαρακτηρίζονται από υψηλή μαγνήτιση κόρου και μπορούν να αποκτήσουν τετραγωνικούς βρόχους υστέρησης με ανόπτηση σε πεδίο. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει τόσο προσανατολισμένα (Deltamax, Hipernik V) όσο και μη προσανατολισμένα υλικά (Hipernik) (Παναγιωτόπουλος 2009).
3. Αναλογία ατόμων στη περιοχή 30-40% Ni. Αυτές οι περιοχές χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Ειδική κατεργασία των κραμάτων αυτών προσδίδει ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες. Ψυχρή κατεργασία με έλαση αυξάνει την

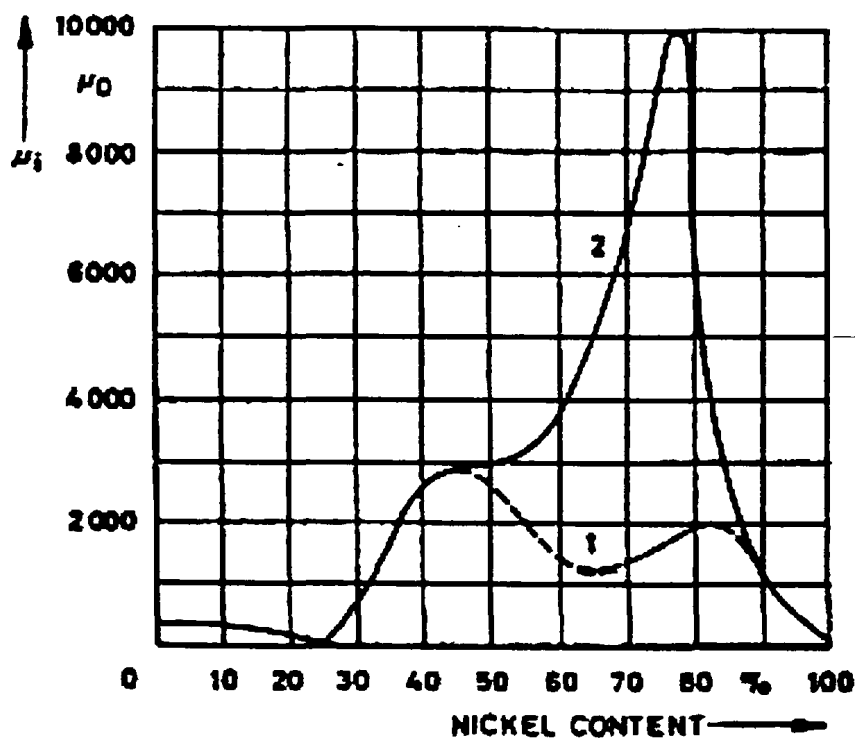


διαπερατότητα κάθετα προς το πεδίο (Isoperm), ενώ το κράμα Invar, με 64% Fe, 36% Ni, παρουσιάζει μηδενική θερμική διαστολή (Coey 2009). Κράματα αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται, επίσης, σε ορισμένες διατάξεις μαγνητικής μνήμης ή σε ενισχυτές. Για εφαρμογές σε υψηλές συχνότητες μέχρι 100 kHz χρησιμοποιούνται στη μορφή πολυκρυσταλλικών συσσωματωμαμάτων, όπου κάθε σωματίδιο είναι ηλεκτρικά μονωμένο από τα άλλα με αποτέλεσμα να εμφανίζει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (Παναγιωτόπουλος 2009, Cullity 2009, Coey 2009).

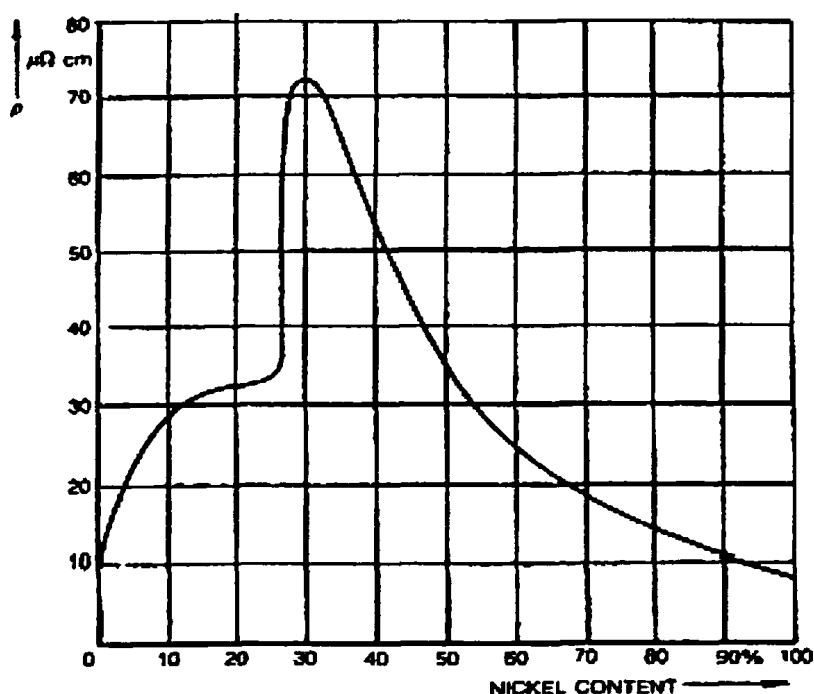
Γενικά όσον αφορά την τιμή κόρου της μαγνητικής επαγωγής σε θερμοκρασία δωματίου, αρχικά μειώνεται με την προσθήκη Ni, έως το ποσοστό 30% περίπου, όμως αυξάνει ξανά και γίνεται τοπικά μέγιστη στην περιοχή του 50% (σχήμα 1.7). Η μαγνητική διαπερατότητα γίνεται μέγιστη κοντά στο 80% (σχήμα 1.8) και η ειδική ηλεκτρική αντίσταση στην περιοχή του 30% σε νικέλιο (σχήμα 1.9). Οι τρεις αυτές ιδιότητες αποτελούν ένα πρώτο και βασικό παράγοντα επιλογής υλικού για κάποια εφαρμογή. Επίσης, κάποιες από τις μαγνητικές ιδιότητές του, μπορούν να ενισχυθούν (ανάλογα με τις απαιτήσεις), εφαρμόζοντας κάποιες ιδιαίτερες τεχνικές κατεργασίας, όπως ανόπτηση, ψυχρή κατεργασία, και νόθευση. Έχει αποδειχθεί ότι οι μαγνητικές ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά με τους παραπάνω τρόπους (Παναγιωτόπουλος 2009, Cullity 2009, Coey 2009).



Σχήμα 1.7 : Μεταβολή της τιμής κόρου της μαγνητικής επαγωγής σε κράματα Fe-Ni (David Jiles 1998).



Σχήμα 1.8 : Αρχική μαγνητική διαπερατότητα: 1 → αργή επαναφορά
2 → τυπική κατεργασία permalloy (David Jiles 1998).

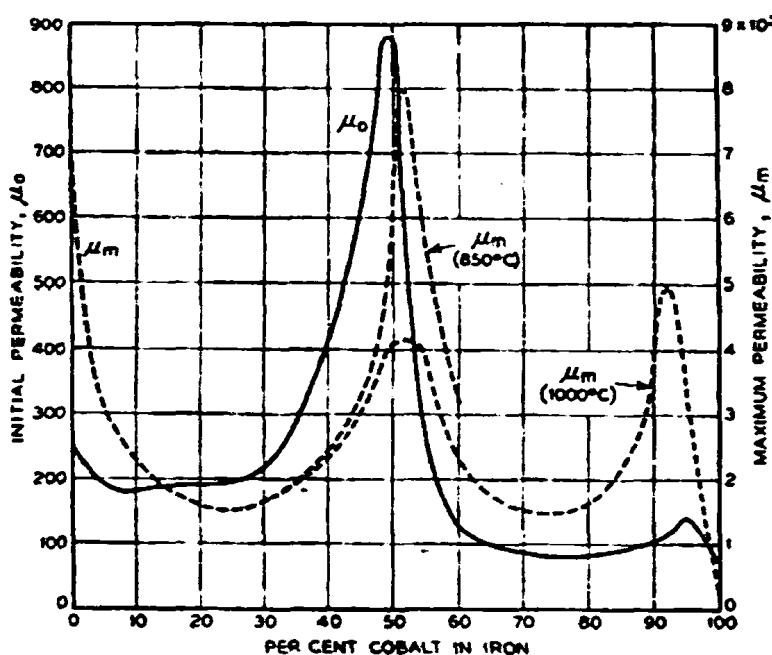


Σχήμα 1.9 : Ειδική ηλεκτρική αντίσταση κράματος Fe-Ni (David Jiles 1998).

Το κοβάλτιο είναι το μόνο μέταλλο, που όταν αναμιχθεί με το σίδηρο, αυξάνει τη μαγνήτιση κόρου και τη θερμοκρασία Curie (Gubin 2009). Έτσι, τα κράματα Fe-Co παρουσιάζουν χαμηλή ανισοτροπία και υψηλή μαγνητική διαπερατότητα. Για να επιτευχθεί μεγάλη μαγνητική διαπερατότητα πρέπει και εδώ, τόσο οι τιμές της μαγνητικής ανισοτροπίας, όσο και οι τιμές της μαγνητοσυστολής να είναι χαμηλές. Η μέγιστη τιμή μαγνητικής διαπερατότητας επιτυγχάνεται στη περιοχή $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (Permandur), όπως φαίνεται και από το σχήμα 1.10. Έτσι, επιλέγονται συνθέσεις κραμάτων κοντά σε αυτή τη περιοχή, τα οποία σε σχέση με τα Fe-Ni, έχουν μικρότερες τιμές μαγνητικής διαπερατότητας ($\mu_{\max}=5000-17000 \text{ Tm/A}$) αλλά πολύ υψηλότερες τιμές μαγνήτισης. Χρησιμοποιούνται σε ορισμένες εφαρμογές, τόσο σε εναλασσόμενου, όσο και σε συνεχούς ρεύματος διατάξεις (AC και DC αντίστοιχα), η χρήση τους, όμως περιορίζεται από το υψηλό κόστος του κοβαλτίου. Μερικές φορές προστίθενται και προσμίξεις νικελίου (permivar, με σταθερή διαπερατότητα και μηδενικές απώλειες υστέρησης σε χαμηλά πεδία μέχρι και 200 A/m) και νιοβίου (Nb). Ωστόσο πολύ δημοφιλές είναι το κράμα με σύσταση $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}$, που παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή μαγνήτισης κόρου. Τα κράματα αυτά είναι εύθραυστα, αλλά με την προσθήκη βαναδίου



(V) οι μηχανικές τους ιδιότητες βελτιώνονται. Το κράμα με σύσταση 49% Fe, 49% Co, 2% V (Superpermalloy), έχει μαγνήτιση κόρου σχεδόν 1.95 MA/m και μαγνητική διαπερατότητα, που παραμένει σταθερή με το πεδίο H για μεγάλο εύρος πεδίων. Τα τριαδικά αυτά κράματα χρησιμοποιούνται σε διαφράγματα τηλεφωνικών δεκτών υψηλής ποιότητας, όπου είναι σημαντικό να υπάρχει υψηλή αντιστρέψιμη μαγνητική διαπερατότητα σε υψηλές πυκνότητες μαγνητικής ροής. Ακόμη, βρίσκουν εφαρμογές σε σερβοκινητήρες στην αεροπορική βιομηχανία, όπου απαιτούνται υψηλές πυκνότητες μαγνητικής ροής. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν και ως μαγνητοσυστολικοί μετατροπείς (transducers) (Παναγιωτόπουλος 2009, Cullity 2009, Coey 2009).



Σχήμα 1.10 : Αρχική μαγνητική διαπερατότητα για κράματα Fe-Co (David Jiles 1998).

1.3 Νανোসωματίδια και μαγνητικά νανোসωματίδια

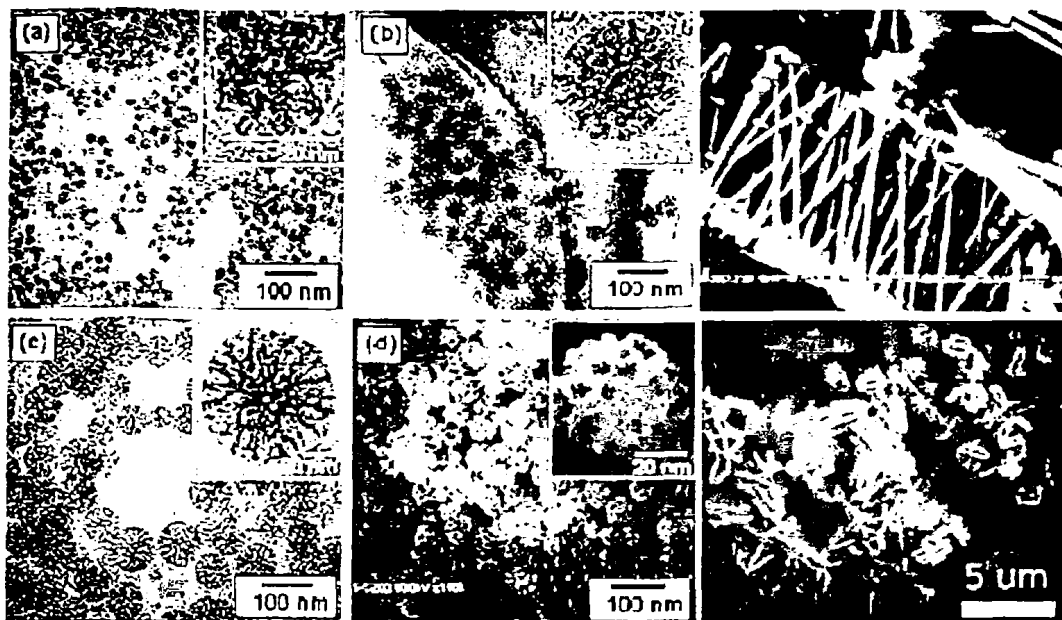
Νανোসωματίδιο καλείται ένα μικροσκοπικό σωματίδιο διαστάσεων από μερικά έως μερικές δεκάδες nm (συνήθως <100 nm). Τα νανোসωματίδια με τέτοιες διαστάσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερες ξεχωριστές ιδιότητες βασισμένες σε συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (μέγεθος, κατανομή, μορφολογία, φάση, κτλ) σε σύγκριση με μεγαλύτερα σωματίδια των υλικών από τα οποία προέρχονται.

Γενικά τα νανοσωματίδια παίζουν κυρίαρχο ρόλο σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές και φυσικά φαινόμενα. Μεγάλες εταιρίες παγκοσμίου βεληνεκούς παράγουν προϊόντα των οποίων το 60% αποτελείται από νανοσωματίδια. Επίσης η επιστήμη και η τεχνολογία των νανοσωματιδίων είναι ζωτικής σημασίας σε θέματα που αφορούν το περιβάλλον (μόλυνση περιβάλλοντος, κλιματολογικές αλλαγές, φαινόμενο θερμοκηπίου) αλλά και την ιατρική (αντιμετώπιση ιών και βακτηρίων, στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων, αλλεργίες) (Hergt 2005).

Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται για εκατονταετίες. Το χρωματιστό γυαλί που βλέπουμε σε πολλούς παλιούς καθεδρικούς ναούς δημιουργήθηκε από συμπλέγματα νανοδομικών υλικών και ανάλογα με το μέγεθος των νανοσωματιδίων δημιουργούσαν διαφορετικό χρώμα. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα υλικού με νανοσωματίδια είναι το carbon black, το οποίο βρίσκει εφαρμογές εδώ και δεκαετίες στα εκτυπωτικά μελάνια, στα επικαλυπτικά στρώματα, πλαστικά, χαρτί, λάστιχα και προϊόντα ανοικοδόμησης.

Τα νανοσωματίδια παρουσιάζονται σε πολλές διαφορετικές μορφολογίες (νιφάδες, σφαίρες, δενδριτικά σχήματα, κτλ), ενώ τα μεταλλικά νανοσωματίδια και τα οξείδια των μετάλλων είναι συνήθως σχεδόν σφαιρικά. Οι επιστήμονες ονοματοδοτούν τα νανοσωματίδια με βάση τα σχήματα από το πραγματικό κόσμο που αυτά θυμίζουν. "Nanospheres", "nanoreefs", "nanoboxes" είναι μερικά από αυτά που έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία. Ορισμένες από αυτές τις μορφές συνήθως εξυπηρετούν κάποιο σκοπό, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται για να γεφυρώσουν ένα ηλεκτρικό κόμβο, ή απλά από επιστημονική περιέργεια, όπως κάποιες από τις μορφές που φαίνονται στο σχήμα 1.11. Σε γενικές γραμμές, τα άμορφα σωματίδια υιοθετούν ένα σφαιρικό σχήμα ενώ οι ανισοτροπικοί μικροκρυσταλίτες τη μορφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό τους σύστημα. Σφαίρες ράβδοι, ίνες, και κύπελλα είναι μερικά μόνο από τα σχήματα που τα οποία έχουν παραχθεί (en.wikipedia.com/nanoparticles).





Σχήμα 1.11: Μαγνητικά νανοσωματίδια διαφόρων μεγεθών-μορφολογιών

(en.wikipedia.com/nanoparticles).

Το ενδιαφέρον που έχει εστιαστεί στα νανοϋλικά οφείλεται στις βελτιωμένες ή/και νέες ιδιότητες που εμφανίζουν σε σχέση με τα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά, που με τη σειρά τους οφείλονται κυρίως στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων. Οι ιδιότητες αυτές πηγάζουν κυρίως από το μεγάλο λόγο επιφάνειας/όγκου που εμφανίζουν τα νανοσωματίδια σε σχέση με τα μαζικά (bulk) υλικά, δηλαδή από το σχετικά μεγάλο ποσοστό των ατόμων/μορίων που βρίσκονται στις διεπιφάνειες των σωματιδίων σε σχέση με το συνολικό αριθμό ατόμων του κάθε νανοσωματιδίου. Επίσης, τα όρια της επιφάνειας των νανοσωματιδίων χαρακτηρίζονται από μειωμένη ατομική πυκνότητα, ενώ οι ενδοατομικές αποστάσεις, άρα και αλληλεπιδράσεις, αποκλίνουν από αυτές στο εσωτερικό του σωματιδίου. Αποτέλεσμα είναι η εισαγωγή τάσεων στις περιοχές αυτές (Gleiter 1989).

Στα νανοϋλικά λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα που σχετίζονται με το μέγεθος. Μια ιδιότητα ενός υλικού διαφοροποιείται όταν ο μηχανισμός που την καθορίζει περιορίζεται σε χώρο μικρότερο από ένα κρίσιμο μέγεθος, το οποίο συνδέεται με το μηχανισμό αυτό (ή απαιτείται για την εκδήλωση της ιδιότητας). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ελατότητα των μετάλλων, η οποία οφείλεται στη σχετικά εύκολη μετατόπιση των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, με άσκηση πίεσης σε δύο σημεία.

Περιορίζοντας το μέγεθος του μετάλλου, τα δύο σημεία άσκησης πίεσης έχουν τέτοια απόσταση ώστε να μην είναι δυνατή η πραγματοποίηση μετατοπίσεων στον κρύσταλλο (Gleiter 1989). Θα μπορούσε μάλιστα να πει κανείς, λαμβάνοντας υπόψη τη μεγάλη επίδραση του μεγέθους στις ιδιότητες μίας ένωσης, ότι και το μέγεθος αυτό καθαυτό αποτελεί μία ιδιότητα, η οποία καθορίζει τον τρόπο χρήσης, τη δράση, ακόμη και τη βιοσυμβατότητα της ένωσης (Whatmore 2006).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, είναι η επίδραση της μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων στις ιδιότητες των ενώσεων που έχει στρέψει τόσο ερευνητικό, αλλά και τεχνολογικό ενδιαφέρον προς τα νανοδομημένα υλικά. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων ενός υλικού μειώνεται και φτάνει στην κλίμακα των nm, το υλικό εμφανίζει ασυνήθιστες και ενδιαφέρουσες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Οι κυριότερες είναι: πολύ μεγάλη ελεύθερη (ενεργή/ειδική) επιφάνεια, μεγάλη μηχανική αντοχή και σκληρότητα, βελτιωμένη ικανότητα διάχυσης, υψηλότερη ειδική θερμότητα και ηλεκτρική αντίσταση, βελτιωμένες μαγνητικές ιδιότητες, διακριτές ενεργειακές στάθμες που οδηγούν σε διαφοροποιημένα ηλεκτρονικά φαινόμενα. Πολλές από τις διαφοροποιημένες ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών προκύπτουν από το γεγονός ότι όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, με άλλα λόγια από όσο λιγότερα άτομα/μόρια αποτελούνται, οι ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες αλληλεπικαλύπτονται όλο και λιγότερο (σε σχέση με τα μακροσκοπικά υλικά) και παραμένουν διακριτές (quantum size effects) (Goldstein 1992).

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των υλικών, που είναι η κρυσταλλική τους δομή, επηρεάζεται από το μέγεθος τους. Όπως αναφέρθηκε, η μεγάλη σε έκταση επιφάνεια σε σχέση με το συνολικό όγκο του υλικού εισάγει τάσεις στα σωματίδια, όπως είναι η επιφανειακή τάση, άρα και στον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα να ευνοούνται συγκεκριμένες κρυσταλλικές δομές. Για το λόγο αυτό τα νανοϋλικά συναντώνται σε κρυσταλλικές δομές που δεν είναι συχνές ή σταθερές στα αντίστοιχα υλικά σε μακροσκοπική μορφή. Άμεση συνέπεια είναι η τροποποίηση ορισμένων ιδιοτήτων, που εξαρτώνται από τη δομή του υλικού (Gleiter 1989).

Σημαντικά επηρεάζονται και οι μηχανικές ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών. Έτσι τα υλικά αυτά εμφανίζουν μεγαλύτερη σκληρότητα και μηχανική αντοχή. Επίσης, σε



- μορφή επιστρωμάτων, δημιουργούνται πιο λείες και ανθεκτικές επιφάνειες, π.χ. σε κοπτικά εργαλεία, ενώ παρουσιάζουν και μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση.

Τα νανοδομημένα υλικά εμφανίζουν διαφορετική χημική συμπεριφορά σε σχέση με τις αντίστοιχες χημικές ενώσεις σε μακροσκοπική μορφή. Λόγω του λεπτού διαμερισμού τους, δηλαδή της μεγάλης επιφάνειας τους, εμφανίζουν ενισχυμένη δραστικότητα, την οποία μάλιστα διατηρούν περισσότερο σε σχέση με τα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά. Γι' αυτό και θεωρείται ότι έχουν πολλές προοπτικές για καταλυτικές εφαρμογές.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες επίσης επηρεάζονται από το μέγεθος των σωματιδίων και εμφανίζονται αρκετά διαφοροποιημένες στα νανοδομημένα υλικά. Πιο συγκεκριμένα, εξαιτίας του υψηλού ποσοστού ατόμων στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων, η ηλεκτρική αντίσταση των νανοϋλικών είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες bulk ενώσεις, καθώς επηρεάζεται από τη διάχυση του ηλεκτρονιακού φορτίου στις επιφάνειες. Γενικά η αντίσταση είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των σωματιδίων και επομένως αυξάνεται με τη σύνθεση νανοσύνθετων υλικών.

Αντίστοιχη μεταβολή λαμβάνει χώρα και στις μαγνητικές ιδιότητες των υλικών. Έτσι, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ενός μαγνητικού υλικού στη κλίμακα των nm επιφέρει μεταβολές στη συμπεριφορά του και τροποποίηση, συχνά μάλιστα και βελτίωση (προς την επιθυμητή κατεύθυνση), της μαγνητικής συμπεριφοράς. Η μεταβολή αυτή συμβαίνει, όταν το κρίσιμο μέγεθος στο οποίο εκδηλώνεται ή από το οποίο επηρεάζεται κάποιο φαινόμενο ή ιδιότητα, είναι συνδεδεμένη με το μέγεθος του σωματιδίου. Πρέπει ωστόσο να αναφερθεί, ότι υπάρχουν διαβαθμίσεις στην μαγνητική συμπεριφορά, δηλαδή στην έκφραση των μαγνητικών ιδιοτήτων, των νανοδομημένων μαγνητικών υλικών, ανάλογα με τη μορφολογία τους. Θα μπορούσαν να αναγνωριστούν τέσσερις διαφορετικές μορφές νανομαγνητών: α) απομονωμένα νανოსωματίδια (με ή χωρίς επιφανειακή τροποποίηση), β) νανოსωματίδια που αποτελούνται από δύο συστατικά, συνήθως με διάταξη πυρήνα – φλοιού, κατηγορία στην οποία ανήκουν τα υλικά που μελετάμε στην εργασία αυτή, γ) μαγνητικά νανοςωματίδια διασπαρμένα σε μαγνητική ή μη μαγνητική μήτρα και δ) μαγνητικά bulk υλικά που αποτελούνται από νανοκρυσταλλίτες (Leeislie-Pelecky 1996).



Η μεταβολή των μαγνητικών ιδιοτήτων στα νανοδομημένα μαγνητικά υλικά οφείλεται στο γεγονός ότι, λόγω του μικρού μεγέθους τους, συνήθως τα σωματίδια αποτελούνται από μία μοναδική μαγνητική περιοχή και στο μεγάλο ποσοστό ατόμων στις διεπιφάνειες. Γενικά, η συμπεριφορά των μαγνητικών υλικών ελέγχεται από την ανισοτροπία, που τείνει να ευθυγραμμίσει τις μαγνητικές περιοχές και από τις αλληλεπιδράσεις των γειτονικών μαγνητικών περιοχών. Ειδικά για τα πολύ μικρού μεγέθους νανოსωματίδια, η έννοια του σωματιδίου και της μαγνητικής περιοχής ουσιαστικά συμπίπτουν και οι περιοχές είναι τυχαία προσανατολισμένες μεταξύ τους, καθεμία από τι οποίες επηρεάζει μόνο τις γειτονικές. Για το λόγο αυτό, η απόλυτη τακτοποίηση επιτυγχάνεται σε περιορισμένη μόνο έκταση, γεγονός που οδηγεί, εν γένει, σε μείωση της μαγνήτισης στα νανοδομημένα υλικά, σε σχέση με τα αντίστοιχα μακροσκοπικά (Gleiter 1989). Επίσης λόγω του διαφορετικού περιβάλλοντος της πλειοψηφίας των ατόμων που βρίσκονται στις διεπιφάνειες (σε σχέση με τα “εσωτερικά” άτομα), υπάρχουν στρεβλώσεις στη δομή, που προκαλούν συνήθως μείωση της θερμοκρασίας Curie. Έντονα επηρεάζεται και το συνεκτικό πεδίο από το μέγεθος των σωματιδίων. Η τιμή του συνεκτικού πεδίου αυξάνεται, καθώς το μέγεθος μειώνεται, μέχρι μία κρίσιμη περιοχή D_c (Cullity 2009), στην οποία τα σωματίδια αποτελούνται από μία μόνο μαγνητική περιοχή. Σε τιμές μεγέθους μικρότερες από την κρίσιμη αυτή τιμή, το φαινόμενο αντιστρέφεται και το συνεκτικό πεδίο μειώνεται και τελικά μηδενίζεται, δηλαδή το υλικό συμπεριφέρεται πλέον ως υπερπαραμαγνητικό (Leeislie-Peleck 1996, Kodama 1999).

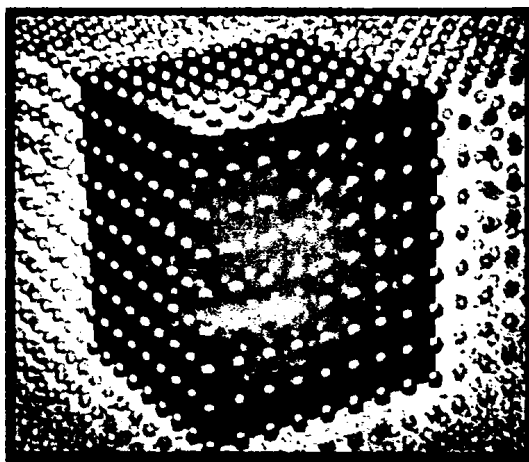
Μια νέα προσέγγιση στην παραγωγή νέων μαγνητικών υλικών έχει επιτευχθεί με τα νανοσύνθετα υλικά που συνδυάζουν σκληρές και μαλακές μαγνητικές ιδιότητες. Για όλους αυτούς τους λόγους, το πεδίο εφαρμογών των νανοδομημένων υλικών είναι πολύ ευρύ και αφορά ήδη υπάρχουσες εφαρμογές που μπορούν να βελτιωθούν, αλλά και νέες. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα μέσα μαγνητικής εγγραφής (ταινίες, δισκέτες, σκληροί δίσκοι), ηχεία, μικρόφωνα, κλειδαριές, μετασχηματιστές, μαγνητικές κεφαλές, διάφορα εξαρτήματα για υπολογιστές και οθόνες, υλικά για εφαρμογές (παραγωγή) μικροκυμάτων, μόνιμοι μαγνήτες, μαλακά μαγνητικά υλικά, καταλύτες και βιοϊατρικά υλικά.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.1 Βασικές Αρχές Περίθλασης Ακτίνων-Χ

Η κρυσταλλική δομή στα στερεά αποτελείται από μια περιοδική διευθέτηση των ατόμων ή των μορίων στον χώρο. Σε αυτή την διευθέτηση των ατόμων γενικά μπορούμε να βρούμε πλήθος επιπέδων τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικές διευθύνσεις, όχι μόνο οριζόντια και κάθετα αλλά και διαγώνια, τα οποία καλούνται ατομικά κρυσταλλικά επίπεδα (Σχήμα 2.1). Όλα τα επίπεδα παράλληλα σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο απέχουν μεταξύ τους ίδια απόσταση. Αυτή η απόσταση ονομάζεται απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων d .



Σχήμα 2.1 : Ατομικά κρυσταλλικά επίπεδα.

Η περίθλαση των ακτίνων-Χ απορρέει από τη συμβολή των ακτίνων-Χ, που περιθλώνται από ένα περιοδικό κρυσταλλικό πλέγμα. Η αλληλεπίδραση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τα κρυσταλλικά επίπεδα αποτελεί τον μηχανισμό στον οποίο βασίζεται η περίθλαση των ακτίνων-Χ.

Θεωρούμε ατομικά επίπεδα με δείκτες Miller (hkl) (Παπαγεωργόπουλος 1978), που απέχουν απόσταση ίση με d_{hkl} και τα οποία ακτινοβολούνται υπό γωνία θ με παράλληλη, μονοχρωματική και σύμφωνη δέσμη ακτίνων-Χ μήκους κύματος λ (Callister 2007). Θεωρούμε ότι τα φωτόνια σκεδάζονται ελαστικά από τα άτομα των κρυσταλλικών επιπέδων. Στην περίπτωση της ελαστικής σκέδασης το φωτόνιο που προσπίπτει σε ένα άτομο σκεδάζεται από αυτό χωρίς να υπάρχει απώλεια ενέργειας. Έτσι στον κρύσταλλο, κάθε άτομο ενεργεί ως κέντρο σκέδασης και δημιουργεί ένα δευτερογενές κύμα. Όλα τα δευτερογενή κύματα υπερτίθενται για να δημιουργήσουν ένα ανακλώμενο κύμα. Όλα αυτά τα ανακλώμενα κύματα εστιάζονται και συμβάλουν μεταξύ τους. Η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής για τα δύο σύμφωνα ανακλώμενα κύματα απαιτεί η διαφορά φάσης τους να αντιστοιχεί σε ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας ($n\lambda$, όπου n ακέραιος). Εάν η διαφορά φάσης τους δεν αντιστοιχεί σε ακέραιο πολλαπλάσιο τότε η συμβολή είναι αποσβεστική.

Έστω δύο ακτίνες σε αυτή τη δέσμη, οι 1 και 2, οι οποίες σκεδάζονται από τα άτομα P και Q (Σχήμα 2.2). Ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων 1' και 2' υπό γωνία θ ως προς τα επίπεδα, συμβαίνει όταν η διαφορά μεταξύ των διαδρομών 1-P-1' και 2-Q-2', δηλαδή το μήκος $\overline{SQ} + \overline{QT}$, είναι ίση με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Η συνθήκη περίθλασης είναι:

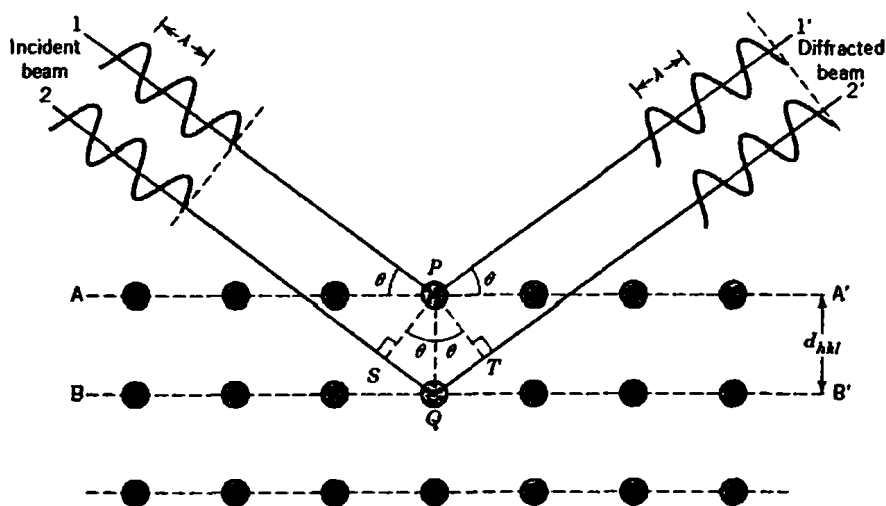
$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (2.1)$$

Από την σχέση (1) και με βάση τα ορθογώνια τρίγωνα που σχηματίζονται προκύπτει

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

για να παρατηρείται ενισχυτική συμβολή. Η εξίσωση (2) ονομάζεται νόμος του Bragg και n είναι η τάξη της περίθλασης, η οποία μπορεί να είναι οποιοσδήποτε ακέραιος αριθμός (Guinebretiere 2006).





Σχήμα 2.2 : Περίθλαση ακτίνων-Χ από ατομικά κρυσταλλικά επίπεδα

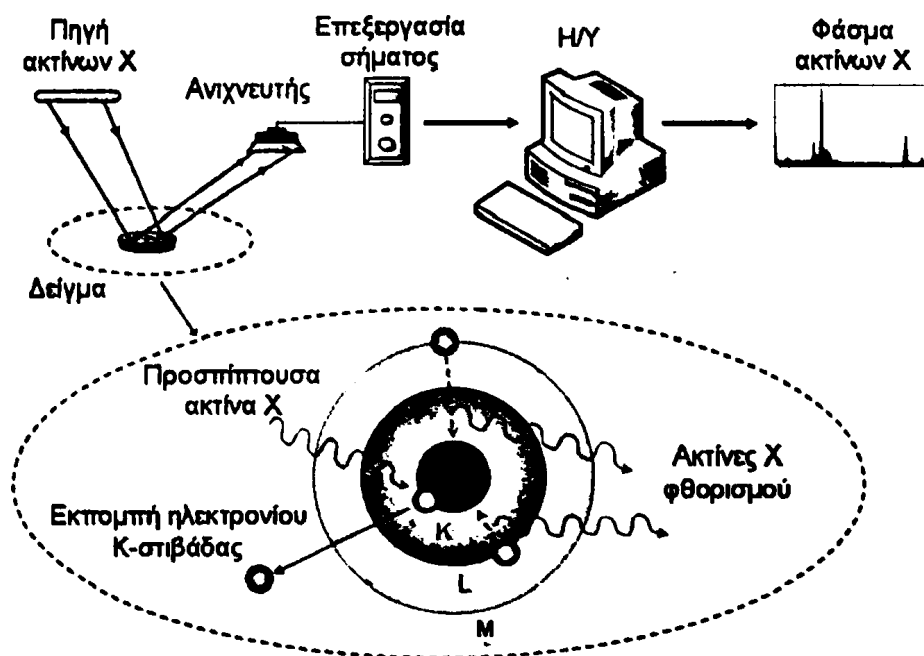
Με βάση τον νόμο του Bragg και εφόσον είναι γνωστό το μήκος κύματος, μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση πλεγματικών επιπέδων d_{hkl} και συνεπώς την κρυσταλλική δομή, αν προσδιορίσουμε πειραματικά την γωνία θ .

Με την περίθλαση ακτίνων-Χ μπορούμε να έχουμε πληροφορίες σχετικά με α) Την σύνθεση και τον δομικό χαρακτηρισμό ενώσεων, με έμφαση στα υλικά νέων τεχνολογιών, β) Την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας του εξεταζόμενου δείγματος, γ) Την ανάλυση της σύστασης ορυκτών και χημικά επεξεργασμένων ορυκτών προϊόντων και δ) Την ανάλυση της σύστασης και δομής κεραμικών και άλλων σύνθετων υλικών, κρυσταλλικών και άμορφων, με μεγάλο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

2.2 Τεχνική Φθορισμού Ακτίνων -Χ (XRF)

Η τεχνική XRF (X-Ray Fluorescent) αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υλικών. Όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια E προσπίπτει σε ένα άτομο, τότε μεταφέρει την ενέργεια του σε ένα ηλεκτρόνιο των εσωτερικών στοιβάδων του ατόμου και το διεγείρει σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη ή το ιονίζει (σχήμα 2.3). Η απουσία του ηλεκτρονίου από μια στοιβάδα ονομάζεται οπή. Το ηλεκτρόνιο που θα διεγερθεί δεν είναι πάντοτε από

την ίδια στοιβάδα, αλλά εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου. Αν το φωτόνιο έχει ενέργεια ικανή να διεγείρει ηλεκτρόνια από την K-στοιβάδα του ατόμου τότε η μεγαλύτερη πιθανότητα είναι το ηλεκτρόνιο που θα διεγερθεί να προέρχεται από την στοιβάδα αυτή. Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη από την απαιτούμενη για ιονισμό ηλεκτρονίων της K-στοιβάδας τότε θα έχουμε διέγερση ηλεκτρονίων από άλλη εσωτερική στοιβάδα (L, M, N...), ανάλογα με την ενέργεια του φωτονίου που προσπίπτει και την ηλεκτρονιακή κατανομή του ατόμου δηλαδή των αριθμό των ηλεκτρονίων που έχει το άτομο και το πώς αυτά είναι διευθετημένα στις στοιβάδες.



Σχήμα 2.3 : Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF.

Επομένως, στη διάταξη XRF, για τα στοιχεία του υλικού που διεγείρονται με την διαδικασία που περιγράψαμε πριν, η ενέργεια η οποία απορροφάται από αυτά, επανεκπέμπεται με μορφή ακτίνων- X με εκδήλωση του φαινομένου του φθορισμού. Η επανεκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι χαρακτηριστική για το καθένα από τα στοιχεία τα οποία ακτινοβολήθηκαν. Με κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης καταγράφονται και μετρούνται οι καμπύλες των εκπεμπόμενων ακτίνων-X, χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο του υλικού. Κάθε στοιχείο εκπέμπει ένα φάσμα ακτίνων-X σε διαφορετικές ενέργειες (διαφορετικά μήκη κύματος), όμως σε μερικές περιοχές οι εκπεμπόμενες

ενέργειες από διαφορετικά άτομα μπορεί να αλληλοκαλύπτονται. Η ανάλυση μπορεί να είναι μόνο ποιοτική, όταν απλώς ανιχνεύεται και πιστοποιείται το είδος κάθε στοιχείου, αλλά και ποσοτική, όταν υπολογίζεται και η ποσοστιαία αναλογία των ανιχνευμένων στοιχείων.

Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου XRF φαίνεται στο σχήμα 2.3. Η τεχνική αναπτύχθηκε κυρίως στην δεκαετία του 1970, με πρωτεύοντα σκοπό την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση λεπτών υμενίων. Ιδιαίτερα επιτυχής αποδεικνύεται η μέθοδος για ανάλυση μη αγώγιμων υλικών, όπως είναι τα οξείδια, τα άμορφα υλικά, τα κεραμικά, τα πλαστικά κ.λ.π. Η μέθοδος βρίσκει μεγάλες εφαρμογές στην τσιμεντοβιομηχανία, όπου η ανάλυση και ο ακριβής προσδιορισμός της ποσοτικής αναλογίας των πρώτων υλών, είναι βασικός παράγων για την παραγωγή π.χ. τσιμέντου με προσδιορισμένες ποιοτικές απαιτήσεις.

2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι η τεχνική που χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων, συγκεκριμένου μήλους κύματος, για να μεγεθύνει εικόνες δειγμάτων. Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης ηλεκτρονίων, αντί φωτός, για το σχηματισμό εικόνων, είναι ότι παρέχουν τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα (resolution). Η ανάλυση που παρέχει ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να δώσει λεπτομέρειες της τάξης των 0.2 nm. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι διαθέσιμα για μικροσκοπική ανάλυση πολυμερών από το 1930. Οι βασικοί τύποι ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (SEM), που παρέχουν μοναδικές και συχνά συμπληρωματικές πληροφορίες (Αυγερόπουλος 2010).

2.3α Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

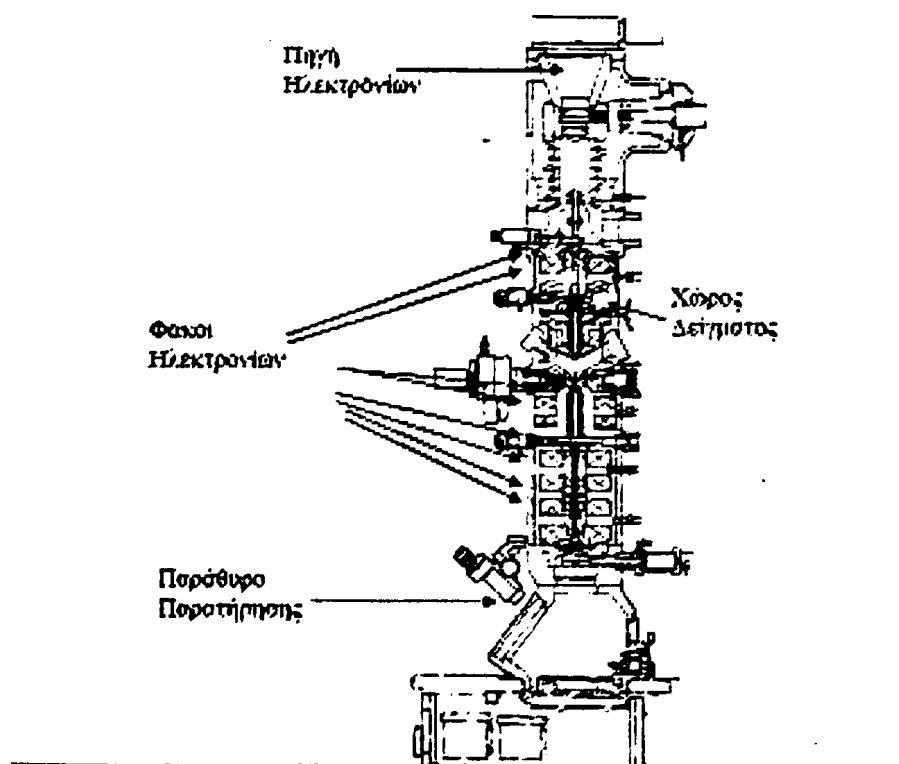
Σε ένα συμβατικό μικροσκόπιο TEM ένα δείγμα λεπτού πάχους ώστε να είναι διαπερατό, ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας



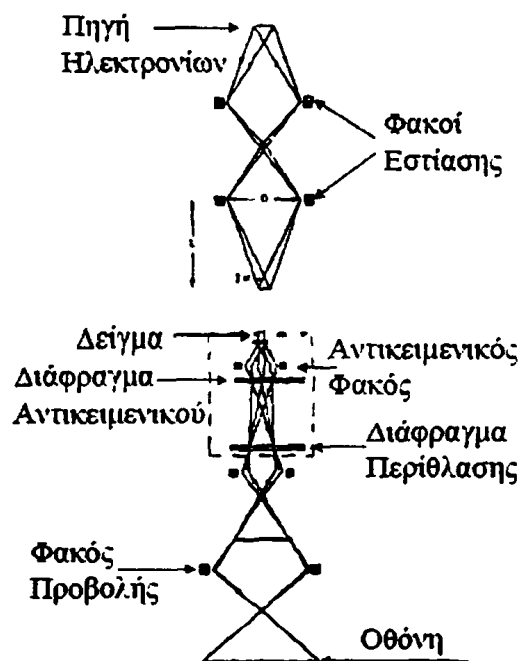
- ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό μικροσκόπιο είναι 80 – 120 kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200 – 500 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 3 MV.

Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με θερμιονική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που ακτινοβολείται καθώς και η εστίαση της δέσμης. Μετά το δείγμα τα ηλεκτρόνια οδηγούνται, με τη βοήθεια άλλων ηλεκτρομαγνητικών φακών, σε μία φθορίζουσα οθόνη ή σε κατάλληλους ανιχνευτές. Επειδή τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος, για αυτό ακριβώς το λόγο, πρέπει και το δείγμα να είναι αρκετά λεπτό για να μπορέσουν να ανιχνευθούν μετά την διέλευσή τους από αυτό, ανάλογα, βέβαια, και με την πυκνότητα και τη στοιχειακή σύνθεσή του (τυπικά μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες nm).

Η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου TEM φαίνεται στο σχήμα 2.4, όπου διακρίνονται και τα βασικά μέρη του. Παράλληλα στο σχήμα 2.5 φαίνεται σε σχηματικό διάγραμμα η πορεία των ηλεκτρονίων και η λειτουργία των διαδοχικών ηλεκτρομαγνητικών φακών.



Σχήμα 2.4 : Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Κορμνηνού 2010).



Σχήμα 2.5 : Η πορεία των ηλεκτρονίων σε ένα μικροσκόπιο ηλεκτρονικής διέλευσης (Κομνηνού 2010).

Στο σχήμα 2.4, στο πάνω μέρος μίας στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων η οποία βρίσκεται σε υπερ-υψηλό κενό (της τάξης του 10^{-10} mbar) για την αποφυγή ατσαθειών. Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση (kV - MV). Ακολουθούν συνήθως δύο, συγκεντρωτικοί φακοί ηλεκτρομαγνητικού τύπου, με τη βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων. Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, σε μια περιοχή διαστάσεων λίγων τετραγωνικών μικρομέτρων (μm^2) στο επίπεδο που βρίσκεται το δείγμα.

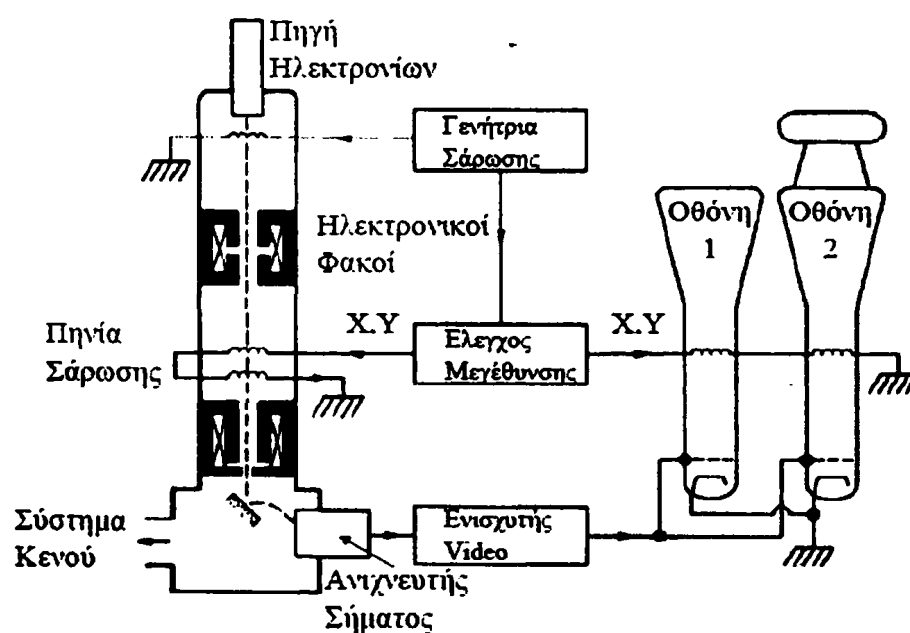
Το δείγμα έχει τη μορφή λεπτού δίσκου και εισάγεται στο θάλαμο του μικροσκοπίου μέσω ειδικής θυρίδας που εξασφαλίζει τη διατήρηση του κενού και μετακινείται με διάταξη μικρομετρικών μετατοπίσεων. Τα ηλεκτρόνια τα οποία διέρχονται από το δείγμα περιθλώνται, σύμφωνα με το νόμο του Bragg, σε διαφορετικές γωνίες, ανάλογα με τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής του.

Ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος βρίσκεται αμέσως μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος (περίθλαση

- Fraunhofer). Αυτό επιτρέπει να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή του αντικειμένου, με ένα τρόπο ανάλογο εκείνου που χρησιμοποιείται στη περίπτωση της περίθλασης ακτίνων Χ. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια διέρχονται από έναν ενδιάμεσο φακό, με τη βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, που αποτελεί την μεγεθυμένη απεικόνιση του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (φακός προβολής), προβάλλεται, μετά από μια τελευταία μεγέθυνση, σε φθορίζουσα οθόνη ή στα νεότερα μικροσκόπια σε ειδικές ψηφιακές κάμερες, για παρατήρηση ή φωτογράφιση (Αυγερόπουλος 2010, Κομνηνού 2010).

2.3β Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης είναι ένα είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που απεικονίζει την επιφάνεια του προς μελέτη δείγματος σαρώνοντας τη με τη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (συνήθως 0.5 keV με 40 keV). Ένα μικροσκόπιο τέτοιου είδους μπορεί να πετύχει πού μεγαλύτερη μεγέθυνση από ένα οπτικό μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια έχουν μήκος κύματος περίπου 10000 φορές μικρότερο από το ορατό φως. Έτσι, είναι εφικτή η μεγέθυνση μέχρι και 1000000x ενώ ένα οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει 2000x. Ένα σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται στο σχήμα 2.6 (Callister 2007).



Σχήμα 2.6 : Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Κομνηνού 2010).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης χρησιμοποιεί μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας από 0 έως 50 keV). Η δέσμη αυτή, αρχικά περνάει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης που είναι συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα και στη συνέχεια καταλήγει να έχει διάμετρο 2 – 10 nm, η ελάχιστη τιμή της οποίας περιορίζεται από το ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα της δέσμης ανίχνευσης, το οποίο δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από μερικά pA (10^{-12} A), για λόγους εξασφάλισης ικανοποιητικού λόγου Σήματος/Θόρυβο (SNR-Signal to Noise Ratio). Έπειτα η λεπτή αυτή δέσμη κατευθύνεται, με τη βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης, έτσι ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE = Secondary Electrons), με ενέργειες 2 έως 5 eV και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE = Back-Scattered Electrons), με ενέργειες που κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης μέχρι περίπου 50 eV. Εκπέμπονται επίσης ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες Χ αλλά και φωταύγεια. Τα προηγούμενα σήματα, αλλά κυρίως τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μίας εξωτερικής (ανεξάρτητης) καθοδικής δέσμης η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ή στα σύγχρονα μικροσκόπια SEM σε ειδική ψηφιακή κάμερα, ακολουθώντας την ίδια σάρωση η οποία οδηγεί τη δέσμη του μικροσκοπίου. Έτσι προκύπτει μεγεθυμένη η απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), τον μέσο ατομικό αριθμό (πληροφορίες για τη σύνθεση) και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό (κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά) (Κομνηνού 2010).



2.4 Μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος (vibrating sample magnetometer - VSM)

Το μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος αποτελεί βασικό όργανο για το χαρακτηρισμό των μαγνητικών υλικών. Από τότε που εφευρέθηκε, περίπου το 1955, αποτελεί μία πολύ αξιόπιστη διάταξη για τη μέτρηση των κύριων μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου H και της θερμοκρασίας T , τόσο σε εργαστηριακό επίπεδο όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο (Kaufmann 2003). Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στο νόμο επαγωγής του Faraday σύμφωνα με τον οποίο, ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο επάγει ηλεκτρεγερτική δύναμη σε ένα κύκλωμα (βρόχο) που βρίσκεται στην περιοχή του.

Όταν ένα δείγμα του υλικού τοποθετείται σε ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο, παρουσιάζει μαγνητική ροπή ανάλογη με την μαγνήτιση του δείγματος. Αν το δείγμα υποβληθεί σε μια ημιτονοειδή κίνηση μπορεί να επάγει ηλεκτρικό σήμα σε κατάλληλα τοποθετημένα σταθερά πηνία κοντά στην περιοχή δόνησης του δείγματος λόγω της μεταβολής της μαγνητικής ροής που διαρρέει τα πηνία. Αυτό το σήμα είναι ανάλογο της μαγνητικής ροπής, του εύρους της δόνησης και της συχνότητας της δόνησης (Czichos 2006). Γενικότερα η πειραματική διάταξη του VSM αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη:

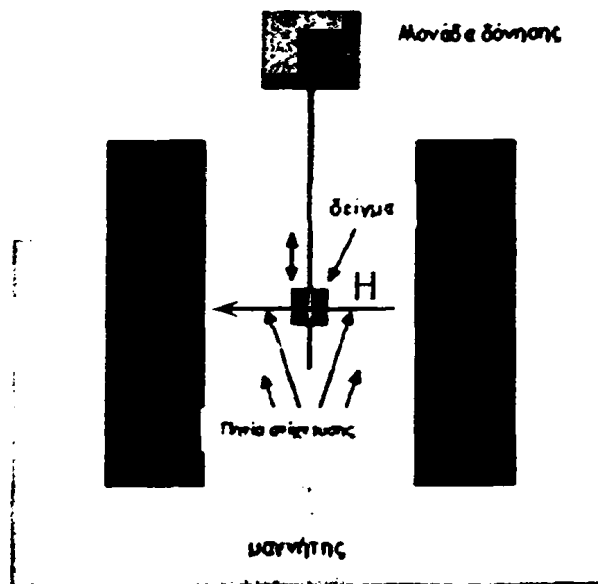
1. Το σύστημα παραγωγής και μετάδοσης της ημιτονοειδούς κυματομορφής με την οποία κινείται το δείγμα.
2. Τον μαγνήτη (ηλεκτρομαγνήτη, υπεραγώγιμο μαγνήτη ή σύστημα μόνιμων μαγνητών) που επιβάλλει το ομογενές μαγνητικό πεδίο, μέσα στο οποίο κινείται το δείγμα. Σε μία τυπική διάταξη VSM εφοδιασμένη με ηλεκτρομαγνήτη, η ένταση του μαγνητικού πεδίου μπορεί να μεταβληθεί από 0 έως 2 T με διαφορετικές πολικότητες.
3. Τα τέσσερα πηνία, τα οποία βρίσκονται στην περιοχή δόνησης του δείγματος και σε γωνία 45° σε σχέση με τον άξονα του πεδίου στο επίπεδο που ορίζεται από τον άξονα του μαγνήτη και τη ράβδο του δείγματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7. Τα πηνία αυτά, λόγω της θέσης τους διακρίνουν τις μεταβολές της μαγνητικής ροής, οι οποίες είναι ανάλογες της μαγνητικής ροπής του δείγματος.
4. Το σύστημα συλλογής, επεξεργασίας και καταγραφής του σήματος.



5. Το εξεταζόμενο υλικό τοποθετείται σε ένα ειδικό δειγματοφορέα, έτσι ώστε κατά την διάρκεια της μέτρησης να βρίσκεται στο κέντρο της περιοχής του ομογενούς μαγνητικού πεδίου. Μια λεπτή κάθετη ράβδος συνδέει τον δειγματοφορέα με ένα σύστημα κίνησης, το οποίο βρίσκεται επάνω από το μαγνήτη, έτσι ώστε το δείγμα να υποβάλλεται σε ημιτονοειδή κίνηση μέσα στο ομογενές μαγνητικό πεδίο. Οι τιμές της μαγνητικής ροπής που λαμβάνονται απλά με τη μέτρηση του εύρους του σήματος, υπόκεινται σε συστηματικά σφάλματα, ως αποτέλεσμα μικρών μεταβολών του εύρους και της συχνότητας δόνησης. Για να υπερνικηθεί το παραπάνω πρόβλημα, χρησιμοποιείται ένα σήμα αναφοράς που παράγεται από την κίνηση ενός μόνιμου μαγνήτη στην περιοχή ενός συστήματος πηνίων που βρίσκονται σε υψηλότερο σημείο του συστήματος δόνησης και εκτός του μαγνητικού πεδίου. Το σήμα αυτό μεταβάλλεται με το εύρος δόνησης όπως ακριβώς συμβαίνει με το σήμα που λαμβάνεται από τα πηνία στην περιοχή του δείγματος.

6. Οι αλλαγές που οφείλονται στο εύρος και στην συχνότητα δόνησης έχουν ακριβώς την ίδια επίδραση και στα δύο σήματα, που εφαρμόζονται σε διαφορετικό ενισχυτή και, επειδή ο διαφορετικός ενισχυτής μεταβιβάζει μόνο τις διαφορές μεταξύ των δύο σημάτων, οι επιδράσεις του εύρους της δόνησης και οι αλλαγές της συχνότητας εξουδετερώνονται. Κατά συνέπεια, από τους τρεις παράγοντες που επηρεάζουν το εύρος του σήματος των πηνίων στην περιοχή του δείγματος, μόνο ο ένας, η μαγνητική του ροπή, καθορίζει το εύρος του σήματος στην έξοδο του διαφορετικού ενισχυτή, το οποίο και μετράται.

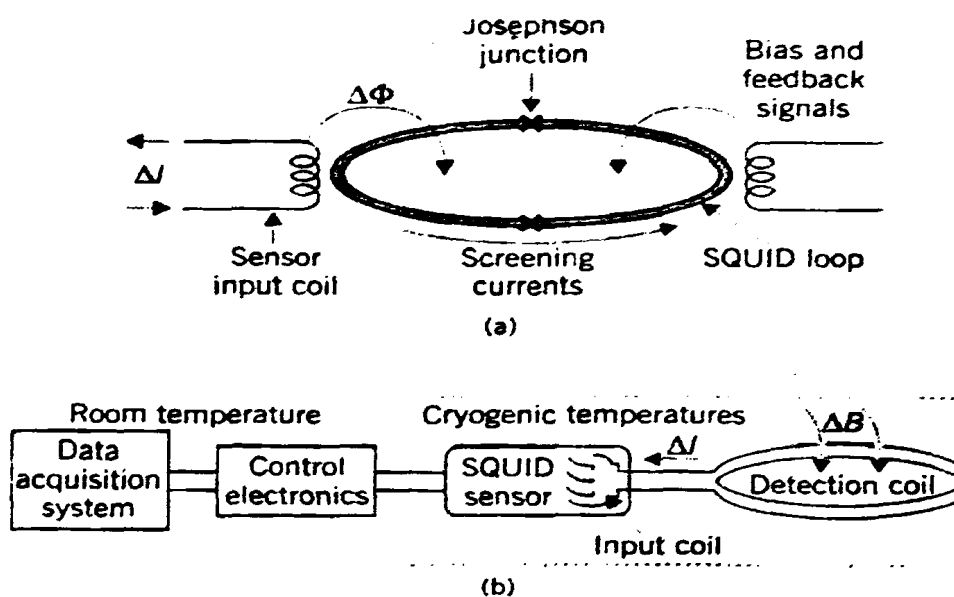




Σχήμα 2.7 : Βασικά στοιχεία του μαγνητομέτρου παλλόμενου δείγματος.

2.5 Μαγνητόμετρο Υπεραγώγιμης Συσσκευής Κβαντικής Συμβολής (Superconducting Quantum Interference Device - SQUID magnetometer)

Το θεωρητικό σχέδιο των ανιχνευτών μαγνητικής ροής ενός τυπικού SQUID μαγνητόμετρου φαίνεται στο σχήμα 2.8 που ακολουθεί.



Σχήμα 2.8 : Θεωρητικό σχέδιο ενός τυπικού SQUID ανιχνευτή μαγνητικής ροής

Τα SQUID είναι οι πλέον ευαίσθητοι ανιχνευτές μαγνητικών σημάτων με αποτέλεσμα να μπορούν να μετρήσουν ακόμα και πολύ μικρές αλλαγές του μαγνητικού πεδίου. Πέρα από την εργαστηριακή τους χρήση, έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε τομείς όπως η γεωφυσική, ο βιομαγνητισμός και ο μη καταστρεπτικός έλεγχος υλικών. Τα βασικά φαινόμενα που σχετίζονται με τη λειτουργία των SQUID είναι η κβάντωση ροής σε υπεραγώγιμους βρόχους και το φαινόμενο Josephson (Josephson 1962), όπου δύο τμήματα υπεραγώγιμου υλικού διαχωρίζονται με λεπτό μονωτικό στρώμα. Τα υπεραγώγιμα ηλεκτρόνια μπορούν να διαπεράσουν το φραγμό του μονωτικού στρώματος μέσω του φαινομένου σήραγγας, αλλά η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος αλλάζει με τη παρουσία πολύ μικρού μαγνητικού πεδίου. Τα μαγνητόμετρα SQUID χρησιμοποιούν αυτές τις αλλαγές για να ανιχνεύσουν τις μεταβολές του ρεύματος μέσω των οποίων μετράται η ένταση των μαγνητικών πεδίων. Ένα άλλο πλεονέκτημα του μαγνητομέτρου SQUID σε σχέση με το μαγνητόμετρο VSM, εκτός της μεγαλύτερης ευαισθησίας που διαθέτει στην μέτρηση μαγνητικών ροπών, είναι η ικανότητα χρήσης υπεραγώγιμων μαγνητών για την παραγωγή πολύ υψηλών μαγνητικών πεδίων (μεγαλύτερα από 7-9 Tesla).

2.6 Φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe

Το φαινόμενο του συντονισμού μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προέρχεται από πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις χωρίς ανάκρουση των πυρήνων ανακαλύφθηκε το 1958 από τον R.L. Mössbauer (βραβείο Nobel 1961) και οδήγησε στην ανάπτυξη της ομώνυμης φασματοσκοπίας.

Η αναγκαία συνθήκη για να συμβεί το φαινόμενο αυτό είναι, τα άτομα που διαθέτουν τους πυρήνες που εκπέμπουν αλλά και εκείνα που διαθέτουν τους πυρήνες που απορροφούν τις ακτίνες γ, να βρίσκονται δομημένα σε στερεά σώματα.

Έτσι η φασματοσκοπία Mössbauer είναι η κατ' εξοχήν φασματοσκοπία της στερεάς καταστάσεως της ύλης και έχει χρησιμοποιηθεί στην φυσική, την χημεία, την



βιολογία και την επιστήμη των υλικών, ενώ οι εφαρμογές της εκτείνονται από τη μεταλλουργία μέχρι την αρχαιομετρία.

Έστω ότι ένας ελεύθερος πυρήνας με μάζα ηρεμίας M_0 βρίσκεται αρχικά ακίνητος, ενώ μπορεί να βρίσκεται σε μία από δύο πυρηνικές ενεργειακές στάθμες που απέχουν κατά E_0 όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9(α). Η μετάβαση από την ανώτερη στην κατώτερη στάθμη, μπορεί να γίνει με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γ , ενέργειας (Greenwood 1971):

$$E_{\gamma(E)} = E_0 \left\{ 1 - \frac{E_0}{2M_0 c^2} \right\} \quad (2.3)$$

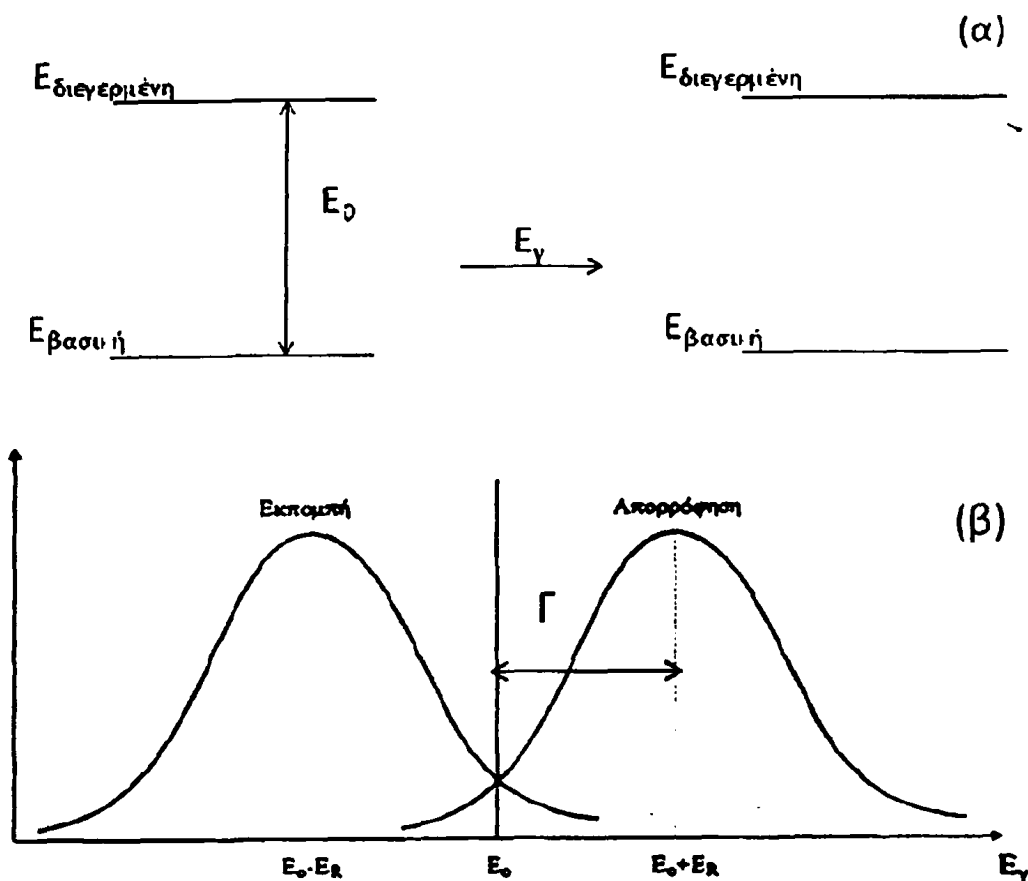
όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό. Η ενέργεια ανακρούσεως E_R του πυρήνα αντιστοιχεί στην διαφορά:

$$E_0 - E_{\gamma(E)} = \frac{E_0^2}{2M_0 c^2} \quad (2.4)$$

Κατά τη διέγερση ενός όμοιου πυρήνα ο οποίος απορροφά, η ενέργεια της ακτίνας είναι:

$$E_{\gamma(A)} = E_0 \left\{ 1 + \frac{E_0}{2M_0 c^2} \right\} = E_0 + E_R \quad (2.5)$$

Επομένως ισχύει $E_{\gamma(E)} < E_0 < E_{\gamma(A)}$. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι ενεργειακά δυνατός ο συντονισμός εκπομπής και απορροφήσεως ακτίνων- γ μεταξύ ομοίων και ελεύθερων πυρήνων, διότι το εύρος Γ των σταθμών αυτών είναι πολύ μικρότερο της ενέργειας ανάκρουσης E_R . Η αδυναμία συντονισμού που περιγράφηκε παραπάνω απεικονίζεται στο σχήμα 2.9(β).



Σχήμα 2.9 : (α) Πυρηνικές ενεργειακές στάθμες κατά την εκπομπή και απορρόφηση ακτινοβολίας από ελεύθερους πυρήνες. (β) Πυκνότητες κατανομής των ενεργειών εκπομπής και απορρόφησης ακτίνων-γ μεταξύ όμοιων και ελεύθερων πυρήνων για τις οποίες υπάρχει πολύ μικρή επικάλυψη (ο άξονας των ενεργειών δεν είναι σε γραμμική κλίμακα).

Εάν όμως θεωρήσουμε ότι οι πυρήνες των ατόμων που εκπέμπουν και εκείνων που μπορούν να απορροφήσουν την ακτινοβολία βρίσκονται μέσα σε ένα στερεό υλικό, τότε υπάρχει σημαντική πιθανότητα συντονισμού της εκπομπής και απορρόφησης της ακτινοβολίας γ από αυτούς τους πυρήνες. Πράγματι, εάν η ενέργεια ανάκρουσης E_R είναι μικρότερη από την ενέργεια δεσμού των ατόμων στο πλέγμα, έτσι ώστε να μην υπάρχει δυνατότητα διάρρηξης των δεσμών, τότε οι ανακρούοντες πυρήνες μπορούν να μεταφέρουν όλη την ενέργεια E_R και την αντίστοιχη ορμή τους σε άτομα του περιβάλλοντος στερεού στο οποίο είναι δομημένα με δύο τρόπους: α) σαν σύνολο σε όλα τα υπόλοιπα άτομα του στερεού και β) να διεγείρουν ταλαντώσεις στο πλέγμα του στερεού. Η απορρόφηση αυτής της ενέργειας με τον τρόπο β) είναι δυνατόν να συμβεί επειδή οι ενέργειες ταλάντωσης του πλέγματος στα στερεά (φωνόνια) είναι



κβαντισμένες ποσότητες. Επομένως λόγω της κβαντικής διάρθρωσης των ενεργειών ταλάντωσης ($n \cdot \hbar\omega$, όπου $n=0, \pm 1, \pm 2 \dots$ και ω η χαρακτηριστική συχνότητα ταλάντωσης), ανάμεσα στις άλλες, υπάρχει και η πιθανότητα να έχουμε εκπομπή ή απορρόφηση με ενέργεια ανακρούσεως μηδέν ($n=0$). Αυτές ακριβώς οι μεταβάσεις που αντιστοιχούν σε μηδενική ενέργεια ανακρούσεως είναι η αιτία της εμφάνισης του φαινομένου Mössbauer.

Η πιθανότητα να συμβεί εκπομπή ή απορρόφηση χωρίς ανάκρουση μπορεί να εκφραστεί μέσω ενός συντελεστή f , ο οποίος αποκαλείται συντελεστής μηδενικής ανάκρουσης (recoil free factor) και αυξάνει με τη μείωση της ενέργειας E_0 των ακτίνων-γ, καθώς επίσης και με τη μείωση της θερμοκρασίας μέτρησης. Ο συντελεστής f εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία Debye (θ_D) όπως φαίνεται από την σχέση (2.6) (Greenwood 1971):

$$f(T) = \exp \left[-\frac{6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (2.6)$$

όπου k η σταθερά Boltzmann και $\theta_D = \hbar\omega_D/k$ θερμοκρασία Debye. Ο συντελεστής f μπορεί να γραφεί ως $f = e^{-2W}$, όπου ο συντελεστής W λέγεται συντελεστής Debye-Waller.

Τα παραπάνω αναφέρθηκαν στην περίπτωση ομοίων πυρήνων σε πηγή και απορροφητή οι οποίοι βρίσκονται σε όμοια κρυσταλλικά πλέγματα και εκπέμπουν ή απορροφούν ακτινοβολία αντίστοιχα. Επειδή όμως ο πυρήνας του απορροφητή βρίσκεται γενικά σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον από αυτόν της πηγής, οι πυρηνικές ενεργειακές καταστάσεις του απορροφητή θα βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα από αυτές της πηγής, λόγω των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων του πυρήνα με τα ατομικά ηλεκτρόνια ή τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και ηλεκτρικά φορτία του στερεού. Για να καλυφθεί αυτή η διαφορά και να επιτευχθεί ο συντονισμός χρησιμοποιείται το φαινόμενο Doppler. Με το φαινόμενο αυτό η κίνηση της πηγής σε σχέση με τον απορροφητή προσδίδει στην εκπεμπόμενη ακτινοβολία ενέργεια:

$$E(\nu) = E\gamma \left(1 \pm \frac{v}{c} \right) \quad (2.7)$$



όπου E_γ είναι η ενέργεια της ακτινοβολίας όταν η ταχύτητα της πηγής είναι μηδέν, v η ταχύτητα της πηγής και c η ταχύτητα του φωτός. Αυτές οι μεταβολές στη ταχύτητα της πηγής επιφέρουν κατάλληλη μεταβολή στην ενέργεια των ακτίνων- γ ώστε να επιτευχθεί συντονισμός.

Ο πυρήνας ο οποίος μελετάται περισσότερο στη φασματοσκοπία Mössbauer είναι ο πυρήνας ^{57}Fe . Ως πηγή για την μελέτη του συγκεκριμένου πυρήνα χρησιμοποιείται ο πυρήνας ^{57}Co ο οποίος αποδιεγείρεται σε ^{57}Fe . Η ταχύτητα με την οποία κινείται η πηγή για την περίπτωση του ^{57}Fe είναι στην περιοχή των $\pm 15 \text{ mm/sec}$.

Εκτός του πυρήνα ^{57}Fe , άλλοι πυρήνες που μελετώνται ευρέως με την συγκεκριμένη φασματοσκοπία είναι κυρίως αυτοί του ^{119}Sn και ^{151}Eu . Σημειώνεται ότι επειδή στην φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe το εύρος εκπομπής και απορρόφησης των πυρηνικών ενεργειακών σταθμών είναι πολύ μικρό σε σχέση με την χαρακτηριστική ενέργεια εκπομπής και απορρόφησης, οι ακτίνες- γ που εκπέμπονται από κάποιον πυρήνα μπορούν να επαναπορροφηθούν μόνο από πυρήνες του ίδιου ισότοπου, διότι κάθε άλλο ισότοπο θα έχει χαρακτηριστικές ενέργειες απορροφήσεως σε διαφορετική περιοχή ενεργειών. Έτσι τα πειράματα είναι αυστηρά περιορισμένα στα ειδικά ισότοπα που χρησιμοποιούνται.

Οι ενέργειες των ακτίνων- γ που απαιτούνται για την παρατήρηση του φαινομένου Mössbauer είναι συνήθως $<100 \text{ keV}$. Για παράδειγμα στον πυρήνα ^{57}Fe αντίστοιχη ενέργεια είναι 14.4 keV . Η απαίτηση αυτή καθώς και ο χρόνος ζωής των ισωτόπων, είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που περιορίζουν την εφαρμογή της συγκεκριμένης φασματοσκοπίας στην συμβατική της εκδοχή (χρησιμοποιώντας δηλαδή ως πηγές ραδιενεργά ισότοπα), σε πολύ μικρό αριθμό στοιχείων που περιοδικού πίνακα.

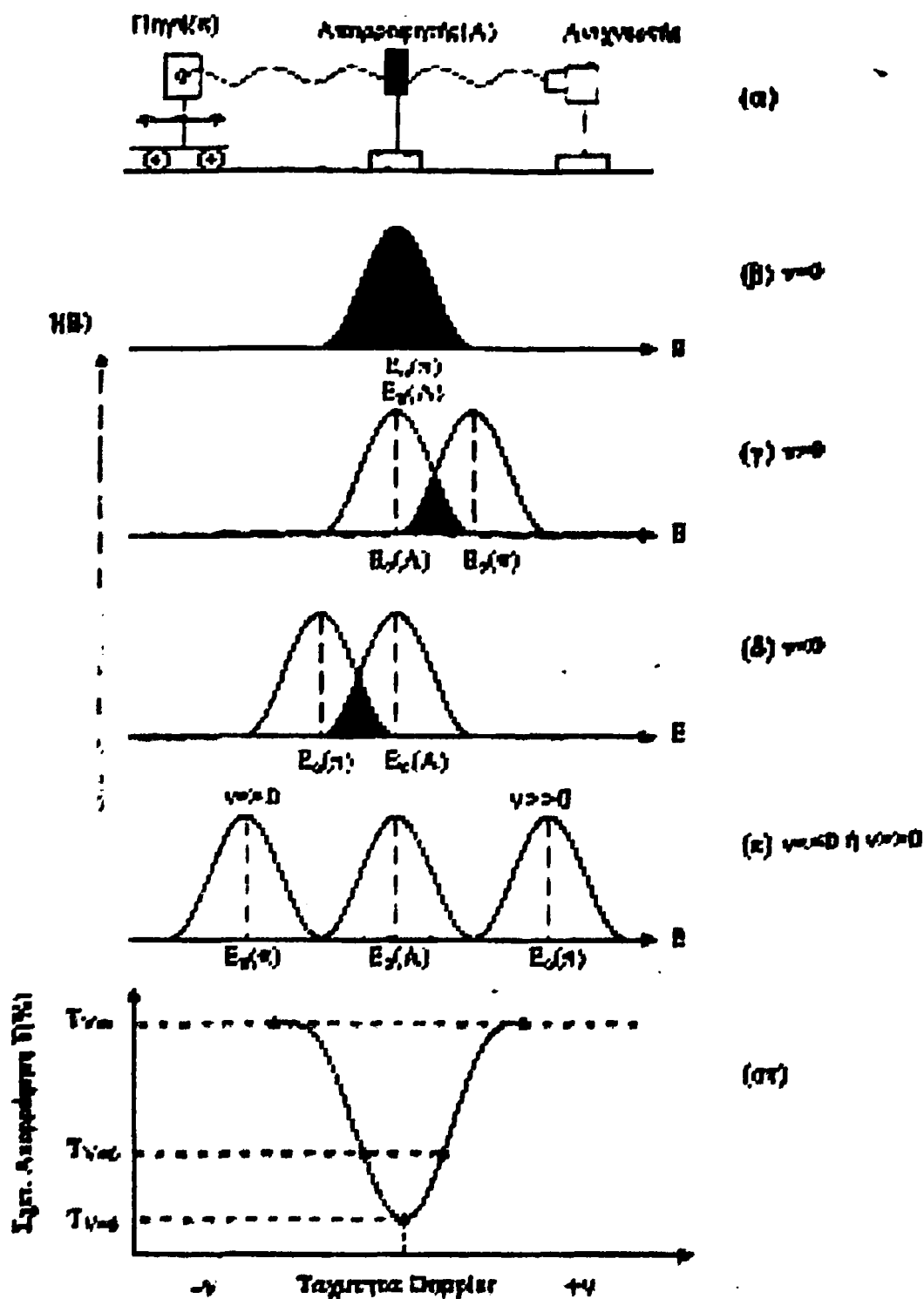
Στο σχήμα 2.10 περιγράφεται η αρχή λειτουργίας ενός φασματομέτρου Mössbauer. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει μια ραδιενεργό πηγή, έναν απορροφητή (δείγμα) και ένα σύστημα καταγραφής των φασμάτων. Η ακτινοβολία γ εκπέμπεται από την πηγή, η οποία στην περίπτωση της φασματοσκοπίας Mössbauer ^{57}Fe είναι το ^{57}Co . Για να πετύχουμε αυστηρά "μονοχρωματική" ακτινοβολία οι πυρήνες αυτοί βρίσκονται δομημένοι σε μία κρυσταλλική μήτρα ροδίου (Rh), η οποία διαθέτει κυβική συμμετρία και είναι απαλλαγμένη από φαινόμενα μαγνητίσεως. Στη συνέχεια η ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από τον απορροφητή, ο οποίος περιέχει τα



άτομα Mössbauer ^{57}Fe στη βασική τους κατάσταση απορροφάται συντονισμένα εν μέρει από αυτά και μετράται σαν συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής από έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας.

Πειραματικά μετράται το πλήθος των ακτίνων γ που δεν απορροφήθηκαν από τον απορροφητή σαν συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής v . Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10 (στ) σε ορισμένες ταχύτητες v της πηγής, η σχετική απορρόφηση (T%) είναι μικρότερη από ότι σε άλλες ταχύτητες εξαιτίας του φαινομένου συντονισμού. Συγκεκριμένα, αν θεωρήσουμε ότι ο απορροφητής βρίσκεται στο ίδιο χημικό περιβάλλον με αυτό της πηγής, τότε αναμένουμε να έχουμε συντονισμένη απορρόφηση στην ταχύτητα $v=0$. Έτσι όταν η ταχύτητα της πηγής είναι $v=0$ (σχήμα 2.10 β) στην γραμμή απορρόφησης (σχήμα 2.10 στ) έχουμε την εμφάνιση ελαχίστου στην σχετική απορρόφηση. Αντίστοιχα στις περυστώσεις όπου η ταχύτητα είναι $v>0$ ή $v<0$ (σχήμα γ, δ) η επικάλυψη των φασματικών γραμμών πηγής και απορροφητή είναι περιορισμένη και η γραμμή απορρόφησης αποκλίνει σταδιακά από το ελάχιστο (σχήμα 2.10 στ). Τέλος όταν η ταχύτητα της πηγής έχει μεγάλες τιμές (θετικές ή αρνητικές, σχήμα 2.10 ε) τότε δεν παρατηρείται καθόλου συντονισμός και πειραματικά καταγράφεται η βασική γραμμή (base line) χωρίς συντονισμένη απορρόφηση ακτινοβολίας.





Σχήμα 2.10 : α) Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου Mössbauer, β) Μέγιστη επικάλυψη των φασματικών γραμμών εκπομπής και απορροφήσεως, γ) και δ) Μερική επικάλυψη των φασματικών γραμμών εκπομπής και απορροφήσεως ε) Ελάχιστη επικάλυψη των φασματικών γραμμών εκπομπής και απορροφήσεως σε υψηλές ταχύτητες και στ) Φασματική γραμμή απορροφήσεως συντονισμού "Φάσμα Mössbauer" (Μπάκας 1995).

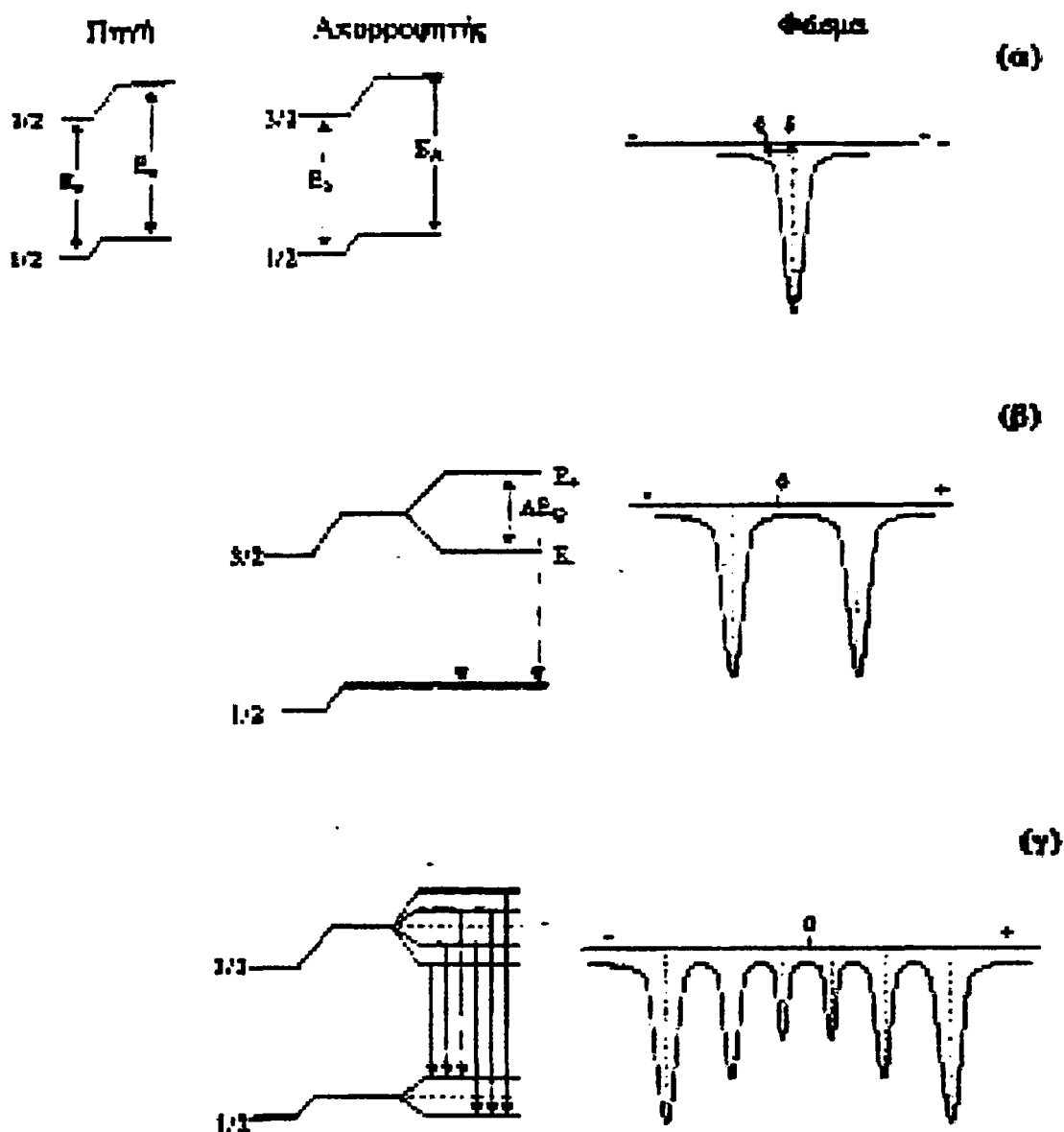
Το μεγάλο πλεονέκτημα του φαινομένου του πυρηνικού συντονισμού ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ακτίνων γ είναι ότι κατέστησε δυνατό να μετρηθούν ενέργειες πυρηνικών σταθμών με ακρίβεια της τάξεως των 10^{-9} eV. Επομένως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πυρήνα και του ατομικού και κρυσταλλικού περιβάλλοντος που είναι από 10^{-8} eV έως 10^{-6} eV (Greenwood 1971) μπορούν να μετρηθούν με ακρίβεια μέσω του φαινομένου Mössbauer και να δώσουν πληθώρα σπουδαίων πληροφοριών για τη φυσική στερεάς καταστάσεως. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δημιουργούνται μεταξύ: α) των ηλεκτρικών φορτίων που περιβάλλουν τον πυρήνα και του πυρηνικού φορτίου (ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις) και β) της πυρηνικής μαγνητικής διπολικής ροπής ($\bar{\mu}$) και των μαγνητικών πεδίων που δημιουργούν τα ατομικά ηλεκτρόνια, ή εξωτερικά μαγνητικά πεδία στη θέση του πυρήνα (μαγνητικές αλληλεπιδράσεις). Το αποτέλεσμα των παραπάνω αλληλεπιδράσεων εκφράζεται με τις εξής παραμέτρους: α) της ισομερούς (ή χημικής) μετατόπισης (δ ή IS), β) της τετραπολικής διάσπασης (ΔE_Q ή QS) και της τετραπολικής μετατόπισης (2ϵ) και γ) της μαγνητικής υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης (υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο, B_{eff} ή B_{hf}).

Η ισομερής μετατόπιση είναι αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s-ηλεκτρόνια του ατόμου. Στη περίπτωση που έχουμε δύο ενεργειακές καταστάσεις, βασική και πρώτη διεγερμένη, με πυρηνικά σπιν $1/2$ και $3/2$ αντίστοιχα (όπως συμβαίνει στην φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe) και αν θεωρήσουμε ότι δεν έχουμε άλλες υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις ή αυτές είναι μηδενικές, η αλληλεπίδραση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της ενέργειας των πυρήνων σταθμών και την εμφάνιση μίας κορυφής απορρόφησης στο φάσμα Mössbauer όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11(α). Επομένως, επειδή ο πυρήνας του απορροφητή βρίσκεται συνήθως σε διαφορετικό περιβάλλον από αυτό του πυρήνα της πηγής [το οποίο είναι σταθερό $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$], ο συντονισμός δεν επέρχεται για ταχύτητα της πηγής $v = 0$ αλλά γενικότερα $v \neq 0$. Εάν $\delta E(A)$ είναι η διαφορά των πυρηνικών σταθμών του απορροφητή λόγω της παραπάνω αλληλεπίδρασης και $\delta E(\pi)$ είναι η αντίστοιχη διαφορά στην πηγή, πειραματικά η ισομερής μετατόπιση είναι ένα μέτρο της διαφοράς,

$$\delta = \delta E(A) - \delta E(\pi) \quad (2.8)$$



που ουσιαστικά εκφράζει την διαφορά στα χημικά περιβάλλοντα μεταξύ του ατόμου της πηγής και του απορροφητή.



Σχήμα 2.11 : Υπέρλεπτη διάσπαση πυρηνικών σταθμών του ^{57}Fe και τα αντίστοιχα φάσματα Mössbauer. α) Ισομερής μετατόπιση, β) Ισομερής μετατόπιση και τετραπολική αλληλεπίδραση και γ) Ισομερής μετατόπιση και μαγνητική αλληλεπίδραση (Μπάκας 1995).

Ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τις τιμές των δE , είναι η πυκνότητα των s-ηλεκτρονίων στην περιοχή του πυρήνα (Gütlich 2011) και λόγω του σταθερού χημικού περιβάλλοντος της πηγής [$^{57}\text{Co}(\text{Rh})$], η δ διαφοροποιείται ανάλογα με την πυκνότητα των

- s-ηλεκτρονίων στην περιοχή των πυρήνων των ατόμων του απορροφητή. Επομένως από τη τιμή της ισομερούς μετατόπισης εξάγονται σημαντικές πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον των ατόμων του απορροφητή που διαθέτουν τους πυρήνες που μελετώνται. Ένα τυπικό παράδειγμα τέτοιας πληροφορίας είναι το σθένος του ατόμου.

Ο όρος τετραπολική αλληλεπίδραση αναφέρεται στην αλληλεπίδραση της πυρηνικής ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής Q_{ij} (η Q_{ij} είναι ένας τανυστής) με την κλίση του ηλεκτρικού πεδίου (electric field gradient-EFG, η οποία επίσης είναι ένας τανυστής)

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0, \text{ όπου } V \text{ το δυναμικό (Μπάκας 1995), στην περιοχή του πυρήνα. Κάθε}$$

ενεργειακή κατάσταση του πυρήνα που περιγράφεται από τον κβαντικό αριθμό I , περιλαμβάνει εκφυλισμένες υποστάθμες ενέργειας, που καθορίζονται από τις τιμές του μαγνητικού κβαντικού αριθμού m_I . Στην περίπτωση των μεταβάσεων μεταξύ πυρηνικών καταστάσεων με σπιν $1/2$ (βασική) και $3/2$ (πρώτη διεγερμένη) μία μη μηδενική τετραπολική αλληλεπίδραση (απουσία μαγνητικής αλληλεπίδρασης) έχει σαν αποτέλεσμα την μερική διάσπαση της εκφυλισμένης διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης των πυρήνων του απορροφητή (η οποία διαθέτει μη μηδενική τετραπολική ροπή), σε ενεργειακές καταστάσεις που διαφοροποιούνται με το τετράγωνο του μαγνητικού κβαντικού αριθμού (m_I^2). Η βασική κατάσταση δεν διασπάται επειδή η τετραπολική ροπή του πυρήνα με σπιν $1/2$ είναι μηδενική. Έτσι έχουμε την δημιουργία δύο ξεχωριστών ενεργειών απορρόφησης, από την βασική κατάσταση στις δύο πρώτες διεγερμένες καταστάσεις που αντιστοιχούν στο φάσμα Mössbauer σε δύο κορυφές απορρόφησης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.11(β) και η διαφορά τους αποτελεί την τετραπολική διάσπαση (ΔE_Q).

Η πυρηνική τετραπολική ροπή για ένα συγκεκριμένο ισότοπο (π.χ. ^{57}Fe) αποτελεί μία σταθερή ποσότητα για κάθε ενεργειακή στάθμη χαρακτηρισμένη με σπιν I , όμως η EFG εξαρτάται από την κατανομή των ατομικών ηλεκτρονίων, των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς, αλλά και την συμμετρία των ηλεκτρικών φορτίων γύρω από τον πυρήνα. Επομένως, από τη τιμή της τετραπολικής διάσπασης εξάγονται σημαντικές πληροφορίες για τους χημικούς δεσμούς του ατόμου, το σθένος του αλλά και την κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης στην οποία συμμετέχει το άτομο Mössbauer.



Το συνολικό ενεργό μαγνητικό πεδίο (B_{eff}) στην περιοχή του πυρήνα μπορεί να προέλθει από εσωτερικές αλληλεπιδράσεις των ατομικών ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα (B_{hf}), καθώς και από εξωτερικές πηγές, όπως το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (B) ενός ισχυρού μόνιμου μαγνήτη. Το πεδίο αυτό δίνεται από τη σχέση:

$$B_{\text{eff}} = B_{\text{hf}} + B \quad (2.9)$$

Έτσι, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ($B_{\text{eff}}=B_{\text{hf}}$), η μαγνητική αλληλεπίδραση αποτελεί μια εσωτερική ιδιότητα από την οποία εξάγονται πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού που συμμετέχει ο πυρήνας Mössbauer. Ουσιαστικά, εκφράζει την αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής ($\bar{\mu}$) του πυρήνα με το ενεργό μαγνητικό πεδίο B_{eff} στην περιοχή του πυρήνα. Παρουσία του πεδίου αυτού, διαφορετικοί προσανατολισμοί της πυρηνικής μαγνητικής διπολικής ροπής ως προς τη διεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_{eff} οδηγούν σε διαφορετικές τιμές της ενέργειας, που αντιστοιχεί στη μαγνητική αλληλεπίδραση. Αν θεωρήσουμε ότι η τετραπολική αλληλεπίδραση είναι μηδενική λόγω συμμετρίας και δεν διαφοροποιεί τις ενεργειακές στάθμες, η σχέση που δίνει τις ενέργειες αυτές είναι (Greenwood 1971):

$$E_m = -\frac{\mu B_{\text{eff}}}{I} m_I = -g \mu_N B_{\text{eff}} m_I \quad (2.10)$$

όπου m_I ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, μ_N η πυρηνική μαγνητόνη Bohr ($=e\hbar/2Mc$, όπου M η μάζα ηρεμίας του πρωτονίου) και g ο πυρηνικός παράγοντας που σχετίζεται με τον εκάστοτε πυρήνα που μελετάμε και ισούται με $\mu/(I \mu_N)$.

Έτσι, η μαγνητική αλληλεπίδραση σε έναν πυρήνα με σπιν $1/2$ στην βασική κατάσταση και $3/2$ στην διεγερμένη, έχει ως αποτέλεσμα την διάσπαση της βασικής κατάστασης σε δύο και της πρώτης διεγερμένης σε τέσσερις υποκαταστάσεις, χαρακτηριζόμενες από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_I . Υπάρχουν έτσι οκτώ διαφορετικές μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών αυτών σταθμών, όμως λόγω των κανόνων επιλογής $\Delta m_I=0, \pm 1$, οι επιτρεπτές μεταβάσεις περιορίζονται σε έξι. Κατά συνέπεια στην περίπτωση αυτή στο φάσμα Mössbauer παρατηρούνται έξι κορυφές απορρόφησης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11(γ). Η μαγνητική αλληλεπίδραση μετράται πειραματικά ως το μέτρο του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου B_{eff} που "αισθάνεται" ο πυρήνας, το οποίο είναι ανάλογο της



- απόστασης σε mm/s των ακραίων φασματικών γραμμών του μαγνητικού φάσματος στο σχήμα 2.11(γ).

Στην περίπτωση που η τετραπολική αλληλεπίδραση είναι μη μηδενική και το ενεργειακό της μέγεθος είναι σχετικά μικρό σε σχέση με την αντίστοιχη κυρίαρχη μαγνητική αλληλεπίδραση, τότε η πρώτη μπορεί να θεωρηθεί ως διαταραχή στις βασικές ενεργειακές καταστάσεις της δεύτερης οι οποίες προκύπτει ότι δίνονται από την σχέση (Greenwood 1971):

$$E_Q = -g\mu_N B_{eff} m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (2.11)$$

όπου V_{zz} είναι η κύρια συνιστώσα της EFG, η οποία θεωρείται αξονικά συμμετρική ($V_{xx}=V_{yy}$), και θ η γωνία μεταξύ των διευθύνσεων του B_{eff} και της V_{zz} , $e^2 q Q$ η τετραπολική σταθερά σύζευξης (quadrupole coupling constant) και $q = \frac{V_{zz}}{e}$. Οι επιτρεπτές μεταβάσεις μεταξύ αυτών των ενεργειακών καταστάσεων, λαμβάνοντας υπόψη του κανόνες επιλογής $\Delta m_I = 0, \pm 1$, είναι πάλι όπως και στην περίπτωση της απλής μαγνητικής αλληλεπίδρασης έξι, αλλά οι κορυφές απορρόφησης μετακινούνται σε σχέση με την περίπτωση της μηδενικής τετραπολικής αλληλεπίδρασης κατά μία ποσότητα 2ε , η οποία δίνεται από την σχέση (Greenwood 1971):

$$2\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{2} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (2.12)$$

και η οποία ονομάζεται τετραπολική μετατόπιση.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι, στην περίπτωση της φασματοσκοπίας Mössbauer ^{57}Fe , αν το υλικό είναι μαγνητικά διατεταγμένο (σιδηρομαγνητικό, αντισιδηρομαγνητικό ή σιδηριμαγνητικό), τότε στην γενική περίπτωση εμφανίζεται φάσμα έξι κορυφών απορρόφησης, το σχήμα των οποίων ακολουθεί συνήθως την κατανομή Lorentz, και λέμε ότι υπάρχει μαγνητικός διαχωρισμός (Δούβαλης 2008, Greenwood 1971), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11(γ). Σε ένα μαγνητικό, όπως αποκαλείται, φάσμα Mössbauer ^{57}Fe , οι έξι αυτές μεταβάσεις αντιστοιχούν σε έξι κορυφές των οποίων οι ταχύτητες V_1 έως V_6 δίνονται από τις σχέσεις (Μπάκας 2010):



$$V_1 = -0.016021(\text{mm/s.kOe})B_{hf} + \delta + 2\varepsilon \quad (2.13)$$

$$V_2 = -0.009285(\text{mm/s.kOe})B_{hf} + \delta - 2\varepsilon \quad (2.14)$$

$$V_3 = -0.002549(\text{mm/s.kOe})B_{hf} + \delta - 2\varepsilon \quad (2.15)$$

$$V_4 = 0.002549(\text{mm/s.kOe})B_{hf} + \delta - 2\varepsilon \quad (2.16)$$

$$V_5 = 0.009285(\text{mm/s.kOe})B_{hf} + \delta - 2\varepsilon \quad (2.17)$$

$$V_6 = 0.016021(\text{mm/s.kOe})B_{hf} + \delta + 2\varepsilon \quad (2.18)$$

όπου V_1, V_2, V_3, V_4, V_5 και V_6 οι ταχύτητες των κορυφών σε (mm/s), B_{hf} το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο σε (kOe), δ η ισομερής μετατόπιση σε (mm/s) και 2ε η τετραπολική μετατόπιση σε (mm/s). Σε απλά φάσματα όπου οι κορυφές απορρόφησης είναι αρκετά ευδιάκριτες, οι έξι ταχύτητες μπορούν να προσδιοριστούν εύκολα από το φάσμα. Στην περίπτωση αυτή μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων Mössbauer B_{hf} , 2ε και δ . Επειδή το σύστημα των εξισώσεων είναι υπερ-προσδιορισμένο (έξι εξισώσεις με τρεις αγνώστους), μπορούν να επιλεγούν οποιεσδήποτε τρεις εξισώσεις για να βρεθεί η λύση, αρκεί να εξασφαλιστεί ότι οι υπόλοιπες τρεις εξισώσεις ικανοποιούνται με τις ίδιες λύσεις. Έτσι λοιπόν από την (2.13) και την (2.18) προκύπτει (Μπάκας 2010):

$$B_{eff} = [(V_6 - V_1)/0.032042(\text{mm/s.kOe})] \quad (2.19)$$

καθώς επίσης από τις (2.13), (2.14) και (2.18) προκύπτουν (Μπάκας 2010):

$$\delta = (V_1 + V_2 + V_3 + V_4)/4 \quad (2.20)$$

και $2\varepsilon = (V_1 + V_6 - V_2 - V_5)/2 \quad (2.21)$

Στη περίπτωση που δεν υπάρχει μαγνητική αλληλεπίδραση (όπου το $B=0$) και συνεπώς το υλικό δεν είναι μαγνητικά διατεταγμένο (παραμαγνητικό ή διαμαγνητικό) και η τετραπολική διάσπαση είναι μη μηδενική $QS \neq 0$, εμφανίζεται φάσμα Mössbauer ^{57}Fe δύο κορυφών απορρόφησης (doublet), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11(β). Σε αυτή τη περίπτωση, επιλέγονται η πρώτη και η δεύτερη ταχύτητα για τον υπολογισμό της ισομερούς μετατόπισης και της τετραπολικής διάσπασης και τότε:



$$\delta = (V_2 - V_1)/2 \quad (2.22)$$

$$Q_S = V_1 + V_2 \quad (2.23)$$

Στην περίπτωση όπου η τετραπολική διάσπαση είναι μηδενική $Q_S=0$, παρουσιάζεται μία μοναδική κορυφή (singlet) με ταχύτητα V_1 για την οποία:

$$\delta = V_1, Q_S = 0, B_{hf} = 0$$

Όταν όμως τα φάσματα Mössbauer είναι πιο περίπλοκα, η ανάλυσή τους γίνεται με την προσαρμογή του συνόλου των πειραματικών σημείων με θεωρητικές κορυφές απορρόφησης χρησιμοποιώντας ειδικά λογισμικά προσαρμογής. Κάθε μία τέτοια ομάδα γραμμών ονομάζεται συνιστώσα και ανάλογα με την μορφή των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων που της αντιστοιχούν έχει μια χαρακτηριστική ομάδα των παραμέτρων Mössbauer που προαναφέρθηκαν. Ο συνδυασμός των θεωρητικών αυτών γραμμών θα πρέπει να αναπαράγει το συνολικό πειραματικό φάσμα.

Επιπλέον όταν τα φάσματα διαθέτουν διαπλατυσμένες κορυφές απορρόφησης, οι οποίες δεν μπορούν να περιγραφούν από το σχήμα των κατανομών Lorentz, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία κατανομή θεωρητικών συνιστωσών για να περιγράψει την επιπρόσθετη διαπλάτυνση. Η κατανομή αυτή δίνεται σαν συνάρτηση κάποιας από τις παραμέτρους Mössbauer. Πιο συχνά παρουσιάζονται διαπλατύνσεις σε μαγνητικά φάσματα Mössbauer, όπως και στην περίπτωση των φασμάτων της παρούσας εργασίας, και για την προσαρμογή τους χρησιμοποιούνται συνιστώσες με κατανομές της παραμέτρου B_{hf} . Όταν αυτή η κατανομή είναι συμμετρική γύρω από μία κεντρική τιμή B_{hf}^C , το εύρος της δίνεται από μία χαρακτηριστική παράμετρο διασποράς ΔB_{hf} . Αν η κατανομή αυτή είναι ασύμμετρη γύρω από μία κεντρική τιμή B_{hf}^C , τότε μπορεί να αποδοθεί από δύο διαφορετικές χαρακτηριστικές παραμέτρους διασποράς ΔB_{hf} , καθεμία από τις οποίες αφορά τιμές των B_{hf} μικρότερες ή μεγαλύτερες της κεντρικής τιμής B_{hf}^C (Douvalis 2011).



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΥΡΗΝΑ-ΦΛΟΙΟΥ Fe-Ni ΚΑΙ Fe-Co

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΟΜΑΓΝΗΤΙΔΩΝ ΠΥΡΗΝΙΑ-ΦΛΟΙΟΥ Fe-Ni ΚΑΙ Fe-Co

3.1 Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσει τη μελέτη των μαγνητομαγνητιδίων πυρήνια-φλοιού Fe-Ni και Fe-Co. Το κεφάλαιο αποτελείται από τρία μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει τις λεπτομέρειες της προετοιμίας των δειγμάτων, τη στήλη του δομικού και στοιχειομετρικού χαρακτηρισμού μέσω της μελέτης των ατόμων X και της τεχνικής φθορισμού ακτίνων, το τρίτο μέρος περιλαμβάνει το δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM, το τέταρτο μέρος τις μαγνητικές μετρήσεις και τέλος, το πέμπτο μέρος περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό των τοπικών περιβαλλόντων και της μαγνητικής δομής μέσω της μελέτης της φασματοσκοπίας Mössbauer.

3.2 Πειραματικές Λεπτομέρειες Σύνθεσης και Χαρακτηρισμού των Μαγνητομαγνητιδίων Πυρήνια-Φλοιού Fe-Ni και Fe-Co.

Τα μαγνητομαγνητιδιό της παρούσας εργασίας παράχθηκαν με μεθόδους συν-καταβύθισης υπερήγειρης, χρησιμοποιώντας το βοροβουρίδιο του νατρίου (NaBH_4). Για συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 526 mg $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 784 mg $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ για την παρασκευή των μαγνητομαγνητιδίων Fe-Ni και 526 mg $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 784 mg $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) για την παρασκευή των μαγνητομαγνητιδίων Fe-Co τα οποία διαλύθηκαν σε ένα δοχείο βίας που περιέχει 20 ml απιοντισμένο νερό. Οι προκύπτουσες μάζες αντιστοιχούν σε στοιχειώδεις στοιχειομετρικές Fe-Ni και Fe-Co αντίστοιχα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 400 mg στερεού NiSO_4 (Aldrich) σε κάθε ένα από τα δείγματα, και υποβλήθηκαν σε ισχυρή ανάδραση για 30-40 λεπτά σε συνθήκες περιβάλλοντος έως ότου προκύψει διαφανές διάλυμα. Μετά το πέρας των αντιδράσεων τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ένα καθαρό δοχείο βίας. Τα στερεά δείγματα προέκυψαν από εμβύθιση των διαλυμάτων σε υπερβολικό μαγνήτιο, ξεπλύνοντάς τα με

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΥΡΗΝΑ-ΦΛΟΙΟΥ Fe-Ni ΚΑΙ Fe-Co

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η μελέτη των δειγμάτων νανοσωματιδίων πυρήνα-φλοιού Fe-Ni και Fe-Co. Το κεφάλαιο αποτελείται από πέντε μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει τις λεπτομέρειες της παρασκευής των δειγμάτων, το δεύτερο τον δομικό και στοιχειομετρικό χαρακτηρισμό μέσω της περίθλασης ακτίνων-X και της τεχνικής φθορισμού ακτίνων-X, το τρίτο μέρος περιλαμβάνει το δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM, το τέταρτο μέρος τις μαγνητικές μετρήσεις και τέλος, το πέμπτο μέρος περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό των τοπικών περιβαλλόντων και της μαγνητικής δομής μέσω της τεχνικής της φασματοσκοπίας Mössbauer.

3.2 Πειραματικές Λεπτομέρειες Σύνθεσης και Χαρακτηρισμού των νανοσωματιδίων πυρήνα-φλοιού Fe-Ni και Fe-Co.

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια της παρούσας εργασίας παράχθηκαν με μεθόδους συν-καταβύθισης υγρής χημείας, χρησιμοποιώντας το βοροϋβρίδιο του νατρίου (NaBH_4). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 526 mg $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 784mg $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ για την παρασκευή των νανοσωματιδίων Fe-Ni και 526mg $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 784mg $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) για την παρασκευή των νανοσωματιδίων Fe-Co, τα οποία διαλύθηκαν σε ένα δοχείο ζέσεως που περιείχε σε 20 ml απιονισμένου νερού. Οι ποσότητες αυτές αντιστοιχούν σε ονομαστικές στοιχειομετρίες $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ και $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ αντίστοιχα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 400 mg στερεού NaBH_4 (Aldrich), σε κάθε ένα από τα δείγματα, και υποβλήθηκαν σε ισχυρή ανάδευση για 30-40 λεπτά σε συνθήκες περιβάλλοντος έως ότου προκύψει διαυγές διάλυμα. Μετά το πέρας των αντιδράσεων τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ένα καθαρό δοχείο ζέσεως. Τα στερεά δείγματα προέκυψαν από καταβύθιση υπό την παρουσία ισχυρού μαγνήτη, ξεπλένοντάς τα 6-7



- φορές με απιονισμένο νερό και 3 ακόμα φορές χρησιμοποιώντας 40 ml ακετόνης. Τα τελικά δείγματα στέγνωσαν σε θερμοκρασία δωματίου για μία ώρα, και είχαν την μορφή σκουρόχρωμων μαγνητικών κόνεων.

3.3 Δομικός Χαρακτηρισμός με Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων-Χ έγινε σε μία μονάδα PANalytical X'Pert PRO, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Co K_α και ανιχνευτή X'Celerator. Τα σχήματα 3.1(α) και 3.1(β) απεικονίζουν τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των δειγμάτων νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co αντίστοιχα. Σε κάθε ένα από τα σχήματα υπάρχει έντονα η παρουσία μιας ευρείας κορυφής με μέγιστο γύρω στις 53° 2θ. Όμως στο σχήμα 1(β) παρατηρούνται δύο ακόμα κορυφές περίπου στις 40° και 71° 2θ.

Το αρκετά μεγάλο εύρος της κύριας κορυφής στις 53° 2θ υποδηλώνει την ύπαρξη αρκετά μικρών σωματιδίων και την κρυστάλλωση αυτών στη χωροκεντρωμένη κυβική δομή (bcc), όμοια με αυτής του α-Fe. Οι επιπρόσθετες κορυφές που παρατηρούνται στο σχήμα 3.1(β), μαρτυρούν την ύπαρξη φάσης οξυ-υδροξειδίου του σιδήρου ferrihydrite (Fe₅HO₈.4H₂O) (Cornell 2003).

Κάνοντας χρήση της φόρμουλας Scherrer

$$t = \frac{k \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad (3.1)$$

όπου θ_B η κορυφή ανάκλασης και B = θ₁ - θ₂ το εύρος της (Cullity 2009), υπολογίζουμε

για το δείγμα Fe-Ni: θ_B=53°, B=10°, t=1.32nm, σ_t=0.02nm

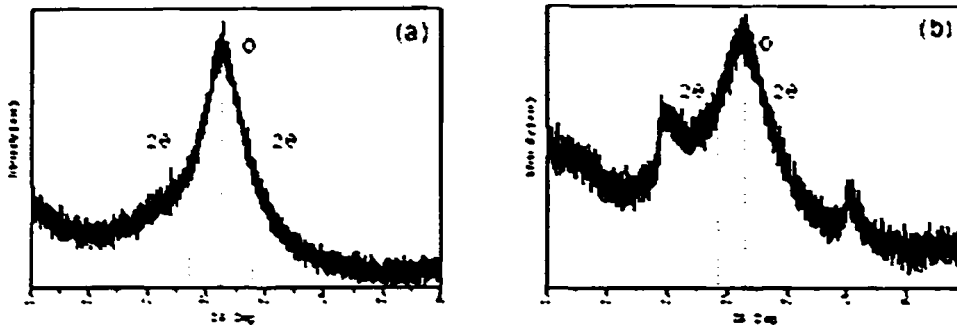
για το δείγμα Fe-Co: θ_B=53°, B=8°, t=1.66nm σ_t=0.02nm

όπου τα σφάλματα σ_t προέκυψαν από την επεξεργασία των αντίστοιχων σφαλμάτων σ_B και σ_θ. Παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις το υπολογιζόμενο μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας την μέθοδο αυτή προκύπτει να είναι μικρότερο από τα 2 nm.

Το αρκετά μικρό μέγεθος που προκύπτει από αυτό τον υπολογισμό, επιβεβαιώνει την αρχική υπόθεση για τη νανοσωματιδιακή φύση του υλικού. Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημάνουμε ότι η μέθοδος Scherrer αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση για το μέγεθος



- των σωματιδίων και εξαρτάται άμεσα από το εύρος τη χαρακτηριστικής κορυφής του διαγράμματος περίθλασης (Cullity 1956). Ωστόσο το εύρος της κορυφής επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, όπως π. χ. πόσο καλά έχει κρυσταλλωθεί η εν λόγω φάση. Για αυτό το λόγο το ακριβές μέγεθος των νανοσωματιδίων θα προσδιοριστεί ακριβέστερα με βάση τις εικόνες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης.



Σχήμα 3.1. Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ (ακτινοβολίας Co K α) για τα δείγματα (α) Fe-Ni και (β) Fe-Co. Οι γωνίες που σημειώνονται στα σχήματα χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων με την μέθοδο Scherrer.

3.4 Προσδιορισμός της στοιχειομετρίας με φασματοσκοπία XRF

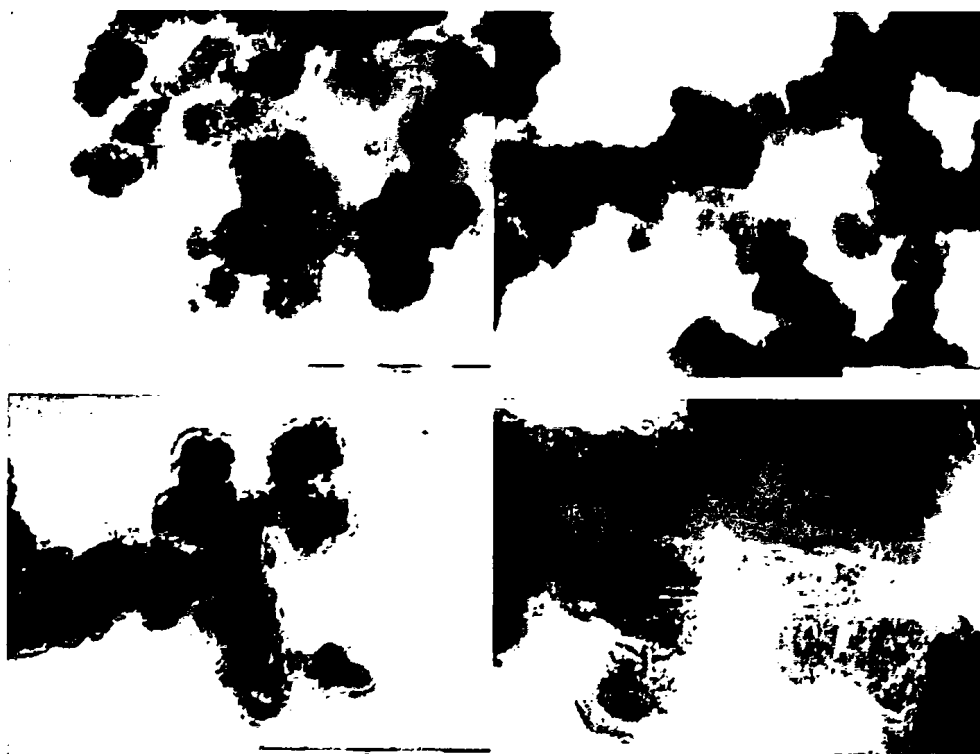
Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων που εξήχθησαν από την φασματοσκοπία XRF, κάνοντας χρήση ενός φασματομέτρου Wavelength dispersive XRF S4 Pioneer, οι επί τοις εκατό ατομικές περιεκτικότητες των τελικών-δειγμάτων-είναι 52.6% Fe και 47.4% Ni για το δείγμα Fe-Ni και 46.4% Fe και 53.6% Co για το αντίστοιχο δείγμα Fe-Co. Όπως παρατηρούμε οι τιμές για τις μέσες ατομικές περιεκτικότητες, βρίσκονται κοντά στις ονομαστικές τιμές των παρασκευασθέντων υλικών, δηλαδή Fe₅₀Ni₅₀ και Fe₅₀Co₅₀.

3.5 Δομικός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός με TEM

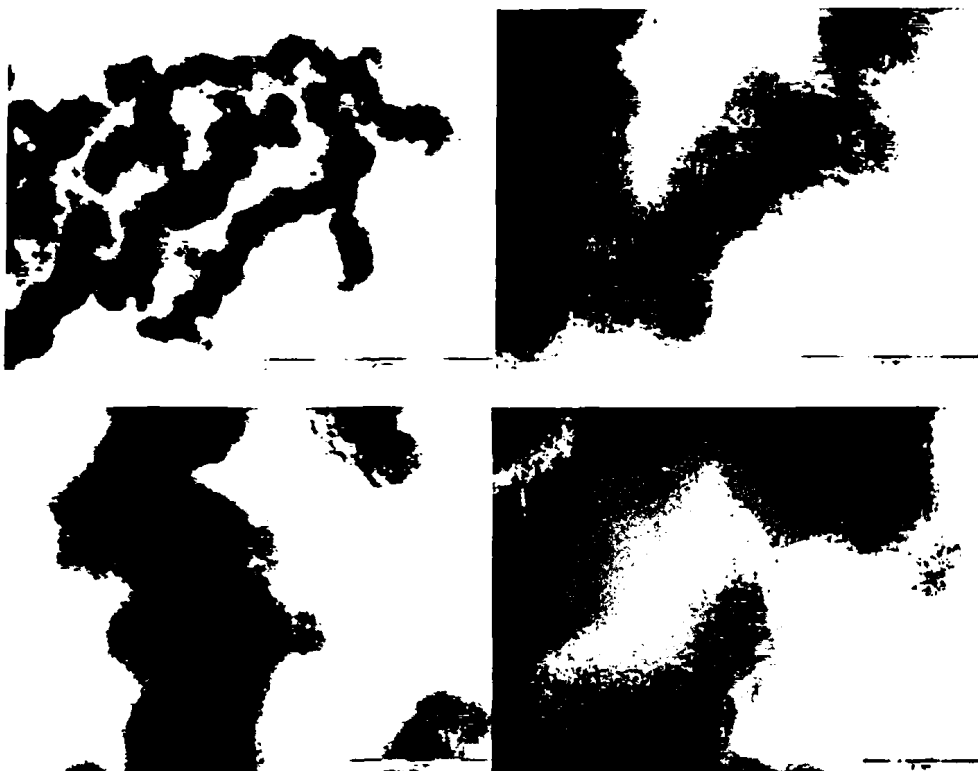
Πληροφορίες για το μορφολογικό χαρακτηρισμό, τη στοιχειομετρία και το μέγεθος των σωματιδίων προέκυψαν από μικροσκόπιο TEM τύπου JEM2010, το οποίο

λειτουργούσε σε τάση 200 kV με ανάλυση point-to-point στα 1.9 Å. Τα δείγματα για TEM παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία: Μικρή ποσότητα δείγματος προστέθηκε σε αιθανόλη και το αιώρημα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για περίπου 10 λεπτά. Μια σταγόνα αιωρήματος τοποθετήθηκε σε πλέγμα επικαλυμμένο με άνθρακα, και αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στα σχήματα 3.2 και 3.3, φαίνονται οι εικόνες TEM για τα δείγματα Fe-Ni και Fe-Co αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι τα σωματίδια, στην πλειοψηφία τους, έχουν σφαιρικές μορφές, ενώ μερικά παρουσιάζονται περισσότερο επιμηκυμένα από άλλα. Παρόλα αυτά, όλα έχουν δομή πυρήνα-φλοιού (core-shell). Και για τα δύο δείγματα παρατηρείται ότι σχηματίζονται συσσωματώματα νανოსωματιδίων με διακλαδώσεις.



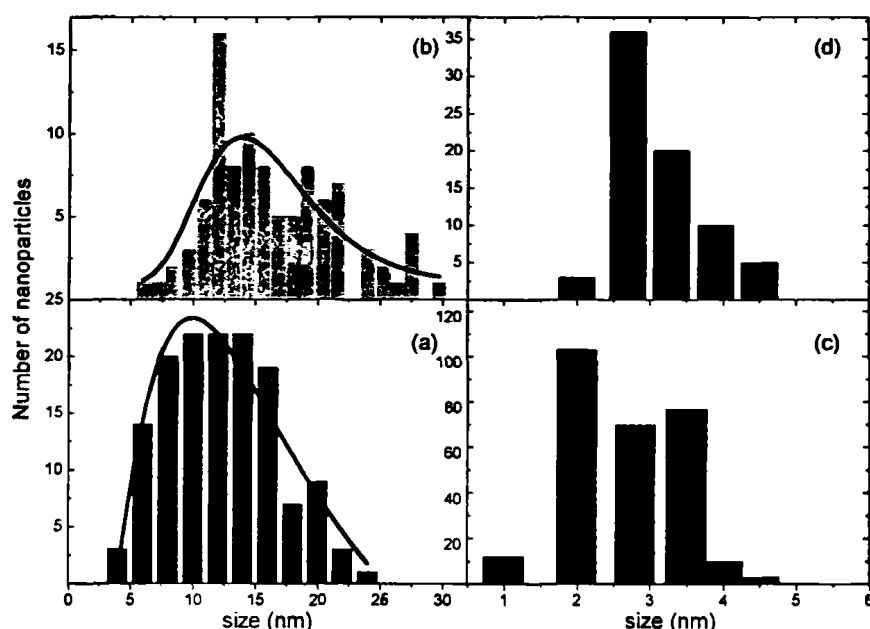
Σχήμα 3.2 : Εικόνες TEM για νανოსωματίδια Fe-Ni.



Σχήμα 3.3 : Εικόνες TEM για νανοσωματίδια Fe-Co.

Στη συνέχεια, με σκοπό τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων, από τις εικόνες TEM, λαμβάνοντας υπόψη την κλίμακα κάθε εικόνας και με τη βοήθεια χάρακα, μετρήθηκε το μέγεθος των νανοσωματιδίων και του φλοιού. Για τις μετρήσεις των μεγεθών από το σύνολο των νανοσωματιδίων κάθε εικόνας επιλέχθηκαν αυτά που είχαν την βέλτιστη απεικόνιση των ορίων τους. Το σφάλμα στον υπολογισμό των μεγεθών των νανοσωματιδίων (θεωρώντας τα ως σφαιρικά) προκύπτει από το σφάλμα του χάρακα (1 nm) και υπολογίστηκε ότι κυμαίνεται από 0.3 έως 0.5 nm. Από τις μετρήσεις αυτές προκύπτει μια κατανομή μεγέθους, η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4 για κάθε υλικό. Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή, η πλειονότητα των μεγεθών εμπίπτει στην περιοχή μεταξύ 10 nm και 15 nm και στα δύο δείγματα, αλλά υπάρχουν αρκετά μικρότερα σωματίδια (μεγέθους 3-4 nm), καθώς και μεγαλύτερα (που προσεγγίζουν ακόμα και τα 28 nm). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζουν αυτά τα σωματίδια όσον αφορά τον λόγο του όγκου του φλοιού προς αυτόν του πυρήνα. Έτσι, για τα μεγαλύτερα σε μέγεθος νανοσωματίδια φαίνεται ότι ο φλοιός είναι αισθητά μικρότερος, σε σύγκριση με αυτά που παρουσιάζουν μικρότερο μέγεθος.

Εκτός της διασποράς στο συνολικό μέγεθος των σωματιδίων, είναι φανερή και η ύπαρξη διασποράς στο μέγεθος του φλοιού. Σύμφωνα με τα σχήματα 3.4 (c) και 3.4 (d), αυτή η διασπορά είναι ανάλογη και στις δύο περιπτώσεις, δηλαδή για νανοσωματίδια Fe-Ni και Fe-Co. Επίσης διαφαίνεται και αναλογία στην διασπορά του συνολικού μεγέθους των σωματιδίων και σε αυτό του φλοιού. Επιπλέον το μέσο μέγεθος του φλοιού στη περίπτωση του δείγματος Fe-Co φαίνεται να είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο μέγεθος στη περίπτωση του δείγματος Fe-Ni.



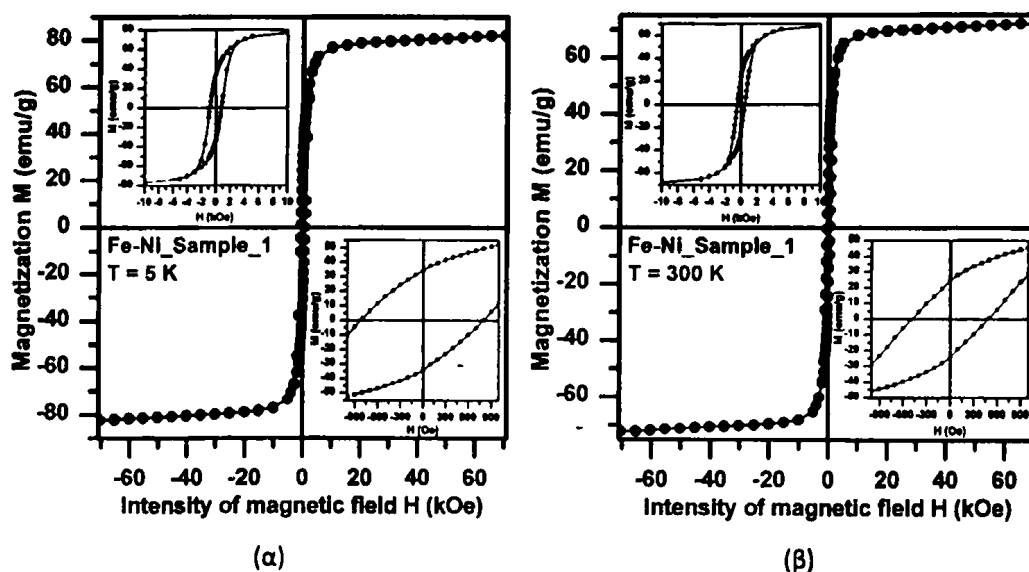
Σχήμα 3.4: Κατανομή του συνολικού μεγέθους των νανοσωματιδίων (a), (b) και κατανομή του μεγέθους του φλοιού (c), (d) για τα νανοσωματίδια Fe-Ni και Fe-Co αντίστοιχα, βασισμένα στα εξαγόμενα αποτελέσματα από τις εικόνες TEM.

3.6 Μαγνητικές Ιδιότητες

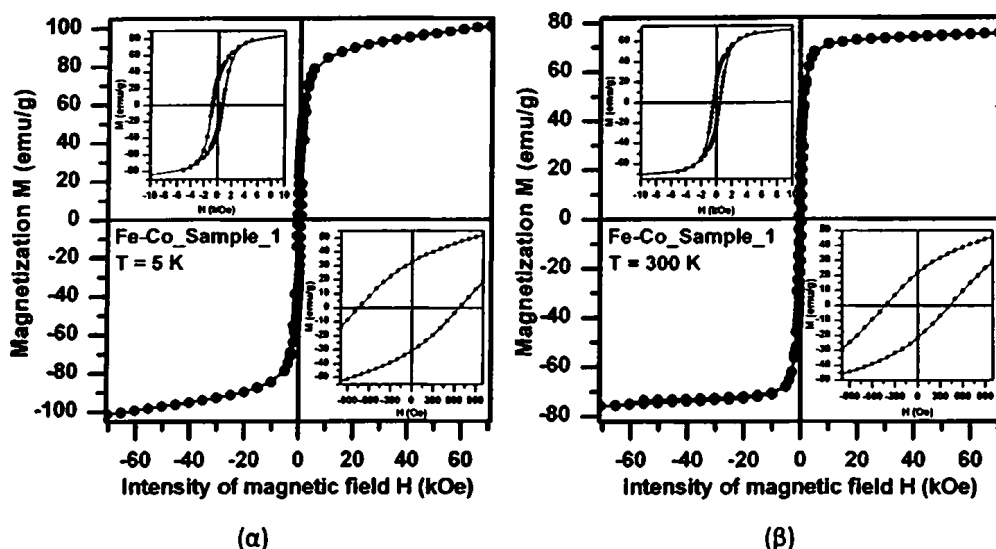
Ο μαγνητικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ένα μαγνητόμετρο SQUID της εταιρίας Quantum Design MPMS XL-7. Οι βρόχοι υστέρησης που συλλέχθηκαν αναφέρονται σε θερμοκρασίες 5 K και 300 K, με εφαρμογή μέγιστου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου 70 kOe. Για τις μετρήσεις αυτές στους 5 K, τα δείγματα ψύχθηκαν υπό εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο της τάξεως των 100 Oe πριν από τις μετρήσεις. Οι καμπύλες μαγνήτισης-θερμοκρασίας προέκυψαν ύστερα από ψύξη από

τους 300 K στους 5 K υπό μηδενικό πεδίο και μετέπειτα θέρμανση από τους 5 K στους 300 K με εξωτερικό πεδίο (Zero Field Cooled-ZFC) και ψύξη από τους 300 K στους 5 K με εξωτερικό πεδίο (Field Cooled-FC). Οι τιμές των εξωτερικών μαγνητικών πεδίων στις διαδικασίες αυτές ήταν 100 Oe και 1000 Oe, αντίστοιχα.

Τα σχήματα 3.5 και 3.6 απεικονίζουν τους βρόχους υστέρησης των δειγμάτων νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co, αντίστοιχα, μετρημένους σε σταθερή θερμοκρασία των 5 K και 300 K. Όπως φαίνεται από αυτά, κανένα δείγμα δε καταφέρνει να φτάσει σε κατάσταση πλήρους κορεσμού σε μεγάλα πεδία. Παράλληλα, και στα δύο δείγματα παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση στη κλίσης dM/dH για μεγάλα πεδία στους βρόχους υστέρησης μετρημένους στους 5 K, συγκριτικά με αυτούς στους 300 K. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στη περίπτωση του Fe-Co (σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.5: Βρόγχοι υστέρησης για νανοσωματίδια Fe-Ni, μετρημένοι (α) στους 5 K και (β) στους 300 K.



Σχήμα 3.6: Βρόγχοι υστέρησης για νανოსωματίδια Fe-Co, μετρημένοι (α) στους 5 K και (β) στους 300 K.

Με βάση τις εικόνες 3.5 και 3.6 και την απόλυτη διαφορά των τιμών του αρνητικού και θετικού συνεκτικού πεδίου ($H_{c+} - |H_{c-}|$), που καταχωρούνται στο πίνακα 3.1, ο βρόγχος για θερμοκρασία 5 K παρουσιάζεται μη συμμετρικός. Επίσης, οι τιμές της ποσότητας αυτής είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις μετρημένες σε θερμοκρασία 300 K (-23 Oe για το δείγμα Fe-Ni σε θερμοκρασία 5 K και -1 Oe για θερμοκρασία 300 K, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το δείγμα Fe-Co είναι -84 Oe και -1 Oe) και ο βρόγχος υστέρησης στην υψηλότερη θερμοκρασία παρουσιάζεται πιο συμμετρικός.

Αυτή η διαφορά αποδίδεται στην ύπαρξη νανოსωματιδίων με περισσότερες από μία μαγνητικές φάσεις (multi-domain), καθώς επίσης και στην ύπαρξη φαινομένων πόλωσης ανταλλαγής (exchange bias) (Cullity 2009) που συμβαίνουν όταν δύο μαγνητικές φάσεις είναι σε επαφή. Τα φαινόμενα αυτά εμφανίζονται πιο έντονα σε χαμηλές θερμοκρασίες (Cullity 2009), ενώ η συμμετρικότητα του βρόχου σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς και η πολύ μικρή τιμή της απόλυτης διαφοράς του συνεκτικού πεδίου (-1 Oe) επισημαίνουν τη μείωση αυτών των φαινομένων σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 3.1 : Τιμές παραμέτρων των βρόγχων υστέρησης για δείγματα νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co, μετρημένα σε θερμοκρασίες 5 K και 300 K. Όπου $M_{\max+}$ και $M_{\max-}$ είναι τα μέγιστα μαγνήτισης με εφαρμογή πεδίου +70 kOe και - 70 kOe, H_{C+} και H_{C-} είναι οι θετικές και αρνητικές τιμές συνεκτικού πεδίου και M_{R+} και M_{R-} θετικές και αρνητικές τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης αντίστοιχα. Ως τυπικά λάθη αναφέρονται ± 0.01 emu/g για τη μαγνήτιση και ± 5 Oe για το συνεκτικό πεδίο. Τα πεδία με * αναφέρονται στους βρόγχους υστέρησης, μετρημένους στα 5 K μετά από ψύξη υπό πεδίο 70 kOe.

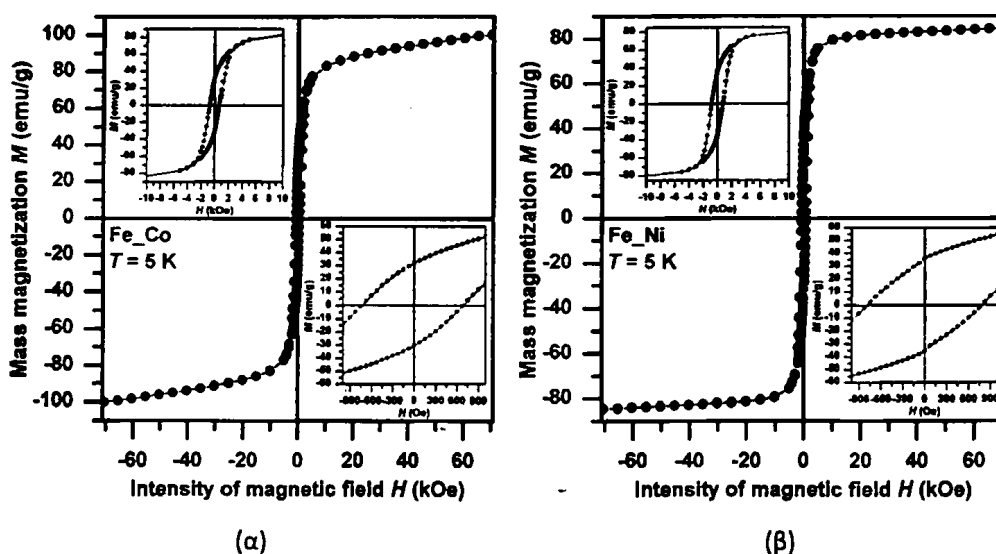
Sample	T (K)	$M_{\max+}$ (emu/g)	$M_{\max-}$ (emu/g)	H_{C+} (Oe)	H_{C-} (Oe)	H_{C+}/H_{C-} (Oe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
Fe-Ni	5	82.25	-82.25	798	-821	-23	34.48	-34.27
	300	72.19	-72.19	489	-490	-1	24.44	-24.42
Fe-Co	5	101.01	-101.01	667	-751	-84	32.67	-31.05
	300	75.66	-75.66	425	-426	-1	21.75	-21.68
*Fe-Ni	5	84.68	-84.68	778	-796	-18	36.12	-35.33
*Fe-Co	5	100.17	-100.17	682	-736	-54	32.14	-30.53

Επίσης, από τον πίνακα 3.1 προκύπτουν οι μέγιστες απόλυτες τιμές της μαγνήτισης ($|M_{\max}|$) για εφαρμοζόμενο πεδίο των 70 kOe. Έτσι, σε θερμοκρασία 5 K, εμφανίζεται περίπου στα 82 emu/g για το δείγμα Fe-Ni και στα 101 emu/g για το δείγμα Fe-Co. Αντίστοιχα σε θερμοκρασία 300 K, υπολογίζονται στα 72 emu/g και 76 emu/g για το Fe-Ni και για το Fe-Co. Συγκρίνοντας αυτές τις τιμές με τις υπάρχουσες της βιβλιογραφίας για τον μαζικό (bulk) α-Fe σε θερμοκρασίες 5 K (222 emu/g) και 300 K (218 emu/g) αντίστοιχα, παρατηρούμε ότι είναι αρκετά μικρότερες (Cullity 2009). Αυτή η διαφορά είναι αναμενόμενη για τέτοιου είδους νανοϋλικά και μαρτυρά τη νανοσωματιδιακή φύση τους (Morup 1983, Morup 2007, Gubin 2009). Στο πίνακα 3.1 παρουσιάζονται ακολούθως οι τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης M_R . Οι μέσες απόλυτες τιμές αυτών είναι 35 emu/g για Fe-Ni μετρημένο σε θερμοκρασία 5 K και 33 emu/g σε θερμοκρασία 300 K, ενώ για το Fe-Co είναι 24 emu/g και 22 emu/g αντίστοιχα.

Οι αρνητικές τιμές της ποσότητας (H_{C+}/H_{C-}) υποδεικνύουν την παρουσία φαινομένων πόλλωσης ανταλλαγής (exchange bias). Έτσι για τη καλύτερη μελέτη αυτών των φαινομένων, πραγματοποιήσαμε συμπληρωματικές μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων Fe-Ni και Fe-Co σε θερμοκρασία 5 K, μετά από ψύξη των δειγμάτων από θερμοκρασία 300 K με εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 70 kOe, όπως παρουσιάζονται

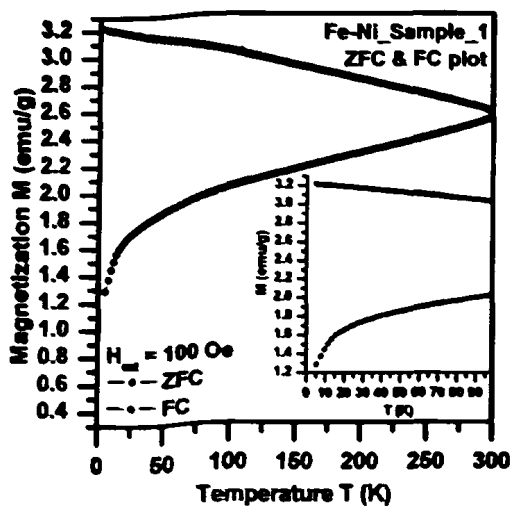


στο σχήμα 3.7. Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών αυτών των καμπυλών υστέρησης καταχωρούνται, επίσης, στο πίνακα 3.1. Όπως παρατηρείται, οι τιμές αυτές δεν διαφέρουν σημαντικά από αυτές των προηγούμενων μετρήσεων. Πιο συγκεκριμένα, η απόλυτη διαφορά ($H_{C+} - |H_{C-}|$) μεταξύ θετικών και αρνητικών τιμών του συνεκτικού πεδίου σε θερμοκρασία των 5 K όταν η ψύξη των δειγμάτων γίνει υπό πεδίο 100 Oe είναι -23 Oe για το δείγμα Fe-Ni και -84 Oe για το δείγμα Fe-Co, ενώ η ίδια ποσότητα όταν η ψύξη των δειγμάτων γίνει υπό πεδίο 70 kOe είναι αντίστοιχα -18 Oe και -54 Oe. Η μείωση αυτή μαρτυρά την εξασθένηση των φαινομένων πόλωσης ανταλλαγής μεταξύ διαφορετικών μαγνητικών φάσεων και συνεπώς στο μικρό βαθμό μαγνητικής ανισοτροπίας των φάσεων που απαρτίζουν τα δείγματα των νανοσωματιδίων.

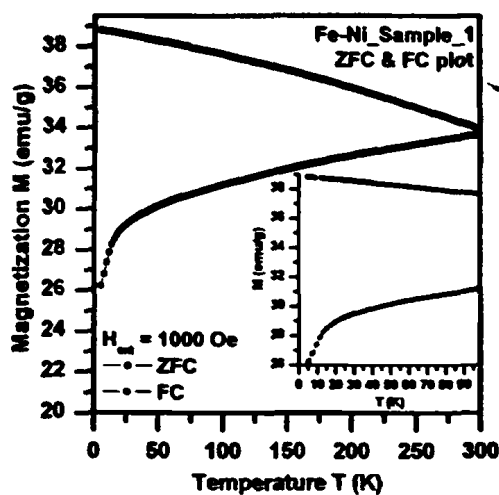


Σχήμα 3.7 : Βρόγχοι υστέρησης για νανοσωματίδια (α) Fe-Ni και (β) Fe-Co, μετρημένα στα 5 K, ύστερα από ψύξη υπό πεδίο 70 kOe.

Στη συνέχεια, στα σχήματα στα 3.8 και 3.9, παρουσιάζονται οι μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, με εφαρμοζόμενο πεδίο 100 Oe και 1000 Oe αντίστοιχα με διαδικασές ZFC και FC σε θερμοκρασιακό εύρος 5 K έως 300 K.



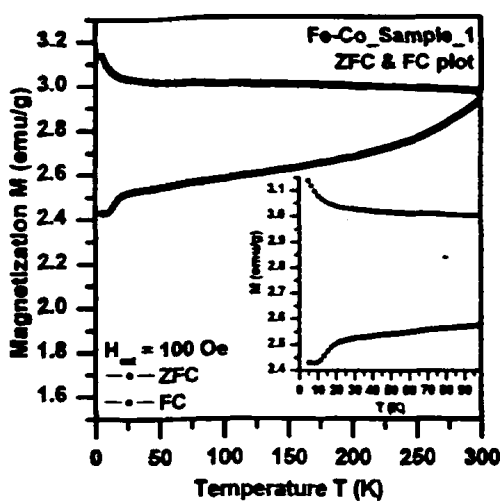
(α)



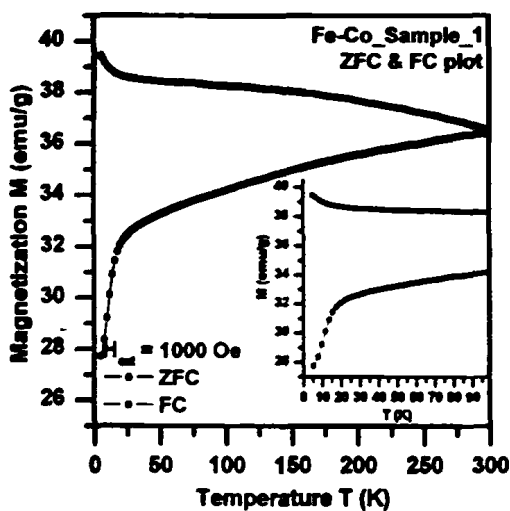
(β)

Σχήμα 3.8 : Μεταβολή της μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα Fe-Ni, υπό πεδίο

(α) 100 Oe και (β) 1000 Oe. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται η καμπύλη ZFC και με μπλε η καμπύλη FC.



(α)



(β)

Σχήμα 3.9 : Μεταβολή της μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα Fe-Co, υπό πεδίο

(α) 100 Oe και (β) 1000 Oe. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται η καμπύλη ZFC και με μπλε η καμπύλη FC.

Από τις καμπύλες ZFC, παρατηρούμε μια απότομη αυξητική πορεία της M σε χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες από 25 K) και στη συνέχεια μια πιο σταθερή αύξηση, χωρίς να φτάνει σε κάποιο μέγιστο. Η πορεία που ακολουθεί η καμπύλη διαφέρει αρκετά από τις αντίστοιχες για τα bulk σιδηρομαγνητικά υλικά. Επομένως,



επιβεβαιώνεται και εδώ ότι πρόκειται για νανοσωματίδια, τα οποία όμως δεν ανταποκρίνονται πλήρως στην αναμενόμενη εικόνα πλήρους υπερπαραμαγνητισμού (Fiorani 2005).

Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα Fe-Ni (σχήμα 3.8), παρατηρούμε έντονη αύξηση της ZFC καμπύλης μαγνήτισης για εύρος θερμοκρασιών από 5 K έως 15 K, ενώ πάνω από τα 25 K, η μαγνήτιση αυξάνεται σχεδόν γραμμικά, με μικρότερη κλίση. Στη περίπτωση του Fe-Co, η συμπεριφορά των καμπυλών διαφέρει ανάλογα με το εφαρμοζόμενο πεδίο και αυτή η διαφορά είναι πιο έντονη στις χαμηλές θερμοκρασίες. Για τα νανοσωματίδια αυτά, στη περίπτωση των 100 Oe και για θερμοκρασίες από 5 K έως 10 K παρατηρούμε ότι η μαγνήτιση παραμένει σταθερή (σχεδόν ευθεία γραμμή), ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 10 K η μαγνήτιση παρουσιάζει έντονη αύξηση και, όπως και στη περίπτωση του Fe-Ni, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 25 K και έως τους 250 K η αύξηση αυτή ακολουθεί μια πιο σταθερή πορεία (σχεδόν γραμμική). Όμως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 250 K, η αύξηση της μαγνήτισης παρουσιάζεται πιο έντονη. Όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι της τάξεως 1000 Oe, στις χαμηλές θερμοκρασίες, από 5 K έως 20 K, οι τιμές της μαγνήτισης αυξάνονται απότομα, ενώ πάνω από τα 25 K και έως τους 300 K πιο σταθερά.

Οι καμπύλες μαγνήτισης με ψύξη υπό πεδίο (FC) εμφανίζουν σχεδόν γραμμική συμπεριφορά σε όλες τις θερμοκρασίες για τα δείγματα Fe-Ni και στα δύο εξωτερικά εφαρμοζόμενα πεδία (100 και 1000 Oe), ενώ στη περίπτωση Fe-Co για θερμοκρασίες μικρότερες από 20 K ακολουθεί απότομη αύξηση.

Όπως φαίνεται στα σχήματα 3.8 και 3.9, οι καμπύλες ZFC και FC δεν παρουσιάζουν κοινή μεταβολή σε κάποια περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 5 K και 300 K και δεν φαίνονται να διαχωρίζονται (bifurcate) σε θερμοκρασίες μικρότερες από 300 K. Αυτό ισχύει και για τα δύο δείγματα Fe-Ni και Fe-Co, ενδεχομένως όμως ο διαχωρισμός αυτός και η κοινή πορεία των καμπυλών να προκύπτει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 K για τις οποίες δεν έχουμε πειραματικά δεδομένα.



3.7 Φασματοσκοπία Mössbauer

Οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας Mössbauer πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Mössbauer και Φυσικής Υλικών του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η πειραματικές διατάξεις της τεχνικής αυτής αποτελούνται από φασματόμετρα σταθερής επιτάχυνσης της πηγής, η οποία περιέχει πυρήνες κοβαλτίου σε μήτρα ροδίου $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασίες δειγμάτων 300 K, 77 K και 5 K, χρησιμοποιώντας κρυοστάτες της εταιρίας OXFORD. Οι κρυοστάτες χρησιμοποιούν ειδικό σύστημα ελέγχου και μεταβολής της θερμοκρασίας των δειγμάτων για μετρήσεις σε θερμοκρασίες από 77 έως 300 K για τον κρυοστάτη λουτρού υγρού N_2 και από 4.2 έως 300 K για τον κρυοστάτη λουτρού υγρού He.

Στο σχήμα 3.10 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα φάσματα Mössbauer ^{57}Fe των δειγμάτων των νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co σε θερμοκρασίες 300 K, 77 K και 5 K, ενώ στον πίνακα 3.2 καταχωρούνται τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτών των μετρήσεων. Για την ανάλυση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το ειδικό πρόγραμμα προσαρμογής πειραματικών δεδομένων της φασματοσκοπίας Mössbauer IMSG09 (Douvalis 2010).

Όπως παρατηρούμε λοιπόν, οι μορφές των φασμάτων του δείγματος Fe-Ni, προσεγγίζουν αρκετά αυτές του αντίστοιχου δείγματος Fe-Co. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες 300 K και 77 K τα φάσματα φαίνονται να έχουν αρκετά ευρείες γραμμές συντονισμού, ενώ στη θερμοκρασία των 5 K αυτές τείνουν να διαχωρίζονται και γίνονται πιο στενές. Για την ανάλυση των φασμάτων στους 300 K και 77 K χρησιμοποιήθηκαν δύο συνιστώσες και συγκεκριμένα μία παραμαγνητική δυάδα και μία μαγνητική εξάδα, με αρκετά μεγάλη όμως διαπλάτυνση των γραμμών απορρόφησής τους. Ονομάζουμε τις συνιστώσες αυτές (P) και (M) με βάση τη φύση τους, δηλαδή τη παραμαγνητική P και τη μαγνητική M αντίστοιχα. Η πρώτη P βρίσκεται στο κέντρο του φάσματος, ενώ η δεύτερη M φαίνεται να κυριαρχεί σε μεγαλύτερο εύρος του φάσματος, με φαρδιές γραμμές συντονισμού που παρουσιάζουν μια μορφή ασυμμετρίας. Αυτού του είδους η διεύρυνση των γραμμών αποδίδεται στο μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων. Λόγω του μικρού αυτού μεγέθους οι τιμές των υπέρλεπτων μαγνητικών πεδίων B_H επηρεάζονται δραστικά από την θερμική διέγερση (thermal agitation) με αποτέλεσμα να μειώνονται σε σχέση με

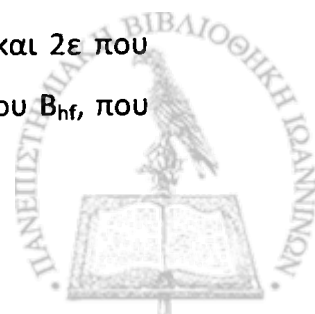


τις αντίστοιχες τιμές των μαζικών υλικών στις ίδιες θερμοκρασίες (Mogur 1983). Η διαπλάτυνση και η ασυμμετρία των γραμμών αποδίδονται στο γεγονός ότι υπάρχουν σωματίδια διαφόρων μεγεθών και έτσι παρατηρείται μια κατανομή στη τιμή του υπέρλεπτου πεδίου (B_{hf}).

Από το πίνακα 3.2, βλέπουμε ότι οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης (IS) της M συνιστώσας είναι αρκετά μικρότερες από αυτές της P συνιστώσας. Είναι γενικώς παραδεκτό ότι όταν η τιμή της IS προσεγγίζει αυτή του μεταλλικού σιδήρου (Fe^0 , 0.00 mm/s σε αναφορά μεταλλικού σιδήρου σε θερμοκρασία δωματίου) (Gibb 1971), τότε τα άτομα του σιδήρου που αντιστοιχούν στην συνιστώσα αυτή πλησιάζουν την μεταλλική κατάσταση. Οι τιμές της τετραπολικής μετατόπισης (2ε) για την συνιστώσα M και στα δύο δείγματα είναι μικρές, όχι όμως μηδενικές, όπως αναμένεται για το μεταλλικό σίδηρο (Greenwood 1971). Από τις τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων IS και QS της συνιστώσας P συμπεραίνεται ότι αυτή αντιστοιχεί σε ιόντα Fe^{3+} (Greenwood 1971) και για τα δύο δείγματα νανοσωματιδίων.

Στα φάσματα σε θερμοκρασία 5 K, παρατηρούμε ότι οι γραμμές απορρόφησης είναι στενότερες, γεγονός που μαρτυρά ότι έχει επέλθει κορεσμός στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις επειδή η θερμοκρασιακή διέγερση είναι πολύ ασθενέστερη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συνέπεια αυτού είναι να φαίνονται καθαρότερα οι φασματικές συνιστώσες που αντιστοιχούν στις φάσεις που σχηματίζει ο σίδηρος στα δείγματά μας. Οι συνιστώσες M και P δεν εμφανίζονται πλέον και για να προσαρμοστούν τα πειραματικά φάσματα χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τέσσερις εξάδες (M_1 , M_2 , M_3 και M_4). Συγκρίνοντας τις τιμές της IS και του υπέρλεπτου πεδίου (B_{hf}) για τις τέσσερις αυτές συνιστώσες, βλέπουμε ότι οι τιμές των M_1 και M_2 είναι αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες των M_3 και M_4 . Επιπλέον, οι τιμές 2ε είναι πολύ μικρές για όλες τις συνιστώσες. Συνεπώς, μπορούμε να ομαδοποιήσουμε τη συμπεριφορά των M_1 και M_2 και αντίστοιχα των M_3 και M_4 . Έτσι, όπως ταξινομούνται και στο πίνακα 3.2, οι πρώτες αντιστοιχούν σε άτομα με μεταλλικό χαρακτήρα, ενώ οι δεύτερες σε άτομα τρισθενούς σιδήρου Fe^{3+} με υψηλό spin ($S = 5/2$) (Greenwood 1971).

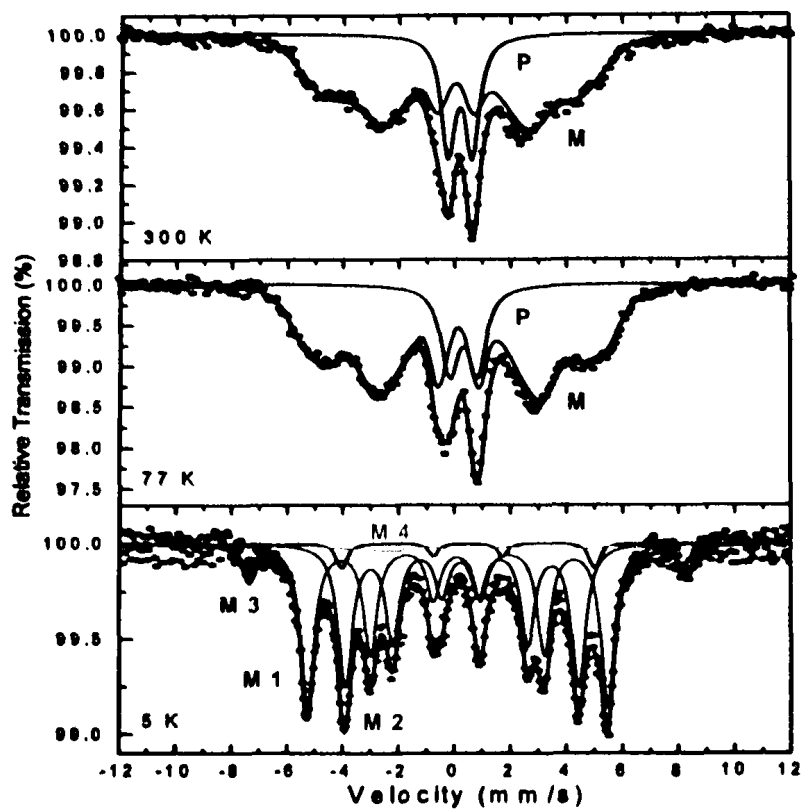
Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημάνουμε τις διαφορές μεταξύ των συνιστωσών M_1 και M_2 . Αυτές εστιάζονται στη διαφορά των τιμών των παραμέτρων IS και 2ε που είναι λίγο μεγαλύτερες για τη M_2 σε σχέση με την M_1 , καθώς και στη τιμή του B_{hf} , που



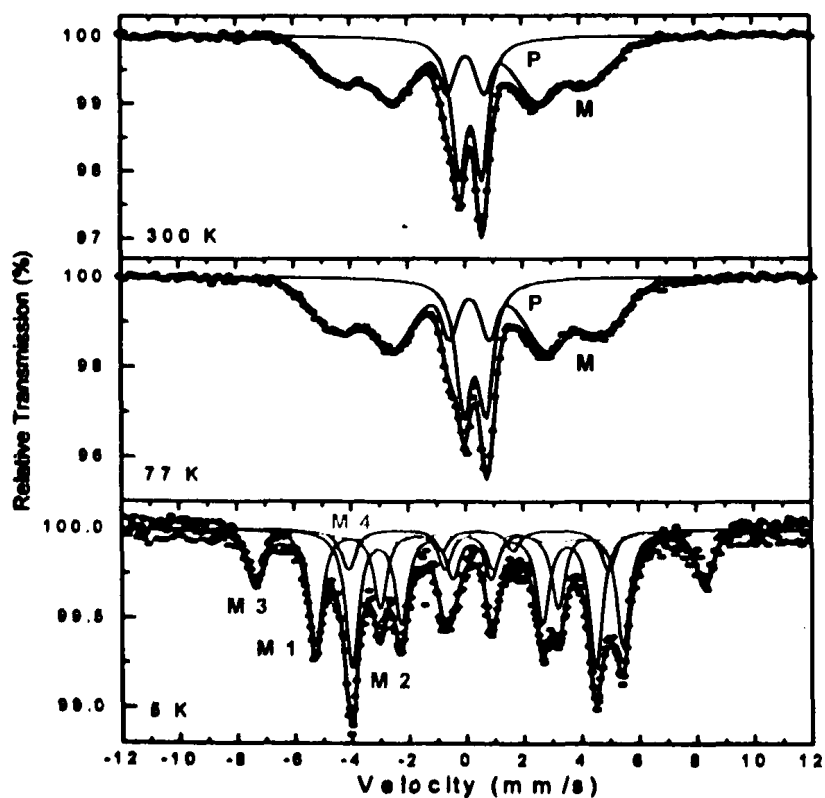
είναι μεγαλύτερη για τη M_1 σε σχέση με την M_2 και στις δύο περιπτώσεις (Fe-Ni και Fe-Co). Αντίστοιχα για τις συνιστώσες M_3 και M_4 , οι τιμές της IS είναι περίπου ίδιες, ενώ οι τιμές του B_{hf} είναι αρκετά μεγαλύτερες για τη περίπτωση της M_3 σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές της M_4 και το εύρος κατανομής των τιμών του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου (ΔB_{hf}), εμφανίζεται αρκετά μικρότερο στην συνιστώσα M_3 .

Λαμβάνοντας υπόψη όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, οι υπέρλεπτες παράμετροι των συνιστωσών M_1 και M_2 δείχνουν ότι αντιστοιχούν σε αυτή της M συνιστώσας η οποία εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ οι παράμετροι των M_3 και M_4 αντιστοιχούν σε αυτές της P συνιστώσας. Σε αυτό το συμπέρασμα καταλήγουμε από την ομοιότητα που παρουσιάζουν οι τιμές της IS σε όλα τα φάσματα και για τα δύο δείγματα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Επομένως, οι πρώτες συνιστώσες επιβεβαιώνουν την ύπαρξη ατόμων σιδήρου μεταλλικού χαρακτήρα και οι δεύτερες ιόντων σιδήρου με τρισθενή χαρακτήρα.





(α)



(β)

Σχήμα 3.10: Φάσματα Mössbauer ^{57}Fe για τα δείγματα των κραμάτων Fe-Ni (α) και Fe-Co (β), σε θερμοκρασίες 300 K, 77 K και 5 K αντίστοιχα. Οι συνιστώσες που χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων υποδεικνύονται σε κάθε φάσμα.



Πίνακας 3.2 : Υπέρλεπτες παράμετροι Mössbauer όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των αντίστοιχων φασμάτων των δειγμάτων Fe-Ni και Fe-Co σε θερμοκρασίες 300 K, 77 K και 5 K. Όπου IS είναι η-ισομερής μετατόπιση (με αναφορά μεταλλικού α-Fe σε θερμοκρασία δωματίου), HWHM το ήμισυ του εύρους των κορυφών στο ήμισυ του μέγιστου ύψους τους, QS η τετραπολική διάσπαση, 2ε η τετραπολική μετατόπιση, B_{hf}^C το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο, ΔB_{hf} το εύρος κατανομής των τιμών του μαγνητικού πεδίου και A το σχετικό εμβαδόν απορρόφησης του φάσματος για κάθε συνιστώσα. Τα τυπικά λάθη περιλαμβάνουν ± 0.02 mm/s για IS, HWHM, QS and 2ε, ± 3 kOe για το B_{hf}^C και $\pm 5\%$ για το A.

Δείγμα	T (K)	IS mm/s	HWHM mm/s	QS or 2ε mm/s	B_{hf}^C kOe	ΔB_{hf} ($B_{hf} < B_{hf}^C$) kOe	ΔB_{hf} ($B_{hf} > B_{hf}^C$) kOe	A %	Συν- ιστώσα	Αντιστοίχιση
Fe-Ni	300	0.05	0.34	-0.12	284	48	23	80	M	Μεταλλικό Fe-Ni στον πυρήνα
		0.30	0.30	0.87	-	-	-	20	P	Fe ³⁺ στο φλοιό
	77	0.19	0.24	-0.08	317	53	19	84	M	Μεταλλικό Fe-Ni στον πυρήνα
		0.44	0.38	0.98	-	-	-	16	P	Fe ³⁺ στο φλοιό
	5	0.10	0.28	0.01	333	-	-	45	M1	φάση "πλούσια" σε σίδηρο στον πυρήνα
		0.23	0.28	0.05	259	2	2	41	M2	φάση "φτωχή" σε σίδηρο στον πυρήνα
		0.48	0.21	-0.04	485	3	3	8	M3	Fe ³⁺ στο φλοιό
		0.49	0.25	-0.06	268	39	39	6	M4	Fe ³⁺ στο φλοιό
Fe-Co	300	0.13	0.21	-0.06	271	38	23	70	M	Μεταλλικό Fe-Co στον πυρήνα
		0.33	0.28	0.78	-	-	-	30	P	Fe ³⁺ στο φλοιό
	77	0.24	0.24	-0.04	291	38	22	72	M	Μεταλλικό Fe-Co στον πυρήνα
		0.46	0.31	0.77	-	-	-	28	P	Fe ³⁺ στο φλοιό
	5	0.09	0.27	0.00	332	-	-	33	M1	φάση "πλούσια" σε σίδηρο στον πυρήνα
		0.22	0.27	0.06	264	-	-	39	M2	φάση "φτωχή" σε σίδηρο στον πυρήνα
		0.44	0.27	0.04	485	4	4	19	M3	Fe ³⁺ στο φλοιό
		0.46	0.26	0.01	261	29	29	9	M4	Fe ³⁺ στο φλοιό



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ και οι εικόνες από της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM αποκαλύπτουν τη νανοσωματιδιακή φύση των υλικών, καθώς επίσης και το σχηματισμό σφαιρικών νανοσωματιδίων με μορφή πυρήνα-φλοιού. Παράλληλα αποκαλύπτουν το σχηματισμό μεταλλικής φάσης χωροκεντρωμένης κυβικής δομής (bcc).

Όσον αφορά στις μαγνητικές μετρήσεις που ελήφθησαν χρησιμοποιώντας το μαγνητόμετρο SQUID, τα κράματα εμφανίζονται μαγνητικά, ενώ παρατηρείται επίσης και το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητικού εφησυχασμού (Cullity 2009). Το τελευταίο εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία, για αυτό η παρουσία του είναι πιο έντονη στις υψηλές θερμοκρασίες. Αν στην διαδικασία του υπερπαραμαγνητικού εφησυχασμού αντιστοιχήσουμε έναν χαρακτηριστικό χρόνο εφησυχασμού τ , αυτός μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση (Cullity 2009):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_B}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

όπου $k_B T$ η θερμική ενέργεια (k_B η σταθερά Boltzman και T η θερμοκρασία), ΔE_B ο ενεργειακός φραγμός και τ_0 (attempt frequency) μία σταθερά, η οποία κυμαίνεται από 10^{-12} έως 10^{-9} s και εξαρτάται από παραμέτρους του υλικού, όπως είναι η μαγνήτιση, η σταθερά μαγνητικής ανισοτροπίας K , ο όγκος του σωματιδίου V και ασθενώς από την θερμοκρασία (Mørup 2007, Coey 2009). Ο ενεργειακός φραγμός $\Delta E_B = KV$ εκφράζει την ενέργεια μαγνητικής ανισοτροπίας.

Ο υπερπαραμαγνητικός εφησυχασμός μελετάται χρησιμοποιώντας διαφορετικές πειραματικές τεχνικές. Έτσι εάν ο τ είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον χαρακτηριστικό χρόνο της εκάστοτε πειραματικής τεχνικής, η μαγνήτιση εμφανίζεται σταθερή, ενώ, όταν είναι αρκετά μικρότερος τότε μπορεί να παρατηρηθεί μία μέση τιμή αυτής. Η θερμοκρασία κατά την οποία ο τ ισούται με τον χαρακτηριστικό χρόνο της εκάστοτε πειραματικής τεχνικής, αποτελεί τη θερμοκρασία φραγμού (Blocking Temperature T_B). Γίνεται κατανοητό λοιπόν ότι ο προσδιορισμός της T_B εξαρτάται από την πειραματική τεχνική την οποία χρησιμοποιούμε. Αυτό σημαίνει ότι για το ίδιο δείγμα, θα μπορούσαν να προσδιοριστούν διαφορετικές θερμοκρασίες T_B , ανάλογα με την πειραματική τεχνική



από την οποία λαμβάνονται δεδομένα. Η θερμοκρασία T_B έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή επιδεκτικότητας και στο ελάχιστο όριο υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς.

Αν τα δείγματα αποτελούνται από νανοσωματίδια εντελώς όμοια μεταξύ τους και με τις ίδιες ιδιότητες, τότε η θερμοκρασία T_B είναι αυστηρά καθορισμένη για μία συγκεκριμένη πειραματική τεχνική. Στη πράξη όμως, υλικά που αποτελούνται από υπερπαραμαγνητικά σωματίδια, παρουσιάζουν πολλές φορές κατανομή μεγέθους και η σταθερά μαγνητικής ανισοτροπίας μπορεί να διαφέρει από σωματίδιο σε σωματίδιο λόγω ανομοιογενειών που υπάρχουν σε αυτά, όπως διαφορές στο μέγεθος, το σχήμα, τις τάσεις που ασκούνται και την κατάσταση της επιφάνειας. Έτσι λόγω της εκθετικής εξάρτησης του τ από το KV , υπάρχει μία κατανομή στον ενεργειακό φραγμό και κατά συνέπεια στην θερμοκρασία T_B . Σε ένα τέτοιο δείγμα η μέση T_B ορίζεται ως η θερμοκρασία σύμφωνα με την οποία τα μισά από τα σωματίδια του υλικού έχουν τ μικρότερο από τον χαρακτηριστικό χρόνο της εκάστοτε πειραματικής τεχνικής και τα άλλα μισά μεγαλύτερο.

Στη περίπτωση μας οι τιμές του συνεκτικού πεδίου εμφανίζονται αρκετά υψηλές στους 300 K, και οι τιμές της μέγιστης μαγνήτισης, αν και μικρότερες από τις τιμές των bulk υλικών, είναι σχετικά υψηλές για πλήρως υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η θερμική ενέργεια είναι μικρότερη σε σχέση με την ενέργεια της μαγνητικής ανισοτροπίας στην θερμοκρασία αυτή (Cullity 2009, Mørup 2007) και επομένως το σύστημα μας δε περνά σε καταστάσεις πλήρους υπερπαραμαγνητισμού. Σε αυτού του είδους τη συμπεριφορά φαίνεται να συμβάλει το γεγονός ότι το σύστημα δεν αποτελείται από μαγνητικά σωματίδια μονής περιοχής, αλλά κατά πάσα πιθανότητα από νανοσωματίδια πολλαπλών μαγνητικών περιοχών, όπου η κάθε περιοχή έχει διαφορετικό μαγνητικό προσανατολισμό και χαρακτηρίζονται ως multi-domain particles (Cullity 2009). Παράλληλα στην ίδια θερμοκρασία, οι τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης εμφανίζονται μικρότερες συγκριτικά με αυτές στους 5 K. Αυτό επιβεβαιώνει ακόμα περισσότερο την ύπαρξη μικρών σωματιδίων της τάξεως των nm, που συνίστανται από περισσότερες από μία μαγνητικές περιοχές και την ύπαρξη πληθώρας μαγνητικών αλληλεπιδράσεων (σιδηρομαγνητικών και πιθανότατα



αντισιδηρομαγνητικών) που εμφανίζονται όταν αυτές οι μαγνητικές φάσεις είναι σε επαφή.

Ωστόσο παρά τις όποιες ομοιότητες, παρατηρούνται και σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων Fe-Ni και Fe-Co. Η απόλυτη τιμή του συνεκτικού πεδίου (H_c) του κράματος Fe-Ni είναι αισθητά μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή για τα κράματα Fe-Co, τόσο σε θερμοκρασία 5 K, όσο και σε θερμοκρασία 300 K (πίνακας 3.1). Αυτό το γεγονός αποδίδεται στη φύση των μετάλλων (Ni και Co) και στις μαγνητικές ιδιότητες που προκύπτουν από το σχηματισμό κραμάτων με το Fe (εδώ, το κράμα Fe-Ni παρουσιάζεται μαγνητικά σκληρότερο, όπως αναμένεται άλλωστε) (Cullity 2009). Παράλληλα, η απόλυτη διαφορά των συνεκτικών πεδίων ($H_{c+} - |H_{c-}|$) είναι πολύ μεγαλύτερη για το κράμα Fe-Co σε σχέση με αυτή του κράματος Fe-Ni. Αυτή η διαφορά είναι πολύ έντονη σε θερμοκρασία 5 K, ενώ σε θερμοκρασία 300 K είναι σχεδόν μηδενική. Η συμπεριφορά αποδίδεται σε φαινόμενα μαγνητικής πόλωσης ανταλλαγής (exchange bias effects) που συμβαίνουν όταν δύο μαγνητικές φάσεις με διαφορετικό μαγνητικό προσανατολισμό βρεθούν σε επαφή (Cullity 2009). Τα φαινόμενα αυτά είναι πιο έντονα στη περίπτωση του δείγματος Fe-Co σε σχέση με αυτά του δείγματος Fe-Ni επειδή τα κράματα Fe-Co παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερη μαγνητική ανισοτροπία σε σχέση με τα κράματα Fe-Ni.

Στη συνέχεια, οι μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας δεν παρουσιάζουν κοινή συμπεριφορά για τα δείγματα Fe-Ni και Fe-Co. Πιο συγκεκριμένα στο σχήμα 3.9(α), η απότομη αύξηση των τιμών του FC κλάδου της M σε θερμοκρασίες κάτω των 20 K παρατηρείται μόνον στο δείγμα Fe-Co. Η αύξηση αυτή δεν μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα μαγνητικής πόλωσης ανταλλαγής, διότι τέτοιου είδους φαινόμενα προκαλούν συνήθως μείωση των μετρούμενων τιμών. Έτσι φαίνεται ότι ενεργοποιείται κάποιος άλλος μηχανισμός σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες για το συγκεκριμένο σύστημα μαγνητικών νανοσωματιδίων. Η αύξηση στις τιμές της M μπορεί να οφείλεται σε μια πλήρως υπερπαραμαγνητική συνιστώσα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η οποία αποκτά μαγνητική τάξη κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία (blocking temperature- T_B), η οποία βρίσκεται μεταξύ 20-25 K, με συνέπεια να δίνει υψηλότερες τιμές για την μετρούμενη μαγνήτιση. Το γεγονός ότι μόνον το δείγμα Fe-Co εμφανίζει αυτή την συμπεριφορά, υποδεικνύει ότι, είτε μόνο σε αυτό το δείγμα έχει



δημιουργηθεί αυτή η υπερπαραμαγνητική φάση, είτε αν είναι παρούσα και στα δύο δείγματα, θα πρέπει να έχει διαφορετικά μαγνητικά χαρακτηριστικά σε κάθε δείγμα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τον καλύτερο προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Mössbauer. Πρόκειται για μία εξαιρετικά ευαίσθητη τεχνική λόγω της μεγάλης ακρίβειας που παρέχει. Εδώ θα αναφερθούμε στα φάσματα που έχουν ληφθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (5 K), μιας και εκεί απουσιάζουν τα υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα. Από το σχήμα 3.10 και τις τιμές του πίνακα 3.2, γίνεται φανερή η ύπαρξη στα φάσματα τεσσάρων μαγνητικών συνιστωσών (M1, M2, M3 και M4). Οι παράμετροι Mössbauer της συνιστώσας M1 αντιστοιχούν σε μια μεταλλική φάση με χωροκεντρωμένη κυβική δομή και συμπεριφορά όμοια με αυτή του μεταλλικού σιδήρου, χωρίς να επηρεάζεται δραστικά από τους άμεσους γείτονες της (Ni ή Co αντίστοιχα για τα δύο διαφορετικά δείγματα). Παράλληλα, παρατηρείται ότι η συνιστώσα M2 έχει μεγαλύτερες τιμές IS και 2ε σε σχέση με αυτές της M1 και στα δύο φάσματα, καθώς και μικρότερη τιμή B_{hf}^C . Αυτή η συνιστώσα φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα από την παρουσία ατόμων Ni ή Co αντίστοιχα στο άμεσο περιβάλλον των ατόμων Fe στα δύο δείγματα (Greenwood 1971, Johnson 1961, Johnson 1963). Για τους παραπάνω λόγους καλούμε την φάση που αντιστοιχεί στην συνιστώσα M1 "πλούσια" σε σίδηρο (Fe "rich" phase) και την φάση που αντιστοιχεί στην συνιστώσα M2 "φτωχή" σε σίδηρο (Fe "poor" phase) (διάγραμμα φάσεων, σχήματα 1.1, 1.2). Και οι δύο φάσεις αυτές καταλαμβάνουν τον πυρήνα (core) των μαγνητικών νανოსωματιδίων και στα δύο δείγματα.

Ωστόσο, όσον αφορά τις τιμές των ποσοστών του συνολικού εμβαδού απορρόφησης A για τις συνιστώσες M1 και M2, αυτές είναι συγκρίσιμες και για τις δύο περιπτώσεις (Fe-Ni, Fe-Co). Πιο συγκεκριμένα στη περίπτωση Fe-Ni τα άτομα σιδήρου που αντιστοιχούν στην "πλούσια" σε σίδηρο φάση της συνιστώσας M1 φαίνεται να είναι περισσότερα από τα μισά σε σχέση με τα συνολικά άτομα σιδήρου (45% σε σχέση με τα συνολικά 86%) ενώ στη περίπτωση του Fe-Co είναι λιγότερα (33% σε σχέση με τα συνολικά 72%). Με βάση αυτές τις τιμές καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει στοιχειομετρική ανομοιογένεια, σε ατομικό επίπεδο, στον πυρήνα των μαγνητικών νανοςωματιδίων. Τέτοιους είδους φαινόμενα συνδέονται άμεσα με την διαφορά στο δυναμικό αναγωγής του κάθε μετάλλου κατά την αντίδραση με το βοροϋδρίδιο, με



αποτελέσμα κάποιο από τα δύο μέταλλα του διμεταλλικού συστήματος (Fe-Ni και Fe-Co), στην περίπτωση μας τα Ni και Co, να έχει μεγαλύτερη και γρηγορότερη τάση καταβύθισης σε σχέση με το άλλο, δηλαδή τον Fe.

Στη συνέχεια, από τις υπέρλεπτες παραμέτρους IS , 2ϵ και B_{hf}^C των συνιστωσών P , και του συνδυασμού των συνιστωσών $M3$ και $M4$ και από τις τιμές του συνολικού εμβαδού απορρόφησης A των φασμάτων στους 5 K παρατηρείται ότι η συνιστώσα $M4$, είναι απαραίτητη για να περιγράψει τα φάσματα αυτά, μιας και το άθροισμα των τιμών A για τις συνιστώσες $M3$ και $M4$ ισούται περίπου με το ποσοστό απορρόφησης A της P συνιστώσας στις υψηλότερες θερμοκρασίες και για τα δύο υλικά.

Συνδυάζοντας τα παραπάνω με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη περίθλαση ακτίνων-Χ και τις εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, συμπεραίνουμε ότι: α) Η φάση που αντιστοιχεί στην παραμαγνητική ή υπερπαραμαγνητική συνιστώσα P μετατρέπεται σε χαμηλές θερμοκρασίες στον συνδυασμό των μαγνητικών συνιστωσών $M3$ και $M4$, β) η φάση αυτή αντιστοιχεί στις επιπλέον κορυφές περίθλασης του διαγράμματος του δείγματος Fe-Co και γ) οι υπέρλεπτες παράμετροι της συνιστώσας $M3$ είναι όμοιες με αυτές του "φερυδρίτη" (ferrihydrite $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$) (Cornell 2003), ενώ αυτές της συνιστώσας $M4$ διαθέτουν παρόμοιες τιμές, με εξαίρεση τις σχετικά χαμηλότερες τιμές των B_{hf}^C . Έτσι, η φάση αυτή, η οποία χωρικά τοποθετείται στο φλοιό των νανοσωματιδίων, αποδίδεται στον φερυδρίτη.

Είναι γνωστό (Cornell 2003) ότι ο φερυδρίτης αναπτύσσει μαγνητική τάξη σε θερμοκρασιακό εύρος 130-70K, ενώ αποκτά πλήρη μαγνητική τάξη μεταξύ 45-10 K ή σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες και τα μαγνητικά χαρακτηριστικά της εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής και την ύπαρξη άλλων κατιόντων εκτός από το Fe^{3+} (Cornell 2003). Παράλληλα, η μαγνητική δομή του ποικίλει στις χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζοντας σιδηριμαγνητισμό, σπειρομαγνητισμό ή άμορφο μαγνητισμό (Pankhurst 1992, Madsen 1986). Από τις δύο συνιστώσες που αντιστοιχούν στην φάση αυτή, η συνιστώσα $M3$ παρουσιάζεται πλήρως μαγνητικά διασπασμένη, ενώ η συνιστώσα $M4$ διαθέτει ευρείες γραμμές απορρόφησης και στα δύο φάσματα των 5 K και έτσι εμφανίζεται να μην έχει πλήρη μαγνητική τάξη. Συνεπώς τα υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα δεν φαίνεται να απαλείφονται πλήρως για την φάση του φερυδρίτη που



αντιπροσωπεύει η συνιστώσα αυτή M4, ακόμη και στη χαμηλότερη θερμοκρασία των 5 K. Παρά το γεγονός ότι ο φλοιός αποτελείται από υδροξείδιο του σιδήρου (Fe^{3+}) δεν είναι δυνατόν ν' αποκλειστεί η ύπαρξη ιόντων Ni^{2+} ή Co^{2+} στην δομή του στρώματος αυτού, τα οποία επηρεάζουν άμεσα τις ηλεκτρονιακές και μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Για όλους αυτούς τους λόγους η συνιστώσα M4 αποδίδεται στο υλικό που βρίσκεται στο φλοιό, και παρά το γεγονός ότι έχει χημικά χαρακτηριστικά όμοια με αυτά της συνιστώσας M3, συμπεριφέρεται διαφορετικά λόγω των διαφορετικών μαγνητικών ιδιοτήτων της, δείχνοντας έτσι ισχυρότερα υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα (Mørgen 2007). Επίσης, όπως δείχνουν και οι εικόνες TEM, τα σωματίδια αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα φλοιού και συνεπώς από μικρή μάζα και για τον λόγο αυτό μπορεί να ερμηνευθεί η παρουσία μίας συνιστώσας με τέτοια συμπεριφορά.

Η συμπεριφορά του φερριδρίτη και οι μαγνητικές ιδιότητες αυτού, εξηγούν απόλυτα την ύπαρξη ασθενών φαινομένων μαγνητικής πόλωσης ανταλλαγής στα δείγματα Fe-Ni και Fe-Co. Πιο συγκεκριμένα, στις εικόνες 3.5 και 3.6, δεν παρατηρείται πλήρης κορεσμός της μαγνήτισης, λόγω του ότι η συμπεριφορά του φλοιού μπορεί να ποικίλει από σιδηριμαγνητική, αντισηδηρομαγνητική, ή παραμαγνητική.

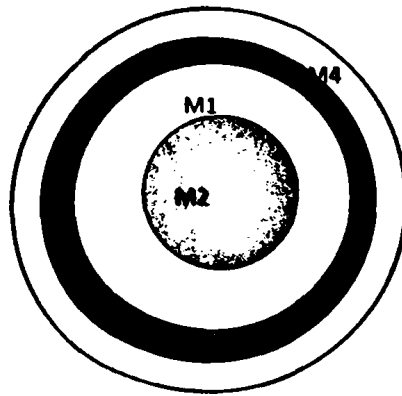
Συγκρίνοντας τώρα τις τιμές των ποσοστών του συνολικού εμβαδού απορρόφησης (A) για κάθε συνιστώσα, καταλήγουμε στο ότι οι τιμές απορρόφησης της φάσης M1 στους 5 K είναι μικρότερες για τη περίπτωση του Fe-Co σε σχέση με αυτή για τη περίπτωση του Fe-Ni (33% και 45% αντίστοιχα). Ενώ για τη M2 συνιστώσα οι τιμές απορρόφησης είναι περίπου ίδιες και για τις δύο περιπτώσεις (39% και 41% αντίστοιχα). Επίσης στη περίπτωση του φλοιού τα πράγματα διαφέρουν. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι το άθροισμα των τιμών των εμβαδών A των συνιστωσών M3 και M4 είναι αρκετά μεγαλύτερο για το Fe-Co σε σχέση με το Fe-Ni, δηλαδή 28% για το Fe-Co και 14% για το Fe-Ni αντίστοιχα. Επομένως, η φάση του φερριδρίτη στον φλοιό των νανοσωματιδίων του δείγματος Fe-Co εμφανίζεται να έχει σχετικά μεγαλύτερη μάζα σε σχέση με αυτή στον φλοιό των νανοσωματιδίων του δείγματος Fe-Ni, ενώ αντίστροφα η πλούσια σε σίδηρο φάση των δύο δειγμάτων στον πυρήνα των νανοσωματιδίων ακολουθεί την αντίστροφη ακριβώς μεταβολή. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα XRD, καθώς επίσης και από την ανάλυση των εικόνες από την μικροσκοπία TEM υποδεικνύοντας επίσης ότι ο φλοιός των νανοσωματιδίων του



δείγματος Fe-Co παρουσιάζεται καλύτερα κρυσταλλωμένος σε σχέση με τον αντίστοιχο φλοιό των νανοσωματιδίων του δείγματος Fe-Ni.

Συνεπώς από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer και με βάση όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι σαφές ότι οι M1 και M2 συνιστώσες χωρικά τοποθετούνται στο πυρήνα των νανοσωματιδίων ενώ οι M3 και M4 συνιστώσες στο φλοιό. Προτείνουμε τώρα ότι η M4 συνιστώσα βρίσκεται στο εξωτερικό στρώμα του κελύφους, ενώ η M3 στο εσωτερικό στρώμα (σχήμα 3.11). Στην πρόταση αυτή καταλήγουμε από το γεγονός ότι η τιμή του B_{hf}^C είναι μικρότερη στη περίπτωση της συνιστώσας M4 σε σχέση με τιμή της συνιστώσας M3. Επομένως η M4 συνιστώσα βρίσκεται στο εξωτερικό στρώμα του κελύφους και έτσι διαθέτει υψηλό αριθμό διερρηγμένων δεσμών και επιφανειακών τάσεων, με αποτέλεσμα στο εξωτερικό της επιφάνειας να εξασθενούν οι αλληλεπιδράσεις και επομένως να μειώνεται το μετρούμενο μαγνητικό πεδίο. Αντίστοιχα, για τις συνιστώσες M1 και M2, προτείνουμε ότι η M2 βρίσκεται στο ενδότερο στρώμα του πυρήνα σε σχέση με τη M1 που βρίσκεται «πιο έξω» (σχήμα 3.11). Στην πρόταση αυτή καταλήγουμε από το γεγονός ότι η M2 συνιστώσα φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα από την παρουσία ατόμων Ni ή Co αντίστοιχα στο άμεσο περιβάλλον των ατόμων Fe στα δύο δείγματα και επομένως η φάση στην οποία αντιστοιχεί αποτελείται από περισσότερα άτομα Ni ή Co αντίστοιχα. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άτομα Ni ή Co της φάσης αυτής πιθανώς να προκύπτει επειδή το Ni και το Co καταβυθίζονται πιο "γρήγορα" σε σχέση με τον Fe, με αποτέλεσμα να βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο εσωτερικό στρώμα του πυρήνα. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει συγκρίνοντας το δυναμικό αναγωγής (η ικανότητα του κάθε στοιχείου να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια) για τα στοιχεία Fe, Ni και Fe, Co αντίστοιχα.





Σχήμα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση της προτεινόμενης δομής των διαφορετικών φάσεων που αντιστοιχούν στις συνιστώσες M1 έως M4 των φασμάτων Mössbauer για τα δείγματα των νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co. Με μπλε χρώμα αναπαρίστανται ο φλοιός των νανοσωματιδίων, ενώ με ροζ ο πυρήνας.

Συμπερασματικά, από τις μαγνητικές μετρήσεις καταλήγουμε στο ότι ο φλοιός του Fe-Co είναι μαγνητικά πιο δραστήσιος σε σχέση με αυτό του Fe-Ni, καθώς επίσης και καλύτερα κρυσταλλωμένος. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί απόλυτα την ύπαρξη της φάσης του φερριδρίτη μόνο στο ακτινογράφημα XRD του δείγματος Fe-Co. Έτσι, λόγω μεγαλύτερης ποσότητας φερριδρίτη, καλύτερης κρυστάλλωσης και διαφορετικής μαγνητικής συμπεριφοράς στις καμπύλες μαγνήτισης M-T ειδικά σε θερμοκρασίες μικρότερες από 25 K, το δείγμα Fe-Co, διαφέρει σε σχέση με αυτό του Fe-Ni. Επιπρόσθετα, ο φλοιός του Fe-Ni, δεν φαίνεται να είναι μόνο κρυσταλλικά άμορφος, αλλά και μαγνητικά άμορφος, λόγω της μαγνητικής αταξίας ή/και υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς σε θερμοκρασίες 5 K.

ΜΕΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Από τη παραπάνω μελέτη, διαπιστώνεται ότι είμαστε σε θέση να ελέγχουμε τις δομογενείς, δομικές και μηχανικές ιδιότητες των κράματων Fe-Ni και Fe-Co με βάση την ποσότητα του Ni. Επιπλέον, μελλοντικά σκοπεύουμε να μελετηθούν περαιτέρω με διαφορετικές αναλογίες ατόμων Fe-Ni και Fe-Co, ώστε να ικανοποιηθούν πλήρως τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής. Παράλληλα, σκοπεύουμε να μελετηθούν οι μορφολογικές, δομικές και μηχανικές ιδιότητες των κρυσταλλοειδών διαφορετικών κραμάτων που παρουσιάζουν έντονο τεχνολογικό ενδιαφέρον.



ΜΕΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Από τη παραπάνω μελέτη, διαπιστώνεται ότι είμαστε σε θέση να ελέγχουμε τις μορφολογικές, δομικές και μαγνητικές ιδιότητες νανοσωματιδίων Fe-Ni και Fe-Co με μορφή πυρήνα-φλοιού. Επομένως, μελλοντικά μπορούν να μελετηθούν περιοχές με διαφορετικές αναλογίες ατόμων Fe-Ni και Fe-Co, ώστε να ικανοποιούν πλήρως τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής. Παράλληλα μπορούν να μελετηθούν οι μορφολογικές, δομικές και μαγνητικές ιδιότητες νανοσωματιδίων διαφορετικών κραμάτων που παρουσιάζουν έντονο τεχνολογικό ενδιαφέρον.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, L. A. Bloomfield, Phys Rev. Lett. 76, 1441-1444 (1996).
- C. C. Berry and A. S. G. Curtis, Journal of Physics D: Applied Physics 36, R198-R206 (2003).
- D. Browning, S.J. Pennycook, "Characterization of high Tc materials and devices by electron microscopy", Cambridge University Press (2004).
- W.D. Callister, Jr., "Materials science and engineering, an introduction", Wiley-Interscience, (2007).
- J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials (2009).
- R. M. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1956).
- B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009).
- H. Czichos, T. Saito, L. Smith, "Handbook of materials measurement methods", Springer (2006).
- A.P. Douvalis, A. polymeros, T. Bakas, "IMSG09: A ^{57}Fe - ^{119}Sn Mössbauer Spectra computer fitting program with novel interactive user interface", 2010.
- A.P. Douvalis, A. polymeros, T. Bakas (2011), unpublished.
- H. Gleiter, "Progress in Materials Science" Pergamon press, 1989.
- D. Fiorani, Surface Effects in Magnetic Nanoparticles (Springer, 2005).
- A. N. Goldstein, C.M. Echer, A.P. Alivisatos, Science, 256, 1425-1427 (1992).
- N. N. Greenwood and T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall Ltd, London, 1971).
- S. P. Gubin, Magnetic Nanoparticles (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
- R. Guinebretiere, "X-ray diffraction by polycrystalline materials", ISTE (2006).
- R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, D. Schuler, U. Heyen, I. Hilger and W. A. Kaiser, J. Magn. Magn. Mater. 293, 80 (2005).



J. Hoinville, A. Bewick, D. Gleeson, R. Jones, O. Kasyutich, E. Mayes, A. Nartowski, B. Warne, J. Wiggins, and K. Wong, *Journal of Applied Physics* 93, 7187-7189 (2003).

David Jiles: *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Second Edition, Chapman & Hall (1998).

C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshaw, and P. E. Madsen, *Physical Review Letters* 6, 450 (1961).

B.D. Joesophon Possible new effects in superconductive tunneling *Phys.* 1:1251 (1962).

C. E. Johnson, M. S. Ridout, and T. E. Cranshaw, *Proc. Phys. Soc.* 81, 1079 (1963).

E.N. Kaufmann, "Characterization of materials, 2 volume sets", Wiley-Interscience (2003).

R. H. Kodama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200, 359-372 (1999).

G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Ang. Chem, Int. Ed*, 39, 1560-1585, (2000).

D.L. Leeislie-Pelecky, R.D. Riecke, *Chem. Mater.*, 8, 1770-1770-1783 (1996).

M. B. Madsen and S. Mørup, *Hyperfine Interactions* 27, 329 (1986).

M.E. McHenry, D.E. Laughlin, *Acta Mater.*, 48, 223-228 (2000). Applications, Sixth International Symposium of Magnetic Materials, Processes and Devices, *Proc. Electrochem. Soc.* PV2000 - 29(2000).

S. Morup *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 37 (1983) 39-50.

S. Mørup and M. F. Hansen, *Superparamagnetic Particles*, Vol. 4 "Novel Materials" (John Wiley & Sons, 2007).

N. V. Myung, D. Y. Park, M. Schwartz, K. Nobe, H. Yang, C.k. Yang, J.W. Judy: *Electrodeposited Hard Magnetic Thin Films for MEMS*.

Sergey P. Gubic , "Magnetic Nanoparticles".

Q. A. Pankhurst and R. J. Pollard, *Clays and Clay Minerals* 40, 268 (1992).

Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36, R167–R181 (2003).

V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, and J. Nogués, *Nature* 423, 850-853 (2003).

S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* 287, 1989-1992 (2000).



M.J. Yakaman, J.A. Ascencio, H.B. Liu., J. Vac Sci Technol. B.19 (2001).

G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan, Physical Review Letters 12, 24 (1964).

R. W. Whatmore, Occupational Medicine 56, 295-299 (2006).

en.wikipedia.com/nanoparticles.

Σημειώσεις Α. Αυγερόπουλου στα πλαίσια του μεταπτυχιακού μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών και Κεραμικών Υλικών» (2010).

Σημειώσεις Α. Π. Δούβαλη στα πλαίσια του μαθήματος «Σημειώσεις Φασματοσκοπίας Mossbauer» (2008).

Σημειώσεις Σταματίνας Θεοχάρη στα πλαίσια του μεταπτυχιακού μαθήματος «Φυσικές, μηχανικές και χημικές διεργασίες στα υλικά, διάβρωση και μετασχηματισμοί φάσεων» (2010).

Σημειώσεις Φ. Κομνηνού στα πλαίσια του μεταπτυχιακού μαθήματος «Ηλεκτρονική Μικροσκοπία» (2010).

Θ. Μπάκας «Πειραματικές μέθοδοι φυσικής» Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων (1995).

Ι. Παναγιωτόπουλος, «Μαγνητικά υλικά», Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων (2009).

Γρηγόρης Ν. Χαϊδεμενόπουλος, «Φυσική Μεταλλουργία», εκδόσεις Τζιόλα, ISBN 960-418-117-3.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.

Α. Τεχνικά Χαρακτηριστικά Μονάδας Περίθλασης Ακτίνων-Χ Κόνεως (XRD)

Για ταυτοποίηση των υλικών και προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής εφαρμόστηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων- Χ. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα πλήρως αυτοματοποιημένο περιθλασίμετρο πολύκρυσταλλικών δειγμάτων τύπου PANalytical X'Pert PRO, το οποίο λειτουργεί στα πλαίσια του Τμήματος Φυσικοχημείας και Πειραματικής Φυσικής του Πανεπιστημίου Palacky. Η συσκευή περιλαμβάνει τα εξής χαρακτηριστικά:

Ακτινοβολία: Co K_α

Τύπος γωνιόμετρου: κάθετος

Εύρος γωνιών 2θ: 0–150°

Τύπος ανιχνευτή: high-speed solid-state X'Celerator

Operation Modes: reflection parafocusing (Bragg-Brentano) geometry and transmission on flat samples (sample changer for 15 sample positions), transmission in glass capillary (Debye-Scherrer geometry)

Θερμοκρασιακό εύρος: θερμοκρασία δωματίου έως 900 °C

Optics: variable divergence and antiscattering slits, primary beam hybrid monochromator (selection of pure K_{α1} spectral line), soller slits 0.02 rad

Διαθέσιμο λογισμικό: X'Pert Data Collector and High Score Plus

Βάση δεδομένων: PDF-4, ICSD (version 1.4.2, 2007-2)

Έτος παραγωγής: 2007





Σχήμα 1.1: Πεδίολκοι μέτρος ακτίνων Χ τύπου PANalytical X'Pert PRO του Πανεπιστημίου Palacky.

B. Τεχνικά Χαρακτηριστικά των ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)

Για το προσδιορισμό της στοιχειομετρίας εφαρμόστηκαν ακτίνες Χ φθορισμού (XRF), κάνοντας χρήση ενός φασματομέτρου τύπου Wavelength dispersive XRF S4 Pioneer, του οίκου Bruker, το οποίο λειτουργεί στα πλαίσια του Τμήματος Φυσικοχημείας και Πειραματικής Φυσικής του Πανεπιστημίου Palacky. Ουσιαστικά πρόκειται για μία μη καταστρεπτική τεχνική που χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που υπάρχουν σε στερεά δείγματα, δείγματα σκόνης καθώς και σε υγρά δείγματα. Η συσκευή περιλαμβάνει τα εξής χαρακτηριστικά:

Εύρος στοιχείων: Νάτριο (Na) - Ουράνιο (U)

Υλικό ανόδου: Rh

Παράμετροι λυχνίας: 20-60 kV, 5-150 mA

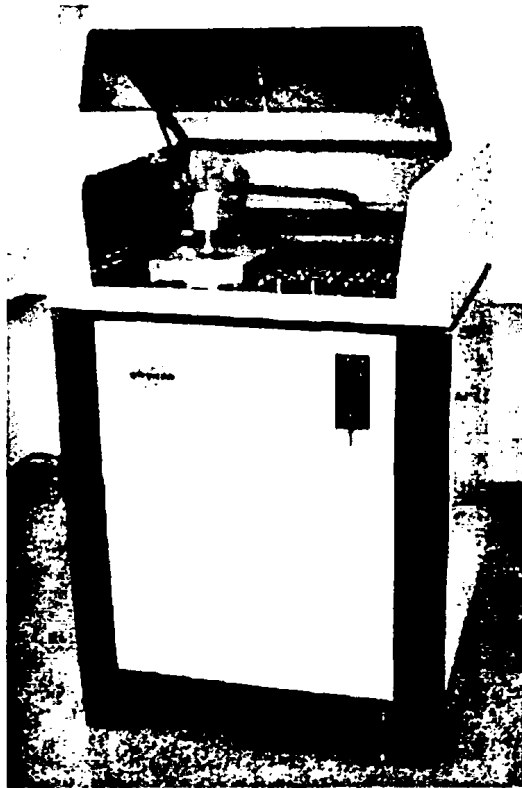
Μέγιστο δύναμης: 4 kW

Ανιχνευτές: αναλογικός μετρητής, μετρητής σπινθηριστή (scintillation counter)

Αναλυτής κρυστάλλων: LiF(220), LiF(200), Ge, PET, XS 55

Διαθέσιμο λογιστικό: Spectra plus, GEO-QUANT (precalibrated trace element analysis of mainly geological samples)

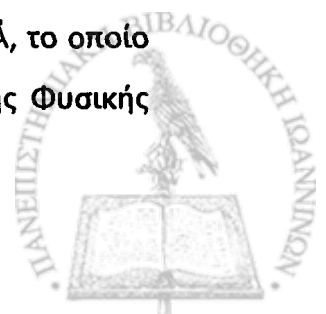
Έτος παραγωγής: 2007



Σχήμα 1.2: Ακτίνες -X φθορισμού (XRF) τύπου S4 Pioneer (Bruker AXS) του Πανεπιστημίου Palacky.

Γ. Τεχνικά Χαρακτηριστικά της Μικροσκοπίας διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM)

Η απεικόνιση των νανοδομημένων υλικών, για τη μελέτη κυρίως της μορφολογίας (μέγεθος, σχήμα, χημική σύνθεση και κρυσταλλικότητα) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου τύπου JEM2010 (JEOL), που λειτούργησε στα 200 kV με ανάλυση point-to-point στα 1.9 Å, το οποίο λειτουργεί στα πλαίσια του Τμήματος Φυσικοχημείας και Πειραματικής Φυσικής



του Πανεπιστημίου Palacky. Τα δείγματα για TEM παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την εξής διαδικασία: Μικρή ποσότητα δείγματος προστέθηκε σε αιθανόλη και αιώρημα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για περίπου 10 λεπτά. Μια σταγόνη αιωρήματος τοποθετήθηκε σε πλέγμα επικαλυμμένο με άνθρακα, και αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης περιλαμβάνει τα εξής χαρακτηριστικά:

Point to Point ανάλυση: 0.194 nm

Acc. τάση: 80–200 kV

Μεγέθυνση: 50–1,500,000×

Εκπομπός: LaB₆

Έτος παραγωγής: 2005



Σχήμα 1.3: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEM2010 (JEOL) του Πανεπιστημίου Palacky.

Δ. Τεχνικά Χαρακτηριστικά της Υπεραγώγιμης Συσκευής Κβαντικής Συμβολής (Superconducting Quantum Interference Device- SQUID)

Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από μια μονάδα Υπεραγώγιμης Κβαντικής Συμβολής (SQUID), τύπου Quantum Design MPMS XL-7, η οποία λειτουργεί στα πλαίσια του Τμήματος Φυσικοχημείας και Πειραματικής Φυσικής του Πανεπιστημίου Palacky. Η συσκευή περιλαμβάνει τα εξής χαρακτηριστικά:

Λειτουργία χρήσης: dc, rso

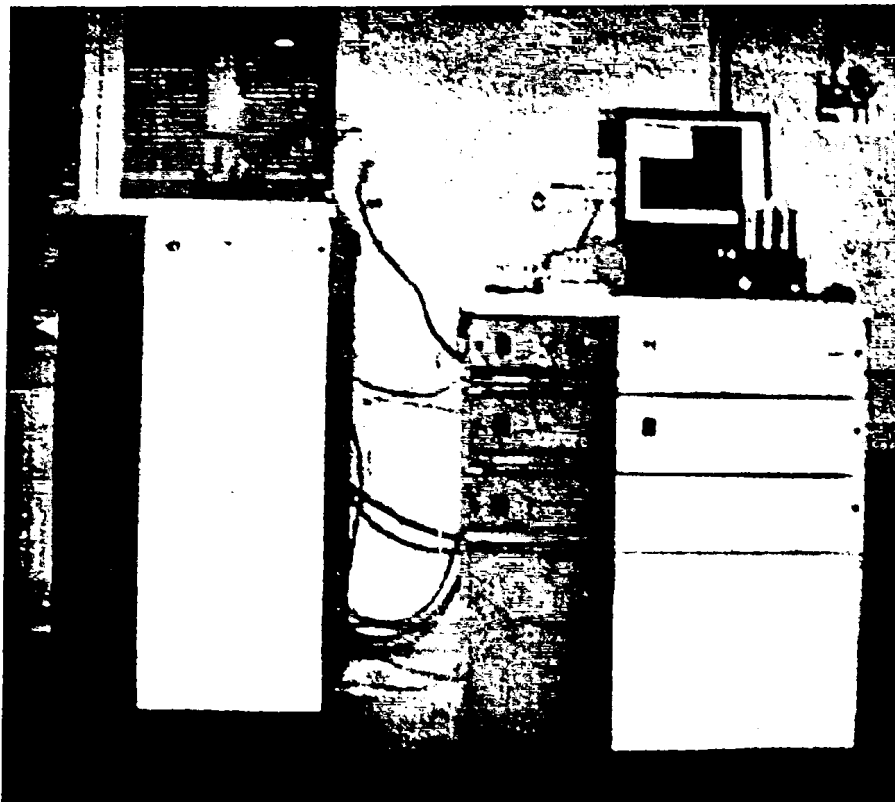
Μέγιστο μαγνητικό πεδίο: 7 T

Περιοχή θερμοκρασιών: 1.9–400 K

Δυναμική περιοχή μαγνητικής ροπής: 1×10^{-8} έως 5 emu

Έτος παραγωγής: 2006

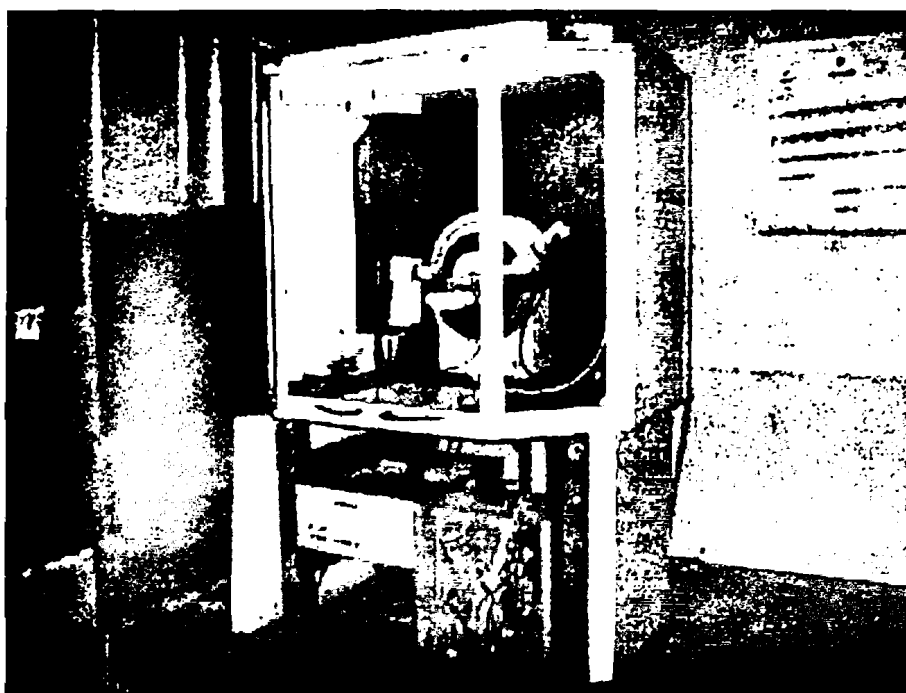
Το παραπάνω έχει τη δυνατότητα να συλλέγει δεδομένα μαγνητικής επιδεκτικότητας και μαγνήτισης (βρόχοι υστέρησης, ZFC και FC καμπύλες).



Σχήμα 1.4: Μονάδα Υπεραγώγιμης Κβαντικής Συμβολής (SQUID), τύπου Quantum
MPMS XL-7 του Πανεπιστημίου Palacky.

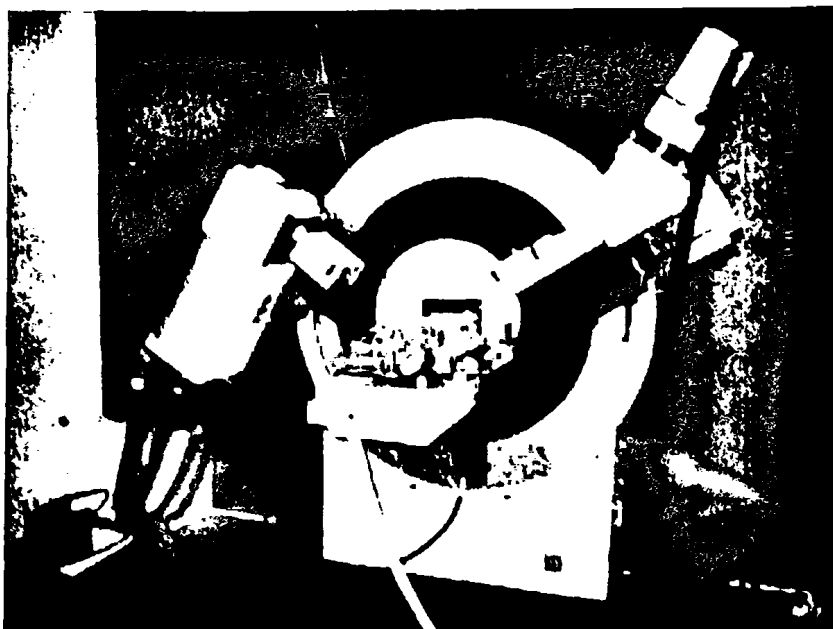
Ε.Τεχνικά Χαρακτηριστικά Μονάδας Περίθλασης Ακτίνων-Χ Κόνεως (Χ

Η μονάδα περίθλασης ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήσαμε για προσδιορισμό του πάχους και των γραφημάτων XRD είναι του οίκου Bragg, η οποία λειτουργεί στα πλαίσια του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης και Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Με τον υπάρχοντα εξοπλισμό το σύστημα λειτουργεί στη γεωμετρία θ - 2θ και είναι ικανό να μετρά από ελάχιστη γωνία 150° . Τα δείγματα που είναι δυνατόν να μελετηθούν μπορεί να είναι είτε σκόνη είτε υμένα.



Σχήμα 1.2: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με τη βάση δεδομένων PDF-International Center for Diffraction Data, στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα. Επίσης, εγκατασταθεί προγράμματα διερεύνησης και πιστοποίησης ακτινογραφημάτων, τα οποία καταγράφονται.



Σχήμα 1.3: Λυχνία και ανιχνευτής του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ

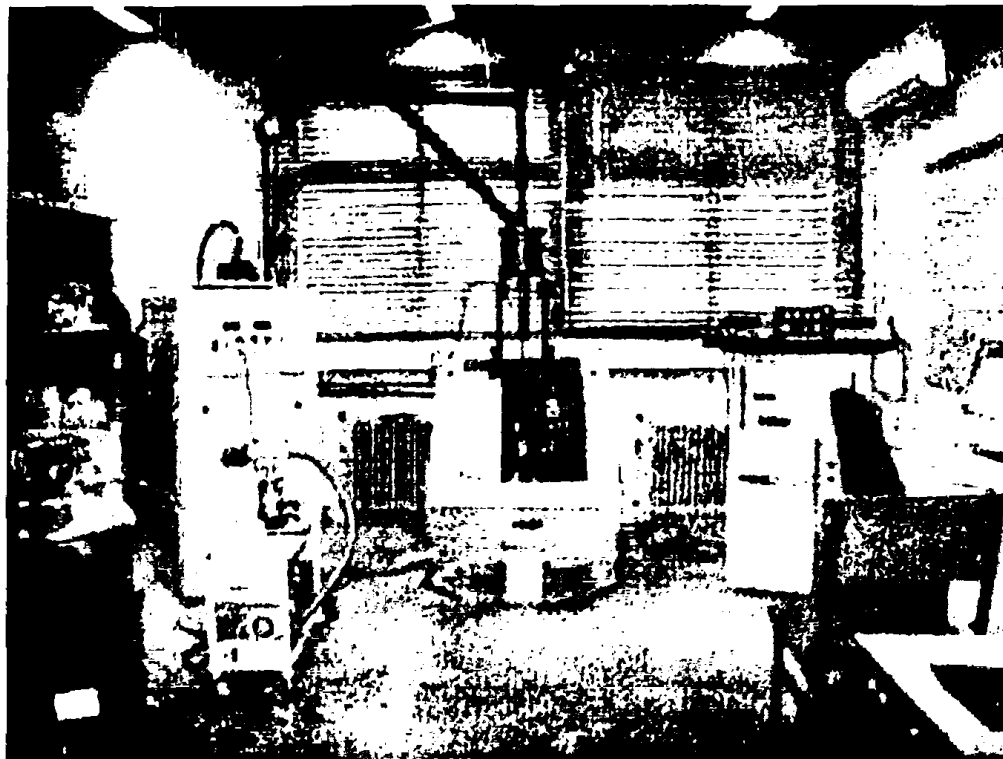
Στ. Τεχνικά Χαρακτηριστικά Μαγνητόμετρου Ταλαντούμενου Δείγματος

Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από ένα μαγνητό ταλαντούμενο δείγματος MODEL 7300 του οίκου Lake Shore Cryotronics, I οποίο λειτουργεί στα πλαίσια του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης και Έρ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η μονάδα περιλαμβάνει τις παρακάτω συσκευι

- Μαγνητική ροπή με τα παρακάτω χαρακτηριστικά:
 Δυναμική περιοχή: 5×10^{-6} emu έως 10^3 emu.
 Σταθερές χρόνου: 0.1, 0.3, 1.0, 3.0, 10.0 sec.
 Σταθερότητα εξόδου: Καλύτερη από $\pm 0.05\%$ για σταθερή θερμοκρασία κα
 γεωμετρία σπειρών σε σταθερό πεδίο για εργασία επί εικοσιτετραώρου.
 Επαναληψιμότητα: Καλύτερη από $\pm 1\%$.
 Περιοχή δυναμικού πεδίου: 0.05 έως 300 kG
 Σταθερότητα πεδίου: Καλύτερη από $\pm 0.05\%$.
 Ακρίβεια πεδίου: Καλύτερη από $\pm 1\%$.
- Ηλεκτρομαγνήτη Model EM7-HV.
- Κρυοστάτη φούρνου και σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας.
 Περιοχή θερμοκρασιών: 2 έως 300 K και 300 έως 1000 K.

- Τροφοδοτικό ισχύος Model 665 Bipolar.
- Υποδοχείς στερεών και υγρών δειγμάτων.
- Ηλεκτρονικό υπολογιστή ελέγχου.

Το παραπάνω σύστημα έχει τη δυνατότητα να συλλέξει δεδομένα μαγνητικής και μαγνήτισης σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών μέχρι και σε περιοχή μαγνητικών πεδίων από 0 έως 2 T.



Σχήμα 1.4: Μαγνητόμετρο ταλαντούμενου δείγματος του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

2. Τεχνικά χαρακτηριστικά της Φασματοσκοπίας Mössbauer

Οι μετρήσεις Mössbauer πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο που λειτουργεί στο εργαστήριο Mössbauer και Φυσικής Υλικών του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η πειραματική διάταξη της τεχνικής χρησιμοποιεί σύστημα σταθερής επιτάχυνσης, εφοδιασμένο με πηγή κοβαλτίου $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασίες δωματίου, υγρού He (5 K) χρησιμοποιώντας κρυοστάτες της εταιρείας OXFORD. Οι κρυοστάτες χρησιμοποιούν λουτρό υγρού N_2 και υγρού He με ειδικό σ

ελέγχου και μετάβασης θερμοκρασίας για μετρήσεις δειγμάτων σε θερμοκρασίες από 77 έως 300 K για το λουτρό υγρού N_2 και από 4.2 έως 300 K για το λουτρό υγρού He.

