



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ

Μεταπτυχιακή Εργασία

Παρασκευή κ' μελέτη δομής ηλεκτρομαγνητικών οξειδίων  
 $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$

Πέτρος Κουναλάκης  
Μηχ. Οικονομίας & Διοίκησης

Επιβλέπων:  
ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ  
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, 2011

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρόποι παρασκευής οξειδίων  $\text{LaMnO}_3$ . Βρέθηκε ότι ο βέλτιστος τρόπος παραγωγής είναι αυτός της self- ignition ( αυτοανέφλεξης). Παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα της γλυκίνης αλλά και οι άλλες πειραματικές συνθήκες παίζουν σημαντικό ρόλο για την κρυσταλλικότητα ή μη των δειγμάτων. Τα οξείδια που προκύπτουν με τη μέθοδο αυτή είναι μικροκρυσταλλικά και άμορφα. Τα δείγματα ελέγχθηκαν ως προς τη δομή τους με XRD και ηλεκτρονική μικροσκοπία ( SEM). Βρέθηκε ότι άμορφα ήταν τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με μεγαλύτερη ποσότητα γλυκίνης. Συμπερασματικά, τα οξείδια που παρασκευάστηκαν βρέθηκε ότι ήταν μη στοιχειομετρικά.

## Abstract

A study for the preparation and the structure of electromagnetic oxides  $\text{LaMn}_y\text{O}_2$

This work was dedicated to the preparation ( in several ways) of  $\text{LaMnO}_3$  and their structure. It was found that the ultimate way for their preparation is the one of self- ignition . The quantity of the glycine present in the preparation mixture, is very important because it is determinant for the cristallinity or the amorphicity of the samples. The so prepared samples are microcrystallized of amorphous. The samples were examined for their structure with XRD and SEM. The amorphous samples were the ones prepared with the bigger quantity of glycine from the above mentioned elements it is concluded that the  $\text{LaMnO}_3$  oxides are non titrimetric ones.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή	1
κεφ.1 - Μαγνητισμός & Μαγνητική δομή	4
1.1 Μαγνήτιση Υλικού	
1.1.1 Ορισμός Μαγνήτισης Κορεσμού	4
1.1.2 Μαγνήτιση Κορεσμού	5
1.1.3 Ορισμός διαπερατότητας	6
1.2 Ταξινόμηση Μαγνητικών υλικών	7
1.2.1 Χαρακτηριστικά σιδ/μαγνητικών υλικών	9
1.3 Γρανάτες και μαγνητική δομή	11
1.3.1 Φυσικοί Γρανάτες	11
1.3.2 Μαγνητικοί γρανάτες σπάνιων γαίων	13
1.3.3 Μαγνητικοί γρανάτες υτρίου- σιδήρου	14
1.3.4 Εφαρμογές γρανάτη υτρίου- σιδήρου	16
κεφ.2 - Μέθοδος παρασκευής μαγνητικών κόνεων	19
2.1 Παρασκευή Μαγνητικών κόνεων	19
2.1.1 Προετοιμασία κόνεων	19
2.1.1.1 Κεραμική Μέθοδος	19
2.1.1.2 Μη συμβατικές μέθοδοι	20
2.1.1.2.1 Χημική Συγκραβίθυση	23
2.1.1.2.2 Θεωρία στοιβάδας προσρόφησης	27
2.2 Έψηση	33
2.3 Μέθοδος αυτοανάφλεξης	34

κεφ. 3 - Μέθοδοι χαρακτηρισμού	36
3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	36
3.1.1 Χαρακτηρισμός με περίθλαση XRD	36
3.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM	39
3.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχ. Δέσμης TEM	42
Κεφ. 4 – Πειραματικό μέρος	49
4.1 Παρασκευή δειγμάτων	49
4.2 Έλεγχος δομής	52
4.2.1 Διαγράμματα XRD	52
4.2.2 Διαγράμματα SEM	55
4.3 Συμπεράσματα- Μελλοντική εργασία	65
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>66</b>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

---

### Μαγνητισμός και Μαγνητική δομή

---

#### 1.1 Μαγνήτιση υλικού

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφεται ο τρόπος που επιδρά ένα μαγνητικό πεδίο στη μαγνητική επαγωγή του υλικού, όταν το πεδίο διαπερνά το υλικό. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από τη **μαγνήτιση**.

Η **σχετική διαπερατότητα** του υλικού δείχνει πως η μαγνητική επαγωγή του υλικού μεταβάλλεται σε σχέση με την αντίστοιχη του κενού για την ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου .

##### 1.1.1 Ορισμός της μαγνήτισης **M** και σχέση ανάμεσα στο **H**, **M** και **B**

Η **μαγνήτιση M** ορίζεται ως η μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού. Δηλαδή:

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (1.1)$$

Η μαγνητική ροπή συνδέεται με τη μαγνητική ροή με τη σχέση:

$$\vec{m} = \frac{\Phi l}{\mu_0} \quad (1.2)$$

όπου  $l$  είναι το μήκος του μαγνητικού διπόλου. Από τις δύο παραπάνω σχέσεις

προκύπτει η σχέση ανάμεσα στο **M** και στο **B**. Αν  $V=Al$  τότε:

$$\vec{M} = \frac{\vec{\Phi}}{\mu_0 A} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (1.3)$$

Από την παραπάνω σχέση βλέπουμε ότι η μαγνήτιση  $\mathbf{M}$  και η ένταση του μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{H}$  συνεισφέρουν στην μαγνητική επαγωγή με παρόμοιο τρόπο. Αν υπάρχουν ταυτόχρονα μαγνήτιση και μαγνητικό πεδίο, τότε η συνεισφορά τους μπορεί να αθροιστεί. Συνεπώς η μαγνητική επαγωγή δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{B} = \mu_0 \left( \vec{H} + \vec{M} \right) \quad (1.4)$$

όπου το  $B$  μετριέται σε *Tesla* και τα  $H$ ,  $M$  σε *ampere / m*. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό οποιοσδήποτε συνθήκες. Το μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{H}$  παράγεται από ηλεκτρικά ρεύματα που βρίσκονται έξω από το υλικό, όπως από σωληνοειδές ή ηλεκτρομαγνήτη, και από μόνιμο μαγνήτη. Η μαγνήτιση είναι το αποτέλεσμα του spin ή της τροχιακής περιστροφής των ηλεκτρονίων του υλικού.

### 1.1.2 Μαγνήτιση κορεσμού

Αν το υλικό έχει  $n$  στοιχειώδη ατομικά μαγνητικά δίπολα στη μονάδα του όγκου, το καθένα με μαγνητική ροπή  $m$ , τότε η μαγνητική ροπή στη μονάδα του όγκου του υλικού όταν όλα τα δίπολα είναι ευθυγραμμισμένα, καλείται **μαγνήτιση κορεσμού**  $\mathbf{M}_0$ .

Αξίζει να σημειωθεί η διαφορά ανάμεσα στην **τεχνική μαγνήτιση κορεσμού**  $\mathbf{M}_s$  και στην ολική μαγνήτιση κορεσμού  $\mathbf{M}_0$ . Η τεχνική μαγνήτιση ενός υλικού επιτυγχάνεται όταν αυτό μετατρέπεται εξ' ολοκλήρου σε μία μόνο μαγνητική περιοχή. Ωστόσο με την εφαρμογή υψηλότερων εξωτερικών πεδίων η μαγνήτιση αυξάνεται ακόμα περισσότερο πέρα από την τεχνητή μαγνήτιση, με τα μαγνητικά δίπολα να ευθυγραμμίζονται ακόμα περισσότερο στην μία υπάρχουσα μαγνητική περιοχή.

### 1.1.3 Ορισμός της διαπερατότητας και της επιδεκτικότητας

Τα μαγνητικά υλικά κατατάσσονται στους διάφορους τύπους μαγνητικών υλικών με βάση τη **διαπερατότητα** και την **επιδεκτικότητά** τους. Για τον λόγο αυτό πρέπει να ορίσουμε τις δύο αυτές ιδιότητες των υλικών πριν προχωρήσουμε στις διαφορές που έχουν τα μαγνητικά υλικά μεταξύ τους.

Η διαπερατότητα  $\mu$  ορίζεται από τη σχέση:

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \quad (1.5)$$

Όμοια η επιδεκτικότητα  $\chi$  ορίζεται από τη σχέση:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (1.6)$$

Επίσης ορίζονται η διαφορική διαπερατότητα και η διαφορική επιδεκτικότητα ως εξής:

$$\begin{aligned} \mu' &= \frac{d\vec{B}}{d\vec{H}} \\ \chi' &= \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Από τη στιγμή που το  $B$  και το  $M$  μπορεί να είναι γραμμικά ή όχι μεταξύ τους, ανάλογα με τον τύπο του υλικού του μέσου, συνεπάγεται ότι η διαπερατότητα και η επιδεκτικότητα μπορεί να είναι ή να μην είναι σταθερές ανάλογα με την περίπτωση. Μερικές φορές αντί της διαπερατότητας χρησιμοποιείται ο όρος της σχετικής διαπερατότητας. Η **σχετική διαπερατότητα**  $\mu_r$  ενός υλικού ορίζεται από τη σχέση:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.8)$$

όπου  $\mu_0$  είναι η διαπερατότητα του κενού  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ henry / m}$ . Η σχετική διαπερατότητα του κενού είναι 1.

Έχοντας ορίσει τις παραπάνω έννοιες μπορούμε να κάνουμε μία πρώτη περιγραφή των κατηγοριών των μαγνητικών υλικών που υπάρχουν.

## 1.2 Ταξινόμηση μαγνητικών υλικών

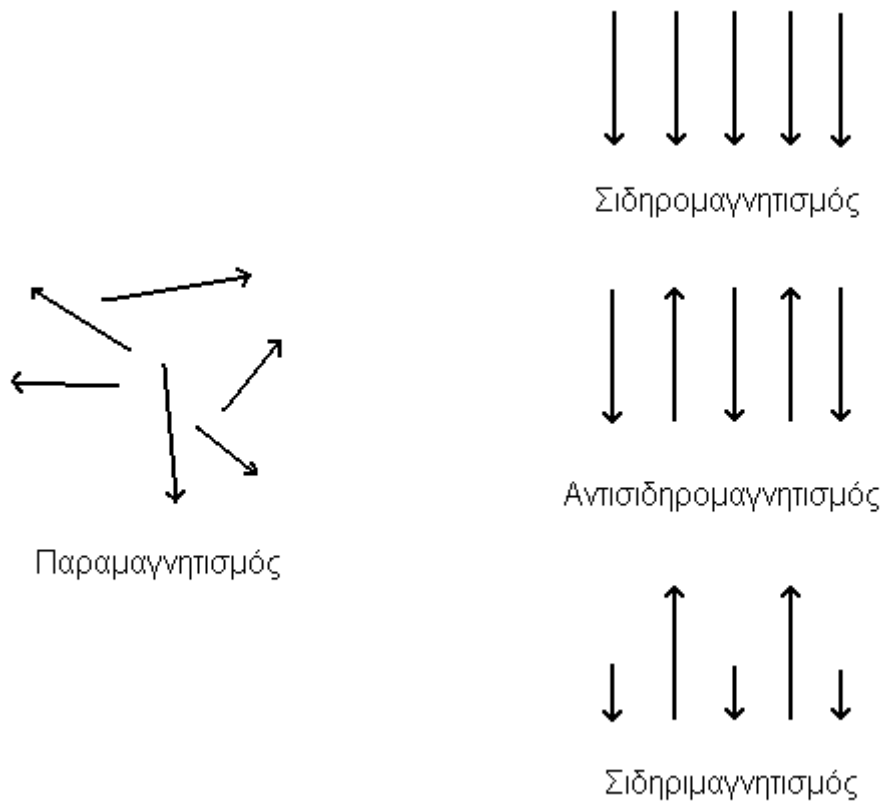
Τα διάφορα μαγνητικά υλικά ταξινομούνται με βάση την επιδεκτικότητά τους. Η πρώτη κατηγορία υλικών έχει μικρό και αρνητικό  $\chi \approx -10^{-5}$ . Τα υλικά αυτά καλούνται **διαμαγνητικά** και η μαγνητική τους ροπή εξαιτίας της τροχιακής κίνησης τείνει να αντιστεθεί στο εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι ο χαλκός, ο άργυρος, ο χρυσός, το βισμούθιο και το βηρύλιο. Μία υποκατηγορία διαμαγνητικών υλικών είναι οι **υπεραγωγοί**, για τους οποίους το  $\chi \approx -1$ .

Μία δεύτερη κατηγορία υλικών, για τα οποία το  $\chi$  είναι μικρό αλλά θετικό με τιμές που κυμαίνονται  $10^{-5} \leq \chi \leq 10^{-3}$  είναι οι **παραμαγνήτες**. Η μαγνήτιση των υλικών αυτών είναι ασθενής και προσανατολίζεται προς την ίδια διεύθυνση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το αλουμίνιο, ο λευκόχρυσος και το μαγγάνιο.

Η πιο διαδεδομένη κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι οι **σιδηρομαγνήτες**. Η επιδεκτικότητα των υλικών αυτών είναι θετική, πολύ μεγαλύτερη από 1 και οι τιμές της κυμαίνονται  $50 \leq \chi \leq 10000$ . Παραδείγματα αυτών των υλικών είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο και διάφορες σπάνιες γαίες καθώς και κράματά τους.

Υπάρχουν και άλλες κατηγορίες μαγνητικών υλικών εκτός από αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Πρόκειται για τους **σιδηρομαγνήτες**, τους **αντισιδηρομαγνήτες**, τους **ελιμαγνήτες** και τους **υπερπαραμαγνήτες**. Όλες αυτές οι κατηγορίες ανακαλύφθηκαν πολύ αργότερα από τις τρεις κλασσικές κατηγορίες των μαγνητικών υλικών που αναφέρονται παραπάνω (Σχήμα 1.1). Σύμφωνα με τις μετρήσεις επιδεκτικότητας οι σιδηρομαγνήτες ξεχωρίζουν με μεγάλη δυσκολία από τους σιδηρομαγνήτες, ενώ οι αντισιδηρομαγνήτες και οι ελιμαγνήτες συγχέονταν για πολλά χρόνια με τους παραμαγνήτες.





Σχήμα 1.1: Μαγνητικές ροπές στους διαφορετικούς τύπους υλικών

Στα σιδηρομαγνητικά υλικά τα κρυσταλλικά τους πλέγματα αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υποπλέγματα A, B, Γ....., τα οποία συγκρούονται από άτομα ή ιόντα φορείς μαγνητικής ροπής και που είναι διαφορετικά ως προς τη φύση τους ή και τον αριθμό τους. Στο εσωτερικό αυτών των υποπλεγμάτων οι μαγνητικές ροπές των ατόμων τους είναι διατεταγμένες παράλληλα μεταξύ τους. Όμως, είναι δυνατό τα διάφορα υποπλέγματα να μην έχουν όλα τις μαγνητικές ροπές τους διατεταγμένες αντιπαράλληλα σε σχέση με τα υπόλοιπα. Έτσι, ενώ η διάταξη:

$$\vec{A}, \vec{B}, \vec{\Gamma} \dots\dots$$

είναι χαρακτηριστική για τα σιδηρομαγνητικά υλικά όπως έχουμε πει, η διάταξη:

$$\vec{A}, \vec{B}, \vec{\Gamma}, \dots\dots$$

οδηγεί στο φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού.

### 1.2.1 Χαρακτηριστικά σιδηρομαγνητικών υλικών

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά :

i. Εμφανίζουν αυθόρμητη μαγνήτιση μέσα σε μικροσκοπικές περιοχές της μάζας τους, που είναι γνωστές ως μαγνητικές περιοχές ή περιοχές Weiss. Ο προσδιορισμός της διεύθυνσης της αυθόρμητης μαγνήτισης είναι δυνατό να επιτευχθεί με την εφαρμογή ασθενούς μαγνητικού πεδίου, το οποίο μετατοπίζει ελαφρά τα όρια των μαγνητικών περιοχών.

ii. Χαρακτηρίζονται από κάποια θερμοκρασία γνωστή ως σημείο Curie, όπου η διαπερατότητα των υλικών πέφτει απότομα με αποτέλεσμα να μηδενίζονται η παραμένουσα μαγνήτιση και το συνεκτικό πεδίο. Η θερμοκρασία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα σιδηρομαγνητικά υλικά, γιατί πάνω απ' αυτή το υλικό γίνεται παραμαγνητικό, με αποτέλεσμα η μαγνητική του επιδεκτικότητα ( $\chi$ ) να ακολουθεί πλέον το νόμο των Curie-Weiss:

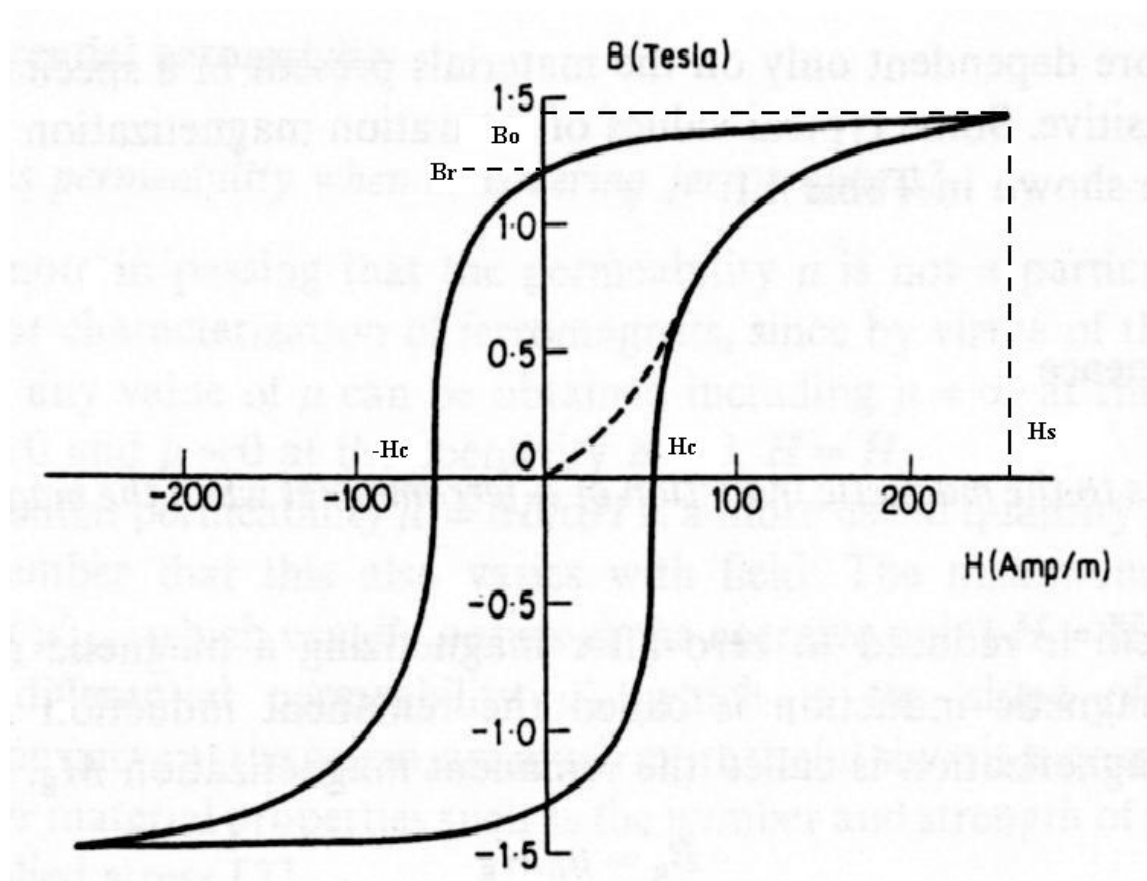
$$\chi = C / (T - T_c) \quad (1.9)$$

όπου  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία,  $T_c$  το σημείο Curie του υλικού και  $C$  σταθερά χαρακτηριστική του υλικού, εξαρτώμενη από τη μαγνητική ροπή και τον αριθμό των ανά μονάδα όγκου ατόμων του.

iii. Εμφανίζουν μαγνήτιση κόρου. Ως μαγνητική ροπή κόρου, ορίζεται η μέγιστη μαγνήτιση του υλικού, που εμφανίζεται στο βρόγχο υστέρησής του και υφίσταται, όταν για κάθε μαγνητική περιοχή οι μαγνητικές ροπές όλων των υποομάδων, από τις οποίες αποτελούνται, παραλληλίζονται προς τη διέγερση  $H$  του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, έτσι ώστε οι ροπές της μίας υποομάδας όλων των μαγνητικών περιοχών να γίνονται ομόρροπες προς τη διέγερση  $H$  και οι ροπές της άλλης υποομάδας αντίρροπες. Η μαγνητική ροπή των δομικών μονάδων του υλικού, η οποία αντιστοιχεί σ' εκείνη την τιμή μαγνήτισής του, που χαρακτηρίζεται ως μαγνήτιση κόρου, αποτελεί τη μαγνητική ροπή κόρου.

iv. Χαρακτηρίζονται από κάποιο βρόγχο υστέρησης, ο οποίος είναι και ο πιο περιεκτικός και απλός τρόπος για να απεικονίσουμε τις μαγνητικές ιδιότητες των υλικών. Ο βρόγχος υστέρησης παρουσιάζεται με γραφική αποτύπωση της μαγνητικής επαγωγής  $\mathbf{B}$  για διάφορα μαγνητικά πεδία  $\mathbf{H}$  ή εναλλακτικά,

χρησιμοποιούνται διαγράμματα της μαγνήτισης  $\mathbf{M}$  συναρτήσει του  $\mathbf{H}$ , τα οποία παρέχουν ουσιαστικά τις ίδιες πληροφορίες, αφού  $\mathbf{B}=\mu_0(\mathbf{H}+\mathbf{M})$ . Η υστέρηση στον σίδηρο παρατηρήθηκε από τον Warburg [3]. Ο όρος υστέρηση, που σημαίνει αργοπορία υιοθετήθηκε από τον Ewing [4], ο οποίος ήταν ο πρώτος που την μελέτησε συστηματικά. Ένα τυπικό γράφημα βρόχου υστέρησης φαίνεται στο σχήμα 1.2 που ακολουθεί.



Σχήμα 1.2: Τυπικός βρόχος υστέρησης.

Στο γράφημα αυτό φαίνονται όλες η μαγνητικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα μαγνητικό υλικό. Η μαγνήτιση κορεσμού  $\mathbf{M}_0$  ή η αντίστοιχη μαγνητική επαγωγή  $\mathbf{B}_0$  ανάλογα με το βρόχο που χρησιμοποιείται, είναι το μέγιστο σημείο στον άξονα των  $\mathbf{M}$  ή των  $\mathbf{B}$  αντίστοιχα. Το πλάτος του βρόχου κατά μήκος του άξονα  $\mathbf{H}$  είναι διπλάσιο της τιμής του συνεκτικού πεδίου  $\mathbf{H}_c$ , το οποίο ορίζεται στην επόμενη παράγραφο. Το σημείο τομής του βρόχου με τον άξονα των  $\mathbf{B}$  είναι η παραμένουσα μαγνήτιση  $\mathbf{B}_r$ .

### 1.3. ΓΡΑΝΑΤΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΔΟΜΗ

Οι γρανάτες όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο αποτελούν μια ομάδα κεραμικών υλικών τα οποία παρουσιάζουν σιδηριμαγνητικά χαρακτηριστικά. Τα υλικά αυτά με τις σιδηριμαγνητικές ιδιότητες είναι συνθετικά υλικά και η παρασκευή τους έχει βασιστεί σε μια ομάδα φυσικών ορυκτών την ομάδα των γρανατών. Ουσιαστικά, η επιστήμη και η τεχνολογία υιοθέτησε την κρυσταλλική δομή των ορυκτών που προσφέρει η φύση και παρασκεύασε υλικά στο εργαστήριο με την ίδια κρυσταλλική δομή των φυσικών αλλά με διαφορετική χημική σύσταση και τελείως διαφορετικές ιδιότητες. Για τον παραπάνω λόγο, προτού γίνει ανάλυση των μαγνητικών υλικών που καλούνται γρανάτες, θα προηγηθεί μια περιγραφή των φυσικών ορυκτών της ομάδας του γρανάτη καθώς και της κρυσταλλικής δομής τους.

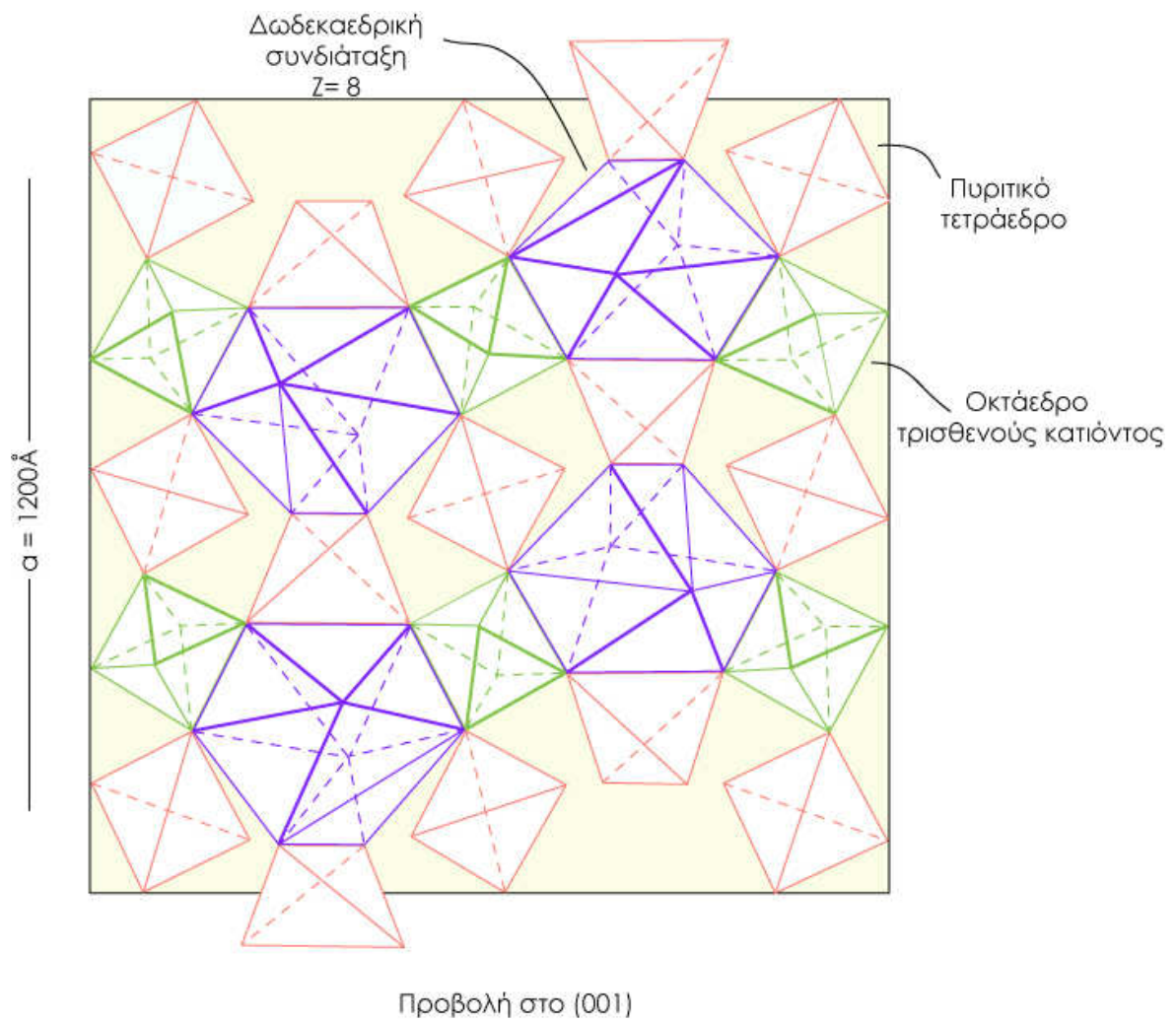
#### 1.3.1. Φυσικοί γρανάτες

Οι γρανάτες αποτελούν μια ομάδα νησοπυριτικών ορυκτών. Τα νησοπυριτικά ορυκτά περιέχουν ομάδες  $\text{SiO}_4^{-4}$  στη δομή τους. Οι γρανάτες έχουν γενικό χημικό τύπο  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ , όπου το X μπορεί να είναι Ca, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$  ή  $\text{Mn}^{2+}$  και το Y μπορεί να είναι Al,  $\text{Fe}^{3+}$  ή Cr. Βάσει των ιόντων που είναι δυνατόν να συμμετέχουν στη πλήρωση των θέσεων X και Y, λόγω μεγέθους, οι γρανάτες χωρίζονται σε δύο υποομάδες, τους πυραλσπίτες και τους ουγκρανδίτες. Στον πίνακα 1.3. φαίνονται τα μέλη των δύο υποομάδων των γρανατών.

Πίνακας 1.3.: Ομάδες γρανατών και τα κύρια μέλη τους.

Πυραλσπίτες		Ουγκρανδίτες	
Όνομα	Χημ. τύπος	Όνομα	Χημ. τύπος
Πυρωπό	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Ουβαροβίτης	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
Αλμανδίνης	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Γροσσουλάριος	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Σπεςαρντίνης	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Ανδραδίτης	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$

Όλα τα μέλη της ομάδας των γρανατών κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα ( $4/m\bar{3} 2/m$ ) σε ρομβικά δωδεκάεδρα και δελτοειδή εικοσιτετράεδρα. Τα πυριτικά τετράεδρα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους και συνδέονται προς οκτάεδρα τρισθενών κατιόντων, ενώ τα δισθενή μεταλλικά κατιόντα βρίσκονται ανάμεσα στο δίκτυο Si-Al και καθένα τους περιβάλλεται από οκτώ οξυγόνα. Το σχήμα 1.3. παρουσιάζει σχηματικά την κρυσταλλική δομή των γρανατών στο επίπεδο (001).



Σχήμα 1.3.: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής των φυσικών γρανατών.

### 1.3.2. Μαγνητικοί γρανάτες σπανίων γαιών

Οι μαγνητικοί γρανάτες κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα σε δομή δωδεκαεδρικών θέσεων. Ο γενικός τύπος τους είναι  $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  ή  $M_3Fe_5O_{12}$ . Στην περίπτωση των μαγνητικών γρανάτων όλα τα ιόντα των μετάλλων που συμμετέχουν είναι τρισθενή σε αντίθεση με τους κυβικούς και εξαγωνικούς φερριτες. Στους μαγνητικούς γρανάτες, το M είναι συνήθως κάποια σπάνια γαία ή ύτριο (Y). Αν και το ύτριο (Y) δεν ανήκει στις σπάνιες γαίες, συμπεριφέρεται ωστόσο σαν αυτές και έτσι περιλαμβάνεται στο σχεδιασμό γρανάτων σπανίων γαιών. Τα ιόντα  $La^{+++}$ ,  $Ca^{+++}$ ,  $Pr^{+++}$  και  $Nd^{+++}$  είναι πολύ μεγάλα για να σχηματίσουν απλούς γρανάτες όμως μπορούν να σχηματίσουν στερεά διαλύματα με γρανάτες άλλων σπανίων γαιών.

Οι μαγνητικοί γρανάτες ανακαλύφθηκαν από τους Bertaut και Forrat το 1956 και ανεξάρτητα από τους Geller και Gilleo το 1957 σχεδόν την ίδια περίοδο. Η κρυσταλλική δομή των μαγνητικών γρανάτων διασαφηνίστηκε από τους Geller και Gilleo. Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι θέσεων για τις ενώσεις αυτές: α) τετραεδρικές, β) οκταεδρικές και γ) δωδεκαεδρικές θέσεις (Σχήμα 1.4). Οι γρανάτες χωρίς αντικατάσταση οι οποίοι έχουν μόνο τρισθενή ιόντα είναι αυστηρά στοιχειομετρικοί με συνέπεια να έχουν περισσότερα προβλήματα στην παρασκευή τους συγκριτικά με τους σπινέλιους.

Τα ιόντα των σπανίων γαιών λόγω της μεγάλης ακτίνας τους καταλαμβάνουν τις μεγάλες δωδεκαεδρικές θέσεις. Σε μια μοναδιαία κυψελίδα ενός μαγνητικού γρανάτη υπάρχουν 24 δωδεκάεδρα, 24 τετράεδρα και 16 οκτάεδρα, περιλαμβάνοντας 8 μονάδες του γενικού τύπου, δηλαδή,  $8(3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3)$ . Μια μονάδα του γενικού τύπου  $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  κατανέμεται στα τρία είδη θέσεων ως εξής (Σχήμα 1.4):

$3M_2O_3$  - δωδεκαεδρικές

$3Fe_2O_3$  - τετραεδρικές

$2Fe_2O_3$  – οκταεδρικές

Στους μαγνητικούς γρανάτες η μαγνήτιση οφείλεται κυρίως στα ιόντα σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ). Οι ροπές των ιόντων  $Fe^{3+}$  στις οκταεδρικές θέσεις είναι αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένες με τις ροπές των ιόντων  $Fe^{3+}$  των τετραεδρικών θέσεων. Επίσης, οι ροπές των ιόντων  $M^{3+}$  στις δωδεκαεδρικές θέσεις είναι σε σύζευξη με τις ροπές των τετραεδρικών θέσεων συνεισφέροντας έτσι στη μαγνήτιση. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις στις οποίες απουσιάζει συνεισφορά των σπανίων γαιών στη μαγνητική ροπή. Παράδειγμα αποτελούν οι συνηθέστεροι γρανάτες υτρίου στους οποίους τα

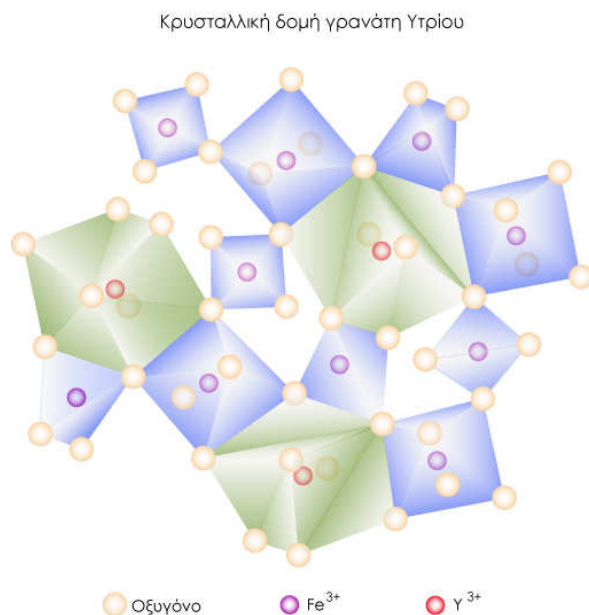
ιόντα υτρίου δεν έχουν μονήρη ηλεκτρόνια (δεν είναι παραμαγνητικά) με αποτέλεσμα να μη συμμετέχουν στη μαγνητική ροπή. Σε αυτές τις περιπτώσεις η ροπή προέρχεται πλήρως από τα ιόντα σιδήρου

Οι ιδιότητες των γρανάτων σπανίων γαιών και κυρίως οι μαγνητικές, μπορούν να προσαρμοστούν με μεταβολή του είδους, της ποσότητας και της κατανομής των κατιόντων στις διάφορες κρυσταλλογραφικές θέσεις.

### 1.3.3. Μαγνητικός γρανάτης υτρίου – σιδήρου και αντικατάσταση με γαδολίνιο

Οι συνθετικοί γρανάτες υτρίου-σιδήρου γνωστοί και ως YIG, με χημικό τύπο  $Y_3Fe_5O_{12}$  είναι γνωστοί από το 1956. Το υλικό αυτό έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω των άριστων μαγνητικών του ιδιοτήτων σε υψηλές συχνότητες .

Όπως περιγράφηκε αναλυτικά παραπάνω για την κρυσταλλική δομή των γρανάτων έτσι και η δομή του γρανάτη υτρίου συνίσταται από ένα δίκτυο τριών διαφορετικών ειδών πολυέδρων που σχηματίζονται από ιόντα οξυγόνου στις κορυφές τους. Τα κατιόντα  $Fe^{3+}$  καταλαμβάνουν οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις ενώ οι δωδεκαεδρικές καταλαμβάνονται από το  $Y^{3+}$  ή το  $Gd^{3+}$  (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4: Κρυσταλλική δομή του γρανάτη υτρίου (YIG). Στη θέση των ιόντων υτρίου μπορούν να λαμβάνουν μέρος ιόντα σπανίων γαιών

Ειδικότερα, το καθαρό YIG έχει μαγνήτιση κορεσμού ( $4\pi M_s$ ) 0,17-0,18T, θερμοκρασία Curie περίπου 285°C και αντίσταση περίπου  $10^9 \Omega \text{cm}$  [10]. Υλικά με προσαρμοσμένη μαγνήτιση κορεσμού μπορούν να επιτευχθούν με κατάλληλη αντικατάσταση των κατιόντων.

Έτσι, στους γρανάτες υτρίου που έχει γίνει αντικατάσταση του υτρίου από γαδολίνιο, η μαγνήτιση των ιόντων γαδολινίου που έχουν αντικαταστήσει ιόντα υτρίου στις δωδεκαεδρικές θέσεις εξουδετερώνει τη μαγνήτιση των ιόντων  $\text{Fe}^{3+}$ .

Εξαιτίας του γαδολινίου που περιέχεται στο πλέγμα του γρανάτη, η μαγνήτιση κορεσμού μειώνεται σε 0,16-0,053T ανάλογα με το ποσοστό της αντικατάστασης. Ακόμα, η αντικατάσταση με  $\text{Gd}^{3+}$  επιτρέπει να διατηρηθεί η προκύπτουσα μαγνήτιση για μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ της θερμοκρασίας δωματίου και της θερμοκρασίας Curie ( $T_c$ ). Αυτή η ιδιότητα που αποκτά ο γρανάτης είναι βασικής σημασίας καθώς παράγεται θερμότητα από την αλληλεπίδραση μεταξύ του γρανάτη με σήματα μικροκυμάτων υψηλής ισχύος. Στον πίνακα 1.4. φαίνονται οι σημαντικότερες ιδιότητες του καθαρού υτριούχου γρανάτη μετρημένες σε θερμοκρασία 25°C.

Πίνακας 1.4.: Ιδιότητες γρανάτη υτρίου (YIG) μετρημένες στους 25 °C.[

<i>Ιδιότητες καθαρού YIG στους 25 °C</i>	
Χημικός τύπος	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
Μοριακό βάρος(grams)	737.95
Κρυσταλλική δομή	Κυβικό
Ομάδα συμμετρίας	Ia 3d
Πυκνότητα ( $\text{g/cm}^3$ )	5.17
Σημείο τήξης (°C)	1555
Σκληρότητα (moh)	6.5 με 7
Πλεγματική σταθερά (Å)	12.376
Μαγνήτιση κορεσμού (Gauss)	1780
Μαγνητική ανισοτροπία ( $\text{erg/cm}^3$ )	$-6.20 \times 10^{-3}$

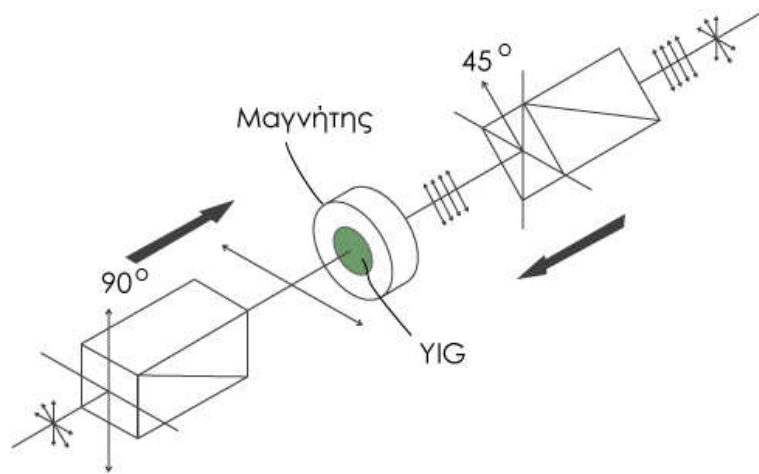


Μαγνητική ανισοτροπία (erg/cm <sup>3</sup> )	-0.05 x 10 <sup>-3</sup>
Συντελεστής μαγνήτισης	-2.20 x 10 <sup>-6</sup>
Ηλεκτρική αντίσταση (Ω/cm)	1 x 10 <sup>14</sup>
Μέτρο του Young	2 x 10 <sup>12</sup>
Λόγος του Poisson	0.29
Διηλεκτρική σταθερά	15.0
Θερμοκρασία Curie (K)	553
Θερμική αγωγιμότητα (W/cm <sup>-1</sup> /°C <sup>-1</sup> )	0.074
Συντελεστής θερμικής διαστολής (°C <sup>-1</sup> )	1.04 x 10 <sup>-5</sup>
Δείκτης διάθλασης, 1310 nm	2.20
Δείκτης διάθλασης , 1550 nm	2.19
Οπτική απορρόφηση, 1310 nm (cm <sup>-1</sup> )	0.05
Περιστροφή Faraday, 1310 nm (°mm <sup>-1</sup> )	21.4
Μαγνητοοπτική ευαισθησία (°A <sup>-1</sup> )	0.14

#### 1.3.4. Εφαρμογές γρανάτη Υτρίου-Σιδήρου

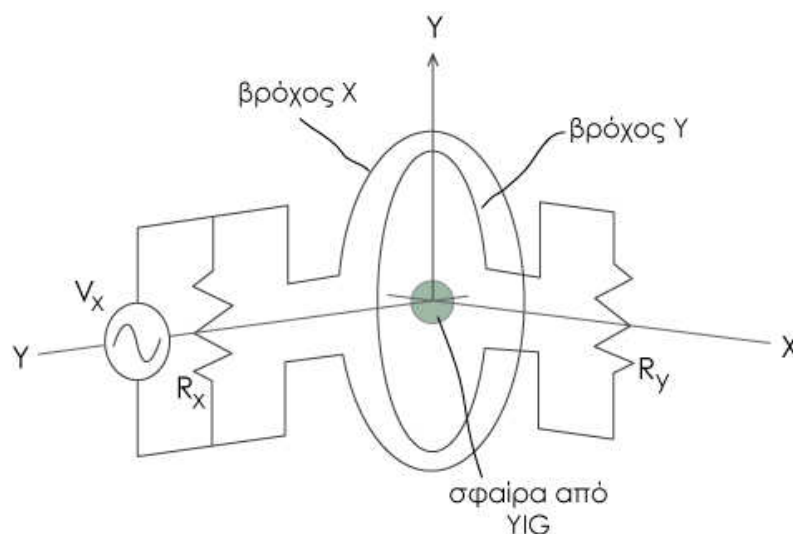
Οι συνθετικοί γρανάτες είναι υλικά που τις τελευταίες δεκαετίες χρησιμοποιούνται από την τεχνολογία έχοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε μικροκυματικές, οπτικές, και μαγνητοοπτικές εφαρμογές.

Για μαγνητοοπτικές εφαρμογές, χρησιμοποιούνται ράβδοι από YIG μαγνητικά κορεσμένοι, οι οποίοι περιστρέφουν το επίπεδο πόλωσης του φωτός. Αυτό είναι γνωστό σαν φαινόμενο Faraday και χρησιμοποιείται σε οπτικούς μονωτές. Όταν εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο παράλληλα με τη διεύθυνση διάδοσης του φωτός τότε το επίπεδο του γραμμικά πολωμένου φωτός περιστρέφεται (Σχήμα 1.5) .



Σχήμα 1.5.: Εφαρμογή του YIG για την περιστροφή του επιπέδου πόλωσης του φωτός.

Για εφαρμογές με μικροκύματα χρησιμοποιούνται σφαίρες (Σχήμα 1.6.) από YIG με υψηλό παράγοντα ποιότητας Q πάνω από ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων κάνοντας τη χρήση τους ενδιαφέρουσα σε μια ποικιλία προϊόντων όπως σε φίλτρα μαγνητικού συντονισμού, σε ταλαντωτές και ηλεκτρονικά φίλτρα. Ταλαντωτές με υψηλό δείκτη ποιότητας Q έχουν χαμηλότερη απόσβεση του πλάτους της ταλάντωσης με αποτέλεσμα να πάλλονται για μεγαλύτερο χρόνο



Σχήμα 1.6.: Χρήση σφαίρας από YIG σε μικροκυματικές εφαρμογές.

Ακόμα, οι γρανάτες YIG είναι κατάλληλοι για εφαρμογές στην περιοχή του υπέρυθρου φάσματος λόγω της χαμηλής απορρόφησης του υπέρυθρου φωτός με μήκος κύματος πάνω από 600nm. Επίσης, βρίσκουν εφαρμογή σε solid state laser, σε μέσα αποθήκευσης δεδομένων, σε αισθητήρες μαγνητικού πεδίου, αισθητήρες οπτικών ινών και άλλα.

Αφού διασαφηνίστηκε τι είναι μαγνητικοί γρανάτες, ποιες είναι οι ιδιότητες τους και ποιες είναι οι τεχνολογικές τους εφαρμογές, στο κεφάλαιο που θα ακολουθήσει θα γίνει περιγραφή των μεθόδων παρασκευής των μαγνητικών κόνεων καθώς και των τεχνικών χαρακτηρισμού αυτών.

#### **2.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ**

Για τη δημιουργία μαγνητικών κόνεων υπάρχουν ποικίλες τεχνικές οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε σε εργαστηριακή είτε σε βιομηχανική κλίμακα. Η επιλογή της μεθόδου παρασκευής γίνεται ανάλογα με τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μίας και βάσει των απαιτήσεων για το παραγόμενο υλικό όπως, η κρυσταλλική δομή, το κοκκομετρικό μέγεθος και η καθαρότητα. Τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως οξειδία ή πρόδρομα υλικά οξειδίων των κατιόντων. Για να παραχθεί το τελικό προϊόν, ακολουθούνται δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την προετοιμασία των κόνεων και το δεύτερο την έψηση ή πυροσυσσωμάτωση.

Η προετοιμασία των κόνεων μπορεί να γίνει τόσο με συμβατικές όσο και με μη συμβατικές μεθόδους ενώ το δεύτερο στάδιο διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του τελικού προϊόντος. Στη συνέχεια περιγράφονται εν συντομία οι διάφορες μέθοδοι παρασκευής των μαγνητικών κόνεων ενώ εκτενής αναφορά γίνεται στη μέθοδο παραγωγής με χημική συγκαταβύθιση καθώς αυτή είναι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των γκραντών της παρούσας εργασίας.

##### **2.1.1. Προετοιμασία κόνεων**

###### **2.1.1.1 Συμβατικές μέθοδοι παρασκευής (κεραμική μέθοδος)**

Στις συμβατικές μεθόδους παρασκευής μαγνητικών κόνεων συγκαταλέγεται η κεραμική μέθοδος. Κατά τη μέθοδο αυτή επιλέγονται οι πρώτες ύλες με ορισμένα κριτήρια τα οποία καθορίζονται από τις απαιτούμενες ιδιότητες του τελικού μαγνητικού προϊόντος. Αρχικά υπολογίζονται και ζυγίζονται οι πρώτες ύλες ανάλογα με τη στοιχειομετρία της χημικής ένωσης του τελικού υλικού και στη συνέχεια ακολουθεί η ανάμειξή τους. Η ανάμειξη μπορεί να είναι είτε υγρή είτε ξηρή και ακόμα να συνοδεύεται ή όχι από ταυτόχρονη άλεση.

Σε επόμενο στάδιο γίνεται καθαρισμός εν θερμώ. Το μίγμα πλέον των υλικών θερμαίνεται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία, 100-300°C κάτω από την τελική

θερμοκρασία έψησης του υλικού (900-1100°C για τους φερρίτες και 1200°C για τους γρανάτες). Στόχος του σταδίου αυτού είναι να ξεκινήσει η διαδικασία σχηματισμού του φερριτικού πλέγματος. Ουσιαστικά γίνεται μια εσωτερική διάχυση των οξειδίων προκειμένου να προκύψει μια σταθερή δομή, τόσο χημικά όσο και κρυσταλλικά. Κινητήρια δύναμη για τη διάχυση αυτή των οξειδίων είναι ο σταδιακός εμπλουτισμός που επιτυγχάνεται καθώς σχηματίζεται σιγά σιγά το μαγνητικό υλικό.

Μετά τον καθαρισμό, το υλικό που έχει γίνει πλέον χονδρόκοκκο τρίβεται σε μύλο με σφαίρες. Το πόσο θα αλεστεί το υλικό καθορίζει την κατανομή του κοκκομετρικού μεγέθους το οποίο στη συνέχεια επηρεάζει τη μικροδομή που θα προκύψει μετά την έψηση.

Η λάσπη που προκύπτει από μετά την άλεση θα πρέπει να μετατραπεί σε συμπυκνωμένη σκόνη. Έτσι ακολουθεί το στάδιο της κοκκοποίησης ή του ψεκασμού ξήρανσης. Στο στάδιο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν και διάφορα πρόσθετα όπως για παράδειγμα συνδετικά υλικά. Η κοκκοποίηση επιτρέπει στο νερό της λάσπης να εξατμίζεται ενώ αποφεύγεται ο διαχωρισμός του συνδετικού υλικού μέσω σταθερής ανατάραξης του υλικού. Στη συνέχεια το ξηρό υλικό θρυμματίζεται για να επανέλθει στο αρχικό μέγεθος που είχαν τα συσσωματώματα.

Στο τελικό στάδιο της προετοιμασίας της σκόνης γίνεται η συμπίεση. Η συμπίεση γίνεται είτε μηχανικά είτε υδραυλικά και με τα κατάλληλα μηχανήματα προκειμένου να δοθεί το απαιτούμενο σχήμα στο υλικό. Σε ιδιαίτερες περιπτώσεις, ασκείται ψυχρή ή θερμή ισοστατική πίεση στη μαγνητική σκόνη .

Με την παραπάνω πορεία που περιγράφηκε, ολοκληρώνεται η προετοιμασία των μαγνητικών κόνεων με την κεραμική μέθοδο για να ακολουθήσει η τελική διαδικασία της έψησης που περιγράφεται στην παράγραφο 2.1.2. .

#### **2.1.1.2. Μη συμβατικές μέθοδοι παρασκευής**

Η πλειονότητα των μαγνητικών κόνεων σήμερα παρασκευάζεται με τη συμβατική κεραμική μέθοδο. Πέραν όμως αυτής υπάρχουν και άλλες, μη συμβατικές διαδικασίες παραγωγής μαγνητικών κόνεων οι οποίες περιλαμβάνουν την παρασκευή αυτών με υγρές μεθόδους χημικές ή μη. Μεταξύ αυτών των μεθόδων περιλαμβάνονται οι ακόλουθες:

### 1. Με οργανικά πρόδρομα υλικά.

Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμογή κυρίως σε εργαστηριακό επίπεδο λόγω του υψηλού της κόστους και της υψηλής επικινδυνότητάς της εξαιτίας των εύφλεκτων υλικών που χρησιμοποιούνται.

### 2. Με συνψεκασμό κατά την έψηση

Τα μέταλλα προστίθενται σαν διαλυμένα άλατα (συνήθως χλωρίδια) μέσα σε ένα υδατικό μέσο. Το διάλυμα ψεκάζεται σε ένα μεγάλο, θερμαινόμενο δοχείο αντίδρασης όπου το μεταλλικό άλας υδρολύεται και στη περίπτωση του σιδήρου, στη συνέχεια οξειδώνεται. Το οξύ (HCl) ανακτάται και το μείγμα οξειδίων συσσωρεύεται στον πυθμένα της συσκευής έψησης. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η αύξηση της ομοιογένειας του υλικού, η μη απαίτηση καθαρισμού του προϊόντος, οι καλές μαγνητικές ιδιότητες των υλικών που προκύπτουν και το χαμηλό κόστος.

### 3. Ξήρανση με ψύξη

Η χρήση της μεθόδου αυτής γνωστοποιήθηκε από τους εργαζόμενους του εργαστηρίου Bell Lab (Schnettler, 1971). Τα μεταλλικά ιόντα διαλύονται σε ένα υδατικό μέσο και ψεκάζονται μέσα σε ένα πολύ παγωμένο οργανικό υγρό, παράγοντας μικρές παγωμένες σφαίρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται και οι παγωμένες σφαίρες ξηραίνονται με ψύξη αφήνοντας τελικά ένα μίγμα από κρυσταλλικές σφαίρες που θα αποτελέσουν το πρόδρομο υλικό. Ακολούθως αυτές οι σφαίρες αποσυντίθενται για να σχηματίσουν τις μαγνητικές σκόνες.

### 4. Σύνθεση με τηγμένα άλατα

Στη μέθοδο αυτή τα οξειδία των αλάτων των συστατικών μετάλλων των φερριτών διαλύονται σε χαμηλό, τηγμένο ανόργανο άλας που συμβάλλει στην αντίδραση των οξειδίων κατά το στάδιο της τήξης. Στη συνέχεια η αντίδραση ολοκληρώνεται, τα ευδιάλυτα άλατα είναι διαλυμένα σε νερό, αφήνοντας το υπόλειμμα της φερριτικής σκόνης. Στη διαδικασία αυτή αποφεύγεται η λεπτή άλεση των κόνων αλλά οι φερριτικές σκόνες είναι πολύ λεπτές μετά την έκπλυση, αποδεικνύοντας τη χαμηλή διαλυτότητα του  $Fe_2O_3$ , ή άλλων οξειδίων στο τηγμένο άλας.

### 5. Σύνθεση με sol-gel

Η σύνθεση με sol-gel είναι μια σχετικά πρόσφατη τεχνική κατά την οποία αρχικά σχηματίζονται μικρά κολλοειδή τεμάχια μέσα σε διάλυμα με υδρόλυση οργανικών μιγμάτων. Στη συνέχεια αυτά συνδέονται σχηματίζοντας ένα gel .

### 6. Με χημική συγκαταβύθιση

Η μέθοδος της χημικής συγκαταβύθισης έχει εφαρμογή τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Γενικά, τα καταβυθιζόμενα τεμάχια μπορεί να είναι υδροξείδια, ανθρακικά ή εστέρες οξαλικού οξέος. Όλα αυτά μπορούν στη συνέχεια να αφυδατωθούν θερμικά (έψηση) και να δώσουν τα αντίστοιχα οξείδια. Η συγκαταβύθιση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ηλεκτρολυτικά είτε χημικά. Τα κύρια πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μεγαλύτερη ομοιογένεια, η μεγαλύτερη αντιδραστικότητα, η υψηλή καθαρότητα, το λεπτό μέγεθος του κόκκου και η μη απαίτηση για καθαρισμό και άλεση. Στην παράγραφο που ακολουθεί δίνονται αναλυτικότερα στοιχεία για τη χημική συγκαταβύθιση καθώς είναι η μέθοδος παρασκευής των μαγνητικών κόνεων της παρούσας εργασίας.

Η καταβύθιση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες διεργασίες της υδρομεταλλουργίας, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παραγωγή μεταλλικών ενώσεων ή μετάλλων από διαλύματα, τον καθαρισμό διαλυμάτων από ανεπιθύμητα συστατικά και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Καταβύθιση ονομάζεται, γενικά, ο σχηματισμός μίας στερεάς φάσης (άμορφης ή κρυσταλλικής), από υγρό διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία, υπερβαίνει τη διαλυτότητά του. Ένα τέτοιο διάλυμα ονομάζεται υπέρκορο στο συγκεκριμένο συστατικό. Κατάσταση υπερκορεσμού μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- α. με ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού,
- β. με εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη και
- γ. με χημική αντίδραση, κατόπιν προσθήκης στο διάλυμα καταλλήλου χημικού αντιδραστήριου.

Ο σχηματισμός στερεών προϊόντων με τους δύο πρώτους τρόπους αναφέρεται στη βιβλιογραφία ειδικότερα ως κρυστάλλωση (crystallisation), ενώ ο σχηματισμός στερεών μετά από χημική αντίδραση αναφέρεται ως καταβύθιση ή χημική καταβύθιση (precipitation). Ορισμένοι συγγραφείς χρησιμοποιούν τον όρο 'κρυστάλλωση', και για τις τρεις περιπτώσεις, για διαλύματα με χαμηλό βαθμό υπερκορεσμού και τον όρο 'καταβύθιση' για διαλύματα με υψηλό βαθμό υπερκορεσμού .

Όλες οι διεργασίες χημικής καταβύθισης περιλαμβάνουν τρία βασικά στάδια:

- α. Επίτευξη κατάστασης υπερκορεσμού,
- β. Σχηματισμός κρυσταλλικών πυρήνων ή πυρηνοποίηση και
- γ. Ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Οι παραπάνω διεργασίες θεωρούνται ότι μπορούν να λάβουν χώρα κατά διαδοχικά στάδια ή ταυτοχρόνως.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται συνοπτική θεωρητική ανασκόπηση των μηχανισμών της χημικής καταβύθισης, της κινητικής της, καθώς επίσης και της επίδρασης των συνθηκών καταβύθισης στο μέγεθος και τα χαρακτηριστικά των παραγομένων κρυστάλλων.

### 2.1.1.2.1 Μηχανισμοί της χημικής συγκαταβύθισης

#### ➤ Υπερκορεσμός

Ένα διάλυμα το οποίο ευρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με μία στερεά φάση ονομάζεται κορεσμένο ως προς τη φάση αυτή. Ένα διάλυμα ευρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού όταν η συγκέντρωση ενός συστατικού του υπερβαίνει τη συγκέντρωση κορεσμού. Σε δεδομένο διάλυμα, ο υπερκορεσμός εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι η ωθούσα δύναμη της καταβύθισης. Ανάμεσα στις πιο συνήθεις εκφράσεις της κατάστασης υπερκορεσμού είναι η ωθούσα δύναμη της συγκέντρωσης ή απόλυτος υπερκορεσμός,  $\Delta C$ , ο λόγος υπερκορεσμού,  $S$ , ο σχετικός υπερκορεσμός,  $\sigma$ , και το ποσοστό υπερκορεσμού,  $100\sigma$ . Οι παραπάνω ποσότητες εκφράζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\Delta C = c - c^* \quad (2.1)$$

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (2.3)$$

όπου:  $c$  είναι η συγκέντρωση της εν διαλύσει ουσίας που σχηματίζει το ίζημα και  $c^*$  η συγκέντρωση κορεσμού της ουσίας, η οποία καθορίζεται από το γινόμενο διαλυτότητας του ιζήματος σε δεδομένη θερμοκρασία.



Ο σχετικός υπερκορεσμός θεωρείται η ωθούσα δύναμη για το σχηματισμό πυρήνων, ενώ ο απόλυτος υπερκορεσμός η ωθούσα δύναμη για την ανάπτυξη (αύξηση του μεγέθους) των κρυστάλλων.

Υψηλή τιμή σχετικού υπερκορεσμού προκαλεί υψηλό ρυθμό πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυάριθμων και μικρού μεγέθους πυρήνων, οι οποίοι, εν συνεχεία, οδηγούν στο σχηματισμό λεπτοκρυσταλλικών ιζημάτων, τα οποία είναι, γενικώς, ανεπιθύμητα. Επίσης, σε τέτοιες συνθήκες είναι δυνατόν να καταβυθισθούν μετασταθείς φάσεις.

Συνθήκες καταβύθισης οι οποίες διατηρούν χαμηλή την τιμή του σχετικού υπερκορεσμού, κατά τη φάση της πυρηνοποίησης, εξασφαλίζουν το σχηματισμό καλώς ανεπτυγμένων κρυστάλλων. Τέτοιες συνθήκες μπορούν να επιτευχθούν είτε με σταδιακό και αργό ρυθμό προσθήκης του μέσου καταβύθισης είτε με τη θέρμανση του διαλύματος, ώστε να αυξηθεί η τιμή της συγκέντρωσης κορεσμού,  $c^*$ . Άλλοι τρόποι ελέγχου της τιμής του σχετικού υπερκορεσμού, είναι οι ακόλουθοι:

- α. Με συμπλοκοποίηση του προς καταβύθιση στοιχείου (κυρίως μετάλλου) και σταδιακή αποσύνθεση του συμπλόκου,
- β. Με αραίωση του διαλύματος καταβύθισης,
- γ. Με έλεγχο του δυναμικού οξειδοαναγωγής, στην περίπτωση που η αντίδραση καταβύθισης είναι οξειδοαναγωγική

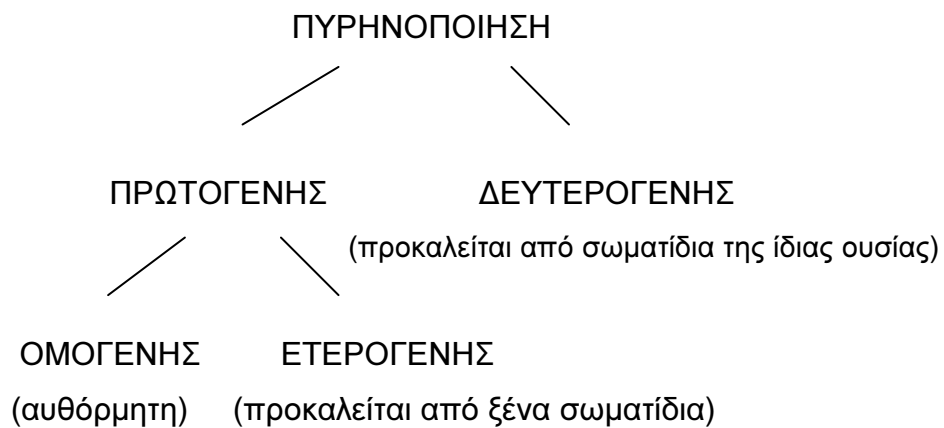
Παράδειγμα ελέγχου του λόγου υπερκορεσμού αποτελεί η υδρολυτική καταβύθιση μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Γενικώς, τα υδροξείδια των μετάλλων παρουσιάζουν την τάση, σε συνθήκες υψηλού υπερκορεσμού, σχηματισμού αμόρφων ιζημάτων. Η τάση αυτή μπορεί να ανασχεθεί με τη διατήρηση του λόγου υπερκορεσμού του διαλύματος σε χαμηλές τιμές.

Η διατήρηση του υπερκορεσμού, κατά την καταβύθιση ενός μετάλλου, σε χαμηλές τιμές έχει μεγάλη σημασία για τη βιομηχανία, καθώς με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η λήψη αμόρφων ιζημάτων μεγάλου όγκου, τα οποία έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά, υψηλή υγρασία και κακές ιδιότητες καθίζησης και φιλτραρίσματος.

## ➤ Πυρηνοποίηση

Την κατάσταση υπερκορεμού ενός διαλύματος ακολουθεί η καταβύθιση στερεάς φάσης, η οποία, όπως ήδη αναφέρθηκε, περιλαμβάνει την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη των αρχικώς σχηματισθέντων πυρήνων σε κρυστάλλους. Αυτά τα δύο στάδια της καταβύθισης είναι συνήθως μη διακριτά μεταξύ τους, καθώς λαμβάνουν χώρα, πρακτικώς, ταυτόχρονα.

Πυρηνοποίηση καλείται η διεργασία σχηματισμού στο διάλυμα καταβύθισης υπομικροσκοπικών στερεών σωματιδίων, τα οποία ονομάζονται κέντρα κρυστάλλωσης, φύτρα (seeds), έμβρυα ή πυρήνες. Η πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα σε καθαρά διαλύματα, οφειλόμενη στον υψηλό βαθμό υπερκορεσμού και ονομάζεται ομογενής ή μπορεί να υποβοηθηθεί από την παρουσία ξένων σωματιδίων και ονομάζεται ετερογενής. Συνοπτικά, η πυρηνοποίηση χωρίζεται στα παρακάτω είδη:



## ➤ Ανάπτυξη των κρυστάλλων

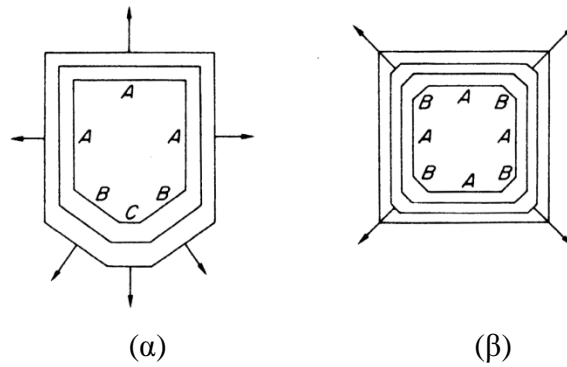
Μετά το σχηματισμό πυρήνων με μέγεθος μεγαλύτερο από το κρίσιμο, αρχίζει η ανάπτυξή τους σε κρυστάλλους. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί τρεις βασικές θεωρίες οι οποίες επιχειρούν να περιγράψουν το μηχανισμό ανάπτυξης των κρυστάλλων. Αυτές είναι η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας, η θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης και η θεωρία της διάχυσης, οι οποίες περιγράφονται, συνοπτικά, παρακάτω.

## ➤ Θεωρία της επιφανειακής ενέργειας

Η βασική αρχή της θεωρίας της επιφανειακής ενέργειας είναι ότι η ολική ελεύθερη ενέργεια ενός κρυστάλλου, ο οποίος ευρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον του, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι, για δεδομένο όγκο, η ελάχιστη δυνατή. Εάν υποτεθεί για έναν κρύσταλλο ότι η ανά μονάδα όγκου ελεύθερη ενέργεια είναι σταθερή τότε ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\sum_1^n a_i g_i = \text{minimum} \quad (2.4)$$

όπου  $a_i$  είναι το εμβαδόν της  $i$  κρυσταλλικής επιφάνειας και  $g_i$ , η ελεύθερη ενέργεια της  $i$  κρυσταλλικής επιφάνειας. Επομένως, ένας κρύσταλλος, ο οποίος ευρίσκεται σε ένα υπέρκορο διάλυμα, αναπτύσσεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να έχει την ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Η ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου, όπως και το σχήμα του σε κατάσταση ισορροπίας, σχετίζεται με τις ελεύθερες ενέργειες των επιφανειών του. Έχει αποδειχθεί ότι η ελεύθερη ενέργεια μίας κρυσταλλικής επιφάνειας και η ταχύτητα ανάπτυξης της είναι αντιστρόφως ανάλογες της πυκνότητας πλέγματος της. Κατά συνέπεια, επιφάνειες με χαμηλή πυκνότητα πλέγματος θα αναπτύσσονται ταχύτερα. Στο σχήμα 2.1α φαίνεται η ιδεατή περίπτωση ενός κρυστάλλου, ο οποίος διατηρεί το γεωμετρικό του σχήμα, καθώς αναπτύσσεται. Όπως αναμένεται, οι τρεις επιφάνειες A, οι οποίες έχουν ίσο εμβαδόν θα αναπτύσσονται με την ίδια ταχύτητα, αλλά πιο αργά σε σχέση με τις επιφάνειες B και C, οι οποίες έχουν μικρότερο εμβαδόν. Στην πράξη, οι κρύσταλλοι κατά την ανάπτυξη τους δε διατηρούν το αρχικό γεωμετρικό σχήμα τους, καθώς οι επιφάνειες με τις μεγαλύτερες ταχύτητες ανάπτυξης εξαφανίζονται. Στην περίπτωση αυτή, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1β, οι επιφάνειες με το μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης επικρατούν και δίνουν τη τελική μορφή του κρυστάλλου.



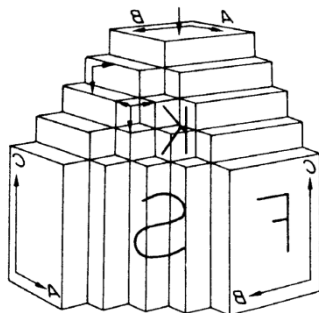
διατήρηση του  
J αρχικού του

### 2.1.2.2 Θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης

Η βασική αρχή των θεωριών αυτών στηρίζεται στην ύπαρξη μίας στοιβάδας προσρόφησης στην επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου εντός διαλύματος, η οποία αποτελείται από μονάδες κρυστάλλωσης (άτομα, μόρια ή ιόντα) του καταβυθιζομένου στερεού. Όταν αυτά τα μόρια ή άτομα φθάνουν στην κρυσταλλική επιφάνεια δε συνδέονται αμέσως με το πλέγμα του κρυστάλλου, αλλά σχηματίζουν ένα χαλαρώς προσροφημένο στρώμα, το οποίο ευρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με το υπόλοιπο διάλυμα. Το στρώμα αυτό, του οποίου το πάχος δε ξεπερνά τα 10nm, παίζει ένα ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου.

Οι μονάδες κρυστάλλωσης συνδέονται με το κρυσταλλικό πλέγμα σε συγκεκριμένες θέσεις, όπου οι ελκτικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες. Οι θέσεις αυτές ονομάζονται ενεργά κέντρα και αποτελούν τις περιοχές στις οποίες διαχέονται επιφανειακά οι μονάδες κρυστάλλωσης και σχηματίζουν επιφανειακούς, δισδιάστατους, όπως συνήθως ονομάζονται, πυρήνες. Η ανάπτυξη με τον τρόπο αυτό γίνεται, σταδιακά, με

τη δημιουργία επαλλήλων στρωμάτων. Όταν η κρυσταλλική ανάπτυξη οφείλεται στο σχηματισμό ενός επιφανειακού πυρήνα, ονομάζεται μονοπυρηνική ενώ, όταν οφείλεται στον ταυτόχρονο σχηματισμό πολλών νέων πυρήνων, ονομάζεται πολυπυρηνική. Η μονοπυρηνική επιφανειακή πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού, ενώ η πολυπυρηνική σε υψηλότερες. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2, οι θέσεις στις οποίες μπορεί να προσκολληθεί ένα άτομο ή μόριο είναι τριών ειδών. Οι επίπεδες, οι βαθμωτές και οι πλήρεις. Σύμφωνα με τη θεωρία του Stranski, η πιθανότητα ανάπτυξης ενός κρυστάλλου είναι η μέγιστη στα σημεία εκείνα της επιφάνειάς του, όπου η δομική μονάδα σχηματίζει με το κρυσταλλικό πλέγμα ισχυρότερους δεσμούς. Τέτοια σημεία εντοπίζονται σε εσοχές της κρυσταλλικής επιφάνειας και σε βαθμίδες, οι οποίες δημιουργούνται κατά το σχηματισμό των δυσδιάστατων πυρήνων. Έχει αποδειχθεί, ότι σε πλήρεις και βαθμωτές θέσεις, οι ελκτικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες, σε σχέση με τις αντίστοιχες δυνάμεις σε θέσεις επίπεδες και επομένως, εκεί παρατηρείται ταχύτερη κρυσταλλική ανάπτυξη.



:ίδη θέσεων  
:), οι βαθμωτές

Ο παραπάνω μηχανισμός ανάπτυξης κατά στρώματα, με επιφανειακή πυρηνογένεση, αδυνατούσε να ερμηνεύσει την ανάπτυξη κρυστάλλων σε διαλύματα

με πολύ χαμηλές τιμές υπερκορεσμού (χαμηλότερες από 2). Για τις περιπτώσεις αυτές, προτάθηκε η θεωρία των Burton, Cabrera και Frank, σύμφωνα με την οποία ο κρύσταλλος αναπτύσσεται μέσω μίας κοχλιωτής διαταραχής. Η διαταραχή αυτή συνίσταται σε μία γραμμή ελαττώματος που διαχωρίζει ένα μέρος του κρυστάλλου που έχει ολισθήσει από ένα άλλο που παραμένει σταθερό. Ο μηχανισμός αυτός προβλέπει ότι η ανάπτυξη ξεκινά από την κοχλιωτή διαταραχή και εξελίσσεται σπειροειδώς με διατήρηση της αρχικής διαταραχής, στο βήμα της οποίας προστίθενται συνεχώς νέα μόρια ή άτομα.

### ➤ Θεωρία της διάχυσης

Οι θεωρίες της διάχυσης εφαρμόζονται, ως επί το πλείστον, για τις περιπτώσεις όπου η καταβύθιση λαμβάνει χώρα σε υψηλές τιμές υπερκορεσμού με υψηλούς ρυθμούς πυρηνοποίησης.

Σύμφωνα με τον Nernst, μία αναπτυσσόμενη κρυσταλλική επιφάνεια καλύπτεται από μία ακίνητη υγρή στοιβάδα, μέσω της οποίας διαχέονται τα μόρια της καταβυθιζομένης ουσίας. Το πάχος αυτής της στοιβάδας εξαρτάται από το ρυθμό ανάδευσης του συστήματος και μπορεί να κυμανθεί από 20 – 150 μm, ενώ, για πολύ έντονη ανάδευση, μπορεί να εξαλειφθεί. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας, ο οποίος είναι ίσος με το ρυθμό ανάπτυξης της κρυσταλλικής επιφάνειας, εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A(c - c^*) \quad (2.5)$$

όπου: m είναι η μάζα του στερεού που αποτίθεται σε χρόνο, t, A είναι το εμβαδόν της επιφάνειας του κρυστάλλου, C είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, c\* είναι η συγκέντρωση κορεσμού, D είναι ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας και Δ είναι το μήκος της στοιβάδας διάχυσης.

Ο παραπάνω μηχανισμός τροποποιήθηκε από τους Berthoud και Valetton, οι οποίοι διέκριναν δύο στάδια κατά την απόθεση μίας ουσίας σε κρυσταλλική επιφάνεια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη διάχυση μονάδων κρυστάλλωσης της ουσίας από τον κύριο όγκο του διαλύματος στη στερεά επιφάνεια και το δεύτερο την 'αντίδραση' των μορίων στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Η μεταφορά μάζας για τα δύο αυτά στάδια εκφράζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\frac{dm}{dt} = K_d A (c - c_i) \quad (\text{Διάχυση}) \quad (2.6)$$

$$\frac{dm}{dt} = K_r A (c - c^*) \quad (\text{Αντίδραση}) \quad (2.7)$$

όπου:  $K_d$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας με διάχυση,  $K_r$  είναι η σταθερά για την αντίδραση στην επιφάνεια του κρυστάλλου και  $c_i$  είναι η συγκέντρωση της ουσίας στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος.

Οι εξισώσεις (2.6) και (2.7) δεν είναι εύκολο να χρησιμοποιηθούν στην πράξη, διότι περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια, οι οποίες είναι δύσκολο να μετρηθούν. Αντ' αυτών χρησιμοποιείται η παρακάτω γενική εξίσωση:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (c - c^*)^n \quad (2.8)$$

όπου:  $K_G$  είναι ο συντελεστής ανάπτυξης του κρυστάλλου. Ο εκθέτης  $n$  αναφέρεται συνήθως ως τάξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Αποδεικνύεται ότι, για εξαιρετικά ταχείες αντιδράσεις στην επιφάνεια των κρυστάλλων, ισχύει  $K_G \approx K_d$  και, επομένως, η κρυστάλλωση ελέγχεται από τη διάχυση. Παρομοίως, για υψηλές τιμές της σταθεράς  $K_d$ , ισχύει  $K_G \approx K_r$  και, κατά συνέπεια, η κρυστάλλωση ελέγχεται από την επιφανειακή αντίδραση

Πρακτικά, το πρόβλημα της εύρεσης του μηχανισμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι αρκετά πολύπλοκο και περιλαμβάνει περισσότερα από δύο στάδια.

Σε ένα ιοντικό, για παράδειγμα, διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες διεργασίες:

- α. Διάχυση ενυδατωμένων ιόντων μέσω της στοιβάδας διάχυσης,
- β. Διάχυση ενυδατωμένων ιόντων μέσω της προσροφημένης στοιβάδας,
- γ. Επιφανειακή διάχυση ενυδατωμένων ή μη ενυδατωμένων ιόντων,
- δ. Ολική ή μερική απομάκρυνση των νερών ενυδάτωσης,
- ε. Ενσωμάτωση των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα, στ. Εκρόφηση των νερών ενυδάτωσης.

Μέχρι σήμερα, δεν έχει προταθεί μία ενιαία θεωρία κρυσταλλικής ανάπτυξης, η οποία να αποτελεί συνδυασμό των τριών βασικών θεωριών, που εν συντομία αναπτύχθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Η θεωρία της διάχυσης, αν και παρουσιάζει αρκετές ελλείψεις (δεν μπορεί να ερμηνεύσει, για παράδειγμα, την ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά στρώματα), χρησιμοποιείται περισσότερο, κυρίως λόγω της πληρέστερης μαθηματικής περιγραφής της.

### ➤ Επίδραση ξένων ουσιών κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων

Η παρουσία μίας ξένης ουσίας σε ένα σύστημα καταβύθισης μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη του κρυστάλλου. Μερικές ουσίες μπορούν να εμποδίσουν, σε μεγάλο βαθμό, την ανάπτυξη, ενώ άλλες να την αυξήσουν ή, ακόμη, να την ευνοήσουν κατά τη διεύθυνση συγκεκριμένου κρυσταλλογραφικού άξονα. Κάθε ουσία ξένη προς την ουσία που καταβυθίζεται θεωρείται ακαθαρσία. Υπό την αυστηρότερη έννοια του ορισμού αυτού, ακόμη και ο διαλύτης, στον οποίο λαμβάνει χώρα η καταβύθιση, μπορεί να θεωρηθεί ακαθαρσία, καθώς επιδρά σημαντικά στη μορφολογία του κρυστάλλου.

Οι ακαθαρσίες μπορούν να επιδράσουν στην κρυσταλλική ανάπτυξη με πολλούς τρόπους. Μπορούν να μεταβάλουν τις ιδιότητες του διαλύματος και την συγκέντρωση κορεσμού της καταβυθιζομένης ουσίας ή να αλλάξουν τα χαρακτηριστικά της στοιβάδας προσρόφησης στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος, επηρεάζοντας με τον τρόπο αυτό την ενσωμάτωση των μορίων ή ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Είναι δυνατόν, επίσης, να προσροφηθούν εκλεκτικά στις κρυσταλλικές επιφάνειες και να εμποδίσουν την ομαλή τους ανάπτυξη. Τέλος, μπορούν να ενσωματωθούν στο πλέγμα του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και να σχηματίσουν στερεό διάλυμα, εφόσον οι ακαθαρσίες παρουσιάζουν παρόμοια δομή πλέγματος με τον κρύσταλλο.

Υπάρχουν αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές, οι οποίες εξετάζουν λεπτομερειακά τους παραπάνω μηχανισμούς επίδρασης των ακαθαρσιών στην κρυσταλλική ανάπτυξη. Μεταξύ αυτών ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του Mullin για την αρνητική επίδραση μεταλλοκατιόντων, όπως του  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  κ.ά, στην ανάπτυξη κρυστάλλων σε όξινα διαλύματα. Η επίδραση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι τα μεταλλοκατιόντα βρίσκονται στο διάλυμα υπό μορφή ενυδατωμένων συμπλόκων, τα οποία, ελκώμενα στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος μεταβάλλουν τη συγκέντρωση της καταβυθιζομένης ουσίας στη στοιβάδα διάχυσης και επιβραδύνουν την ανάπτυξη. Η ίδια επίδραση παρατηρείται στην περίπτωση προσρόφησης των μεταλλοκατιόντων, η οποία οφείλεται στη απώλεια των μορίων ενυδάτωσης και στην επακόλουθη μεταβολή της συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια.

Οι τρόποι που συνήθως εφαρμόζονται στη βιομηχανία για την αποφυγή της μόλυνσης του ιζήματος με ακαθαρσίες είναι οι ακόλουθοι:

- α. με τον έλεγχο του βαθμού υπερκορεσμού του διαλύματος, ώστε να επιτυγχάνεται καταβύθιση ιζήματος χαμηλής ειδικής επιφάνειας, σχετικά υψηλής κοκκομετρίας και χαμηλής ροφητικής ικανότητας,
- β. με συμπλοκοποίηση της ακαθαρσίας,



γ. με προσθήκη φύτρων, δια ανακύκλωσης μέρους του ιζήματος στο κύκλωμα καταβύθισης και

δ. με καθαρισμό του διαλύματος καταβύθισης από τις περιεχόμενες ακαθαρσίες.

### ➤ **Γήρανση του ιζήματος**

Η γήρανση περιλαμβάνει όλες τις αναντίστροφες χημικές και δομικές μεταβολές που συμβαίνουν σε ένα ίζημα μετά το σχηματισμό του. Μετά το πέρας της καταβύθισης το παραγόμενο ίζημα είναι συνήθως μικροκρυσταλλικό με διαταραγμένο πλέγμα (ενεργός μορφή του ιζήματος). Οι μικρού μεγέθους κρυσταλλικοί κόκκοι έχουν την τάση να αναδιαλυθούν, ενώ οι μεγαλύτεροι να αυξήσουν περαιτέρω το μέγεθος τους σε βάρος των μικρών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην τάση του στερεού προϊόντος της καταβύθισης να μειώσει την ολική ελεύθερη επιφανειακή ενέργειά του. Το φαινόμενο αυτό περιγράφηκε πρώτα από τον Ostwald και ονομάζεται γήρανση ή ωρίμανση του ιζήματος κατά Ostwald. Η γήρανση κατά Ostwald μπορεί επίσης να ερμηνευθεί ως εξής: Με τη μείωση του λόγου υπερκορεσμού, μετά το πέρας της καταβύθισης, το κρίσιμο μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων αυξάνει. Για το λόγο αυτό τεμάχια που αρχικώς ήταν θερμοδυναμικώς σταθερά, μετά τη διέλευση κάποιου χρονικού διαστήματος, επαναδιαλύονται, καθώς έχουν πλέον μέγεθος μικρότερο από το κρίσιμο.

Η ωθούσα δύναμη για τη γήρανση του ιζήματος είναι η διαφορά στη διαλυτότητα των μικρών και μεγάλων σε μέγεθος κόκκων. Η ταχύτητα της γήρανσης ενός ιζήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των κόκκων του. Κρύσταλλοι, για παράδειγμα, με σχετικώς υψηλή διαλυτότητα και χαμηλό μέγεθος κόκκου θα υποστούν γήρανση γρηγορότερα από κρυστάλλους με χαμηλότερη διαλυτότητα και με υψηλό μέγεθος κόκκου.

Η ταχύτητα της διεργασίας της γήρανσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαλυτότητα, το μέγεθος κόκκων του ιζήματος και τη θερμοκρασία. Η γήρανση μειώνει την ειδική επιφάνεια του ιζήματος και μεταβάλλει τα κοκκομετρικά χαρακτηριστικά του.

### ➤ **Συσσωμάτωση του ιζήματος**

Στις περιπτώσεις διαλυμάτων με πολύ υψηλό λόγο υπερκορεσμού, όπως συνήθως συμβαίνει στις διεργασίες της χημικής καταβύθισης, το παραγόμενο ίζημα

δεν αποτελείται από διακριτούς κρυσταλλικούς κόκκους αλλά από συσσωματωμένους κρυστάλλους. Η συσσωμάτωση, η οποία αποτελεί ένα βασικό μηχανισμό μεγέθυνσης των κόκκων του ιζήματος στη χημική καταβύθιση, προκαλείται από τη σύγκρουση των σωματιδίων σε ένα αναδευόμενο διάλυμα καταβύθισης. Η συσσωμάτωση ευνοείται ιδιαίτερα όταν το σχηματιζόμενο ίζημα αποτελείται από τόσο λεπτά σωματίδια που οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals υπερτερούν των βαρυτικών δυνάμεων. Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατόν η έλξη των σωματιδίων να καταλήξει σε σχηματισμό συσσωματώματος.

Ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης βασίζεται στην ύπαρξη της στοιβάδας προσρόφησης, η οποία περιβάλλει έναν αναπτυσσόμενο κρύσταλλο. Σύμφωνα με τον Mullin σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού η στοιβάδα προσρόφησης είναι αρκετά λεπτή και συνδέεται ισχυρά με την κρυσταλλική επιφάνεια. Αντίθετα, σε διαλύματα με πολύ υψηλό υπερκορεσμό η στοιβάδα προσρόφησης έχει μεγαλύτερο πάχος και συνδέεται χαλαρά με την επιφάνεια του κρυστάλλου. Στην περίπτωση αυτή, δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε η σύγκρουση δύο τεμαχιδίων να έχει ως αποτέλεσμα τη συγκόλλησή τους μέσω των στοιβάδων προσρόφησης.

## 2.2. Έψηση

Η έψηση των μαγνητικών κόνεων αποτελεί το τελευταίο στάδιο στην παρασκευή τους και είναι στενά συνδεδεμένη με τις τελικές τους ιδιότητες. Γενικά, υπάρχουν διαφοροποιήσεις στη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης ή της έψησης του υλικού οι οποίες εξαρτώνται από τις τελικές ιδιότητες που πρέπει να έχει το προϊόν, ανάλογα με τις προοριζόμενες εφαρμογές του. Οι στόχοι της πυροσυσσωμάτωσης ή της έψησης των μαγνητικών κόνεων είναι τρεις: α) η ολοκλήρωση της εσωτερικής διάχυσης των συνιστώντων μεταλλικών ιόντων μέσα στο επιθυμητό κρυσταλλικό πλέγμα,

β) η σταθεροποίηση των κατάλληλων σθενών για τα ιόντα που έχουν πολλά σθένη με κατάλληλο έλεγχο του οξυγόνου και

γ) η ανάπτυξη της καταλληλότερης μικροδομής για την εφαρμογή που προορίζονται.

Η έψηση των φερριτών γίνεται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 1250°C σε αέρα και με ελεγχόμενη πίεση οξυγόνου λόγω των δισθενών ιόντων που υπάρχουν σε αυτούς. Αντίθετα, η έψηση των γρανατών γίνεται συνήθως σε υψηλότερες

θερμοκρασίες σε σχέση με τους φερρίτες (1350-1400°C). Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών και λόγω του ότι τα ιόντα που λαμβάνουν μέρος έχουν όλα το ίδιο σθένος (+3), η ατμόσφαιρα είναι καθαρό οξυγόνο στις υψηλές θερμοκρασίες με δυνατότητα αλλαγής σε αέρα κατά τη διάρκεια της ψύξης .

Αφού παρασκευαστούν οι μαγνητικές σκόνες, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός της δομής τους αλλά και των ιδιοτήτων τους. Στο υποκεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται περιγραφή των κυριότερων μεθόδων χαρακτηρισμού, οι οποίες είναι και μέθοδοι που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια της εργασίας.

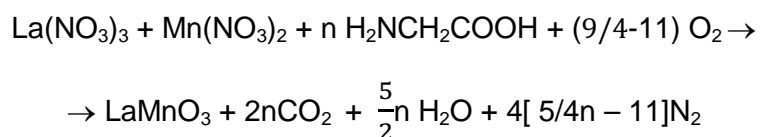
### **2.3 Μέθοδος αυτοανάφλεξης**

Τα οξειδία τύπου περοβσκίτη ( $ABO_3$ ) που περιέχουν ένα μέταλλο μετάπτωσης (B) παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Στο παρελθόν, τα οξειδία με τη δομή περοβσκίτη παρασκευάζονται με αρκετές υγρές- χημικές μεθόδους: συγκαταβήθηση υδροθερμική sol-gel σύνθεση, ψυχρό στέγνωμα κ.λ.π. Οι σκόνες όμως που παρασκευάζονται με αυτοανάφλεξη έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια καθώς και καθαρές φάσεις με πολύ καλή χημική σύσταση. Εκτός αυτού, η μέθοδος της αυτοανάφλεξης έχει πολλά πλεονεκτήματα: Χρησιμοποιεί φθηνά αντιδραστήρια ( νιτρικά άλατα των μετάλλων), απλά και εύχρηστα οργανικά μόρια ως καύσιμο, ισχυρά εξώθερμες και αυτουποστηριζόμενες αντιδράσεις.

Στη μέθοδο αυτοανάφλεξης τα νιτρικά άλατα των μετάλλων, των οποίων μικτά οξειδία θέλουμε να παρασκευάσουμε, αναμιγνύονται στοιχειομετρικά και αναδεύονται συνεχώς. Στο μίγμα αυτό προστίθεται οξικό άλας του B καθώς και γλυκίνη προκειμένου να ικανοποιούνται γραμμομοριακοί λόγοι. Το διάλυμα του μίγματος αυτού εξατμίζεται εν θερμώ ( $200 \pm 5$  °C) υπό ανάδευση. Όταν το διάλυμα καταστεί αρκετά ιξώδες, η ανάδευση σταματάει αλλά συνεχίζεται η θέρμανση. Το ομογενές διάλυμα μετατρέπεται σε γέλη (ζελέ) κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η γέλη με αργούς ρυθμούς αφρίζει, διογκώνοντας και τελικά αναφλέγεται. Η ανάφλεξη ανεξάρτητα από πιο σημείο ξεκίνησε, προχωρεί αργά μέχρι να καεί όλη η ποσότητα του μείγματος και να προκύψει μια μαύρη σκόνη. Η αυτοανάφλεξη ολοκληρώνεται σε λίγα μόλις δευτερόλεπτα έως και λίγα λεπτά ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων. Το προϊόν της αυτοανάφλεξης συνήθως καίγεται περαιτέρω σε υψηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε να απαλλαγεί από αναθρακούχες ουσίες που τυχόν δεν έχουν καεί και να σχηματιστεί μια σταθερή φάση μεικτού οξειδίου.

Το οργανικό μόριο, συνήθως γλυκίνη ή άλλο ( π.χ κιτρικό οξύ) παίζει ένα διπλό ρόλο: α) αντιδρά με τους πρεκέρσορες ( νιτρικά άλατα των μετάλλων) και β) σχηματίζοντας

σύμπλοκα με τα μεταλλικά κατιόντα σε υδατικά διαλύματα, διασφαλίζει την καλή ομοιογένεια του διαλύματος εμποδίζοντας την εκλεκτική καθίζηση των ιόντων. Η ολική αντίδραση καύσης είναι η εξής:



Συνήθως προσδιορίζεται λόγος καύσιμου/οξειδοτικού έτσι ώστε να μην απαιτείται παραπάνω αέρας ή οξυγόνο. Είναι προφανές ότι η μέθοδος της αυτοανάφλεξης έχει ένα μεγάλο περιβαλλοντικό μειονέκτημα αυτό της εκπομπής και του σχηματισμού  $\text{NO}_x$ . Αυτό μπορεί να γίνει α) λόγω της μερικής θερμικής οξειδωσης των νιτρικών αλάτων των μετάλλων λίγο πριν την αυτοανάφλεξη και έτσι να σχηματιστούν οξείδια του αζώτου β) λόγω της αποσύνθεσης της γλυκίνης σε απλούστερα μόρια και γ) από το  $\text{N}_2$  που ελευθερώνεται και στις συνθήκες που επικρατούν και μπορεί να δώσει  $\text{NO}_x$ . Το μειονέκτημα γίνεται πιο μεγάλο, όταν η μέθοδος χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα, τότε πρέπει να προβλεφθεί αντιδραστήρας στον οποίο θα συλλέγονται τα  $\text{NO}_x$  και με εκλεκτική καταλυτική αναγωγή με αμμωνία τα οξείδια θα μετατρέπονται σε  $\text{N}_2$ , που πλέον μπορεί να αποδοθεί στην ατμόσφαιρα.

---

### Μέθοδοι χαρακτηρισμού

---

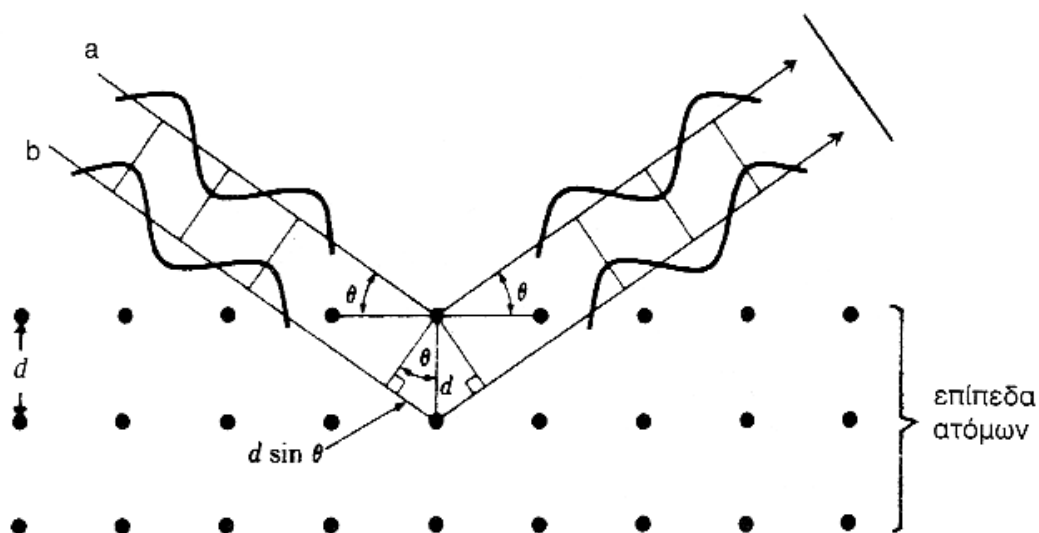
#### 3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι και διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για να χαρακτηριστούν τα υλικά και να μελετηθούν οι ιδιότητες τους. Επομένως περιγράφονται η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy- TEM).

##### 3.1.1 Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Η μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (X Ray Diffraction, XRD) βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Περίθλαση είναι η απόκλιση από την ευθύγραμμη πορεία των ακτίνων Χ, οφειλόμενη στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των δομικών λίθων των κρυστάλλων. Τα προσπίπτοντα κύματα ανακλώνται σε παράλληλα μεταξύ τους κρυσταλλογραφικά επίπεδα (γωνία πρόσπτωσης = γωνία ανάκλασης), όπου κάθε επίπεδο ανακλά μόνο ένα μικρό ποσοστό της ακτινοβολίας. Περιθλώμενα κύματα εμφανίζονται μόνο στις διευθύνσεις στις οποίες τα εξ' ανακλάσεως στα

κρυσταλλογραφικά επίπεδα προερχόμενα κύματα συμβάλλουν ενισχυτικά, όπως επιδεικνύεται στο σχήμα 3.1 .



Σχήμα 3.1 Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και προσπίπτουσες ακτινοβολίες

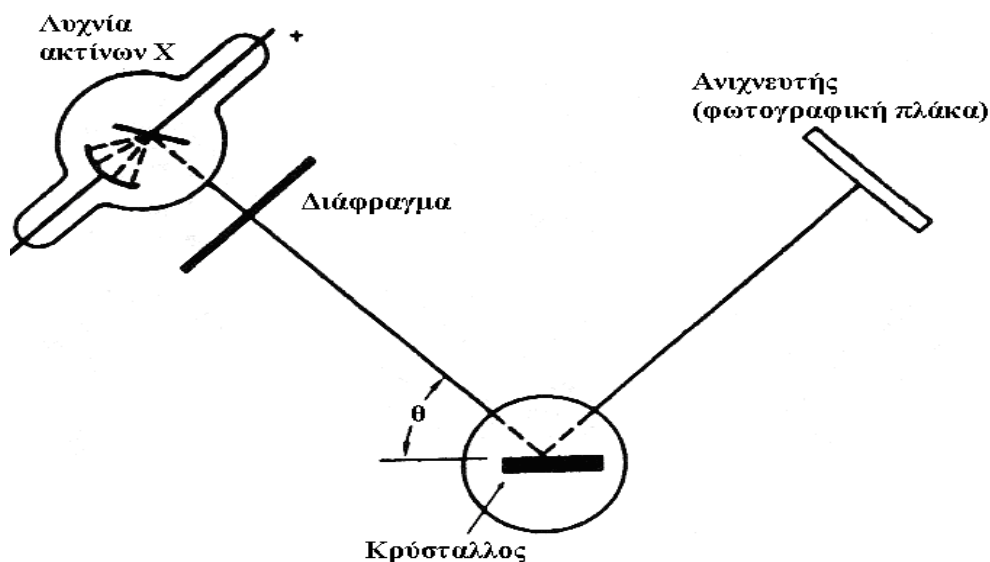
Ακτινοβολία προσπίπτει σε μία σειρά παραλλήλων κρυσταλλογραφικών επιπέδων με απόσταση  $d$  μεταξύ τους. η διαφορά του οπτικού δρόμου μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από γειτονικά επίπεδα είναι  $2d\sin\theta$ , με  $\theta$  τη γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Ενισχυτική συμβολή μεταξύ ακτίνων, ανακλώμενων σε γειτονικά επίπεδα, παρατηρείται όταν η διαφορά του οπτικού δρόμου είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, δηλαδή, όταν ικανοποιείται η συνθήκη:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Ας σημειωθεί ότι, οι δέσμες, οι ανακλώμενες στα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός κρυστάλλου, έχουν την ίδια φάση μόνο για ορισμένες τιμές της γωνίας  $\theta$ , και μόνο γι' αυτές συμβάλλουν ενισχυτικά. Συνεπώς, για την παρατήρηση ανάκλασης Bragg είναι η απαραίτητη η κατά συνεχή τρόπο μεταβολή της γωνίας  $\theta$  σε μία ευρεία περιοχή τιμών. Για κάθε τιμή της γωνίας  $\theta$ , η οποία ικανοποιεί την εξίσωση Bragg, καταφθάνει στον ανιχνευτή ένα ισχυρό σήμα. Υπάρχουν όμως πολλές ομάδες παράλληλων επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα και συνεπώς θα παρατηρούνται περιθλώμενες ακτίνες υπό πολλές γωνίες  $\theta$ . Η περίθλαση των ακτίνων  $X$  είναι

αξιόλογη μόνο από τα επίπεδα, τα οποία περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό ατόμων, δηλαδή στην πράξη παρατηρείται περίθλαση μόνο από τα σημαντικότερα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος.

Σημειώνεται ότι δεν περιστρέφεται μόνο το δοκίμιο, αλλά και ο ανιχνευτής, και μάλιστα κατά γωνία  $2\theta$ , ώστε ανά πάσα στιγμή να ανιχνεύει τις ανακλώμενες ακτίνες. Έτσι, το καταγραφικό δίνει διάγραμμα που αποτυπώνει την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας  $I$ , συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$ . Το διάγραμμα αυτό ονομάζεται διάγραμμα XRD και κάθε κορυφή του αντιστοιχεί σε γωνία  $2\theta$  στην οποία έχουμε μέγιστη ανάκλαση, δηλ. ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg για μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων. Στις ενδιάμεσες θέσεις μεταξύ δύο κορυφών καταγράφεται απλά ο θόρυβος που προέρχεται είτε από το ίδιο το όργανο, είτε από δευτερεύουσα ακτινοβολία (λόγω διάχυσης, ανάκλασης ή φθορισμού). Συχνά επίσης, παρατηρείται οι κορυφές να έχουν κάποιο εύρος, γεγονός που οφείλεται είτε στην ύπαρξη ατελειών, είτε στην πιθανότητα να μην είναι μονοχρωματική η ακτινοβολία. Τα κύρια ενός φασματόμετρου ακτίνων X φαίνονται στο σχήμα 3.1 και στο σχήμα 3.2 φαίνεται το περιθλασιόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας



Σχήμα 3.1: Κύρια μέρη ενός φασματόμετρου ακτίνων X



Σχήμα 3.2: Περιθλασίμετρο Bruker D8 Focus

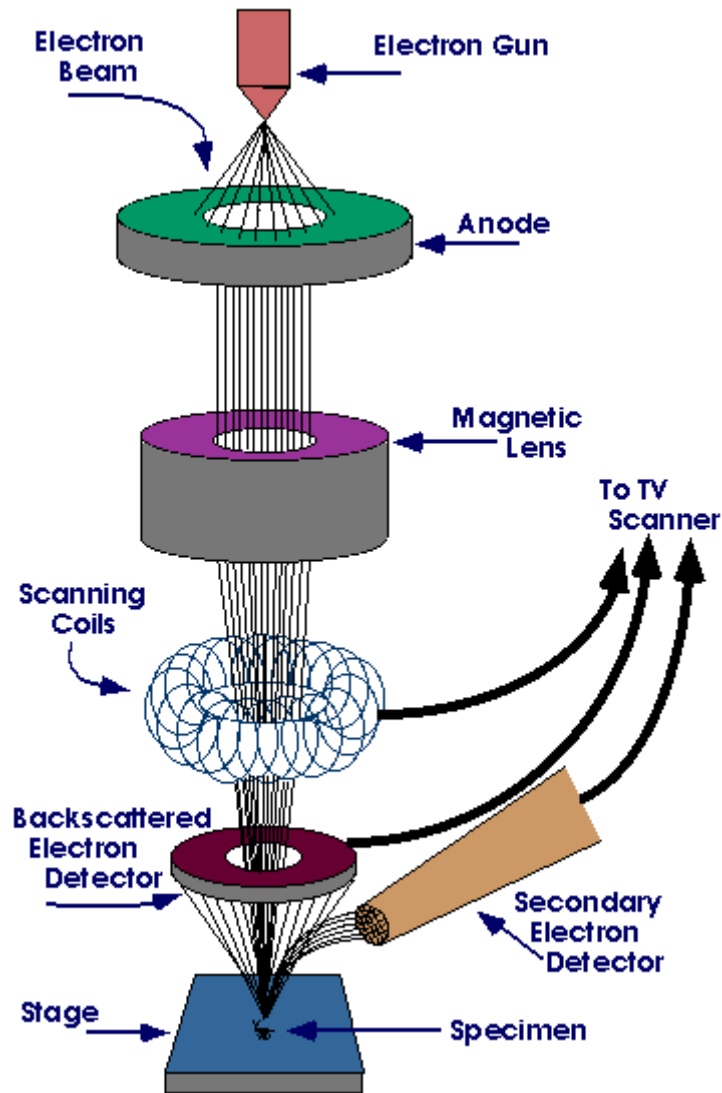
### 3.1.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM = Scanning Electron Microscopy) είναι θεμελιώδους σημασίας για την μελέτη μικροδομών με μεγέθη κλίμακας της τάξης των  $1 \text{ \AA}$ . Οι τεχνικές σάρωσης έχουν ως κοινό χαρακτηρισμό, ότι μία ορισμένη φυσική ποσότητα προσδιορίζεται με χωρική διακριτική ικανότητα και ως συνάρτηση της θέσης της επάνω στην επιφάνεια του υλικού, πράγμα που σημαίνει, ότι προσδιορίζεται η χωρική κατανομή μίας ποσότητας. Εκτός από την τοπογραφία μιας επιφάνειας, με χρήση ηλεκτρονικού μικροδοκιμαστική σάρωσης (scanning electron microprobe) είναι δυνατή η ανάλυση της χημικής σύστασης της επιφάνειας.

Και οι δύο τεχνικές βασίζονται στην σάρωση μιας επιφάνειας με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας 2-10 keV, και σύγχρονη ανίχνευση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την επιφάνεια. Η ένταση του εκπεμπόμενου σήματος καθορίζει την



λαμπρότητα του παρατηρούμενου μοτίβου. Η τοπογραφική απεικόνιση είναι αποτέλεσμα της τοπικής μεταβολής της εκπομπής ηλεκτρονίων από την επιφάνεια. Συγκεκριμένα (σχήμα 3.3), τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από πυρακτωμένη κάθοδο βολφραμίου (W) ή βοριούχου λανθανίου ( $\text{LaB}_6$ ) και συγκεντρώνονται με την βοήθεια του κυλίνδρου Wehnelt και της ανόδου σε δέσμη που εστιάζεται με δύο αλληπάλληλους μαγνητικούς φακούς επάνω στην επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού. Σε σύγκριση με την αρχική διάμετρο της δέσμης, το ίχνος της επάνω στο δοκίμιο γίνεται, έτσι, περίπου 1000 μικρότερο. Σε υψηλής ακρίβειας SEM, το ίχνος αυτό έχει μέγεθος 10 Å. Το μέγεθος αυτό καθορίζει, κατά κύριο λόγο, την χωρική διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου. Χρησιμοποιούνται μαγνητικοί φακοί, διότι είναι πιο αποδοτικοί από τους ηλεκτροστατικούς στην εστίαση ηλεκτρονίων υψηλών ενεργειών και έχουν μικρότερα σφάλματα εκτροπής. Η σάρωση x-y ελέγχεται από δύο ηλεκτρομαγνήτες, κάθετους μεταξύ τους, στην περιοχή μεταξύ των δύο φακών εστίασης της προσπίπτουσας δέσμης. Τα ηλεκτρόνια, που εκπέμπονται από την επιφάνεια, ανιχνεύονται με κατάλληλο ανιχνευτή, το σήμα εξόδου του οποίου παρατηρείται σε οθόνη (video tube), που σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό όπως το δοκίμιο.



Σχήμα 3.3 ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η επιφάνεια ενός υλικού, που ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας  $E_0$ , εκπέμπει ηλεκτρόνια διαφορετικής προέλευσης, όπως επιδεικνύεται στο σχήμα 3.3: εκτός από ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια της ίδιας ενέργειας  $E_0$  (I), οπισθοσκεδάζονται μη – ελαστικά ηλεκτρόνια που απώλεσαν ένα μέρος της ενέργειάς τους μέσω διέγερσης πλασμονίων ή διαζωνικών μεταβάσεων του υλικού (II). Οι διεγέρσεις (μεταβάσεις) αυτές είναι χαρακτηριστικές για κάθε υλικό και καταγράφονται με τον ανιχνευτή BE (σχήμα 3.2), που μεταδίδει μια εικόνα της επιφάνειας εξαιρετικά ευαίσθητη σ' ότι αφορά την σύστασή της. Εξ' αιτίας της υψηλής απόδοσης αυτής, της διηλεκτρικής σκέδασης, υπερκαλύπτονται συχνά, άλλες συνεισφορές σημαντικές για τον μικροσκοπικό χαρακτηρισμό. Σε συνέχεια της περιοχής της μη – ελαστικής σκέδασης, ακολουθεί περιοχή με ενέργειες ως 50 eV

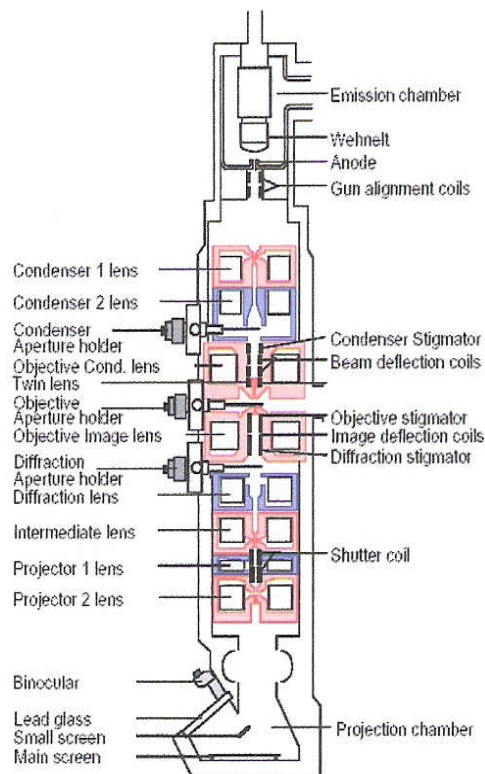
(III), στην οποία, με χρήση τεχνικών διαμόρφωσης, κατά κανόνα, ανιχνεύονται οι κορυφές ηλεκτρονίων Auger, που είναι χαρακτηριστικές για κάθε ένα χημικό στοιχείο του υλικού. Στην περιοχή 0 – 50 eV (IV), η κυρίαρχη συνεισφορά στο φάσμα προέρχεται από την δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων, που υπέστησαν πολλαπλές σκεδάσεις καθ' οδόν προς την επιφάνεια του υλικού, και, επομένως, δεν διατηρούν, πλέον, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της προέλευσής τους. Ο ανιχνευτής SE καταγράφει αυτήν ακριβώς την περιοχή του φάσματος, παρέχοντας μία εντελώς διαφορετική εικόνα της επιφάνειας από εκείνη του ανιχνευτή BE. Οι πληροφορίες που αντλούνται από την περιοχή αυτή, δεν αφορούν την χημική σύσταση, αλλά κυρίως την μορφολογία της επιφάνειας και την επιφανειακή τραχύτητα. Έτσι, παρά το ότι οι εικόνες SEM δεν είναι στερεοσκοπικές, μία καλή ανάλυση της γεωμετρίας μίας επιφάνειας μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας διάφορους ανιχνευτές ευαίσθητους στις διαφορετικές περιοχές ενεργειών των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων, και, μάλιστα, σε συνδυασμό με διάφορες γεωμετρίες ακτινοβολήσης.

Το SEM του εργαστηρίου είναι εφοδιασμένο με φασματομετρικό ανιχνευτή διασποράς (EDS) που μας επιτρέπει σε καλή ανάλυση της εικόνας την ποσοτική ανάλυση του δείγματος μας.

### **3.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης ( TEM)**

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης βασίζεται στη διέλευση μιας δέσμης ηλεκτρονίων μέσα από ένα λεπτό διαφανές δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα μπορούν να αποκλίνουν από τη βασική δέσμη, λόγω ελαστικής ή ανελαστικής σκέδασης. Τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν υποστεί αλλαγή κατεύθυνσης από τη βασική δέσμη, ενώ τα ανελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν υποστεί τόσο απώλεια ενέργειας ( αλλαγή ταχύτητας και φάσης), όσο και αλλαγή ταχύτητας στην κύρια δέσμη.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και η φωτογραφία ενός PHILIPS CM20 TEM.



Σχήμα 3.4 Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και φωτογραφία ενός Philips CM20 TEM

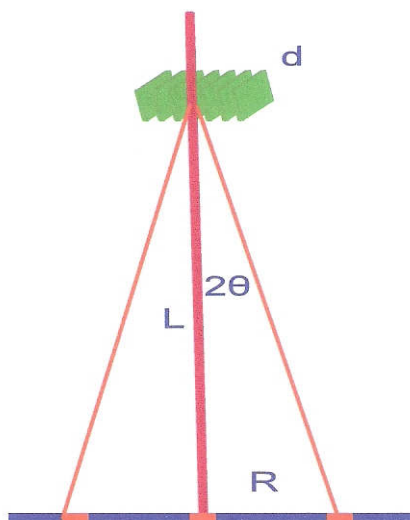
Αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μία τάση 100-400kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.

Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας ενός TEM θα πρέπει να ανατρέξουμε στους μηχανισμούς ελαστικής σκέδασης και συγκεκριμένα για κρυσταλλικά δείγματα στο νόμο του Bragg. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται σχηματικά η περίθλαση των ηλεκτρονίων της δέσμης από μία ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος.

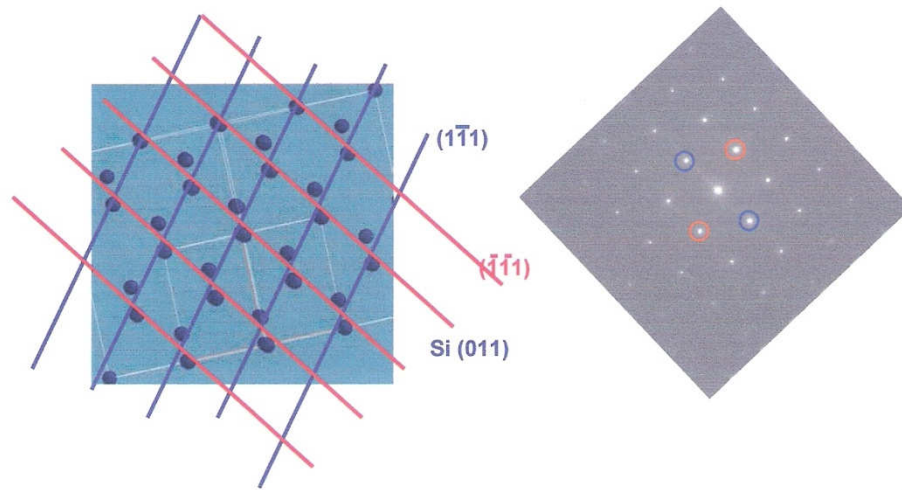
Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία  $2\theta$  και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση  $R$  από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Η γωνία σκέδασης είναι πολύ μικρή ( $\sim mrad$ ) και κατά συνέπεια  $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$ , οπότε η σχέση 10 γίνεται:

$$Rd = \lambda^2 L \quad (3.2)$$

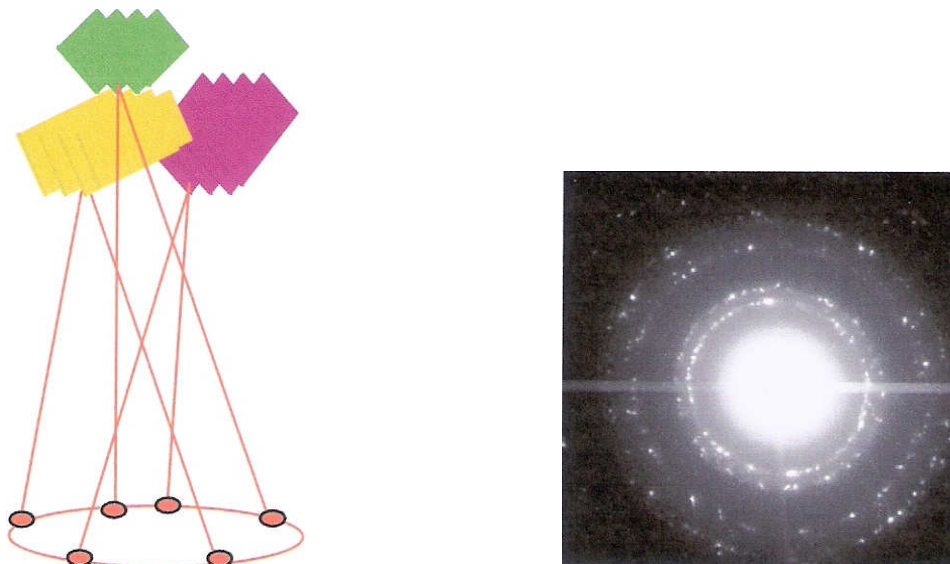
Γνωρίζοντας το μήκος  $L$ , το μ.κ. των ηλεκτρονίων  $\lambda$  και μετρώντας την απόσταση  $R$  από την παραπάνω σχέση είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση  $d$  των επιπέδων του υλικού. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται μια σχηματική παράσταση ενός μονοκρυστάλλου  $Si$ , όπως φαίνεται παράλληλα με την διεύθυνση  $[011]$  και η αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων λόγω των επιπέδων  $\{1-11\}$  και  $\{-1-11\}$  του  $Si$ . Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής με διαστάσεις μερικά nm ενός υλικού ή την σχετική διάταξη διαφορετικών δομών μέσα σε ένα υλικό. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους εφόσον ομοιοιδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6



Σχήμα 3.5 Σχηματική περίθλαση Bragg στο TEM

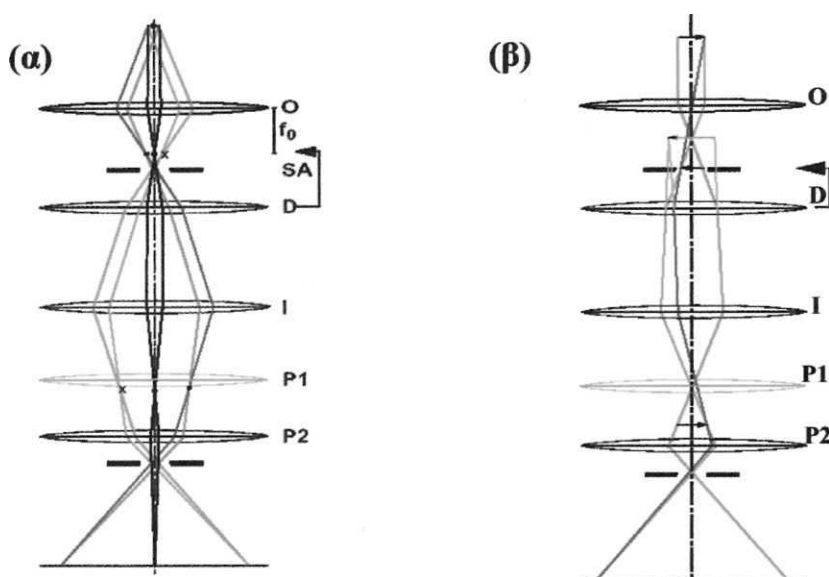


Σχήμα 3.6. Σχηματική αναπαράσταση μονοκρυστάλλου Si και αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων.



Σχήμα 3.7. Σχηματισμός εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων από πολυκρυσταλλικό υλικό

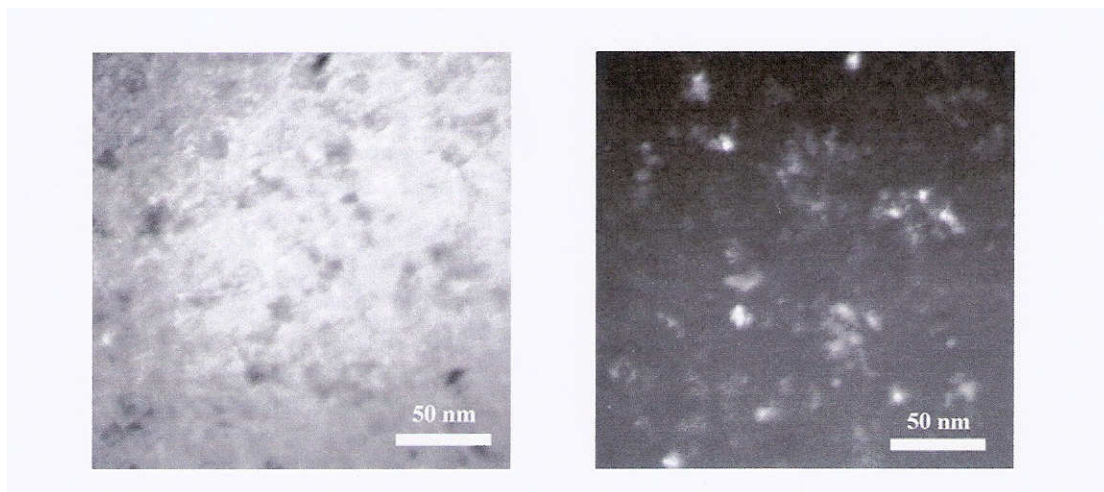
Για το σχηματισμό εικόνας περίθλασης εστιάζουμε τον ενδιάμεσο φακό στο πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού και επιλέγουμε την περιοχή του δείγματος που θέλουμε να αναλύσουμε με το διάφραγμα επιλογής περιοχής όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8α. Εάν ο ενδιάμεσος φακός εστιαστεί στο επίπεδο ειδώλου του αντικειμενικού φακού τότε παίρνουμε εικόνα του ειδώλου του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8 β. Σημειωτέον ότι με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιλέγουμε αν και ποιιά από τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί σκέδαση συμμετέχουν στην δημιουργία της εικόνας.



Σχήμα 3.8. Σχηματικό διάγραμμα των ηλεκτρονίων της δέσμης κατά τη λήψη (α) εικόνας περίθλασης και (β) εικόνας φωτεινού πεδίου στο TEM

Το κοντράστ σε μία εικόνα φωτεινού πεδίου οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος. Σκουρόχρωμες παρουσιάζονται οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρότερα. Σε ένα δείγμα που αποτελείται από διάφορα στοιχεία οι περιοχές που περιέχουν τα βαρύτερα στοιχεία σκεδάζουν εντονότερα τα ηλεκτρόνια και φαίνονται πιο σκούρες. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το δείγμα έχει διαφορετικά πάχη. Σε ένα κρυσταλλικό δείγμα η σκέδαση Bragg είναι ο πίο σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση κοντράστ γιατί είναι δυνατό με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού να αποκλείσουμε ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να συνεισφέρουν στην εικόνα. Στο Σχήμα 3.9α παρουσιάζεται μια εικόνα φωτεινού πεδίου ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος Si. Οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg φαίνονται σκούροι. Αν αντίθετα με

το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε μόνο στα ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να σχηματίσουν εικόνα, η οποία ομοιάζεται εικόνα σκοτεινού πεδίου, τότε φωτεινοί φαίνονται οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη περίθλασης, Σχήμα 3.9β.



Σχήμα 3.9. Εικόνα (α) φωτεινού και (β) σκοτεινού πεδίου πολυκρυσταλλικού Si.

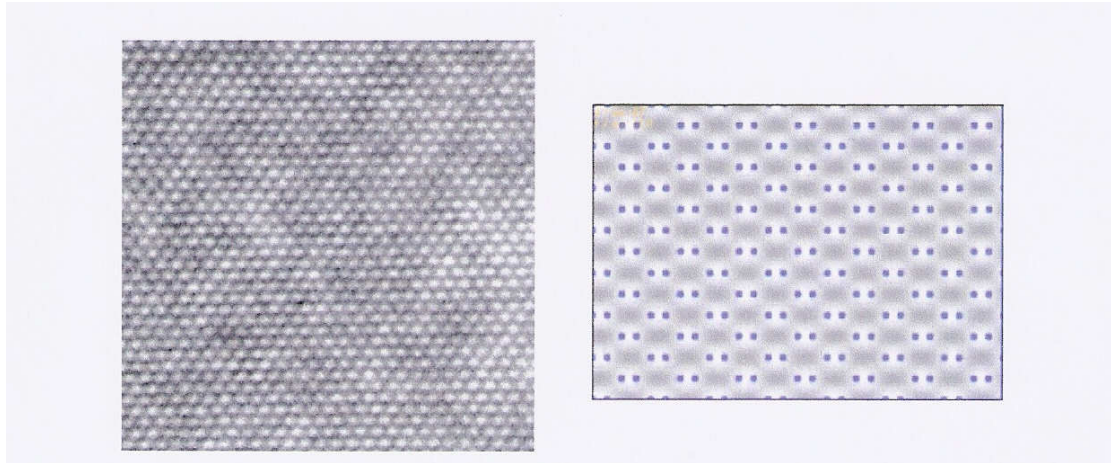
Η διακριτική ικανότητα του TEM δίνεται από την σχέση

$$R=1.21 \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$$

όπου  $\lambda$  το μ.κ. των ηλεκτρονίων της δέσμης και  $C_s$  η σφαιρική εκτροπή του αντικειμενικού φακού. Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0.15-0.35nm.

Εαν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι δυνατό να πάρουμε εικόνες στις οποίες το κοντράστ οφείλεται στην διαφορετική φάση των ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας (High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM). Στο Σχήμα 3.10α παρουσιάζεται μία εικόνα HREM του Si στην διεύθυνση (110). Η εικόνα αυτή δίνει πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων του Si στην διεύθυνση αυτή. Με την βοήθεια προσομοιώσεων είναι δυνατή η ανασύνθεση της διάταξης των θέσεων των ατόμων όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10β και κατά συνέπεια η απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών.





Σχήμα 3.10. (α) Εικόνα HRTEM του Si στην διεύθυνση (110).  
(β) Προσομοίωση της εικόνας και θέση των ατόμων Si σε αυτή τη διεύθυνση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

---

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

#### 4.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ύψιστης καθαρότητας από την Aldrich  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , γλυκίνη ( $\text{WH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ).

Τα νιτρικά άλατα αναμίχθηκαν με τη γλυκίνη στις απαιτούμενες ποσότητες σε 3 διαφορετικές αναλογίες για τα 3 δείγματα που εξετάστηκαν:

##### Δείγμα 1<sup>ο</sup>:

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 4.33g

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 2.51g

Γλυκίνη : 0.75g

**Αναλογία νιτρικών/γλυκίνης: 1:1**

Αρχική Θερμοκρασία: 15.9

Θερμοκρασία ανάφλεξης: 103

Χρόνος από την ανάμιξη μέχρι την ανάφλεξη: 38.3 min

Χρόνος διάρκειας ανάφλεξης: 20 sec

Εικόνα: Το μείγμα αρχικά ήταν άχρωμο και μερικά δευτερόλεπτα πριν αρχίσει η ανάφλεξη παρατηρήθηκε έντονος αφρισμός, το μείγμα έγινε πορτοκαλί και στη συνέχεια έβγαιναν ατμοί καφέ χρώματος.

##### Δείγμα 2<sup>ο</sup>:

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 4.33g

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 2.51g

Γλυκίνη : 1.5 g

**Αναλογία νιτρικών/γλυκίνης: 1:2**

Ταρχ. : 15.7

Θερμοκρασία ανάφλεξης: 104

Χρόνος ανάμιξη μέχρι ανάφλεξη: 37.23 min

Χρόνος ανάφλεξης 5 sec

Εικόνα: Το μείγμα αρχικά ήταν άχρωμο και μερικά δευτερόλεπτα πριν αρχίσει η ανάφλεξη παρατηρήθηκε έντονος αφρισμός και κατευθείαν γίνεται μαύρο.

### Δείγμα 3<sup>ο</sup>:

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O : 4.33g

Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 4H<sub>2</sub>O: 2.51g

**Αναλογία νιτρικών/γλυκίνης: 1:3**

Γλυκίνη: 2.25g

Ταρχική: 15.5 C

Ignition: 105

Χρόνος από αρχή μέχρι ignition: 37.10 min

Χρόνος ανάφλεξης: 4 sec

Το μείγμα αρχικά ήταν άχρωμο και μερικά δευτερόλεπτα πριν αρχίσει η ανάφλεξη παρατηρήθηκε έντονος αφρισμός και κατευθείαν γίνεται μαύρο.

Ο όγκος όλων των δειγμάτων ήταν 60 ml και οι θερμοκρασίες των δειγμάτων μετρήθηκαν ψηφιακά με θερμοζεύγος Pt100.

Η ανάμιξη των τριών συστατικών του μείγματος γίνονταν σε ποτήρι ζέσεως πάνω σε θερμοστατούμενη πλάκα με ανάδευση ( ταχύτητα ανάδευσης 1500 rpm), η οποία μειωνόταν λίγο πριν την ανάφλεξη σε 80 rpm. Το μείγμα ομογενοποιήθηκε με την ανάδευση και σιγά-σιγά γινόταν παχύρευστο. Στην περίπτωση του 1<sup>ου</sup> δείγματος άρχισαν να βγαίνουν από το ποτήρι ατμοί χρώματος κόκκινο καφέ, που γινόταν όλο και πιο έντονοι. Για το συγκεκριμένο μείγμα όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο βίντεο, το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο σημείο ανάφλεξης, η οποία ήταν αρκετά ήπια λόγω της μικρότερης ποσότητας της γλυκίνης η οποία ως γνωστόν αντιδρά ως καύσιμο.

Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα είναι 1:1 και διαπιστώνουμε ότι αυτή δεν επαρκεί για μια έντονη και αυθόρμητη ανάφλεξη. Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα καθορίζεται από τα σθένη των οξειδούμενων και αναγόμενων στοιχείων.

Στην περίπτωση του 2<sup>ου</sup> δείγματος η πορεία της διαδικασίας ήταν ακριβώς ίδια όπως στην περίπτωση του πρώτου μείγματος αλλά εδώ η ανάφλεξη ήταν πιο έντονη και με μαύρους καπνούς.

Το 3<sup>ο</sup> μείγμα εμφάνισε τους πιο πολλούς μαύρους ατμούς και η ανάφλεξη ήταν πιο έντονη και αυθόρμητη.

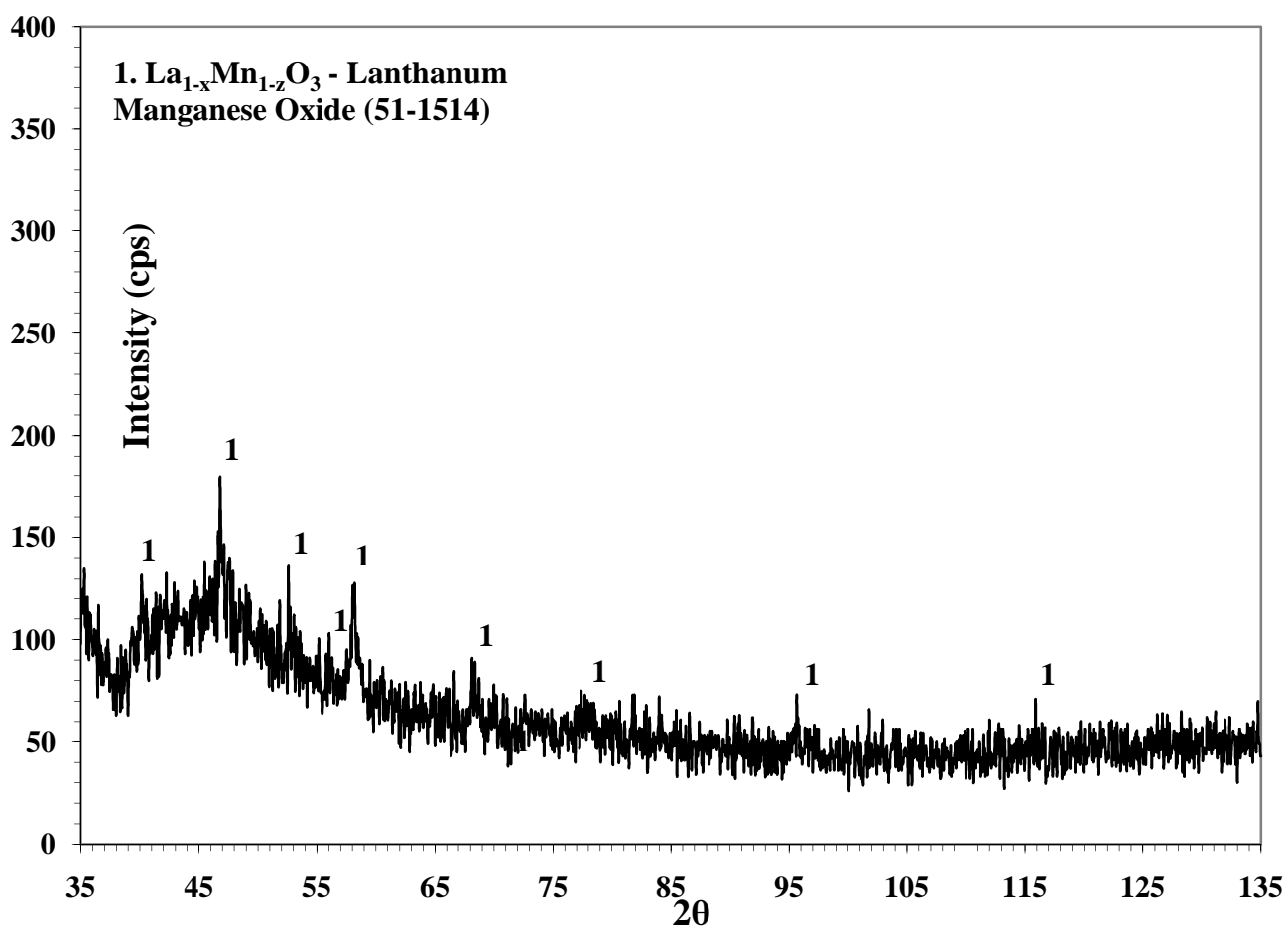
Τελικά η μέθοδος παρασκευής μπορεί να χαρακτηριστεί ως μέθοδος καύσης ή ανάφλεξης γέλης.

Είναι προφανές ότι στις περιπτώσεις των μειγμάτων 2 κ 3, που η ποσότητα της γλυκίνης ήταν μεγαλύτερη η καύση έγινε πιο έντονη και πιο πλήρης. Οι μαύροι ατμοί οφείλονται στα προϊόντα καύσης της γλυκίνης, ενώ οι κοκκινοκαφέ ατμοί του πρώτου δείγματος αντιστοιχούν σε προϊόντα ατελούς καύσεως ή ακόμα και προχωρημένης οξειδωσης της γλυκίνης αλλά όχι πλήρους και τέλειας καύσεως.

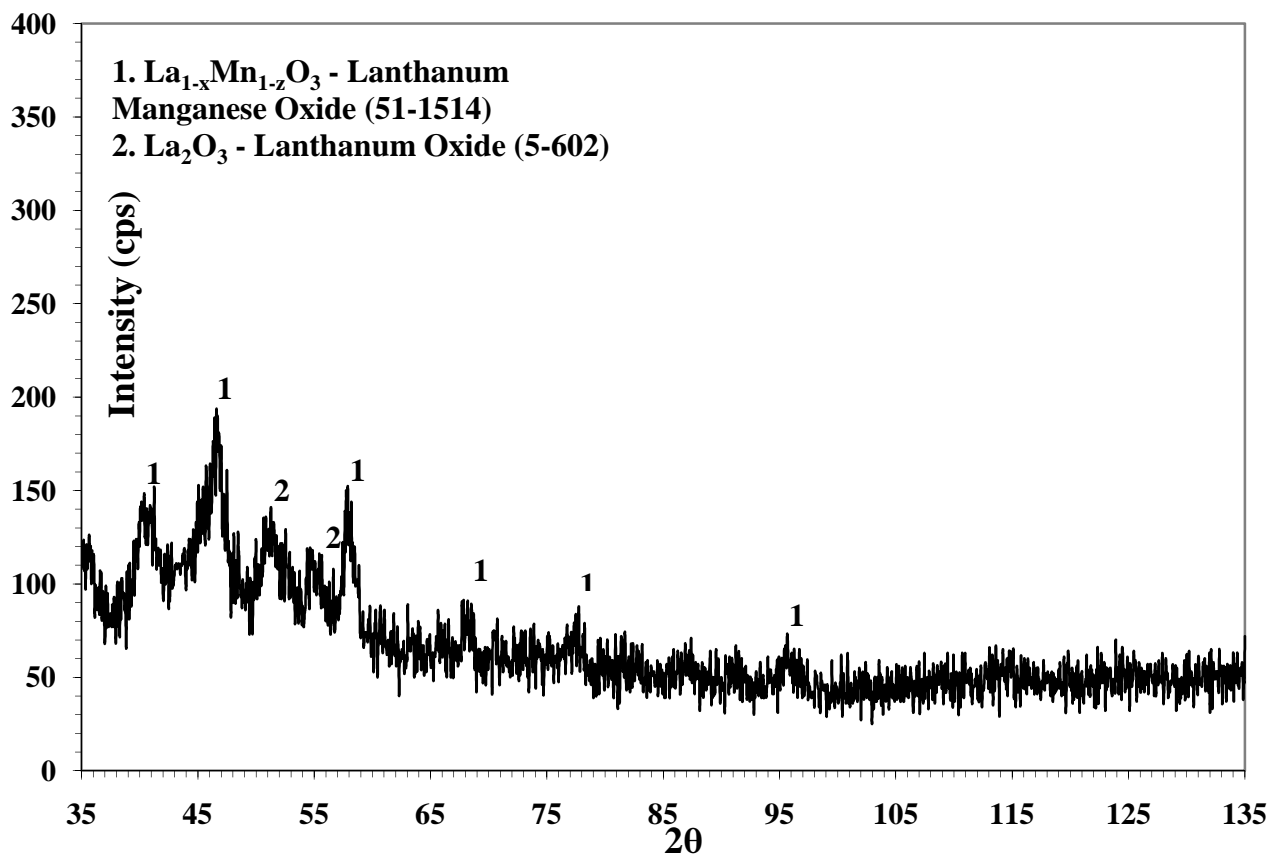
## 4.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΟΜΗΣ

Τα παρασκευασθέντα δείγματα ελέγχθηκαν ως προς τη δομή και τη μικροδομή τους με XRD και ηλεκτρονική μικροσκοπία σκέδασης (SEM).

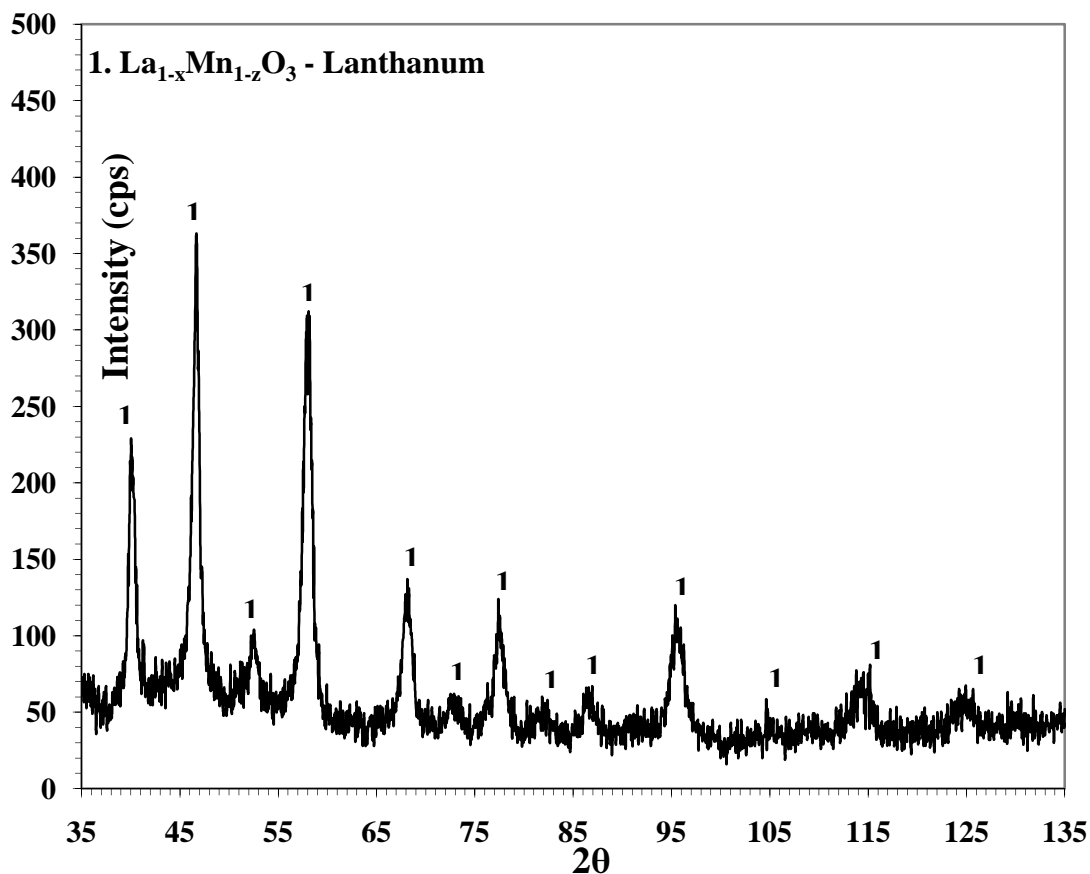
### 4.2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ XRD



Σχήμα 4.1. : Φάσμα XRD του δείγματος 2 ( $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$  – Lanthanum Manganese Oxide)



Σχήμα 4.2. : Φάσμα XRD του δείγματος 1 (1.  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$  2.  $\text{La}_2\text{O}_3$  )

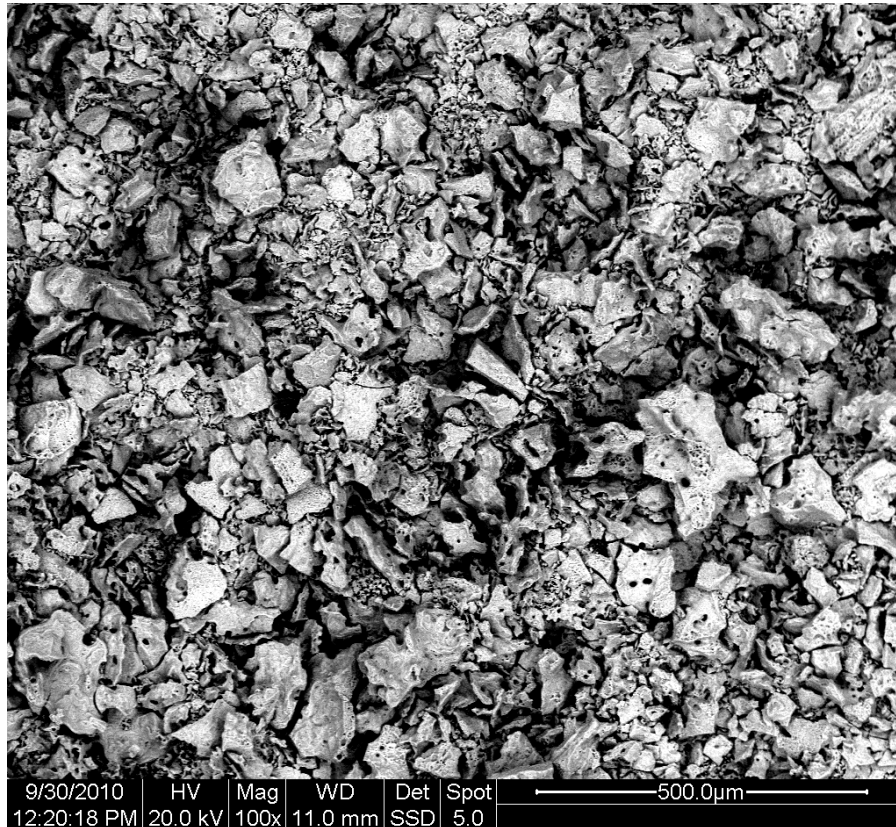


Σχήμα 4.3. : Φάσμα XRD του δείγματος 3 ( $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$  – Lanthanum Manganese Oxide)

Από τα διαγράμματα των Ακτίνων Χ προκύπτει ότι το δείγμα 1 είναι κρυσταλλικό έως μικροκρυσταλλικό ενώ τα δείγματα 2 και 3 είναι σχεδόν άμορφα. Από το πρώτο διάγραμμα προκύπτει ότι το δείγμα 1 αποτελείται αμιγώς από  $\text{LaMnO}_3$ . Το ίδιο ισχύει και για το δεύτερο δείγμα, παρά το άμορφο της δομής, διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του  $\text{LaMnO}_3$  στις γωνίες 47 και 57 καθώς και όλες οι δευτερεύουσες σε μεγαλύτερες γωνίες αλλά είναι πολύ μικρές λόγω του αμόρφου που χαρακτηρίζει το δείγμα. Σύμφωνα με το διάγραμμα του τρίτου δείγματος εκτός του αμόρφου  $\text{LaMnO}_3$  στις 47 και 57 παρατηρείται άμορφο  $\text{La}_2\text{O}_3$  που μπορεί ποσοτικά να φτάσει το 13%. Από την ανάλυση των δεδομένων του XRD μπορούμε να πούμε ότι πρόκυτε για μια ρομβοεδρική δομή περοβσκίτη.

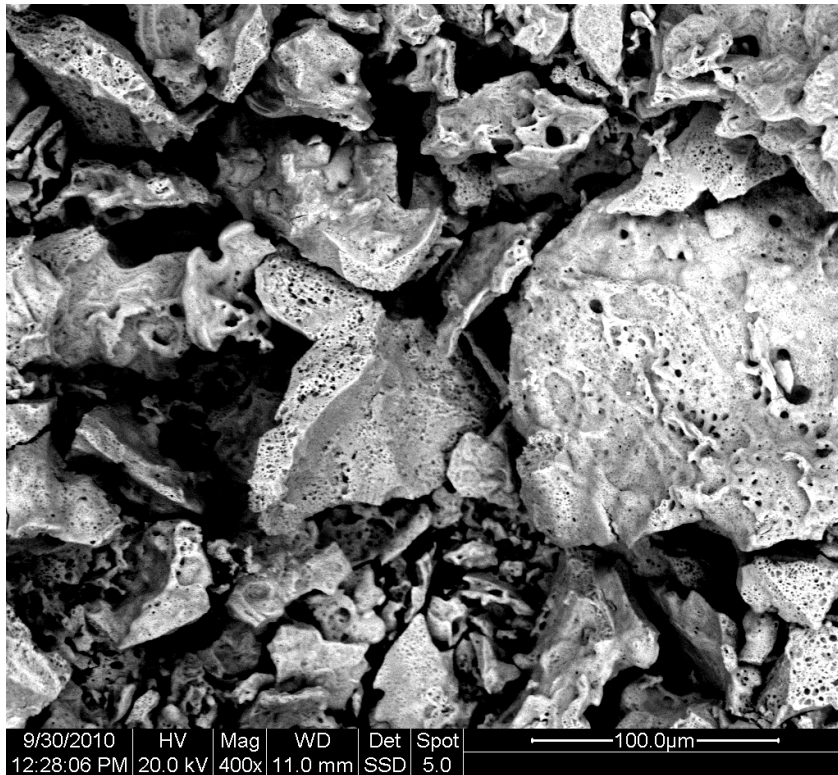
#### 4.2.2 Διαγράμματα SEM

Στη συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες από το SEM και τα αντίστοιχα διαγράμματα.

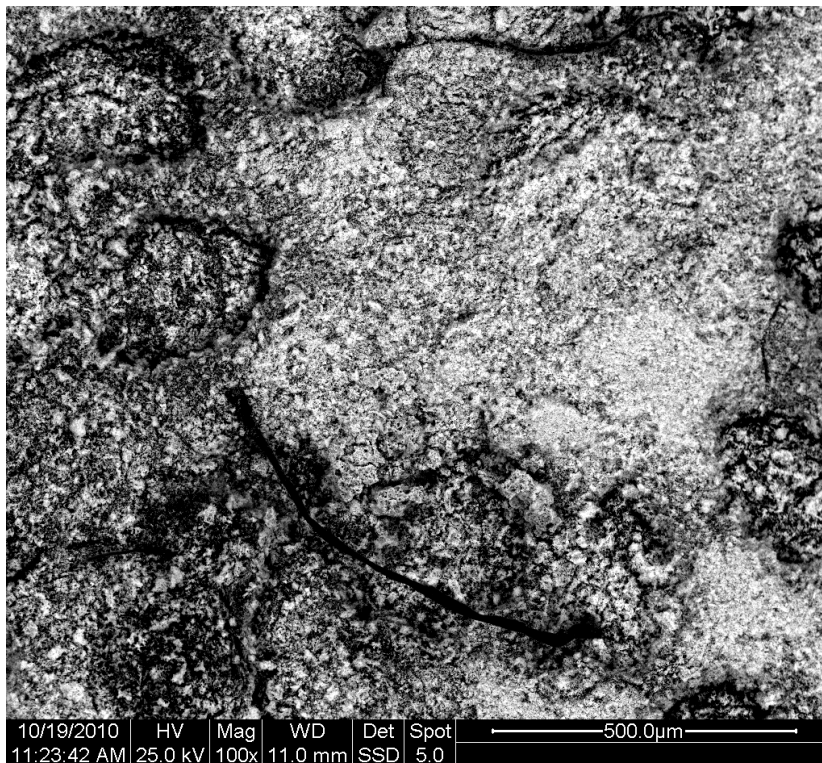


Σχήμα 4.4: Εικόνα από SEM δείγμα 1

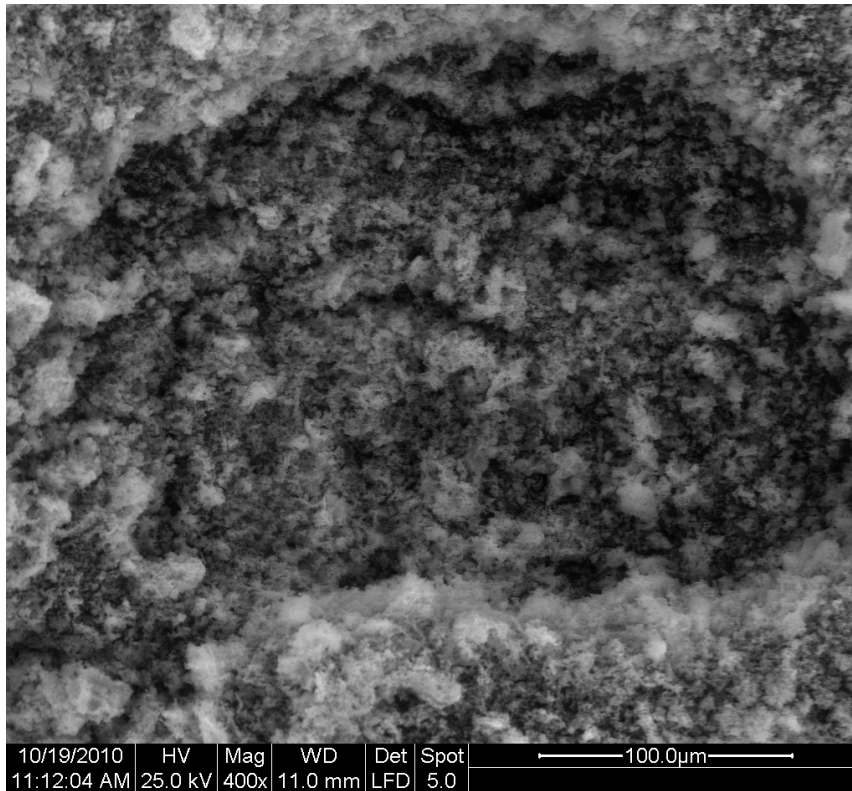




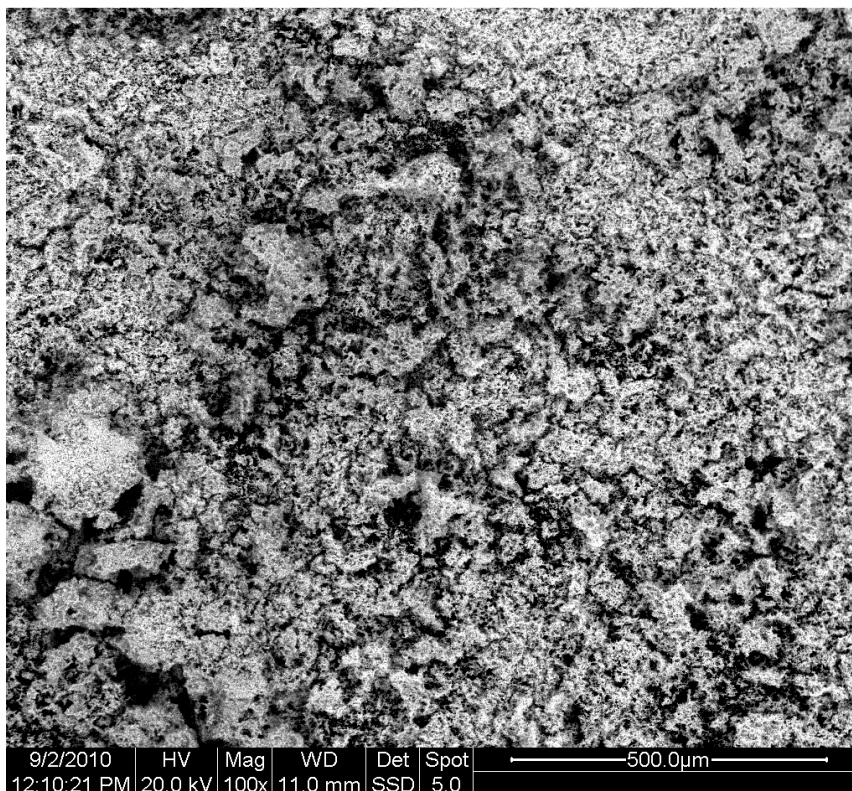
Σχήμα 4.5: Εικόνα από SEM δείγμα 1



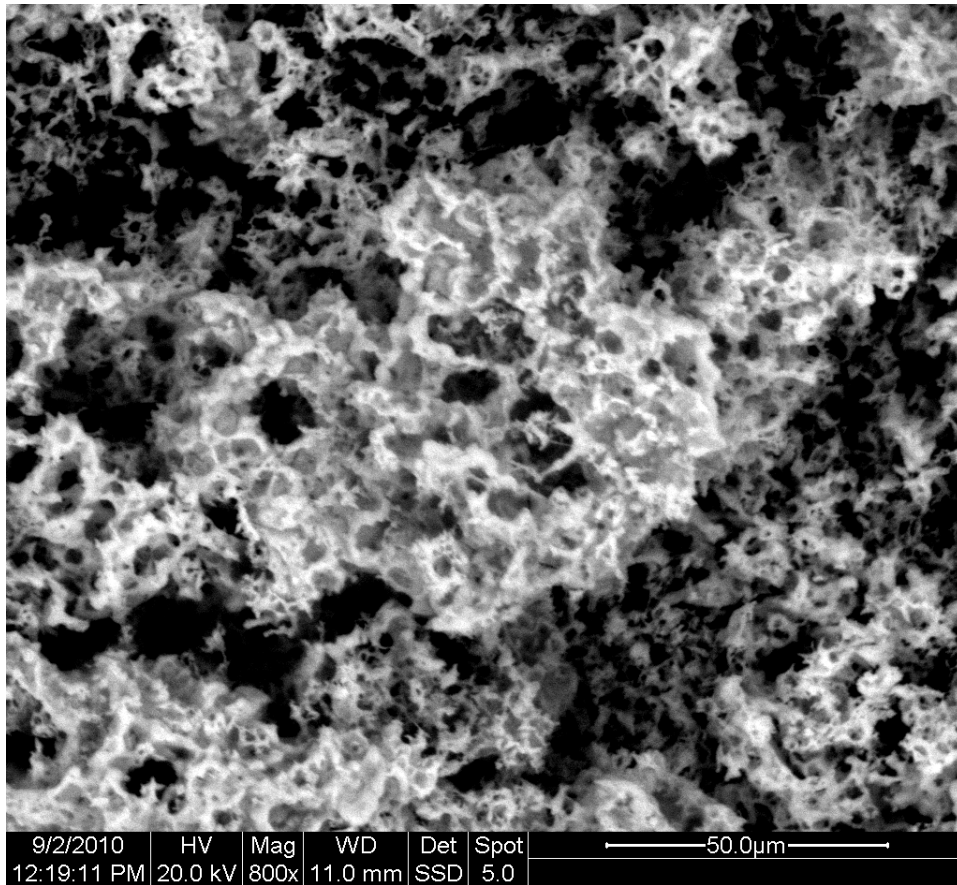
Σχήμα 4.6: Εικόνα από SEM δείγμα 2



Σχήμα 4.7: Εικόνα από SEM δείγμα 2

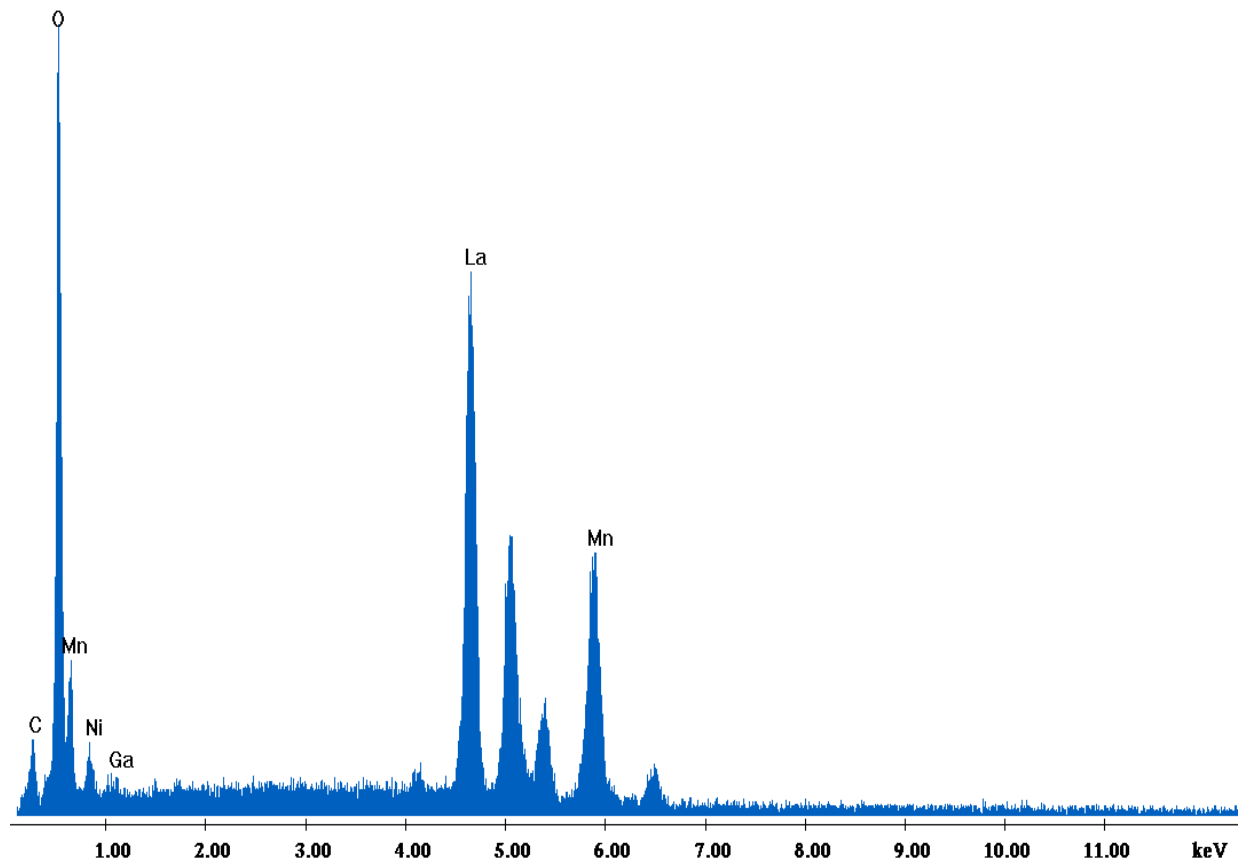


Σχήμα 4.8: Εικόνα από SEM δείγμα 3



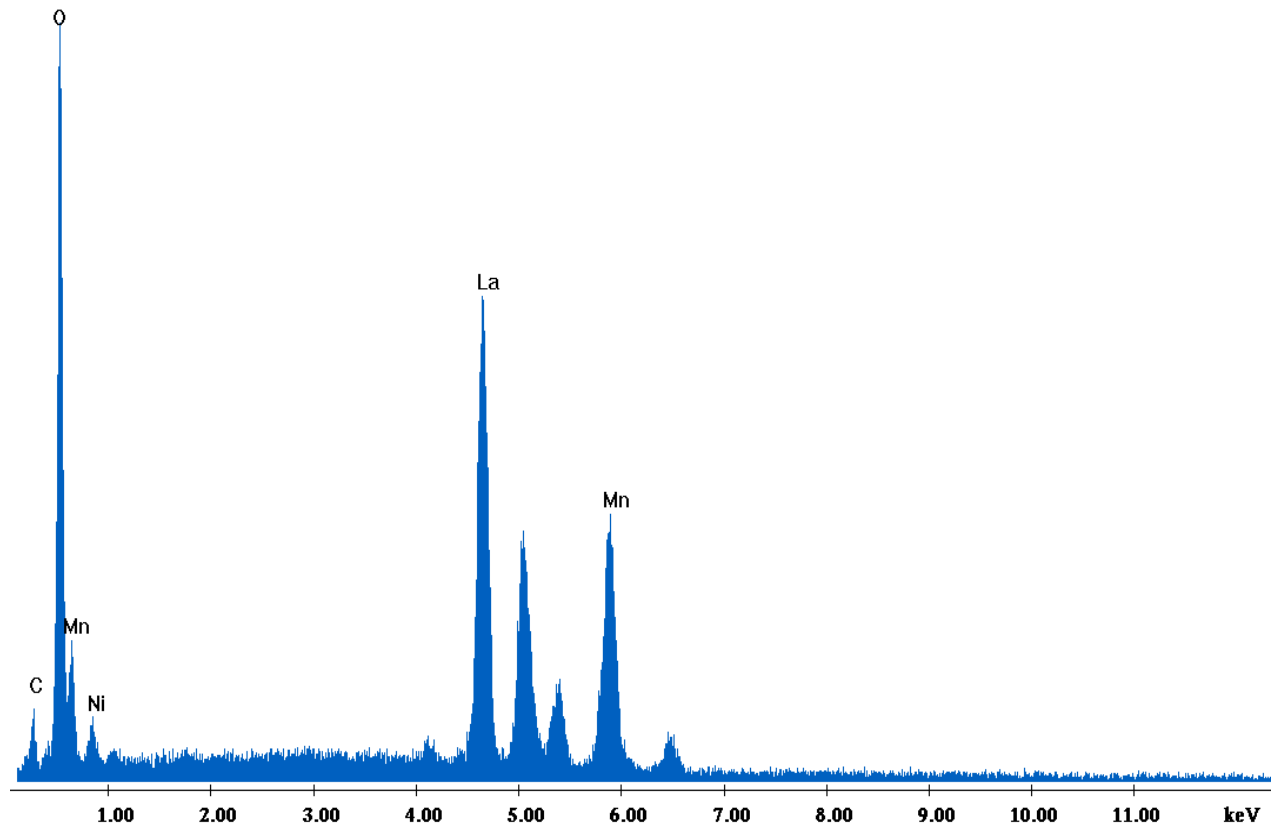
Σχήμα 4.9: Εικόνα από SEM δείγμα 3

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



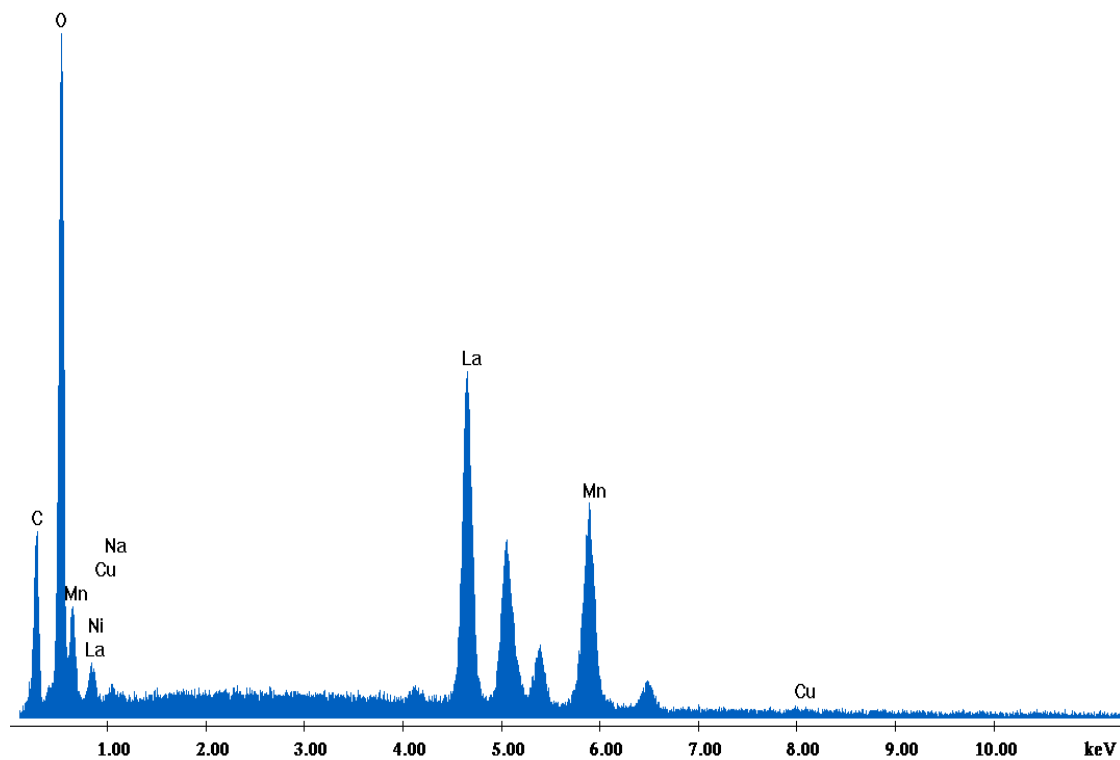
Σχήμα 4.10: Ποσοτική ανάλυση EDS στο δείγμα 1

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



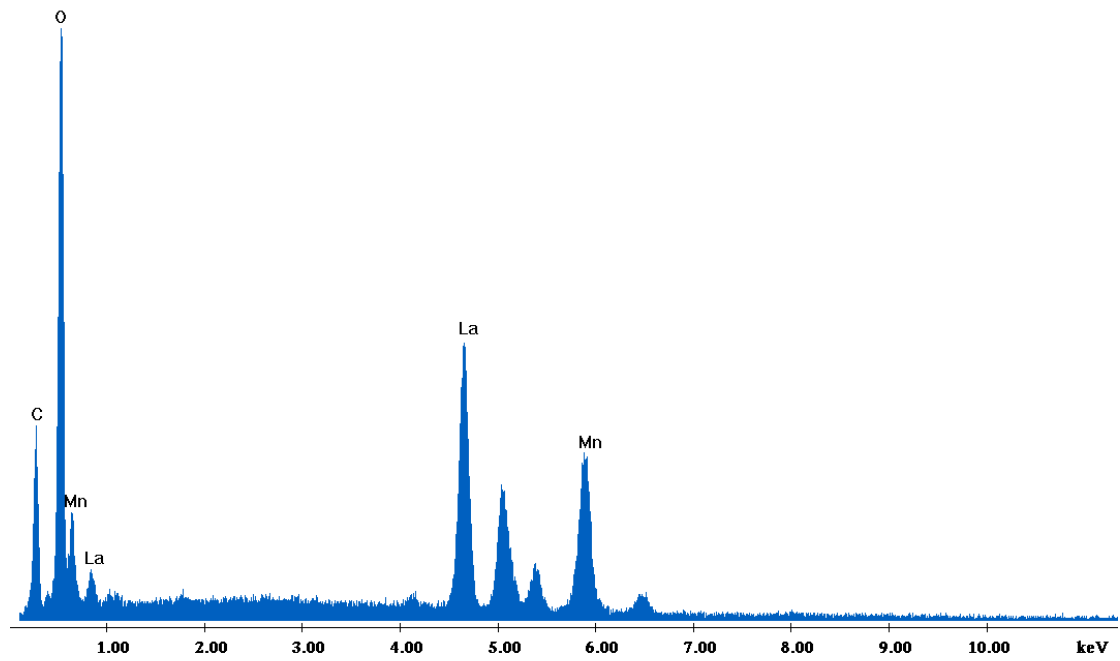
Σχήμα 4.11: Ποσοτική ανάλυση EDS στο δείγμα 1

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



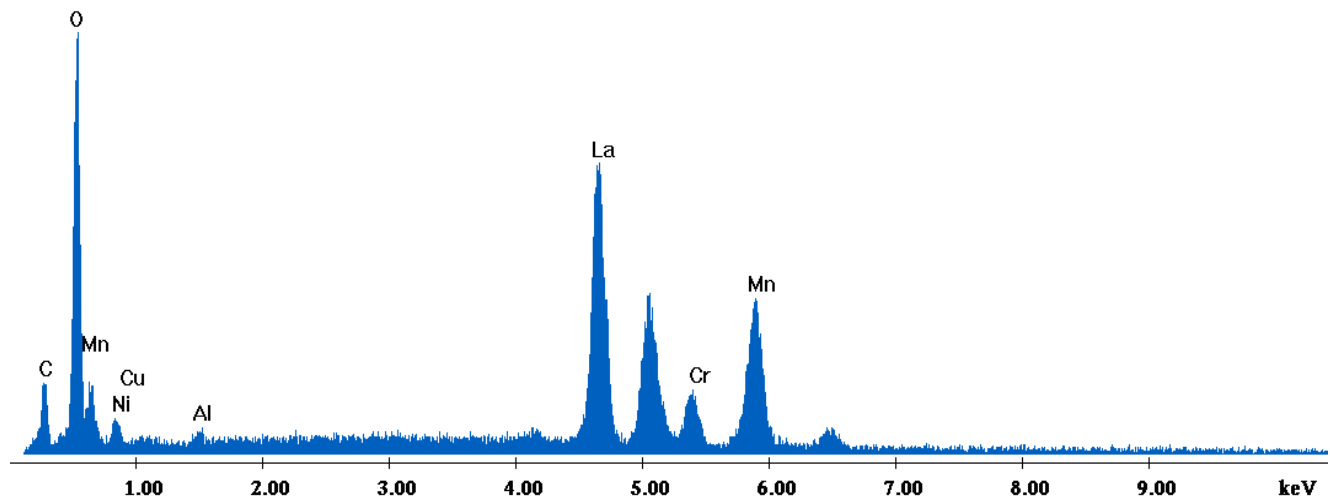
Σχήμα 4.12: Ποσοτική ανάλυση EDS στο δείγμα 2

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Σχήμα 4.13: Ποσοτική ανάλυση EDS στο δείγμα 2

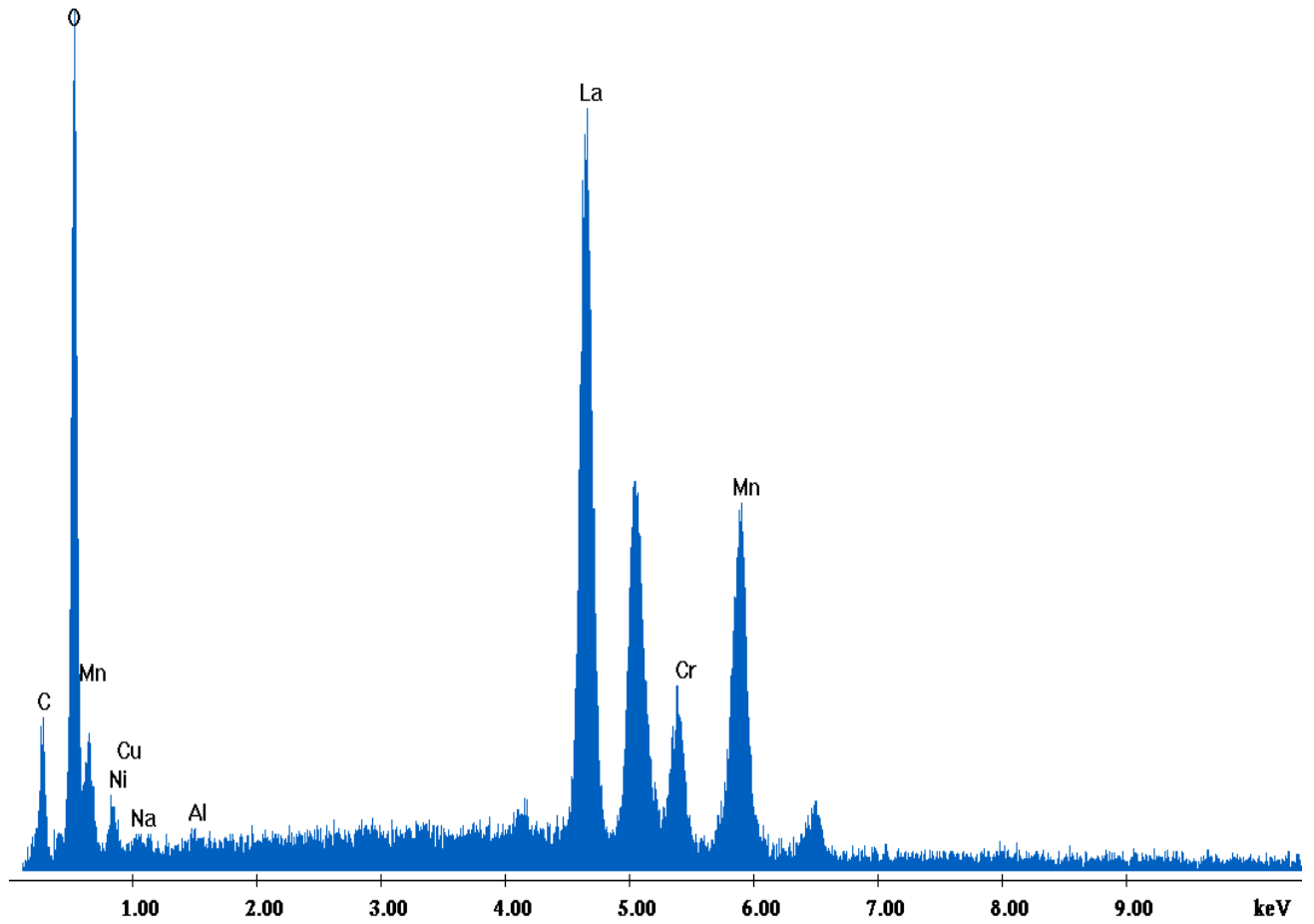
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Σχήμα 4.14: Ποσοτική ανάλυση EDS στο δείγμα 3



Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Σχήμα 4.14: Ποσοτική ανάλυση EDS στο δείγμα 3

### 4.3. Συμπεράσματα- Μελλοντική εργασία

Από την παρατήρηση των φωτογραφιών του SEM και των τριών δειγμάτων επιβεβαιώνεται η μικροκρυσταλλική δομή του 1<sup>ου</sup> δείγματος και το άμορφο των δειγμάτων 2 και 3. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται ανεξάρτητοι κόκκοι αλλά και συσσωματώματα. Από την ποιοτική ανάλυση του edax προκύπτει ότι όλα τα δείγματα περιέχουν περισσότερο La απ' ότι Mn. Η παρουσία του άνθρακα προφανώς ερμηνεύεται ως υπόλειμμα καύσης γλυκίνης.

Επομένως από τα παραπάνω αποδεικνύεται ότι το LaMnO<sub>3</sub> είναι μια μη στοιχειομετρική ένωση στην οποία το Mn βρίσκεται ως Mn<sup>3+</sup> και ως Mn<sup>3+</sup> με κατανομή 83% Mn<sup>3+</sup> και 17% Mn<sup>3+</sup>. Αυτό συμβαίνει γιατί : Προκειμένου να μειωθεί η στατική παραμόρφωση του Mn<sup>3+</sup> δημιουργούνται κατιοντικά κενά που συνοδεύονται από το σχηματισμό Mn<sup>4+</sup>. Τα συσσωματώματα που παρατηρούνται οφείλονται στην αντικατάσταση μέρους των ενσωματωμένων στο κρυσταλλικό πλέγμα La<sup>3+</sup> από Mn<sup>3+</sup>.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Οι συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων παίζουν σημαντικό ρόλο για την κρυσταλλικότητα ή αμορφότητά τους.
2. Πρόκειται για σαφώς δείγματα με δομή περοβσκίτη που εμφανίζει σαφή περίσσεια οξυγόνου.
3. Η δομή που μπορεί να αποδώσει τα δείγματα μας είναι: La<sub>0.94</sub> K<sub>0.06</sub> Mn<sub>0.98</sub> K<sub>0.02</sub> O<sub>3</sub> όπου K κατιοντικά κενά. Τη θέση των κατιοντικών κενών μπορεί να καταλάβει κάποιο άλλο ιόν πχ. Ιόν Στροντίου ( Sr).

### ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

1. Προτείνεται η μέτρηση ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των οξειδίων αυτών και συσχετισή τους με τη μικροδομή.
2. Προτείνεται η Παρασκευή οξειδίων με αντικατάσταση των κατιοντικών κενών από διάφορα μεταλλικά ιόντα και η μελέτη των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]Χριστοφόρου Ε., 'Μαγνητικά και Υπεραγώγιμα', ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
- [2]Callister W. D., 'Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών', Εκδόσεις Τζιόλα, 5<sup>η</sup> έκδοση.
- [3]Κουτούπας Α., 'Χαρακτηρισμός Δομής και Ιδιοτήτων Μαγνητικών Κόνεων – Παραπροϊόντων Μεταλλουργικής Παραγωγικής Διαδικασίας Fe-Ni', Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2006.
- [4]Τσώλη-Καταγά Π. και Καταγάς Χ., 'Κρυσταλλοχημεία', Εκδόσεις Παν/μίου Πατρών, Πάτρα 1998.
- [5]Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., 'An Introduction to the Rock-Forming Minerals', Longman, 2<sup>nd</sup> edition, 1992.
- [6]Goldman A., 'Modern Ferrite Technology', Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [7]Bertaut F. and Forrat F., 1956, Comptes Rendus, 242, 382.
- [8]Geller S. and Gilleo M.A., 1957, J. Chem. Phys. Solids, 3, 30.
- [9]Geller S. and Gilleo M.A., 1957, Acta Cryst., 10, 239.
- [10]Valenzuela R., 'Magnetic Ceramics', Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [11]Moulson A.J. and Herbert J.M., 'Electroceramics: Materials, Properties, Applications' Chapman and Hall, London, 1990.
- [12]Schlomann E., 1971, J. de Physique, 32, 443.
- [13]Roveda R., Borghese C., Cattarin G., 1972, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 20, 89.
- [14]Kuanr B. K., Singh P.K., Kishan P., 1987, J. Appl. Phys., 61, 4379.
- [15] Kuanr B. K., 1997, J. Magn. Magn. Mater., 170, 40.

[16]Lataifeh M.S., 1996, Solid State Commun. 97, 805.

[17]Garskaite E., Gibson K., Leleckaite A., Glaser J., Niznansky D., Kareiva A., Meyer H.J., 2006, Chem. Phys. 323, 204.