



Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών  
Σχολή Θετικών Επιστημών  
Τμήμα Φυσικής  
Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Δομικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες οξειδίων του σιδήρου,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , πυροσυσσωματωμένων σε διαφορετικές  
συνθήκες κενού και χρονικής διάρκειας**

**Συσκάκη Μαρία-Ανδρομάχη**

**A.M.: 1110201100181**

**Επιβλέπων: Δημοσθένης Σταμόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής,  
Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής**

**ΑΘΗΝΑ**

**Ιούνιος 2017**



## Ευχαριστίες

Πρώτον από όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα κ. Δημοσθένη Σταμόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών, για την επιστημονική, πνευματική και ηθική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Οι συμβουλές του υπήρξαν καθοριστικές, ώστε η εργασία μου να αποκτήσει λογική ροή και βέλτιστη δομή.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Διευθυντή Ερευνών, Μιχάλη Πίσσα, για την πρόσβαση που μου έδωσε στη διάταξη SQUID, στο Ινστιτούτο Επιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Εμμανουήλ Συσκάκη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να χρησιμοποιήσω τους εργαστηριακούς χώρους, ώστε να πραγματοποιήσω μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης και περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.

Τελευταίους, αλλά εξίσου σημαντικούς, ως πράξη ευγνωμοσύνης, οφείλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την οικονομική και ηθική στήριξη που μου παρέχουν στη ζωή μου.



## Περίληψη εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετάται η μεταβολή των δομικών, μαγνητικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των οξειδίων του σιδήρου, η οποία προκαλείται από την πυροσυσσωμάτωσή τους σε διαφορετικές συνθήκες κενού και χρονικής διάρκειας. Συγκεκριμένα, μελετάται το  $Fe_3O_4$  και το  $Fe_2O_3$ . Ο μαγνητίτης ( $Fe_3O_4$ ) παρουσιάζει ακόμα και σήμερα έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, επειδή εμφανίζει μετάβαση σε θερμοκρασία  $T_V = 120K$ , η οποία ονομάζεται μετάβαση Verwey και είναι 1<sup>ης</sup> τάξης. Κατά τη μετάβαση αυτή, παρατηρούνται απότομες μεταβολές των μαγνητικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων της ένωσης. Οι μεταβολές αυτές, καθώς και η θερμοκρασία  $T_V$ , επηρεάζονται από τη χημική σύσταση της ένωσης, όπως πχ. την αντικατάσταση ιόντων Fe από άλλα ιόντα και το ακριβές ποσοστό του οξυγόνου. Ένα άλλο οξείδιο του σιδήρου, ο αιματίτης ( $\alpha Fe_2O_3$ ), παρουσιάζει μετάβαση σε διαφορετική θερμοκρασία. Η μετάβαση αυτή ονομάζεται Morin και παρουσιάζεται στους  $T_M = 250K$ .

Ως παράμετροι, η τιμή του κενού και η χρονική διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης μπορούν να προκαλέσουν μεταβολή της χημικής σύστασης του δείγματος, επηρεάζοντας την περιεκτικότητά του σε οξυγόνο. Από την αρθρογραφία είναι γνωστό ότι αυτό αναμένεται να προκαλέσει μεταβολές κρυσταλλογραφικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές, συντελώντας στην μετατόπιση ή ακόμα και στην εξαφάνιση των μεταβάσεων Verwey και Morin.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει: (α) την προτυποποίηση του κενού στην υπάρχουσα πειραματική διάταξη πυροσυσσωμάτωσης δειγμάτων υπό άντληση (φούρνος-αντλητικό σύστημα υψηλού κενού  $P \approx 10^{-5} \text{ mbar}$ ), (β) την παρασκευή των δειγμάτων μαγνητίτη με συμπίεση σκόνης και την πυροσυσσωμάτωσή τους σε θερμοκρασία  $T = 1000^\circ\text{C}$  μεταβάλλοντας τόσο το κενό (τάξη μεγέθους από  $10^{-5} \text{ mbar}$  μέχρι  $10^3 \text{ mbar}$ ), όσο και το χρόνο (από 2 ώρες μέχρι 48 ώρες), και (γ) τη μελέτη των (γ.i) κρυσταλλογραφικών ιδιοτήτων με περίθλαση ακτίνων X (X ray Diffraction - XRD), (γ.ii) ηλεκτρικών ιδιοτήτων με την κλασική τεχνική των τεσσάρων επαφών σε σειρά, και (γ.iii) μαγνητικών ιδιοτήτων με μαγνητομετρία υπεραγωγίμης κβαντικής συμβολής (Superconducting Quantum Interference Device - SQUID).

Συγκεκριμένα, η παρασκευή δειγμάτων πραγματοποιείται με χρήση υδραυλικής πρέσας, στην οποία η σκόνη συμπιέζεται σε μήτρα, ώστε να δημιουργηθούν τα επιθυμητά δείγματα κυλινδρικού σχήματος ( $h=3\text{mm}$ ,  $d=5\text{mm}$ ). Η συμπίεση προτυποποιείται και όλα τα δείγματα παρασκευάζονται πανομοιότυπα σε ονομαστική πίεση ( $P \cong 50 \text{ bar}$ ). Η πυροσυσσωμάτωση γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία  $T=1000^\circ\text{C}$ , υπό συνθήκες ελεγχόμενου κενού, σε σωλήνα quartz. Ο έλεγχος της τιμής του κενού επιτυγχάνεται με σύστημα μηχανικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως. Επειδή είναι γνωστό ότι η τιμή κενού επηρεάζει τη διαδικασία της παρασκευής των δειγμάτων, επιδρώντας καθοριστικά στη χημική σύστασή τους, στην παρούσα εργασία μελετήσαμε ένα εκτεταμένο εύρος τιμών κενού, όπως προαναφέρθηκε. Συγκεκριμένα, τα δύο πρώτα δείγματα θερμαίνονται σε θερμοκρασία  $T=1000^\circ\text{C}$  για χρονικό διάστημα 2 ώρες υπό κενό τάξης  $10^{-5} \text{ mbar}$  και  $10^{-2} \text{ mbar}$ , αντίστοιχα. Το τρίτο δείγμα θερμαίνεται στην ίδια θερμοκρασία και για ίδιο χρονικό διάστημα, αλλά σε κενό τάξης  $10^3 \text{ mbar}$  (ατμοσφαιρική πίεση). Τα δείγματα 4 και 5 θερμαίνονται στην ίδια θερμοκρασία και σε συνθήκες υψηλού κενού, αλλά για πιο εκτεταμένους χρόνους, 12 και 48 ώρες, αντίστοιχα.

Η μελέτη των κρυσταλλογραφικών ιδιοτήτων απέδειξε την αλλαγή στη χημική σύσταση των δειγμάτων. Τα δείγματα αποτελούνταν αρχικά από μαγνητίτη, όμως η περιθλασιμετρία έδειξε ότι μετά την πυροσυσσωμάτωσή τους, δεν αποτελούνται μόνο από μαγνητίτη, αλλά ανάλογα με την τιμή του κενού, και από άλλα οξείδια του σιδήρου, όπως αιματίτη. Συγκεκριμένα, τα δείγματα που θερμάνθηκαν υπό κενό τάξης  $10^{-2}$  mbar και  $10^3$  mbar παρουσίασαν πιο εμφανή μεταβολή στη χημική σύστασή τους από αυτά που θερμάνθηκαν υπό κενό τάξης  $10^{-5}$  mbar. Η μεταβολή της χημικής σύστασης των δειγμάτων αποτυπώθηκε στα περιθλασιγράμματα με μεταβολή τόσο των σχετικών εντάσεων, όσο και των θέσεων των καταγεγραμμένων κορυφών. Αυτό επιβεβαιώνει τις δομικές αλλαγές στα δείγματα, που υφίστανται κατά την πυροσυσσωμάτωση και καθορίζονται από τις συνθήκες κενού στις οποίες αυτή πραγματοποιείται.

Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης και μαγνήτισης των δειγμάτων αποτύπωσαν την ύπαρξη των μεταβάσεων Verwey και Morin, στις θερμοκρασίες  $T_V=110-112\text{K}$  και  $T_M=250\text{K}$ , αντίστοιχα. Για την ακρίβεια, στα δείγματα που πυροσυσσωματώθηκαν υπό συνθήκες κενού της τάξης των  $10^{-5}$  mbar, παρουσιάζεται η μετάβαση Verwey, στην περιοχή των  $T=110-112\text{K}$ , ενώ στα δείγματα που πυροσυσσωματώθηκαν υπό συνθήκες κενού της τάξης των  $10^{-2}$  mbar και  $10^3$  mbar, παρουσιάζεται η μετάβαση Morin, στην περιοχή των  $T=250\text{K}$ . Αυτό αποτελεί ουσιαστική απόδειξη της μεταβολής της χημικής σύστασης των δειγμάτων μετά την πυροσυσσωμάτωση. Ειδικότερα, για τα δείγματα, που πυροσυσσωματώθηκαν σε υποβαθμισμένες συνθήκες κενού η μεταβολή είναι δραστική, καθώς αρχικά αποτελούνταν από σκόνη μαγνητίτη, ενώ μετά την πυροσυσσωμάτωση, αποτελούνται από αιματίτη. Επιπρόσθετα, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά της μαγνήτισης στα δείγματα, όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, γεγονός που επιβεβαιώνει τη διαφοροποίησή τους. Συγκεκριμένα, τα δείγματα, που πυροσυσσωματώνονται υπό κενό, είναι σιδηρομαγνητικά, ενώ το δείγμα που θερμαίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζει παραμαγνητική εικόνα.

Τέλος, η πυροσυσσωμάτωση σε συνθήκες υψηλού κενού,  $10^{-5}$  mbar, για εκτεταμένους χρόνους (24 και 48 ώρες), δείγματα μαγνητίτη  $Fe_3O_4$ , αποκάλυψε ένα ενδιαφέρον φαινόμενο στις μαγνητικές μετρήσεις για την περιοχή θερμοκρασιών κάτω από τη μετάβαση Verwey  $T_V=110-112\text{K}$ . Συγκεκριμένα, για  $T < T_V$ , αυτά τα δείγματα παρουσίασαν το φαινόμενο της «πόλωσης ανταλλαγής» (exchange bias) στον καταγραφόμενο βρόχο μαγνήτισης, όχι κατά την οριζόντια διεύθυνση (άξονας του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου) που είναι το σύνηθες, αλλά κατά την κάθετη διεύθυνση (άξονας της μαγνήτισης του δείγματος), το οποίο έχει αναφερθεί στη διεθνή αρθρογραφία πολύ λίγες φορές. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό αυτού του φαινομένου που καταγράψαμε είναι ότι στο δείγμα που πυροσυσσωματώθηκε για 24 ώρες σε τιμή κενού  $10^{-5}$  mbar, το φαινόμενο της «πόλωσης ανταλλαγής» αίρεται όταν χρησιμοποιήσουμε ένα αρκετά μεγάλο μαγνητικό πεδίο, 55 kOe, κατά τη διάρκεια μέτρησης του βρόχου μαγνήτισης. Αντίθετα, στο δείγμα που πυροσυσσωματώθηκε για 48 ώρες σε τιμή κενού  $10^{-5}$  mbar, δεν μπορέσαμε να άρουμε το φαινόμενο «πόλωσης ανταλλαγής», εφαρμόζοντας το ίδιο μαγνητικό πεδίο, 55kOe. Κατά πάσα πιθανότητα, σε αυτή την περίπτωση χρειάζεται ένα ακόμα μεγαλύτερο μαγνητικό πεδίο για να άρουμε το φαινόμενο «πόλωσης ανταλλαγής». Αυτή η συμπεριφορά χρήζει περαιτέρω συστηματικής διερεύνησης.



<b>1. Θεωρητικό Μέρος</b>	
1.1. Εισαγωγή.....	9
1.1.1. Μαγνητικές ιδιότητες.....	9
1.1.1.1. Σιδηρομαγνητισμός.....	9
1.1.1.2. Αντισιδηρομαγνητισμός.....	10
1.1.1.3. Σιδηριμαγνητισμός .....	11
1.1.1.4. Παραμαγνητισμός .....	11
1.1.1.5. Διαμαγνητισμός.....	12
1.1.1.6. Υπερπαραμαγνητισμός.....	12
1.1.2. Ανασκόπηση μαγνητίτη.....	14
1.1.2.1. Στοιχεία δομής της σπινελίας.....	14
1.1.2.2. Μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του μαγνητίτη.....	16
1.1.2.3. Η μετάβαση Verwey στο μαγνητίτη.....	17
1.2. Σκοπός της πτυχιακής εργασίας.....	19
<b>2. Πειραματικές τεχνικές</b>	
2.1. Πυροσυσσωμάτωση.....	20
2.2. Λειτουργία φούρνου και κατηγορίες γυαλιού.....	23
2.3. Πειραματική διάταξη.....	25
2.4. Συστήματα κενού.....	29
2.4.1. Αντλίες.....	29
2.4.2. Μετρητές κενού.....	35
2.4.3. Έλεγχος κενού αντλητικού συστήματος σε πλήρη λειτουργία.....	38
2.4.4. Επιδόσεις κενού του αντλητικού συστήματος σε πλήρη λειτουργία και υψηλές θερμοκρασίες.....	41
2.5. Περιθλαση ακτίνων Χ.....	43
2.5.1. Αρχή λειτουργίας.....	43
2.5.2. Έλεγχος επαναληψιμότητας μετρήσεων.....	44
2.6. Συσκευή μέτρησης ηλεκτρικής αντίστασης.....	45
2.7. Μαγνητόμετρο υπεραγωγικής κβαντικής συμβολής.....	47
2.8. Παρασκευή δειγμάτων.....	50
<b>3. Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση</b>	
3.1. Περιθλασιγράμματα ακτίνων Χ .....	55
3.2. Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K .....	65
3.3. Μέτρηση μαγνήτισης στην περιοχή 10-330K με χρήση μαγνητομέτρου υπεραγωγικής κβαντικής συμβολής.....	73
<b>4. Ερμηνεία των αποτελεσμάτων</b> .....	84
<b>5. Συμπεράσματα και μελλοντικοί στόχοι</b> .....	87
<b>6. Βιβλιογραφία</b> .....	92
<b>7. Παραρτήματα</b>	
7.1. Παράρτημα I.....	93
7.2. Παράρτημα II.....	94





# 1. Θεωρητικό μέρος

## 1.1. Εισαγωγή

### 1.1.1. Μαγνητικές ιδιότητες

Σε πολλά υλικά παρουσιάζονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών ροπών που δημιουργούν φαινόμενα μαγνητικής διάταξης. Ακόμη και όταν δεν υπάρχει μαγνητικό πεδίο, κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία  $T_C$ , οι μαγνητικές ροπές παραλληλίζονται λόγω των ισχυρών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

Παραδείγματα μαγνητικής διάταξης είναι ο σιδηρομαγνητισμός, αντισιδηρομαγνητισμός και σιδηριμαγνητισμός, τα δε υλικά στα οποία προκύπτουν από αυτά τα φαινόμενα ονομάζονται σιδηρομαγνητικά, αντισιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά.

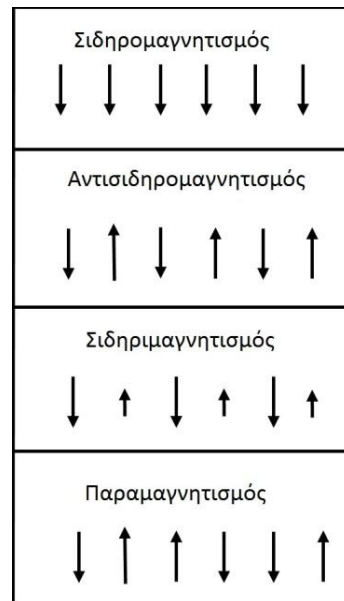
#### 1.1.1.1. Σιδηρομαγνητισμός

Σιδηρομαγνητισμός είναι το φαινόμενο κατά το οποίο συγκεκριμένα ηλεκτρικά αφόρτιστα υλικά έλκονται ισχυρά. Σε αντίθεση με άλλα υλικά, τα σιδηρομαγνητικά μαγνητίζονται εύκολα και σε μεγάλα μαγνητικά πεδία, η μαγνήτιση τους φτάνει μια οριακή τιμή, τη μαγνήτιση κορεσμού. Όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο αφαιρεθεί, η μαγνήτιση του υλικού δεν θα φτάσει στην αρχική της τιμή. Αυτό καλείται μαγνητική υστέρηση.

Όταν θερμανθεί και φτάσει σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, τη θερμοκρασία Curie, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό, χάνει τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες και παύει να είναι μαγνητικό. Συγκεκριμένα, γίνεται παραμαγνητικό. Αυτό οφείλεται στο ότι η θερμική ενέργεια γίνεται επαρκής, ώστε να ξεπεραστούν οι εσωτερικές δυνάμεις προσανατολισμού. Βέβαια, με ψύξη ανακτά τις σιδηρομαγνητικές του ιδιότητες.

Ο μαγνητισμός εδώ εξηγείται από τον προσανατολισμό των ατόμων, τα οποία συμπεριφέρονται ως στοιχειώδεις ηλεκτρομαγνήτες. Ειδικότερα, τα άτομα έχουν μαγνητική ροπή, η οποία προέρχεται από την κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα και το σπίν του. Κάτω από τη θερμοκρασία Curie οι μικροσκοπικοί μαγνήτες προσανατολίζονται αυθόρμητα. Συγκεκριμένα, προσανατολίζονται έτσι ώστε τα μαγνητικά τους πεδία να αλληλοενισχύονται.

Προϋπόθεση για να είναι ένα υλικό σιδηρομαγνητικό είναι τα άτομα ή τα ιόντα του να έχουν μόνιμη μαγνητική ροπή, η οποία προέρχεται από τα ηλεκτρόνια του. Επίσης, το υλικό χρειάζεται να έχει κάποιου είδους διατομικές δυνάμεις, οι οποίες να διατηρούν τις μαγνητικές ροπές παράλληλες μεταξύ τους. Χωρίς αυτές τις δυνάμεις, τα άτομα θα αποπροσανατολιζόνταν με θερμική διέγερση, πράγμα που θα οδηγούσε στην εξουδετέρωση των γειτονικών μεταξύ τους ροπών. Άρα δεν θα υπήρχε η συνολική μαγνητική ροπή του σιδηρομαγνήτη.



*Σχήμα 1.1.1.1: Σχηματική παράσταση διάταξης του σπιν στις διαφορετικές μαγνητικές δομές.*

Υπάρχουν πολλές ενδείξεις ότι κάποια άτομα ή ιόντα έχουν μόνιμη ροπή, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως δίπολο, που αποτελείται από θετικό ή βόρειο πόλο χωρισμένο από ένα αρνητικό ή νότιο πόλο. Στους σιδηρομαγνήτες, η σύζευξη μεταξύ των ροπών οδηγεί σε κάποιο βαθμό διπολικής τάξης και έτσι σε καθαρή μαγνήτιση. Η μαγνήτιση τείνει να προσανατολιστεί εύκολα προς συγκεκριμένες διευθύνσεις, οι οποίες καθορίζονται από το κρυσταλλικό πλέγμα, από την υφή του υλικού σε ατομικό επίπεδο και το σχήμα του υλικού.

Υλικά που περιέχουν τα στοιχεία Fe, Co, Ni, Gd, Dy καθώς και κράματά τους είναι σιδηρομαγνητικά. Μερικές μη μεταλλικές ενώσεις όπως  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{EuO}$  και  $\text{EuS}$  είναι επίσης σιδηρομαγνητικές.

Σιδηρομαγνητικά υγρά δεν υπάρχουν, παρότι δεν υφίσταται λόγος θεωρητικά. Συνεπώς, τα σιδηρορευστά, παρότι υγρά και σιδηρομαγνητικά, αποτελούν στην πραγματικότητα κολλοειδή εναιωρήματα στερεών σιδηρομαγνητικών σωματιδίων.

### 1.1.1.2. Αντισιδηρομαγνητισμός

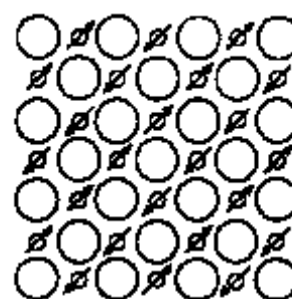
Ο αντισιδηρομαγνητισμός αποτελεί μια λανθάνουσα μορφή μαγνητικής τάξης. Είναι ένα είδος μαγνητισμού στερεών, όπως τα οξείδια του μαγγανίου, στα οποία γειτονικά ιόντα συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και σε χαμηλές θερμοκρασίες διατάσσονται αντιπαράλληλα, ώστε η μαγνήτισή του να είναι μηδέν.

Στα υλικά που περιέχουν συγκεκριμένα μέταλλα ή κράματα σε αντίθεση με τα ιοντικά στερεά, ο μαγνητισμός από τα μαγνητικά άτομα ή ιόντα που προσανατολίζονται σε μία διεύθυνση αναιρείται από το σύνολο των μαγνητικών ατόμων ή ιόντων που προσανατολίζονται με την αντίθετη φορά.

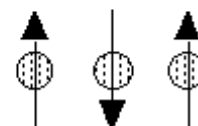
Αυτή η αυθόρμητη αντιπαράλληλη σύζευξη των ατομικών μαγνήτων καταρρέει με θέρμανση και εξαφανίζεται πάνω από μια θερμοκρασία, τη θερμοκρασία Neel, χαρακτηριστική κάθε αντισιδηρομαγνητικού υλικού.

Τα αντισιδηρομαγνητικά στερεά επιδεικνύουν ιδιαίτερη συμπεριφορά σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, ανάλογα με την θερμοκρασία. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, το στερεό δεν παρουσιάζει απόκριση στο εξωτερικό πεδίο, αφού η αντιπαράλληλη διάταξη των ατομικών μαγνητών διατηρείται σταθερή. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, κάποια άτομα ελευθερώνονται από την εσωτερική τάξη και προσανατολίζονται με βάση το εξωτερικό πεδίο. Αυτή η διάταξη και ο ασθενής μαγνητισμός που παρουσιάζει το στερεό φτάνουν στο μέγιστο στη θερμοκρασία Neel. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, η θερμική διέγερση προοδευτικά αποτρέπει τον προσανατολισμό των ατόμων στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, πράγμα που οδηγεί στην μείωση του ασθενούς μαγνητισμού, που επιδείκνυε το στερεό, με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η μαγνητική τάξη δεν δίνει μακροσκοπικό πεδίο και έτσι αναγνωρίζεται είτε με νετρόνια χαμηλής ενέργειας, των οποίων η μαγνητική ροπή αλληλεπιδρά με το σπιν των ηλεκτρονίων και δίνει κορυφές της ενεργού διατομής της ελαστικής σκέδασης, είτε με τον πυρηνικό



Αντισιδηρομαγνητισμός



Σχήμα 1.1.1.2: Σχηματική παράσταση διάταξης των σπιν στον αντισιδηρομαγνητισμό.

μαγνητικό συντονισμό, αφού οι ιοντικού πυρήνες αισθάνονται τα διπολικά μαγνητικά πεδία των γειτονικών ηλεκτρονίων.

### 1.1.1.3. Σιδηριμαγνητισμός

Σε ιοντικές ενώσεις, όπως οξείδια, πιο πολύπλοκες μορφές μαγνητικής τάξης μπορεί να προκύψουν ως αποτέλεσμα της κρυσταλλικής δομής. Ένας τύπος μαγνητική τάξης είναι ο σιδηριμαγνητισμός. Σιδηριμαγνήτες είναι οι φερίτες και ο μαγνητικός λυχνίτης. Ο πιο γνωστός σιδηριμαγνήτης είναι ο μαγνητίτης.

Η μαγνητική δομή αποτελείται από δύο μαγνητικά υποπλέγματα, που διαχωρίζονται με οξυγόνα. Οι μαγνητικές ροπές των υποπλέγματα δεν είναι ίσες και αυτό οδηγεί σε καθαρή μαγνητική ροπή. Συνεπώς, ο σιδηριμαγνητισμός είναι παρόμοιος με τον σιδηρομαγνητισμό. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει όλα τα χαρακτηριστικά της σιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς, όπως την αυθόρμητη μαγνήτιση, την υστέρηση και την παραμένουσα μαγνήτιση. Ωστόσο, σίδηρο- και σιδηριμαγνήτες έχουν πολύ διαφορετική μαγνητική τάξη.

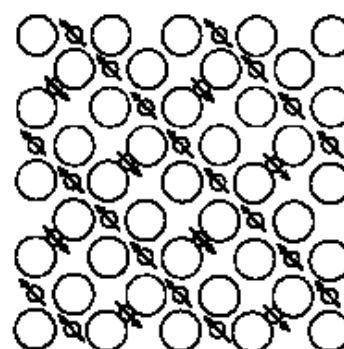
Σε ένα απλό σιδηριμαγνήτη η σύζευξη ανταλλαγής μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων μπορεί να ευνοεί τον αντιπαράλληλο προσανατολισμό, αλλά επειδή τα γειτονικά μαγνητικά ιόντα δεν είναι ταυτόσημα, οι ροπές δεν αλληλοεξουδετερώνονται, διατηρώντας μη μηδενική ροπή για το στερεό ως σύνολο.

Τα σιδηριμαγνητικά υλικά παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση και ανισοτροπικές ιδιότητες. Η ανισοτροπία προέρχεται από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο. Όταν αυτό το πεδίο ευθυγραμμίζεται με τα μαγνητικά δίπολα προκαλεί μια καθαρή μαγνητική διπολική ροπή και ωθεί τα μαγνητικά δίπολα σε μετάπτωση σε μια συχνότητα που ελέγχεται από το εφαρμοζόμενο πεδίο, που ονομάζεται Larmor ή συχνότητα μετάπτωσης.

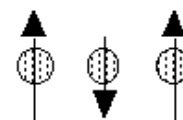
### 1.1.1.4. Παραμαγνητισμός

Ο παραμαγνητισμός είναι μια μορφή μαγνητισμού όπου κάποια υλικά έλκονται από ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και σχηματίζουν εσωτερικά, επαγόμενα μαγνητικά πεδία στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Τα παραμαγνητικά υλικά περιλαμβάνουν τα περισσότερα χημικά στοιχεία και μερικές ενώσεις. Έχουν μια σχετική μαγνητική διαπερατότητα μεγαλύτερη ή ίση με 1, δηλαδή μια θετική μαγνητική επιδεκτικότητα και συνεπώς έλκονται από τα μαγνητικά πεδία. Η επαγόμενη μαγνητική ροπή από το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι γραμμική στην ένταση του πεδίου και ασθενής. Απαιτεί, συνήθως, έναν ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό για να ανιχνεύσει το φαινόμενο και οι σύγχρονες μετρήσεις σε παραμαγνητικά υλικά διεξάγονται συχνά με ένα μαγνητόμετρο SQUID. Τα παραμαγνητικά υλικά περιλαμβάνουν το μαγνήσιο, το μολυβδαίνιο, το λίθιο και το ταντάλιο.

Αντίθετα με τους σιδηρομαγνήτες, οι παραμαγνήτες δεν κρατούν μαγνήτιση απουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, επειδή η θερμική κίνηση κάνει τυχαίους τους προσανατολισμούς του σπιν. Μερικά παραμαγνητικά υλικά διατηρούν την αταξία του



Σιδηριμαγνητισμός



Σχήμα 1.1.1.3: Σχηματική παράσταση της διάταξης των σπιν στο σιδηρομαγνητισμό.

σπιν στο απόλυτο μηδέν, που σημαίνει ότι είναι παραμαγνητικά στη θεμελιώδη κατάσταση. Συνεπώς, η συνολική μαγνήτιση πέφτει στο μηδέν όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο αφαιρείται. Ακόμα και παρουσία του πεδίου υπάρχει μόνο μια μικρή επαγόμενη μαγνήτιση, επειδή μόνο ένα μικρό κλάσμα των σπιν θα προσανατολιστεί από το πεδίο. Αυτό το κλάσμα είναι ανάλογο προς την ένταση του πεδίου και αυτό εξηγεί τη γραμμική εξάρτηση.

Τα άτομα ή τα μόρια των παραμαγνητικών υλικών έχουν μόνιμες μαγνητικές ροπές (δίπολα), ακόμα και απουσία εφαρμοζόμενου πεδίου. Η μόνιμη ροπή, γενικά, οφείλεται στα σπιν των ασύζευκτων ηλεκτρονίων στα ατομικά ή μοριακά τροχιακά των ηλεκτρονίων. Στον καθαρό παραμαγνητισμό, τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι τυχαία προσανατολισμένα απουσία εξωτερικού πεδίου λόγω της θερμικής ανάδευσης, που καταλήγει σε μηδενική καθαρή μαγνητική ροπή. Όταν εφαρμόζεται ένα μαγνητικό πεδίο, τα δίπολα τείνουν να στοιχιστούν με το εφαρμοζόμενο πεδίο, με αποτέλεσμα μια καθαρή μαγνητική ροπή στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Στην κλασική περιγραφή, αυτή η στοιχισή μπορεί να κατανοηθεί ότι συμβαίνει λόγω μιας περιστροφικής ροπής που παρέχεται στις μαγνητικές ροπές από ένα εφαρμοζόμενο πεδίο, που προσπαθεί να στοιχίσει τα δίπολα παράλληλα με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Όμως, η πραγματική προέλευση της στοιχισής μπορεί να κατανοηθεί μόνο μέσω των κβαντομηχανικών ιδιοτήτων του σπιν και της στροφορμής.

#### 1.1.1.5. Διαμαγνητισμός

Αντίθετα με τα παραμαγνητικά υλικά, τα διαμαγνητικά υλικά απωθούνται από μαγνητικά πεδία και σχηματίζουν επαγόμενα μαγνητικά πεδία σε αντίθετη κατεύθυνση από την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Οι διαμαγνήτες δεν είναι μόνιμοι μαγνήτες και η μαγνητική διαπερατότητά τους είναι μικρότερη από  $\mu_0$ , την διαπερατότητα του κενού. Όλοι οι αγωγοί επιδεικνύουν έναν ενεργό διαμαγνητισμό, όταν υφίστανται ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Η δύναμη Λόρεντζ στα ηλεκτρόνια προκαλεί σε αυτά τον σχηματισμό δινορευμάτων. Τα δινορεύματα παράγουν κατόπιν ένα επαγόμενο μαγνητικό πεδίο αντίθετο προς το εφαρμοζόμενο, που αντιστέκεται στην κίνηση του αγωγού.

Διαμαγνητισμός παρατηρείται σε ουσίες με συμμετρική ηλεκτρονική δομή και χωρίς μόνιμη μαγνητική ροπή. Οι υπεραγωγοί μπορεί να θεωρηθούν τέλειοι διαμαγνήτες ( $\chi_v = -1$ ), επειδή απωθούν όλα τα πεδία λόγω του φαινομένου Meissner. Όμως αυτό το φαινόμενο δεν οφείλεται στα δινορεύματα, όπως στα συνήθη διαμαγνητικά υλικά. Ο διαμαγνητισμός δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

#### 1.1.1.6. Υπερπαραμαγνητισμός

Το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού αναφέρεται στην παραμαγνητικού τύπου συμπεριφορά που παρατηρείται σε μαγνητικά υλικά πολύ μικρών διαστάσεων, της τάξης των δεκάδων νανομέτρων, τα οποία αποτελούνται από μόνο μία σιδηρομαγνητική περιοχή (ΣΠ). Η συμπεριφορά αυτή παρουσιάζεται για θερμοκρασίες  $T > T_B$ , με  $T_B$  μια θερμοκρασία μετάβασης, η οποία εξαρτάται από το υλικό και από τις παραμέτρους μέτρησης.

Το φαινόμενο παρατηρείται με τη μείωση του μεγέθους σιδηρομαγνητικών υλικών σε τέτοιο βαθμό, ώστε αυτά να αποτελούνται από μία μόνο ΣΠ. Ένα σιδηρομαγνητικό υλικό αποτελείται γενικά από πολλές ΣΠ, καθεμία εκ των οποίων αποτελεί μια περιοχή του υλικού, όπου οι μαγνητικές ροπές είναι παράλληλες μεταξύ τους. Το μέγεθος μια ΣΠ

εξαρτάται από τον ανταγωνισμό μεταξύ της ενέργειας ανταλλαγής και της μαγνητοστατικής ενέργειας. Η ενέργεια ανταλλαγής γίνεται ελάχιστη, όταν όλες οι μαγνητικές ροπές στο υλικό βρίσκονται παράλληλες μεταξύ τους, ενώ η μαγνητοστατική ενέργεια ελαχιστοποιείται, όταν το υλικό διαιρείται σε περισσότερες το δυνατόν ΣΠ με αντιπαράλληλες μαγνητικές ροπές μεταξύ τους. Μειώνοντας το μέγεθος του υλικού, φτάνουμε σε μια κρίσιμη ακτίνα  $r_C$ , κάτω από την οποία η μαγνητοστατική ενέργεια δεν μπορεί να διαιρέσει το υλικό σε περαιτέρω ΣΠ. Η κρίσιμη ακτίνα  $r_C$  είναι της τάξης των δεκάδων νανομέτρων. Έτσι, προκύπτει υλικό ακτίνας  $r < r_C$ , στο οποίο όλες οι μαγνητικές ροπές είναι παράλληλες μεταξύ τους δημιουργώντας μία μόνο ΣΠ. Οι ροπές αυτές, αθροιζόμενες, δίνουν την μαγνητική υπερροή του υλικού.

Η θερμοκρασία μετάβασης  $T_B$  προκύπτει λόγω της μαγνητικής ανισοτροπίας του υλικού, η οποία τείνει να προσανατολίσει την υπερροή στις λεγόμενες «εύκολες διευθύνσεις», δηλαδή στις διευθύνσεις στις οποίες το υλικό μαγνητίζεται με το ελάχιστο δυνατό πεδίο.

Η θερμική ενέργεια προάγει τις διακυμάνσεις των μαγνητικών ροπών. Για υψηλές θερμοκρασίες, στο όριο όπου  $k_B T \gg E_B$ , η θερμική ενέργεια είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια ανισοτροπίας και έτσι η μαγνητική ανισοτροπία δεν παίζει σημαντικό ρόλο στον προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών με αποτέλεσμα αυτές να περιστρέφονται ελεύθερα σε μια παραμαγνητικού τύπου συμπεριφορά. Το σωματίδιο τότε βρίσκεται στην υπερπαραμαγνητική κατάσταση. Αντίθετα, για  $k_B T \ll E_B$ , η μαγνητική ροπή παραμένει προσανατολισμένη στην «εύκολη διεύθυνση», γιατί οι θερμικές διακυμάνσεις δεν επαρκούν για να φύγει από τη θέση ελαχίστης ενέργειας στην οποία βρίσκεται. Το σωματίδιο τότε βρίσκεται σε παγωμένη κατάσταση.

## 1.1.2. Ανασκόπηση Μαγνητίτη

### Εισαγωγή

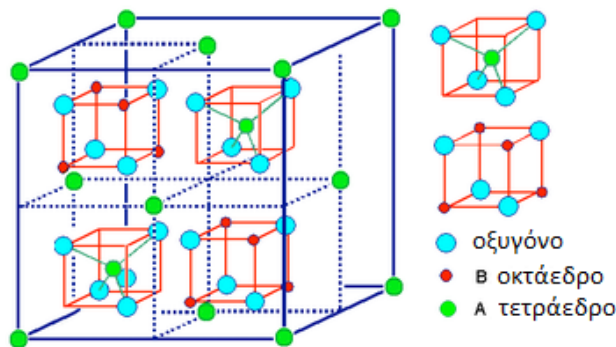
Ο μαγνητίτης είναι κρυσταλλικό στερεό, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των κεραμικών οξειδίων, που ονομάζονται φερρίτες. Από χημική άποψη είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου με χημικό τύπο  $Fe_3O_4$ , περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο (O) και εμφανίζει ισχυρότερες μαγνητικές ιδιότητες από οποιοδήποτε άλλο οξείδιο του σιδήρου.

Τα κύρια χαρακτηριστικά της δομής του  $Fe_3O_4$  προσδιορίστηκαν το 1915. Ήταν μία από τις πρώτες μεταλλικές ουσίες, που εφαρμόστηκε περίθλαση ακτίνων Χ. Είναι κρυσταλλογραφική ένωση με δομή τύπου σπινελίας  $A_2B_2O_4$ . Είναι σιδηρομαγνητικό υλικό και αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά οξείδια των μετάλλων που παρουσιάζουν αλληλοσύνδεση των παραμέτρων δομής, με τις ηλεκτρικές και μαγνητικές τους ιδιότητες.

#### 1.1.2.1. Στοιχεία δομής της σπινελίας

Οι σπινελίες (spinel) είναι μια κατηγορία ενώσεων με χημικό τύπο  $A^{+2}B_2^{+3}O_4^{-2}$ , οι οποίες κρυσταλλώνονται με κυβική συμμετρία. Τα ανιόντα του  $O^{2-}$  είναι τοποθετημένα στις κορυφές του κύβου, ενώ τα κατιόντα A και B καταλαμβάνουν μερικές ή όλες τις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις στο πλέγμα. Το A αντιπροσωπεύει δισθενές κατιόν μετάλλου, όπως Mg, Fe, Ni, Mn και Zn. Το B αντιπροσωπεύει τρισθενές κατιόν μετάλλου, όπως Al, Cr, Fe, ενώ το O αντιπροσωπεύει το ανιόν του οξυγόνου. Τα A και B μπορεί να είναι και το ίδιο στοιχείο με διαφορετικό σθένος, π.χ.  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ . Τα spinel περιλαμβάνουν ένα από τα σημαντικότερα ορυκτά του σιδήρου, το μαγνητίτη, καθώς και άλλα σημαντικά ορυκτά του χρωμίου, του ψευδαργύρου κλπ. Κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με το κυρίαρχο B κατιόν.

Η δομή των spinel βασίζεται στη δομή του διαμαντιού, με το οποίο έχουν την ίδια υψηλή συμμετρία. Η θέση των ιόντων A είναι σχεδόν παρόμοια με τις θέσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα C στη δομή του διαμαντιού. Αυτό μπορεί να εξηγήσει την υψηλή σκληρότητα και υψηλή πυκνότητα που είναι τυπική σε αυτή την κατηγορία. Στη μοναδιαία κυψελίδα της δομής τύπου spinel, ενδοκεντρωμένη κυβική δομή, περιλαμβάνονται 24 κατιόντα και 32 ανιόντα  $O^{2-}$ . Τα ιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις κορυφές των τετραέδρων και οκταέδρων, ενώ τα κατιόντα των μετάλλων καταλαμβάνουν τα τετραεδρικά κενά A (8 κατειλημμένα από κατιόντα) και τα οκταεδρικά κενά B (16 κατειλημμένα από κατιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1.2.1. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από την επανάληψη οκτώ τυπικών μονάδων, δηλαδή οκτώ φορές το σύνολο των ατόμων που αντιστοιχούν στον χημικό τύπο του spinel.

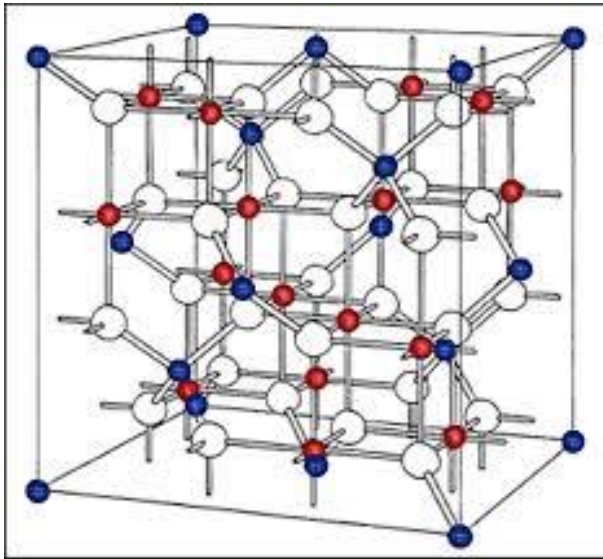


Σχήμα 1.1.2.1: Η μοναδιαία κυψελίδα δομής τύπου spinel.



Η δομή τύπου spinel σύμφωνα με την κατανομή των κατιόντων στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις κατατάσσονται σε κανονική και αντίστροφη δομή σπινελίας.

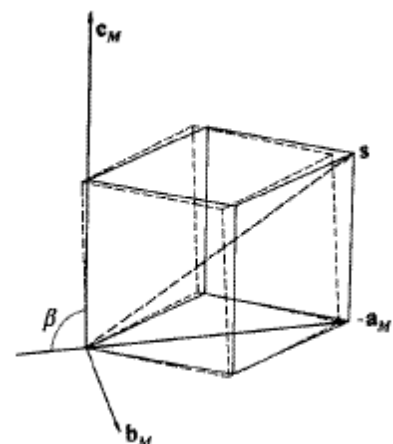
- Κανονικό spinel: τα κέντρα των τετραέδρων καταλαμβάνονται από τα δισθενή κατιόντα και τα κέντρα των οκταέδρων από τα τρισθενή κατιόντα. Παράδειγμα κανονικού spinel είναι το  $MgAl_2O_4$ .
- Αντίστροφο spinel: η δομή του αντιστρόφου είναι διαφορετική στην κατανομή των κατιόντων. Οι τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από τρισθενή κατιόντα, ενώ οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από δισθενή και τρισθενή κατιόντα. Παράδειγμα αντιστρόφου spinel είναι ο μαγνητίτης.



Σχήμα 1.1.2.2: Κρυσταλλική δομή μαγνητίτη. Τα άσπρα άτομα αντιστοιχούν στα άτομα του οξυγόνου, τα μπλε στα τρισθενή ιόντα  $Fe$  που καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις, ενώ τα κόκκινα στα  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  σε ίση αναλογία που καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις.

Στο μαγνητίτη οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από δισθενή και τρισθενή ιόντα σε ίση αναλογία, σύμφωνα με το σχήμα 1.1.2.2. Για να αποτυπωθεί αυτή η δομή, ο χημικός τύπος μερικές φορές γράφεται ως εξής:  $(Fe^{+3})[Fe^{+3}, Fe^{+2}]O_4$ , όπου με ( ) περιγράφουμε τις τετραεδρικές θέσεις και με [ ] τις οκταεδρικές θέσεις.

Κατά τη μετάβαση Verwey, ο μαγνητίτης υποβάλλεται σε μια κρυσταλλογραφική παραμόρφωση. Η κυβική δομή που είναι αποτέλεσμα αυτής της παραμόρφωσης απαιτεί μια μεγαλύτερη, μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα, ώστε να περιγραφεί και η οποία περιέχει 32 τύπους σχηματισμού, σε σχέση με τους 8 που προαναφέραμε για το αντεστραμμένο spinel. Πριν την  $T_v$ , έχω ορθορομβική συμμετρία στον κρύσταλλο. Κάτω από την  $T_v$ , η ορθορομβική συμμετρία του κρυστάλλου μειώνεται και η μοναδιαία κυψελίδα μεγαλώνει κατά τον c-άξονα. Έτσι, οδηγούμαστε στο μονοκλινές πλέγμα, το οποίο ανήκει στην ομάδα χώρου Cc. Η συμμετρία του κρυστάλλου είναι ορθορομβική  $\sqrt{2} \cdot \sqrt{2} \cdot 2$ , όπου ο c-άξονας είναι κατά μήκος της διεύθυνσης  $[001]$  και οι a και b άξονες κατά μήκος των κυβικών  $[1\bar{1}0]$  και  $[110]$  διευθύνσεων

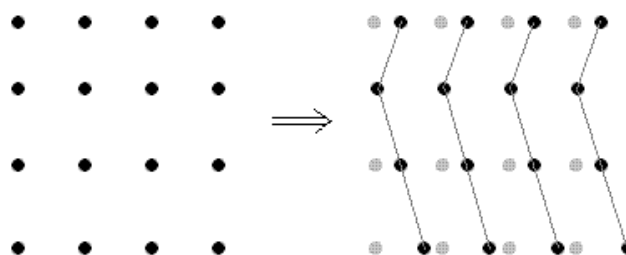


Σχήμα 1.1.2.3: Κυβική μοναδιαία κυψελίδα που παραμορφώνεται σε κυβική στις χαμηλές θερμοκρασίες.



αντίστοιχα. Οι πάνω και κάτω πλευρές του κύβου παραμένουν παράλληλες με την αρχική κυβική διάταξη, αλλά η πάνω έχει μετατοπιστεί ελάχιστα. Αυτό φαίνεται και στο σχήμα 1.1.2.3.

Κατά τη μετάβαση, οι κρυσταλλογραφικές παραμορφώσεις που σχηματίζονται δεν είναι σε καμία περίπτωση ομοιόμορφες. Ακόμα και ένα δείγμα που είναι ενιαίο (αδιάσπαστο) πάνω από τη μετάβαση, κάτω από τη μετάβαση, ίσως, έχει μια πολυκρυσταλλική δομή, σύμφωνα με το σχήμα 1.1.2.4.



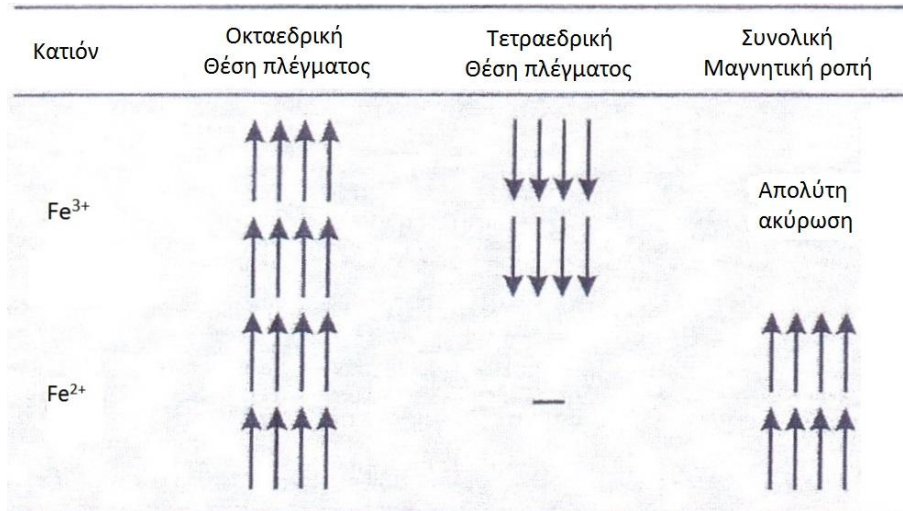
*Σχήμα 1.1.2.4: Αριστερά φαίνεται το κυβικό πλέγμα. Δεξιά οι γκρι κουκίδες δείχνουν τις αρχικές κυβικές θέσεις, ενώ οι μαύρες τις νέες θέσεις της κυψελίδας.*

#### 1.1.2.2. Μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του μαγνητίτη

Ο χημικός τύπος του  $Fe_3O_4$  μπορεί να γραφεί ως  $Fe^{+2}O^{-2} - (Fe^{+3})_2(O^{-2})_3$ , όπου τα ιόντα του Fe υπάρχουν και στις 2 οξειδωτικές βαθμίδες +2 και +3 σε αναλογία 1:2. Τα ιόντα του  $Fe^{+3}$  που βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις του πλέγματος είναι προσανατολισμένα παράλληλα. Όμως, κατευθύνονται αντίθετα από εκείνα των ιόντων του  $Fe^{+2}$  που είναι τοποθετημένα στις τετραεδρικές θέσεις, επίσης προσανατολισμένα. Έτσι, οι μαγνητικές ροπές που οφείλονται στα spin όλων των ιόντων  $Fe^{+3}$  εξουδετερώνουν η μία την άλλη και δεν συνεισφέρουν στην συνολική μαγνητική ροπή του υλικού. Όλα τα ιόντα του  $Fe^{+2}$  έχουν τις ροπές τους προσανατολισμένες στην ίδια κατεύθυνση και η συνολική μαγνήτιση οφείλεται στη συνολική ροπή τους. Η συνολική μαγνήτιση μπορεί να υπολογιστεί από το γινόμενο της μαγνητικής ροπής για κάθε ιόν  $Fe^{+2}$  και του αριθμού των  $Fe^{+2}$  ιόντων.

Ο μαγνητίτης είναι γνωστό σιδηριμαγνητικό υλικό, με θερμοκρασία Neel  $T_N \cong 850K$ . Στη θερμοκρασία Neel γίνεται η μετάβαση από την παραμαγνητική στη σιδηριμαγνητική κατάσταση. Η υψηλή θερμοκρασία Neel κάνει τον μαγνητίτη υποψήφιο για σπιντροπικές εφαρμογές σε θερμοκρασία δωματίου. Ο μαγνητίτης αποτελεί ένα από τα πρώτα παραδείγματα της εφαρμογής του μοντέλου του Neel για δύο υποπλέγματα. Σε αυτό το μοντέλο, υποθέτουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της τετραεδρικής και οκταεδρικής θέσης των ιόντων σιδήρου είναι ισχυρά αρνητικές, ενώ μεταξύ των ιόντων του ίδιου πλέγματος είναι ασθενείς και θετικές. Σύμφωνα με αυτά, τα ιόντα σιδήρου των τετραεδρικών και οκταεδρικών θέσεων ευθυγραμμίζονται σιδηριμαγνητικά σε κάθε πλέγμα, ενώ η διάταξη μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων είναι αντισιδηρομαγνητική, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1.2.5. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ευνοούν την αντιπαράλληλη διάταξη της μαγνητικής ροπής του A και B υποπλέγματος. Σύμφωνα με το ιοντικό μοντέλο, οι μαγνητικές ροπές στις A ( $Fe^{+3}$ ) και B ( $Fe^{+3} / Fe^{+2}$ ) πλευρές είναι  $\mu(A) = 5\mu_B$  και  $\mu(B) = \frac{9}{2}\mu_B$ . Η καθαρή μαγνητική ροπή υπολογίζεται ως :

$\mu(Fe^{+3}B) + \mu(Fe^{+2}B) - \mu(Fe^{+3}A)$ , δηλαδή ίση με  $4\mu_B/f\mu$ . Η πειραματική τιμή έχει προσδιοριστεί από τους Weiss και Fourier ίση με  $4,07\mu_B$ . Η καλή συμφωνία μεταξύ της θεωρητικής μαγνήτισης που προβλέπεται από το απλό ιοντικό μοντέλο και της πειραματικής τιμής θεωρήθηκε ως απόδειξη της εγκυρότητας του μοντέλου.

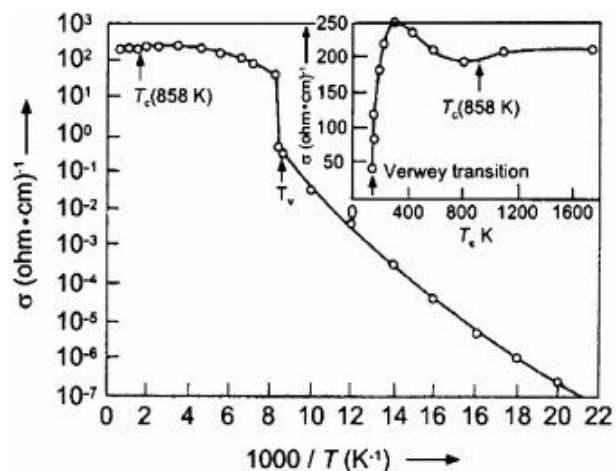


**Σχήμα 1.1.2.5:** Η κατανομή των μαγνητικών ροπών των ιόντων στη μοναδιαία κυψελίδα του  $Fe_3O_4$ .

### 1.1.2.3. Η μετάβαση Verwey στο μαγνητίτη

Ο Verwey ανακάλυψε απότομη μεταβολή στην ηλεκτρική αντίσταση του μαγνητίτη. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται από μεταβολή της συμμετρίας του πλέγματος από κυβική σε τετραγωνική. Έτσι, αυτός ο αλλοτροπικός μετασχηματισμός είναι γνωστός ως η μετάβαση Verwey. Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η μετάβαση ονομάζεται θερμοκρασία Verwey  $T_V$  και εξαρτάται ισχυρά από την στοιχειομετρία του οξυγόνου. Κατά τη μετάβαση, εκτός από μεταβολή της δομής και της ηλεκτρικής αντίστασης, μεταβάλλονται και άλλες ιδιότητες του μαγνητίτη, όπως η θερμοχωρητικότητα, αλλά και οι μαγνητικές ιδιότητες.

Η ασυνέχεια της ηλεκτρικής αντίστασης του  $Fe_3O_4$  στη θερμοκρασία  $T_V$  αποτελεί ένα από τα πρώτα παραδείγματα μετάβασης μετάλλου – ημιαγωγού. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δείχνει μια ισχυρή ασυνέχεια, από «κακό» μέταλλο ( $10^3 < \sigma < 2.5 \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) σε μονωτή ( $\sigma \cong 10 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) στην θερμοκρασία  $T_V$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1.2.6. Ο Verwey πρότεινε ένα καθαρά ηλεκτρονικό μηχανισμό για την περιγραφή της μεταβολής της ηλεκτρικής



**Σχήμα 1.1.2.6:** Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του  $Fe_3O_4$  από την θερμοκρασία.

αντίστασης κατά τη μετάβαση αυτή.

Σύμφωνα με αυτόν, η υψηλή αγωγιμότητα για  $T > T_V$  οφείλεται στη συνεχή εναλλαγή των ηλεκτρονίων, ή αλλιώς θερμικά ενεργοποιημένη μεταπήδηση ηλεκτρονίων, μεταξύ των δισθενών και τρισθενών κατιόντων του σιδήρου, που είναι τυχαία κατανομημένα στις οκταεδρικές θέσεις (B – θέσεις) της κυβικής δομής του spinel.

Η μεταπήδη των ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων  $Fe^{+3}$  και  $Fe^{+2}$  παγώνει, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται σε  $T_V = 120K$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά δύο τάξεις μεγέθους. Ο μαγνητίτης, στην περιοχή θερμοκρασιών  $T < T_V$ , συμπεριφέρεται ως υλικό μονωτικού τύπου. Η ερμηνεία που δόθηκε από τον Verwey για την ιοντική διάταξη ήταν πολύ επιτυχής και οδήγησε στην εφαρμογή αυτού του μοντέλου και σε άλλα οξείδια, τα οποία δείχνουν μεταβάσεις μετάλλου-μονωτή.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της μετάβασης Verwey είναι η ισχυρή εξάρτηση της ασυνέχειας της ηλεκτρικής αντίστασης σε θερμοκρασία  $T_V$  από την στοιχειομετρία του οξυγόνου. Μια μελέτη της εξάρτησης της θερμοκρασίας Verwey από την στοιχειομετρία του οξυγόνου έχει πραγματοποιηθεί από τον Honig και δείχνει την εξάρτηση της μετάβασης Verwey σαν συνάρτηση συμμετρικών αλλαγών στην αναλογία κατιόν/οξυγόνο. Η θερμοκρασία Verwey στην οποία συμβαίνει η μετάβαση αλλάζει από τους 124K στους 81K σε συνάρτηση της παραμέτρου  $\delta$ , στο  $Fe_{3(1-\delta)}O_4$ , καθώς το  $\delta$  αυξάνεται από  $\delta = -0.0005$  έως  $\delta = 0.012$ . Ακόμα και μικρές αποκλίσεις από την ιδανική αναλογία  $\frac{3}{4}$  κατιόν/οξυγόνο έχουν δραματική επιρροή στις ηλεκτρικές ιδιότητες του μαγνητίτη λόγω της αλλαγής στην αναλογία των ιόντων του σιδήρου  $Fe^{+2} / Fe^{+3}$ .

Αν θεωρήσουμε  $\delta_C = 0.0117$ , για  $\delta < \delta_C$  ο μαγνητίτης  $Fe_{3(1-\delta)}O_4$  εμφανίζει μετάβαση πρώτης τάξης, ενώ για  $\delta > \delta_C$  η μετάβαση είναι δεύτερης τάξης. Για  $\delta > 3\delta_C$  η μετάβαση εξαφανίζεται. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην ανεπάρκεια του ενός ηλεκτρονίου από τα 96 κατιόντα σε χαμηλές θερμοκρασίες, με επίκεντρο τη μοναδιαία κυψελίδα  $\sqrt{2}a \cdot \sqrt{2}a \cdot a$ , με  $a$  την πλευματική σταθερά του κυβικού σπινελίου. Αν θεωρηθεί ότι η κενή θέση του ηλεκτρονίου βρίσκεται στην τετραεδρική πλευρά, τότε η μακρά διάταξη καταρρέει.

Ο Verwey πρότεινε τη μετάβαση της δομής από την κυβική στην τετραεδρική συμμετρία. Τα πειράματα μετέπειτα έδειξαν την ύπαρξη ορθορομβικής συμμετρίας. Οι πιο πρόσφατες μελέτες απέδειξαν την ύπαρξη μονοκλινούς συμμετρίας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτή η αλλαγή φάσης σχετίζεται με τις ηλεκτρονικές καταστάσεις και είναι ταυτόχρονη με την αλλαγή στη συμμετρία του κρυστάλλου από κυβικό  $Fd\bar{3}m$  πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης  $T_V$ , στο μονοκλινές Cc πλέγμα κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης  $T_V$ , όπου μεταξύ των άλλων παραγόντων οδηγεί σε διπλασιασμό της μοναδιαίας κυψελίδας κατά μήκος μιας  $\langle 100 \rangle$  διεύθυνσης.

## 1.2. Σκοπός της πτυχιακής εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα μελετηθεί η μεταβολή ιδιοτήτων των οξειδίων του σιδήρου, και συγκεκριμένα του μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ ) και του αιματίτη ( $\alpha Fe_2O_3$ ), όταν αλλάζει η χημική τους σύσταση, η οποία θα μεταβληθεί με τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Συγκεκριμένα, θα πραγματοποιηθεί θέρμανση των δειγμάτων σε καθορισμένη θερμοκρασία, στους  $T=1000^\circ C$ , υπό διαφορετικές συνθήκες κενού και διαφορετική χρονική διάρκεια. Ως παράμετρος, η τιμή του κενού καθορίζει το υπολειπόμενο οξυγόνο στο θάλαμο όπου θερμαίνεται το δείγμα. Αυτό περιμένουμε να μεταβάλλει τη χημική σύσταση των δειγμάτων, καθώς οξυγόνο ενδέχεται να προσροφηθεί ή να αποβληθεί από αυτά. Παράλληλα, θα πραγματοποιηθεί διερεύνηση της αλλαγής που μπορεί να επιφέρει η διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης στα δείγματα. Η αλλαγή της χημικής σύστασης των δειγμάτων θα διερευνηθεί με τη μελέτη των δομικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες ενδεχόμενα θα παρουσιάσουν μεταβολές.

Εν γένει, τα συγκεκριμένα οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν δύο μεταβάσεις, οι οποίες ενδέχεται να εξαρτώνται από τη χημική τους σύσταση. Ο μαγνητίτης,  $Fe_3O_4$ , παρουσιάζει τη μετάβαση Verwey σε θερμοκρασία  $T_V = 120K$ , ενώ ο αιματίτης,  $\alpha Fe_2O_3$ , τη μετάβαση Morin, σε θερμοκρασία  $T_M \cong 250K$ . Ο κύριος στόχος, λοιπόν, στην παρούσα εργασία, είναι να μελετηθεί η εξάρτηση αυτών των μεταβάσεων από τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης υπό συνθήκες κενού. Αυτό θα επιτευχθεί με μετρήσεις: (i) περίθλασης ακτίνων X, (ii) ηλεκτρικής αντίστασης και (iii) μαγνήτισης.

Συγκεκριμένα, το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει: (α) την προτυποποίηση του κενού στην υπάρχουσα πειραματική διάταξη πυροσυσσωμάτωσης δειγμάτων υπό άντληση, (β) την παρασκευή των δειγμάτων μαγνητίτη με συμπίεση σκόνης και την πυροσυσσωμάτωσή τους σε θερμοκρασία  $T=1000^\circ C$  μεταβάλλοντας τόσο το κενό, όσο και τη χρονική διάρκεια, και (γ) τη μελέτη των (γ.i) κρυσταλλογραφικών ιδιοτήτων με περίθλαση ακτίνων X, (γ.ii) ηλεκτρικών ιδιοτήτων με την κλασική τεχνική των τεσσάρων επαφών σε σειρά, και (γ.iii) μαγνητικών ιδιοτήτων με μαγνητόμετρο SQUID.

Λόγω περιορισμών στον εργαστηριακό εξοπλισμό, τα πειράματα περίθλασης ακτίνων X θα πραγματοποιηθούν αποκλειστικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος  $T=25^\circ C$ , δίνοντάς μας, ως εκ τούτου, πληροφορία για τη δομή των δειγμάτων πάνω από τη θερμοκρασία των μεταβάσεων Verwey και Morin. Παρά τον περιορισμό στην θερμοκρασία, αυτή η τεχνική θα μας επιτρέψει να προσδιορίσουμε την περιεκτικότητα των διαφορετικών οξειδίων του σιδήρου στα δείγματα. Αντίθετα, οι μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης και μαγνήτισης θα πραγματοποιηθούν σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών από  $25^\circ C$  έως και κρυογενικές συνθήκες (θερμοκρασία υγρού αζώτου,  $T=78K$ , ή χαμηλότερα), ελπίζοντας ότι θα καταστεί δυνατό να καταγράψουμε τις μεταβάσεις Verwey και Morin. Επιπλέον, οι μαγνητικές μετρήσεις θα καθορίσουν τη μαγνητική τάξη των δειγμάτων, πράγμα που αποτελεί αντικείμενο συζήτησης στη διεθνή αρθρογραφία. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία, έχουμε ως στόχο να συσχετίσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα των τριών τεχνικών, ώστε να ερμηνεύσουμε την επίδραση της πυροσυσσωμάτωσης στην αλλαγή της σύστασης των δειγμάτων και άρα στη μεταβολή των ιδιοτήτων τους.

## 2. Πειραματικές τεχνικές

### 2.1. Πυροσυσσωμάτωση

Πυροσυσσωμάτωση είναι η διαδικασία κατά την οποία μια ουσία σε μορφή σκόνης μετατρέπεται σε ένα ανθεκτικό και πυκνό σώμα. Η διαδικασία αυτή είναι μια στερεή διαδικασία που δεν αλλάζει τη χημική σύσταση του υλικού. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας τήξης της σκόνης και μπορεί να διαρκέσει από μερικά λεπτά έως και αρκετές ώρες.

Ο στόχος της πυροσυσσωμάτωσης είναι να μειώσει τις επιφάνειες του υλικού, πράγμα που επιτυγχάνεται με αναδιάταξη του υλικού, με δομικές μεταβολές της μάζας του. Έτσι, κατά την πυροσυσσωμάτωση έχουμε εξάλειψη των εξωτερικών επιφανειών των κόκκων της σκόνης. Το σύστημα, συνεπώς, οδηγείται σε μείωση της ελεύθερης ενέργειάς του, πράγμα που δίνει καλύτερες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες στο υλικό.

Επικρατεί το φαινόμενο της διάχυσης με μείωση του αριθμού και του μεγέθους των πόρων. Ξεκινώντας από σκόνες με διάμετρο 1μm, στο τέλος το προϊόν είναι δυνατόν να φθάνει τα 10-100μm.

Γενικότερα οι ακόλουθες μεταβολές γίνονται σ' ένα συμπιεστό αντικείμενο όταν αυτό τοποθετηθεί προς συσσωμάτωση:

- τα σωματίδια αρχίζουν να ενώνονται αυξάνοντας την αντοχή του αντικειμένου σε θλίψη καθώς και την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα
- όσο αυξάνεται ο χρόνος, αυξάνεται και η αντοχή (το ίδιο γίνεται και με την αύξηση της θερμοκρασίας)
- η αύξηση της αντοχής σε θλίψη ακολουθείται και από μείωση σε ποσοστό πορώδους
- είναι δυνατόν να γίνει αύξηση του μεγέθους των κόκκων και να καταλήξει σε κόκκους μεγαλύτερους από τους αρχικούς
- όσο προχωρεί το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι γίνονται πιο σφαιρικοί
- η πυροσυσσωμάτωση γίνεται σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ή και φυσικού αερίου ή H<sub>2</sub> όταν προβλέπεται και αναγωγή επιφανειακών οξειδίων

Οι μηχανικές ιδιότητες αντικειμένων που κατασκευάζονται με πυροσυσσωμάτωση και έχουν ένα μικρό όγκο πόρων (μικρό πορώδες), είναι ανώτερες από αυτές που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα χυτά αντικείμενα, συγκρίσιμες δε με αυτά που προκύπτουν από μηχανική κατεργασία εν θερμώ ή εν ψυχρώ.

Κατά την πυροσυσσωμάτωση οι μηχανισμοί που επικρατούν είναι οι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας, δηλαδή γίνεται επέκταση της επιφάνειας επαφής λόγω ατομικής διάχυσης (ολική ή επιφανειακή).

Η διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης αποτελείται από έξι στάδια:

1. Εσωτερική δομική διασύνδεση  
Η μεταφορά ατόμων στο σημείο επαφής των σωματιδίων οδηγεί σε φυσικό δεσμό και δημιουργία ορίων κόκκων.
2. Ανάπτυξη λαιμού  
Η συνεχής μεταφορά μάζας δημιουργεί τον "λαιμό" μεταξύ των σωματιδίων, χωρίς όμως αυτό το στάδιο να οδηγεί σε πύκνωση.
3. Μείωση των πόρων

Με την ανάπτυξη των λαιμών δημιουργούνται κανάλια ανάμεσα στους κόκκους τα οποία στη συνέχεια τείνουν να κλείσουν. Το στάδιο αυτό ιδιαίτερα στα αντικείμενα πρέπει να ελέγχεται.

4. Σφαιροποίηση πόρων

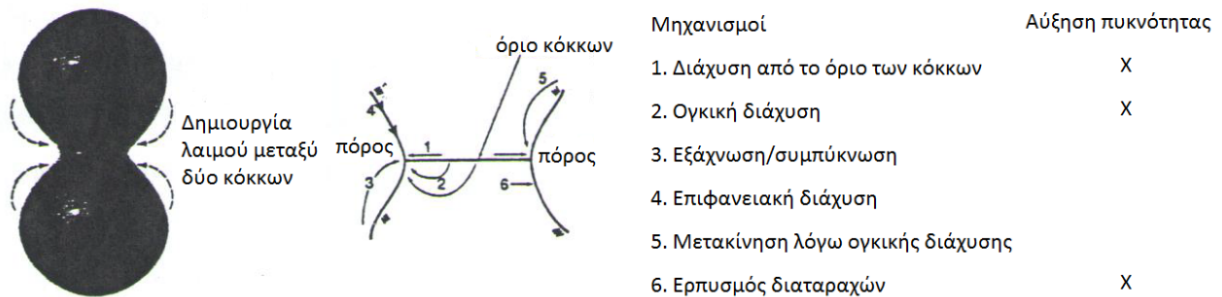
Κατά το στάδιο αυτό γίνεται μεταφορά μάζας γενικότερα από την επιφάνεια του σωματιδίου προς την περιοχή του λαιμού, ομαλοποιώντας τα όρια των πόρων (αναγωγή επιφανείας), και βασικά αυξάνεται η ελατότητα. Στο σχήμα 2.1.1 δίδεται ένα τέτοιο θεωρητικό μοντέλο.

5. Τελική ρήξη και πύκνωση των πόρων

Όσο συνεχίζεται η διεργασία οι πόροι αρχίζουν να διαρρηγνύονται και να αλλάζουν σχήμα και να μειώνονται σε μέγεθος, καταλήγοντας σε πύκνωση. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό διάχυσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και μετά από πολλές ώρες sintering ένα ποσοστό πόρων παραμένει, ιδιαίτερα στο εσωτερικό των κόκκων.

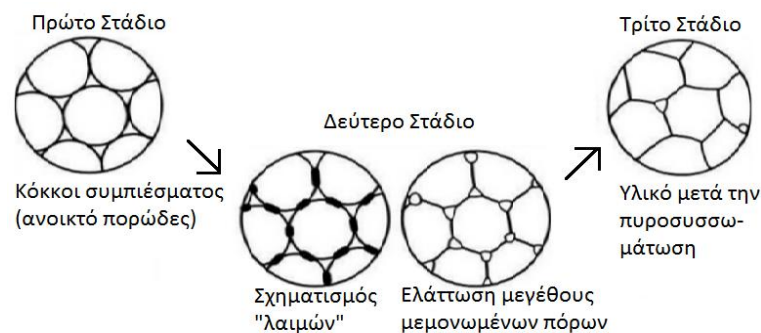
6. Διαμόρφωση πόρων

Δεν θεωρείται σημαντικό στάδιο και όταν υφίσταται μεγαλώνει το μέγεθος των πόρων χωρίς όμως να μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος τους παρά μόνο αυξάνεται η μέση απόσταση τους.



Σχήμα 2.1.1: Θεωρητικό μοντέλο σφαιροποίησης πόρων.

Με την πυροσυσσωμάτωση έχουμε τη μεταβολή μιας μάζας κόκκων σε ένα πορώδες στερεό με μηχανικές αντοχές. Η πυκνότητα του υλικού εκφραζόμενη ως ποσοστό της μέγιστης πυκνότητας μετά την ολική εξάλειψη του πορώδους, αυξάνεται γραμμικά σε συνάρτηση με το λογάριθμο του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης και φθάνει μέχρι το 0.90-0.95 της θεωρητικής μέγιστης τιμής. Αυτή εξαρτάται και από την κοκκομετρία της πρώτης ύλης. Οι μικρού μεγέθους κόκκοι πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα από τους μεγάλους λόγω μεγαλύτερης συνολικής επιφανειακής ενέργειας και μικρότερων διαδρομών διάχυσης. Σχηματικά η μεταβολή του πορώδους του συμπιεστού αντικειμένου δίδεται με το σχήμα 2.1.2.



Σχήμα 2.1.2: Μεταβολή του πορώδους συμπιεστού αντικειμένου.

Οι δομικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης είναι εμφανές ότι οφείλονται σε μεταφορά μάζας από διάφορες περιοχές των σωματιδίων. Δεν θα πρέπει να λησμονεί κανείς τη τιμή της ελεύθερης ενέργειας, η οποία θα πρέπει για την ισορροπία της δομής να είναι η μικρότερη δυνατή. Αυτή η μείωση είναι συνδεδεμένη με τη μείωση της ολικής επιφάνειας. Σε μέταλλα με μεγάλη τάση ατμών όπως ο Zn και το Cd, παρατηρείται εξάχνωση και συμπύκνωση από την επιφάνεια του κόκκου προς την περιοχή που έχει δημιουργηθεί ο λαιμός. Αυτό όμως το στάδιο αποτελεί ένα μικρό ποσοστό του όλου μηχανισμού κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης.

Είναι προφανές ότι όλα τα μέταλλα μπορούν να υποστούν αυτή τη διαδικασία. Όμως πειραματικά αποδείχθηκε ότι ο Sn, Pb, Zn και το Ge δεν ενδείκνυνται. Η σύγχρονη όμως τεχνολογία παραγωγής κόνεων έχει κατορθώσει να εξαλείψει και αυτή την αρνητική συμπεριφορά των παραπάνω μετάλλων. Αυτό όμως που πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα για αυτά, είναι η ύπαρξη οξειδίων είτε προσμίξεων όπως  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  και οξείδια του σιδήρου γιατί όλα αυτά δυνατόν να πυροσυσσωματωθούν στο σύστημα και να μεταβληθούν οι αναμενόμενες ιδιότητες.

## 2.2 Λειτουργία φούρνου και Κατηγορίες γυαλιού

### Λειτουργία φούρνου

Ο φούρνος είναι μια ηλεκτρική διάταξη θέρμανσης. Αποτελείται από μια κυλινδρική κοιλότητα, η οποία περιβάλλεται από θερμοστοιχεία που είναι ενσωματωμένα σε θερμομονωτικό καλούπι. Η θερμοκρασία ελέγχεται με χρήση θερμοζεύγους. Κάποιοι τύποι φούρνων περιέχουν δύο ή περισσότερες ζώνες θέρμανσης. Προηγμένα υλικά στα θερμοστοιχεία μπορούν να παράξουν θερμοκρασίες εργασίας μέχρι και 1800°C. Οι σωλήνες που χρησιμοποιούνται είναι κεραμικοί, αλουμινίου, pyrex ή fused quartz.

Ο θάλαμος του φούρνου αποτελείται από κεραμικό σωλήνα και εξωτερικό περίβλημα. Ο ενσωματωμένος σωλήνας είναι βολικός και κατάλληλος για λειτουργία στον αέρα. Εύκολα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί διαφορετικός σωλήνας για λειτουργία σε ατμόσφαιρα. Χαμηλής θερμικής μάζας κεραμικές ίνες χρησιμοποιούνται για τη μόνωση του θερμαινόμενου σωλήνα, ώστε να επιτυγχάνονται καλύτεροι χρόνοι απόκρισης του φούρνου. Οι φούρνοι συνήθως τοποθετούνται οριζόντια, αλλά μπορούν να λειτουργούν και τοποθετημένοι κάθετα. Η ύπαρξη θερμοζεύγους σε προστατευτικό σωλήνα μεταξύ του σωλήνα εργασίας και του θερμαντικού στοιχείου εξασφαλίζει την ασφαλή λειτουργία του φούρνου. Προστατευτικό εξωτερικό περίβλημα διασφαλίζει ότι στην επιφάνεια του φούρνου δεν αναπτύσσονται μεγάλης θερμοκρασίας για λόγους ασφαλείας. Οι διακόπτες λειτουργίας του φούρνου βρίσκονται στη βάση στήριξής του.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Carbolyte τύπου TZF 12/65/550, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2.1. που ακολουθεί. Το μοντέλο αυτό έχει μέγιστη θερμοκρασία 1200°C, χρόνο απόκρισης 45min και τιμή μέγιστης συνεχούς λειτουργίας θερμοκρασία 1100°C.



*Εικόνα 2.2.1: Απεικονίζεται ο φούρνος, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Το συγκεκριμένο μοντέλο είναι το Carbolyte τύπου TZF 12/65/550. Τα χαρακτηριστικά του μοντέλου είναι τα εξής: μήκος συσκευής 550mm, εσωτερική διάμετρος 65mm, μέγιστη ισχύς 2000W, βάρος 38kg.*



## Κατηγορίες Γυαλιού

### Κοινό γυαλί

Το γυαλί είναι στερεό, σκληρό, άκαμπτο, εύθραυστο, άμορφο υλικό, καθώς δεν παρουσιάζει κρυσταλλική δομή και διάφανο ή ημιδιάφανο. Η διαφάνειά του αφορά στο ορατό φως, γιατί το κοινό γυαλί είναι αδιάφανο για την υπεριώδη ακτινοβολία. Παρασκευάζεται με συλλίπασμα οξειδίου του νατρίου (12-18%) και σταθεροποιητή οξειδίου του ασβεστίου (5-12%). Έχει το μειονέκτημα να είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο σε απότομες μεταβολές θερμοκρασίας και να σπάζει όταν αυτό συμβεί.

### Γυαλί βορίου (Pyrex)

Είναι γνωστότερο με την εμπορική ονομασία «Pyrex». Η σύστασή του είναι οξείδιο του πυριτίου (70-80%), οξείδιο του βορίου  $B_2O_3$  (7-13%), μικρά ποσοστά οξειδίων των αλκαλίων (4-8%  $Na_2O$  και  $K_2O$ , και 2-7% οξείδιο του αργιλίου ( $Al_2O_3$ )). Η παρουσία βορίου και το μικρό ποσοστό αλκαλίων κάνουν το γυαλί αυτό ανθεκτικό στις απότομες μεταβολές θερμοκρασίας και περισσότερο δύστηκτο. Σημαντικό χαρακτηριστικό του είναι ότι έχει μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής και γι' αυτό μεγάλη αντοχή στη θέρμανση, πράγμα που δίνει μεγαλύτερη ακρίβεια μετρήσεων στα πειράματα.

### Fused Quartz

Κατασκευάζεται από χημικώς καθαρό διοξείδιο του πυριτίου ( $SiO_2$ ) σε μη κρυσταλλική δομή. Όλα τα άτομα συνδέονται με τουλάχιστον δύο άλλα άτομα. Αυτό εξασφαλίζει τη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και τη μεγάλη χημική αντίσταση. Οι οπτικές και θερμικές ιδιότητές του είναι ανώτερες από εκείνες των άλλων τύπων γυαλιού λόγω της καθαρότητάς του. Η δομή του περιέχει διάκενα μεταξύ των δομικών μονάδων, πράγμα που εξηγεί το χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και τη υψηλή διαπερατότητά του σε συγκεκριμένα αέρια, όπως το ήλιο. Έχει εξαιρετικά χαρακτηριστικά απόκρισης σε θερμικό σοκ, αφού είναι σε θέση να επιβιώσει τη βύθιση στο νερό, ενώ είναι καυτό. Για τους λόγους αυτούς, χρησιμοποιείται στην κατασκευή ημιαγωγών, σε εργαστηριακό εξοπλισμό, καθώς και σε εφαρμογές με υψηλή θερμοκρασία όπως σωλήνες φούρνου, σωλήνες φωτισμού, χωνευτήρια τήξης.

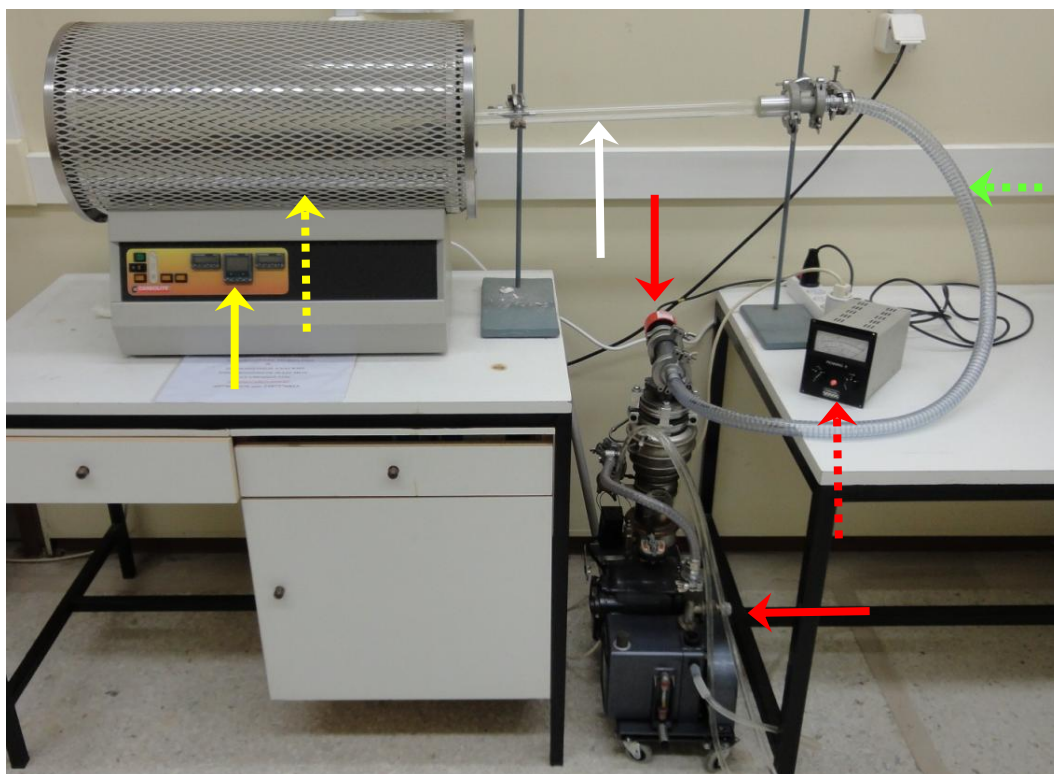
Ωστόσο, η υψηλή θερμοκρασία τήξης του (1723 °C) και το ιξώδες του καθιστούν δύσκολη την επεξεργασία του. Συνήθως προστίθενται άλλες ουσίες για να την απλοποιήσουν. Μία από αυτές είναι το ανθρακικό νάτριο ( $Na_2CO_3$ ), που μειώνει τη θερμοκρασία μετάβασης σε γυαλί. Το  $Na_2CO_3$  κάνει το quartz υδατοδιαλυτό, πράγμα που είναι ανεπιθύμητο. Έτσι, προστίθεται επίσης οξείδιο του ασβεστίου [ $CaO$ ], κάποιο οξείδιο του μαγνησίου ( $MgO$ ) και οξείδιο του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ), ώστε να παρουσιάζει καλύτερη χημική ανθεκτικότητα. Το fused quartz περιέχει περίπου 70 έως 74% διοξείδιο του πυριτίου κατά βάρος.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούμε σωλήνα fused quartz στη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, αφού αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 1000°C και η αντοχή του fused quartz σε υψηλές θερμοκρασίες (1000-1500°C) μας το επιτρέπει.

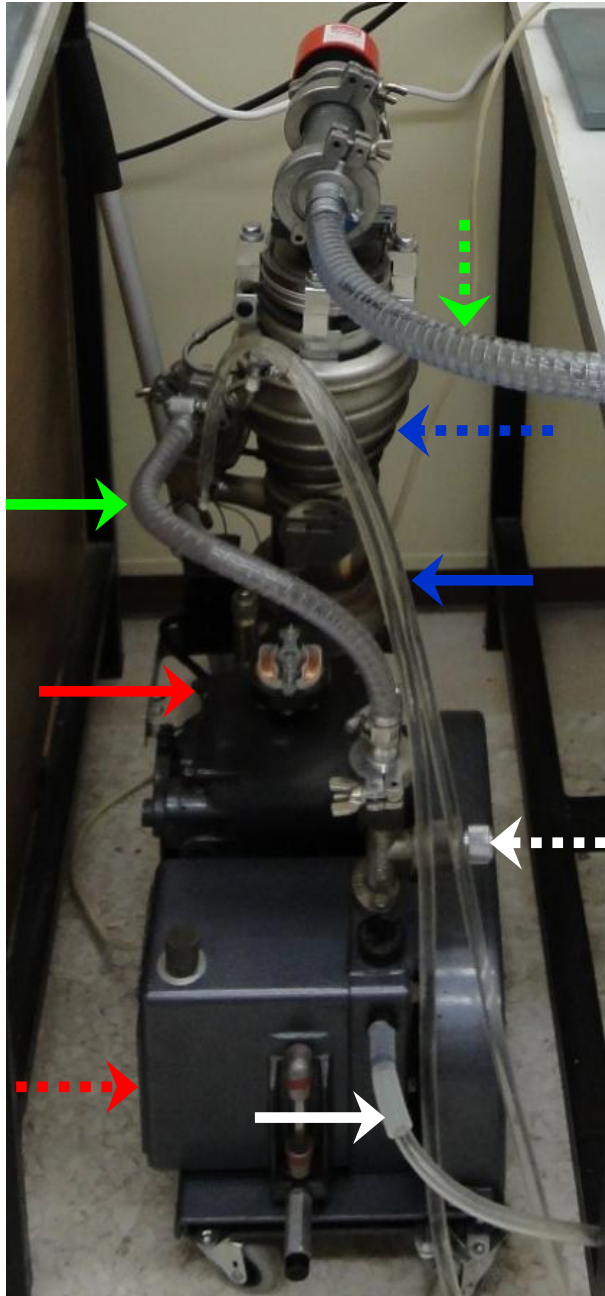
## 2.3 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3.1a, αποτελείται από: (i) το φούρνο, ο οποίος είναι το μοντέλο Carbolgyte τύπου TZF 12/65/550 και τα χαρακτηριστικά αυτού είναι τα εξής: μήκος θαλάμου 550mm, εσωτερική διάμετρος θαλάμου 65mm, μέγιστη ισχύς 2000W, βάρος 38kg, (ii) το σωλήνα quartz, στον οποίο εισάγεται το δείγμα, για να πυροσυσσωματωθεί υπό άντληση, (iii) το σωλήνα κενού, (iv) τη συσκευή μέτρησης υψηλού κενού, το μοντέλο της οποίας είναι το Edwards Penning 8 και το Edwards Penning CP25-K ψυχρής καθόδου, με τεχνικές προδιαγραφές τις εξής: 240V, 50Hz, 15W, (v) δύο μεταλλικούς ορθοστάτες και (vi) το αντλητικό σύστημα. Το αντλητικό σύστημα αποτελείται από μηχανική αντλία και αντλία διαχύσεως, συνδεδεμένες σε σειρά. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η βέλτιστη τιμή του κενού που μπορούμε να πετύχουμε είναι της τάξης των  $10^{-5}$  mbar τιμή της οποίας την αξιοπιστία και επαναληψιμότητα ελέγξαμε (δείτε πιο κάτω στην ενότητα 2.4.3).

Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3.1a, ο σωλήνας quartz στηρίζεται σε οριζόντια θέση και στο επιθυμητό ύψος, μέσα στο θάλαμο του φούρνου, με τη βοήθεια μεταλλικού ορθοστάτη. Η στήριξη του σωλήνα γίνεται με το μεταλλικό σφικτήρα του ορθοστάτη, ο οποίος προσαρμόζεται στην μεταλλική προσαρμογή του σωλήνα και όχι άμεσα στο quartz. Αυτό προσδίδει μεγαλύτερη ασφάλεια στη διάταξη, αφού δεν υπάρχει φόβος για τραυματισμό του σωλήνα, καθώς δεν ασκείται άμεσα μηχανική τάση σε αυτόν. Στην εικόνα 2.3.1b, που ακολουθεί, παρουσιάζεται αναλυτικά το αντλητικό σύστημα.



*Εικόνα 2.3.1a: Αυτοσχέδια εργαστηριακή διάταξη αποτελούμενη από αντλητικό σύστημα, μετρητή κενού, φούρνο και σωλήνα quartz. Τα κύρια μέρη του συστήματος: (α) αντλητικό σύστημα (οριζόντιο κόκκινο συνεχές βέλος), το οποίο περιγράφεται αναλυτικά στην εικόνα 2.3.1b, που ακολουθεί, (β) μετρητής κενού (κόκκινο διακεκομένο βέλος) και κεφαλή μέτρησης κενού (κάθετο κόκκινο συνεχές βέλος), (γ) θάλαμος φούρνου (κίτρινο εστιγμένο βέλος) και ηλεκτρονική μονάδα καταγραφής και ελέγχου θερμοκρασίας (κίτρινο συνεχές βέλος), (δ) σωλήνας quartz (άσπρο συνεχές βέλος), (ε) σωλήνας κενού (πράσινο διακεκομένο βέλος).*



*Εικόνα 2.3.1b:* Στην παρούσα εικόνα παρουσιάζεται εστιασμένα το αντλητικό σύστημα, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Τα κύρια μέρη του συστήματος: (α) μηχανική αντλία (κόκκινο εστιγμένο βέλος), (β) ανεμιστήρας ψύξης μηχανικής αντλίας σε λειτουργία (κόκκινο συνεχές βέλος), (γ) σωλήνας εξαγωγής καυσαερίων (άσπρο συνεχές βέλος), (δ) αντλία διαχύσεως (μπλε εστιγμένο βέλος), (ε) κύκλωμα υγρής ψύξης αντλίας διαχύσεως (μπλε συνεχές βέλος), (στ) βαλβίδα εξαέρωσης συστήματος (άσπρο εστιγμένο βέλος), (ζ) σωλήνας σύνδεσης της μηχανικής αντλίας με την αντλία διαχύσεως (πράσινο συνεχές βέλος), (η) σωλήνας σύνδεσης συστήματος κενού με σωλήνα quartz (πράσινο εστιγμένο βέλος).

Το αντλητικό σύστημα συνδέθηκε στη διάταξη και πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ποιότητας του κενού. Αρχικά, τέθηκε σε λειτουργία η μηχανική αντλία και καταγράφηκε η πίεση συναρτήσει του χρόνου. Αυτό έγινε συστηματικά, ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Στη συνέχεια, τέθηκαν σε παράλληλη λειτουργία η μηχανική αντλία και η αντλία διαχύσεως. Καταγράφηκε η πίεση συναρτήσει του χρόνου και η διαδικασία επαναλήφθηκε. Όταν εξασφαλίσουμε τις επιθυμητές συνθήκες κενού, πραγματοποιήσαμε περαιτέρω έλεγχο, θέτοντας τον φούρνο σε λειτουργία. Συγκεκριμένα, καταγράφηκαν οι τιμές του κενού κατά τη θέρμανση του φούρνου, ώστε να εξακριβωθεί αν το κενό υποβαθμίζεται. Ο έλεγχος που πραγματοποιήσαμε παρουσιάζεται αναλυτικά στην ενότητα 2.4.3 και 2.4.4, που ακολουθεί.

Η αυτοσχέδια πειραματική διάταξη, που ήταν ήδη εγκατεστημένη και εν λειτουργία στο εργαστήριο που εκπονήθηκε η παρούσα πτυχιακή εργασία, περιλαμβάνει το σωλήνα quartz. Οι διαστάσεις αυτού είναι οι εξής: εσωτερική διάμετρος 24mm, εξωτερική διάμετρος 28mm και μήκος 1m. Όπως φαίνεται στις εικόνες 2.3.2a και 2.3.2b, η μία άκρη του σωλήνα είναι κλειστή, ενώ στην άλλη έχει κολληθεί προσαρμογή αλουμινίου. Δεξιά παρατηρούμε την προϋπάρχουσα προσαρμογή, η οποία κόπηκε από το σωλήνα, ενώ αριστερά τη νέα προσαρμογή, η οποία αποτελεί την συνδεόμενη άκρη του σωλήνα με το υπόλοιπο αντλητικό σύστημα.

Αρχικά, όταν προσαρτήθηκε ο σωλήνας με την ήδη υπάρχουσα προσαρμογή (δεξί μέρος στις εικόνες 2.3.2a και 2.3.2b), στο αντλητικό σύστημα, οι τιμές της πίεσης που προέκυπταν δεν ήταν οι επιθυμητές. Συνεπώς, έπρεπε να διερευνηθεί το σημείο διαρροής. Τα δύο πιθανά σημεία είναι είτε η κόλληση της προσαρμογής αλουμινίου στο σωλήνα, που έγινε με κόλλα ταχείας πήξης και μη ανθεκτική σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε το μπροστινό άκρο του σωλήνα, το οποίο είχε υποστεί θερμική κατεργασία από υαλοουργό για το σφράγισμα, καθώς ήταν, αρχικά, ανοιχτό.

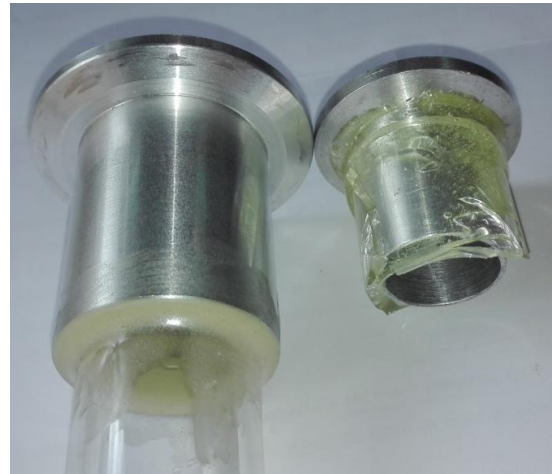
Για να αντιμετωπίσουμε αυτό το πρόβλημα κάναμε δύο βασικές παρεμβάσεις. Πρώτον, αφαιρέθηκε με κόψιμο του σωλήνα η ήδη υπάρχουσα προσαρμογή. Σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε νέα προσαρμογή, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3.3, η οποία στη συνέχεια κολλήθηκε στην ανοιχτή άκρη του σωλήνα. Η κόλληση της νέας προσαρμογής στο σωλήνα έγινε με κόλλα αραλδίτη δύο συστατικών τύπου BISON epoxy universal, η οποία είναι ισχυρή και ανθεκτική στις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η νέα προσαρμογή αλουμινίου είχε αρκούτως μεγάλη εσωτερική διάμετρο (32.5 mm, εικόνα 2.3.3), ώστε ο σωλήνας quartz (εξωτερικής διαμέτρου 28.0 mm) να τοποθετείται εσωτερικά του προσαρμογέα αλουμινίου (εικόνα 2.3.2a), αφήνοντας επαρκή ενδιάμεσο ελεύθερο χώρο στον οποίο θα χυτεύσουμε την κόλλα αραλδίτη. Επιπλέον, στο κάτω μέρος του ο προσαρμογέα αλουμινίου έχει εσωτερική οδόντωση (διαμέτρου 28 mm, εικόνα 2.3.3) ώστε να συγκρατεί τον σωλήνα quartz σε κάθετη θέση κατά τη διάρκεια της κόλλησης. Αυτή η σχετική τοποθέτηση (σωλήνα quartz-προσαρμογέα αλουμινίου) πλεονεκτεί συγκριτικά με την προηγούμενη (στην οποία ο σωλήνας quartz ήταν εξωτερικά του προσαρμογέα αλουμινίου) τόσο ως προς τον τρόπο κόλλησης, όσο και ως προς τον τρόπο συγκράτησης του σωλήνα σε οριζόντια θέση εντός του φούρνου κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Συγκεκριμένα, ως προς το πρώτο θέμα, κατά τη διάρκεια της κόλλησης ο σωλήνας στηρίχθηκε σε κάθετη θέση με τη βοήθεια ορθοστάτη, έτσι ώστε να παραμένει σταθερός όσο χρόνο χρειάζεται μέχρι να στερεοποιηθεί η κόλλα. Αυτή η λεπτομέρεια είναι σημαντική, γιατί η συγκεκριμένη κόλλα αραλδίτη που χρησιμοποιήσαμε είναι βραδείας πήξης συγκριτικά με αυτή που είχαμε χρησιμοποιήσει στην προηγούμενη ανεπιτυχή κόλληση. Συγκεκριμένα, αυτή η κόλλα αραλδίτη απαιτούσε κατ' ελάχιστο 2 ώρες για τη αρχική στερεοποίησή της και 24 ώρες για την τελική στερεοποίησή της. Αντίθετα, η κόλλα που είχε χρησιμοποιηθεί στην προηγούμενη ανεπιτυχή κόλληση ήταν τύπου BISON epoxy 5 minutes, ταχείας πήξης με χρόνο αρχικής στερεοποίησης 5 λεπτά και τελικής στερεοποίησης 24 ώρες (επιπλέον αυτή η κόλλα ταχείας πήξης ήταν συμβατική και δεν είχε ένδειξη αντοχής σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου). Δεύτερον, όσον αφορά το θεωρητικά αεροστεγώς κλειστό άκρο του σωλήνα, το υποβάλλαμε εκ νέου σε θερμική κατεργασία (με τη βοήθεια υαλοουργού), ώστε να συσσωρεύσουμε μεγαλύτερη ποσότητα υλικού σε αυτό και να το σφραγίσουμε καλύτερα. Ύστερα από αυτές τις παρεμβάσεις, ο σωλήνας ελέγχθηκε εκ νέου. Συγκεκριμένα, συνδέθηκε στο αντλητικό σύστημα και καταγράφηκε το κενό για 2 ώρες. Τα



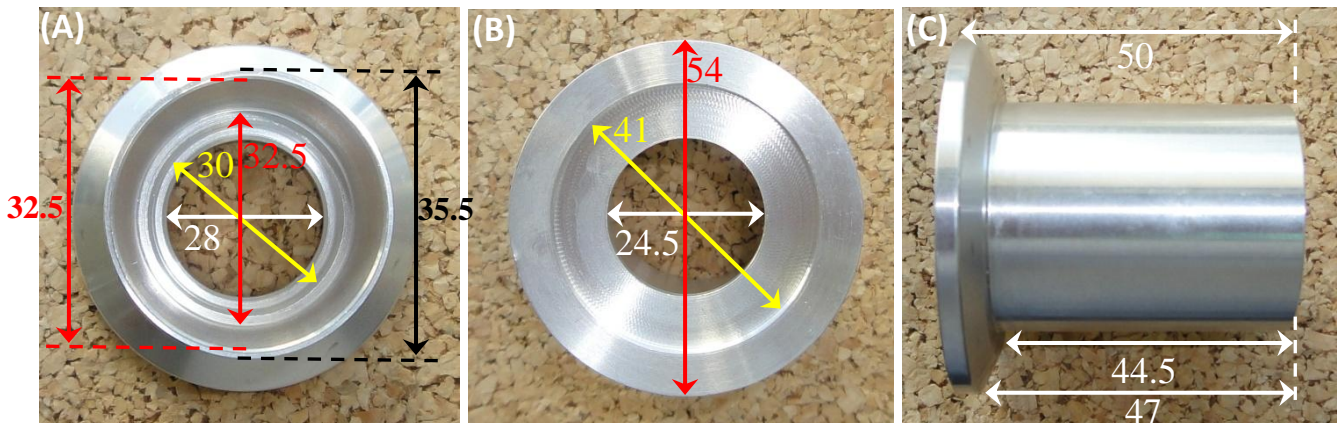
αποτελέσματα ήταν τα αναμενόμενα, πράγμα που επιβεβαίωσε την επιτυχία της επεξεργασίας αυτής.



Εικόνα 2.3.2a: Πλάγια λήψη φωτογραφίας της πρώτης και δεύτερης κόλλησης. Δεξιά φαίνεται η πρώτη και αριστερά η δεύτερη κόλληση.



Εικόνα 2.3.2b: Προοπτική λήψη φωτογραφίας της πρώτης και δεύτερης κόλλησης. Δεξιά φαίνεται η πρώτη και αριστερά η δεύτερη κόλληση.



Εικόνα 2.3.3: Λήψη φωτογραφίας της νέας προσαρμογής αλουμινίου. Στην εικόνα 2.3.3(A) φαίνεται η προσαρμογή αλουμινίου σε κάτοψη της μπροστινής πλευράς. Στην 2.3.3(B) φαίνεται η προσαρμογή αλουμινίου σε κάτοψη της πίσω πλευράς. Στη 2.3.3(C) φαίνεται η προσαρμογή αλουμινίου σε πλάγια όψη, στην οποία απεικονίζεται το συνολικό μήκος της προσαρμογής. Όλες οι τιμές που φαίνονται στις εικόνες είναι μετρημένες σε χιλιοστά (mm). Αυτή η προσαρμογή σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε, ώστε η σχετική τοποθέτησή της με το σωλήνα quartz, να αφήνει επαρκή ενδιάμεσο ελεύθερο χώρο στον οποίο θα χυτεύσουμε την κόλλα αραλδίτη. Γι' αυτό το λόγο κατασκευάστηκαν αυτές οι λωρίδες εσωτερικά του λαιμού, όπως φαίνονται στην 2.3.3(A), ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη χύτευση της κόλλας.

## 2.4 Συστήματα κενού

Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι με την έννοια κενό υπονοείται οποιαδήποτε περιοχή εντός της οποίας η πίεση είναι μικρότερη της ατμοσφαιρικής. Η πίεση της ατμόσφαιρας είναι ίση με  $1.013 \cdot 10^5 P \cong 1bar$ . Για πιέσεις  $1mbar < P < 1bar$  χρησιμοποιείται ο όρος υποπίεση. Για πιέσεις  $10^{-3} mbar < P < 1mbar$  χρησιμοποιείται ο όρος χαμηλό ή προκαταρκτικό κενό. Για πιέσεις  $10^{-7} mbar < P < 10^{-3} mbar$  χρησιμοποιείται ο όρος υψηλό κενό (High Vacuum, HV). Για πιέσεις  $P < 10^{-7} mbar$  χρησιμοποιείται ο όρος υπερυψηλό κενό (Ultra High Vacuum, UHV). Η ελάχιστη πίεση που μπορεί να επιτευχθεί με τη σύγχρονη τεχνολογική υποδομή, με επιλεκτική χρήση υλικών για την κατασκευή του χώρου που θα αντληθεί, είναι της τάξης του  $10^{-11} mbar$ .

Καμία αντλία δεν μπορεί να καλύψει όλη την κλίμακα του κενού. Στις διάφορες περιοχές τιμών χρησιμοποιούνται διαφορετικού τύπου αντλίες για την επίτευξη της επιθυμητής πίεσης. Αντίστοιχα, χρησιμοποιούνται ανάλογα και μετρητικές συσκευές. Οι αρχές λειτουργίας των αντλιών και των μετρητών υπαγορεύονται από τη συγκέντρωση των μορίων αερίου στο χώρο που αντλείται. Συγκεκριμένα, για την επίτευξη χαμηλού κενού, ο τύπος αντλίας που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η περιστροφική μηχανική αντλία λαδιού. Οι αντλίες υψηλού κενού αδυνατούν να λειτουργήσουν αν στην έξοδό τους η πίεση δεν είναι της τάξης του  $10^{-2}$  Torr. Συνεπώς, για την επίτευξη υψηλού κενού είναι απαραίτητος ο συνδυασμός δύο αντλιών, οι οποίες συνδέονται σε σειρά. Η πρώτη είναι μια περιστροφική μηχανική αντλία, η οποία παράγει το βοηθητικό αυτό κενό, λειτουργώντας ενάντια στην ατμοσφαιρική πίεση. Η δεύτερη, που συνδέεται με τον αντλούμενο χώρο, είναι:

- είτε μια αντλία διαχύσεως (αντλία ρεύματος ατμού), η οποία με τη βοήθεια εξάτμισης και συμπύκνωσης κατάλληλου λαδιού δεσμεύει τα μόρια του αερίου και τα μεταφέρει, ώστε να απομακρύνονται από την μηχανική αντλία,
- είτε μια στροβιλομοριακή αντλία, που λειτουργεί ως συμπιεστής.

Οι αντλίες υψηλού κενού έχουν την μεγαλύτερη διάδοση τόσο στην υψηλή τεχνολογία, όσο και στην επιστημονική έρευνα, λειτουργούν αθόρυβα και έχουν υψηλή ταχύτητα άντλησης.

Για την επίτευξη υπερυψηλού κενού χρησιμοποιούνται ιοντικές αντλίες, οι οποίες προκαλούν τον ιονισμό των μορίων του αερίου στο χώρο που πρόκειται να αντληθεί και με άσκηση δύναμης Lorentz σε αυτά, τα οδηγούν σε προσρόφηση με κατάλληλα διαμορφωμένα μέρη των τοιχωμάτων του δοχείου, απομακρύνοντάς τα.

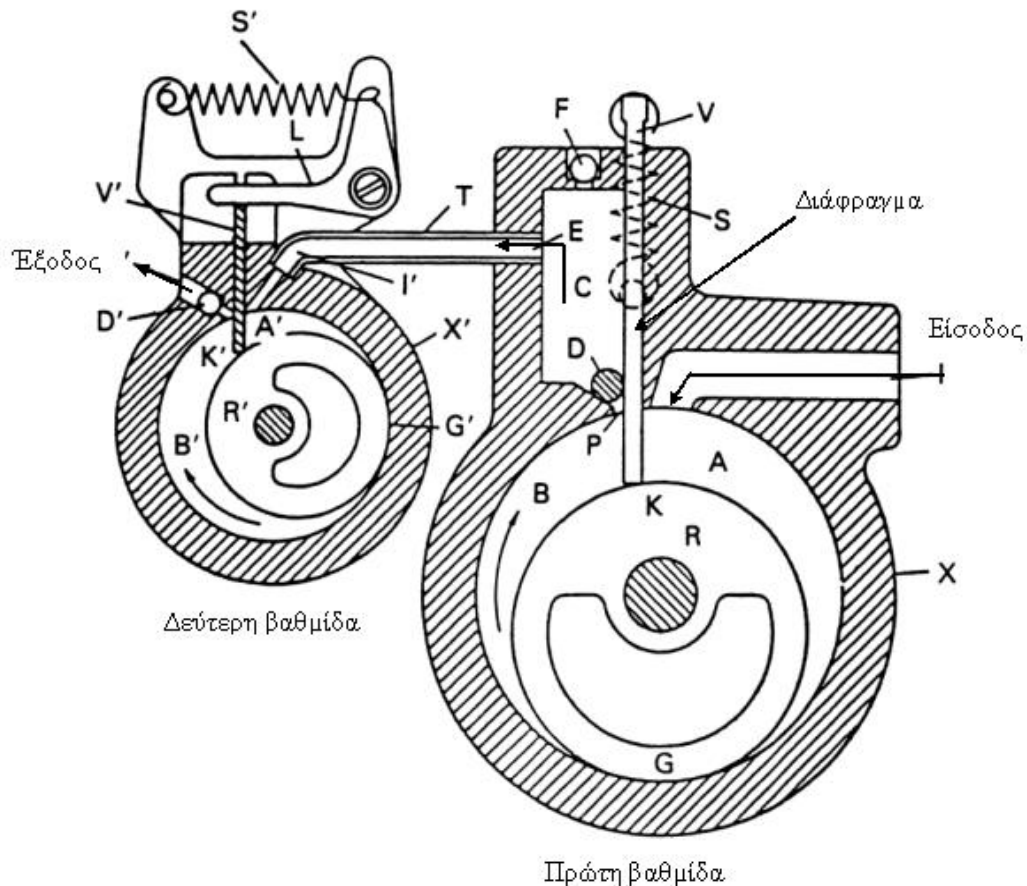
### 2.4.1 Αντλίες

#### 2.3.1.1 Χαμηλό κενό-Μηχανική αντλία λαδιού

Στην αντλία αυτού του τύπου (σχ. 2.4.1.1) ένας έκκεντρα περιστρεφόμενος κύλινδρος μαζί με ένα κινούμενο πλακίδιο (διάφραγμα στεγανοποίησης) δημιουργούν δύο θαλάμους στο εσωτερικό της αντλίας, το θάλαμο (A) και το θάλαμο (B).

Στο σχ. 2.4.1.1 φαίνεται ότι καθώς ο κύλινδρος περιστρέφεται, σε κάποιο στάδιο ο όγκος του δεξιού θαλάμου (A) αυξάνεται και έτσι επιτυγχάνεται η ρόφηση του αερίου σε αυτόν. Αντίθετα, ο όγκος του αριστερού θαλάμου (B) μειώνεται, με επακόλουθο τη συμπίεση του αερίου που είχε εγκλωβιστεί σε αυτόν κατά την προηγούμενη φάση του κύκλου. Μέσω της βαλβίδας εξόδου, το συμπιεσμένο αέριο θα εξαχθεί από τον αριστερό

θάλαμο όταν η πίεση του αερίου γίνει μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική. Το εσωτερικό της αντλίας είναι εμβαπτισμένο σε ειδικό λάδι το οποίο δρα σαν λιπαντικό μέσο και σαν στεγανοποιητής μεταξύ των περιστρεφόμενων και στατικών τμημάτων και εξαρτημάτων της αντλίας.

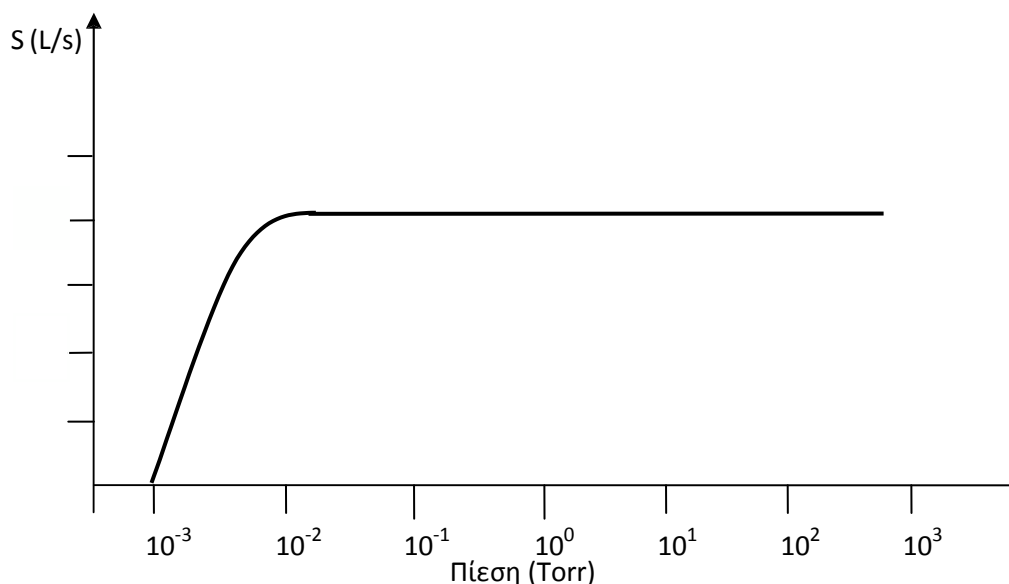


Σχήμα 2.4.1.1: Σχηματική εικόνα του τρόπου λειτουργίας της μηχανικής αντλίας.

Οι σπουδαιότερες παράμετροι της μηχανικής αντλίας κενού είναι η ταχύτητα άντλησης και η ελάχιστη πίεση που μπορεί αυτή να παραγάγει. Η τελευταία δίνεται υπό την ευνοϊκότερη για την αντλία συνθήκη, όταν δηλαδή απουσιάζουν οι διαρροές και πηγές αερίων που συνήθως υπάρχουν στους θαλάμους κενού. Η τιμή της ελάχιστης πίεσης είναι της τάξης  $\approx 10^{-2}$  mbar εξαρτάται όμως από πολλούς παράγοντες, αλλά οι σπουδαιότεροι από αυτούς είναι ο αριθμός των βαθμίδων που έχει η αντλία και η κατάσταση του λαδιού. Στις μηχανικές αντλίες, η πίεση ατμών του λαδιού είναι της τάξης  $10^{-4} - 10^{-5}$  Torr. Η μερική πίεση των αερίων που είναι διαλυμένα στο λάδι είναι μεταξύ  $2-5 \times 10^{-3}$  Torr, ενώ η ολική πίεση που δημιουργείται στην είσοδο της αντλίας είναι της τάξης  $2-5 \times 10^{-2}$  Torr. Όπως βλέπουμε, η μεγάλη τιμή της ελάχιστης πίεσης που παράγει η αντλία δεν μπορεί να αποδοθεί στα διαλυμένα στο λάδι αέρια ή στην πίεση των ατμών του λαδιού. Η σχετική έρευνα του φαινομένου έδειξε ότι η υψηλή πίεση δημιουργείται από προϊόντα διάσπασης του λαδιού, τα οποία παράγονται στα σημεία τριβής, όπου πρόσκαιρα αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες. Τα προϊόντα διάσπασης του λαδιού έχουν πίεση ατμών που είναι πολύ υψηλότερη από αυτήν του καθαρού λαδιού. Υψηλή πίεση ατμών έχουν διάφοροι διαλύτες όπως και το νερό. Έτσι, το λάδι της αντλίας πρέπει να είναι καθαρό και ελεύθερο από ουσίες και υγρά που έχουν υψηλή πίεση ατμών. Λάδι στο οποίο συγκεντρώθηκε μεγάλη ποσότητα νερού πρέπει να

αντικατασταθεί. Στις αντλίες δύο βαθμίδων η ελάχιστη πίεση είναι περίπου 10 φορές μικρότερη και είναι σχεδόν ίση με τη μερική πίεση του αέρα που είναι διαλυμένος στο λάδι.

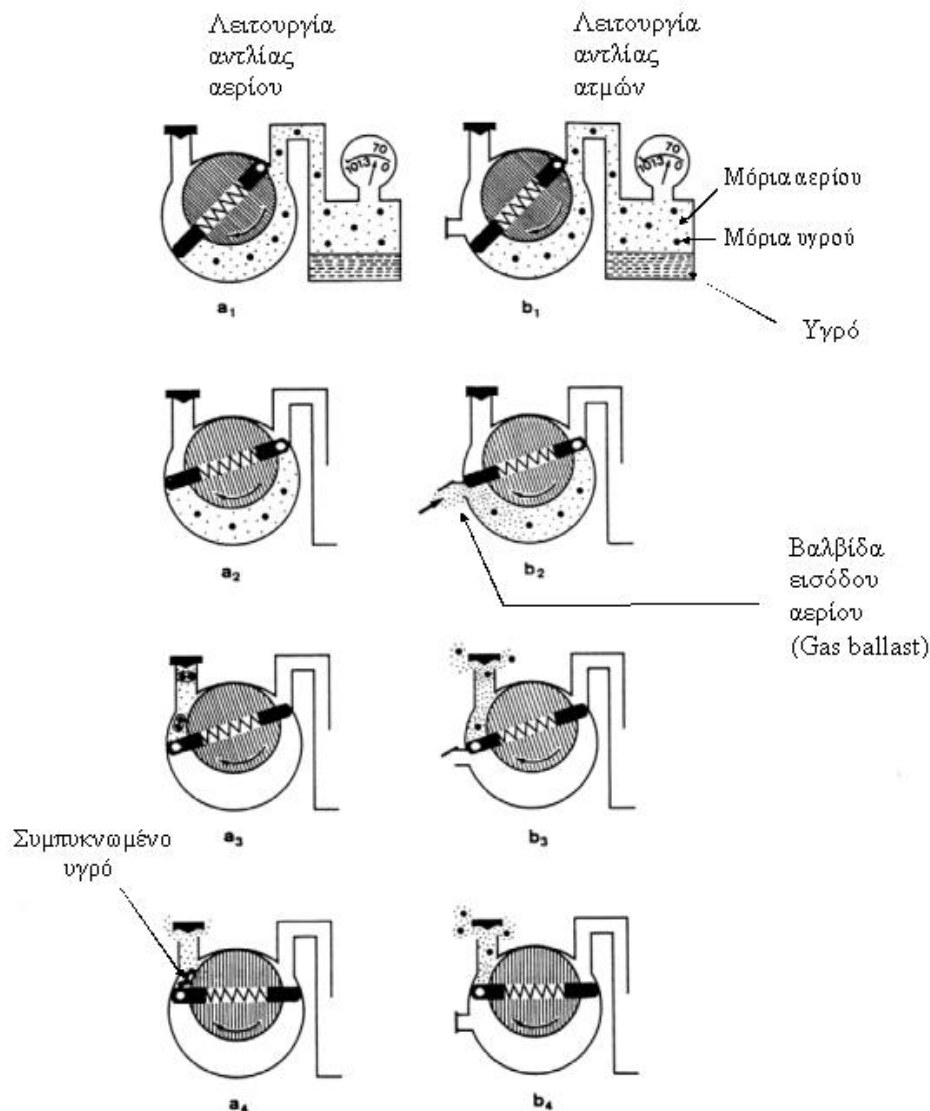
Στο σχ. 2.4.1.2 φαίνεται η ταχύτητα άντλησης συναρτήσει της πίεσης στην είσοδο της αντλίας δύο βαθμίδων. Όπως φαίνεται, σε χαμηλές πιέσεις η ταχύτητα άντλησης μειώνεται και μηδενίζεται όταν η τιμή της πίεσης γίνεται ίση με την ελάχιστη. Σύμφωνα με το σχ. 3 η ελάχιστη πίεση που μπορεί να επιτευχθεί με τη βοήθεια μιας μηχανικής αντλίας είναι  $\leq 10^{-2}$  bar.



*Σχήμα 2.4.1.2: Διάγραμμα ταχύτητας άντλησης συναρτήσει της πίεσης για μηχανική αντλία.*

Οι μηχανικές αντλίες κενού αδυνατούν να αντλήσουν τους ατμούς υγρών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συμπίεση των ατμών στον αριστερό θάλαμο της αντλίας (σχ. 2.4.1.1, θάλαμος Β) δεν μπορεί να υπερβεί μια ορισμένη τιμή. Η τιμή αυτή είναι ίση με την πίεση που έχει ο ατμός όταν αυτός βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό του σε  $T \cong 300K$  (π.χ. 50 mTorr για το νερό). Από ένα σημείο και μετά, η περαιτέρω μείωση του όγκου του αριστερού θαλάμου [(Β) στο σχ. 2.4.1.1] δε συνοδεύεται από την αντίστοιχη αύξηση της πίεσης, αλλά απλώς προκαλεί υγροποίηση μεγαλύτερων ποσοτήτων ατμού. Αυτό δεν επιτρέπει την αύξηση της πίεσης στον θάλαμο έως την ατμοσφαιρική για να είναι αποτελεσματική η εξαγωγή του περιεχομένου του στην ατμόσφαιρα (Σχ. 2.4.1.3α). Έτσι, σιγά-σιγά, στον αριστερό θάλαμο αρχίζει να συσσωρεύεται υγρό. Συχνά όμως οι αντλίες προορίζονται για άντληση ατμών, όπως π.χ. στους αποξηραντήρες.





Σχήμα 2.4.1.3: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας αντλίας αερίου και ατμών.

Η άντληση ατμών αρχικά γινόταν με μεγάλη δυσκολία, έως ότου προτάθηκε ως λύση η εισαγωγή μιας μικρής ποσότητας ατμοσφαιρικού αέρα στον αριστερό θάλαμο της αντλίας, στη φάση κατά την οποία ο όγκος της είναι μέγιστος (σχ.2.4.1.3b). Έτσι, το μίγμα ατμού- αερίου μπορεί να συμπιεστεί και να εξαχθεί από τον θάλαμο, αν και υπό τις συνθήκες αυτές η ελάχιστη πίεση που μπορεί να επιτευχθεί από την αντλία είναι κάπως υψηλότερη. Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι ο εισαγόμενος αέρας «ξεπλένει» το περιεχόμενο του αριστερού θαλάμου από τους ατμούς του υγρού.

Οι μηχανικές αντλίες κενού συνήθως προορίζονται για την ξηρή άντληση ατμοσφαιρικού αέρα. Οι αντλίες που αντλούν ατμούς αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία. Αλλά υπάρχει προτίμηση στις σύγχρονες υβριδικές αντλίες, οι οποίες μπορούν να αντλούν και τους ατμούς και τον αέρα. Στις αντλίες αυτές η εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα που αναφέρθηκε προηγουμένω γίνεται μέσω μιας ειδικής βαλβίδας (Gas ballast), η οποία ενεργοποιείται από τον χρήστη όταν ο αντλούμενος χώρος είναι πλούσιος σε υδρατμούς ή σε ατμούς κάποιου διαλύτη. Όμοια κατάσταση δημιουργείται όταν ο αντλούμενος χώρος περιέχει σταγόνες κάποιου υγρού. Τότε, στα πρώτα στάδια της άντλησης ουσιαστικά αντλούνται μόνο οι ατμοί του υγρού ώσπου η σταγόνες να εξαερωθούν πλήρως. Μετά από αυτό, η βαλβίδα Gas ballast μπορεί να κλείσει. Από το

σημείο αυτό η αντλία αντλεί μόνο αέρια και έτσι μπορεί να δημιουργήσει την ελάχιστη πίεση που δημιουργούν οι αντλίες αυτής της κατηγορίας.

Σε ένα σύστημα υψηλού κενού η πλέον συνήθης περίπτωση, συνίσταται στην ύπαρξη υδρατμών στην ατμόσφαιρα ή υγρασίας στα τοιχώματα του χώρου που πρόκειται να κενωθεί. Για να είναι δυνατή η επίτευξη της ελάχιστης δυνατής πίεσης σε ρεαλιστικό χρόνο συστήνεται στο χρήστη να εξαερώνει το σύστημα όταν αυτό βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου.

#### 2.4.1.2. Αντλία διάχυσης

Η αντλία αποτελείται από το σώμα της αντλίας με ψυχόμενο τοίχωμα και ένα σύστημα ακροφυσίων, τριών ή τεσσάρων επιπέδων. Το λάδι που λειτουργεί ως το υγρό της αντλίας βρίσκεται σε δεξαμενή μικρών διαστάσεων και εξατμίζεται από εκεί με ηλεκτρική θέρμανση. Ο ατμός του λαδιού ρέει μέσα από τους διαύλους κατευθυνόμενης ροής με υπερηχητική ταχύτητα και εκτονώνεται τμηματικά από πολυεπίπεδα ακροφύσια, που έχουν το σχήμα δακτυλίου. Στη συνέχεια, η ροή που σχηματίζεται διευρύνεται ομοιόμορφα ακτινικά (μορφή 'ομπρέλας') και φθάνει στο εσωτερικό τοίχωμα το οποίο είναι ψυχόμενο, όπου πραγματοποιείται η συμπύκνωσή του. Το υγρό συμπύκνωμα ρέει προς τα κάτω ως μια λεπτή μεμβράνη κατά μήκος του τοιχώματος και τελικά επιστρέφει στη δεξαμενή. Λόγω αυτής της διασποράς της ροής, η πυκνότητα των ατμών είναι σχετικά χαμηλή. Η διάχυση του αέρα ή των αντλούμενων αερίων ή ατμών εντός της ροής είναι τόσο γρήγορη, ώστε παρά την υψηλή ταχύτητά του, η ροή καθίσταται σχεδόν πλήρως κορεσμένη με το αντλούμενο μέσο. Ως εκ τούτου, σε μία ευρεία περιοχή πίεσης, οι αντλίες διάχυσης έχουν υψηλή ταχύτητα άντλησης, η οποία διατηρείται σταθερή σε όλο το χώρο εργασίας της αντλίας διάχυσης. Σε υψηλότερες πιέσεις εισόδου, η πορεία της ροής μεταβάλλεται. Ως αποτέλεσμα, η ταχύτητα άντλησης μειώνεται, μέχρι, περίπου τα  $10^{-1}$  mbar, όπου γίνεται πολύ μικρή.

Η εφικτή τελική πίεση εξαρτάται από την κατασκευή της αντλίας, την πίεση ατμών του ρευστού της αντλίας που χρησιμοποιείται, τη μέγιστη δυνατή συμπύκνωση του ρευστού της αντλίας, και την καθαρότητα του δοχείου. Επιπλέον, η επιστροφή του υγρού της αντλίας μέσα στο χώρο άντλησης θα πρέπει να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο με κατάλληλα διαφράγματα ή ψυχρές παγίδες.

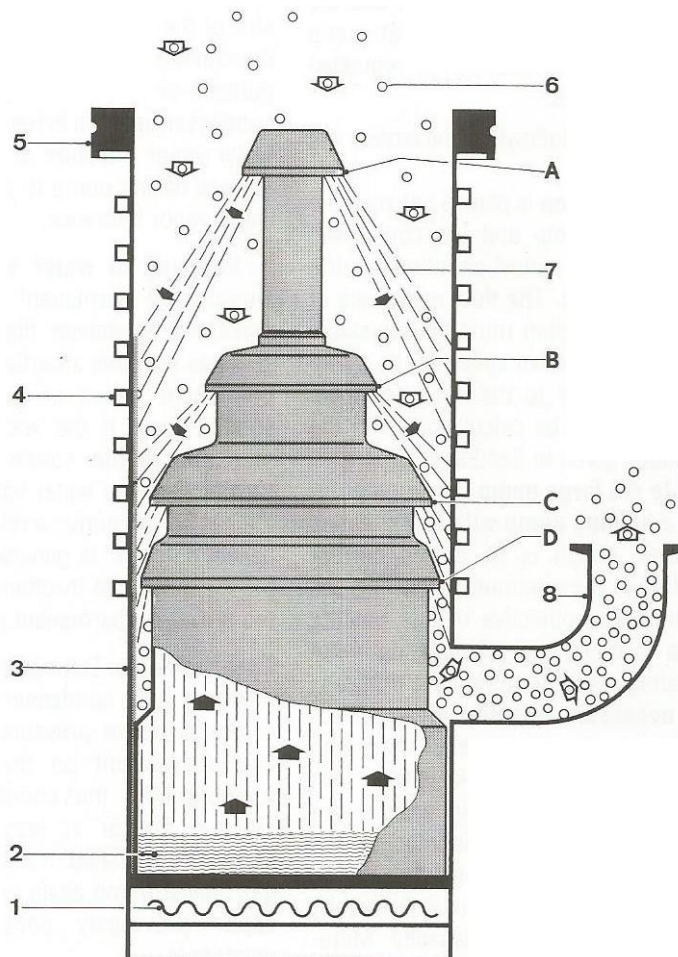
#### Εξαέρωση της αντλίας λαδιού

Σε αντλίες διάχυσης λαδιού είναι απαραίτητο για το ρευστό της αντλίας να εξαερώνεται πριν επιστρέψει στη δεξαμενή. Σχετικά με τη θέρμανση του λαδιού της αντλίας, προϊόντα καύσης μπορεί να βρεθούν στην αντλία. Η αντλία μπορεί να μολυνθεί από το χώρο άντλησης ή ακόμη και να ήταν μολυσμένη αρχικά. Αυτά τα συστατικά του υγρού της αντλίας μπορεί να μεταβάλλουν σημαντικά την απόλυτη πίεση που επιτυγχάνεται από μια αντλία διάχυσης, αν δεν τηρούμε τους κανόνες λειτουργίας της. Ως εκ τούτου, το ρευστό της αντλίας πρέπει να απελευθερωθεί από όποιες στερεές ή αέριες επιμολύνσεις. Αυτή είναι η λειτουργία του τμήματος εξαέρωσης της αντλίας, μέσω της οποίας το λάδι περνάει λίγο πριν την εκ νέου είσοδό του στη δεξαμενή. Στην περιοχή εξαέρωσης, οι πιο ασταθείς ακαθαρσίες ξεφεύγουν. Η εξαέρωση πραγματοποιείται με την προσεκτικά ελεγχόμενη κατανομή της θερμοκρασίας στην αντλία. Το συμπυκνωμένο υγρό της αντλίας, το οποίο ρέει στα κρύα τοιχώματα προς τα κάτω σαν ένα λεπτό φιλμ, διατηρείται σε μία θερμοκρασία περίπου  $130^{\circ}\text{C}$  κάτω από το χαμηλότερο στάδιο της διάχυσης, για να

επιτρέψει στα πτητικά συστατικά να εξατμιστούν και να απομακρυνθούν μέσω της αντλίας υποστηρίξεως. Ως εκ τούτου, το επαναεξατμιζόμενο λάδι της αντλίας αποτελείται μόνο από τα λιγότερα πτητικά συστατικά του. Μετά από μακροχρόνια χρήση μοιραία το λάδι θα κορεστεί και πλέον η διαχύσεως δεν θα μπορεί να αντλήσει αποτελεσματικά. Απλή αλλαγή του λαδιού την επαναφέρει στις αρχικές της επιδόσεις.

### Ταχύτητα άντλησης

Το μέγεθος της συγκεκριμένης αντλητικής ταχύτητας  $S$  μιας αντλίας διάχυσης - δηλαδή, η ταχύτητα άντλησης ανά μονάδα εμβαδού της πραγματικής επιφάνειας εισόδου - εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένων της θέσης και των διαστάσεων του χώρου άντλησης, της ταχύτητας των ατμών του υγρού της αντλίας, και τη μέση μοριακή ταχύτητα  $c$  του αερίου που αντλείται. Με τη βοήθεια της κινητικής θεωρίας των αερίων, η μέγιστη εφικτή ταχύτητα άντλησης σε θερμοκρασία δωματίου για την άντληση αέρα υπολογίζεται σε  $s_{\max} = 11.6l \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ . Αυτή είναι η ειδική (μοριακή) αγωγιμότητα ροής στην περιοχή εισόδου της αντλίας, που προσομοιάζει με μια οπή στην επιφάνεια της ίδιας περιοχής. Πολύ γενικά, οι αντλίες διάχυσης έχουν υψηλότερη ταχύτητα άντλησης για ελαφρύτερα αέρια συγκριτικά με βαρύτερα αέρια.



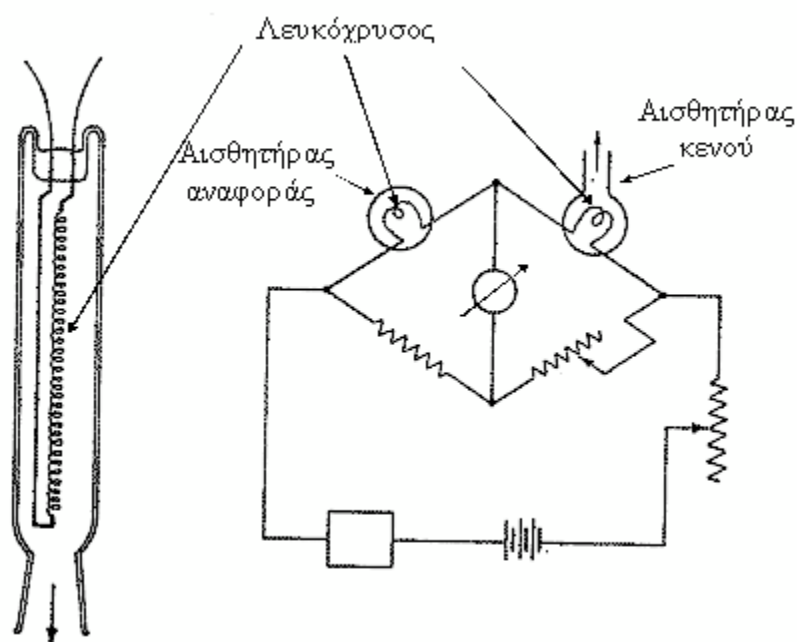
Σχήμα 2.4.1.4: Σχηματική παράσταση εσωτερικού αντλίας διάχυσης σε κάθετη τομή. Αποτελείται από τα εξής:

1. Αντίσταση θέρμανσης
2. Δεξαμενή μικρών διαστάσεων
3. Σώμα αντλίας
4. Ψυχόμενες σπείρες
5. Υψηλού κενού φλάντζα
6. Μόρια αερίου
7. Ροή ατμού
8. Σύνδεση υποστήριξης κενού A, B, C, D. Ακροφύσια

## 2.4.2 Μετρητές κενού

### 2.4.2.1. Μετρητής τύπου Pirani

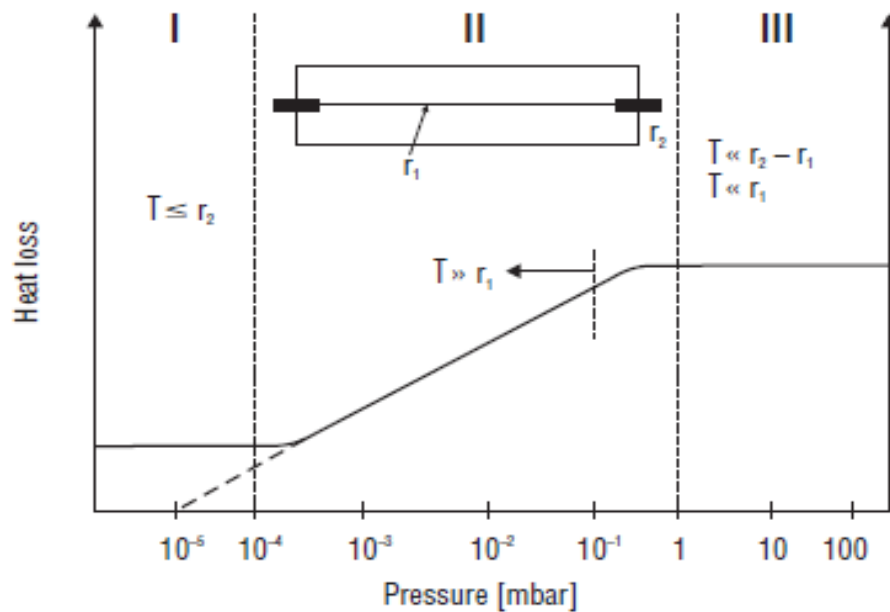
Όταν το 1906 προέκυψε η ανάγκη μέτρησης της πίεσης στις λυχνίες πυρακτώσεως, ο Pirani πρώτος χρησιμοποίησε για το σκοπό αυτό τη συνεισφορά της θερμικής αγωγιμότητας των αερίων στις θερμικές απώλειες ενός θερμού σύρματος. Η αρχή λειτουργίας των μετρητών αυτής της κατηγορίας στηρίζεται στην εξάρτηση των θερμικών απωλειών ενός λεπτού θερμού νήματος από την πίεση του αερίου που το περιβάλλει. Το νήμα αυτό έχει διάμετρο 10 – 20 μm, μήκος 5 – 10 cm και τεντώνεται στον άξονα ενός σωλήνα, η διάμετρος του οποίου είναι 3– 5 cm (σχ. 2.4.2.1.1).



Σχήμα 2.4.2.1.1: Μετρητής τύπου Pirani

Τρεις είναι οι μηχανισμοί θερμικών απωλειών του νήματος: α) η θερμική αγωγιμότητα προς τα ψυχρά άκρα των στηριγμάτων, β) η ακτινοβολία και γ) η θερμική αγωγιμότητα του αερίου που περιβάλλει το νήμα. Μόνο ο τελευταίος μηχανισμός προκαλεί μεταβολή της θερμοκρασίας του νήματος συναρτήσει της πίεσης γι' αυτό γίνεται προσπάθεια με τροποποίηση της κατασκευής του μετρητή να μειωθεί η επίδραση των δυο άλλων μηχανισμών όσο αυτό είναι εφικτό. Ο πρώτος μέσω της μείωσης του λόγου της διαμέτρου προς το μήκος του νήματος και ο δεύτερος μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας του νήματος. Έτσι, στα μανόμετρα το νήμα γίνεται όσο το δυνατό λεπτότερο, ενώ η θερμοκρασία του νήματος δεν ξεπερνά τους 300 °C.

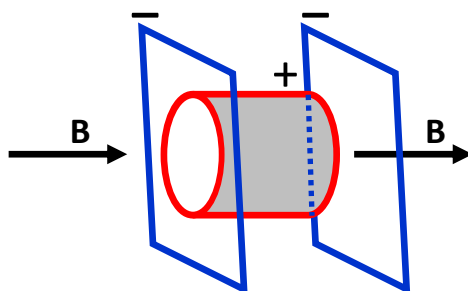
Οι θερμικές απώλειες μειώνονται στο ελάχιστο όταν η πίεση είναι  $\leq 10^{-4}$  mbar (σχ. 2.4.2.1.2). Καθώς η πίεση αυξάνεται, η θερμοκρασία του νήματος μειώνεται. Έτσι, σε έναν βαθμονομημένο μετρητή η πίεση μετράται μέσω των μεταβολών της θερμοκρασίας του νήματος. Η μεταβολή της θερμοκρασίας του νήματος συνήθως μετρείται μέσω της μέτρησης της μεταβολής της αντίστασής του. Αυτό γίνεται συνήθως με τη βοήθεια μιας γέφυρας Wheatstone και τότε το όργανο αυτό ονομάζεται μανόμετρο Pirani.



Σχήμα 2.4.2.2.2: Η εξάρτηση απωλειών θερμότητας από νήμα (ακτίνας  $r_1$ ) σε σταθερή θερμοκρασία σε χώρο (ακτίνας  $r_2$ ) συναρτήσει της πίεσης. Το διάγραμμα χωρίζεται σε τρεις περιοχές. Η περιοχή I περιγράφει απώλειες λόγω ακτινοβολίας και αγωγιμότητας στις μεταλλικές άκρες, η περιοχή II λόγω αερίων και η περιοχή III λόγω ακτινοβολίας [2.2].

#### 2.4.2.2. Μετρητής τύπου Penning

Η κυψελίδα Penning που είναι το βασικό εξάρτημα σε τέτοιου τύπου μετρητές αποτελείται από δύο μεταλλικά πλαίσια και έναν κύλινδρο που βρίσκεται ανάμεσά τους (σχ. 2.4.2.2.1). Οι διαστάσεις της κυψελίδας είναι περίπου 3 cm και η διάμετρος του κυλίνδρου είναι περίπου ίση με το ύψος του. Τα πλαίσια συνδέονται με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής υψηλής τάσης και έτσι συγκροτούν τη λεγόμενη κάθοδο της συσκευής. Ο κύλινδρος συνδέεται με τον θετικό πόλο της πηγής, και, όπως έχει καθιερωθεί, το ηλεκτρόδιο αυτό ονομάζεται άνοδος της συσκευής. Ο κύλινδρος απέχει από τα πλαίσια περίπου 3 mm.



Σχήμα 2.4.2.2.1: Σχηματική απεικόνιση των δυο μεταλλικών πλαισίων και του κυλίνδρου, που αποτελούν τα ηλεκτρόδια της κυψελίδας Penning.

Η διάταξη αυτή τοποθετείται εντός σταθερού μαγνητικού πεδίου που το δημιουργεί ένας μόνιμος μαγνήτης. Η έντασή του είναι της τάξης του 0,2–0,3T και η κατεύθυνσή του συμπίπτει με τον άξονα συμμετρίας του κυλίνδρου. Αν στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας εφαρμοστεί τάση 5–6kV, εντός του κυλίνδρου θα αρχίσει σχεδόν αμέσως η ηλεκτρική εκκένωση, ακόμα και όταν η πίεση είναι της τάξεως των  $10^{-12}$  Torr. Η εκκένωση διατηρείται και σε τόσο χαμηλές πιέσεις λόγω της μεγάλης διαδρομής που κάνουν τα ηλεκτρόνια του πλάσματος πριν καταλήξουν στην άνοδο. Η τροχιά τους θυμίζει σπείρα με πολύ μικρό

βήμα. Έτσι αυξάνεται η πιθανότητα ιονισμού των μορίων ακόμα και όταν η συγκέντρωσή τους είναι πολύ μικρή. Σε χαμηλές πιέσεις, η διαδρομή των ηλεκτρονίων φτάνει τις εκατοντάδες ή ακόμα και χιλιάδες μέτρα, παρά το ότι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι μόνο μερικά εκατοστά. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος, λόγω της μεγάλης τους μάζας, επηρεάζονται λιγότερο από το μαγνητικό πεδίο. Συνεπώς, η διαδρομή τους προς την κάθοδο είναι σχεδόν ευθύγραμμη και ο χρόνος παραμονής τους στο πλάσμα πολύ πιο μικρός. Έτσι ο ρόλος των ιόντων στη διατήρηση της ηλεκτρικής εκκένωσης είναι περιορισμένος. Ο μεγάλος χρόνος παραμονής των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό της κυψελίδας εξηγεί και το αρνητικό πρόσημο του φορτίου που έχει το πλάσμα. Το βασικό πλεονέκτημα που εκμεταλλευόμαστε στο εργαστήριο IR είναι το γεγονός ότι η κυψελίδα Penning ταυτόχρονα είναι και μετρητής κενού, αφού το ιοντικό ρεύμα της αντλίας είναι ανάλογο της πίεσης [2.3].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούμε το μοντέλο Edwards Penning 8 και Edwards Penning CP25-K ψυχρής καθόδου μετρητή κενού. Η συσκευή καλύπτει το εύρος πιέσεων  $10^{-2}$ - $10^{-8}$  Torr, διαιρούμενο σε τρεις κλίμακες.



*Σχήμα 2.4.2.2.2: Απεικονίζεται η συσκευή μέτρησης υψηλού κενού, που χρησιμοποιήθηκε στη λήψη μετρήσεων στην παρούσα εργασία. Το συγκεκριμένο μοντέλο είναι το Edwards Penning 8 και το Edwards Penning CP25-K ψυχρής καθόδου. Οι τεχνικές προδιαγραφές του είναι οι εξής: 240V, 50Hz, 15W.*

### 2.4.3 Έλεγχος αντλητικού συστήματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές μετρήσεις, ώστε να ελεγχθεί η ποιότητα του κενού που μπορεί να επιτευχθεί, καθώς και η επαναληψιμότητα αυτού. Το σύστημα παρουσιάζεται αναλυτικά στην ενότητα 2.3.

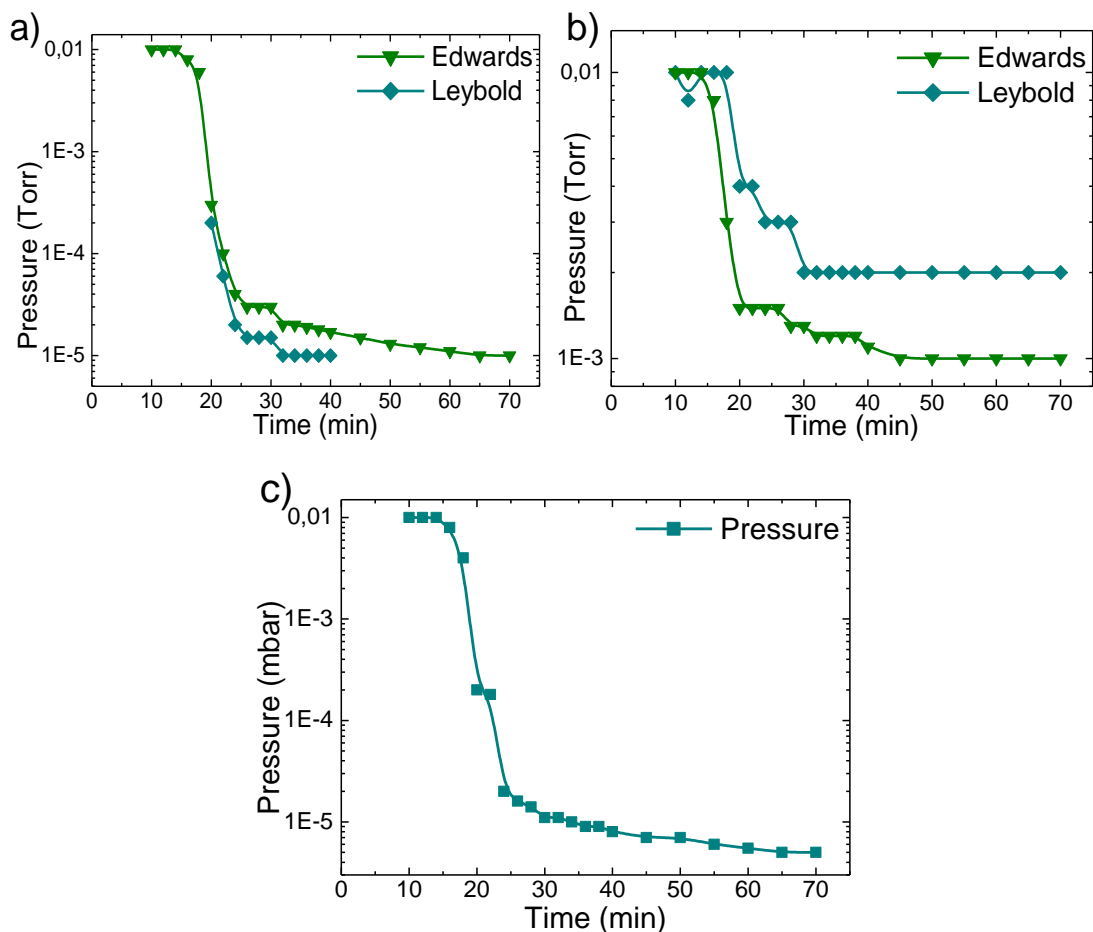
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στις μετρήσεις που παρουσιάζονται είναι η εξής:

1. Ελέγχουμε ότι όλες οι συνδέσεις του αντλητικού συστήματος είναι σφραγισμένες, κλείνουμε τη βαλβίδα εξαέρωσης και θέτουμε σε λειτουργία το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης της αντλίας διαχύσεως. Ελέγχουμε ότι η ροή του νερού στην ψύξη είναι επαρκής, ούτως ώστε να λειτουργεί αποτελεσματικά και χωρίς κίνδυνο η αντλία.
2. Αφού σιγουρευτούμε ότι ο διακόπτης λειτουργίας της αντλίας διαχύσεως είναι κλειστός, ανοίγουμε την τροφοδοσία της μηχανικής αντλίας. Η ένδειξη στο μανόμετρο πρέπει να είναι γύρω στο  $10^{-2}$  mbar. Όταν η τιμή της πίεσης γίνει μικρότερη των  $10^{-2}$  mbar, δηλαδή η μηχανική αντλία βρίσκεται σε λειτουργία για χρονικό διάστημα 10min, ανοίγουμε το διακόπτη της διαχύσεως.
3. Καταγράφουμε τις τιμές της πίεσης ανά 2min για 30min και στη συνέχεια ανά 5min για άλλα 30min. Οι μετρήσεις ολοκληρώνονται, εφόσον η πίεση στο σύστημα είναι αυτή που επιθυμούμε.
4. Μετά τη λήψη των μετρήσεων, κλείνουμε το διακόπτη της αντλίας διαχύσεως, αφήνοντας σε λειτουργία το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης. Ελέγχουμε δια επαφής τη θερμοκρασία στη δεξαμενή λαδιών της διαχύσεως μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν βεβαιωθούμε ότι αυτό έχει πραγματοποιηθεί, κλείνουμε την τροφοδοσία της μηχανικής αντλίας. Εξαερώνουμε αργά το αντλητικό σύστημα και τέλος κλείνουμε το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται σε κάθε σειρά μετρήσεων.

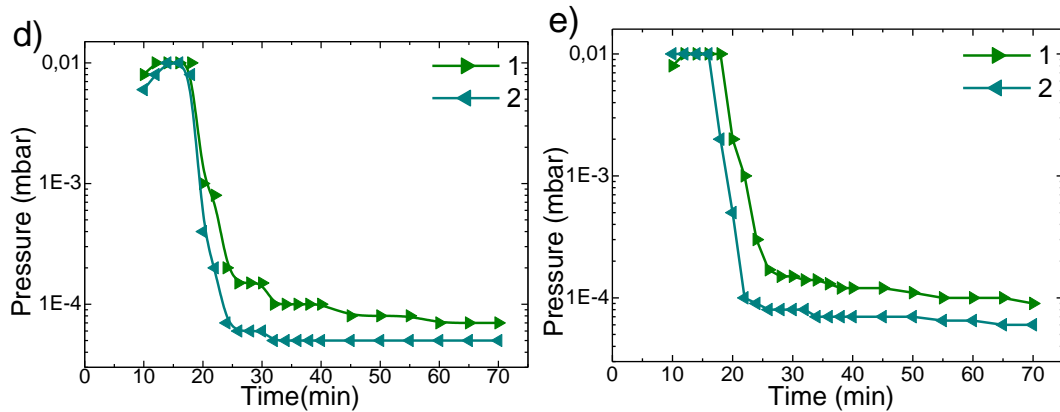
Στις διαφορετικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά όργανα μέτρησης υψηλού κενού, το Leybold και το Edwards, τα τεχνικά χαρακτηριστικά των οποίων αναφέρθηκαν προηγούμενα. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δύο λάστιχα κενού. Για κάθε δοκιμή περιγράφεται η διάταξη στον Πίνακα 2.4.3. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν, τα οποία έχουν αύξοντα αριθμό, που αντιστοιχεί στην ανάλογη δοκιμή, όπως αναγράφεται στον Πίνακα 2.4.3. Στα διαγράμματα d και e, η αρίθμηση 1 και 2 παραπέμπει στην πρώτη και δεύτερη επανάληψη που πραγματοποιήθηκε. Οι δοκιμαστικές αυτές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την πυροσυσσωμάτωση των δειγμάτων υπό συνθήκες κενού. Επίσης, έπρεπε να αποδειχθεί και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, καθώς οι σειρές δειγμάτων παρασκευάζονται υπό τις ίδιες συνθήκες κενού.

Αύξων Αριθμός	Ημερομηνία	Όργανο μέτρησης πίεσης	Χώρος άντλησης
a	10/4/2017	κεφαλή Edwards, κεφαλή Leybold	αντλία
b	10/4/2017	κεφαλή Edwards, κεφαλή Leybold	πρώτο λάστιχο κενού, αντλία
c	10/4/2017	κεφαλή Edwards	Σωλήνα quartz, αντλία
d	11/4/2017	κεφαλή Edwards	σωλήνα quartz, δεύτερο λάστιχο κενού, αντλία
e	20/4/2017	κεφαλή Edwards	σωλήνα quartz, δεύτερο λάστιχο κενού, αντλία

Πίνακας 2.4.3: Διαφορετικές δοκιμές για τον έλεγχο του αντλητικού συστήματος.



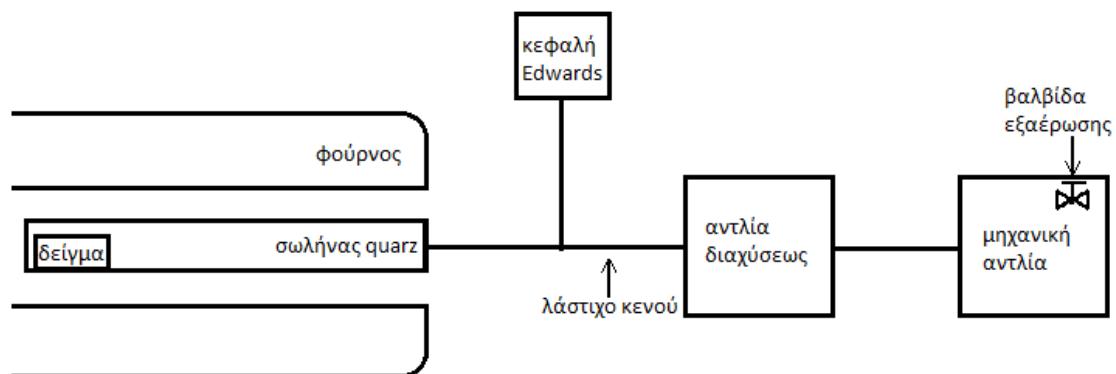




Διαγράμματα 2.4.3: Το σύστημα απαρτίζεται από διαφορετικά όργανα κάθε φορά. Συγκεκριμένα: α) Δύο κεφαλές υψηλού κενού, β) Κεφαλή υψηλού κενού Edwards και σωλήνα quartz, γ) Δύο κεφαλές υψηλού κενού και λάστιχο κενού, δ) Κεφαλή υψηλού κενού Edwards, σωλήνα quartz και λάστιχο κενού, ε) Κεφαλή υψηλού κενού Edwards, σωλήνα quartz και λάστιχο κενού.

Στο Διάγραμμα α και β παρατηρούμε ότι οι τιμές της πίεσης είναι οι χαμηλότερες που επιτύχαμε σε αυτές τις δοκιμές. Αυτό οφείλεται στο ότι αντιπροσωπεύουν το κενό που επιτυγχάνει η αντλία, χωρίς τα υπόλοιπα εξαρτήματα, που προσθέσαμε στις επόμενες δοκιμές. Στο Διάγραμμα γ, οι τιμές της πίεσης αποδεικνύουν ότι το κενό που επιτεύχθηκε δεν ήταν τόσο καλό. Αυτό οφείλεται σε κάποια σύνδεση του αντλητικού συστήματος, η οποία δεν ήταν επαρκώς σφραγισμένη. Στα Διαγράμματα δ και ε παρουσιάζονται δύο σειρές επαναλήψεων, που πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα να είναι πλήρες. Γίνεται ξεκάθαρο, λοιπόν, το κενό που μπορεί να επιτευχθεί, όταν η διάταξη είναι πλήρης. Συνεπώς, αποτελούν και τον οδηγό, ώστε να καθοριστεί η τιμή της πίεσης στην οποία θα πραγματοποιήσουμε τη θέρμανση των δειγμάτων.

Η πλήρης διάταξη φαίνεται στο σχέδιο 2.4.3 και στην εικόνα 2.3.



Σχέδιο 2.4.3: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης.

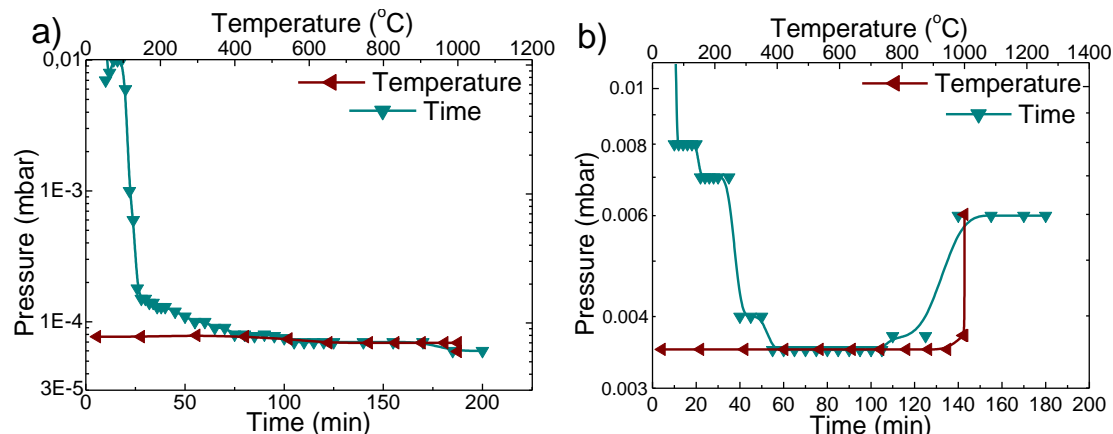
#### 2.4.4 Έλεγχος αντλητικού συστήματος σε θερμοκρασία $T=1000^{\circ}\text{C}$ .

Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται, ώστε να ελεγχθεί το σύστημα σε πλήρη λειτουργία. Αυτό κρίνεται απαραίτητο, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες, η διάταξη ενδέχεται να παρουσιάσει φαινόμενα διαρροής, λόγω διαστολών που πραγματοποιούνται. Ένας άλλος λόγος για τον οποίο ο έλεγχος είναι απαραίτητος, είναι η απαέρωση του θαλάμου, η οποία συμβαίνει, κατά τη διάρκεια της θέρμανσής της.

Με το σύστημα όπως παρουσιάζεται στο σχέδιο 2.4.3, πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές θερμάνσεις για δύο διαφορετικές τιμές της πίεσης, ώστε να εξακριβωθεί η ποιότητα του κενού και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων με τη λειτουργία του φούρνου. Συγκεκριμένα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. Ελέγχουμε ότι όλες οι συνδέσεις του αντλητικού συστήματος είναι σφραγισμένες, κλείνουμε τη βαλβίδα εξαέρωσης και θέτουμε σε λειτουργία το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης της αντλίας διαχύσεως. Ελέγχουμε ότι η ροή του νερού στην ψύξη είναι επαρκής, ούτως ώστε να λειτουργεί αποτελεσματικά και χωρίς κίνδυνο η αντλία.
2. Αφού σιγουρευτούμε ότι ο διακόπτης λειτουργίας της αντλίας διαχύσεως είναι κλειστός, ανοίγουμε την τροφοδοσία της μηχανικής αντλίας. Η ένδειξη στο μανόμετρο πρέπει να είναι γύρω στο  $10^{-2}$  mbar. Για τις μετρήσεις με τιμή πίεσης της τάξεως του  $10^{-5}$  mbar συνεχίζουμε ως εξής: Όταν η τιμή της πίεσης γίνει μικρότερη των  $10^{-2}$  mbar, δηλαδή η μηχανική αντλία βρίσκεται σε λειτουργία για χρονικό διάστημα 10min, ανοίγουμε το διακόπτη της διαχύσεως. Για μετρήσεις με τιμές πίεσης της τάξεως του  $10^{-3}$  mbar, συνεχίζουμε στο επόμενο βήμα, χωρίς να ενεργοποιήσουμε την αντλία διαχύσεως.
3. Καταγράφουμε τις τιμές της πίεσης ανά 2min για 30min και στη συνέχεια ανά 5min για άλλα 30min. Για μετρήσεις με τιμές πίεσης της τάξεως του  $10^{-3}$  mbar, συνεχίζουμε στο επόμενο βήμα. Για τις μετρήσεις με τιμή πίεσης της τάξεως του  $10^{-5}$  mbar, ελέγχουμε αν η τιμή της πίεσης έχει γίνει μικρότερη του  $10^{-4}$  mbar, τότε προχωράμε στο επόμενο βήμα. Σε κάθε άλλη περίπτωση, περιμένουμε επαρκές χρονικό διάστημα, ώστε η πίεση να γίνει μικρότερη του  $10^{-4}$  mbar.
4. Ενεργοποιούμε το φούρνο και θέτουμε τη θερμοκρασία στους  $1000^{\circ}\text{C}$ .
5. Καταγράφουμε τη χρονική εξέλιξη της πίεσης και της θερμοκρασίας ανά 5min για διάστημα 2h.
6. Στη συνέχεια, θέτουμε τη θερμοκρασία του φούρνου στους  $0^{\circ}\text{C}$ . Το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $\approx 30^{\circ}\text{C}$ ) με φυσικό τρόπο.
7. Όταν η θερμοκρασία του φούρνου προσεγγίζει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, κλείνουμε το διακόπτη της αντλίας διαχύσεως, αν αυτή χρησιμοποιείται στις μετρήσεις μας, αφήνοντας σε λειτουργία το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης. Ελέγχουμε δια επαφής τη θερμοκρασία στη δεξαμενή λαδιών της διαχύσεως μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν βεβαιωθούμε ότι αυτό έχει πραγματοποιηθεί, απενεργοποιούμε το φούρνο και κλείνουμε την τροφοδοσία της μηχανικής αντλίας. Εξαερώνουμε αργά το αντλητικό σύστημα και τέλος κλείνουμε το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται σε κάθε σειρά μετρήσεων.

Στο διάγραμμα 2.4.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται ενδεικτικά δύο επαναλήψεις του ελέγχου για  $T=1000^{\circ}\text{C}$ . Τα διαγράμματα παρατίθενται με τη χρονική σειρά που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Στο πρώτο πείραμα τίθενται σε λειτουργία η μηχανική αντλία για 10min και η αντλία διαχύσεως για 70min, ενώ στο δεύτερο η μηχανική αντλία για 60min.



Διαγράμματα 2.4.4: Μέτρηση χρονικής εξέλιξης πίεσης, θερμοκρασίας για δύο διαφορετικές τιμές πίεσης, α) λειτουργία μηχανικής αντλίας για 10min, λειτουργία αντλίας διαχύσεως για 70min, πριν την ενεργοποίηση του φούρνου, β) λειτουργία μηχανικής αντλίας για 60min.

Στα διαγράμματα παρουσιάζονται οι μετρήσεις χρόνου και θερμοκρασίας συναρτήσει της πίεσης. Στο διάγραμμα 2.4.4a, η αντλία διαχύσεως δημιουργεί πίεση της τάξεως των  $10^{-5}$  mbar. Στα διαγράμματα 2.4.4b, η λειτουργία της μηχανικής αντλίας δίνει τιμές πίεσης της τάξεως του  $10^{-3}$  mbar.

Ο φούρνος θερμαίνεται σταδιακά, όπως φαίνεται στα διαγράμματα, με ίδιο ρυθμό σε κάθε επανάληψη. Η πίεση στη διάταξη δεν μεταβάλλεται κατά την θέρμανση του φούρνου μέχρι τους  $1000^{\circ}\text{C}$ , αλλά παρουσιάζει απότομη αύξηση, όταν το σύστημα φτάσει στους  $1000^{\circ}\text{C}$ , πράγμα που παρατηρείται σε κάθε επανάληψη. Η καλύτερη αποτύπωση αυτού είναι στο διάγραμμα 2.3.4b, στο οποίο η πίεση αυξάνεται σημαντικά στους  $1000^{\circ}\text{C}$ .

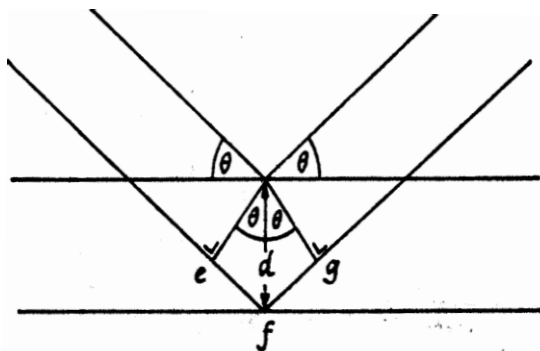
## 2.5 Περίθλαση ακτίνων Χ

### 2.5.1 Αρχή λειτουργίας

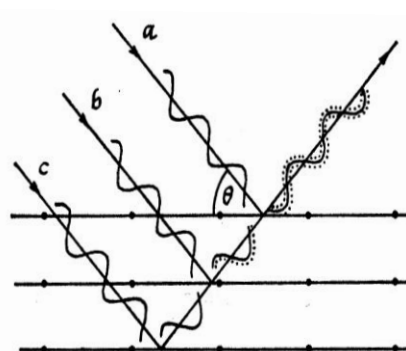
Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ είναι μέθοδος ανάλυσης δομής, ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης, καθώς και προσδιορισμού μεγέθους μορίων. Επίσης, μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση των πρώτων υλών. Αυτές οι εφαρμογές οφείλονται στο ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες Χ συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα. Μια παράλληλη δέσμη ακτίνων Χ, που περιέχει συνεχές φάσμα ακτίνων Χ, προσπίπτει πάνω στο υλικό. Στις διευθύνσεις όπου η συμβολή είναι ενισχυτική, η περιθλώμενη ακτινοβολία είναι έντονη και αυτό οφείλεται στο ότι οι ακτίνες Χ, που ανακλάστηκαν από τα ατομικά επίπεδα, συμβάλλουν ενισχυτικά.

Σύμφωνα με το Νόμο του Bragg  $n \cdot \lambda = d \cdot 2 \sin \theta$ , όπου  $n$  ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων Χ,  $d$  η απόσταση των επιπέδων των ατόμων,  $\theta$  η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης. Οι παράμετροι λοιπόν είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας  $\lambda$  και η γωνία  $\theta$ . Στη μέθοδο κόνεως που εφαρμόζουμε κρατάμε σταθερό το  $\lambda$  και μεταβάλλουμε τη γωνία  $\theta$ .



*Σχήμα 2.5.1: Ανάκλαση ακτίνων Χ, ανάκλαση ακτίνων Χ, υπό γωνία  $\theta$ .*



*Σχήμα 2.5.2: Ανάκλαση ακτίνων Χ, ανάκλαση ακτίνων Χ από παράλληλα επίπεδα.*

### Διάταξη λήψης περιθλασιγραμμάτων και Μέθοδος σκόνης

Η διάταξη που έγιναν οι μετρήσεις είναι η D5000 X-ray Diffractometer, Siemens. Τεχνικά χαρακτηριστικά: άνοδος Cu, μήκος κύματος  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , εύρος λήψης μετρήσεων  $20^\circ - 90^\circ$ , μέγεθος βήματος  $0.030^\circ$ , στατιστική ανά βήμα 10sec, τροφοδοσία 40kV, 35mA.

Η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η μέθοδος σκόνης. Στη μέθοδο αυτή, το δείγμα αποτελείται από κόκκους της τάξης των μερικών  $\mu\text{m}$ , με τυχαίους προσανατολισμούς. Αυτό σημαίνει ότι για μονοχρωματική ακτινοβολία, κάθε κόκκος θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για συγκεκριμένες γωνίες. Όμως τυχαία, θα υπάρχουν ομάδες κόκκων με τον ίδιο προσανατολισμό. Έτσι, όταν οι ακτίνες X προσπίπτουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία, τότε οι κόκκοι που θα δώσουν σήμα (ανάκλαση), θα είναι αυτοί που τυχαία συμβαίνει να έχουν παράλληλα με την επιφάνεια τα επίπεδα  $d$  και για τη γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  να επαληθεύεται η εξίσωση Bragg. Καθώς το δείγμα περιστρέφεται, άλλες ομάδες κόκκων θα έρθουν σε θέση, ώστε τα επίπεδα να δώσουν ανάκλαση. Αυτό δίνει ανακλάσεις σε πολλά επίπεδα και διαφορετικές γωνίες. Για μονοχρωματική δέσμη, ανεξάρτητα με τη γωνία πρόσπτωσης, πάντα υπάρχουν κόκκοι με τον κατάλληλο προσανατολισμό, ώστε να ικανοποιούν την συνθήκη Bragg και να υπάρχει σύμφωνη σκέδαση. Στη μέθοδο σκόνης έχουμε μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης ( $2\theta$ ).

## Προετοιμασία – Παρασκευή δειγμάτων

Βεβαιωνόμαστε ότι όλα τα γυαλιά που θα χρησιμοποιηθούν δεν έχουν εκδορές και τα καθαρίζουμε με αιθανόλη, ώστε να απαλειφθούν όσο το δυνατόν σφάλματα που μπορεί να μετατόπιζαν ή να αλλοίωναν τις μετρήσεις. Όταν στεγνώνουν τοποθετούμε την επιθυμητή ποσότητα σκόνης και με τη βοήθεια σπάτουλας την απλώνουμε, ώστε να δημιουργηθεί ομοιόμορφο στρώμα. Τοποθετούμε το δείγμα στη διάταξη και ελέγχουμε τις παραμέτρους. Εφόσον πληρούνται τα τεχνικά χαρακτηριστικά που προαναφέρθηκαν, ξεκινά η λήψη των μετρήσεων.

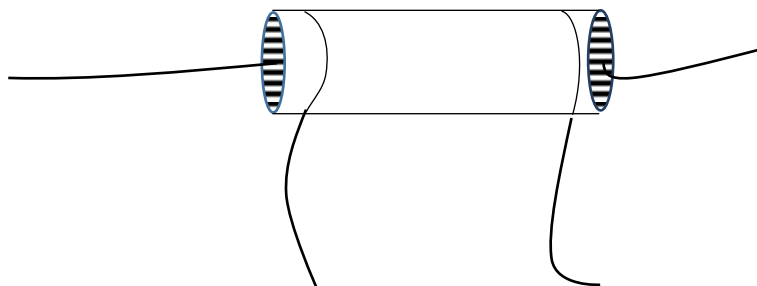
### 2.5.2 Έλεγχος επαναληψιμότητας μετρήσεων

Πραγματοποιήθηκε επαναληπτική μέτρηση του δείγματος 1, ώστε να εξακριβωθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Όπως αποτυπώνεται στην ενότητα 3.1 και στο διάγραμμα 3.1.4, η πρώτη με τη δεύτερη επανάληψη δεν παρουσιάζουν καμία διαφορά ως προς τις κορυφές, το ύψος αυτών και τις γωνίες στις οποίες καταγράφονται. Οι μετρήσεις έγιναν με πανομοιότυπο τρόπο, αφού το βήμα, η στατιστική ανά βήμα και το εύρος των γωνιών διατηρήθηκε σταθερό. Με συστηματική μελέτη των περιθλασιγραμμάτων, παρατηρούμε ότι οι δύο μετρήσεις δίνουν πανομοιότυπα αποτελέσματα, αφού οι κορυφές ταυτίζονται απόλυτα ως προς όλες τις παραμέτρους σε όλο το εύρος των γωνιών. Τελικά, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η συσκευή είναι αξιόπιστη και δεν παρουσιάζεται κανένα συστηματικό σφάλμα, αφού δεν υπάρχει καμία μετατόπιση των μετρήσεων.

## 2.6 Συσκευή μέτρησης ηλεκτρικής αντίστασης

### Δημιουργία ηλεκτρικών επαφών

Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων είναι απαραίτητη η δημιουργία ηλεκτρικών επαφών για τη σύνδεση του εκάστοτε δείγματος με τα όργανα μέτρησης. Για την τροφοδοσία των δειγμάτων με ρεύμα και τη μέτρηση της τάσης στα άκρα τους εφαρμόζεται η μέθοδος των τεσσάρων επαφών, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6.1.



*Σχήμα 2.6.1:* Απεικόνιση επαφών τάσης και ρεύματος στο δείγμα. Οι δύο εξωτερικοί ακροδέκτες χρησιμοποιούνται για τη διοχέτευση ρεύματος, ενώ οι δύο εσωτερικοί για τη μέτρηση της τάσης.

### Συσκευή μέτρησης ηλεκτρικής αντίστασης

Για την μέτρηση της αντίστασης στην περιοχή θερμοκρασιών 80K-300K χρησιμοποιείται κρουστάτης χαμηλών θερμοκρασιών. Ο κρουστάτης αποτελείται από ένα δοχείο κενού και ένα σωλήνα. Ο κρουστάτης περιέχει το δειγματοφορέα, στον οποίο τοποθετούνται τα δείγματα. Μέσα από το στέλεχος του σωλήνα διέρχονται αγωγίμα σύρματα μαγγανίτη, τα οποία ενώνουν τους ακροδέκτες του δειγματοφορέα με καλώδια, που καταλήγουν στα όργανα του εργαστηρίου.

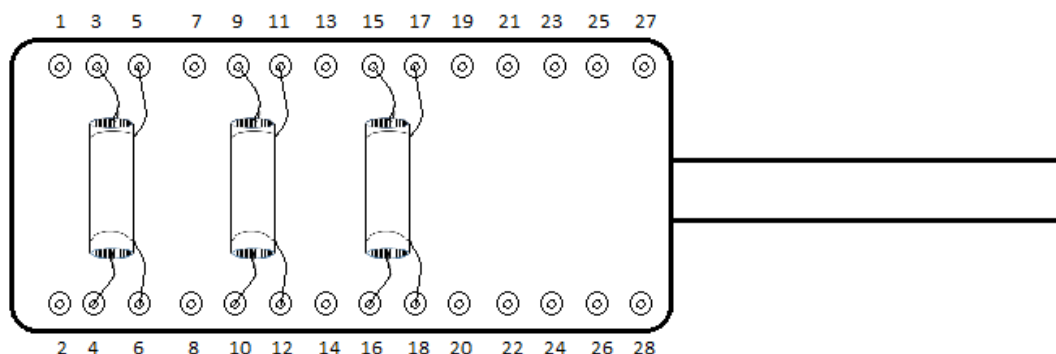
Ο δειγματοφορέας αποτελείται από πλάκα χαλκού επαργυρωμένη, στην οποία υπάρχουν ακροδέκτες στους οποίους συνδέονται τα ελεύθερα άκρα των συρμάτων. Η θερμοκρασία των δειγμάτων μετράται με τη βοήθεια αντίστασης πλατίνας, η οποία βρίσκεται στο δειγματοφορέα. Η αντίσταση μετρά την πτώση τάσης στα άκρα της και έτσι προσδιορίζεται η θερμοκρασία.

### Προετοιμασία δειγμάτων – Λήψη μετρήσεων

Σε κάθε παστίλια τυλίγονται τέσσερα σύρματα χαλκού, διαμέτρου  $d \cong 0,1mm$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6.1. Τα σύρματα σταθεροποιούνται στο δείγμα με χρήση μικρής ποσότητας ασημόκολλας (silver paint), πράγμα που ενισχύει την αγωγιμότητα των επαφών. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται, ώστε να αποφευχθεί επικάλυψη των επαφών τάσης και ρεύματος, πράγμα που θα δημιουργούσε βραχυκύκλωμα και αλλοίωση των μετρήσεων.

Οι παστίλιες κολλούνται με βερνίκι GE σε μονωτικές πλακέτες, ώστε να παραμένουν σταθερές, κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η μηχανική στήριξη των πλακετών πάνω στο δειγματοφορέα επιτυγχάνεται με τοποθέτηση μικρής ποσότητας ειδικού λίπους, το οποίο διαμορφώνει ένα λεπτό στρώμα που συγκρατεί μηχανικά και συνεισφέρει στη θερμική σύνδεση των δειγμάτων με τον δειγματοφορέα. Αυτό μας εξασφαλίζει ότι η μετρούμενη θερμοκρασία από το θερμόμετρο είναι η πραγματική θερμοκρασία των δειγμάτων.

Ο δειγματοφορέας περιέχει ακίδες, που διαχωρίζονται με αριθμούς. Έτσι, γνωρίζουμε πως πρέπει να συνδεθούν τα ελεύθερα άκρα των συρμάτων χαλκού, ώστε να πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές μετρήσεις. Ο δειγματοφορέας και η συνδεσμολογία των δειγμάτων φαίνονται στο σχήμα 2.6.2.

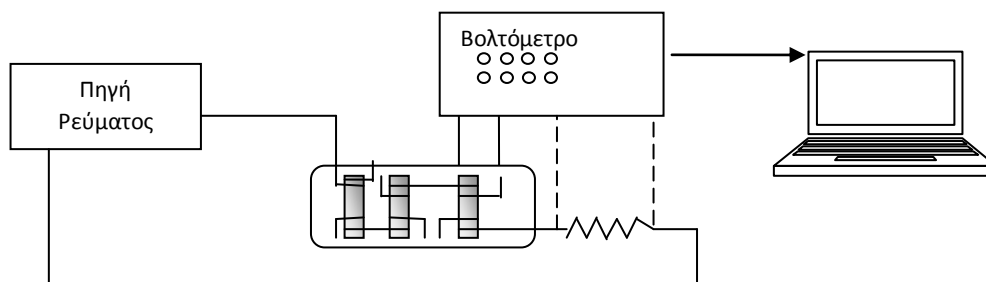


*Σχήμα 2.6.2: Σύνδεση των δειγμάτων με τις ακίδες του δειγματοφορέα.*

Συγκεκριμένα, οι δύο εξωτερικές επαφές συνδέονται σε δύο ακίδες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την σε σειρά σύνδεση των δειγμάτων προς μέτρηση, μέσω των οποίων διοχετεύεται το ρεύμα. Οι δύο εσωτερικές επαφές συνδέονται σε δύο ακίδες του δειγματοφορέα κατάλληλα και χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της τάσης των δειγμάτων. Στους ακροδέκτες του δειγματοφορέα τοποθετείται ασημόκολλα για καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Στη συνέχεια, με πολύμετρο ελέγχεται η συνδεσμολογία, για ύπαρξη βραχυκυκλώματος και ορθή λειτουργία επαφών. Ο χώρος μέσα στον οποίο βρίσκεται ο δειγματοφορέας σφραγίζεται αεροστεγώς με μεταλλικό κάλυμμα (δοχείο κενού) με τη βοήθεια σύρματος ινδίου. Ο κρουστάτης βυθίζεται σε δοχείο Dewar, όπου με χρήση υγρού αζώτου ψύχεται μέχρι τους 80K. Λαμβάνονται μετρήσεις κατά την ψύξη των δειγμάτων μέχρι τους 80K με χρήση υγρού αζώτου και κατά την θέρμανση μέχρι θερμοκρασία δωματίου. Οι μετρήσεις που προκύπτουν από τη θέρμανση θεωρούνται πιο αξιόπιστες, καθώς το σύστημα θερμαίνεται με φυσικό τρόπο, άρα περνά από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας. Έτσι, υπάρχει θερμική ισορροπία μεταξύ δειγμάτων και θερμομέτρου.

Από την τάση και την ένταση του ρεύματος υπολογίζεται η ηλεκτρική αντίσταση των εκάστοτε δειγμάτων, μέσω του νόμου του Ohm:  $R = V/I$ . Τα δείγματα διαρρέει γνωστή ένταση ρεύματος και μετρώντας την πτώση τάσης στα άκρα τους, υπολογίζεται η αντίσταση του κάθε δείγματος. Για να αποφευχθεί η επίδραση του φαινομένου Seebeck, οι μετρήσεις της τάσης πραγματοποιούνται με αντιστροφή ρεύματος.



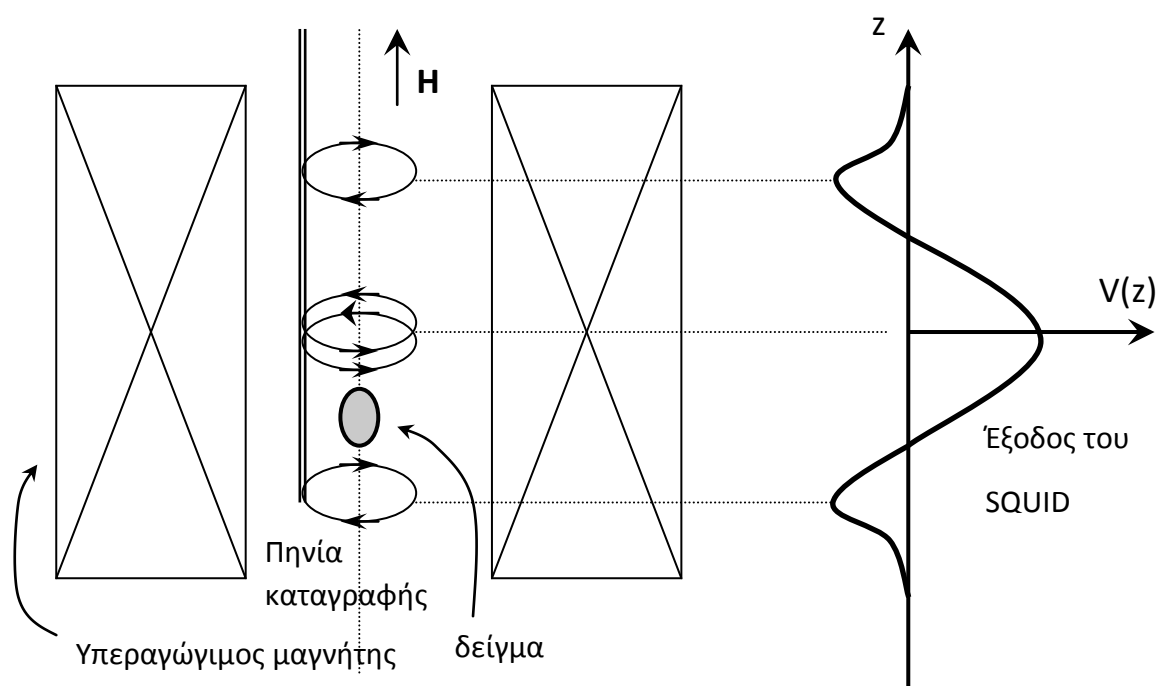
*Σχήμα 2.6.3: Σχεδιάγραμμα του ηλεκτρικού κυκλώματος, όπως πραγματοποιήθηκε κατά τη μέτρηση.*

## 2.7. Μαγνητόμετρο SQUID

Η μέτρηση της μαγνητικής ροπής με διατάξεις υπεραγώγιμης κβαντικής συμβολής (SQUIDS) έχει επικρατήσει εξαιτίας της μεγάλης ακρίβειας και της ευαισθησίας που παρουσιάζει. Συγκεκριμένα, μπορεί να μετρήσει μαγνητική ροή της τάξης των φλαξονίων. Επίσης, το γεγονός ότι το SQUID δεν χρειάζεται να έρθει σε επαφή με το σύστημα που μετράται, το καθιστά κατάλληλο για χρήση σε πολλές εφαρμογές.

Οι μετρήσεις της μαγνητικής ροπής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με μαγνητόμετρο υπεραγώγιμης κβαντικής συμβολής (SQUID), τύπος MPMS2, της εταιρείας QUANTUM DESIGN. Το συγκεκριμένο μοντέλο επιτρέπει την πραγματοποίηση μετρήσεων της dc-μαγνητικής επιδεκτικότητας στην περιοχή πεδίων  $-5.5 \text{ Tesla} < H < 5.5 \text{ Tesla}$  και θερμοκρασιών  $2.5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . Το πηνίο που δημιουργεί το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι από σύρμα υπεραγωγού χαμηλής κρίσιμης θερμοκρασίας.

Η διάταξη του SQUID αποτελείται από τη μονάδα ελέγχου και τη μονάδα μέτρησης του δείγματος. Η μονάδα ελέγχου περιλαμβάνει επιμέρους διατάξεις για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, της ροής He, εφαρμογής σταθερού μαγνητικού πεδίου, καθώς και H/Y για την αποθήκευση των μετρήσεων σε αρχεία δεδομένων. Η μονάδα μέτρησης περιλαμβάνει τη ράβδο, στην οποία τοποθετείται το δείγμα και το δοχείο Dewar με υγρό He, ώστε να επιτευχθούν οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται. Το μαγνητικό πεδίο δημιουργείται με τη βοήθεια υπεραγώγιμου μαγνήτη Νιοβίου – Τιτανίου με μέγιστη τιμή 5,5 Tesla.



Σχήμα 2.7.1: Ο υπεραγώγιμος μαγνήτης δημιουργεί ομογενές πεδίο στο χώρο του δείγματος, το οποίο κινείται κατά μήκος της διακεκομμένης γραμμής. Τα πηνία καταγραφής μετρούν τη μαγνητική ροή, καθώς κινείται το δείγμα, και οδηγούν το σήμα σε ένα αισθητήρα υπεραγώγιμης κβαντικής συμβολής (SQUID). Τα δύο κεντρικά πηνία είναι αντίθετα τυλιγμένα σε σχέση με τα δύο ακραία.



Το ανιχνευτικό σύστημα της μαγνητικής ροπής του μαγνητόμετρου φαίνεται στο σχήμα 2.7.1 αποτελείται από πηνίο τεσσάρων σπειρών τοποθετημένο στο κέντρο του υπεραγωγίμου μαγνήτη. Οι δύο κεντρικές σπείρες του πηνίου έχουν φορά περιέλιξης αντίθετη με αυτή των δύο ακραίων σπειρών, όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα. Με τη διάταξη αυτή, η επαγόμενη τάση στα άκρα του συστήματος από το εξωτερικό ομογενές πεδίο του υπεραγωγίμου μαγνήτη είναι μηδέν. Με αυτό τον τρόπο αναιρούνται τυχόν παρεμβολές από εξωτερικές μαγνητικές πηγές και η διάταξη μπορεί να λειτουργήσει χωρίς την ανάγκη υπεραγωγίμης θωράκισης γύρω από τα πηνία ανίχνευσης.

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης το δείγμα τοποθετείται μέσα σε κυλινδρική κάψουλα ζελατίνης. Το δείγμα στη συνέχεια τοποθετείται στη ράβδο, η οποία εισέρχεται στο εσωτερικό των πηνίων ανίχνευσης με σταθερή ταχύτητα και η μαγνητική ροπή μετράται, καθώς το δείγμα κινείται διαμέσου των πηνίων ανίχνευσης. Αν το δείγμα θεωρηθεί σημειακό μαγνητικό δίπολο ροπής  $\vec{m}$ , το διανυσματικό δυναμικό του  $\vec{A}$  σε απόσταση  $\vec{r}$  από αυτό δίνεται από τη σχέση:  $\vec{A} = \frac{\vec{m} \times \vec{r}}{r^3}$ . Τότε, η μαγνητική ροή που

διέρχεται από ένα βρόχο ακτίνας  $R$  και άξονα που συμπίπτει με τον άξονα του διπόλου είναι:  $\Phi = \int \vec{B} \times d\vec{s} = \int (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot d\vec{s} = \frac{2\pi m R^2}{(L^2 + R^2)^{3/2}}$ , όπου  $L$  η απόσταση του διπόλου από το

επίπεδο του βρόχου.

Αν η αρχή των αξόνων ληφθεί στο κέντρο της ανιχνευτικής διάταξης των τεσσάρων πηνίων, τότε η ολική μαγνητική ροή που διέρχεται από τα πηνία ανίχνευσης σε κάθε θέση  $z$  του δείγματος είναι:

$$\Phi = 2\pi m R^2 \left( \frac{2}{[z^2 + R^2]^{3/2}} - \frac{1}{[(z+L)^2 + R^2]^{3/2}} - \frac{1}{[(z-L)^2 + R^2]^{3/2}} \right)$$

Η μέτρηση της μαγνητικής ροής γίνεται ως εξής: το δείγμα μετακινείται κατά μήκος του άξονα  $z$ , στο εσωτερικό των πηνίων ανίχνευσης, περνώντας διαδοχικά από τα τέσσερα πηνία και διανύοντας μια σταθερή απόσταση που ονομάζεται μήκος σάρωσης. Κατά την κίνηση αυτή, η μεταβαλλόμενη ροή μέσα από τα πηνία διαβιβάζεται με τη βοήθεια ενός μετασχηματιστή στον ανιχνευτή του SQUID και η έξοδος αυτού καταγράφεται συναρτήσει της θέσης  $z$  του δείγματος. Η καμπύλη απόκρισης του SQUID έχει τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα . Από αυτή υπολογίζεται η μαγνητική ροπή  $m$  του δείγματος βάσει της σχέσης και της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου.

## Προετοιμασία δειγμάτων – Λήψη μετρήσεων

Μετράται η μάζα του κάθε δείγματος σε ζυγό ακριβείας. Η μάζα του πρώτου δείγματος, του δεύτερου και του τρίτου δείγματος είναι  $m_1 = 0.019g, m_2 = 0.007g, m_3 = 0.024g$ , αντίστοιχα. Η μάζα του τέταρτου και του πέμπτου δείγματος είναι  $m_4 = 0.0244g, m_5 = 0.0281g$ .

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης το δείγμα τοποθετείται μέσα σε κυλινδρική κάψουλα ζελατίνης. Σταθεροποιείται με τη βοήθεια βαμβακιού στο κάτω άκρο της

κάψουλας και το άνω άκρο της σφραγίζεται με τρόπο, ώστε να εξασφαλίζεται η ακινησία του δείγματος. Η κάψουλα τοποθετείται στο δειγματοφορέα (πλαστικό καλαμάκι) και σταθεροποιείται σε απόσταση περίπου 6cm από το ένα άκρο, το οποίο σφραγίζεται με βαμβάκι και κλωστή για να αποφευχθεί απώλεια του δείγματος μέσα στη διάταξη. Ο δειγματοφορέας προσαρμόζεται με το ελεύθερο άκρο στο άκρο της ράβδου της διάταξης. Η ράβδος εισέρχεται στο εσωτερικό των πηνίων ανίχνευσης με σταθερή ταχύτητα και η μαγνητική ροπή μετράται, καθώς το δείγμα κινείται διαμέσου των πηνίων ανίχνευσης.

## 2.8. Παρασκευή δειγμάτων

Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων είναι το Iron (II,III) Oxide, το οποίο παράγεται από την εταιρεία Aldrich Chemistry. Τα χαρακτηριστικά που αναγράφονται είναι τα εξής: σκόνη,  $< 5\mu m$ , 95%.

Η διαδικασία δημιουργίας των δισκίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας δεν διερευνώνται όλες οι παράμετροι, που μπορούν να επηρεάσουν τη δημιουργία των δειγμάτων, όπως η χρονική διάρκεια της συμπίεσης, η διακύμανση της πίεσης της πρέσας, η διάμετρος της μήτρας που χρησιμοποιείται κλπ. Οι παράμετροι που καθορίστηκαν είναι:

- η διάμετρος της μήτρας ίση με  $d = 5mm$ ,
- η διάρκεια συμπίεσης ίση με  $t = 30s$ ,
- η μάζα της σκόνης ίση με  $m = 0.307g$ .

Η μάζα που χρησιμοποιήθηκε υπολογίστηκε με βάση το επιθυμητό ύψος των δειγμάτων, το οποίο ήταν περίπου  $h = 3mm$ . Η τιμή προέκυψε περίπου ίση με  $m = 0.307g$ , δεδομένου ότι η πυκνότητα του μαγνητίτη είναι ίση με  $\rho = 5,17 \frac{g}{cm^3}$ . Οι υπολογισμοί που έγιναν:

$$V = \pi r^2 h = 3,14 \cdot \left(\frac{25}{4}\right) \cdot 3mm^3 = 0,058875cm^3$$

$$m = \rho \cdot V = 5,17 \frac{g}{cm^3} \cdot 0,058875cm^3 = 0,307g$$

Η διαδικασία δημιουργίας των δισκίων είναι η εξής:

1. Η σκόνη που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των δισκίων ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας και για κάθε παστίλια χρησιμοποιήθηκαν περίπου  $m = 0.307g$  σκόνης.
2. Η ποσότητα της σκόνης τοποθετείται σε κατάλληλο καλούπι από σκληρό ατσάλι, στο οποίο διαμορφώνεται το τελικό σχήμα του δειγματος.
3. Το καλούπι τοποθετείται στην υδραυλική πρέσα και η σκόνη συμπιέζεται μέχρι η ένδειξη του μανόμετρου να φτάσει τα  $P \cong 50bar$ . Η συμπίεση πρέπει να είναι αργή για την αποφυγή ανομοιόμορφης κατανομής της σκόνης, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε παραμόρφωση ή και καταστροφή των δειγμάτων κατά τη θέρμανσή τους.
4. Το δείγμα αφαιρείται προσεκτικά από το καλούπι και ονοματίζεται.
5. Το δείγμα τοποθετείται σε σκαφίδιο από οξείδια αλουμινίου ( $Al_2O_3$ ). Το σκαφίδιο που χρησιμοποιούμε αποτελείται από  $Al_2O_3$ , αφού αυτό είναι χημικά αδρανές στη θερμοκρασία στην οποία θα πραγματοποιηθεί η πυροσυσσωμάτωση των δειγμάτων. Αυτό είναι σημαντικό, καθώς αποφεύγονται τυχόν αντιδράσεις των δειγμάτων με τα σκαφίδια.

Πρέπει να σχολιαστεί ότι η ένδειξη του μανόμετρου της υδραυλικής πρέσας δεν αντιστοιχεί στην πραγματική πίεση που δέχεται το δείγμα, αλλά στην πίεση που ασκεί το λάδι της πρέσας στα τοιχώματά της. Η πραγματική πίεση που δέχεται το δείγμα εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του καλουπιού και δίνεται από την σχέση:

$$P_{\text{δείγματος}} = P_{\text{λαδιού}} \left( \frac{A}{d} \right)^2, \text{ με } P_{\text{δείγματος}} \text{ η πίεση που ασκείται στο δείγμα, } P_{\text{λαδιού}} \text{ η πίεση του}$$

λαδιού που αναγράφεται, A η διατομή του κυλίνδρου της πρέσας και d η διάμετρος καλουπιού του δείγματος. Τελικά, η πίεση υπολογίζεται ίση με  $P \cong 9.8kbar$ .

Η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές πίεσης. Αυτό καθόρισε τις τρεις σειρές δειγμάτων που προέκυψαν αρχικά. Η διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία ίση με  $T=1000^{\circ}\text{C}$  για δύο ώρες (2h). Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν άλλες δύο σειρές δειγμάτων, με πανομοιότυπο τρόπο, οι οποίες πυροσυσσωμάτωθηκαν σε υψηλό κενό για διαφορετικούς χρόνους. Η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης για τη σειρά 4 διήρκησε 12 ώρες, ενώ για τη σειρά 5 48 ώρες.

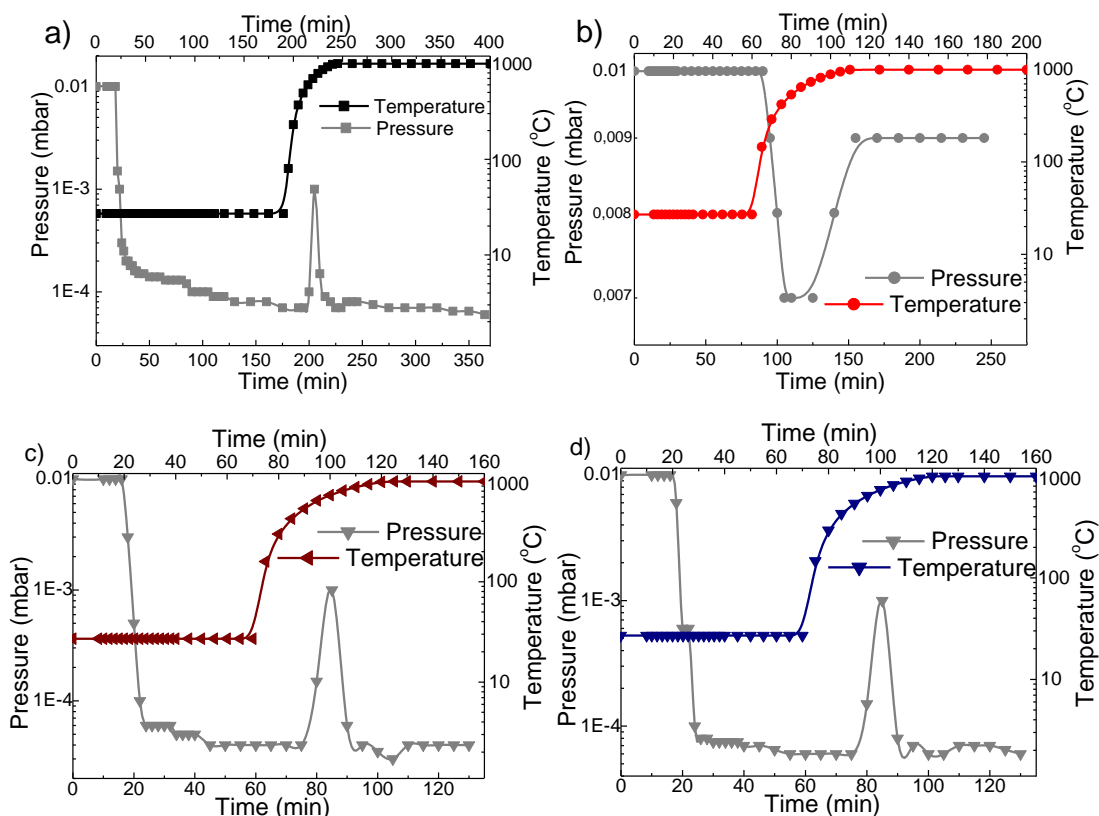
Η διαδικασία της επίτευξης κενού και της θέρμανσης πραγματοποιήθηκε ως εξής:

1. Το σκαφίδιο εισάγεται κάθε φορά στην σφραγισμένη άκρη του σωλήνα σε συγκεκριμένη θέση. Ο σωλήνας τοποθετείται στο εσωτερικό του φούρνου, με τρόπο ώστε το δείγμα να βρίσκεται στο γεωμετρικό κέντρο του θαλάμου του φούρνου για να επιτυγχάνεται η μέγιστη ομοιογένεια στη θέρμανσή του. Με τη βοήθεια βραχιόνων ρυθμίζουμε τη θέση, ώστε να μην υπάρχει επαφή του σωλήνα με τα τοιχώματα του θαλάμου του φούρνου.
2. Ελέγχουμε ότι όλες οι συνδέσεις του αντλητικού συστήματος είναι σφραγισμένες, κλείνουμε τη βαλβίδα εξαέρωσης και θέτουμε σε λειτουργία το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης της αντλίας διαχύσεως. Ελέγχουμε ότι η ροή του νερού στην ψύξη είναι επαρκής, ούτως ώστε να λειτουργεί αποτελεσματικά και χωρίς κίνδυνο η αντλία.
3. Αφού σιγουρευτούμε ότι ο διακόπτης λειτουργίας της αντλίας διαχύσεως είναι κλειστός, ανοίγουμε την τροφοδοσία της μηχανικής αντλίας. Η ένδειξη στο μανόμετρο πρέπει να είναι γύρω στο  $10^{-2}$  mbar. Αν πραγματοποιούμε θέρμανση υπό συνθήκες μηχανικού κενού προχωράμε στο επόμενο βήμα. Αν επιθυμούμε υψηλότερο κενό, τότε όταν η τιμή της πίεσης γίνει μικρότερη των  $10^{-2}$  mbar, δηλαδή η μηχανική αντλία βρίσκεται σε λειτουργία για χρονικό διάστημα 10min, ανοίγουμε το διακόπτη της διαχύσεως.
4. Παρακολουθούμε το ρυθμό άντλησης και ελέγχουμε ότι το κενό θα φτάσει την επιθυμητή τιμή.
5. Όταν επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή της πίεσης, η οποία, όπως φαίνεται και στα παραπάνω διαγράμματα, επιτυγχάνεται μετά από περίπου μία ώρα (1h), ξεκινάμε τη διαδικασία της θέρμανσης του δείγματος. Ενεργοποιούμε το φούρνο και καταγράφουμε την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι αυτή να σταθεροποιηθεί στους  $1000^{\circ}\text{C}$  ανά 5min και αφότου σταθεροποιηθεί κάθε 15min.
6. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης καταγράφουμε τις μεταβολές της πίεσης που παρουσιάζονται, οι οποίες οφείλονται στα παράγωγα της θέρμανσης του δείγματος, που απελευθερώνονται στον αντλητικό χώρο. Το κενό επανέρχεται στην τιμή του κενού έναρξης, όταν έρθει σε ισορροπία το σύστημα.
7. Ο φούρνος απενεργοποιείται αυτόματα, με το πέρας του επιθυμητού χρόνου στην τελική θερμοκρασία, άρα το δείγμα ψύχεται με το μέγιστο δυνατό ρυθμό. Συνεπώς, περιμένουμε να ψυχθεί ο φούρνος και ο σωλήνας.

8. Μετά τη λήψη των μετρήσεων, κλείνουμε το διακόπτη της αντλίας διαχύσεως, αφήνοντας σε λειτουργία το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης. Ελέγχουμε δια επαφής τη θερμοκρασία στη δεξαμενή λαδιών της διαχύσεως μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν βεβαιωθούμε ότι έχει αυτό έχει πραγματοποιηθεί, κλείνουμε την τροφοδοσία της μηχανικής αντλίας. Εξαερώνουμε αργά το αντλητικό σύστημα και τέλος κλείνουμε το ανοιχτό κύκλωμα υγρής ψύξης. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται σε κάθε σειρά μετρήσεων.

Η θέρμανση σε ατμοσφαιρική πίεση πραγματοποιήθηκε χωρίς σύνδεση του αντλητικού συστήματος στο σωλήνα quartz. Το δείγμα τοποθετήθηκε κατά τον ίδιο τρόπο, όπως στις άλλες περιπτώσεις, χωρίς να κλειστεί ο σωλήνας. Η διαδικασία όσον αφορά τη χρήση του φούρνου έγινε με πανομοιότυπο τρόπο.

Ακολουθούν τα διαγράμματα, που αποτυπώνουν τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων. Παρουσιάζεται η πίεση και η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου. Η διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης που καταγράφουμε αρχίζει αφότου ο φούρνος έχει σταθεροποιηθεί στους 1000°C. Το δείγμα 1 πυροσυσσωμάτωσης υπό συνθήκες υψηλού κενού (της τάξης των  $P \approx 10^{-5}$  mbar) για 2 ώρες, το δείγμα 2 υπό συνθήκες χαμηλού κενού (της τάξης των  $P \approx 10^{-2}$  mbar) για 2 ώρες, ενώ τα δείγμα 4 και 5 υπό συνθήκες υψηλού κενού (της τάξης των  $P \approx 10^{-5}$  mbar) για 12 και 48 ώρες, αντίστοιχα. Η διαδικασία παρασκευής του δείγματος 3 δεν παρουσιάζεται, καθώς πραγματοποιήθηκε σε πίεση μίας ατμόσφαιρας (της τάξεων των  $10^3$  mbar), οπότε δεν καταγράφηκαν μετρήσεις πίεσης συναρτήσει του χρόνου.



**Διαγράμματα 2.8:** Παρατίθενται οι συνθήκες που επιτεύχθηκαν κατά την πυροσυσσωμάτωση των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, απεικονίζεται η πίεση και η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου, κατά την παρασκευή: a) του δείγματος 1, b) του δείγματος 2, c) του δείγματος 4, d) του δείγματος 5.

Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης των δειγμάτων, όταν ο φούρνος πετύχαινε τη θερμοκρασία των 1000°C, παρατηρήθηκε μεταβολή στην πίεση. Όπως αποτυπώνεται σε όλα τα διαγράμματα του 2.8, η μεταβολή αυτή είναι εμφανής με βάση τις μετρήσεις που καταγράφηκαν. Στο διάγραμμα α είναι εμφανής ότι η πίεση αυξάνεται κατά μία τάξη μεγέθους, όταν η θερμοκρασία του φούρνου γίνεται ίση με 1000°C.



Εικόνα 2.8.1: Τρεις διαφορετικές παρασκευές δειγμάτων οξειδίων του σιδήρου, όπως παρουσιάζονται μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Η πυροσυσσωμάτωση των δειγμάτων της παρασκευής 1 έγινε σε πίεση  $P=7 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ , της παρασκευής 2 έγινε σε  $P=10^{-2} \text{ mbar}$ , της παρασκευής 3 έγινε σε  $P=10^3 \text{ mbar}$ .

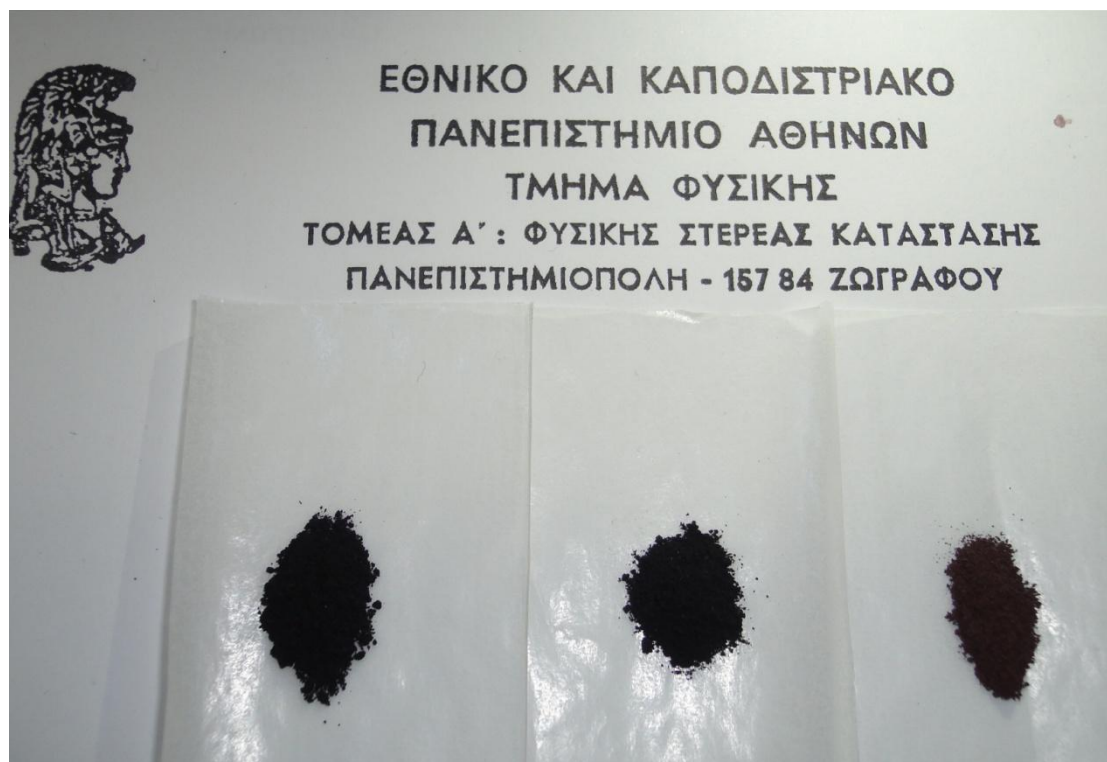
Στην εικόνα 2.8.1 παρουσιάζονται οι τρεις παρασκευές δειγμάτων, όπως προέκυψαν μετά την θέρμανσή τους. Τα δείγματα είναι πλέον συμπαγή και έχουν ικανή μηχανική αντοχή για επεξεργασία και χρήση σε μετρήσεις των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Αυτό επιβεβαιώνεται από την μείωση του όγκου τους, που παρατηρείται μετά την αφαίρεσή τους από τον φούρνο. Οι διαστάσεις τους μετά την πυροσυσσωμάτωση μετρήθηκαν με βερνιέρο και οι τιμές παρατίθενται στο Παράρτημα Ι. Πριν την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, οι παστίλιες δεν παρουσίαζαν μηχανική αντοχή. Έτσι, δεν μετρήθηκε το ύψος και η διάμετρος τους. Θεωρούμε ότι η διάμετρος τους είναι ίση με 5mm, όση και η διάμετρος του καλουπιού που χρησιμοποιήσαμε. Τα δείγματα φυλάσσονται σε δοχείο με γέλη πυριτίου, ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω ανεπιθύμητη οξείδωσή τους.

Μία παστίλια κάθε σειράς δειγμάτων κονιορτοποιήθηκε με χειροκίνητη άλεση, ώστε να παρατηρηθεί ο χρωματισμός που παρουσίαζε, όχι μόνο επιφανειακά, αλλά σε όλη τη σύσταση της. Η σκόνη που δημιουργήθηκε, στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη περιθλασιγραμμάτων ακτίνων Χ.

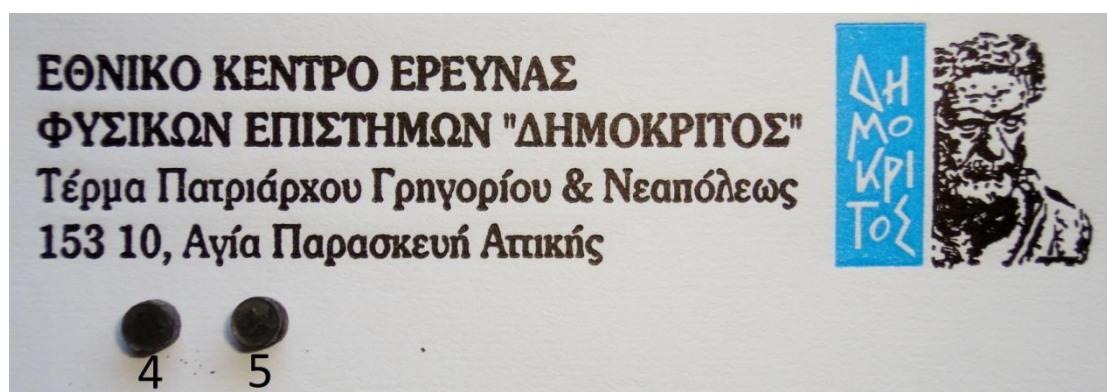
Στην εικόνα 2.8.2, που ακολουθεί, φαίνεται η σκόνη που προέκυψε μετά την κονιορτοποίηση κάθε δείγματος. Η διαφορά στο χρώμα δεν είναι τόσο εμφανής, αλλά η σκόνη 1 με τη σκόνη 2 διέφεραν ως προς την απόχρωση του μαύρου, αφού η σκόνη 2 παρουσίαζε καφέ και ασημί ή μπλε χρώμα επιφανειακά. Η σκόνη 3 είχε εμφανή χρωματική

διαφορά, καθώς όλη η σύστασή της παρουσιάζει καφέ χρώμα, πράγμα που επιβεβαιώνει την οξείδωση σε όλη την έκταση της.

Στην εικόνα 2.8.3, που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα δείγματα της σειράς 4 και 5. Οι διαστάσεις τους, όπως μετρήθηκαν, παρατίθενται στο Παράρτημα Ι.



Εικόνα 2.8.2: Τρεις διαφορετικές παρασκευές δειγμάτων οξειδίων του σιδήρου, μετά τη διαδικασία της κονιορτοποίησης με χειροκίνητη άλεση. Η πυροσυσσωμάτωση των δειγμάτων της παρασκευής 1 έγινε σε πίεση  $P = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ , της παρασκευής 2 έγινε σε  $P = 10^{-2} \text{ mbar}$ , της παρασκευής 3 έγινε σε  $P = 10^3 \text{ mbar}$ .



Εικόνα 2.8.3: Δύο διαφορετικές παρασκευές δειγμάτων οξειδίων του σιδήρου, μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Η πυροσυσσωμάτωση των δειγμάτων της παρασκευής 4 έγινε σε πίεση  $P = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  για 12 ώρες, ενώ της παρασκευής 5 έγινε σε  $P = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  για 48 ώρες.

### 3. Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

Συνοψίζονται, στον Πίνακα 3 που ακολουθεί, οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων, ώστε να είναι άμεσα συγκρίσιμα τα αποτελέσματα που θα συζητηθούν στη συνέχεια.

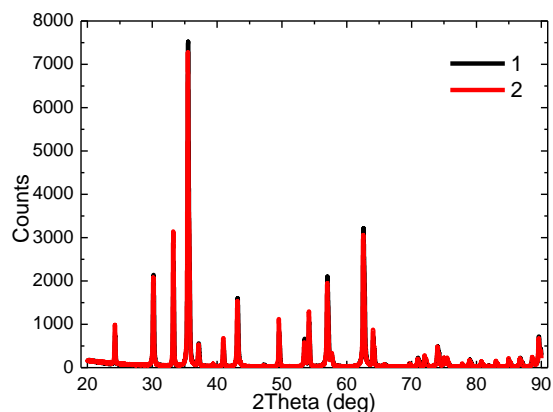
Ονομασία	$P$ (mbar)	$t$ (hours)	$T$ ( $^{\circ}C$ )
1	7.00E-05	2	1000
2	1.00E-02	2	1000
3	1.01E+03	2	1000
4	6.00E-05	12	1000
5	4.00E-05	48	1000

Πίνακας 3: Συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων.

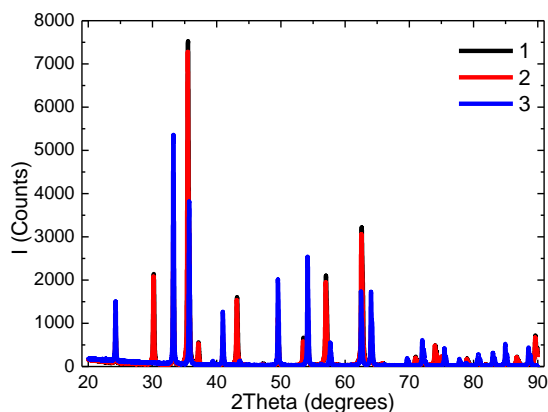
#### 3.1. Περιθλασιγράμματα ακτίνων Χ

##### Ανάλυση μετρήσεων

Στα διαγράμματα 3.1.1 και 3.1.2, απεικονίζονται τα συνολικά περιθλασιγράμματα των δειγμάτων 1,2 και 3, σε όλο το εύρος γωνιών όπως καταγράφηκαν. Συγκεκριμένα, στο 3.1.1 παρατίθενται τα δείγματα 1 και 2, ώστε να γίνει εμφανής η ομοιότητά των περιθλασιγραμμάτων τους. Στο 3.1.2 παρατίθενται και τα τρία δείγματα, ώστε να γίνει εμφανής εκ πρώτης όψεως η διαφοροποίηση του δείγματος 3 από τα άλλα δύο.



Διάγραμμα 3.1.1: Παρουσίαση του συνολικού περιθλασιγράμματος για τα δείγματα 1 και 2.



Διάγραμμα 3.1.2: Παρουσίαση του συνολικού περιθλασιγράμματος για τα δείγματα 1,2 και 3.



Στο διάγραμμα 3.1.3 που ακολουθεί, παρουσιάζεται αναλυτικά το περιθλασίγραμμα των δειγμάτων 1 και 2 και καταγράφονται οι μοίρες στις οποίες παρατηρούνται οι κορυφές τους. Οι περιοχές που δεν περιέχονται στα διαγράμματα δεν παρουσιάζουν καμία πληροφορία.

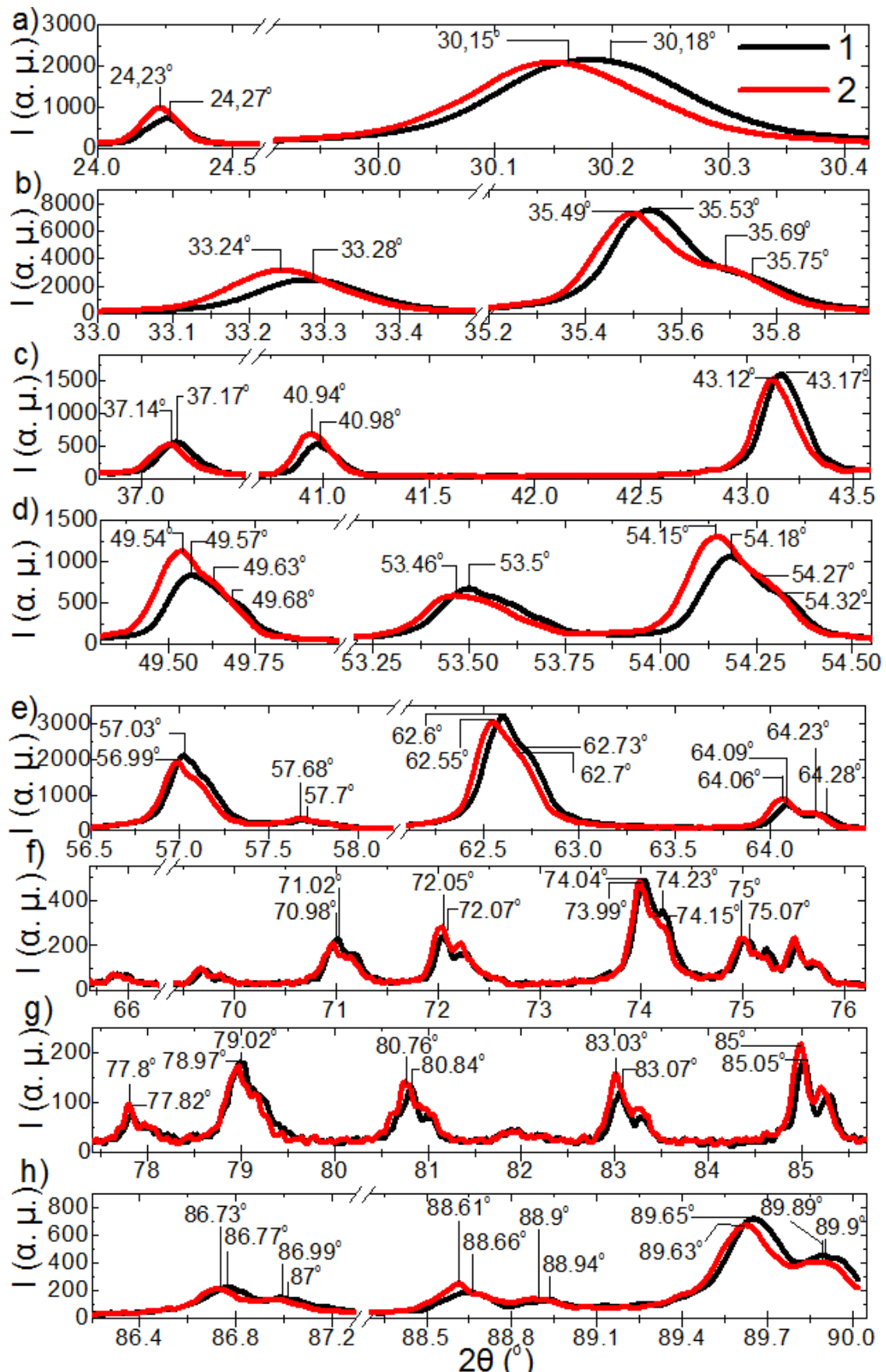
Με συστηματική μελέτη της κάθε κορυφής καταλήγουμε στο ότι οι κορυφές του δείγματος 1 είναι μετατοπισμένες κάποια δευτερόλεπτα της μοίρας δεξιά από αυτές του δείγματος 2 σε όλο το εύρος των γωνιών. Επίσης, δεν ταυτίζονται ως προς το ύψος, αφού σε κάποιες γωνίες οι κορυφές του 1 είναι ψηλότερες του 2 ή το αντίστροφο.

Δεδομένου των μικρών μετατοπίσεων των κορυφών στα καταγεγραμμένα φάσματα κρίθηκε απαραίτητο να ελέγξουμε την επαναληψιμότητα των μετρήσεων και άρα την αξιοπιστία του οργάνου, για να αποφανθούμε αν οι μετατοπίσεις αυτές είναι πραγματικές.

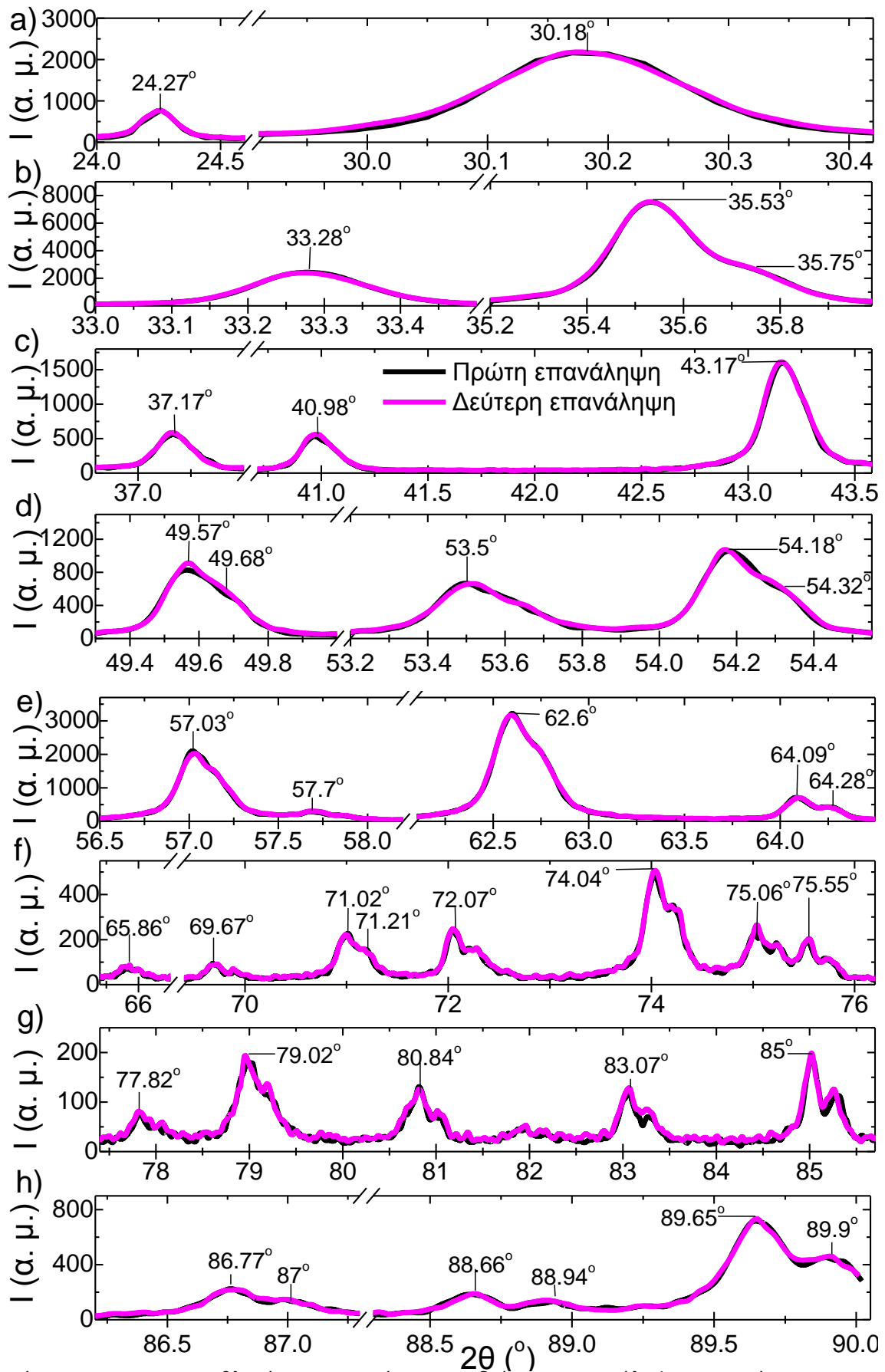
Έτσι, στο διάγραμμα 3.1.4, που βρίσκεται στη σελίδα 49, παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα δύο μετρήσεων του δείγματος 1. Οι δύο μετρήσεις αυτές έγιναν με πανομοιότυπο τρόπο στο ίδιο εύρος γωνιών. Συγκεκριμένα, διατηρήθηκε η ίδια στατιστική, πράγμα που σημαίνει ότι τέθηκε ίδιο βήμα και ίδιος αριθμός μετρήσεων ανά βήμα. Παρατηρούμε ότι οι δύο μετρήσεις δεν παρουσιάζουν καμία διαφορά ως προς τις κορυφές, το ύψος αυτών, αλλά και ως προς τις γωνίες στις οποίες αυτές καταγράφονται.

Με ασφάλεια καταλήγουμε στο ότι σε όλο το εύρος των γωνιών παρατηρείται σύμπτωση των κορυφών, γεγονός που μας εξασφαλίζει την επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Συνεπώς, η ακρίβεια του οργάνου είναι μεγάλη και οι μετατοπίσεις πραγματικές.

Συνεπώς, η μετατόπιση του δείγματος 1 ως προς το 2 είναι πραγματική και δεν οφείλεται σε συστηματικό σφάλμα.



**Διάγραμμα 3.1.3:** Περιθλασιγράμματα δείγματος 1 και 2, εστιάζοντας στις γωνίες που εμφανίζονται κορυφές. Γίνεται φανερή η διαφορά που παρουσιάζουν αυτές ως προς τις γωνίες που καταγράφονται. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών του δείγματος 1 ως προς το 2 και διαφορά στα ύψη αυτών.



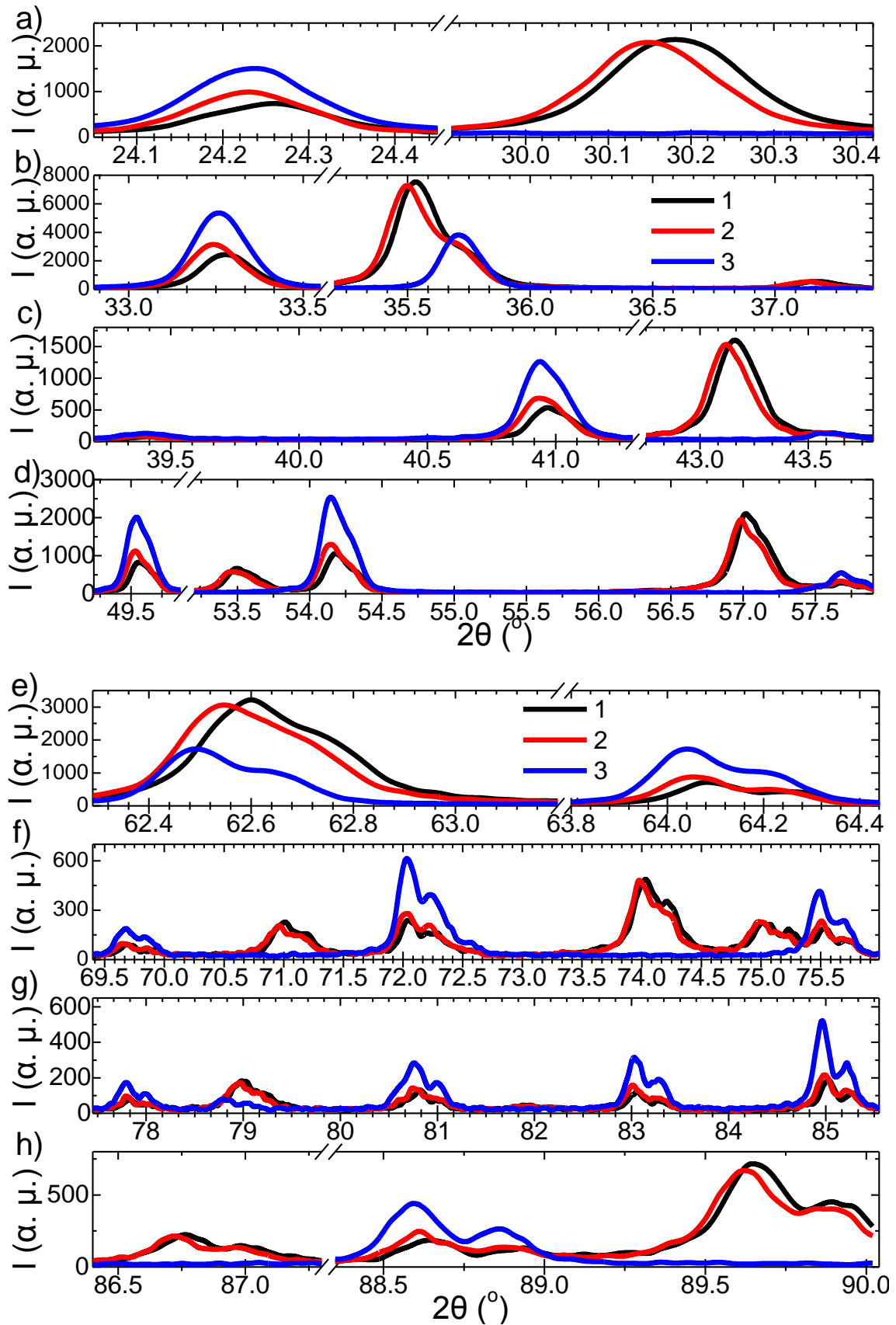
Διάγραμμα 3.1.4: Περιθλασίγραμμα πρώτης και δεύτερης επανάληψης της μέτρησης του δείγματος 1, εστιάζοντας στις γωνίες που παρουσιάζουν κορυφές, ώστε να είναι εμφανής η ταύτιση των δύο πειραμάτων, άρα και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Στο διάγραμμα 3.1.5, που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά τα περιθλασιγράμματα σε όλο το εύρος γωνιών για τα δείγματα 1, 2 και 3. Παρατηρούμε ότι παρουσιάζονται κορυφές για τα δείγματα 1 και 2, οι οποίες απουσιάζουν για το 3. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 3.1.5a, όπου η πρώτη κορυφή παρουσιάζεται και για τα τρία δείγματα, ενώ η δεύτερη απουσιάζει για το δείγμα 3. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται σε όλο το εύρος γωνιών. Το γεγονός ότι κορυφές για το δείγμα 3 απουσιάζουν, ενώ υπάρχουν στα 1 και 2, επιβεβαιώνει τη διαφορετική σύστασή αυτού σε σχέση με τα άλλα δύο.

Επίσης, το ύψος των κορυφών του δείγματος 3 διαφέρει σε σχέση με τα ύψη των κορυφών του 1 και 2. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 3.1.5b, όπου στην κορυφή στις  $33.62^\circ$ , το ύψος για το δείγμα 3 είναι σχεδόν διπλάσιο από τα ύψη του 1 και 2. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται σε όλο το εύρος των γωνιών. Αυτό εξηγείται θεωρώντας ότι στα δείγματα περιέχεται διαφορετικό ποσοστό οξειδίων, άρα η ισχύς της κορυφής, δηλαδή το ύψος της, εξαρτάται από αυτό.

Η κορυφή στις  $33.5^\circ$  παρουσιάζεται για τα δείγματα 1 και 2, αλλά απουσιάζει για το δείγμα 3. Στη δεξιά μεριά της κορυφής αυτής υποκρύπτεται μια κορυφή μικρότερου ύψους. Αυτή η δημιουργία του «ώμου» κάνει εμφανές το γεγονός ότι η κορυφή καταγράφεται και στα άλλα δύο δείγματα, αλλά λόγω της υψηλότερης κορυφής που υπάρχει στην περιοχή, εκείνη ωχριά. Στο δείγμα 3 είναι εμφανής η κορυφή αυτή, καθώς δεν υπάρχει άλλη κορυφή στη συγκεκριμένη περιοχή. Η ύπαρξη αυτής μας επιβεβαιώνει ότι περιέχεται στα δείγματα 1 και 2 το οξείδιο από το οποίο αποτελείται το δείγμα 3, αλλά σε μικρότερο ποσοστό.

Οι διαφορές αυτές κάνουν ξεκάθαρο ότι το δείγμα 3 άλλαξε χημική σύσταση κατά τη διαδικασία της θέρμανσής του. Συγκεκριμένα, στο δείγμα 3 περιέχονται διαφορετικά οξείδια σιδήρου. Αυτό οφείλεται στο ότι η θέρμανσή του έγινε σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ η θέρμανση των δειγμάτων 1 και 2 έγινε υπό συνθήκες κενού. Η διαδικασία αυτή οδήγησε στην αλλαγή της σύστασης του δείγματος 3 σε σχέση με τα 1 και 2.



Διάγραμμα 3.1.5: Περιθλασίγραμμα δείγματος 1, 2 και 3, εστιάζοντας στις γωνίες που παρουσιάζονται κορυφές, ώστε να γίνεται εμφανής η διαφορά που παρουσιάζει το δείγμα 3, σε σχέση με το 1 και 2. Οι διαφορές είναι οι εξής: (i) το δείγμα 3 δεν παρουσιάζει συγκεκριμένες κορυφές, τις οποίες παρουσιάζουν τα δείγματα 1 και 2, (ii) κάποιες κορυφές του δείγματος 3 παρουσιάζονται σε άλλες γωνίες και (iii) καταγράφονται διακυμάνσεις στις σχετικές εντάσεις των δειγμάτων .

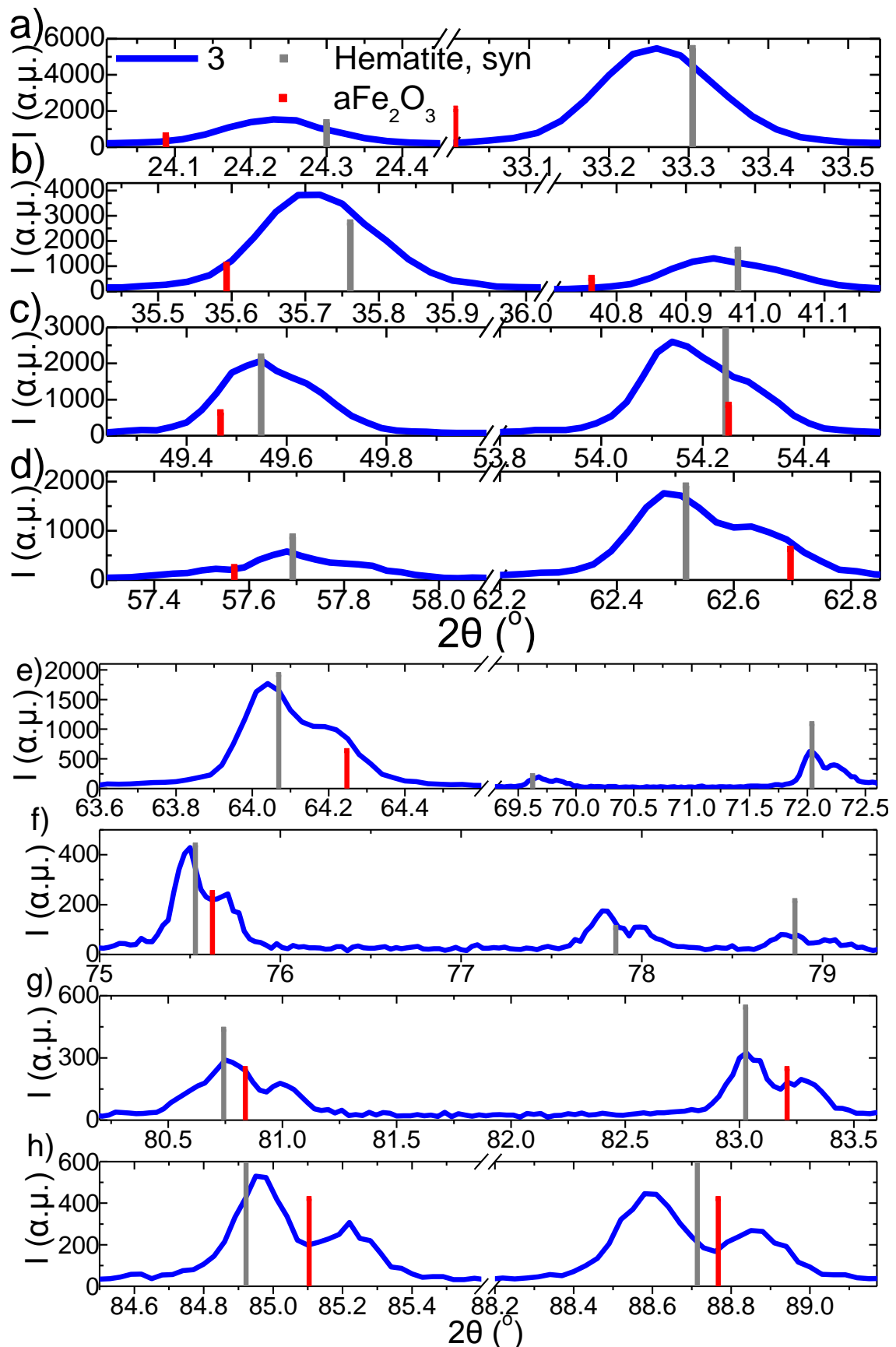
Στο διάγραμμα 3.1.6 που ακολουθεί, παρατίθενται το περιθλασίγραμμα του δείγματος 3, καθώς και οι ευθείες αναφοράς δύο οξειδίων του σιδήρου. Συγκεκριμένα, κατά τη συστηματική σύγκριση των κορυφών του δείγματος 3 με τις ευθείες αναφοράς των οξειδίων του σιδήρου, προέκυψε η σχεδόν απόλυτη ταύτισή τους με αυτές του πυροσυσσωματωμένου αιματίτη. Αυτό επιβεβαιώνεται στο διάγραμμα 3.1.6, όπου οι γκρι ευθείες, που αντιστοιχούν στον πυροσυσσωματωμένο αιματίτη, παρουσιάζονται σε όλες σχεδόν τις κορυφές του δείγματος 3.

Κατά την ίδια διαδικασία, προέκυψε ταύτιση κάποιων κορυφών με ευθείες του αιματίτη ( $\alpha\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), οι οποίες απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα στο διάγραμμα 3.1.6. Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα 3.1.6d και 3.1.6e, οι κόκκινες ευθείες, ταυτίζονται με κορυφές του δείγματος 3, οι οποίες δεν είναι τόσο ισχυρής έντασης. Έτσι, πρέπει να σχολιαστεί ότι το δείγμα 3 αποτελείται από τουλάχιστον δύο οξείδια του σιδήρου.

Κατά τη διαδικασία της ταυτοποίησης των οξειδίων που περιέχονται στο δείγμα, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην απόκλιση των κορυφών του δείγματος 3 από τις ευθείες που αντιστοιχούν στον μαγνητίτη. Μάλιστα, καμία κορυφή του δείγματος 3 δεν αντιστοιχεί σε ευθεία αναφοράς του μαγνητίτη. Αυτό αποτελεί σημαντική παρατήρηση, καθώς ο μαγνητίτης είναι το οξείδιο από το οποίο παρασκευάστηκε το δείγμα πριν την πυροσυσσωμάτωση. Έτσι, καταλήγουμε στο ότι το δείγμα έχει αλλάξει χημική σύσταση, πράγμα που οφείλεται στην πυροσυσσωμάτωσή του σε ατμοσφαιρική πίεση. Στο διάγραμμα 3.1.6 δεν παρατίθενται οι ευθείες αναφοράς του μαγνητίτη, καθώς δεν παρουσιάζονται στις ίδιες γωνίες, που έχουμε εστιάσει.

Στο παράρτημα II, παρουσιάζονται οι εντάσεις συναρτήσει της γωνίας ( $2\theta$ ) για τα οξείδια του σιδήρου, μαγνητίτη, αιματίτη και πυροσυσσωματωμένο αιματίτη. Οι τιμές αυτές προκύπτουν από την βιβλιογραφία.

Στις μεγάλες γωνίες, παρατηρούμε στο διάγραμμα 3.1.6g και 3.1.6h, ότι οι κορυφές για το δείγμα 3, παρουσιάζονται διπλές. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ακτινοβολία  $k_\beta$ , η οποία αποτελεί μικρή συνιστώσα δεύτερου μήκους κύματος των ακτίνων X. Αυτό μας επιβεβαιώνει ότι η δέσμη ακτίνων X δεν είναι απόλυτα μονοχρωματική.



Διάγραμμα 3.1.6: Περιθλασίγραμμα δείγματος 3 με ευθείες αναφοράς δύο οξειδίων του σιδήρου. Μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, στο δείγμα 3, περιέχεται αιματίτης, αφού είναι εμφανής η ταύτιση των κορυφών με τις ευθείες αναφοράς του. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στο δείγμα 3 δεν περιέχεται μαγνητίτης.

Στο διάγραμμα 3.1.7 που ακολουθεί, παρατίθενται τα περιθλασιγράμματα των δειγμάτων 4 και 5, το οποία πυροσυσσωματώθηκαν σε υψηλό κενό για 12 και 48 ώρες αντίστοιχα. Στο ίδιο διάγραμμα έχει προστεθεί και το δείγμα 1, το οποίο πυροσυσσωματώθηκε σε υψηλό κενό για 2 ώρες. Έτσι, μπορεί να υπάρξει συγκριτική μελέτη για τα τρία αυτά δείγμα, καθώς πυροσυσσωματώθηκαν σε ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Στο ίδιο διάγραμμα παρατίθενται οι ευθείες για τον μαγνητίτη και τον αιματίτη, όπως προκύπτουν από τη βιβλιογραφία. Αυτό γίνεται, ώστε να υπάρχει αντιπαραβολή αυτών των οξειδίων του σιδήρου με τα δείγματα 1, 4 και 5.

Παρατηρείται ότι τα τρία δείγματα παρουσιάζουν σε όλο το εύρος γωνιών τις ίδιες κορυφές. Όμως, οι διακυμάνσεις στην ένταση και οι μικρές μετατοπίσεις είναι εμφανείς. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.1.7a και συγκεκριμένα στη γωνία  $24.26^\circ$ , το δείγμα 1 παρουσιάζει ισχυρότερη ένταση από τα δείγματα 4 και 5. Αντίστοιχα, στο διάγραμμα 3.1.7c, στη γωνία  $40.97^\circ$ , όπως και στο διάγραμμα 3.1.7d, στη γωνία  $49.55^\circ$ , παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά. Συνεπώς, υπάρχει μείωση της έντασης των κορυφών στα δείγματα 4 και 5 για συγκεκριμένες γωνίες. Διακρίνοντας την συμπεριφορά αυτή των δειγμάτων σε όλο το εύρος γωνιών και συγκρίνοντας με τις ευθείες των δύο οξειδίων, παρατηρούμε ότι αυτή η συμπεριφορά παρουσιάζεται στις κορυφές που αντιστοιχούν στον αιματίτη. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η φάση του αιματίτη εξαφανίζεται από τα δείγματα όσο η πυροσυσσωμάτωση διαρκεί περισσότερη ώρα, αφού το ποσοστό του αιματίτη μειώθηκε αισθητά στα δείγματα 4 και 5.

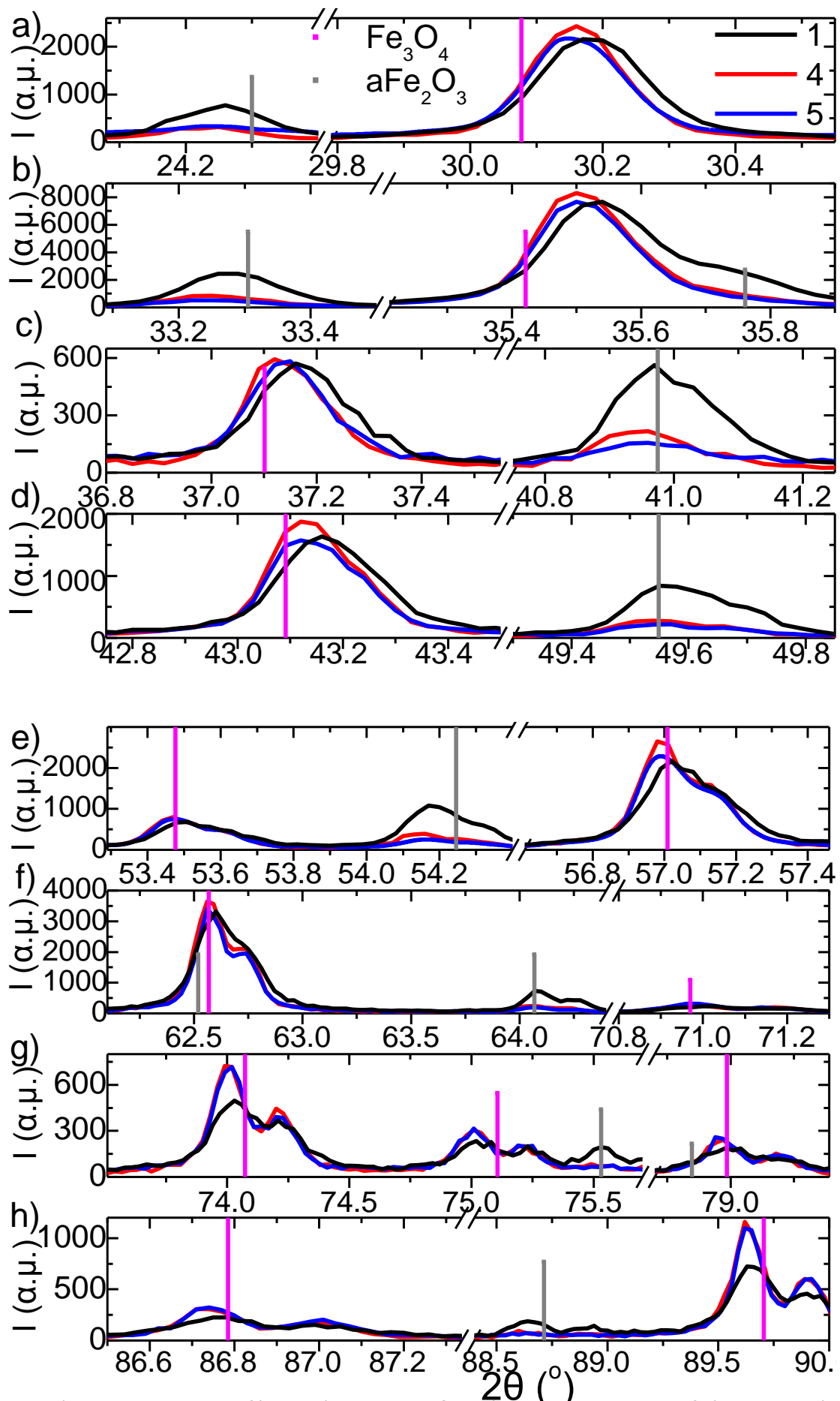
Συγκρίνοντας το δείγμα 4 με το δείγμα 5, είναι εμφανές ότι το δείγμα 5 παρουσιάζει μεγαλύτερη μείωση στο ποσοστό του αιματίτη από ότι το 4. Αυτό μπορούμε να το σχολιάσουμε, καθώς για τις γωνίες που αντιστοιχούν στον αιματίτη, η σχετική ένταση του δείγματος 5 είναι στις περισσότερες γωνίες μικρότερη από αυτή του δείγματος 4.

Όσον αφορά τις κορυφές που αντιστοιχούν σε ευθείες του μαγνητίτη, δεν υπάρχει έντονη μεταβολή στην ένταση των δειγμάτων, συγκριτικά με τη μεταβολή που παρουσιάζεται στις ευθείες του αιματίτη. Όμως, είναι εμφανές ότι η ένταση των δειγμάτων 4 και 5 ενισχύεται σε αυτές τις κορυφές. Συγκεκριμένα, τα δύο δείγματα δείχνουν να παρουσιάζουν αυξημένη ένταση στις κορυφές αυτές σε όλο το εύρος γωνιών, με ελάχιστες εξαιρέσεις. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η φάση του μαγνητίτη ενισχύεται, καθώς εξαφανίζεται η φάση του αιματίτη. Αυτό σημαίνει ότι το δείγμα τείνει να γίνει μονοφασικό, όσο αυξάνεται η διάρκεια της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης, αφού παρουσιάζεται μεγαλύτερο ποσοστό της μίας φάσης, καθώς εξαλείφεται η δεύτερη.

Οφείλει να σχολιαστεί και η υποδομή που παρουσιάζεται στο διαχωρισμό (splitting).

Με συστηματική μελέτη όλων των κορυφών σε όλο το εύρος γωνιών, δεν παρατηρήθηκε να περιέχεται κάποιο άλλο οξείδιο του σιδήρου, όπως μαγγεμίτης.





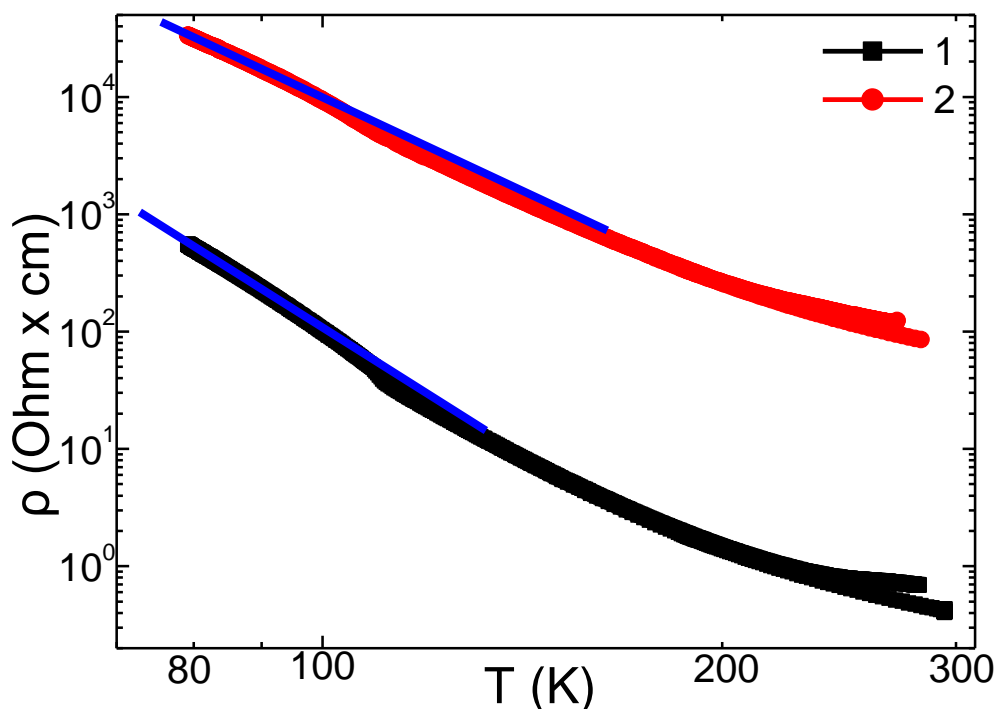
Διάγραμμα 3.1.7: Περιθλασιγράμματα των δειγμάτων 1, 4 και 5 με ευθείες αναφοράς οξειδίων του σιδήρου και συγκεκριμένα του μαγνητίτη και του αιματίτη.

### 3.2. Μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης στην περιοχή θερμοκρασιών 80-300K.

#### Ανάλυση Πειραματικών Μετρήσεων

Εισάγουμε τα δεδομένα στο Origin και υπολογίζουμε την ειδική αντίσταση  $\rho$ . Η ειδική αντίσταση  $\rho$  υπολογίζεται ως εξής:  $\rho = R \cdot \frac{S}{l}$ , με  $s$  το εμβαδόν της διατομής και  $l$  το μήκος του αγωγού. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα μεγέθη των δειγμάτων, όπως παρατίθενται στο Παράρτημα 1.

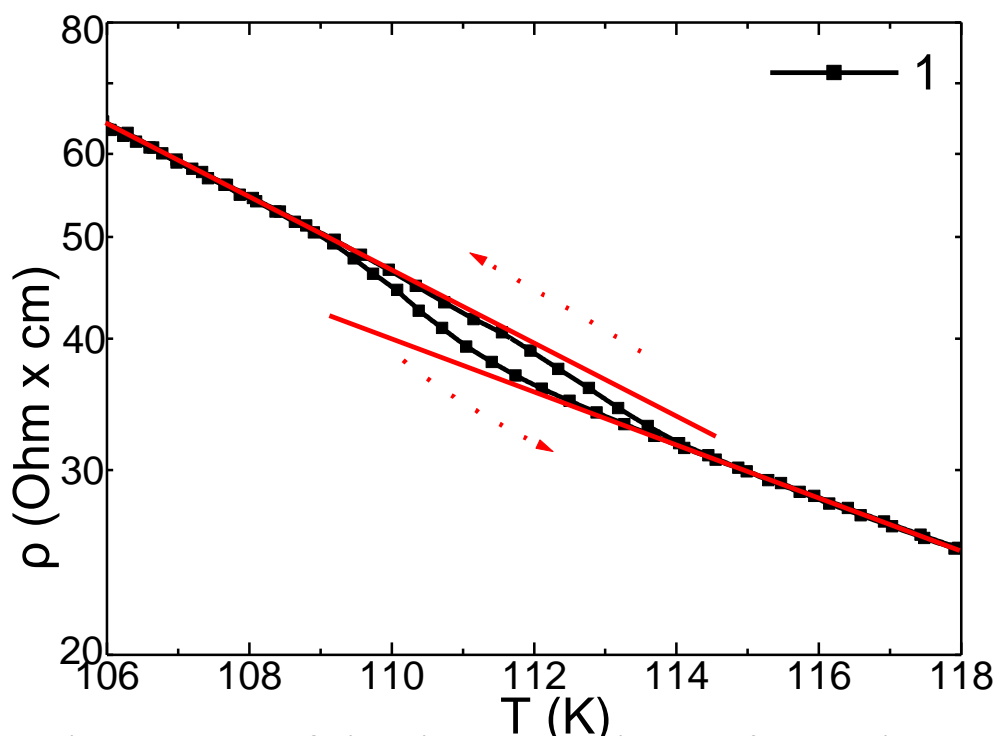
Στο διάγραμμα 3.2.1, παρατίθενται η ειδική αντίσταση του δείγματος 1 και 2 σε λογαριθμικούς άξονες. Είναι εμφανής η διαφορά τάξης μεγέθους στην αντίσταση των δύο δειγμάτων. Μεγαλύτερη αντίσταση παρουσιάζει το δείγμα 2 κατά τρεις τάξεις μεγέθους. Το δείγμα 3 παρουσίαζε τιμές αντίστασης μεγαλύτερες των 15M $\Omega$ m, πράγμα που θα καθιστούσε αδύνατη τη μέτρησή του. Τα δείγματα συνδέονται σε σειρά, ώστε να μετράται το ρεύμα που τα διαρρέει. Συνεπώς, αν συνδέαμε το δείγμα 3, δεν θα υπήρχε καταγραφή ρεύματος, λόγω μεγάλης αντίστασης που παρουσίαζε. Έτσι, δεν έχουμε καμία πληροφορία για την ηλεκτρική αντίσταση του δείγματος 3. Όμως, θεωρούμε ότι αν μπορούσε αυτή να μετρηθεί, θα ήταν πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη των άλλων δύο δειγμάτων και το δείγμα θα ήταν ενδεχομένως ελάχιστα αγώγιμο ή και καθόλου. Μπορούμε, λοιπόν, να καταλήξουμε στο ότι όσο το κενό υποβαθμίζεται, τόσο το δείγμα τείνει να γίνει μονωτής.



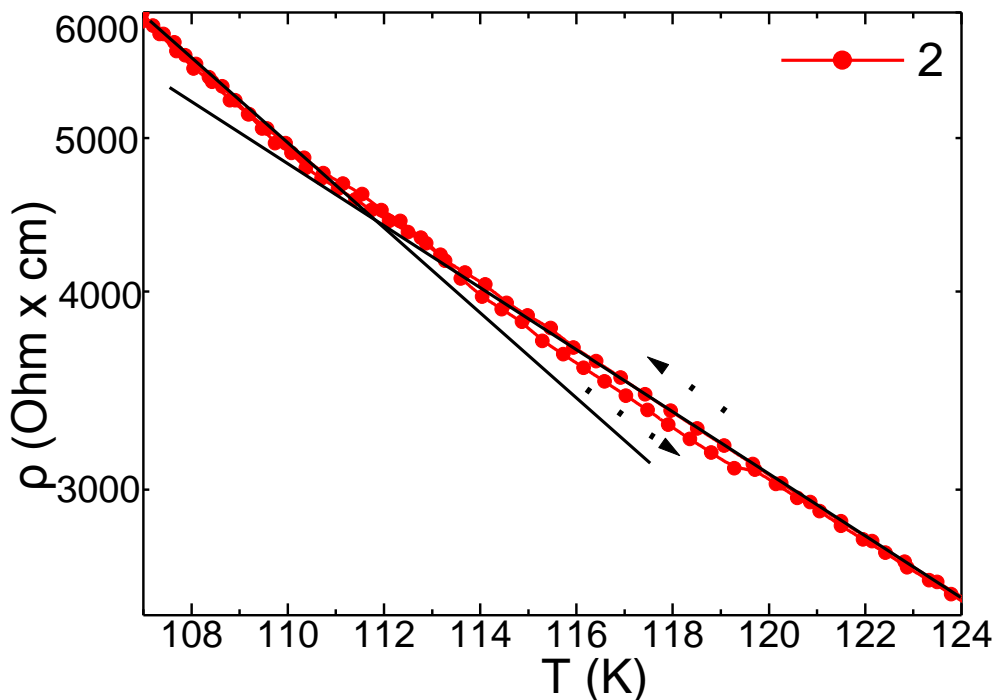
*Διάγραμμα 3.2.1: Ηλεκτρική ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας των δειγμάτων 1 και 2 στην περιοχή θερμοκρασιών  $T=80-300K$ . Η γραμμή προστίθεται στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, δηλαδή σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας μετάβασης, για να γίνεται εμφανής η αλλαγή στην κλίση και άρα η μετάβαση Verwey στην περιοχή των  $T=120K$ .*

Στην περιοχή  $T=114\text{K}$  παρατηρούμε μια αλλαγή στην καμπύλη του δείγματος 1, η οποία φαίνεται εστιασμένη στο διάγραμμα 3.2.2. Στη συνέχεια αναζητούμε την ίδια συμπεριφορά για το δείγμα 2, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.2.3. Η μετάβαση για το δείγμα 2 καταγράφεται στους  $T=110\text{K}$ .

Στα διαγράμματα 3.2.2 και 3.2.3, παρουσιάζεται σε εστίαση η περιοχή θερμοκρασιών, όπου καταγράφεται η μετάβαση. Στην περιοχή θερμοκρασιών μικρότερων και μεγαλύτερων της  $T_V$ , η καμπύλη παρουσιάζει γραμμικότητα. Ειδικότερα, παρατηρείται απόλυτη ταύτιση των δύο κλάδων, της ψύξης και της θέρμανσης του δείγματος, κάτω από τους  $T=113\text{K}$  και πάνω από τους  $T=120\text{K}$ . Στην ενδιάμεση περιοχή θερμοκρασιών, δηλαδή στην περιοχή της μετάβασης, καταγράφεται υστέρηση. Συγκεκριμένα, για το δείγμα 1, η μέγιστη υστέρηση ισούται με  $0,8\text{K}$ , ενώ για το δείγμα 2 ισούται με  $0,5\text{K}$ . Η τιμή της υστέρησης για το δείγμα 3, αν είχε μετρηθεί, θα ήταν ακόμη μικρότερη ή και μηδενική. Επίσης, η κλίση στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι διαφορετική από αυτή στις υψηλές. Για να τονιστεί αυτή η διαφορά, προσθέσαμε δύο γραμμές, οι οποίες αποτελούν οδηγό για το μάτι.



Διάγραμμα 3.2.2: Ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος 1, εστιασμένη στην περιοχή που εμφανίζεται η μετάβαση Verwey. Συγκεκριμένα, απεικονίζεται ο βρόχος υστέρησης που παρουσιάζεται μεταξύ των πειραματικών σημείων θέρμανσης και της ψύξης. Οι δύο γραμμές στις δύο περιοχές θερμοκρασιών έχουν προστεθεί για να γίνεται εμφανής η αλλαγή στην κλίση, πάνω και κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης.



*Διάγραμμα 3.2.3: Ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος 2, εστιασμένη στην περιοχή που εμφανίζεται η μετάβαση Verwey. Συγκεκριμένα, απεικονίζεται ο βρόχος υστέρησης που παρουσιάζεται μεταξύ των πειραματικών σημείων θέρμανσης και της ψύξης. Οι δύο γραμμές στις δύο περιοχές θερμοκρασιών έχουν προστεθεί για να γίνεται εμφανής η αλλαγή στην κλίση, πάνω και κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης.*

Στο διάγραμμα 3.2.4 παρουσιάζεται η ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα 4 και 5. Στο ίδιο διάγραμμα προστίθενται και οι αντίστοιχες μετρήσεις για το δείγμα 1, καθώς οι μετρήσεις αυτές είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους. Παρατηρούμε ότι τη μεγαλύτερη ειδική αντίσταση παρουσιάζει το δείγμα 1, ακολουθεί το δείγμα 4, ενώ τη μικρότερη αντίσταση παρουσιάζει το δείγμα 5. Συνεπώς, θεωρούμε ότι το δείγμα 5 είναι πιο αγώγιμο από τα άλλα δύο. Επίσης, η μετάβαση Verwey του δείγματος 1 φαίνεται να συμβαίνει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από ότι συμβαίνει στα άλλα δύο δείγματα. Συγκεκριμένα, η μετάβαση για το δείγμα 1 πραγματοποιείται στους  $T=112\text{K}$ , ενώ για τα δείγματα 4 και 5 περίπου στους  $T=100\text{K}$ .

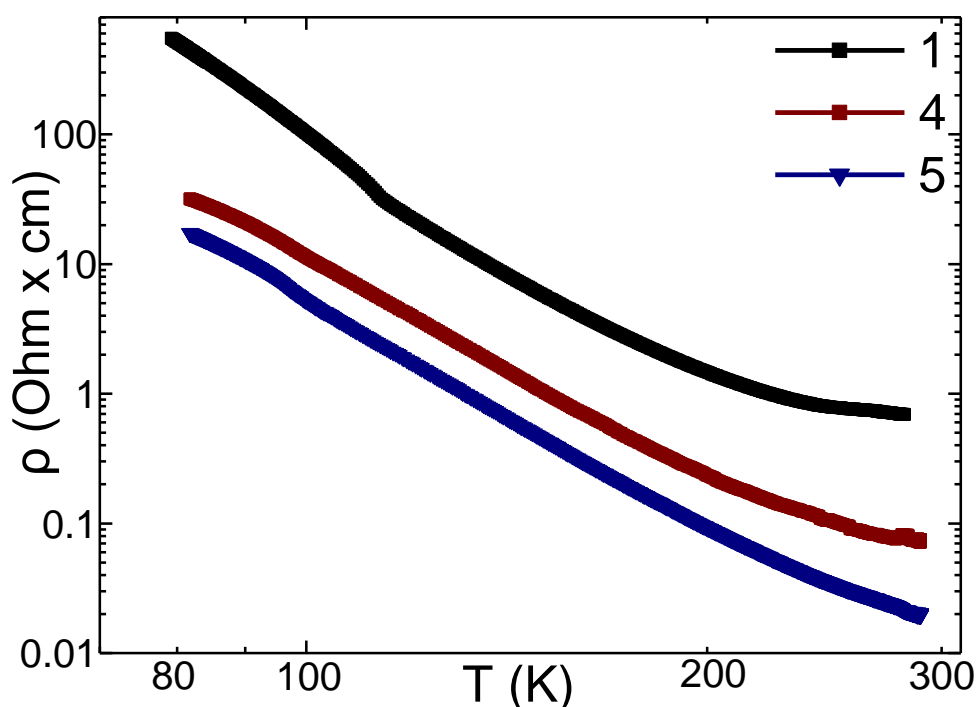
Η πιο σημαντική παρατήρηση, όσον αφορά αυτό το διάγραμμα, είναι ότι η ειδική αντίσταση των δειγμάτων βαίνει μειούμενη όσο αυξάνεται ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων. Ειδικότερα, παρατηρούμε ότι το δείγμα 4 που πυροσυσσωματώθηκε για 12 ώρες παρουσιάζει μικρότερη ειδική αντίσταση για την ίδια θερμοκρασία από το δείγμα 1 που πυροσυσσωματώθηκε για 2 ώρες. Αντίστοιχη, συμπεριφορά παρουσιάζει και το δείγμα 5, που πυροσυσσωματώθηκε για 48 ώρες ως προς το 4. Μάλιστα, το δείγμα 5 παρουσιάζει ειδική αντίσταση για την ίδια θερμοκρασία μικρότερη κατά μία τάξη μεγέθους από το δείγμα 1. Έτσι, καταλήγουμε, ότι με την αύξηση του χρόνου πυροσυσσωμάτωσης ενός δείγματος, αυτό γίνεται χειρότερης ποιότητας μονωτής ή ενδεχόμενα παρουσιάζει μια ημιαγώγιμη κατάσταση.

Είναι, επίσης, προφανής ο διαχωρισμός του διαγράμματος σε δύο περιοχές, εκατέρωθεν της θερμοκρασίας μετάβασης των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, υπάρχει η περιοχή κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης, που είναι η περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών και η περιοχή

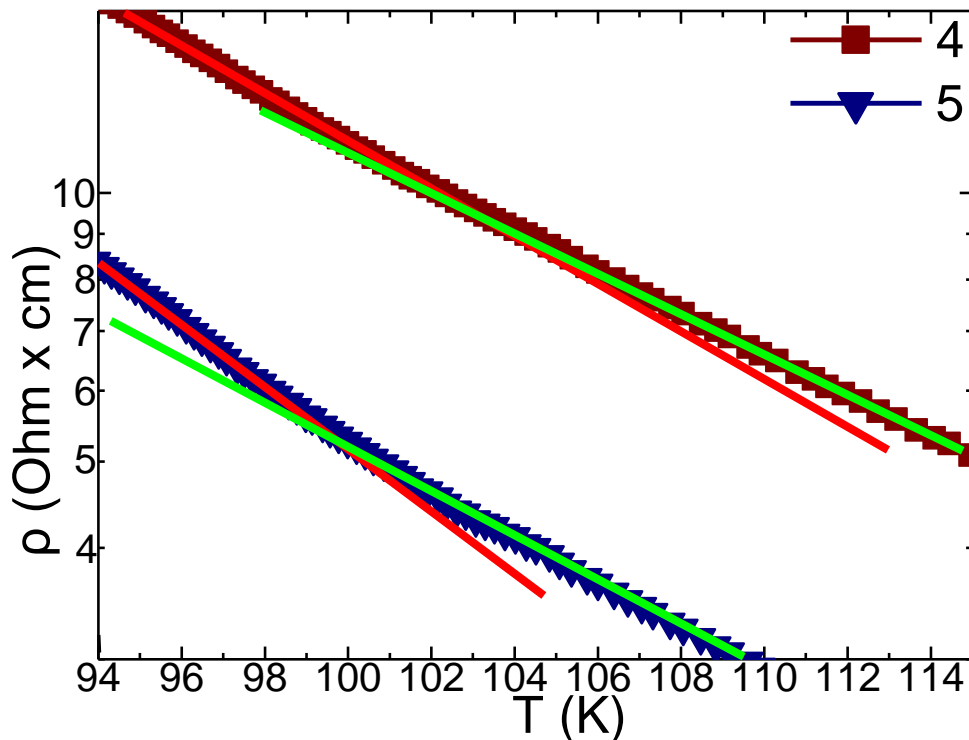
πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης, που είναι η περιοχή υψηλών θερμοκρασιών. Η αλλαγή της συμπεριφοράς των δειγμάτων σε αυτές τις περιοχές οφείλεται κυρίως στο ότι τα δείγματα αποτελούνται από δύο περιοχές διαφορετικής περιεκτικότητας οξυγόνου. Ειδικότερα, κοντά στον πυρήνα το δείγμα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα οξυγόνου από ότι στην επιφάνεια. Έτσι, θα μπορούσαμε να πούμε, ότι ο χημικός τύπος για τα δείγματα στην επιφάνεια είναι ο  $Fe_3O_{4-\delta}$ .

Από το ίδιο διάγραμμα προκύπτει και η εξής παρατήρηση: Η ασυνέχεια που παρατηρείται για το δείγμα 1, κοντά στη θερμοκρασία μετάβασης, φαίνεται να εξασθενεί στα δείγματα 4 και 5. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο χρόνο της πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων. Το δείγμα 1 πυροσυσσωματώνεται λιγότερο χρόνο από τα άλλα δύο. Συνεπώς, δεν προλαβαίνει η συγκεκριμένη διεργασία που προκαλεί αυτή την ασυνέχεια να εξελιχθεί και γι' αυτό παρατηρείται αυτό το έντονο σκαλοπάτι, το οποίο εξασθενεί στα άλλα δύο δείγματα που η πυροσυσσωμάτωση διαρκεί περισσότερο χρόνο.

Στο διάγραμμα 3.2.5 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα 4 και 5. Το διάγραμμα παρουσιάζει εστιασμένη την περιοχή θερμοκρασιών, όπου βρίσκεται η μετάβαση. Οι ευθείες που προστέθηκαν στις περιοχές χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών κάνουν εμφανή την αλλαγή στην κλίση και στις δύο καμπύλες. Παρατηρούμε ότι το δείγμα 5 παρουσιάζει μεγαλύτερη αλλαγή στην κλίση μεταξύ των δύο περιοχών, σε αντίθεση με το δείγμα 4, για το οποίο η αλλαγή στην κλίση δεν είναι τόσο έντονη.



Διάγραμμα 3.2.4: Η ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα 4 και 5 σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Προστίθενται και οι αντίστοιχες μετρήσεις του δείγματος 1, ώστε να γίνεται άμεση σύγκριση. Το δείγμα 1 παρουσιάζει ασυνέχεια (βήμα) στην περιοχή της θερμοκρασίας μετάβασης, πράγμα που φαίνεται να εξασθενεί στα δείγματα 4 και 5.

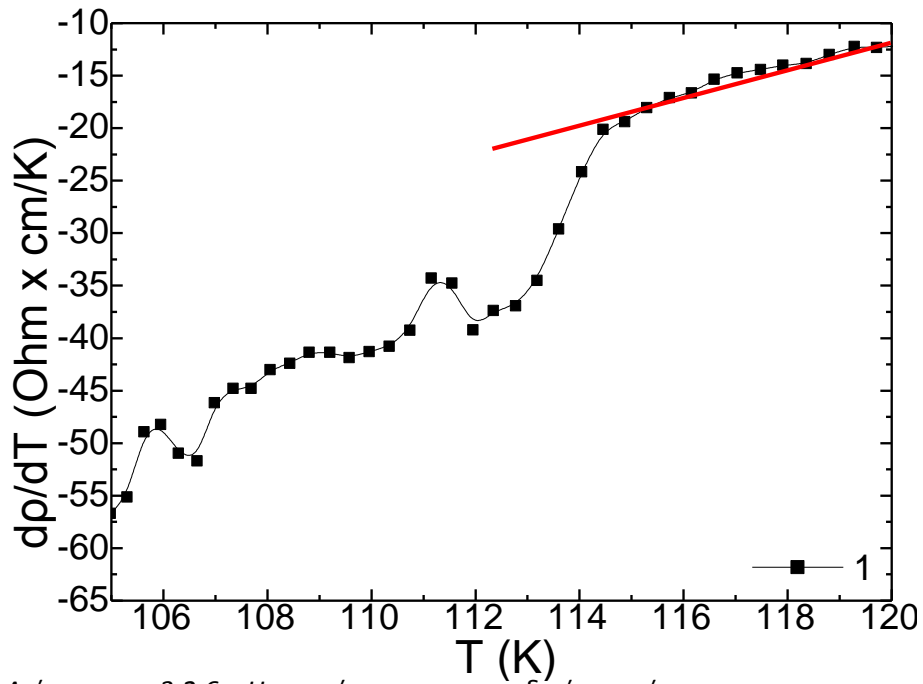


*Διάγραμμα 3.2.5: Η ειδική αντίσταση συναρτήσεως της θερμοκρασίας για τα δείγματα 4 και 5, εστιάζοντας στην περιοχή θερμοκρασιών, όπου παρουσιάζεται η μετάβαση Verwey. Η γραμμική προσαρμογή προστίθεται, ώστε να είναι ευδιάκριτη η αλλαγή κλίσης και άρα η μετάβαση. Μάλιστα, στις δύο διαφορετικές περιοχές θερμοκρασιών επιλέγεται διαφορετικό χρώμα για να αποτελεί οδηγό για το μάτι. Συγκεκριμένα, στις χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης, επιλέγεται κόκκινο χρώμα για την γραμμή, ενώ στις υψηλές, πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης, πράσινο.*

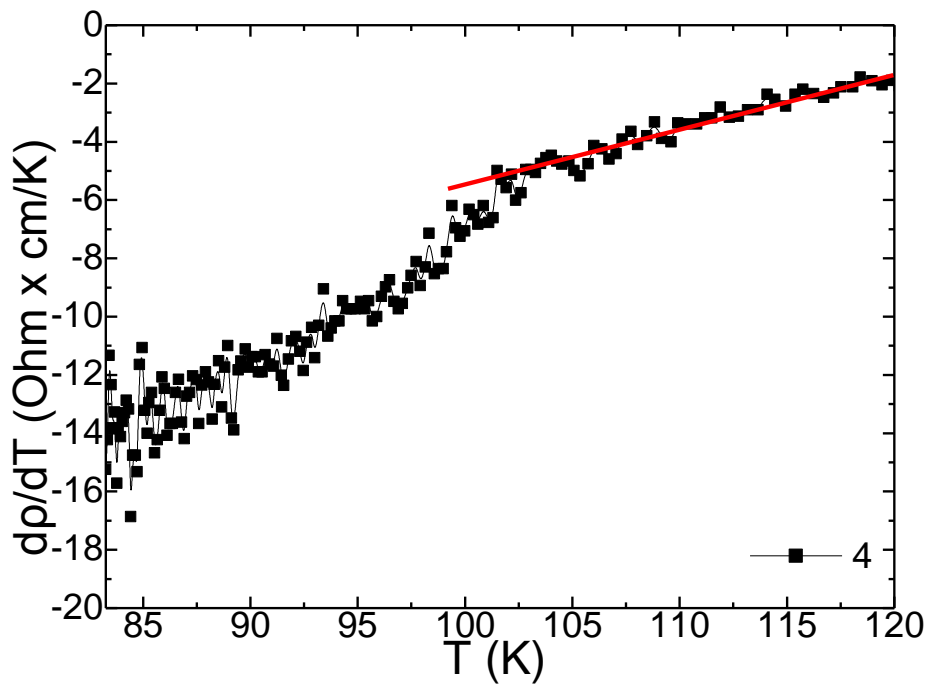
Για να προσδιορίσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τη θερμοκρασία μετάβασης στη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης, προχωράμε στην παραγωγή των τιμών, με τη βοήθεια του προγράμματος Origin. Αυτό μας δίνει τα διαγράμματα που ακολουθούν, στα οποία προσθέτουμε μια ευθεία γραμμή στην περιοχή θερμοκρασιών, πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης, ώστε να φαίνεται το βήμα, που καταγράφεται.

Τα δείγματα 1, 4 και 5 τρεις περιοχές στα διαγράμματά τους. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν γραμμική συμπεριφορά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες (περιοχή I) και χαμηλότερες (περιοχή III) της θερμοκρασίας μετάβασης. Στην περιοχή κοντά στη θερμοκρασία μετάβασης, παρουσιάζουν ένα μεταβατικό στάδιο, το οποίο επιστρέφει στη γραμμική συμπεριφορά, όταν η μετάβαση Verwey ολοκληρώνεται.

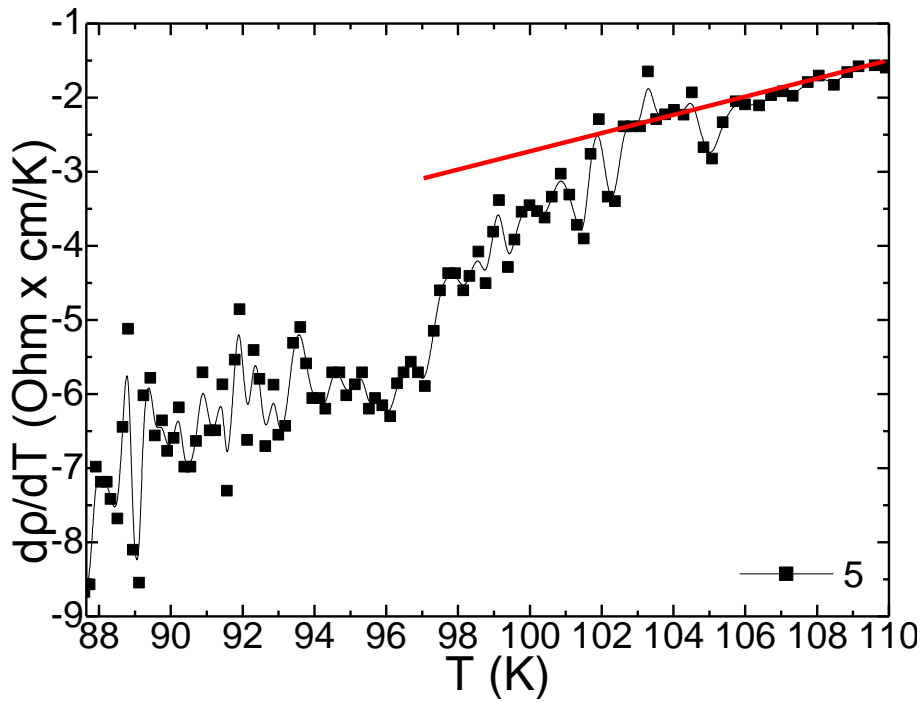
Το δείγμα 2 παρουσιάζει δύο περιοχές στο διάγραμμά του, στις οποίες η συμπεριφορά είναι γραμμική, με διαφορετική κλίση. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας μετάβασης, υπάρχει γραμμική απεικόνιση με την προσθήκη της ευθείας στο διάγραμμα. Το ίδιο ισχύει και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας μετάβασης.



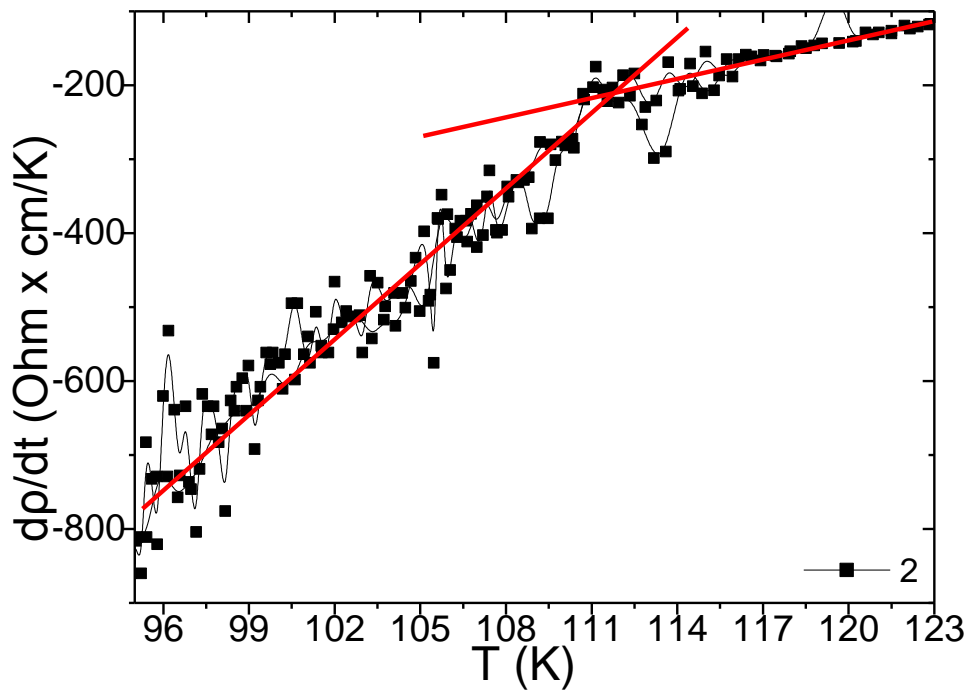
*Διάγραμμα 3.2.6: Η παράγωγος της ειδικής αντίστασης ως προς τη θερμοκρασία για το δείγμα 1.*



*Διάγραμμα 3.2.7: Η παράγωγος της ειδικής αντίστασης ως προς τη θερμοκρασία για το δείγμα 4.*



Διάγραμμα 3.2.8: Η παράγωγος της ειδικής αντίστασης ως προς τη θερμοκρασία για το δείγμα 5.



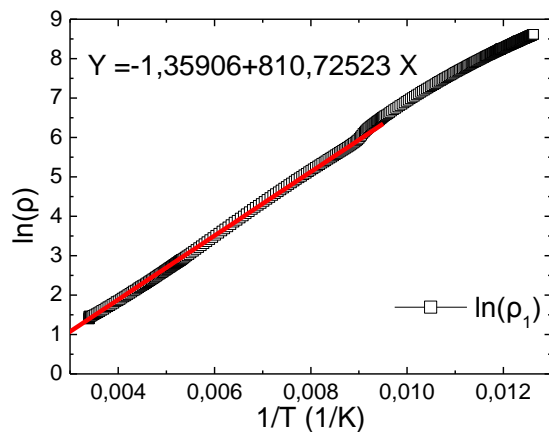
Διάγραμμα 3.2.9: Η παράγωγος της ειδικής αντίστασης ως προς τη θερμοκρασία για το δείγμα 2.



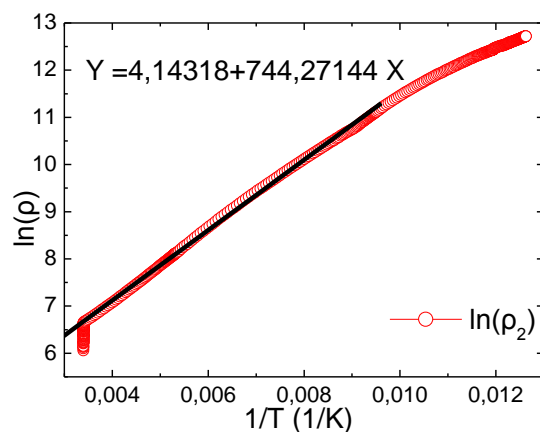
Η ενέργεια ενεργοποίησης αποτελεί το ελάχιστο ποσό ενέργειας που χρειάζεται ένα ηλεκτρόνιο για να αλλάξει θέση στο πλέγμα. Ο υπολογισμός της γίνεται με βάση την εξής σχέση:

$$\rho = Ae^{\frac{E_a}{k_B T}} \rightarrow \ln \rho = c + \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T}, \text{ η οποία είναι της μορφής } y = c + ax.$$

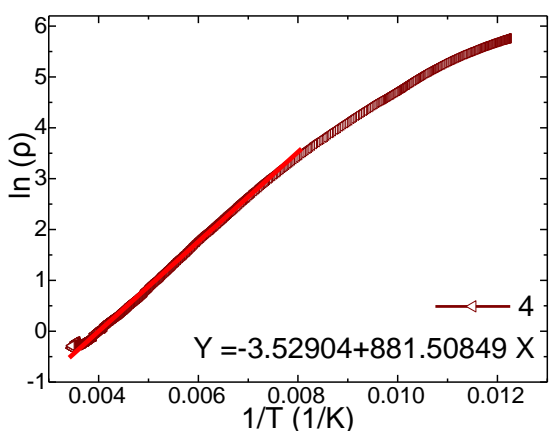
Άρα με κατάλληλους υπολογισμούς βρίσκουμε την κλίση της ευθείας, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα που ακολουθούν, και υπολογίζουμε την τιμή της και στις τέσσερις περιπτώσεις. Θεωρώντας τη σταθερά  $k_B = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ , προκύπτει:  $E_{a1} = 70 \text{ meV}, E_{a2} = 60 \text{ meV}, E_{a4} = 76 \text{ meV}, E_{a5} = 85 \text{ meV}$ . Γνωρίζουμε ότι όσο μικρότερη η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ , τόσο πιο γρήγορα εξελίσσεται η αντίδραση. Συνεπώς, για το δείγμα 2, που έχει τη μικρότερη  $E_a$ , η αντίδραση γίνεται με γρηγορότερο ρυθμό. Η  $E_a$  του δείγματος 5 είναι μεγαλύτερη, άρα σε αυτό το δείγμα, η αντίδραση δεν πραγματοποιείται τόσο έντονα.



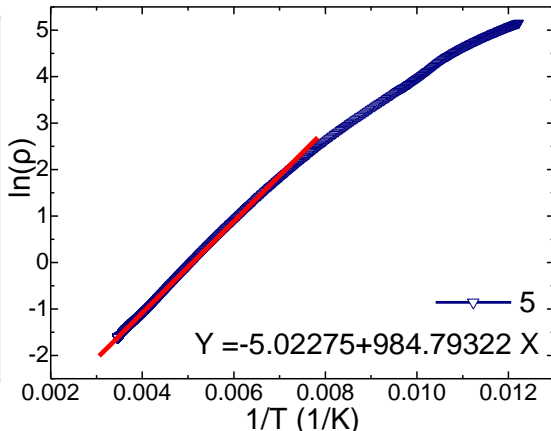
Διάγραμμα 3.2.10α: Διάγραμμα του  $\ln(\rho)$  συναρτήσεως του  $1/T$  για το δείγμα 1 με γραμμική προσαρμογή από την οποία προκύπτει η κλίση για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.



Διάγραμμα 3.2.10b: Διάγραμμα του  $\ln(\rho)$  συναρτήσεως του  $1/T$  για το δείγμα 2 με γραμμική προσαρμογή από την οποία προκύπτει η κλίση για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.



Διάγραμμα 3.2.10c: Διάγραμμα του  $\ln(\rho)$  συναρτήσεως του  $1/T$  για το δείγμα 4 με γραμμική προσαρμογή από την οποία προκύπτει η κλίση για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.



Διάγραμμα 3.2.10d: Διάγραμμα του  $\ln(\rho)$  συναρτήσεως του  $1/T$  για το δείγμα 5 με γραμμική προσαρμογή από την οποία προκύπτει η κλίση για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.

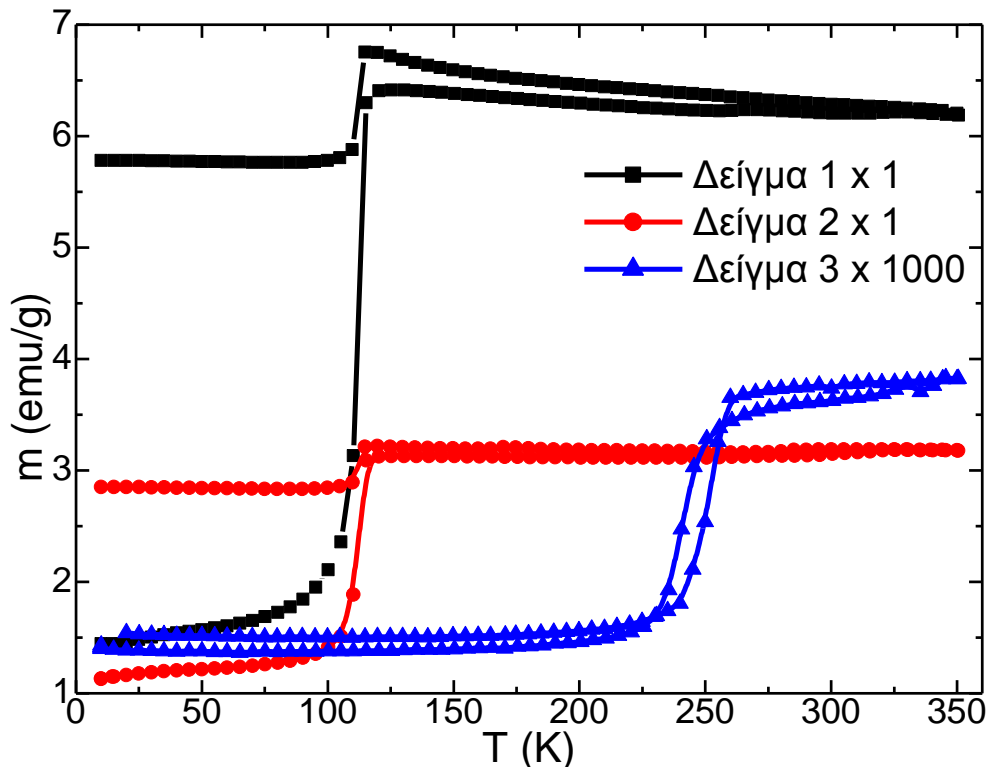
### 3.3. Μέτρηση μαγνήτισης στην περιοχή 10-300K με χρήση της διάταξης SQUID

#### Ανάλυση Πειραματικών Μετρήσεων

Εισάγουμε τις μετρήσεις στο πρόγραμμα Origin και υπολογίζουμε τη μαγνήτιση ανά γραμμάριο, διαιρώντας με τις μάζες που μετρήσαμε. Στην συνέχεια, σχεδιάζουμε τα διαγράμματα που ακολουθούν. Στο διάγραμμα 3.3.1, παρουσιάζεται η μαγνήτιση συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα τρία δείγματα. Οι τιμές για το δείγμα 3 πολλαπλασιάστηκαν επί 1000 για να είναι συγκρίσιμες οπτικά με τις υπόλοιπες, καθώς οι τιμές της μαγνήτισής του είναι αρκετά μικρές.

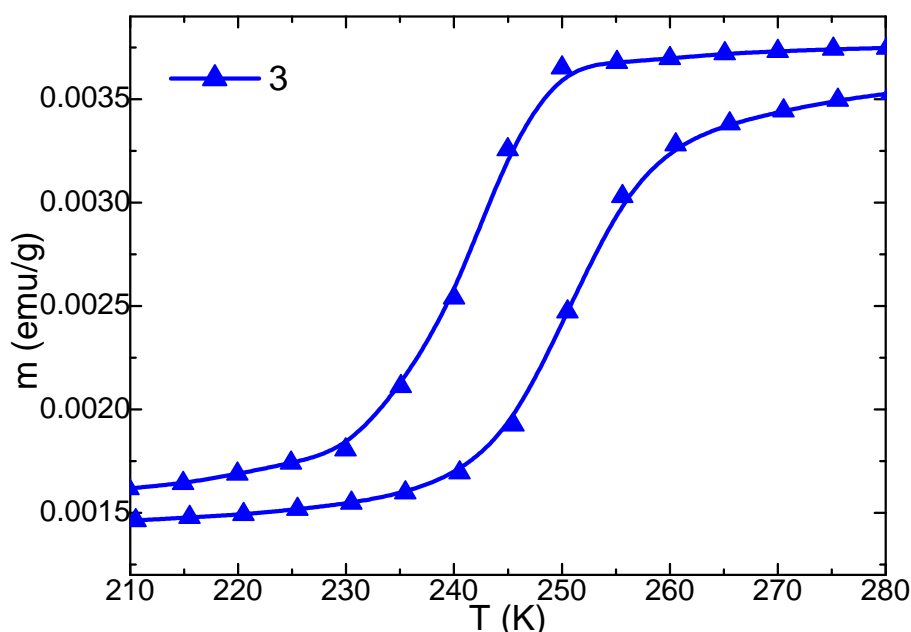
Το δείγμα 1 παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές μαγνήτισης. Μάλιστα, θα μπορούσε να σχολιαστεί, ότι το δείγμα 1 παρουσιάζει διπλάσιες τιμές μαγνήτισης ανά γραμμάριο από το δείγμα 2. Παρατηρούμε ότι η μετάβαση Verwey για τα δείγματα 1 και 2 παρουσιάζεται στην περιοχή των  $T=112\text{K}$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.3.2 που ακολουθεί. Συγκεκριμένα, η μετάβαση του δείγματος 1 θεωρείται ότι συμβαίνει στους  $T=112\text{K}$  και του δείγματος 2 στους  $T=11\text{K}$ . Η μετάβαση για το δείγμα 1 αποτυπώνεται δύο φορές μεγαλύτερη αυτής του δείγματος 2, πράγμα που φαίνεται ότι επιβεβαιώνει ότι το δείγμα 1 παρουσιάζει διπλάσια μαγνήτιση από το δείγμα 2.

Το δείγμα 3 παρουσιάζει μια μετάβαση σε διαφορετική θερμοκρασία από τα άλλα δύο δείγματα. Η μετάβαση αυτή, ονομάζεται μετάβαση Morin και συμβαίνει στην περιοχή των  $T=250\text{K}$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.3.3 που ακολουθεί.



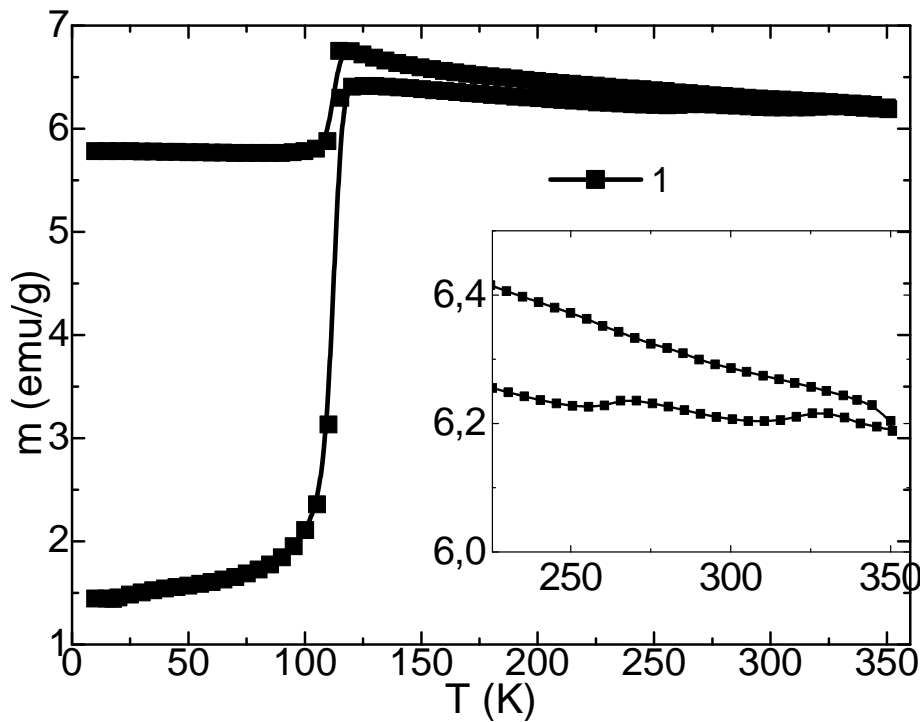
*Διάγραμμα 3.3.1: Μαγνήτιση ανά γραμμάριο συναρτήσει της θερμοκρασίας των τριών δειγμάτων σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H=100\text{ Oe}$ . Οι τιμές του δείγματος 3 πολλαπλασιάστηκαν επί 1000, ώστε να είναι συγκρίσιμες με αυτές των δύο άλλων δειγμάτων. Εμφανής είναι η διαφορετική θερμοκρασία, όπου παρουσιάζει μετάβαση το δείγμα 3. Η μετάβαση αυτή ονομάζεται μετάβαση Morin.*

Στη μέτρηση του τρίτου δείγματος η μετάβαση παρατηρείται σε διαφορετική θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.3.2. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσής του σε ατμοσφαιρική πίεση, το δείγμα 3 οξειδώθηκε σε μεγάλο ποσοστό, με αποτέλεσμα να αλλάξει η χημική σύστασή του. Έτσι, λόγω της οξείδωσης το τρίτο δείγμα αποτελείται κυρίως από αιματίτη, ένα οξείδιο του σιδήρου. Ο χημικός τύπος αυτού του οξειδίου είναι ο  $aFe_2O_3$ . Γνωρίζουμε ότι η μετάβαση αυτού του οξειδίου, του αιματίτη, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία  $T_M \cong 250K$ , ονομάζεται μετάβαση Morin[3.1]. Κατά τη μετάβαση αυτή, η αντισιδηρομαγνητική δομή αλλάζει σε μια ισχυρά σιδηρομαγνητική δομή, καθώς το δείγμα περνά από τη θερμοκρασία μετάβασης  $T_M$ . Οι τιμές της θερμοκρασίας  $T_M$  κατά την θέρμανση και την ψύξη διαφέρουν περίπου  $\Delta T_M \cong 10K$ , το οποίο παρατηρείται στο διάγραμμα 3.3.2. Συνεπώς, θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι αυτή η εικόνα που παρουσιάζει το δείγμα 3, οφείλεται στην μετάβαση Morin.

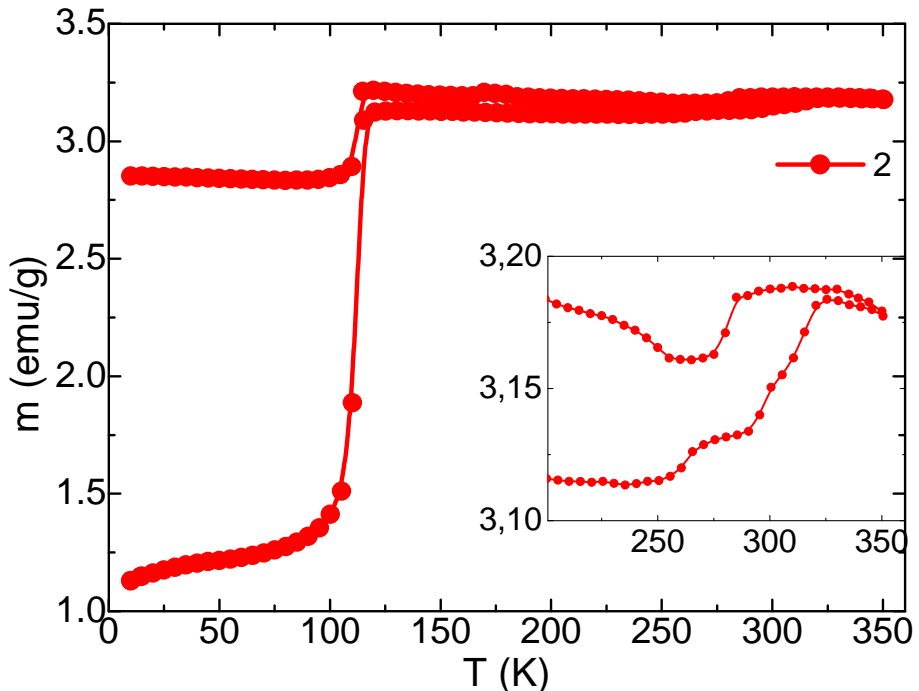


Διάγραμμα 3.3.2: Η μαγνήτιση του δείγματος 3 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H=100Oe$ , για την περιοχή θερμοκρασιών, όπου εμφανίζεται η μετάβαση Morin.

Στα διαγράμματα 3.3.3 και 3.3.4 παρατίθενται η μαγνήτιση του δείγματος 1 και 2, αντίστοιχα. Στα υπομνήματα που περιέχονται στα διαγράμματα, περιέχεται σε μεγέθυνση η περιοχή θερμοκρασιών, όπου παρουσιάζεται η μετάβαση Morin. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα αυτά, η μετάβαση αυτή ενδεχομένως ενυπάρχει και στα δείγματα 1 και 2, αλλά δεν είναι τόσο εμφανής όσο στο δείγμα 3. Αυτό υποδεικνύει ότι στο δείγμα 1 και 2 περιέχεται σε κάποιο ποσοστό αιματίτης. Παρατηρούμε ότι στο δείγμα 2, η ενυπάρχουσα μετάβαση είναι πιο έντονη από ότι στο δείγμα 1, γεγονός που καταδεικνύει ότι στο δείγμα 2 υπάρχει το οξείδιο αυτό σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι στο δείγμα 1. Για το δείγμα 1 είναι σχεδόν αβέβαιο ότι αυτή η εικόνα αποτελεί ένδειξη ύπαρξης κάποιας μετάβασης.



Διάγραμμα 3.3.3: Η μαγνήτιση του δείγματος 1 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H=1000\text{Oe}$ . Στο υπόμνημα παρουσιάζεται εστιασμένη η περιοχή των  $T=250\text{K}$ , στην οποία ενδεχομένως ενυπάρχει ακόμη μία μετάβαση, η μετάβαση Morin.

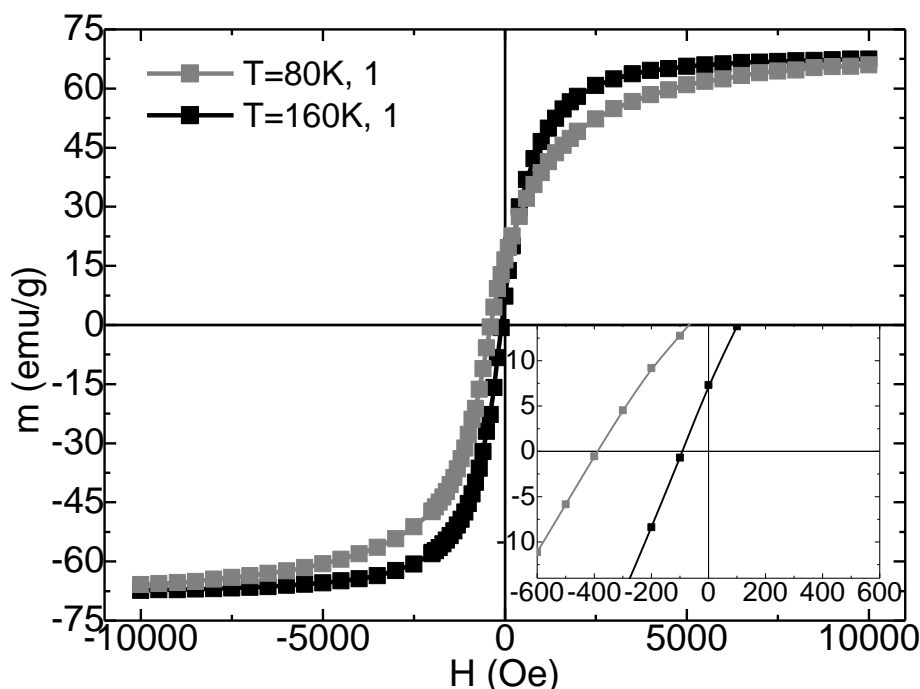


Διάγραμμα 3.3.4: Η μαγνήτιση ανά γραμμάριο του δείγματος 2 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H=1000\text{Oe}$ . Στο υπόμνημα περιέχεται εστιασμένη η περιοχή των  $T=250\text{K}$ , στην οποία ενδεχομένως ενυπάρχει ακόμη μία μετάβαση, η μετάβαση Morin.

Στο διάγραμμα 3.3.5a παρουσιάζονται οι τιμές της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 1. Η θερμοκρασία της μετάβασης Verwey είναι θεωρητικά στους  $T=120\text{K}$ . Έτσι, επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες  $T=80\text{K}$  και  $T=160\text{K}$ , ώστε να είναι εμφανής η διαφορά στη μαγνήτιση του δείγματος κάτω και πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης, αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η μαγνήτιση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας μετάβασης διαφέρει σε κάποιο βαθμό από τη μαγνήτιση σε θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας μετάβασης. Όμως, η διαφορά των δύο είναι μικρή, άρα θεωρούμε ότι έχουμε ένα μαλακό μαγνητικό υλικό.

Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες δεν τέμνουν την αρχή των αξόνων, πράγμα που δείχνει ότι το δείγμα και στις δύο θερμοκρασίες παρουσιάζει παραμένουσα μαγνήτιση και συνεκτικό πεδίο. Αυτό φαίνεται και στο υπόμνημα του διαγράμματος. Συγκεκριμένα, στους  $80\text{K}$  η τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης είναι ίση με  $m=16,56\text{emu/g}$  και στους  $160\text{K}$  ίση με  $m=7,4\text{emu/g}$ . Στους  $T=80\text{K}$  το συνεκτικό πεδίο ισούται με  $H_c=385.5\text{Oe}$ , ενώ στους  $T=160\text{K}$  με  $H_c=88.8\text{Oe}$ . Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το δείγμα 1 είναι σιδηρομαγνητικό, καθώς αποτυπώνεται η μορφή του βρόχου κατά το ήμισυ.

Όπως προκύπτει από το ίδιο διάγραμμα, η μαγνήτιση κόρου για το δείγμα 1 είναι ίση με  $m=68.4\text{emu/g}$ . Από τη βιβλιογραφία, η τιμή της μαγνήτισης κόρου, για υλικό όγκου (bulk) μαγνητίτη είναι ίση με  $m=92-100\text{emu/g}$ , μαγγελίτη ίση με  $m=60-80\text{emu/g}$  και αιματίτη  $m\cong 1\text{emu/g}$  [3.2].

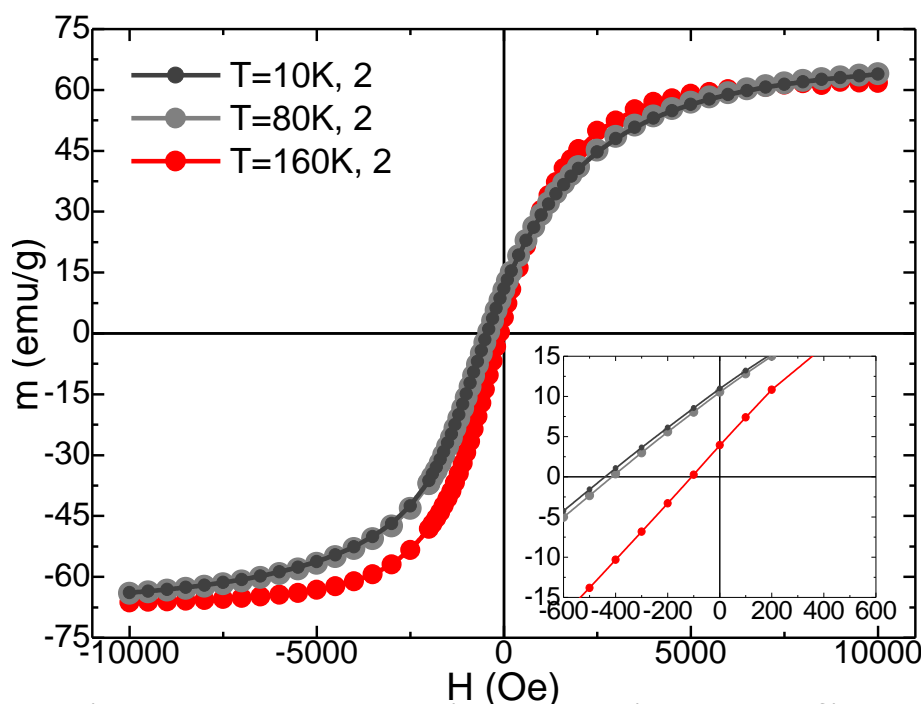


Διάγραμμα 3.3.5a: Η μαγνήτιση συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 1, σε θερμοκρασίες  $T=80\text{K}$  και  $T=160\text{K}$ . Οι τιμές του πεδίου κυμαίνονται από τα  $H=10\text{kOe}$  μέχρι τα  $H=-10\text{kOe}$ . Στο υπόμνημα παρουσιάζεται η παραμένουσα μαγνήτιση  $m$  και το συνεκτικό πεδίο  $H_c$  που καταγράφονται στις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στο διάγραμμα 3.3.5b παρουσιάζονται οι τιμές συναρτήσεως του πεδίου για το δείγμα 2. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες,  $T=10\text{K}$ ,  $80\text{K}$  και  $160\text{K}$ . Παρατηρούμε ότι οι μετρήσεις για  $T=10\text{K}$  και  $T=80\text{K}$ , δηλαδή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας μετάβασης, συμπίπτουν με αρκετή ακρίβεια. Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι για θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης, η μαγνήτιση του δείγματος δεν αλλάζει. Η μαγνήτιση για θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας μετάβασης παρουσιάζει μια μικρή απόκλιση και το υλικό φαίνεται να είναι ένα μαλακό μαγνητικό υλικό. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μετάβαση Verwey επηρεάζει σε μικρό βαθμό τη μαγνητική τάξη του δείγματος.

Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες δεν τέμνουν την αρχή των αξόνων, πράγμα που δείχνει ότι το δείγμα και στις δύο θερμοκρασίες παρουσιάζει παραμένουσα μαγνήτιση και συνεκτικό πεδίο. Αυτό φαίνεται και στο υπόμνημα του διαγράμματος. Συγκεκριμένα, στους  $T=10\text{K}$  η τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης είναι ίση με  $m=11\text{emu/g}$ , στους  $80\text{K}$  ίση με  $m=10,58\text{emu/g}$  και στους  $160\text{K}$  ίση με  $m=3,94\text{emu/g}$ . Το συνεκτικό πεδίο στους  $T=10\text{K}$  ισούται με  $H_c=441.1\text{Oe}$ , στους  $T=80\text{K}$  με  $H_c=413.9\text{Oe}$  και στους  $T=160\text{K}$  με  $H_c=107.7\text{Oe}$ .

Όπως προκύπτει από το ίδιο διάγραμμα, η μαγνήτιση κόρου για το δείγμα 1 είναι ίση με  $m=64.3\text{emu/g}$ .

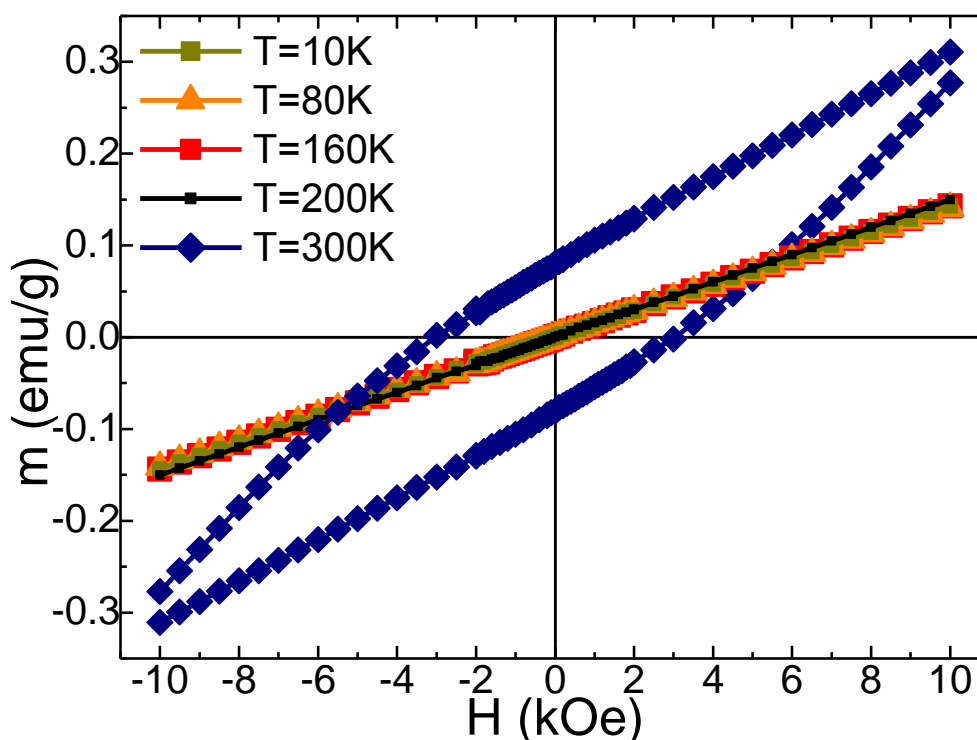


Διάγραμμα 3.3.5b: Η μαγνήτιση συναρτήσεως του πεδίου σε θερμοκρασίες  $T=10\text{K}$ ,  $T=80\text{K}$  και  $T=160\text{K}$  για το δείγμα 2. Οι τιμές του πεδίου κυμαίνονται από τα  $H=10\text{kOe}$  μέχρι τα  $H=-10\text{kOe}$ . Στο υπόμνημα φαίνεται η παραμένουσα μαγνήτιση  $m$  και το συνεκτικό πεδίο  $H_c$  που καταγράφονται για το δείγμα στις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Όπως είδαμε στα διαγράμματα 3.3.5a και 3.3.5b, το δείγμα 1 και το δείγμα 2 παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά. Η μαγνήτιση αυξάνεται με αύξηση του μαγνητικού πεδίου, όπως φαίνεται στο 1<sup>ο</sup> τεταρτημόριο των διαγραμμάτων, και μειώνεται με τη μείωση αυτού με τον ίδιο ρυθμό, όπως φαίνεται στο 3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο. Η μαγνήτιση γίνεται με πιο γρήγορο ρυθμό στους 80K συγκριτικά με τους 160K, που μαγνητίζεται το ίδιο, αλλά με πιο αργό ρυθμό. Συγκρίνοντας τη μαγνήτιση κόρου των δειγμάτων 1 και 2,  $m_1 = 68.4 \text{emu/g}$  και  $m_2 = 64.3 \text{emu/g}$ , παρατηρούμε ότι για το δείγμα 2 η τιμή της είναι λίγο μικρότερη. Συνεπώς, το δείγμα 2 εξακολουθεί να είναι αποτελείται από τα ίδια οξείδια, όπως το δείγμα 1. Η μείωση της μαγνήτισης κόρου ενδεχομένως σημαίνει ότι το ποσοστό του μαγνητίτη στο δείγμα 2 έχει ελλατωθεί.

Στα διαγράμματα 3.3.6a και 3.3.6b παρουσιάζεται η μαγνήτιση συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 3. Στο διάγραμμα 3.3.6a οι μετρήσεις έγιναν με μέγιστη τιμή εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου τα  $10 \text{kOe}$  για πέντε διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας, ενώ στο 3.3.6b με μέγιστη την  $50 \text{kOe}$  για τρεις διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας. Παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα 3.3.6a, οι τιμές της μαγνήτισης συμπίπτουν για κάθε θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας μετάβασης, εκτός από αυτές σε θερμοκρασία  $T=300\text{K}$ , μεγαλύτερη της θερμοκρασίας μετάβασης. Συγκριτικά με τα προηγούμενα διαγράμματα για το δείγμα 1 και 2, 3.3.5a και 3.3.5b αντίστοιχα, όσον αφορά μετρήσεις σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας μετάβασης, τα δεδομένα για το δείγμα 3 παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση. Επίσης, οι ευθείες τέμνουν την αρχή των αξόνων, πράγμα που δεν συμβαίνει στο δείγμα 1 και 2. Η γραμμικότητα, που παρουσιάζει, αποτελεί κλασσική παραμαγνητική εικόνα, καθώς δεν καταγράφεται υστέρηση. Το δείγμα είναι παραμαγνητικό σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης  $T_M$ , αντίθετα με τη βιβλιογραφία που θέλει τον αιματίτη αντισιδηρομαγνητικό [3.2].

Η μέτρηση της μαγνήτισης για  $T=300\text{K}$  είναι η μόνη που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας μετάβασης, καθώς όπως αποτυπώνεται στο διάγραμμα 3.3.3, η θερμοκρασία μετάβασης του δείγματος 3 είναι περίπου στους  $T=250\text{K}$ . Στο διάγραμμα 3.3.6a και 3.3.6b παρατηρούμε ότι η μαγνήτιση του δείγματος παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στους  $T=300\text{K}$ , όπου παρατηρείται ισχυρή ασυμμετρία στο 1<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο, δεν τέμνει την αρχή των αξόνων και δείχνει να παρουσιάζει παραμένουσα μαγνήτιση ίση με  $m=0,08 \text{emu/g}$  και συνεκτικό πεδίο περίπου ίσο με  $H_c = 3 \text{kOe}$ . Πάνω από τη  $T_M$  παρουσιάζεται βρόχος υστέρησης, ο οποίος απουσιάζει σε θερμοκρασίες μικρότερες της  $T_M$ . Έτσι, είναι εμφανές ότι η μετάβαση Morin επηρεάζει τη μαγνητική τάξη του δείγματος. Συγκεκριμένα, αυτή η εικόνα του υλικού πιθανότατα ερμηνεύεται είτε ως υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά [3.3], η οποία, όπως γνωρίζουμε, παρουσιάζεται σε ένα υλικό για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας μετάβασής του, είτε ως μίξη δύο φάσεων, μιας σιδηρομαγνητικής και μιας υπερπαραμαγνητικής.

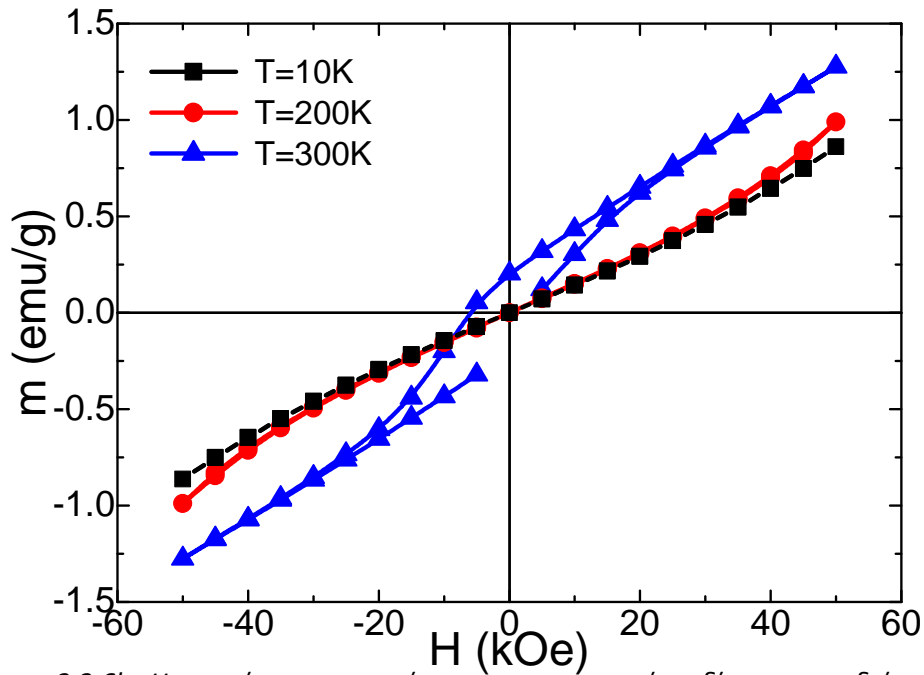


Διάγραμμα 3.3.6α: Η μαγνήτιση συναρτήσεως του μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 3, σε θερμοκρασία  $T=10K$ ,  $T=80K$ ,  $T=160K$ ,  $T=200K$ ,  $T=300K$ . Οι τιμές του πεδίου κυμαίνονται μεταξύ των  $H = -10kOe$  και των  $H = 10kOe$ .

Από το διάγραμμα 3.3.6b γίνεται εμφανής ότι για μεγαλύτερες τιμές πεδίου η γραμμική σχέση των μεγεθών εξαφανίζεται. Συγκεκριμένα, για τιμές πεδίου μεγαλύτερες από τα  $H = 20kOe$  γίνεται εμφανής η αλλαγή της κλίσης, πράγμα που μεταφράζεται ως αλλαγή του ρυθμού μαγνήτισης, όπως φαίνεται στο 1<sup>ο</sup> τεταρτημόριο. Μετά τα  $H = 20kOe$ , η μαγνήτιση του δείγματος γίνεται πιο γρήγορα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα, αφού τα κοίλα είναι προς τα πάνω, πράγμα που μεταφράζεται ότι θα μπορούσε να περιγραφεί από μια γνησίως αύξουσα συνάρτηση. Αυτή η εικόνα είναι αντίστοιχη και στο 3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο για τιμές του πεδίου μικρότερες των  $H = -20kOe$ . Επίσης, παρατηρούμε ότι για τιμές πεδίου μεγαλύτερες των  $H = 20kOe$ , αρχίζουν να μην συμπίπτουν οι καμπύλες για τις θερμοκρασίες  $T=10K$  και  $T=200K$ . Το δείγμα σε θερμοκρασία  $T=200K$  μαγνητίζεται περισσότερο από ότι σε θερμοκρασία  $T=10K$ . Διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάζει στους 300K, όπου δείχνει να παρουσιάζει παραμένουσα μαγνήτιση  $m = 0,19 \frac{emu}{g}$  και συνεκτικό πεδίο  $H_c = 5.87kOe$ .

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 3.3.6a και 3.3.6b, βλέπουμε ότι το πρώτο αποτελεί ουσιαστικά εστίαση του δευτέρου, αν και αφορούν δύο διαφορετικές μετρήσεις. Αυτό θα μπορούσε να θεωρηθεί, αφού παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά στις διάφορες θερμοκρασίες, αλλά και στους 300K. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται η παραμαγνητική συμπεριφορά που χαρακτηρίζει το δείγμα 3. Η παραμένουσα μαγνήτιση για τους 300K είναι διπλάσια στο 3.3.6b από αυτή στο 3.3.6a.



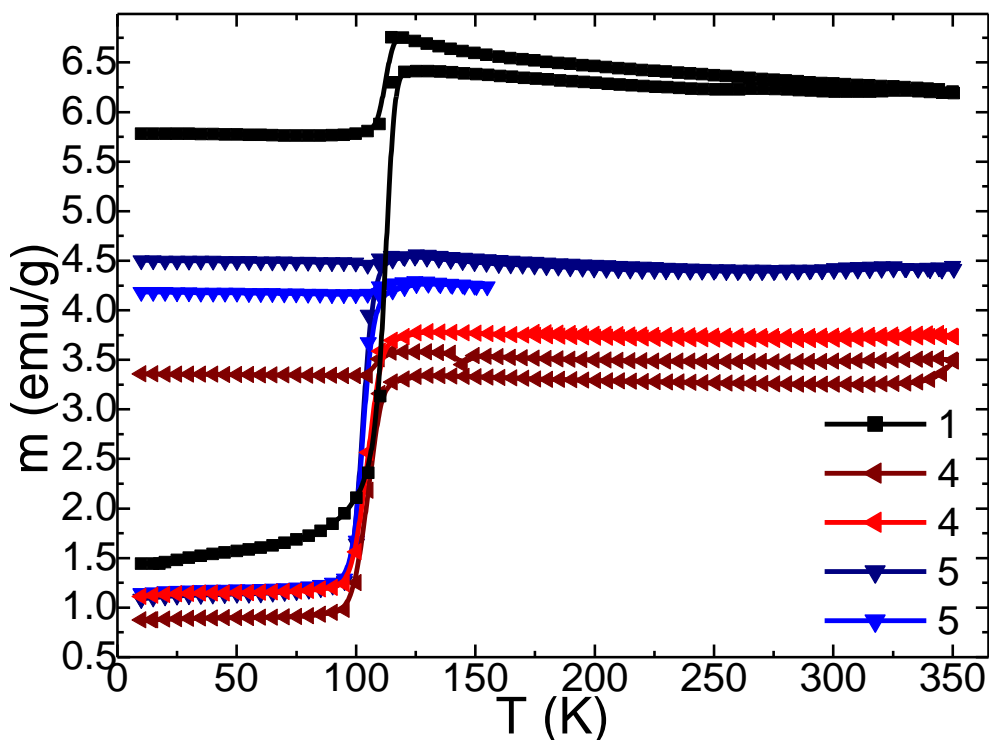


Διάγραμμα 3.3.6b: Η μαγνήτιση συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 3, σε θερμοκρασία 10K, 200K, 300K. Οι τιμές του πεδίου κυμαίνονται μεταξύ των  $-50kOe$  και των  $50kOe$ .

Στο διάγραμμα 3.3.7 που ακολουθεί, παρατίθενται η μαγνήτιση συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα 1, 4 και 5. Για τα δείγματα 4 και 5 πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές μετρήσεων της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας, οι οποίες αποκλίνουν. Η δεύτερη σειρά μετρήσεων για το δείγμα 5 πραγματοποιήθηκε μέχρι τους  $T=155K$ .

Αρχικά, φαίνεται να συμπίπτουν οι δύο σειρές μετρήσεων του δείγματος 5 με την δεύτερη σειρά μετρήσεων του δείγματος 4 για θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας μετάβασης. Άρα η πρώτη σειρά μετρήσεων του δείγματος 4 είναι αυτή που αποκλίνει στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας μετάβασης οι μαγνήτισεις των δειγμάτων δεν συμπίπτουν. Μάλιστα, για το δείγμα 4 η δεύτερη σειρά μετρήσεων έδωσε μεγαλύτερη τιμή μαγνήτισης, ενώ για το δείγμα 5 μεγαλύτερη τιμή μαγνήτισης έδωσε η πρώτη σειρά μετρήσεων.

Στο ίδιο διάγραμμα παρατηρούμε την μετάβαση Verwey για το δείγμα 1 να συμβαίνει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από ότι συμβαίνει για το 4 και 5. Συγκεκριμένα, για το δείγμα 4 θεωρούμε ότι συμβαίνει στους  $T=105K$ , για το δείγμα 5 στους  $T=103K$ , ενώ για το δείγμα 1 στους  $T=112K$ . Επίσης, παρατηρούμε ότι η μετάβαση δεν είναι ακαριαία, αλλά έχει ένα πεπερασμένο πλάτος. Για το δείγμα 1 ξεκινάει στους  $T=95K$  και ολοκληρώνεται στους  $T=120K$ . Για τα δείγματα 4 και 5, ξεκινάει στους  $T=95K$  και ολοκληρώνεται στους  $T=115K$ . Στα δείγματα 4 και 5 παρότι η μετάβαση παρουσιάζεται στην ίδια θερμοκρασία, η μαγνήτιση των δειγμάτων διαφέρει. Μεγαλύτερη μαγνήτιση παρουσιάζει το δείγμα 1, ακολουθεί το δείγμα 5, ενώ το δείγμα 4 μαγνητίζεται λιγότερο από τα άλλα δύο δείγματα στην ίδια θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, το δείγμα 1 φτάνει τα  $m = 6.5 \text{ emu/g}$  σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας μετάβασης, το δείγμα 4 τα  $m = 3.75 \text{ emu/g}$  και το δείγμα 5 τα  $m = 4.5 \text{ emu/g}$ .



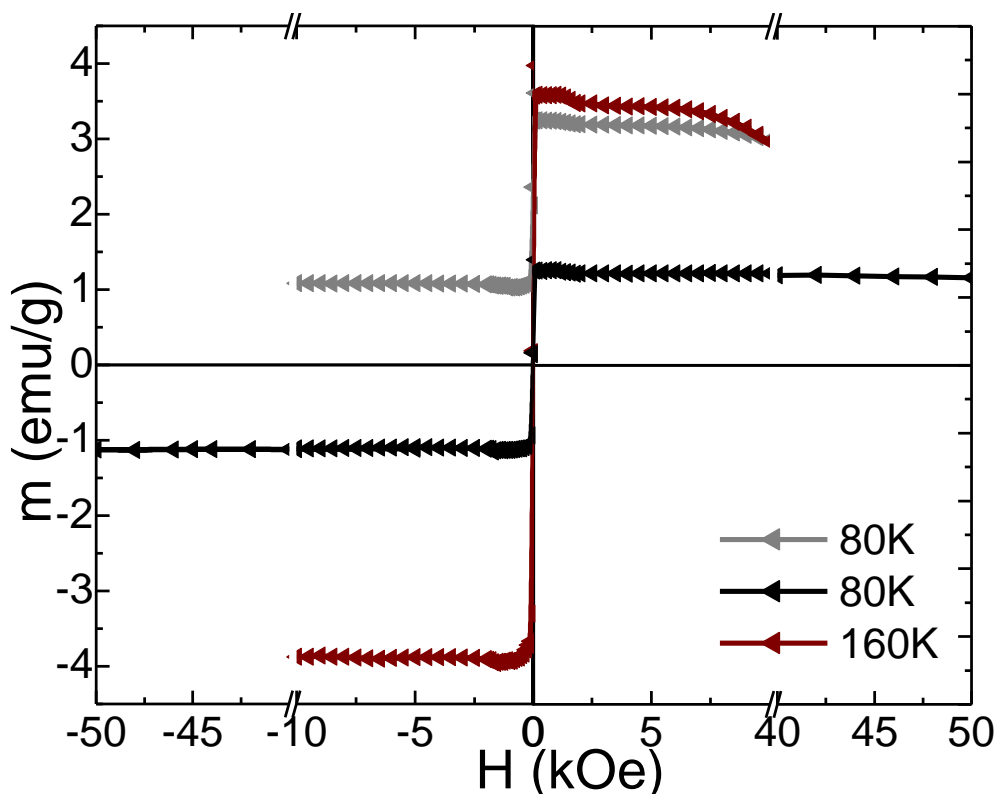
*Διάγραμμα 3.3.7:* Παρουσιάζεται η μαγνήτιση συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα 4 και 5 με εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H=100$  Oe, εκτός από τη δεύτερη μέτρηση του δείγματος 5, που το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο τέθηκε ίσο με  $H=1000$  Oe. Στο ίδιο διάγραμμα περιέχεται και η μαγνήτιση του δείγματος 1, ώστε να είναι εφικτή η οπτική σύγκριση, καθώς τα τρία αυτά δείγματα παρασκευάστηκαν σε ίδιες συνθήκες κενού, για διαφορετικό χρόνο.

Με συστηματική μελέτη των πειραματικών μετρήσεων στην περιοχή θερμοκρασιών των  $T=250$  K δεν παρατηρείται κάποιου είδους μετάβαση, όπως στα δείγματα 2 και 3. Αυτό ενδεχόμενα σημαίνει ότι τα δείγματα αποτελούνται αποκλειστικά από μαγνητίτη.

Στο διάγραμμα 3.3.8 παρουσιάζεται η μαγνήτιση συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 4. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις σε θερμοκρασία  $T=80$  K για δύο διαφορετικές μέγιστες τιμές πεδίου και μία μέτρηση σε θερμοκρασία  $T=160$  K.

Όπως φαίνεται στο 1<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο του διαγράμματος 3.3.8, η μαγνήτιση του δείγματος 4 σε θερμοκρασία μεγαλύτερης της θερμοκρασίας μετάβασης ( $T=160$  K), αντιστρέφεται, όταν αντιστρέφεται το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Αντίθετα, η μαγνήτιση του δείγματος 4 σε θερμοκρασία μικρότερης της θερμοκρασίας μετάβασης ( $T=80$  K), όταν εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο με μέγιστη τιμή ίση με  $H=10$  kOe, δεν αντιστρέφεται, όταν αντιστρέφεται το πεδίο, όπως φαίνεται στο 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> τεταρτημόριο. Η συμπεριφορά αυτή της μαγνήτισης χαρακτηρίζει το δείγμα ως αντισιδηρομαγνητικό. Όταν εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο με μέγιστη τιμή ίση με  $H=50$  kOe στην ίδια θερμοκρασία, η μαγνήτιση του δείγματος αντιστρέφεται, όταν αντιστρέφεται το πεδίο, όπως φαίνεται στο 1<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο. Μάλιστα, το δείγμα φαίνεται να παρουσιάζει παραμένουσα μαγνήτιση ίση με  $m=0,16$  emu/g και συνεκτικό πεδίο ίσο με  $H_c=15$  Oe. Συνεπώς, αυτή η συμπεριφορά της μαγνήτισης, χαρακτηρίζει το δείγμα ως σιδηρομαγνητικό.

Έτσι, θεωρούμε ότι το δείγμα αποτελείται από μείξη δύο φάσεων, της σιδηρομαγνητικής και της αντισιδηρομαγνητικής.

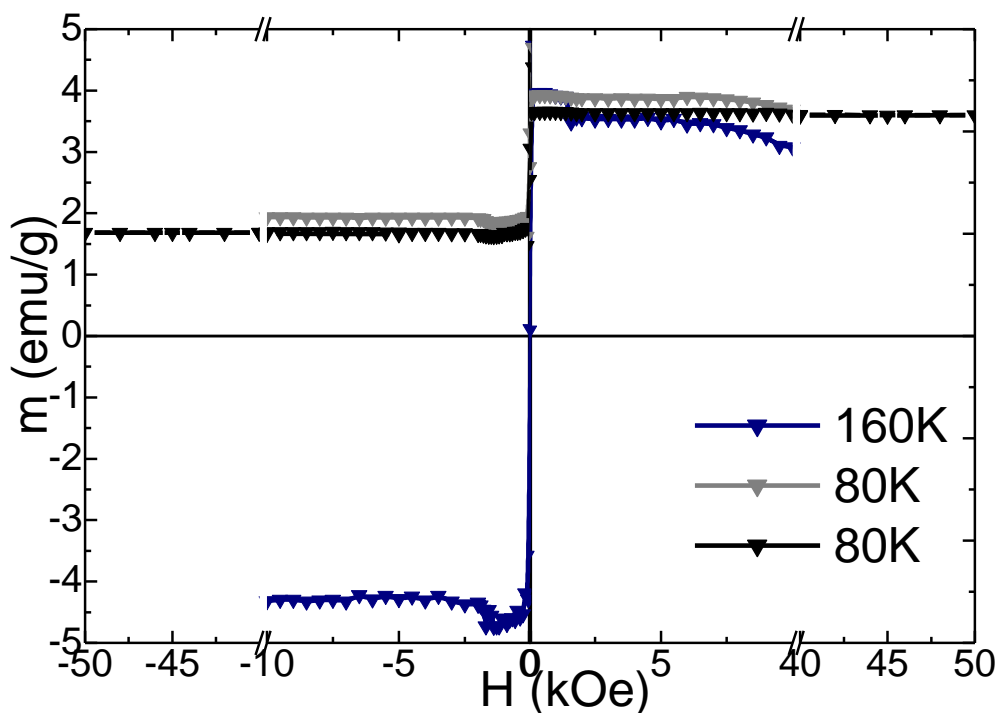


Διάγραμμα 3.3.8: Η μαγνήτιση συναρτήσε του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 4. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις σε θερμοκρασία  $T=80K$  για δύο διαφορετικές τιμές μέγιστου μαγνητικού πεδίου και μία μέτρηση σε θερμοκρασία  $T=160K$ , ώστε να παρατηρηθεί η συμπεριφορά του δείγματος σε θερμοκρασίες μικρότερες και μεγαλύτερες της θερμοκρασίας μετάβασης. Παρατηρούμε ότι το φαινόμενο «πόλωσης ανταλλαγής» εμφανίζεται ως προς τον κάθετο άξονα σε θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας μετάβασης για εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H=10kOe$  και ότι αίρεται με την εφαρμογή μεγαλύτερου μαγνητικού πεδίου.

Στο διάγραμμα 3.3.9 παρουσιάζεται η μαγνήτιση συναρτήσε του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 5. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις σε θερμοκρασία  $80K$  για δύο διαφορετικές μέγιστες τιμές πεδίου και μία μέτρηση σε θερμοκρασία  $160K$ .

Όπως φαίνεται στο 1<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο του διαγράμματος 3.3.9, η μαγνήτιση του δείγματος 5 σε θερμοκρασία μεγαλύτερης της θερμοκρασίας μετάβασης ( $T=160K$ ), αντιστρέφεται όταν αντιστρέφεται το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Αντίθετα, η μαγνήτιση του δείγματος 5 σε θερμοκρασία μικρότερης της θερμοκρασίας μετάβασης ( $T=80K$ ), όταν εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο με μέγιστη τιμή ίση με  $H=10kOe$ , δεν αντιστρέφεται, όταν αντιστρέφεται το πεδίο, όπως φαίνεται στο 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> τεταρτημόριο. Στη δεύτερη μέτρηση, όπου εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο με μέγιστη τιμή ίση με  $H=50kOe$  στην ίδια θερμοκρασία, η μαγνήτιση του δείγματος δεν αντιστρέφεται, όταν αντιστρέφεται το πεδίο, όπως φαίνεται στο 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> τεταρτημόριο. Αυτό σημαίνει ότι, σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας μετάβασης, η μαγνήτιση του δείγματος δεν αντιστρέφεται, ανεξαρτήτως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, για τιμές έως  $H=50kOe$ . Η συμπεριφορά αυτή της μαγνήτισης σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας μετάβασης χαρακτηρίζει το δείγμα αντισιδηρομαγνητικό. Ενδεχομένως με εφαρμογή

μαγνητικού πεδίου μεγαλύτερης τάξεως να υπάρχει αντιστροφή στη μαγνήτιση του δείγματος.



*Διάγραμμα 3.3.9: Η μαγνήτιση συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το δείγμα 5. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις σε θερμοκρασία  $T=80\text{K}$  για δύο διαφορετικές τιμές εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και μία μέτρηση σε θερμοκρασία  $T=160\text{K}$ , ώστε να παρατηρηθεί η συμπεριφορά του δείγματος σε θερμοκρασίες μικρότερες και μεγαλύτερες της θερμοκρασίας μετάβασης. Παρατηρούμε ότι το φαινόμενο «πόλωσης ανταλλαγής» εμφανίζεται ως προς τον κάθετο άξονα σε θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας μετάβασης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι σε αυτό το δείγμα το φαινόμενο δεν αίρεται παρά την εφαρμογή μεγάλου μαγνητικού πεδίου, ίσου με  $H=50\text{kOe}$ .*

## 4. Ερμηνεία των αποτελεσμάτων

Υπενθυμίζουμε ότι σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετήσουμε δύο βασικές παραμέτρους που μπορούν να επιδράσουν στα δείγματα οξειδίων του σιδήρου,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , κατά την πυροσυσσωμάτωσή τους: την τιμή του κενού και τη χρονική διάρκεια (διατηρώντας τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης σταθερή  $T=1000^\circ\text{C}$ ). Έτσι, μελετήσαμε δύο βασικές σειρές δειγμάτων μεταβάλλοντας στην πρώτη την τιμή του κενού κατά την πυροσυσσωμάτωση και διατηρώντας την χρονική διάρκεια σταθερή, 2 ώρες, ενώ στην δεύτερη μεταβάλλαμε τη χρονική διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης και διατηρώντας την τιμή του κενού σταθερή,  $P=10^{-5}\text{mbar}$ . Συγκεκριμένα, στην πρώτη σειρά δειγμάτων, τα δείγματα 1, 2 και 3 πυροσυσσωματώθηκαν για 2 ώρες αλλά σε διαφορετικές συνθήκες κενού: το δείγμα 1 σε συνθήκες υψηλού κενού, της τάξεως των  $P=10^{-5}\text{mbar}$ , το δείγμα 2 σε συνθήκες μέτριου κενού της τάξεως των  $P=10^{-2}\text{mbar}$ , ενώ το δείγμα 3 σε ατμοσφαιρική πίεση,  $P=10^3\text{mbar}$ . Στη δεύτερη σειρά δειγμάτων, τα δείγματα 1, 4 και 5 πυροσυσσωματώθηκαν στις ίδιες συνθήκες υψηλού κενού, της τάξεως των  $P=10^{-5}\text{mbar}$ , αλλά για διαφορετικό χρόνο: το δείγμα 1 για μικρή χρονική διάρκεια 2 ωρών, το δείγμα 4 για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια 12 ωρών, ενώ το δείγμα 5 για τη μέγιστη χρονική διάρκεια 48 ωρών. Πιο κάτω, συνοψίζουμε τα πειραματικά αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X, ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και μαγνήτισης, για το κάθε δείγμα ξεχωριστά:

- Το δείγμα 1 πυροσυσσωματώθηκε για 2 ώρες σε συνθήκες υψηλού κενού, της τάξεως των  $P=10^{-5}\text{mbar}$ . Από τα περιθλασιγράμματά του είναι προφανές ότι αποτελείται κυρίως από μαγνητίτη, καθώς οι κορυφές, που καταγράφονται, συμπίπτουν σε όλο το εύρος γωνιών με τις τιμές αναφοράς του μαγνητίτη. Στη μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας, υπό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H=100\text{Oe}$ , η μετάβαση Verwey εμφανίζεται στους  $T=112\text{K}$ , γεγονός που πιστοποιεί ότι το δείγμα αποτελείται κυρίως από μαγνητίτη. Η μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για θερμοκρασία υψηλότερη και χαμηλότερη της θερμοκρασίας της μετάβασης Verwey  $T_V$ , αποδεικνύει ότι το δείγμα παραμένει σιδηρομαγνητικό. Η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης, επιβεβαίωσε την ύπαρξη της μετάβασης περίπου στην ίδια θερμοκρασία, στους  $T=114\text{K}$ .
- Το δείγμα 2 πυροσυσσωματώθηκε για 2 ώρες σε συνθήκες μέτριου κενού, της τάξεως των  $P=10^{-2}\text{mbar}$ . Τα περιθλασιγράμματα που παραθέτουν συγκριτικά τα δείγματα 1 και 2, απεικονίζουν την μετατόπιση των κορυφών του δείγματος 2 ως προς το 1. Η μετατόπιση αυτή αφορά κάποια εκατοστά της μοίρας, αλλά είναι πραγματική και παρατηρείται σε όλο το εύρος γωνιών. Παρά την μικρή μετατόπιση, το δείγμα 2 αποτελείται κυρίως από μαγνητίτη, καθώς οι κορυφές των περιθλασιγραμμάτων του καταγράφονται στην περιοχή όπου υπάρχουν οι τιμές αναφοράς του μαγνητίτη. Συνεπώς, η πυροσυσσωμάτωση σε διαφορετικές συνθήκες κενού μετέβαλε σε ένα βαθμό τη δομή του δείγματος. Στη μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας, υπό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H=100\text{Oe}$ , η μετάβαση Verwey εμφανίζεται στους  $T=111\text{K}$ , παρόμοια με αυτή του δείγματος 1. Επιπλέον, οι μετρήσεις ως συνάρτηση της θερμοκρασίας έδειξαν μικρή μεταβολή της μαγνήτισης κατά τη μετάβαση. Η μέτρηση της μαγνήτισης

συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου έδειξε παρόμοια συμπεριφορά με το δείγμα 1, δηλαδή ότι το δείγμα 2 είναι σιδηρομαγνητικό για θερμοκρασίες τόσο υψηλότερες όσο και χαμηλότερες της  $T_V$ . Η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης απέδειξε την ύπαρξη της μετάβασης σε θερμοκρασία  $T = 110K$ . Έτσι, εικάζουμε ότι, ενώ το δείγμα 2 αποτελείται κυρίως από μαγνητίτη, ενυπάρχει και άλλη μία φάση στο δείγμα, που μεταβάλλει τη δομή και δίνει διαφοροποιημένες μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, ως προς τη μετάβαση Verwey. Το γεγονός ότι παρουσιάζει κάποια ενδεχόμενη μετάβαση στους  $T \cong 250K$  ίσως αποτελεί ένδειξη, ότι πηγαίνουμε προς τον αιματίτη, του οποίου η μετάβαση Morin καταγράφεται στους  $T_M \cong 250K$ .

- Το δείγμα 3 πυροσυσσωματώθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση, της τάξεως των  $P = 10^3 mbar$ . Η μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας, υπό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H = 100Oe$ , κατέγραψε τη μετάβαση αυτού του δείγματος σε διαφορετική θερμοκρασία, στους  $T = 250K$ . Σε αυτή τη θερμοκρασία παρουσιάζεται η μετάβαση Morin, που είναι χαρακτηριστική μετάβαση για τον αιματίτη [3.1]. Αυτό συνηγορεί στο ότι το δείγμα αποτελείται κατά κύριο λόγο από αιματίτη. Αυτό φαίνεται και από την ταύτιση στα περιθλασιγράμματα των κορυφών του δείγματος 3 με τις τιμές αναφοράς του αιματίτη. Όμως, το δείγμα περιέχει και μαγνητίτη, αφού ένα ποσοστό των κορυφών που καταγράφονται συμπίπτει με τις αντίστοιχες τιμές αναφοράς του μαγνητίτη. Όσον αφορά τη μαγνητική τάξη που παρουσιάζει το δείγμα καταλήγουμε στο ότι όταν το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο μηδενίζεται, τότε η μαγνήτιση μηδενίζεται επίσης, αφού τα διαγράμματα τέμνουν την αρχή των αξόνων. Αυτό επιβεβαιώνει ότι το δείγμα 3 είναι παραμαγνητικό σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας μετάβασης  $T_M$ . Η διαφορετική συμπεριφορά που παρουσιάζει στους  $T = 300K$  οφείλεται είτε στην υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά, που παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας μετάβασης  $T_M$ , είτε στη συνύπαρξη σιδηρομαγνητισμού και αντισιδηρομαγνητισμού. Για την υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά γνωρίζουμε ότι επηρεάζει τη μαγνήτιση του δείγματος για θερμοκρασίες υψηλότερες της  $T_M$ , ενώ η επιρροή της είναι αμελητέα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμη και αν εφαρμόζονται ισχυρά μαγνητικά πεδία. Συγκεκριμένα, κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης  $T_M$ , ο αιματίτης αποτελείται από δύο μαγνητικά υποπλέγματα προσανατολισμένα κατά μήκος του ρομβοεδρικού [111] άξονα και είναι αντιπαράλληλα. Πάνω από τη θερμοκρασία  $T_M$ , οι μαγνητικές ροπές βρίσκονται στο βασικό (111) επίπεδο με μία μικρή απόκλιση από τον αντισιδηρομαγνητικό άξονα, η οποία οδηγεί σε μια μικρή μαγνήτιση στο συγκεκριμένο επίπεδο [3.2].
- Το δείγμα 4 πυροσυσσωματώθηκε σε συνθήκες υψηλού κενού, της τάξεως των  $P = 10^{-5} mbar$  για 12 ώρες. Τα περιθλασιγράμματά του παρουσιάζουν κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε κορυφές μαγνητίτη. Όμως, παρουσιάζουν μετατόπιση ως προς τις γωνίες και διακύμανση ως προς τις σχετικές εντάσεις των κορυφών του δείγματος 1. Συνεπώς, η μεγαλύτερη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης μετέβαλε σε ένα βαθμό τη δομή του δείγματος. Στη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης η μετάβαση Verwey παρατηρείται στους  $T = 102K$ . Στη μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας, υπό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H = 100Oe$ , η

μετάβαση Verwey εμφανίζεται στους  $T = 105K$ , γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το δείγμα αποτελείται κυρίως από μαγνητίτη. Η  $T_V$  είναι μετατοπισμένη σε χαμηλότερη θερμοκρασία, από αυτή που καταγράφεται στη διεθνή βιβλιογραφία, γεγονός που οφείλεται στην αλλαγή της στοιχειομετρίας του δείγματος, η οποία συνέβη κατά την πυροσυσσωμάτωσή του, λόγω φαινομένων διάχυσης [3.4]. Το δείγμα 4 δεν παρουσιάζει καμία ενδεχόμενη μετάβαση στην περιοχή των  $T = 250K$ , άρα στο δείγμα δεν περιέχεται αιματίτης. Στη μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, για θερμοκρασίες μικρότερες της  $T_V$  παρουσιάστηκε κάθετη μετατόπιση της μαγνήτισης (δηλαδή ως προς τον άξονα της μαγνήτισης) σε θετικές τιμές. Στη διεθνή αρθρογραφία, το φαινόμενο αυτό αναφέρεται ως πόλωση ανταλλαγής [4.1]. Κατά ενδιαφέροντα τρόπο, το φαινόμενο παρατηρήθηκε όταν το μέγιστο μαγνητικό πεδίο που εφαρμόσαμε ήταν  $10kOe$ , όμως άρθηκε όταν η μέγιστη τιμή του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου αυξήθηκε στα  $50kOe$ .

- Το δείγμα 5 πυροσυσσωματώθηκε σε συνθήκες υψηλού κενού για 48ώρες. Τα περιθλασιγράμμάτα του παρουσιάζουν κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε κορυφές μαγνητίτη. Όμως, παρουσιάζουν μετατόπιση ως προς τις γωνίες των κορυφών και διακύμανση ως προς τις σχετικές εντάσεις αυτών του δείγματος 1 και του δείγματος 4. Η μετατόπιση στις γωνίες των κορυφών ως προς το δείγμα 4 είναι σχεδόν ελάχιστη, αλλά είναι υπαρκτή. Σημαντική είναι η διαφοροποίηση από το δείγμα 1, ως προς τη σχετική ένταση που παρουσιάζουν οι κορυφές. Συνεπώς, η μεγαλύτερη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης μετέβαλε εμφανώς τη δομή του δείγματος. Στη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης η μετάβαση Verwey παρατηρείται στους  $T = 102K$ . Στη μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσεως της θερμοκρασίας, υπό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H = 100Oe$ , η μετάβαση Verwey εμφανίζεται στους  $T = 103K$ , γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το δείγμα αποτελείται σε σημαντικό ποσοστό από μαγνητίτη. Η  $T_V$  είναι μετατοπισμένη σε χαμηλότερη θερμοκρασία, από αυτή που καταγράφεται στη διεθνή βιβλιογραφία, γεγονός που οφείλεται στην αλλαγή της στοιχειομετρίας του δείγματος, η οποία συνέβη κατά την πυροσυσσωμάτωσή του, λόγω φαινομένων διάχυσης [3.4]. Το δείγμα 5 δεν παρουσιάζει καμία ενδεχόμενη μετάβαση στην περιοχή των  $T = 250K$ , άρα δεν περιέχεται στο δείγμα αιματίτης. Όπως παρατηρήσαμε στο δείγμα 4, έτσι και στο δείγμα 5, στη μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, για θερμοκρασίες μικρότερες της  $T_V$  παρουσιάζεται κάθετη μετατόπιση της μαγνήτισης (δηλαδή ως προς τον άξονα της μαγνήτισης) σε θετικές τιμές. Στη διεθνή αρθρογραφία, [4.1-4.3], αυτό αναφέρεται ως πόλωση ανταλλαγής και συμβαίνει λόγω της συνύπαρξης δύο φάσεων, μιας αντισιδηρομαγνητικής και μιας σιδηρομαγνητικής. Σε αντίθεση όμως με το δείγμα 4, στο δείγμα 5 το φαινόμενο δεν άρθηκε, όταν η μέγιστη τιμή του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου αυξήθηκε στα  $50kOe$ . Ενδεχομένως, αυτό το φαινόμενο αίρεται για μεγαλύτερη τιμή του μέγιστου μαγνητικού πεδίου που μπορούμε εμείς να εφαρμόσουμε στην πειραματική μας διάταξη, δηλαδή για  $H > 50kOe$ .

## 5. Συμπεράσματα και μελλοντικοί στόχοι

Υπενθυμίζουμε ότι σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετήσουμε δύο βασικές παραμέτρους που μπορούν να επιδράσουν στα δείγματα οξειδίων του σιδήρου,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , κατά την πυροσυσσωμάτωσή τους: την τιμή του κενού και τη χρονική διάρκεια (διατηρώντας τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης σταθερή  $T=1000^\circ\text{C}$ ). Έτσι, μελετήσαμε δύο βασικές σειρές δειγμάτων μεταβάλλοντας στην πρώτη την τιμή του κενού κατά την πυροσυσσωμάτωση και διατηρώντας την χρονική διάρκεια σταθερή, 2 ώρες, ενώ στην δεύτερη μεταβάλλαμε τη χρονική διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης και διατηρώντας την τιμή του κενού σταθερή,  $P=10^{-5}\text{mbar}$ . Συγκεκριμένα, στην πρώτη σειρά δειγμάτων, τα δείγματα 1, 2 και 3 πυροσυσσωματώθηκαν για 2 ώρες αλλά σε διαφορετικές συνθήκες κενού: το δείγμα 1 σε συνθήκες υψηλού κενού της τάξεως των  $P=10^{-5}\text{mbar}$ , το δείγμα 2 σε συνθήκες μέτριου κενού της τάξεως των  $P=10^{-2}\text{mbar}$ , ενώ το δείγμα 3 σε ατμοσφαιρική πίεση,  $P=10^3\text{mbar}$ . Στη δεύτερη σειρά δειγμάτων, τα δείγματα 1, 4 και 5 πυροσυσσωματώθηκαν στις ίδιες συνθήκες υψηλού κενού, της τάξεως των  $P=10^{-5}\text{mbar}$ , αλλά για διαφορετικό χρόνο: το δείγμα 1 για μικρή χρονική διάρκεια 2 ωρών, το δείγμα 4 για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια 12 ωρών, ενώ το δείγμα 5 για τη μέγιστη χρονική διάρκεια 48 ωρών. Πιο κάτω, συνοψίζουμε τα συμπεράσματα, όπως προέκυψαν, από τη συγκριτική μελέτη των δειγμάτων.

Έχοντας αξιολογήσει τα πειραματικά αποτελέσματα, καταλήγουμε στα εξής:

- Μακροσκοπικά, τα δείγματα συρρικνώνονται κατά την πυροσυσσωμάτωσή τους. Μεγαλύτερη μεταβολή παρουσιάζει το δείγμα 3, για το οποίο καταγράφεται μεγάλη μείωση της διαμέτρου του, όπως φαίνεται στο Παράρτημα Ι. Έτσι, θα μπορούσε να θεωρηθεί, ότι σε υποβαθμισμένες συνθήκες κενού, πραγματοποιούνται μεγαλύτερες μεταβολές στις διαστάσεις. Διαφοροποιήσεις, επίσης, παρουσιάζουν τα δείγματα, που πυροσυσσωματώνονται σε διαφορετικές συνθήκες, στο χρώμα τους. Η σκόνη από την οποία προέρχονται όλα τα δείγματα είχε έντονα μαύρο χρώμα. Μετά την πυροσυσσωμάτωση, όσο οι συνθήκες κενού υποβαθμίζονται, τόσο το χρώμα των δειγμάτων τείνει να γίνεται καφέ, γεγονός που προδίδει την περεταίρω οξείδωσή τους. Αντίθετα, τα δείγματα που πυροσυσσωματώνονται σε συνθήκες υψηλού κενού παρουσιάζουν σε κάποια σημεία της επιφανείας τους μεταλλικό χρώμα, ενώ στο εσωτερικό τους παραμένουν μαύρα.
- Στις μαγνητικές μετρήσεις, η μετάβαση Verwey καταγράφεται σε θερμοκρασία  $T=112\text{K}$ , χαμηλότερη από τη θερμοκρασία που προκύπτει από τη βιβλιογραφία ( $T=120\text{K}$ ). Αυτό ενδεχόμενα οφείλεται στη χημική σύσταση του δείγματος, η οποία δεν περιγράφεται από το χημικό τύπο  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , αλλά από τον  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ . Ενδεχόμενα, όμως, οφείλεται και στην ύπαρξη μικρού ποσοστού άλλου οξειδίου του σιδήρου, όπως αιματίτη, το οποίο δεν επηρεάζει εμφανώς τις μετρήσεις, αλλά μπορεί να μεταβάλλει τη θερμοκρασία μετάβασης. Η μετάβαση Morin καταγράφεται σε θερμοκρασία  $T=250\text{K}$ , όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία. Αυτό συνηγορεί στο ότι στο δείγμα 3, περιέχεται αποκλειστικά αιματίτης.
- Στις μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης καταγράφεται βηματική μεταβολή της στα δείγματα τα οποία πυροσυσσωματώθηκαν υπό υψηλό κενό, η οποία αποτυπώνει τη μετάβαση Verwey με ταυτόχρονη εμφάνιση υστέρησης. Αντίθετα, στα δείγματα τα οποία πυροσυσσωματώθηκαν σε υποβαθμισμένο κενό δεν παρουσιάζεται



βηματική μεταβολή αλλά μόνο μια σταδιακή αλλαγή στην κλίση της ηλεκτρικής αντίστασης. Ταυτόχρονα, η υστέρηση μειώθηκε σημαντικά, τείνοντας προς μια πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία. Για να προσδιορίσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τη θερμοκρασία μετάβασης, παραγωγίσαμε την ειδική αντίσταση ως προς την θερμοκρασία. Έτσι, προέκυψαν για τη θερμοκρασία μετάβασης για κάθε δείγματα τα εξής:  $T_1 = 114K, T_2 = 110K, T_4 = 102K, T_5 = 102K$ .

- Η τιμή του κενού στην οποία πυροσυσσωματώνονται τα δείγματα έχει, επίσης, σημαντική επίδραση στην τιμή της ειδικής ηλεκτρικής τους αντίστασης. Από τη σύγκριση της αντίστασης των δειγμάτων για την ίδια θερμοκρασία προκύπτει το εξής: το δείγμα 2, που πυροσυσσωματώθηκε σε κενό της τάξης των  $P = 10^{-2} mbar$ , παρουσιάζει τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ειδική αντίσταση από το δείγμα 1, που πυροσυσσωματώθηκε σε κενό της τάξης των  $P = 10^{-5} mbar$ . Έτσι, θεωρούμε ότι όσο υποβαθμίζεται το κενό, τόσο το δείγμα τείνει να γίνεται περισσότερο μονωτικό.
- Σημαντική μεταβολή στην τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης των δειγμάτων προκαλεί και ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσής τους. Από τις μετρήσεις προκύπτει ότι η ειδική αντίσταση των δειγμάτων βαίνει μειούμενη όσο αυξάνεται ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσής τους. Ειδικότερα, το δείγμα 4, που πυροσυσσωματώθηκε για 12 ώρες, παρουσιάζει μικρότερη ειδική αντίσταση για την ίδια θερμοκρασία από το δείγμα 1, που πυροσυσσωματώθηκε για 2 ώρες. Αντίστοιχα, μειωμένη αντίσταση παρουσιάζει και το δείγμα 5, που πυροσυσσωματώθηκε για 48 ώρες, ως προς το 4. Μάλιστα, η διαφορά της ειδικής αντίστασης του δείγματος 5 με το δείγμα 1 είναι μεγαλύτερη από μία τάξη μεγέθους. Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι με την αύξηση του χρόνου πυροσυσσωμάτωσης ενός δείγματος, αυτό γίνεται χειρότερης ποιότητας μονωτής, ενδεχομένως μεταβαίνοντας σε κατάσταση ημιαγωγού.
- Στις μετρήσεις μαγνήτισης καταγράφεται βηματική μεταβολή στην περιοχή των  $T = 112K$ , που αποτυπώνει τη μετάβαση Verwey, και στην περιοχή των  $T = 250K$ , που αποτυπώνει τη μετάβαση Morin. Η μετάβαση αυτή αποτελεί χαρακτηριστικό αποτύπωμα του μαγνητίτη και του αιματίτη, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία μετάβασης για κάθε δείγμα είναι:  $T_1 = 112K, T_2 = 111K, T_3 = 250K, T_4 = 105K, T_5 = 103K$ . Αυτές οι τιμές είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες που καταγράψαμε στις ηλεκτρικές μετρήσεις.
- Σημαντική μεταβολή στις μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων προκαλεί η τιμή του κενού στην οποία πυροσυσσωματώνονται τα δείγματα. Από τη σύγκριση της μαγνήτισης των δειγμάτων για την ίδια θερμοκρασία προκύπτει το εξής: το δείγμα 2, που πυροσυσσωματώθηκε σε κενό της τάξης των  $P = 10^{-2} mbar$ , παρουσιάζει μικρότερη μαγνήτιση από το 1, που πυροσυσσωματώθηκε σε κενό της τάξης των  $P = 10^{-5} mbar$ . Αντίστοιχα, το δείγμα 3, που πυροσυσσωματώθηκε σε κενό της τάξης των  $P = 10^3 mbar$ , παρουσιάζει μικρότερη μαγνήτιση κατά τρεις τάξεις μεγέθους από τα άλλα δύο δείγματα. Έτσι, θεωρούμε ότι όσο υποβαθμίζεται το κενό κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, τόσο το δείγμα τείνει να παρουσιάζει χαμηλότερη απόλυτη τιμή μαγνήτισης.
- Σημαντική μεταβολή στις μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων προκαλεί και ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσής τους. Από τις μετρήσεις προκύπτει ότι η μαγνήτιση των δειγμάτων βαίνει μειούμενη όσο αυξάνεται ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων. Ειδικότερα, το δείγμα 4, που πυροσυσσωματώθηκε για 12 ώρες,

παρουσιάζει μικρότερη μαγνήτιση για το ίδιο πεδίο από το δείγμα 1, που πυροσυσσωματώθηκε για 2 ώρες. Αντίστοιχα, μειωμένη μαγνήτιση παρουσιάζει και το δείγμα 5, που πυροσυσσωματώθηκε για 48 ώρες, ως προς το 4. Μάλιστα, η διαφορά της μαγνήτισης των δειγμάτων 4 και 5 από το 1 είναι σημαντική, αν και όχι μεγαλύτερη από μια τάξη μεγέθους. Έτσι, καταλήγουμε, ότι με την αύξηση του χρόνου πυροσυσσωμάτωσης ενός δείγματος, μειώνεται τόσο η απόλυτη τιμή της μαγνήτισης, όσο και η μεταβολή της κατά τη μετάβαση Verwey.

- Γενικά, παρατηρείται μικρή απόκλιση των θερμοκρασιών μετάβασης των δειγμάτων μεταξύ των ηλεκτρικών και των μαγνητικών μετρήσεων. Η απόκλιση αυτή αφορά ένα ή δύο βαθμούς Kelvin σε κάθε περίπτωση. Έτσι, θεωρούμε ότι, γενικά, οι μαγνητικές και ηλεκτρικές μετρήσεις καταγράφουν την ίδια τιμή της θερμοκρασίας της μετάβασης Verwey. Η μικρή απόκλιση που παρατηρούμε οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο μέτρησης μεταξύ των δύο πειραματικών τεχνικών. Ειδικότερα, η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης γίνεται με δυναμικό τρόπο (αργή μεταβολή της θερμοκρασίας χωρίς σταθεροποίησή της κατά τη διάρκεια της μέτρησης), ενώ η μέτρηση της μαγνήτισης γίνεται με στατικό τρόπο (σταθεροποίηση της θερμοκρασίας πριν την κάθε μέτρηση).
- Στα δείγματα που πυροσυσσωματώθηκαν σε υψηλό κενό της τάξης των  $P=10^{-5} \text{ mbar}$  παρατηρήθηκε μετατόπιση της μετάβασης Verwey προς χαμηλότερες θερμοκρασίες όσο η χρονική διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης αυξάνεται. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στη μεταβολή της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε οξυγόνο κατά την πυροσυσσωμάτωση σε αυτές τις συνθήκες. Συγκεκριμένα, κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης υπό υψηλό κενό συμβαίνουν φαινόμενα διάχυσης  $O_2$  από το εσωτερικό των δειγμάτων προς την εξωτερική τους επιφάνεια. Αυτή η αφαίρεση οξυγόνου από τα δείγματα προκαλεί αλλαγή στη στοιχειομετρία και περιγράφεται με το χημικό τύπο  $Fe_3O_{4-\delta}$ . Ειδικότερα, όσο το  $4-\delta$  μικραίνει, δηλαδή αλλάζει εντονότερα η στοιχειομετρία, τόσο η μετάβαση μετατοπίζεται αριστερά, δηλαδή καταγράφεται σε όλο και χαμηλότερες θερμοκρασίες [3.4]. Έτσι, όσο αυξάνεται η χρονική διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης υπό συνθήκες υψηλού κενού, τόσο η μετάβαση μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Οι συνθήκες κενού κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης και η διάρκεια αυτής καθορίζουν την σχετική περιεκτικότητα των διαφορετικών οξειδίων του σιδήρου στα δείγματα. Συγκεκριμένα, τα δείγματα 1, 2 και 3, που πυροσυσσωματώθηκαν για τον ίδιο χρόνο σε διαφορετικές συνθήκες κενού παρουσιάζουν διαφορές στις δομικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητές τους. Είναι εμφανής η διαφορά στην περιεκτικότητα μαγνητίτη και αιματίτη στο δείγμα 3, που η θέρμανση γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση σε σχέση με τα δείγματα 1 και 2, που η θέρμανση γίνεται σε συνθήκες υψηλού και μέσου κενού, αντίστοιχα. Σε αυτή την διαδικασία, η αλλαγή της χημικής σύστασης είναι δραστική. Συγκεκριμένα, το δείγμα αυτό φαίνεται να περιέχει κατά κύριο λόγο αιματίτη και ελάχιστο μαγνητίτη. Όμως, διαφορά στη δομή παρουσιάζουν και τα δείγματα που θερμαίνονται σε συνθήκες μέσου και υψηλού κενού. Το δείγμα που θερμαίνεται σε κενό τάξης  $P=10^{-2} \text{ mbar}$  περιέχει μαγνητίτη και σε μικρό ποσοστό αιματίτη. Τα δείγματα που θερμαίνονται υπό κενού της τάξης των  $P=10^{-5} \text{ mbar}$ , αλλά για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια, φαίνεται να περιέχουν κατά κύριο λόγο μαγνητίτη και να μην περιέχουν αιματίτη. Συνεπώς, η πίεση, κατά την πυροσυσσωμάτωση,

αλλά και η διάρκεια αυτής, αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για τη μεταβολή της χημικής σύστασης των δειγμάτων και άρα των οξειδίων που περιέχονται σε αυτά.

- Η πυροσυσσωμάτωση σε συνθήκες κενού τάξης  $P=10^{-5} \text{ mbar}$  για εκτεταμένους χρόνους (24 και 48 ώρες), δείγματα μαγνητίτη  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , αποκάλυψε ένα ενδιαφέρον φαινόμενο στις μαγνητικές μετρήσεις για την περιοχή θερμοκρασιών κάτω από τη μετάβαση Verwey. Συγκεκριμένα, για  $T < 102 \text{ K}$ , αυτά τα δείγματα παρουσίασαν το φαινόμενο της «πόλωσης ανταλλαγής» (exchange bias) στον καταγραφόμενο βρόχο μαγνήτισης, όχι κατά την οριζόντια διεύθυνση (άξονας του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου) που είναι το σύνηθες, αλλά κατά την κάθετη διεύθυνση (άξονας της μαγνήτισης του δείγματος), το οποίο έχει αναφερθεί στη διεθνή αρθρογραφία πολύ λίγες φορές. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό αυτού του φαινομένου που καταγράψαμε είναι ότι στο δείγμα που πυροσυσσωματώθηκε για 24 ώρες σε τιμή κενού  $10^{-5} \text{ mbar}$ , το φαινόμενο της «πόλωσης ανταλλαγής» αίρεται όταν χρησιμοποιήσουμε ένα αρκετά μεγάλο μαγνητικό πεδίο, 55 kOe, κατά τη διάρκεια μέτρησης του βρόχου μαγνήτισης. Αντίθετα, στο δείγμα που πυροσυσσωματώθηκε για 48 ώρες σε τιμή κενού  $10^{-5} \text{ mbar}$ , δεν μπορέσαμε να άρουμε το φαινόμενο «πόλωσης ανταλλαγής», εφαρμόζοντας το ίδιο μαγνητικό πεδίο, 55kOe. Κατά πάσα πιθανότητα, σε αυτή την περίπτωση χρειάζεται ένα ακόμα μεγαλύτερο μαγνητικό πεδίο για να άρουμε το φαινόμενο «πόλωσης ανταλλαγής».
- Ως ένα γενικό και τελικό σχόλιο μπορούμε να πούμε ότι η συμπεριφορά που καταγράφεται στις ηλεκτρικές και μαγνητικές μετρήσεις καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από φαινόμενα διάχυσης του  $\text{O}_2$  μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών περιοχών των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, αναμένουμε η πυροσυσσωμάτωση του αρχικού μαγνητίτη,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , σε συνθήκες υψηλού κενού της τάξης  $P=10^{-5} \text{ mbar}$  να συντελεί στην αφαίρεση  $\text{O}_2$  δημιουργώντας τελικά μαγνητίτη στοιχειομετρίας  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$  με  $\delta > 0$ . Αντίθετα, η πυροσυσσωμάτωση του αρχικού μαγνητίτη,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , σε συνθήκες υποβαθμισμένου κενού της τάξης  $P=10^{-2} \text{ mbar}$  και  $P=10^3 \text{ mbar}$  συντελεί στην προσθήκη  $\text{O}_2$  στα δείγματα, δημιουργώντας μαγνητίτη στοιχειομετρίας  $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$  με  $\delta > 0$ , με αποτέλεσμα η προσδευτική αύξηση του  $\delta$  σε 0.5 να οδηγεί τελικά στη δημιουργία αιματίτη,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Προφανώς, και στις δύο περιπτώσεις η διαδικασία διάχυσης  $\text{O}_2$  είναι ομαλή μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών περιοχών των δειγμάτων (κυλινδρικά δισκία διαμέτρου 5 mm) δημιουργώντας ένα προφίλ διαβαθμισμένης μεταβολής της τοπικής συγκέντρωσης του  $\text{O}_2$  κατά την ακτινική διεύθυνσή τους. Για παράδειγμα, αυτό μπορεί να ερμηνεύσει το ενδιαφέρον φαινόμενο «πόλωσης ανταλλαγής» το οποίο καταγράψαμε στις μαγνητικές μετρήσεις, αποδίδοντάς το στη συνύπαρξη σιδηρομαγνητικών ( $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$  με  $\delta > 0$ ) και αντισιδηρομαγνητικών ( $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$  με  $\delta > 0$  ή  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) περιοχών στο ίδιο δείγμα.

Πιθανοί μελλοντικοί στόχοι μπορούν να είναι οι εξής:

- Στην παρούσα εργασία, συντελέστηκε πυροσυσσωμάτωση δειγμάτων οξειδίων του σιδήρου, η οποία διήρκησε κατά μέγιστο χρονικό διάστημα 48 ώρες. Ως πιθανό μελλοντικό επακόλουθο, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί πυροσυσσωμάτωση των αντίστοιχων δειγμάτων για σημαντικά μεγαλύτερη χρονική διάρκεια, της τάξης των εβδομάδων.
- Πιθανός μελλοντικός στόχος θα μπορούσε να είναι η διερεύνηση της διαβαθμισμένης συγκέντρωσης  $O_2$  στην ακτινική διεύθυνση των δειγμάτων την οποία σχολιάσαμε, πιο πάνω, στο τελευταίο συμπέρασμά μας. Για παράδειγμα, αυτό θα μπορούσε να γίνει με λεπτομερείς μαγνητικές μετρήσεις σε επιλεγμένες υποπεριοχές του δείγματος μετά την πυροσυσσωμάτωσή του, οι οποίες θα απομονωθούν από το εσωτερικό τμήμα του και την εξωτερική επιφάνεια με προσεκτική θραύση. Αυτές οι μετρήσεις αναμένεται να δείξουν μετατοπισμένη τη μετάβαση Verwey λόγω της διαφορετικής συγκέντρωσης  $O_2$  των υποπεριοχών του ίδιου δείγματος. Επιπλέον, για τη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών αυτών των υποπεριοχών του ίδιου δείγματος μπορούν να πραγματοποιηθούν και πειράματα XRD.
- Επίσης, σημαντική είναι η περεταίρω διερεύνηση του ενδιαφέροντος φαινομένου «πόλωσης ανταλλαγής» που παρατηρήθηκε δείγματα μαγνητίτη  $Fe_3O_4$ . Συγκεκριμένα, τα δείγματα που πυροσυσσωμάτωθηκαν σε συνθήκες υψηλού κενού της τάξης  $P = 10^{-5} \text{ mbar}$  για εκτεταμένους χρόνους (24 και 48 ώρες) παρουσίασαν το φαινόμενο της «πόλωσης ανταλλαγής» (exchange bias) στον καταγραφόμενο βρόχο μαγνήτισης, αποκλειστικά για  $T < T_V$ , όχι κατά την οριζόντια διεύθυνση (άξονας του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου) που είναι το σύνηθες, αλλά κατά την κάθετη διεύθυνση (άξονας της μαγνήτισης του δείγματος), το οποίο έχει αναφερθεί στη διεθνή αρθρογραφία πολύ λίγες φορές. Η συμπεριφορά αυτή των δειγμάτων χρήζει συστηματικής διερεύνησης, όσον αφορά το απαιτούμενο μαγνητικό πεδίο για την άρση του φαινομένου και τη συμπεριφορά αντίστοιχων δειγμάτων πυροσυσσωματωμένων για περισσότερο χρόνο.
- Ενδιαφέρον, επίσης, θα ήταν η λήψη περιθλασιγραμμάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου. Συγκεκριμένα, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί λήψη περιθλασιγραμμάτων στους  $T = 100K$  και  $T = 200K$ , θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας  $T_V$ . Αυτό θα έδινε πληροφορία για τη μεταβολή της δομής των δειγμάτων κατά τη μετάβαση. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η λήψη των περιθλασιγραμμάτων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας  $T_V$ . Έτσι, μελετήθηκε η δομή των δειγμάτων μόνο πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης.

## 6. Βιβλιογραφία

- [1.1] Mertens D, *The Verwey Transition in Magnetite*, Physics **569**, ESM
- [1.2] Garcia J and Subias G, *The Verwey transition—a new perspective*, Journal of Physics: Condensed Matter, **16**, 2004, 145-178.
- [1.3] Callister W, *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2015.
- [1.4] Walz F, *The Verwey transition—a torical review*, Journal of Physics: Condensed Matter, **14**, 2002, R258-R340.
- [1.5] Jackson M, Bowles J, *The Magnetite Verwey Transition*, The IRM Quarterly, **20**, 2011.
- [2.2] Leybold Vacuum Products and Reference Book, *Fundamentals of Vacuum technology*, 2001.
- [2.3] Βερτσιώτη Γ, Κάρκας Κ, Φραγκούλης Ι, Περιγραφή συστήματος κενού και συστήματος ψύξης, *Εργασία στα πλαίσια Προχωρημένου Εργαστηρίου του Μ.Π.Σ. Φυσική των Υλικών*, Αθήνα, 2011.
- [2.6] Σταμόπουλος Δ, Διδακτορική Διατριβή: *Διάγραμμα φάσεων της ύλης φλαξονίων και μηχανισμοί υστέρησης σε κρυστάλλους υπεραγωγών  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  και  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , 2001, 242.
- [3.1] Özdemir Ö & Dunlop D, Berquó T, *Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis*, Geochemistry Geophysics Geosystems **G<sup>3</sup>, 9**, 2008, 1525-2027.
- [3.2] Morales M, Jain T, Labhasetwar V, Leslie-Pelecky L, *Magnetic studies of iron oxide nanoparticles coated with oleic acid and Pluronic block copolymer*, Journal of Applied Physics, **97**, 2005.
- [3.3] Bødker F & Hansen M, *Magnetic properties of hematite nanoparticles*, Physical Review B, **61**, 2000, 0163-1829.
- [3.4] Aragon R, Buttrey D, Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition, Physical Review B, **31**, 1985.
- [4.1] De la Venta J, Erekhinsky M, Wang S, West K, Morales R & Schuller I, *Exchange bias induced by the  $Fe_3O_4$  Verwey transition*, Physical Review B, **85**, 2012.
- [4.2] Rana R, Pandley P, Singh R & Rana D, *Positive exchange-bias and giant vertical hysteretic shift in  $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_3/SrRuO_3$  bilayers*, Scientific Reports, **4**, 2014.
- [4.3] Markovich V, Puzniak R, Mogilyansky D, Wu X, K. Suzuki, Fita I, Wisniewski A, Chen S & Gorodetsky G, *Exchange bias effect in  $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$  antiferromagnetic nanoparticles with two ferromagnetic-like contributions*, The Journal of Physical Chemistry C, **115**, 2010, 1582-1591.

## 7. Παραρτήματα

### 7.1. Παράρτημα Ι

Όνομασία	Μάζα (g)	$P_{\text{ονομαστική}} / P_{\text{πραγματική}}$ (bar)	P (mbar)	t (hours)	T (°C)	Αρχική Διάμετρος (mm)	Τελική Διάμετρος (mm)	Τελικό Ύψος (mm)
1	0.3078	50 / 9800	7.00E-05	2	1000	5	4.5	4
1	0.307	50 / 9800	7.00E-05	2	1000	5	4.5	4
2	0.3069	50 / 9800	1.00E-02	2	1000	5	4.25	4
2	0.3078	50 / 9800	1.00E-02	2	1000	5	4.25	4
3	0.3081	50 / 9800	1.01E+03	2	1000	5	4.25	4.5
3	0.308	50 / 9800	1.01E+03	2	1000	5	4.25	4.5
4	0.307	50 / 9800	6.00E-05	12	1000	5	4.4	4.1
4	0.3079	50 / 9800	6.00E-05	12	1000	5	4.4	4.1
5	0.3072	50 / 9800	4.00E-05	48	1000	5	4.45	4.1
5	0.3075	50 / 9800	4.00E-05	48	1000	5	4.45	4.1

Με  $P_{\text{ονομαστική}}$  συμβολίζεται η πίεση του μανομέτρου της υδραυλικής πρέσας, ενώ με  $P_{\text{πραγματική}}$  η πραγματική πίεση που ασκείται στο δείγμα, όπως προκύπτει από το νόμο πιέσεων.

## 7.2. Παράρτημα II

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , syn	
2θ (°)	I (α.μ.)	2θ (°)	I (α.μ.)	2θ (°)	I (α.μ.)
30.077	3831	24.088	628	24.3	1362
35.421	5475	33.007	2114	33.305	5475
37.101	545	35.593	1049	35.761	2733
43.091	3831	40.764	528	39.424	107
53.476	3286	49.468	636	40.975	1643
57.009	4649	54.251	851	43.689	116
62.568	4649	57.569	256	49.549	2188
70.97	1090	62.697	628	54.245	3286
74.073	1643	64.248	636	56.27	215
75.107	545	75.624	248	57.692	875
78.985	1090	80.838	248	62.518	1916
86.785	1643	83.208	248	64.069	1916
89.705	3286	85.104	421	69.627	215
		88.767	421	72.04	1090
				75.53	438
				77.856	107
				78.847	215
				80.743	438
				83.027	545
				84.922	661
				88.714	768