



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ:

**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ
ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR) ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΙΣΧΥΡΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΜΕ ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΝΑΝΟΦΑΣΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ**

ΚΟΥΜΟΥΛΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
MSc, Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ:

**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ
ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR) ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΙΣΧΥΡΗΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΜΕ ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΝΑΝΟΦΑΣΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ**

ΚΟΥΜΟΥΛΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
MSc, Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κων/νος Χαριτίδης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Γεώργιος Παπαβασιλείου, Ερευνητής Α ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Νίκη Κουλουμπή, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κων/νος Χαριτίδης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Γεώργιος Παπαβασιλείου, Ερευνητής Α ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ευθύμιος Λιαροκάπης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κων/νος Δέρβος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Όλγα Μαρκοπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μιχαήλ Πίσσας, Ερευνητής Α ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Αντώνιος Καραντώνης, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2011

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

*Αφιερώνεται στα ανίψια μου,
Βάσια και Αναστάση*

[...]Μέχρι σήμερα, δεν έχω χάσει εκείνο το έντονο αίσθημα κατάπληξης και ενθουσιασμού ότι αυτή η γοητευτική κίνηση (πυρηνικό σπιν) θα πρέπει να «κρύβεται» σε όλα τα συνηθισμένα πράγματα που μας περιβάλλουν και να αποκαλύπτεται μόνο σε όσους την αναζητούν. Θυμάμαι, το χειμώνα των πρώτων μου πειραμάτων, να παρατηρώ το χιόνι από μία νέα οπτική σκοπιά... τεράστιους σωρούς πρωτονίων να μεταπίπτουν υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου της γης, καθώς σκέπαζαν το κατώφλι του εργαστηρίου μας. Ήταν για μένα η ανταμοιβή μου, για να δω τον κόσμο έστω και για μια στιγμή ως κάτι πλούσιο και παράξενο πέρα από μία ανακάλυψη. Αλλά φοβάμαι ότι μία τέτοια παρατήρηση έχει μικρή αξία απέναντι στο αιώνιο ερώτημα, που πρέπει εμείς οι επιστήμονες να θέτουμε: Τι μπορούμε να μάθουμε μέσω αυτού για τη δομή της ύλης ;

Edward M. Purcell

Η ανακάλυψη του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Βραβείο Νόμπελ Φυσικής, 11 Δεκεμβρίου 1952

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή με αντικείμενο «Φασματοσκοπικές μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε οξείδια μετάλλων μετάπτωσης ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης με ενδογενείς νανοφασικές περιοχές» πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο συνεργασίας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και του Εργαστηρίου Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών (Ι.Ε.Υ) του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», του οποίου υπήρξα υπότροφος.

Η Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής απαρτιζόμενης από τους κ. Κ. Χαριτίδη Αναπλ. Καθηγητή Ε.Μ.Π (Επιβλέπων), κ. Γ. Παπαβασιλείου Ερευνητή Α' του Ι.Ε.Υ και κα. Ν. Κουλουμπή Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π και προέκυψαν αποτελέσματα, τα οποία έχουν δημοσιευθεί σε διεθνή έγκριτα περιοδικά και έχουν ανακοινωθεί σε διεθνή και πανελλήνια συνέδρια.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με αγάπη και αμέριστη συμπαράσταση συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα της Διδακτορικής Διατριβής κ. Κ. Χαριτίδη Αναπλ. Καθηγητή Ε.Μ.Π που με τίμησε παρέχοντας μου τη δυνατότητα εκπόνησης της παρούσας Διατριβής καθώς επίσης και για τη καθοδήγηση και τις υποδείξεις του καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής της Διδακτορικής αυτής εργασίας και για την ηθική και επιστημονική υποστήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ θερμά την κα. Ν. Κουλουμπή Ομότιμη Καθηγήτρια τόσο για τη συνεπίβλεψη, όσο και για τη συνεχή κατανόηση, ειλικρίνεια και ηθική υποστήριξη της που εισέπραττα, καθώς ήταν εκείνη που με παρότρυνε από τα προπτυχιακά μου χρόνια να συνεχίσω στο χώρο της έρευνας, όπως επίσης και για τις πολύτιμες γνώσεις που αποκόμισα μέσω της συνεργασίας μας κατά τη διάρκεια της μέχρι σήμερα επιστημονικής και ερευνητικής μου πορείας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω προς τον Δρ. Γ. Παπαβασιλείου Ερευνητή Α' του Ι.Ε.Υ για την επίβλεψη και καθοδήγηση που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της Διδακτορικής Διατριβής, μεταδίδοντας μου ταυτόχρονα την αγάπη του για την επιστήμη καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε επιτρέποντας μου να παίρνω πρωτοβουλίες και να «ωριμάζω» επιστημονικά. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις πολύτιμες συμβουλές και τις χρήσιμες υποδείξεις του, που συνέβαλαν στην επιστημονική μου κατάρτιση, αλλά και για την άμεση ανταπόκριση του σε κάθε δυσκολία που παρουσιαζόταν.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Μ. Φαρδή Ερευνητή Β', που από την πρώτη μου μέρα στο εργαστήριο, ήταν πάντα πρόθυμος να με βοηθήσει παρέχοντας μου απλόχερα τις γνώσεις του στο δύσκολο τομέα της φασματοσκοπίας NMR και των κρυογενικών πειραμάτων. Μέσω της καθημερινής μας επικοινωνίας με εφοδίασε με δύο αρετές που απαιτεί κάθε πολύωρη και κοπιαστική πειραματική μελέτη, την υπομονή και την επιμονή. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που μου έχει δείξει όλα αυτά τα χρόνια αλλά και γιατί ήταν πάντα πρόθυμος να με ακούσει, να με διορθώσει και να με συμβουλέψει σε κάθε επιστημονικό προβληματισμό μου.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Μ. Πίσσα Ερευνητή Α' για την πολύτιμη συνεισφορά του στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Η καθοδήγηση και οι συμβουλές του στη διεξαγωγή των μαγνητικών μετρήσεων και στις μελέτες της ειδικής θερμότητας υπήρξε πολύτιμη για μένα. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την πάντα πρόθυμη και άμεση ανταπόκριση του σε κάθε επιστημονικό μου προβληματισμό σχετικά με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Ευχαριστίες εκφράζω και προς τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, κ. Ευθύμιο Λαροκάπη, Καθηγητή Ε.Μ.Π, προς την κα. Όλγα Μαρκοπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, προς τον κ. Κων/νο Δέρβο, Καθηγητή Ε.Μ.Π και προς τον κ. Αντώνη Καραντώνη, Λέκτορα Ε.Μ.Π για τις πολύτιμες υποδείξεις και συμβουλές τους.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους μου και φίλους από το εργαστήριο, τον Νίκο Πανόπουλο, τη Δανάη Τσιτρούλη, την Ελένη Καρακώστα, το Μάριο Κατσιώτη και το Γιώργο Διαμαντόπουλο για το άριστο κλίμα συνεργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και στην αδερφή μου, για την αγάπη τους και την αμέριστη συμπαράσταση τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Δ.Ι. Κουμούλης

Μάϊος 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη

Σκοπός και Σχηματικό διάγραμμα της διατριβής

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Γενικά

- 1.1 Από το μοντέλο του Thomson στη θεώρηση Hubbard
- 1.2 Συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής σύζευξης

2. Περοβοκίτες Μαγγανίου (Μαγγανίτες)

- 2.1 Βασικά χαρακτηριστικά της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
- 2.2 Δομικές Ιδιότητες
 - 2.2.1 Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
- 2.3 Η επίδραση του Κρυσταλλικού Πεδίου και το φαινόμενο Jahn-Teller
- 2.4 Μικρά και Μεγάλα Πολάρονια
- 2.5 Το φαινόμενο της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης (Colossal MagnetoResistance, CMR)
- 2.6 Μηχανισμοί μαγνητομεταφορικής αλληλεπίδρασης
 - 2.6.1 Διπλή Ανταλλαγή (Double exchange)
 - 2.6.2 Υπερανταλλαγή (Superexchange)
- 2.7 Το διάγραμμα φάσης της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
 - 2.7.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της πειραματικής και θεωρητικής εξέλιξης της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (από το 1955 έως σήμερα)
- 2.8 Μαγνητικές και Ηλεκτρικές ιδιότητες της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
 - 2.8.1 $0 < x < 0.1$ Μονωτική Αντισιδηρομαγνητική (κεκλιμένη) φάση
 - 2.8.2 $0.1 < x < 0.2$ Μεταλλική Σιδηρομαγνητική - Μονωτική με φορτιακή τάξη φάση
 - 2.8.3 $0.2 < x < 0.5$ Μεταλλική Σιδηρομαγνητική
 - 2.8.4 $0.5 < x < 0.9$ Μονωτική Αντισιδηρομαγνητική με φορτιακή ή/και τροχιακή τάξη
 - 2.8.5 $0.9 < x < 1$ Μονωτική Αντισιδηρομαγνητική φάση
 - 2.8.6 Υψηλής θερμοκρασίας- Μονωτική Παραμαγνητική φάση
- 2.9 Συνύπαρξη φάσεων στο φασικό διάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
- 2.10 Συνύπαρξη φάσεων (θεωρητικές προβλέψεις και πειραματικά αποτελέσματα)
- 2.11 Ενδογενείς ανομοιογένειες στους μαγγανίτες
- 2.12 Τάξη του ηλεκτρικού φορτίου και των τροχιακών
- 2.13 Κύματα πυκνότητας φορτίου και σπιν (Charge and Spin Density Waves)
- 2.14 Σολιτονικές φάσεις στους μαγγανίτες
- 2.15 Υαλώδης συμπεριφορά (Spin Glass behaviour) και φαινόμενα χρονοεξάρτησης (Time-Dependent phenomena) στους Μαγγανίτες
- 2.16 Η ύπαρξη Ψευδοχάσματος (Pseudogap) και οι ανταγωνιστικές φάσεις στους μαγγανίτες

- 2.17 Ισχυρή ή ασθενής σύζευξη μεταξύ ηλεκτρονίων-πλέγματος
- 2.18 Χημεία και φυσική των Μαγγανιτών υψηλής νόθευσης
- 2.19 Οι τελευταίες πειραματικές μελέτες σε υπερνοθευμένους περοβοκίτες μαγγανίου με βάση το λανθάνιο
- 2.20 Τα πρώτα θεωρητικά μοντέλα
- 2.21 Θεωρητικές μελέτες στην υπερνοθευμένη περιοχή των μαγγανιτών
- 2.22 Διάταξη φορτίου και ιδιοτροφορμής σε «λωρίδες». Ομοιότητες με τους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών και μαγγανίτες διαδοχικών επιπέδων (layered manganites)

3. Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)

- 3.1 Βασικές Αρχές του Πυρηνικού Μαγνητισμού
- 3.2 Η Επίδραση του Μαγνητικού πεδίου στο πυρηνικό σπιν
- 3.3 Το φαινόμενο του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού
- 3.4 Κλασσική και Κβαντομηχανική περιγραφή. Εξισώσεις Bloch
- 3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση του φαινομένου του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού
- 3.6 Φασματοσκοπία παλμικού NMR
- 3.7 Χαρακτηριστικά των παλμών NMR
- 3.8 Η μέθοδος της ηχούς των σπιν (spin echo) και η ελεύθερη επαγωγική αποκατάσταση (Free Induction Decay)
- 3.9 Φάσματα NMR (lineshapes)
- 3.10 Πυρηνικές Αλληλεπιδράσεις
 - 3.10.1 Υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις
 - 3.10.2 Διπολικές αλληλεπιδράσεις
 - 3.10.3 Τετραπολικές αλληλεπιδράσεις
 - 3.10.4 Χημική Μετατόπιση (Chemical Shift)
- 3.11 Χρόνοι αποδιέγερσης των πυρηνικών σπιν
 - 3.11.1 Χρόνος αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος, T_1 (spin-lattice relaxation time, T_1)
 - 3.11.2 Χρόνος αποδιέγερσης σπιν-σπιν, T_2 (spin-spin relaxation time, T_2)

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. Πειραματικές Τεχνικές

- 4.1 Φασματοσκοπία Παλμικού NMR – Πειραματική διάταξη
 - 4.1.1 Πειραματικές μέθοδοι μετρήσεων NMR
 - 4.1.2 NMR σε αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές μαγγανιούχες ενώσεις με δομή περοβοκίτη της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
 - 4.1.3 Υπολογισμός των φασμάτων NMR των πυρήνων ^{139}La και ^{55}Mn
 - 4.1.4 Υπολογισμός των χρόνων αποκατάστασης T_1 και T_2
- 4.2 Παρασκευή των μαγγανιτών
- 4.3 Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ (X-ray Diffractometer)
- 4.4 Διάταξη μαγνητικού χαρακτηρισμού (SQUID, PPMS)
- 4.5 Βασικές αρχές και η διάταξη μέτρησης της ειδικής θερμότητας
 - 4.5.1 Βασικές αρχές της ειδικής θερμότητας των στερεών
 - 4.5.2 Η Διάταξη μετρήσεων ειδικής θερμότητας

5. Πειραματικά Αποτελέσματα και Σχολιασμός

5.1 Γενικά

5.2 Δομικός Χαρακτηρισμός των υλικών

5.2.1 Εισαγωγικά σχόλια για την ανάλυση Rietveld

5.3 Μαγνητικός Χαρακτηρισμός των υλικών με μαγνητόμετρο SQUID και PPMS

5.3.1 Η μαγνητική συμπεριφορά ενός αντισηδηρομαγνήτη συναρτήσεως της θερμοκρασίας

5.3.2 Η θεωρία Landau για τις μεταβάσεις φάσεως

5.3.3 Μελέτη της μαγνήτισης παρουσία ασθενών μαγνητικών πεδίων (10-1000 Oe)

5.3.4 Μελέτη της μαγνήτισης παρουσία υψηλών μαγνητικών πεδίων (10000-90000 Oe)

5.3.5 Μελέτη της μαγνήτισης του δείγματος $x=0.63$ σε θερμοκρασιακό εύρος 120-300K

5.3.6 Μελέτη της μαγνήτισης σε θερμοκρασιακό εύρος 2K-100K

5.4 Μετρήσεις ειδικής θερμότητας (θερμοχωρητικότητας)

5.5 Φασματοσκοπικές μελέτες Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) στην οικογένεια των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με ποσοστό νόθευσης $x>0.5$

5.5.1 Εισαγωγή

5.5.2 Μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La στο δείγμα $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεων 4.7T (ή 47kOe) και 9.4T

5.5.2.1 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσία 4.7 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K

5.5.2.2 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσία 9.4 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K

5.5.3 Μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La στα δείγματα $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεων 4.7T (ή 47kOe) και 9.4T

5.5.3.1 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία 2.35 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K

5.5.3.2 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία 4.7 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K

5.5.3.3 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία 9.4 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K

5.5.3.4 ^{55}Mn NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ απουσία μαγνητικού πεδίου για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-150K

5.5.3.5 ^{55}Mn NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 2.35 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-150K

5.5.4 Μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La στα δείγματα $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεων 4.7T (ή 47kOe) και 9.4T

- 5.6 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης σπιν-σπιν (T_2) και σπιν-πλέγματος (T_1) συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα των υπερνοθευμένων μαγναντιών
- 5.6.1 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T_2 και T_1 για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.5$
- 5.6.2 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T_2 και T_1 για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.5$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 9.4T
- 5.6.3 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T_2 και T_1 για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.55$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7T
- 5.6.4 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T_2 και T_1 για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.55$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 9.4T
- 5.6.5 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T_2 και T_1 για τα δείγματα με ποσοστό νόθευσης $x=0.63$ και $x=0.69$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7T και 9.4T
- 5.7 Η προέλευση του φαινομένου εξαφάνισης του σήματος NMR (wipe out effect). Ομοιότητες με άλλους μαγνανίτες και υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας

6. Κυριότερα Αποτελέσματα- Συζήτηση

7. Συμπεράσματα

8. Βιβλιογραφία

Παράρτημα I. Κατάλογος σχημάτων και πινάκων

Παράρτημα II. Κατάλογος δημοσιεύσεων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή, προήγαγε την γνώση γύρω από το ρόλο των λωρίδων (stripes) φορτίου στις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των νοθευμένων με οπές οξειδίων των μετάλλων μετάβασης, γεγονός που αποτελεί θεμελιακό πρόβλημα στην κατανόηση της βασικής κατάστασης των περοβοκίτων μαγγανίου και των υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας. Η παρούσα έρευνα αποκάλυψε από πειραματικά αποτελέσματα ότι η βασική κατάσταση σπιν των υπερνοθευμένων μαγγανιτών Λανθανίου, είναι διαμορφωμένη από ένα σολιτονικό κύμα φορτίου και σπιν (IC-SDW). Με την αύξηση της θερμοκρασίας η σολιτονική υπερδομή δίνει την θέση της σε ένα ομοιόμορφο ασύμμετρο κύμα πυκνότητας σπιν το οποίο υφίσταται αργές συλλογικές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις παρόμοιες με αυτές που παρουσιάζονται στην φάση λωρίδων φορτίου των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών Cu και Ni. Αυτό είναι ένα νέο αποτέλεσμα, το οποίο επαναπροσδιορίζει τις μέχρι σήμερα επικρατούσες απόψεις για τον τρόπο διεύθυνσης των φορτίων και σπιν στην βασική κατάσταση τόσο των περοβοκίτων μαγγανίου όσο και των υπεραγωγών χαλκού και νικελίου.

SUMMARY

The present dissertation advanced the knowledge of the role of stripes in the electronic and magnetotransport properties of hole-doped transition metal oxide (TMO) compounds, such as high T_c cuprates, nickelates and manganites which still remains a central issue in the physics of strongly correlated electron systems. In this research, we provide direct evidence that the spin ground state in La based overdoped manganites is IC modulated with phase solitons. At higher temperatures the solitonic superstructure is replaced by a uniform spin density wave, subjected to coherent slow fluctuations, which show a striking similarity with slow fluctuations in the striped phase of high T_c cuprates and nickelates. This is a completely new result, which urges us to reconsider the worldwide dominant opinions about the low temperature electronic properties of overdoped manganites. Even more, the fundamental mechanism governing the establishment and evolution of the stripe phase appears to be common in overdoped manganites with cuprates and nickelates.

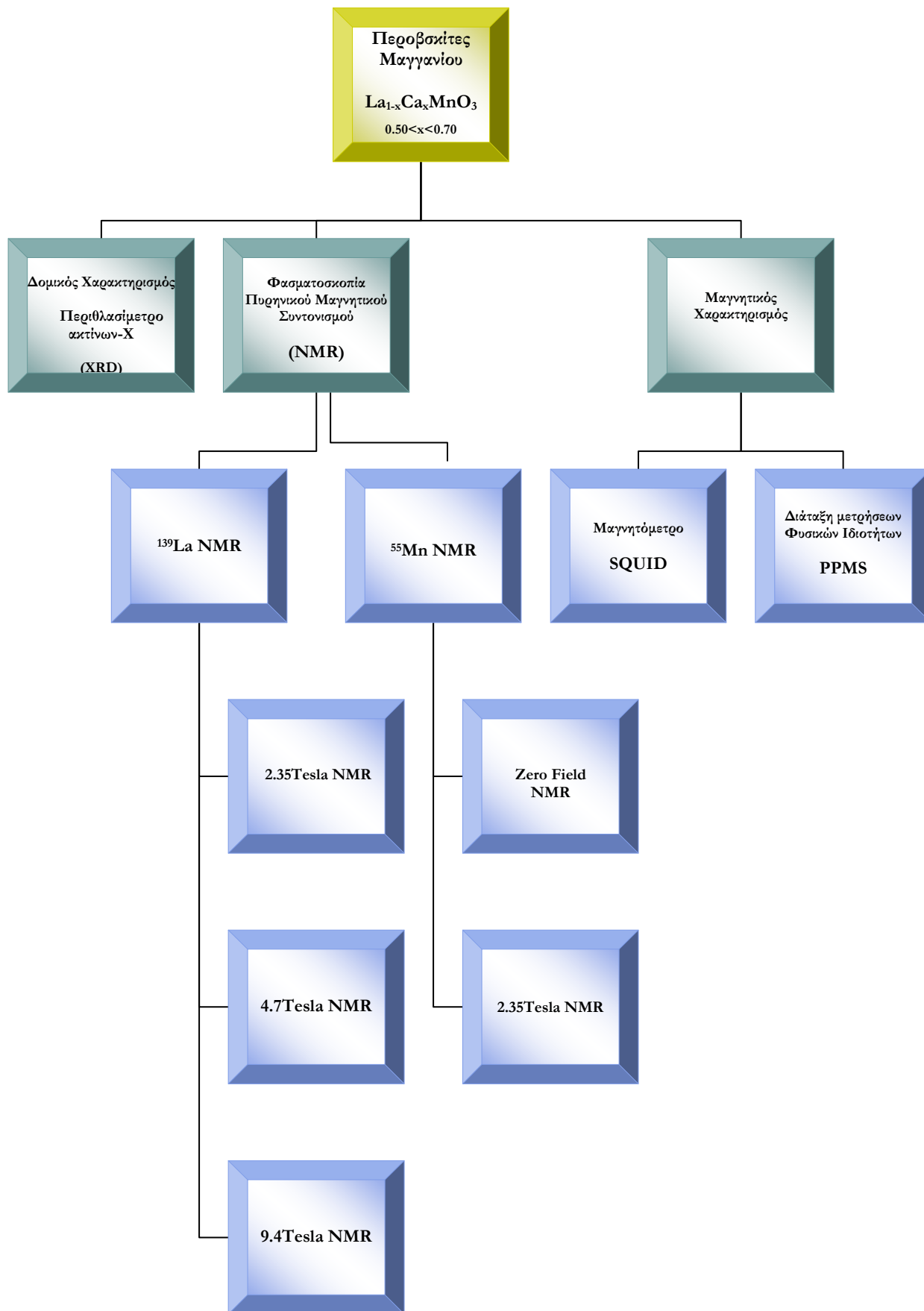
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη των περοβοκιτών μαγγανίου (μαγγανίτες) μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι μαγγανίτες με χημικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ και ποσοστό νόθευσης $0.50 < x < 0.70$, όπου μέχρι σήμερα υπάρχουν πολλά φυσικά προβλήματα και ερωτηματικά.

Οι μαγγανίτες με ποσοστό νόθευσης $x > 0.50$ εμφανίζουν έντονο ενδιαφέρον λόγω των ισχυρά συσχετιζόμενων βαθμών ελευθερίας τους (ηλεκτρικό φορτίο, τροχιακή διάταξη, πλεγματική συμμετρία, τάξη ιδιοστροφορμής) με αποτέλεσμα να εμφανίζονται νέες χημικές (δομικές μεταβολές, επίδραση μεγέθους ιόντος) και φυσικές ιδιότητες (ηλεκτρικές, μαγνητικές) που έως σήμερα παραμένουν ασαφείς.

Το σχέδιο της παρούσας έρευνας είναι το ακόλουθο. Αρχικά μελετήθηκαν οι δομικές ιδιότητες των δειγμάτων με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ, στη συνέχεια μετρήθηκαν οι μαγνητικές τους ιδιότητες σε θερμοκρασιακό εύρος από 3K-340K με dc και ac-επιδεκτικότητα, ενώ με τη διάταξη μετρήσεων των Φυσικών Ιδιοτήτων (PPMS) πραγματοποιήθηκε μελέτη της ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τέλος, όλα τα δείγματα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε τρία διαφορετικής έντασης μαγνητικά πεδία αλλά και απουσία μαγνητικού πεδίου για τους πυρήνες ^{139}La και ^{55}Mn σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-340K.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία.



I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Γενικά

1.1 Από το μοντέλο του Thomson στη θεώρηση Hubbard.

Στα τέλη του 18^{ου} αιώνα, έγινε σαφές ότι τα ηλεκτρόνια, τα κοινά συστατικά όλων των ατόμων (Thomson, 1897) [1], καθορίζουν την παρατηρηθείσα συμπεριφορά της συμπακνωμένης ύλης. Ο Drude το 1905 πρότεινε ότι τα ηλεκτρόνια στα στερεά σχηματίζουν ένα *ιδανικό* (δηλ. απολύτως ελεύθερο, μη αλληλεπιδρών) κλασικό αέριο μορίων, όπου η αλληλεπίδρασή τους θα μπορούσε να θεωρηθεί αμελητέα σε σύγκριση με την κινητική ενέργειά τους [2]. Αυτή η θεώρηση, και οι μετέπειτα αναπτυσσόμενες παραλλαγές της, εξουσιάζουν μέχρι και σήμερα τη σκέψη μας για τη χαμηλή ενεργειακή ηλεκτρονική συμπεριφορά. Ιδιαίτερα στις τελευταίες τρεις δεκαετίες, όλο και μεγαλύτερος αριθμός υλικών (π.χ. οξειδία μετάλλων μετάπτωσης, μέσο-μεταλλικές ενώσεις σπάνιας γαίας κ.λ.π) έχουν ανακαλυφθεί, στα οποία η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου είναι πολύ ισχυρότερη από την κινητική ενέργεια τους (θεώρηση Hubbard) [3].

Τα οξειδία των στοιχείων μετάπτωσης αποτελούν συστήματα έντονης ερευνητικής δραστηριότητας, δεδομένου ότι αυτά τα υλικά εμφανίζουν πρωτότυπες δομικές, μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, καταδεικνύοντας ένα ευρύ φάσμα επιστημονικής και πρακτικής εφαρμογής στη βιομηχανία [4]. Η μεταβολή της κινητικής συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων από εντοπισμένα σε περιοδεύοντα ηλεκτρόνια σε τρισδιάστατο πλέγμα αναιρεί τη συμβατική θεωρία των ζωνών καθιστώντας την ανεπαρκή για να εξηγήσει τις ιδιότητες τέτοιων υλικών. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του φορτίου, της ιδιοστροφορμής (σπιν), του τροχιακού και του πλέγματος διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο σε αυτές τις ασυνήθιστες συμπεριφορές. Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα εστιάζεται στα οξειδία μαγγανίου με δομή περοβοκίτη. Ο τρέχων ενθουσιασμός σε αυτήν την οικογένεια των ενώσεων υποκινήθηκε από την παρατήρηση του φαινομένου της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης (CMR) [4, 6].

Η κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση, μια μεταβολή της ειδικής αντίστασης υπό την εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου, σχετίζεται με διάφορους τεχνικούς τομείς, όπως τα μαγνητικά μέσα αποθήκευσης στοιχείων αλλά κυρίως προέρχεται από την εφαρμογή τους σε ηλεκτρικά-αναγνώσιμους αισθητήρες ανίχνευσης μαγνητικού πεδίου.

1.2 Συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής σύζευξης.

Συμβατικά υλικά, όπως τα απλά μέταλλα μπορούν να περιγραφούν θεωρώντας τα ηλεκτρόνια στο σύστημα ως ανεξάρτητα στοιχεία. Τα υλικά αυτά περιγράφονται μέσω της θεώρησης των ελεύθερων ή σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων, στην οποία οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων και των γειτονικών ιόντων παραμελούνται ή αντιμετωπίζονται ως η επίδραση ενός μέσου πεδίου. Η συμπεριφορά τους αυτή, μπορεί να προβλεφθεί μέσω των θεωριών διαταραχής, όπου οι αλληλεπιδράσεις στο σύστημα τους επιφέρουν μόνο μικρές έως αμελητέες αλλαγές στη συμπεριφορά τους.

Ένα σύστημα ισχυρής ηλεκτρονικής σύζευξης είναι το ακριβώς αντίστροφο των παραπάνω θεωρήσεων. Τα ηλεκτρόνια σε ένα τέτοιο σύστημα αλληλεπιδρούν έντονα τόσο μεταξύ τους όσο και με τα γύρω ιόντα. Αυτές οι σύνθετες αλληλεπιδράσεις δεν μπορούν να προβλεφθούν από τις βασικές αρχές της θεωρίας των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Εκ πρώτης όψεως, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις θα οδηγούσαν σε ένα

χαοτικό σύστημα, στην πραγματικότητα όμως τέτοιου τύπου πεπλεγμένα συστήματα εμφανίζουν την ιδιότητα της αυτό-οργάνωσης (self organisation) οδηγούμενα σε σταθερές θερμοδυναμικές φάσεις [5].

Οι περοβσκίτες μαγγανίου (μαγγανίτες) μπορούν να θεωρηθούν ως ένα πρότυπο παράδειγμα ενός έντονα ηλεκτρονικά συσχετιζόμενου συστήματος, δεδομένου ότι παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία διαφορετικών δομικών, μαγνητικών και ηλεκτρονικών καταστάσεων.

Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν οι μαγγανίτες της οικογένειας $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ στους οποίους ο αριθμός των ηλεκτρονίων μπορεί να μεταβάλλεται συστηματικά χωρίς να επιφέρει σημαντικές μεταβολές στη δομή του κρυστάλλου και για όλες τις συνθέσεις μαγγανιτών από LaMnO_3 σε CaMnO_3 που αποτελούν και τις μητρικές ενώσεις μηδενικής έως ολικής νόθευσης.

Το γεγονός αυτό επιτρέπει μια συστηματική μελέτη των αυτό-οργανωμένων φάσεων του συστήματος $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με κριτήριο μελέτης τόσο το ποσοστό νόθευσης όσο και αυτό των εξωγενών παραγόντων όπως τη θερμοκρασία, το μαγνητικό πεδίο κ.λ.π.

2. Περοβοκίτες μαγγανίου (Μαγγανίτες)

2.1 Βασικά χαρακτηριστικά της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Η ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ αποτελεί περοβοκίτη με γενικό τύπο ABO_3 (με βάση το ορυκτό CaTiO_3). Τα ιόντα μαγγανίου καταλαμβάνουν τις θέσεις B στο κέντρο ενός οκταέδρου, όπου στις κορυφές και γύρω από αυτό βρίσκονται ανιόντα οξυγόνου. Στη θέση A του πλέγματος βρίσκονται ιόντα τρισθενούς λανθανίου (μητρική ένωση) και ιόντα διθενούς ασβεστίου (νόθευμένο σύστημα). Η ένωση στο σύνολο της μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα δίκτυο οκταέδρων της μορφής MnO_6 τα οποία συνδέονται μεταξύ των κορυφών τους. Πάνω από τους 1200K το σύστημα αποτελεί μία ιδανική κυβική μοναδιαία κυψελίδα, κάτω όμως από αυτή τη θερμοκρασία τα οκτάεδρα εμφανίζουν έντονες παραμορφώσεις τόσο μεταξύ των δεσμικών γωνιών Mn-O-Mn όσο και μεταξύ των αποστάσεων Mn-O, οδηγώντας τελικά στην ρομβοεδρική και ακολούθως στην ορθορομβική δομή (Pnma). Χαρακτηριστικό είναι ότι σε αυτού του τύπου ενώσεις, οι μεταβολές στην δομή τους, μία απλή δομική σταθερά έως μία συνολική δομική μεταβολή συνοδεύεται σχεδόν πάντοτε από μία αντίστοιχη ηλεκτρική ή μαγνητική μεταβολή [6].

Το διάγραμμα φάσης της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ εμφανίζει πλούσιες δομικές, μαγνητικές και ηλεκτρικές καταστάσεις. Η παραμαγνητική μονωτική φάση (PI) εμφανίζεται στη θερμοκρασία δωματίου για όλα τα ποσοστά νόθευσης.

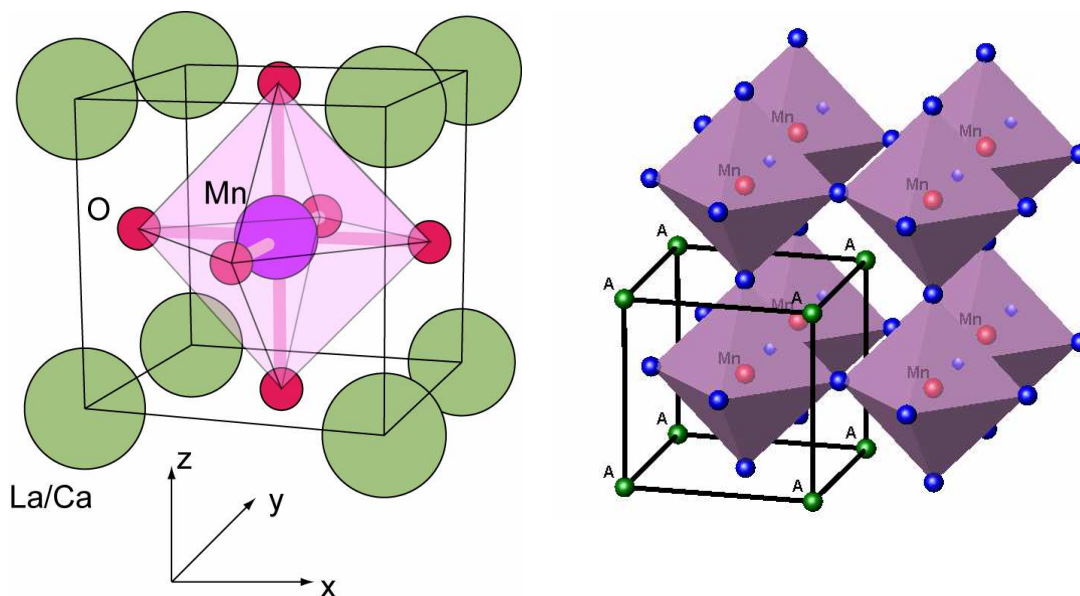
Σε χαμηλές θερμοκρασίες για ποσοστά νόθευσης κοντά στη μηδενική ($x=0$) όσο και ολική ($x=1$) νόθευση παρατηρείται η κεκλιμένη αντισιδηρομαγνητική και μονωτική φάση (CAF). Στην CAF φάση οι ατομικές μαγνητικές ροπές αποκλίνουν μερικώς έτσι ώστε να μην είναι τελείως αντιπαράλληλες και να εμφανίζεται μία μικρής έντασης μαγνήτιση. Αυτή η φάση θα μπορούσε επίσης να θεωρηθεί και ως ένα ανομοιογενές μίγμα σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών περιοχών, σύμφωνα με τη θεωρία του ηλεκτρονιακού διαχωρισμού των φάσεων. Επιπλέον άλλες φάσεις που εμφανίζονται είναι: η σιδηρομαγνητική (μονωτική) φάση (FI), η φάση φορτιακής ή τροχιακής τάξης (CO/OO) όπου τα ιόντα των διαφορετικών σθενών θεωρούνται εντοπισμένα σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο κρύσταλλο και τέλος οι αμιγείς σιδηρομαγνητικές (μεταλλικές) και αντισιδηρομαγνητικές φάσεις.

Ένα μεγάλο μέρος της έρευνας των μαγγανιτών εξετάζει μόνο τη σιδηρομαγνητική μεταλλική φάση και τις μητρικές ενώσεις που εμφανίζουν την κεκλιμένη αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Οι επικρατούσες θεωρίες που χρησιμοποιούνται για να ερμηνεύσουν αυτές τις δύο περιοχές νόθευσης βασίζονται στο μοντέλο της διπλής ανταλλαγής (double exchange) [7] και της υπερανταλλαγής (superexchange) [8]. Πραγματικό όμως ενδιαφέρον εμφανίζει η «άγνωστη» περιοχή γύρω από το ποσοστό $x = 1/2$. Στο ποσοστό αυτό, το οποίο και αποτελεί φασικό «σύνορο», η δομική, ηλεκτρική και μαγνητική συμπεριφορά του συστήματος μεταβάλλεται απότομα από μεταλλικό σε μονωτικό και από σιδηρομαγνητικό σε αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα. Οι φυσικοί μηχανισμοί που διέπουν το σύστημα πέρα από το ποσοστό ημι-νόθευσης διαφέρουν από την περιοχή υπονόθευσης, εισάγοντας στη βιβλιογραφία αντικρουόμενες θεωρητικές απόψεις με βάση διαφορετικά πειραματικά αποτελέσματα.

2.2 Δομικές Ιδιότητες

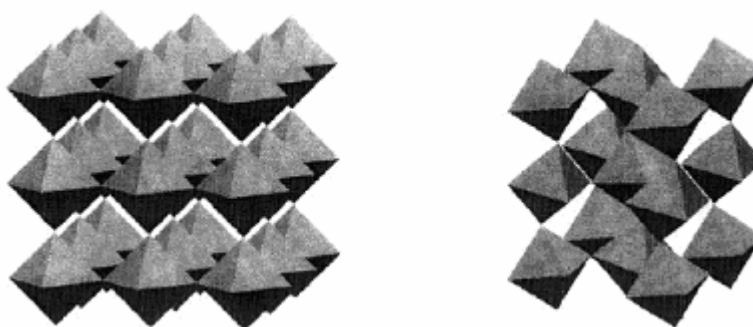
2.2.1. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Η ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ανήκει στη κατηγορία υλικών που κρυσταλλώνονται στην περοβοκίτικη δομή (ABX_3) (Σχήμα 1). Η ιδανική περοβοκίτικη δομή εμφανίζεται μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($>1000\text{K}$).



Σχήμα 1. Η μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ και η γενική δομή περοβοκίτη ABO_3 (σύμπλεγμα οκταέδρων) [9].

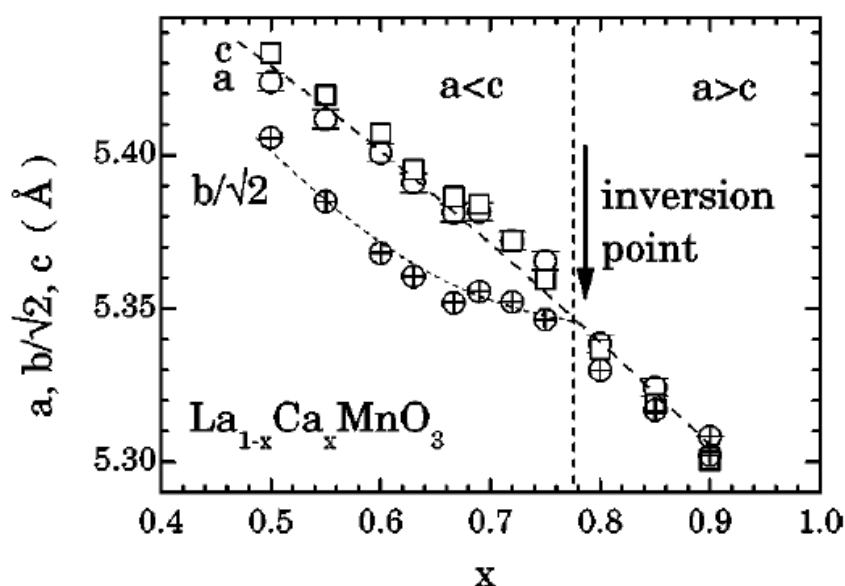
Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η στρέψη και κάμψη των οκταέδρων MnO_6 οδηγεί σε παραμόρφωση της ιδανικής κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας μειώνοντας την συμμετρία της ένωσης (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Η κάμψη και στρέψη των οκταέδρων MnO_6 παραμορφώνει την ιδανική κυβική δομή του περοβοκίτη προς ορθορομβική στη θερμοκρασία δωματίου (295K) [10].

Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται στρέψη στους δεσμούς μεταξύ μαγγανίων και οξυγόνων (Mn-O-Mn) με αποτέλεσμα η δομή από κυβική να μεταβαίνει προς ρομβοεδρική ($>650\text{K}$) και ακολούθως στην ορθορομβική (Pnma). Η ομάδα χώρου της ορθορομβικής μοναδιαίας κυψελίδας είναι η Pnma (ομάδα χώρου 62) σε όλο το

εύρος νόθευσης της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, αν και οι παράμετροι πλέγματος μεταβάλλονται καθώς μεταβάλλεται ο λόγος νόθευσης La/Ca στην ένωση όπως φαίνεται στο σχήμα 3.



Σχήμα 3. Μεταβολή της πλεγματικής παραμέτρου συναρτήσει του ποσοστού νόθευσης για την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [11].

Η κυριότερη παράμετρος που επιδρά στη παραμόρφωση της ορθορομβικής δομής και κατά συνέπεια παραμόρφωσης των οκταέδρων οξυγόνου είναι η θέση-A του κατιόντος [Σχήμα 1]. Η θέση-A (r_A) παίζει σημαντικό ρόλο όχι μόνο στις δομικές αλλά όπως θα φανεί στα επόμενα κεφάλαια και στις ηλεκτρικές-μαγνητικές ιδιότητες των μαγναντιών.

Σύμφωνα με τον παράγοντα Goldschmidt ή αλλιώς παράγοντα ανοχής (tolerance factor, t) στη περοβοσκιτική δομή αν θεωρήσουμε ότι τα άτομα είναι σφαίρες σε ισορροπία, που εφάπτονται επαρκώς μεταξύ τους τότε θα ισχύει ότι,

$$t = \frac{\langle r_A + r_o \rangle}{\sqrt{2} \cdot (r_{Mn} + r_o)} \quad (1)$$

όπου για την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ισχύουν οι τιμές ιοντικής συναρμογής και ιοντικού μεγέθους για κάθε ιόν ξεχωριστά του Πίνακα 1.

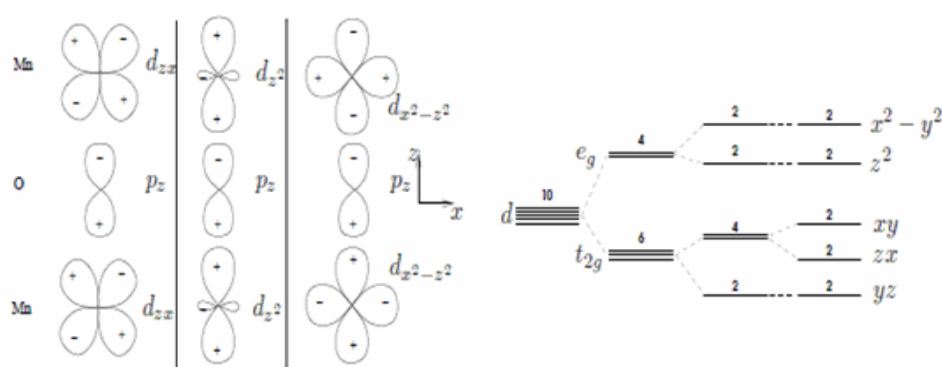
Πίνακας 1. Οι τιμές ιοντικής συναρμογής και ιοντικού μεγέθους για κάθε ιόν ξεχωριστά της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

| Ιόν και σθένος | Αριθμός Συναρμογής | Ιοντική ακτίνα (Å) |
|------------------|--------------------|--------------------|
| La^{3+} | 12 | 1.50 |
| Ca^{2+} | 12 | 1.48 |
| Mn^{3+} | 6 | 0.72 |
| Mn^{4+} | 6 | 0.67 |
| O^{2-} | 2 | 1.21 |

Από τη σχέση που προβλέπει τον παράγοντα ανοχής μπορούμε εύκολα να αντιληφθούμε ότι όταν το κενό της θέσης-A καταληφθεί πλήρως θα έχουμε $t=1$. Σε αυτή τη περίπτωση θα έχουμε την ιδανική κυβική δομή. Από τον παραπάνω πίνακα που δίνει τις ιοντικές ακτίνες των ιόντων μαγγανίου και του οξυγόνου συμπεραίνουμε ότι η ακτίνα του ιόντος θέσης-A θα πρέπει να είναι περίπου ~ 1.7 για να είναι σταθερή. Άρα το μικρό μέγεθος του λανθανίου επιτρέπει τη στρέψη των οκταέδρων οξυγόνου και τη μετάβαση στην ορθορομβική δομή [11].

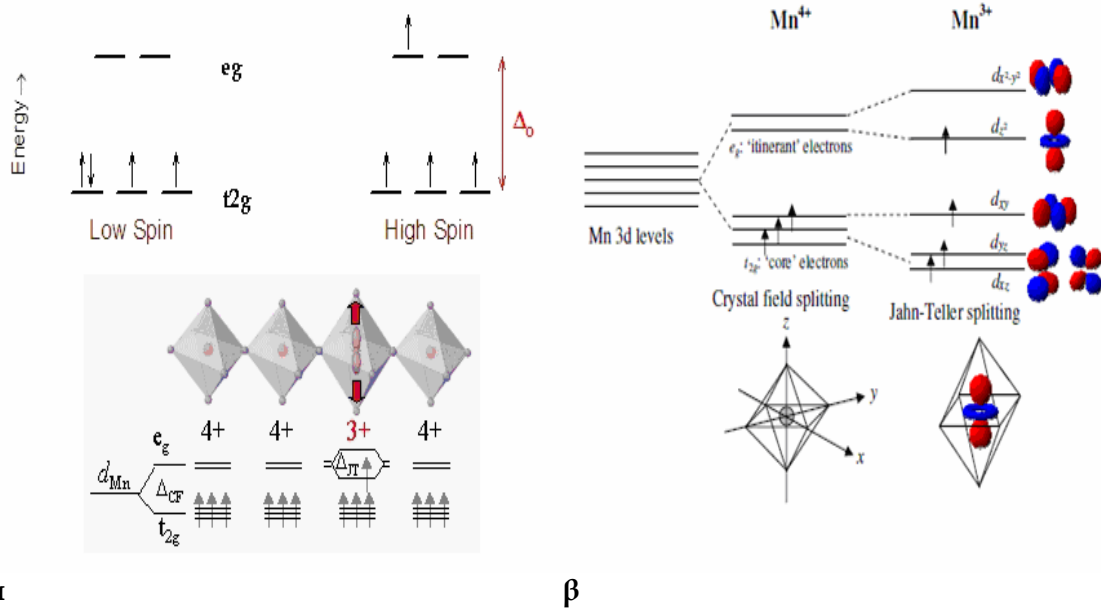
2.3 Η επίδραση του Κρυσταλλικού Πεδίου και το φαινόμενο Jahn-Teller.

Τα στοιχεία μετάπτωσης χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση των ασυμπλήρωτων d- τροχιακών. Λόγω των d- τροχιακών εμφανίζουν σημαντικές ιδιότητες (ηλεκτρικές, οπτικές, μαγνητικές) οι οποίες προέρχονται από την ασταθή δομική κατάσταση των ατόμων τους όταν οδηγούνται σε χημικό δεσμό.



Σχήμα 4. Τα d- τροχιακά που καθορίζουν τις μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των στοιχείων μετάπτωσης [9].

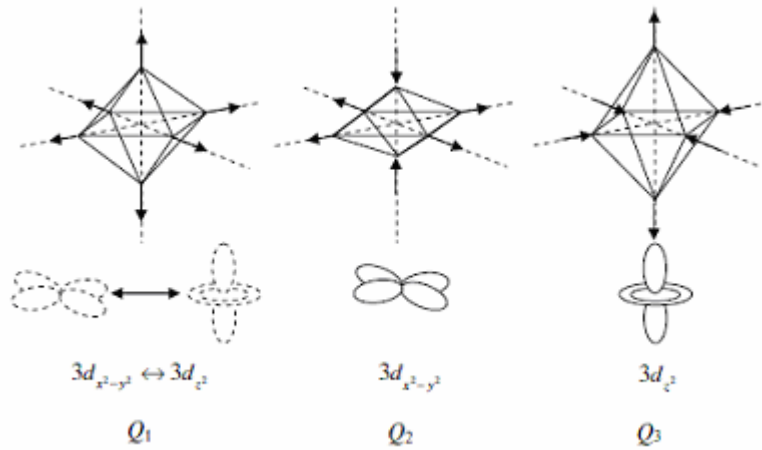
Οι χημικοί δεσμοί που περιλαμβάνουν στοιχεία μετάπτωσης βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση έναντι των υπολοίπων δεσμών. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ανιστροπικό κρυσταλλικό πεδίο (Crystal field effect) που επιδρά πάνω σε αυτά. Το σύστημα για να διατηρήσει τη συμμετρία του αλλά και ταυτόχρονα για να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργεια του οδηγείται σε άρση των εκφυλισμένων d-ενεργειακών καταστάσεων (e_g και t_{2g}). Οι ενεργειακές καταστάσεις διαχωρίζονται κατά ένα ποσό Δ_{CF} ($\sim 1-2eV$). Φυσικά το αποτέλεσμα της επίδρασης του κρυσταλλικού πεδίου στην ένωση μπορεί να έχει πολλαπλά χαρακτηριστικά [12]. Υπάρχει η πιθανότητα να βρεθεί σε κατάσταση υψηλού σπιν ή σε κατάσταση ελάχιστου σπιν. Το τελικό αποτέλεσμα το δίνει η επίδραση του κανόνα του Hund [6]. Ελάχιστο σπιν θα υπάρξει όταν το ενεργειακό χάσμα Δ_{CF} είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με την επίδραση της σύζευξης των t_{2g} ηλεκτρονίων (κανόνας Hund) ενώ στην αντίθετη περίπτωση έχουμε την υψηλού σπιν κατάσταση όπως φαίνεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5. (α) Στο τρισθενές κατιόν μαγγανίου η επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου ευνοεί είτε την κατάσταση υψηλού ή την κατάσταση ελάχιστου σπιν [13] (β) το φαινόμενο Jahn-Teller [11, 14].

Σύμφωνα με τους Kanamori και Goodenough [15] σε ένα τέτοιου τύπου εκφυλισμένο σύστημα δρα ένας επιπλέον παράγοντας γνωστός ως Jahn-Teller [16]. Σύμφωνα με το θεώρημα Jahn-Teller ένα σύστημα εκφυλισμένο στο οποίο δρουν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ του πλέγματος και των ηλεκτρονίων (electron-phonon coupling) τείνει να ελαχιστοποιήσει την ενέργεια του μέσω άρσης του εκφυλισμού και κατά συνέπεια παραμορφώνοντας τη συμμετρία του. Το φαινόμενο Jahn-Teller θα μπορούσαμε να το χαρακτηρίσουμε ως ένα ηλεκτρονικό φαινόμενο με δομικό αποτέλεσμα. Διότι η άρση του εκφυλισμού μπορεί να μειώσει την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος αλλά το ενεργειακό κέρδος θα αυξήσει την ελαστική ενέργεια στο σύστημα μέσω των ελαστικών τάσεων από τα γειτονικά οκτάεδρα οξυγόνου [15].

Η παραμόρφωση των οκταέδρων μέσω της επίδρασης Jahn-Teller μπορεί να γίνει με τρεις κυρίως τρόπους. Οι γνωστές στη βιβλιογραφία ως τρόποι παραμόρφωσης (distortion modes) Q₁, Q₂ και Q₃ εισήχθησαν από την αρχική εργασία των Kanamori και Anderson [17] για να περιγράψουν την ισχυρή επίδραση των συζεύξεων ηλεκτρονίου-φωνονίου και ηλεκτρονίου-τάσεων (electron-phonon and electron-strain coupling). Όπως φαίνεται στο σχήμα 6, χωρίζονται στις Q₁ που καλείται ως ταλάντωση «αναπνοής» (breathing mode) και τις δύο τετραγωνικής παραμόρφωσης ταλαντώσεις Q₂, Q₃ (one way stretch modes) [16].

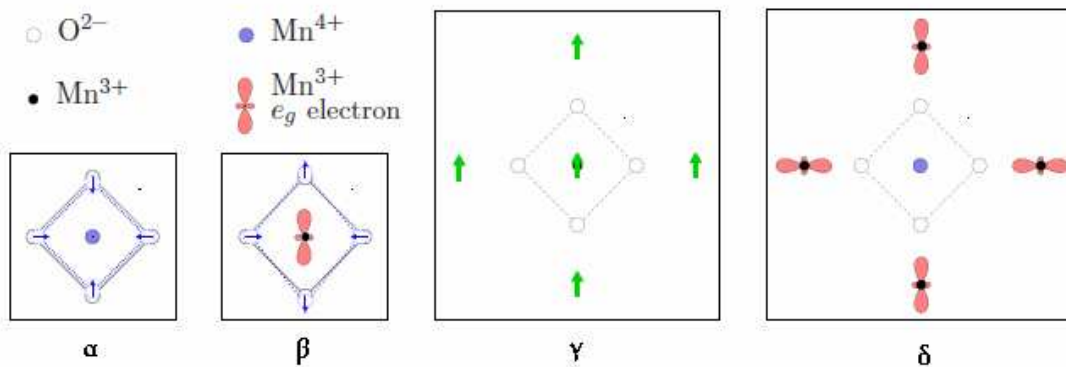


Σχήμα 6. Ο τρόπος ταλάντωσης των οκταέδρων υπό την επίδραση του φαινομένου *Jahn-Teller* [9, 17].

Ανάλογα με τον τρόπο παραμόρφωσης των οκταέδρων, το υλικό υπόκειται σε σίδηρο-παραμόρφωση (επιμήκυνση των MnO_6 προς μία διεύθυνση) ή αντισιδηρο-παραμόρφωση (εναλλάξ κάθετη σύζευξη των MnO_6). Αυτό αποδίδεται στην μετάδοση των παραμορφώσεων διαμέσου των δεσμών των οκταέδρων (cooperative J-T). Η παραπάνω τύπου μετάδοση ανεξαρτήτως τάξης (σιδηρομαγνητική ή αντισιδηρομαγνητική) οδηγεί σε μακράς ή μικρής εμβέλειας σύζευξη (long or short range J-T order) των οκταέδρων και ακολούθως των παραμορφώσεων J-T.

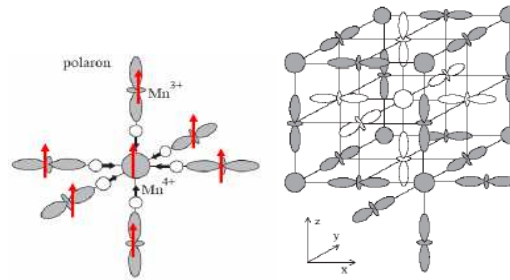
2.4 Μικρά και Μεγάλα Πολαρόνια

Στα μεικτού τύπου οξειδία μαγγανίου, τα δύο διαφορετικά είδη μαγγανίου όπως το Mn^{4+} , περιβάλλονται από ένα κανονικό οκτάεδρο ιόντων οξυγόνου και το ιόν Mn^{3+} περιβάλλεται από ένα επιμηκυμένο οκτάεδρο οξυγόνου (Σχήματα 7, 8).



Σχήμα 7. Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τύπων πολαρόνιου: (α,β) J-T πολαρόνιο, (γ) μαγνητικό (*spin*) πολαρόνιο, (δ) τροχιακό πολαρόνιο [18].

Στη θερμοκρασία δωματίου τα περιοδεύοντα ηλεκτρόνια καθώς μετακινούνται μεταξύ των ιόντων προκαλούν και παραμόρφωση στα οκτάεδρα.



Σχήμα 8. Η δομή ενός τροχιακού πολaronίου και η συνολική επίδραση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα [9, 19].

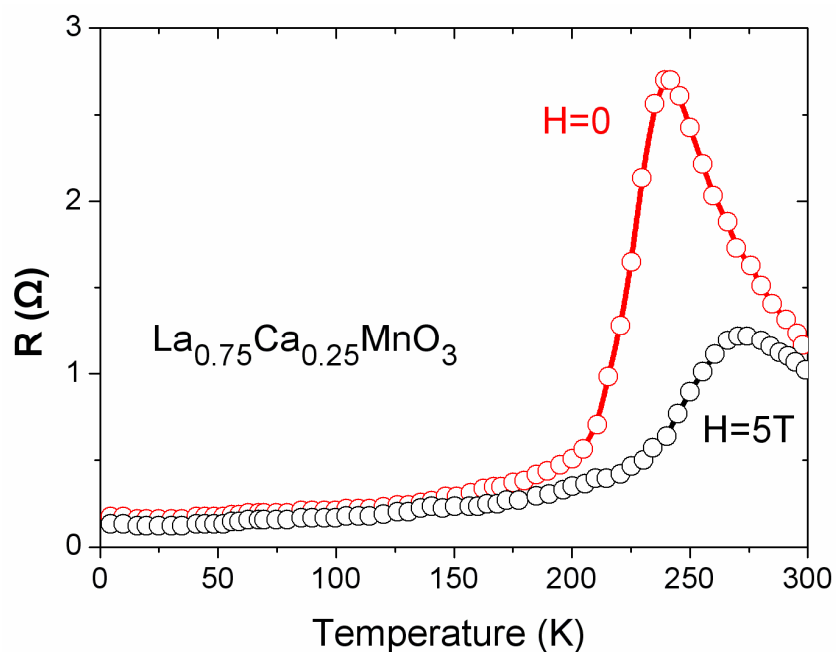
Τα ηλεκτρόνια λοιπόν, κατά τη μετακίνηση τους μεταφέρουν την πλεγματική παραμόρφωση κατά μήκος του κρυστάλλου ανάλογα με την ενεργό μάζα τους. Αυτή η «συνεργασία» ανάμεσα στα περιοδεύοντα ηλεκτρόνια και την πλεγματική παραμόρφωση την ονομάζουμε πολaronίο (polaron) [20]. Η πολaronική περιγραφή είναι συνήθης για την ερμηνεία φαινομένων (δυναμικών και στατικών) στην μονωτική-παραμαγνητική κατάσταση στις υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, στη θερμοκρασία δωματίου οι μαγγανίτες εμφανίζουν μία συμπεριφορά «υγρού» πολaronίου (polaronic liquid) όμως καθώς μειώνεται η θερμοκρασία αποκτά μία σιδηρομαγνητική μεταλλική τάξη (απεντοπισμένα ηλεκτρόνια) που με βάση τη θεωρία των πολaronίων θα την παρουσιάζαμε ως ένα πολaronικό «αέριο» (polaronic gas). Η θεωρία αυτή έχει επεκταθεί και για την υπερνοθευμένη περιοχή των μαγγανιτών όπου την χαρακτηρίζει ως ένα πολaronικό «στερεό» (polaronic solid) αν δεχτούμε την εικόνα της φορτιακής τάξης (charge order), την οποία και θα επεκτείνουμε σε επόμενο κεφάλαιο, όπου τα ιόντα μαγγανίου εντοπίζονται σε συγκεκριμένες θέσεις στο πλέγμα [21].

2.5 Το φαινόμενο της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης (Colossal MagnetoResistance, CMR).

Μαγνητοαντίσταση, MR, ορίζεται η αλλαγή της ειδικής αντίστασης (αύξηση ή μείωση) μέσω της επιβολής ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου [22]. Η φυσική που διέπει την αλλαγή που προκαλεί το μαγνητικό πεδίο στην ειδική αντίσταση του υλικού παραμένει έως σήμερα αδιευκρίνιστη. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζει έντονο τεχνολογικό ενδιαφέρον ιδιαίτερα για τους υπολογιστές λόγω της απαίτησης για την ανάπτυξη διατάξεων με υψηλή μαγνητική πυκνότητα αποθήκευσης πληροφοριών (Mbits/in²).

Το φαινόμενο της μαγνητοαντίστασης καθορίζεται εκτός από τη φύση του υλικού και από την μορφή του (λεπτό υμένιο, πολυκρυσταλλικό, μονοκρυστάλλος, νανοσωματίδια κ.λ.π). Στα λεπτά υμένια, εμφανίζεται το φαινόμενο της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης (GMR) και σχετίζεται με την ενίσχυση ή περιορισμό ενός πολωμένου «ρεύματος» σπιν (spin current) διαμέσου των λεπτών υμενίων διαφορετικής μαγνητικής κατάστασης (Nobel φυσικής 2007) [23]. Αξιοσημείωτη είναι η επίδραση των ελαστικών τάσεων του υποστρώματος στην εμφάνιση όλων των μορφών μαγνητοαντίστασης στα λεπτά υμένια.

Σε υλικά περοβοσκιτικής δομής του τύπου $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{lanthanide}$, $\text{A}=\text{Alkaline}$, $0 < x < 1$), εμφανίζεται το φαινόμενο της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης (CMR). Υλικά τέτοιου τύπου εμφανίζουν μία πληθώρα ιδιοτήτων ιδιαίτερα μαγνητικών λόγω της εξάρτησης τους από τέσσερις βαθμούς ελευθερίας (φορτίο, πλέγμα, τροχιακό, σπιν). Η τάξη μεγέθους μεταβολής της ειδικής αντίστασης του υλικού μέσω μαγνητικού πεδίου ξεπερνάει το 10¹²% ($\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 4Tesla, 40K) όταν σε ένα μέταλλο (χαλκός) είναι μόλις στο 1% στις ίδιες συνθήκες. Η μέχρι σήμερα έρευνα αποδίδει την εμφάνιση της CMR στο σιδηρομαγνητικό-παραμαγνητικό χαρακτήρα που εμφανίζουν τα υλικά αυτά σε συγκεκριμένο ποσοστό νόθευσης (π.χ $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$). Η μετάβαση όμως από τη παραμαγνητική στη σιδηρομαγνητική κατάσταση συμπίπτει με τη μετάβαση από τη μονωτική στη μεταλλική κατάσταση του υλικού (metal-insulator transition) κοντά στη θερμοκρασία Curie (Σχήμα 9). Τα δύο αυτά φαινόμενα συσχετίζονται με τον προτεινόμενο από τον Zener μηχανισμό της διπλής ανταλλαγής (Double exchange mechanism). Σύμφωνα με το μηχανισμό του D.E, η σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των e_g σπιν των τρισθενών ιόντων μαγγανίου ενισχύει την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια μειώνει την ειδική αντίσταση του υλικού κοντά στη θερμοκρασία μεταβάσεως.



Σχήμα 9. Κολοσσιαία Μαγνητοαντίσταση, CMR. Το διάγραμμα παρουσιάζει τη πτώση της ειδικής αντίστασης της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου [24].

Η CMR ορίζεται ως ο λόγος μεταβολής της ειδικής αντίστασης προς την ειδική αντίσταση του υλικού εντός πεδίου ή δίχως την παρουσία πεδίου. Βιβλιογραφικά παρουσιάζονται ως εξής,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_H} = \frac{\rho(H=0) - \rho(H)}{\rho(H)} \cdot 100\% \quad (2)$$

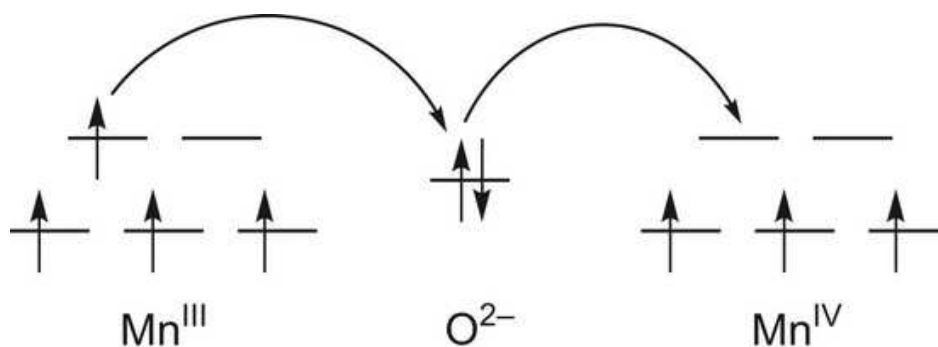
$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H=0) - \rho(H)}{\rho(H=0)} \cdot 100\%$$

Από το παραπάνω σχήμα και την φορμαλιστική παρουσίαση της CMR, γίνεται κατανοητό ότι αυξανόμενου του μαγνητικού πεδίου η ειδική αντίσταση μειώνεται όλο και περισσότερο. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ενισχυμένη ευθυγράμμιση των σπιν (σιδηρομαγνητική κατάσταση) και ενίσχυσης της αναπήδησης των φορέων φορτίου μεταξύ των ιόντων μαγγανίου (ενίσχυση του υβριδισμού των κυματοσυναρτήσεων των ιόντων μαγγανίου).

2.6 Μηχανισμοί μαγνητομεταφορικής αλληλεπίδρασης

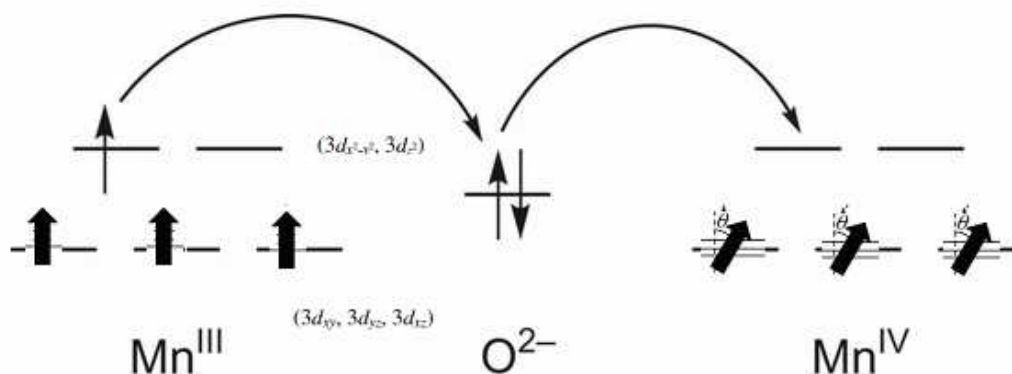
2.6.1 Διπλή Ανταλλαγή (Double exchange)

Το 1951 ο Zener εισήγαγε μέσω θεωρητικής προσέγγισης τον όρο αλληλεπίδραση της διπλής ανταλλαγής. Σύμφωνα με τη πρωτότυπη αυτή δημοσίευση στο Physical Review [7], ερμήνευσε τον μηχανισμό που επιβάλλει τη συνύπαρξη του σιδηρομαγνητισμού και τη μεταλλική συμπεριφορά σε περοβοκίτες μαγγανίου (π.χ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$).



Σχήμα 10. Το μοντέλο της διπλής ανταλλαγής μεταξύ δύο ιόντων μαγγανίου διαφορετικού σθένους και ενός ιόντος οξυγόνου. Το ηλεκτρόνιο από το τρισθενές μαγγάνιο μεταβαίνει στο τετρασθενές μέσω αναπήδησης διαμέσου του ηλεκτρονίου του οξυγόνου [11].

Η δυνατότητα αναπήδησης του ηλεκτρονίου e_g του Mn^{3+} στο γειτονικό του ιόν Mn^{4+} προϋποθέτει την αυξημένη αλληλοεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων e_g και των $2p$ έτσι ώστε να επιτευχθεί σ -δεσμός (p - d υβριδισμός). Για να επιτευχθεί όμως ο σ -δεσμός, θα πρέπει τα t_{2g} ηλεκτρόνια των ιόντων μαγγανίου να είναι διευθετημένα παράλληλα μεταξύ τους. Όταν υπάρχει παράλληλη διάταξη των σπιν θα μπορέσουν να αναπηδήσουν τα ηλεκτρόνια από το ένα ιόν στο άλλο χωρίς να υπόκεινται σε σκεδάσεις. Επιπρόσθετα, η θεωρητική προσέγγιση από τους Hasegawa και Anderson το 1955, απέδειξε ότι η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιείται μόνο με την παράλληλη διευθέτηση των σπιν [26].



Σχήμα 11. Η αναπήδηση των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τον τρόπο διεύθετησης των σπιν στο t_{2g} τροχιακό [11, 25].

Όπως φαίνεται στο σχήμα 11, η αναπήδηση των e_g ηλεκτρονίων καθορίζεται από την διάταξη των ηλεκτρονίων t_{2g} . Με αποτέλεσμα οποιαδήποτε απόκλιση τους από την παράλληλη διάταξη η αναπήδηση των e_g να περιορίζεται. Συγκεκριμένα έχει προταθεί ότι είναι μέγιστη όταν τα σπιν είναι παράλληλα (γωνία $\theta=0^\circ$) και μηδενική όταν η διάταξη τους είναι αντιπαράλληλη (γωνία $\theta=180^\circ$).

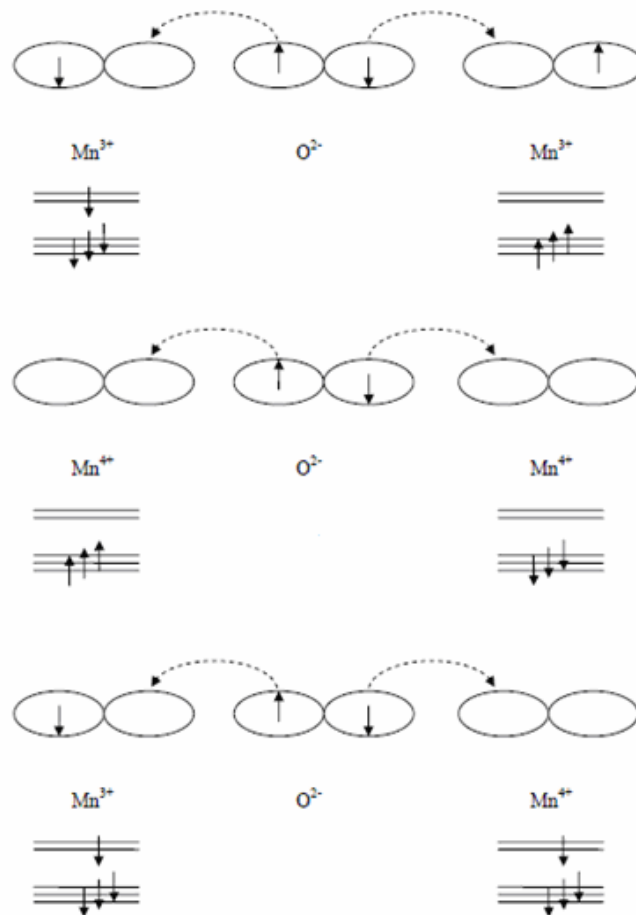
Το παραπάνω μοντέλο αποδείχθηκε πειραματικά μέσω περίθλασης νετρονίων το 1955 από τον Goodenough στο υλικό $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [27].

2.6.2 Υπερανταλλαγή (Superexchange)

Με βάση το μηχανισμό της υπερανταλλαγής (superexchange), η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων μαγγανίου διαφορετικού σθένους λαμβάνει χώρα διαμέσου της σύζευξης τους με το ενδιάμεσο μη μαγνητικό ανιόν του οξυγόνου. Το ανιόν οξυγόνου (O^{2-}) έχει κατειλημμένη την ενεργειακή στάθμη της εξωτερικής του στοιβάδας ($1s^2 2s^2 2p^6$), αντίθετα με τα στοιχεία μετάπτωσης (Mn^{3+} ($3d^4$)/ Mn^{4+} ($3d^3$)) που εμπεριέχουν d -ηλεκτρόνια με ασυμπλήρωτη την εξωτερική στοιβάδα. Κατά συνέπεια η αλληλοεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων του σ -δεσμού ($\text{Mn}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}$) θα επιτρέψει σε ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του δεσμού ($2p_\sigma$) να μεταπηδά στο γειτονικό e_g τροχιακό των ιόντων μαγγανίου.

Ο μηχανισμός της υπερανταλλαγής καθορίζει και την μαγνητική τάξη (σιδηρομαγνητική ή αντισιδηρομαγνητική) των σπιν στα ιόντα μαγγανίου. Κύρια αντίθεση με τον μηχανισμό της διπλής ανταλλαγής είναι ότι ο μηχανισμός της υπερανταλλαγής προωθεί πάντοτε την μονωτική συμπεριφορά ανεξάρτητα της επαγόμενης μαγνητικής τάξης.

Η μαγνητική τάξη διαμέσου του μηχανισμού αυτού, καθορίζεται από τα σθένη των ιόντων μαγγανίου που αναπτύσσουν δεσμό μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, όταν αφορά την ανάπτυξη δεσμού μεταξύ δύο τρισθενών ιόντων μαγγανίου που παρεμβάλλονται από το μη μαγνητικό ανιόν του οξυγόνου, η ισχυρή σύζευξη Hund από τα t_{2g} στα e_g ηλεκτρόνια επιτρέπει την μετακίνηση του περιοδεύοντος e_g ηλεκτρονίου μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε σύζευξη διαφορετικού σθένους ιόντων μαγγανίου ($\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$) όπου και επιτυγχάνεται η διατήρηση της απαγορευτικής αρχής του Pauli.



Σχήμα 12. Ο μηχανισμός της υπερανταλλαγής και στις τρεις περιπτώσεις σύζευξης ιόντων μαγγανίου. Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί εννοούν τον αντιοξειδωρομαγνητισμό και ο τρίτος τον οξειδωρομαγνητισμό. Και στις τρεις περιπτώσεις η ηλεκτρική κατάσταση παραμένει μονωτική [28].

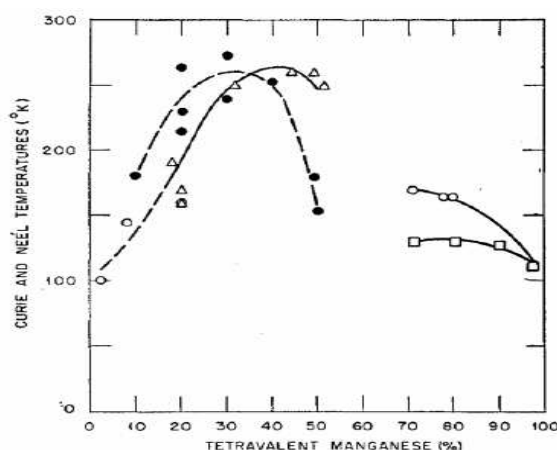
Κατά συνέπεια, μόνο σε αυτή την περίπτωση έχουμε οξειδωρομαγνητική διευθέτηση των σπιν (σχήμα 12). Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι το τρισθενές μαγγάνιο φέρει πάντοτε ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο και μέσω της σύζευξης του με το ανιόν του οξυγόνου «κερδίζει» ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο, σε αντίθεση με το τετρασθενές μαγγάνιο όπου το μόνο ηλεκτρόνιο που «κερδίζει» είναι του οξυγόνου. Κατά συνέπεια, η μετακίνηση των φορέων εννοείται μέσω της σύζευξης διαφορετικού σθένους μαγγανίων λόγω ευκολότερης μετακίνησης ηλεκτρονίων και επιπρόσθετα ικανοποιώντας την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund.

2.7 Το διάγραμμα φάσης της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

2.7.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της πειραματικής και θεωρητικής εξέλιξης της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (από το 1955 έως σήμερα).

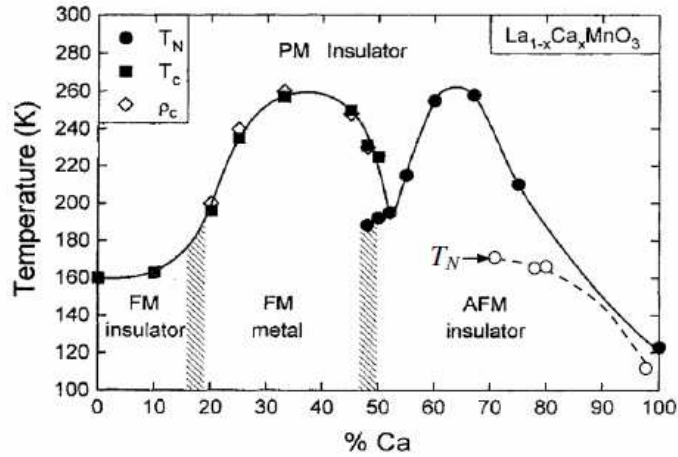
Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα γίνει μία σύντομη ανασκόπηση στις σημαντικότερες μελέτες που έγιναν από την πρώτη δημοσίευση, που αφορούσε την ανάπτυξη της συγκεκριμένης ένωσης, μέχρι τις πιο πρόσφατες μελέτες (θεωρητικές και πειραματικές) που οδήγησαν στο σχεδιασμό του διαγράμματος φάσης του συστήματος $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Η ιστορία ξεκινά το 1955 όπου και δημοσιεύεται στο Physical Review από τους Wollan και Koehler μία εκτενής μελέτη του υλικού $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ μέσω περιθλασης νετρονίων και μαγνητικών μετρήσεων (από τους Jonker και van Santen [30]), σε όλο σχεδόν το εύρος νόθευσης [29]. Στο άρθρο αυτό γίνεται μία προσπάθεια ερμηνείας των διαφόρων χαρακτηριστικών και μεταβάσεων που παρατηρήθηκαν κατά τη μελέτη τους και αποτυπώνεται για πρώτη φορά ένα «πρόχειρο» διάγραμμα φάσεων. Αποτελεί το πρώτο άρθρο διεθνώς που αναφέρει το ποσοστό νόθευσης $x=0.5$ ως φασικό «σύνορο» μεταξύ της σιδηρομαγνητικής και αντισιδηρομαγνητικής φάσης (σχήμα 13).



Σχήμα 13. Το πρώτο διάγραμμα φάσης από τους Wollan και Koehler. Οι μαύροι κύκλοι είναι οι θερμοκρασίες Curie από τις μαγνητικές μετρήσεις των Jonker και van Santen. Τα κενά τρίγωνα αφορούν τις θερμοκρασίες Curie μέσω περιθλασης νετρονίων. Τέλος, οι ανοιχτοί κύκλοι αφορούν τις θερμοκρασίες Neel [29, 30].

Το δεύτερο διάγραμμα φάσης της ένωσης παρουσιάστηκε το 1995 στο Physical Review Letters από την εργασία του Schiffer [31]. Η εργασία αυτή επικεντρώνονταν στη μελέτη της ένωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες μέσω μαγνητικών και ηλεκτρικών μετρήσεων για όλο το εύρος νόθευσης των υλικών.

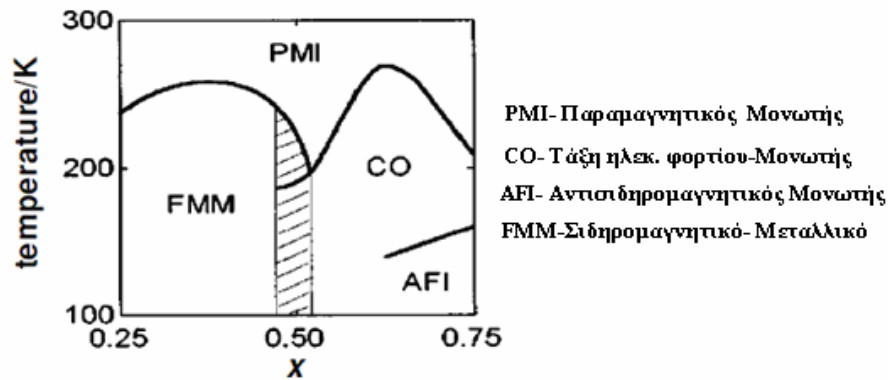


Σχήμα 14. Το διάγραμμα φάσης όπως προτάθηκε από το Schiffer [31].

Η εργασία αυτή επαλήθευσε και συμπλήρωσε το προηγούμενο διάγραμμα φάσης του Wollan παρουσιάζοντας επιπλέον ιδιότητες του υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες (σχήμα 14). Τα σημαντικότερα σημεία της εργασίας είναι τα ακόλουθα,

1. Όπως και ο Wollan, προτείνει τον διαχωρισμό του διαγράμματος μεταξύ σιδηρομαγνητισμού και αντισιδηρομαγνητισμού στο ποσοστό νόθευσης 0.5.
2. Στο εύρος νόθευσης $0.2 < x < 0.5$, οι μετρήσεις της ειδικής αντίστασης υπέδειξαν μεταβάσεις από μεταλλική σε μονωτική κατάσταση και οι μαγνητικές μετρήσεις από παραμαγνητική σε σιδηρομαγνητική κατάσταση. Από το διάγραμμα φαίνεται ξεκάθαρα ότι και οι δύο μεταβάσεις λαμβάνουν χώρα στην ίδια θερμοκρασία. Αποδεικνύοντας ότι συσχετίζονται μεταξύ τους. Η θεωρία της διπλής ανταλλαγής, για την σιδηρομαγνητική κατάσταση του υλικού, δίνει μία πρώτη πιθανή ερμηνεία για αυτού του τύπου τη συσχέτιση των μαγνητικών και ηλεκτρικών μεταβάσεων.
3. Γύρω από το ποσοστό νόθευσης $x=0.5$, λαμβάνει χώρα μία μαγνητική μετάβαση από την παραμαγνητική στη σιδηρομαγνητική κατάσταση γύρω στους 220K. Χαμηλότερα αυτής της θερμοκρασίας γύρω στους 190K, η μαγνήτιση πέφτει απότομα υποδεικνύοντας μία σιδηρομαγνητική-αντισιδηρομαγνητική μετάβαση. Στη συνέχεια η μαγνήτιση παραμένει σταθερή είτε λόγω της εμφάνισης κεκλιμένης αντισιδηρομαγνητικής φάσης είτε λόγω του φαινομένου συνύπαρξης φάσεων. Η γκριζα ζώνη στο διάγραμμα φάσης υποδηλώνει τη περιοχή αυτή.
4. Οι μαγνητικές μετρήσεις σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στην περιοχή του $x=0.5$ παρουσιάζουν μία απότομη πτώση της μαγνήτισης καθώς το υλικό ψύχεται. Οι γεμάτοι κύκλοι δείχνουν τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα αυτό το χαρακτηριστικό. Ο Schiffer απέδωσε αυτή την ανωμαλία των μετρήσεων στην θερμοκρασία Neel, αλλά σε ένα νεώτερο άρθρο από τον Ramirez [32] η ανωμαλία αυτή αποδόθηκε στην ανάπτυξη φορτιακής τάξης στο υλικό.
5. Τέλος, ένα σημαντικό αλλά συνάμα αδύνατο σημείο της εργασίας αυτής είναι η θεώρηση ότι για όλη την υπονοθευμένη περιοχή κυριαρχεί η σιδηρομαγνητική κατάσταση συμπεριλαμβανομένου και του LaMnO_3 . Αυτό έρχεται σε αντίθεση τόσο με την πρώτη εργασία του Wollan όσο και με το πιο πρόσφατο διάγραμμα φάσης της ένωσης [33].

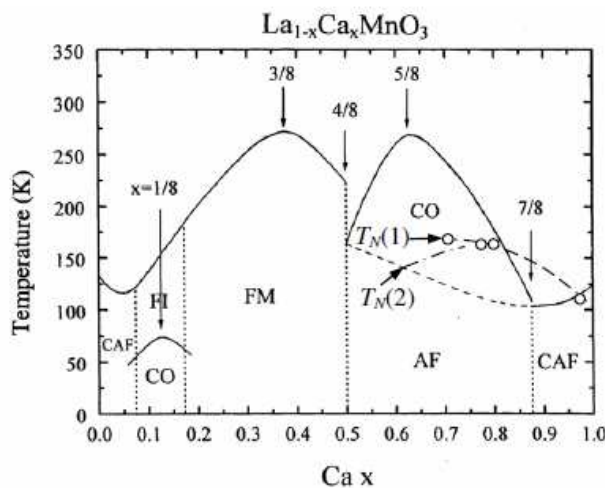
Ένα χρόνο αργότερα η ίδια ερευνητική ομάδα με τον Ramirez, δημοσιεύει ένα διορθωμένο διάγραμμα φάσης, επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον τους στην περιοχή γύρω από το ποσοστό $x=0.5$ (σχήμα 15).



Σχήμα 15. Το διάγραμμα φάσης όπως προτάθηκε από τον Ramirez από μετρήσεις ειδικής θερμότητας. Το σημαντικότερο στοιχείο αποτέλεσε ότι η φορτιακή τάξη προηγείται από τη μετάβαση στην αντισιδηρομαγνητική [32].

Ο Ramirez μελέτησε διάφορες θερμοδυναμικές παραμέτρους μέσω της ειδικής θερμότητας. Και παρατήρησε ότι η ανάπτυξη της τάξης ηλεκτρικού φορτίου στο υλικό προηγείται της αντισιδηρομαγνητικής του κατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, για το υλικό με ποσοστό 0.65 υπέδειξε μεγάλη αλλαγή στη εντροπία κατά την είσοδό του στην θερμοκρασία Neel. Η ερμηνεία αυτού του φαινομένου αποδόθηκε στον εντοπισμό των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} σε συγκεκριμένες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Από τον εντοπισμό των ιόντων ξεκινά η μικρής εμβέλειας αντισιδηρομαγνητική τάξη πλησιάζοντας στη θερμοκρασία Neel εμφανίζοντας πτώση στην ειδική αντίσταση έως την εμφάνιση μακράς εμβέλειας αντισιδηρομαγνητισμού όπου το υλικό είναι πλέον μονωτής και αντισιδηρομαγνήτης.

Το πιο πρόσφατο διάγραμμα φάσης είναι των Cheong και Hwang (σχήμα 16). Το διάγραμμα αυτό δημοσιεύτηκε στο Physical Review Letters το 2000 [33]. Αποτελεί μέχρι σήμερα την πιο πλήρη εικόνα για το σύνολο των χαρακτηριστικών της ένωσης $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, τουλάχιστον για τις υψηλές θερμοκρασίες (έως 340K).



Σχήμα 16. Το διάγραμμα φάσης όπως προτάθηκε από τους Cheong και Hwang [33].

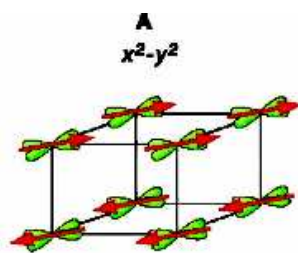
Οι συντομογραφίες αποδίδονται ως εξής: CAF: κεκλιμένη αντισιδηρομαγνητική κατάσταση, CO: φορτιακή τάξη, FI: μονωτική και σιδηρομαγνητική φάση, AFM:

αντισιδηρομαγνητική και FM: σιδηρομαγνητική φάση. Οι επιπλέον γραμμές και οι ανοιχτοί κύκλοι αφορούν τις μετρήσεις από τους Wollan και Ramirez αντίστοιχα.

2.8 Μαγνητικές και Ηλεκτρικές ιδιότητες της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

2.8.1 $0 < x < 0.1$ Μονωτική Αντισιδηρομαγνητική (κεκλιμένη) φάση.

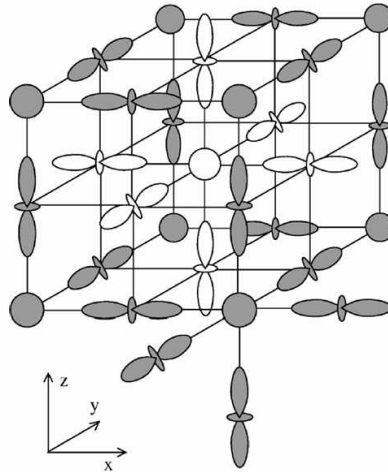
Στη μητρική ένωση LaMnO_3 ($x=0$) υπάρχουν τέσσερα 3d ηλεκτρόνια σε κάθε θέση ιόντος μαγγανίου. Η αναπήδηση των περιοδευόντων e_g ηλεκτρονίων παρεμποδίζεται από την άπωση Coulomb και την ισχυρή σύζευξη Hund στη θέση του εκάστοτε ιόντος. Τα e_g ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους διαμέσου της αναπήδησης τους στα γειτονικά ιόντα μόνο όταν τα σπιν τους είναι αντιπαράλληλα διευθετημένα. Αυτού του τύπου αλληλεπίδραση (υπερανταλλαγής) ευνοεί την αντισιδηρομαγνητική τάξη και ακολούθως η μητρική ένωση εμφανίζει μονωτικό αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα. Οι Woolan και Koehler απέδειξαν ότι το αντισιδηρομαγνητικό πλέγμα της μητρικής ένωσης είναι τύπου A, στο οποίο τα σπιν διατάσσονται σιδηρομαγνητικά στο επίπεδο a-b και συνδέονται με τα γειτονικά επίπεδα αντισιδηρομαγνητικά κατά τον άξονα c (σχήμα 17). Καθώς αυξάνεται το ποσοστό νόθευσης, η μαγνητική ροπή του συστήματος αυξάνει ελαφρά. Ακόμη και σήμερα, παραμένει άγνωστο αν η ενίσχυση της ροπής οφείλεται σε κάμψη των σπιν ή προέρχεται από φασικό διαχωρισμό της ένωσης.



Σχήμα 17. Η αντισιδηρομαγνητική διάταξη τύπου-A που εμφανίζεται για το εύρος νόθευσης ($0 < x < 0.1$) [19, 62].

2.8.2 $0.1 < x < 0.2$ Μεταλλική Σιδηρομαγνητική - Μονωτική με φορτιακή τάξη φάση.

Σε αυτό το εύρος νόθευσης, παρουσιάζονται δύο μεταβάσεις κατά την ψύξη της ένωσης. Η πρώτη μετάβαση, λαμβάνει χώρα γύρω στα 120-170K και αφορά την μετάβαση στη σιδηρομαγνητική μονωτική φάση. Η απόδοση της ηλεκτρικής κατάστασης ως μονωτική αποδίδεται στο ότι ο σιδηρομαγνητισμός δεν προέρχεται από τον μηχανισμό της διπλής ανταλλαγής. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σχετίζονται με το μηχανισμό της υπερανταλλαγής. Η δεύτερη μετάβαση κατά τη ψύξη του υλικού, γύρω στα 80K, αποδίδεται στην ανάπτυξη τάξης του ηλεκτρικού φορτίου ή/και τροχιακής τάξης στο υλικό (σχήμα 18). Εντούτοις, η ανάπτυξη τάξης φορτίου στο σύστημα δεν συνεπάγεται απαραίτητα την εξέλιξη κάποιας μαγνητικής μετάβασης, κατά συνέπεια η διαμόρφωση στα 80K έχει αποδοθεί και με τον εντοπισμό («κάρφωμα») των μαγνητικών τοιχωμάτων (domain wall pinning effects).

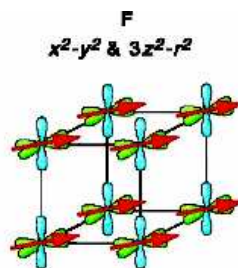


Σχήμα 18. Η προτεινόμενη διάταξη των spin και τροχιακών της σιδηρομαγνητικής-μονωτικής δομής. Όπου η τροχιακή τάξη προτάθηκε από τον Mizokawa σε συμφωνία με το μοντέλο των Kanamori-Goodenough [34].

Μετρήσεις ακτίνων-Χ σε μονοκρυστάλλους αυτής της ένωσης, έχουν υποδείξει ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό νόθευσης πάνω από 0.2, η επίδραση του J-T φαινομένου, προερχόμενο από την άρση εκφυλισμού των d-τροχιακών, καταστέλλεται μέσω της εισαγωγής μίας τυχαίας διάταξης των τροχιακών. Η τροχιακή τάξη δεν είναι συμβατή με την μεταλλική κατάσταση, συνεπώς η μονωτική σιδηρομαγνητική φάση καθορίζεται και από το όριο επιβολής των επιδράσεων J-T.

2.8.3 $0.2 < x < 0.5$ Μεταλλική Σιδηρομαγνητική

Για ποσοστό νόθευσης $0.2 < x < 0.5$, η βασική κατάσταση σε χαμηλές θερμοκρασίες, στο υλικό είναι μεταλλική σιδηρομαγνητική (F-type, σχήμα 19). Όταν η κρυσταλλική δομή είναι αρκετά κοντά στην ιδανική κυβική περοβοκιτική δομή τότε οι δεσμοί Mn-O-Mn θα είναι σχεδόν ευθύγραμμοι (180°). Αυτό οδηγεί σε ικανοποιητική τροχιακή επικάλυψη και αυξάνει τη πιθανότητα αναπήδησης των φορέων φορτίου (ενίσχυση του μηχανισμού διπλής ανταλλαγής). Η διάκριση μεταξύ των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} σχεδόν χάνεται και οι επιδράσεις J-T μειώνονται δραματικά.



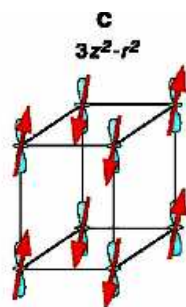
Σχήμα 19. Η σιδηρομαγνητική διάταξη τύπου-F που εμφανίζεται για το εύρος νόθευσης ($0.2 < x < 0.5$) [19,62].

Κατά τη διαδικασία ψύξης του υλικού, για ποσοστό $x=0.5$ λαμβάνουν χώρα δύο διαφορετικές μεταβάσεις φάσεως. Αρχικά εισάγεται η FM κατάσταση γύρω στα 230K. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, υπάρχει επιπλέον μετάβαση στην AFM κατάσταση.

Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία Neel είναι γύρω στα 135K κατά την ψύξη και στους 185K κατά τη θέρμανση του υλικού. Οι μεταβάσεις αυτές είναι πρώτης τάξεως (first order transition) και σχετίζονται με τη παρουσία των επιδράσεων εντοπισμού (pinning effects) των περιοδωνώντων ηλεκτρονίων. Επιπρόσθετα, στο ποσοστό νόθευσης $x=0.5$, εμφανίζεται η συνύπαρξη διαφορετικών καταστάσεων όπως FM/AFM-CO όταν η θερμοκρασία πλησιάζει τους 90K. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, πειραματικές μετρήσεις υπέδειξαν ότι η μετάβαση στους 90K δεν είναι απότομη (οξεία) αλλά εμφανίζει ευρεία κατανομή [35].

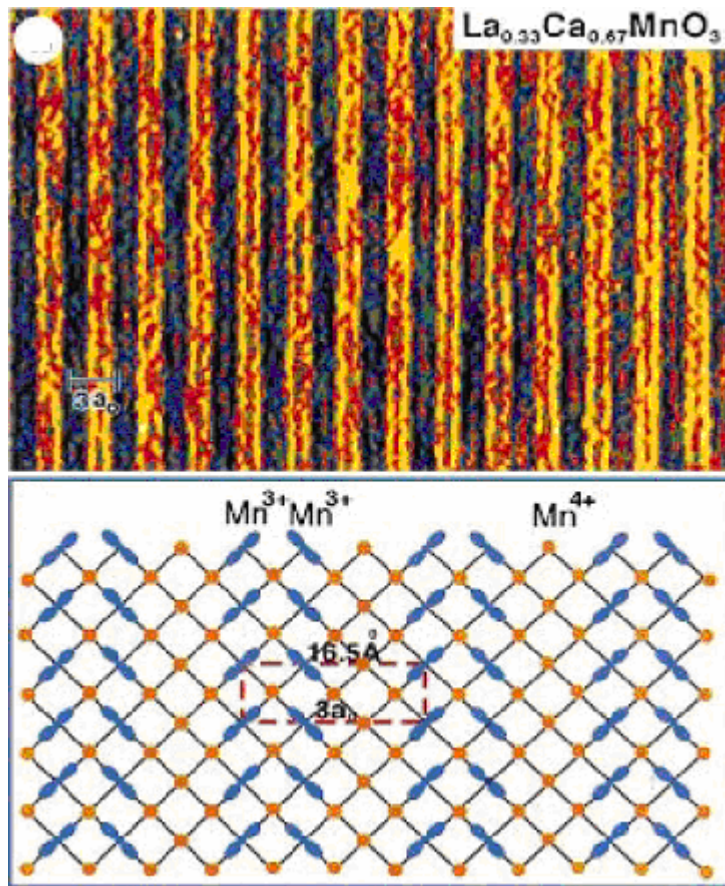
2.8.4 $0.5 < x < 0.9$ Μονωτική Αντισιδηρομαγνητική με φορτιακή ή/και τροχιακή τάξη.

Στο εύρος νόθευσης $0.5 < x < 0.9$, η ένωση εμφανίζει μονωτική/ AFM- φορτιακή τάξη (CO). Αρχικά, η φορτιακή τάξη σε αυτό το ποσοστό νόθευσης αποδόθηκε ότι τα ιόντα Mn^{3+}/Mn^{4+} κατανέμονται με συγκεκριμένο τρόπο σε διαφορετικά υποπλέγματα σχηματίζοντας διάφορες δομές όπως λωρίδες (stripes), σταγόνες (droplets) και δομές zig-zag (checkerboard structures) [36]. Αυτές οι ιδιαίτερης γεωμετρίας δομές ευνοούν την θερμοδυναμική ισορροπία και θεωρούνται περισσότερο σταθερές μέσω θεωρητικών προβλέψεων.



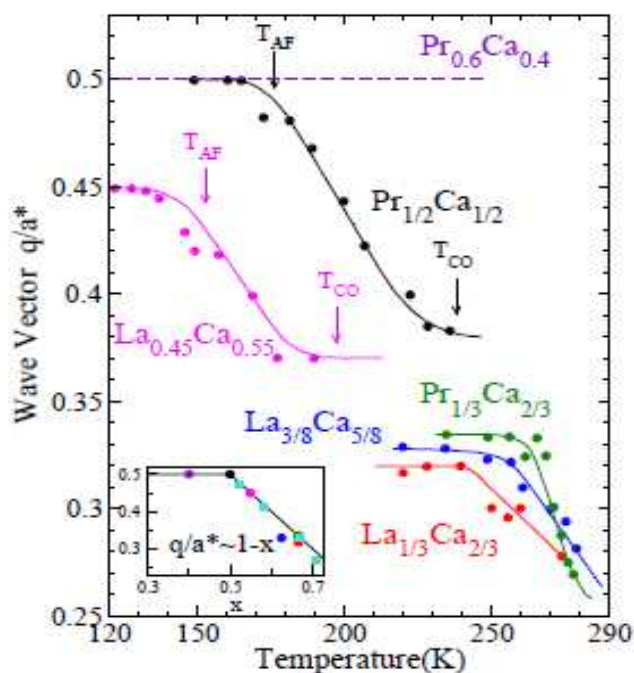
Σχήμα 20. Η αντισιδηρομαγνητική διάταξη τύπου-C που εμφανίζεται για το εύρος νόθευσης ($0.5 < x < 0.9$) [19,62].

Η περιοδικότητα αυτών των λωρίδων προσδιορίζεται μέσω του λόγου $x/(1-x)$, και καθορίζεται από το ποσοστό νόθευσης. Όταν ο λόγος είναι ακέραιος ($x=1/2, 2/3, 3/4, 4/5$, κ.λ.π) η θεωρία προβλέπει μια κανονική διευθέτηση των ιόντων μαγγανίου διαφορετικού σθένους, εμφανίζοντας την υπερπλεγματική περιοδικότητα (superlattice periodicity) ως ακέραιο πολλαπλάσιο του κρυσταλλικού πλέγματος. Στα υπόλοιπα ποσοστά νόθευσης, αρχικά υπέθεταν ότι η δομή θα μπορούσε να αποτελεί σειρές (arrays) των Mn^{3+}/Mn^{4+} ιόντων (σχήμα 21), με μία περιοδική αταξία (stacking faults) από επιπρόσθετες σειρές Mn^{3+}/Mn^{4+} , σπάζοντας τη συμμετρία της δομής (broken symmetry/incommensurability effects) [37].



Σχήμα 21. Η εικόνα του LCMO $x=0.67$ από υψηλής ανάλυσης τεχνική ηλεκτρονικής περίθλασης σε θερμοκρασία 95K. Η περιοδικότητα των λωρίδων φορτίου (charge stripes) είναι 3 φορές την πλεγματική σταθερά σε σύγκριση με αυτή του $x=0.5$ [37].

Το 2005, ο Loudon μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μελέτησε δείγματα μαγγανιτών υψηλής νόθευσης. Η προβλεπόμενη απόσταση μεταξύ των stacking faults για το δείγμα $\text{La}_{0.48}\text{Ca}_{0.52}\text{MnO}_3$ είναι 9.6nm αν οι υπομονάδες αποδίδονται στα ποσοστά $\frac{1}{2}$ και $\frac{2}{3}$, ή 6.8nm με τα επίπεδα των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} να κατανέμονται εναλλάξ. Μέσω περίθλασης ηλεκτρονίων με συγκλίνουσα δέσμη (CBED) της τάξης των 3.6nm παρατηρήθηκε άνυσμα διαμόρφωσης $q/\alpha^*=0.473\pm 0.005$, το οποίο είναι σε συμφωνία με την τιμή του ανύσματος $q/\alpha^*=0.468\pm 0.003$ που προσδιορίστηκε από ένα συγκεκριμένο κόκκο του ίδιου υλικού [38] (σχήμα 22).

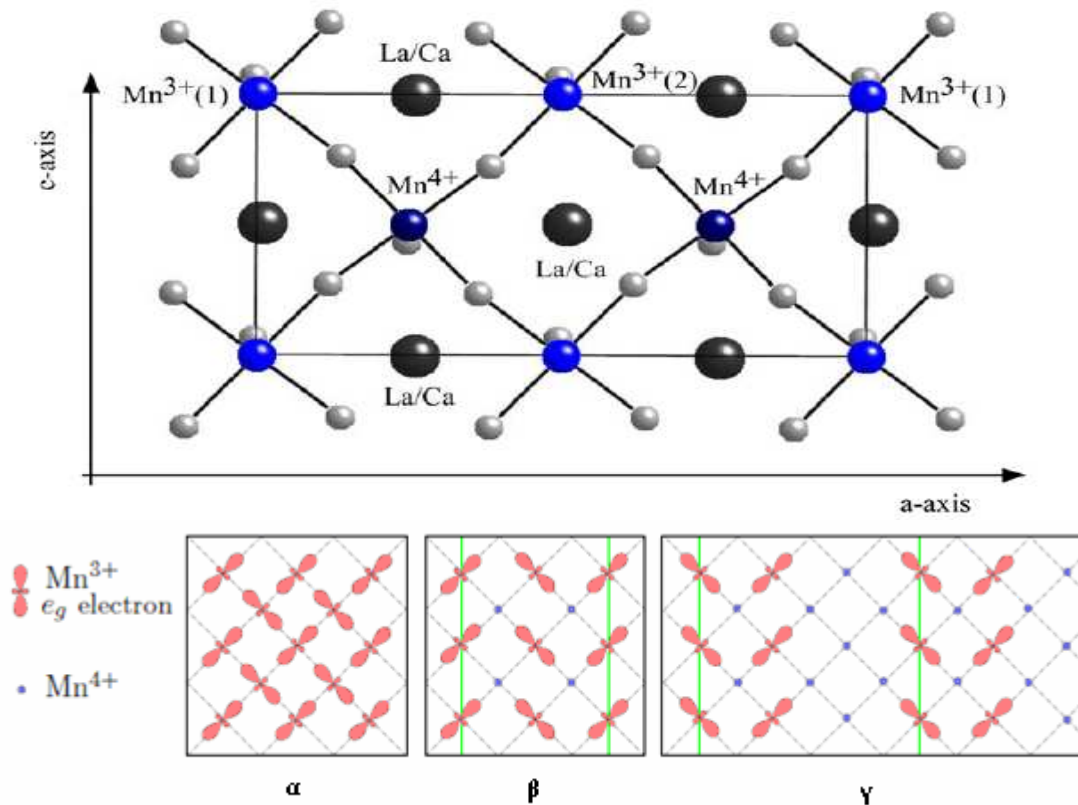


Σχήμα 22. Τα διανύσματα διαμόρφωσης για διάφορους υπερνοθευμένους μαγνανίτες [39].

Αξιοσημείωτο είναι ότι στην εργασία αυτή δεν παρατηρήθηκε άνυσμα διαμόρφωσης $q/a^*=0.5$, το οποίο αποδίδονταν στην τροχιακή τάξη των ιόντων μαγνανίου. Επιπλέον, οι κορυφές περιθλασης αυτής της τεχνικής εμφανίζονται πιο οξείες σε σύγκριση με αυτές της προσομοίωσης που συμπεριλαμβάνουν και τη παρουσία των stacking faults. Αν αυτό το αποτέλεσμα είναι σωστό, τότε η διάκριση μεταξύ των ιόντων μαγνανίου δεν υφίσταται και η κατάσταση του υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν μπορεί να εμφανίζει τάξη ηλεκτρικού φορτίου. Αντιθέτως, αποδεικνύει την ύπαρξη ενός μικρής έντασης κύματος πυκνότητας ηλεκτρικού φορτίου (charge density wave, CDW) κατά μήκος του κρυστάλλου.

Στην παρούσα περιοχή νόθευσης υπάρχει ακόμη μία μετάβαση φάσης καθώς ψύχεται το υλικό. Στη φάση αυτή που λαμβάνει χώρα γύρω στα 100-150K εμφανίζεται αντιπαράλληλη διάταξη των σπιν σχηματίζοντας αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Η θερμοκρασία ανάπτυξης AFM τάξης στο υλικό (θερμοκρασία Neel) καθορίζεται από το ποσοστό νόθευσης. Μελέτες σκέδασης νετρονίων προτείνουν ότι η φάση αυτή είναι τύπου CE-AFM με την διεύθυνση των σπιν να οδηγεί σε δομή zig-zag [40] (σχήμα 23).

Οι δύο πιο κοινές τεχνικές προσδιορισμού της τάξης ηλ. φορτίου είναι με υπερπλεγματικές ανακλάσεις (superlattice reflections) από την τεχνική της περίθλασης ηλεκτρονίων και από μετρήσεις ειδικής αντίστασης. Αν ο μηχανισμός αγωγιμότητας στην μονωτική παραμαγνητική κατάσταση και την κατάσταση φορτιακής τάξεως είναι λόγω των θερμικά διεγερμένων φορέων, τότε η ενέργεια ενεργοποίησης θα πρέπει να είναι διαφορετική στις δύο αυτές φάσεις. Μία μετάβαση λοιπόν, από την παραμαγνητική στην τάξη ηλ. φορτίου, θα πρέπει να εμφανίζει και μία απότομη αλλαγή της ειδικής αντίστασης σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η τάξη ηλ. φορτίου έχει επιπλέον παρατηρηθεί διαμέσου τεχνικών ατομικής μικροσκοπίας (STM) [41].



Σχήμα 23. Η θεωρητικά προτεινόμενη φορτιακή και τροχιακή τάξη στους υπερνοθευμένους μαγγανίτες, στο πάνω σχήμα απεικονίζεται η διάταξη «λωρίδας» για το $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ενώ στο κάτω εμφανίζονται για όλα τα ποσοστά νόθευσης (α) $x=0$, (β) $x=1/2$ και (γ) $x=2/3$ [42].

Η τάξη ηλεκτρικού φορτίου μπορεί να υποστεί διατάραξη (melting) με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου. Για την περίπτωση του υλικού $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ απαιτείται μαγνητικό πεδίο 25 Tesla για να διαταραχθεί και να καταστραφεί πλήρως η τάξη του φορτίου στο υλικό. Το «λιώσιμο» της τάξης φορτίου επάγει στο σύστημα «μεταλλικότητα». Ενώ αξιοσημείωτο είναι ότι το «λιώσιμο» οδηγεί σε ενίσχυση της μαγνητοαντίστασης (Magnetoresistance). Ειδικότερα, έχει παρατηρηθεί μία αλλαγή της αντίστασης κατά 10 τάξεις μεγέθους σε μονοκρυστάλλους $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ στους 40K παρουσία μαγνητικού πεδίου 35 Tesla.

2.8.5 0.9<x<1 Μονωτική Αντισηδηρομαγνητική φάση.

Τελική ένωση στο διάγραμμα φάσης είναι η CaMnO_3 , όπως και η μητρική ένωση LaMnO_3 , βρίσκεται στην μονωτική/ αντισηδηρομαγνητική κατάσταση. Οι Woolan και Koehler πρότειναν την ανάπτυξη της G- δομής. Στη δομή G, κάθε σπιν είναι αντιπαράλληλο με το γειτονικό του. Σε αυτή την περιοχή εμφανίζεται και πάλι αβεβαιότητα στην ανάπτυξη φασικού διαχωρισμού ή κεκλιμένης διεύθεσης των σπιν. Με επιπλέον χαρακτηριστικό ότι για ποσοστό $x=1$ όλα τα ιόντα μαγγανίου είναι τετρασθενή κατά συνέπεια δεν υπάρχει πλέον επίδραση J-T στο σύστημα.

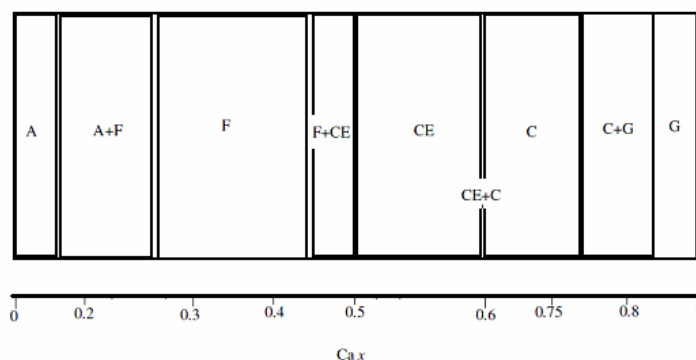
2.8.6 Υψηλής θερμοκρασίας- Μονωτική Παραμαγνητική φάση.

Για όλα τα ποσοστά νόθευσης του διαγράμματος φάσης του $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, στις υψηλές θερμοκρασίες, εμφανίζεται η παραμαγνητική/ μονωτική φάση (PMI). Στη κατάσταση αυτή, η εντροπία του συστήματος είναι υψηλή λόγω τυχαίας διευθέτησης των σπιν μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την μαγνητική ενέργεια αλληλεπίδρασης. Στη PMI φάση τα επιπλέον e_g στην θέση του Mn^{3+} διατάσσονται τυχαία σε όλο το κρυσταλλικό πλέγμα. Τα τρισθενή ιόντα μαγγανίου μειώνουν την ενέργεια τους μέσω παραμορφώσεων J-T. Το αποτέλεσμα είναι να αναπτύσσεται σύζευξη μεταξύ των J-T παραμορφώσεων και των e_g ηλεκτρονίων (πολαρόνια). Η παραμαγνητική κατάσταση του υλικού $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ χαρακτηρίζεται ως έντονα πολaronική και μονωτική.

Σε αντίθεση με το αντίστοιχο υλικό $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ το οποίο είναι πολaronικό και μεταλλικό στη παραμαγνητική του φάση (γεγονός που αποδίδεται στη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του Sr^{2+} έναντι του Ca^{2+} , με αποτέλεσμα να είναι ισχυρότερες οι ηλεκτρονίου-πλέγματος αλληλεπιδράσεις και να αυξάνεται το εύρος της ζώνης αγωγιμότητας), η παραμαγνητική φάση του $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ εμφανίζεται πάνω από τους 200-265K (αν και η θερμοκρασία μετάβασης καθορίζεται από το ποσοστό νόθευσης). Η υψηλότερη θερμοκρασία μετάβασης παρατηρείται στους 285K και για ποσοστό νόθευσης $x=0.375$.

2.9 Συνόπαρξη φάσεων στο φασικό διάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Αν και οι τρεις βασικές φάσεις (παραμαγνητική μονωτική, σιδηρομαγνητική μεταλλική και μονωτική αντισιδηρομαγνητική με τάξη φορτίου και σπιν) στο σύστημα $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, αρχικά φαίνονται να είναι διακριτές μεταξύ τους, είναι πιθανό να συνυπάρχουν σε μικροσκοπικό ή ακόμη και σε νανοσκοπικό επίπεδο σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Η ελεύθερη ενέργεια κάθε φάσης που συνυπάρχει σε κάποια θερμοκρασία είναι σχεδόν ίδια με όλες τις υπόλοιπες με αποτέλεσμα το σύστημα να είναι ενδογενώς ανομοιογενές με ανταγωνιστικές τάσεις μεταξύ των φάσεων (σχήμα 24). Τη τελευταία δεκαετία έχει γίνει εκτενής έρευνα τόσο θεωρητική όσο και πειραματική, μελετώντας την θερμοδυναμική ισορροπία τέτοιων ανταγωνιστικών φάσεων που εμφανίζονται σε όλο το εύρος νόθευσης του παρόντος υλικού $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.



Σχήμα 24. Συνόπαρξη μαγνητικών φάσεων στα 4.2K για την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Το παραπάνω σχήμα αποτελεί τμήμα του διαγράμματος φάσης που πρότεινε ο Goodenough [6, 9, 11].

2.10 Συνύπαρξη πολλών φάσεων (θεωρητικές προβλέψεις και πειραματικά αποτελέσματα).

Η συνύπαρξη πολλών φάσεων στους μαγγανίτες μελετήθηκε για πρώτη φορά από θεωρητικά μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά έκαναν χρήση διαφορετικών χαμιλτονιανών και υπολογιστικών τεχνικών. Οι πρώτες απόπειρες, βασιζόνταν σε διαφορετικούς μηχανισμούς για να εξηγήσουν το διαχωρισμό φάσεων, γνωστός ως ηλεκτρονικός διαχωρισμός φάσεων σε νανοκλίμακα αλλά και της επαγόμενης αταξίας λόγω ανομοιογενειών (disorder-induced inhomogeneity) στην μικροκλίμακα [43]. Δυστυχώς, οι πρώτες απόπειρες έρχονταν σε αντίθεση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Επιπρόσθετα, η παραδοχή για τυχόν διαχωρισμό του φορτίου σε νανοκλίμακα εμφανίζει υψηλή απωστική ενέργεια Coulomb, η οποία οδηγεί σε αστάθεια του συστήματος. Μόλις πρόσφατα, οι Marthur και Littlewood βασιζόμενοι στη θεωρία του Landau προσπάθησαν να εξηγήσουν το φαινόμενο της συνύπαρξης φάσεων με τη χρήση τριών συχετιζόμενων παραμέτρων. Η πρώτη παράμετρος ήταν η επίδραση των εγγενών τάσεων στο υλικό (intrinsic strains), η δεύτερη το άνυσμα της διαμόρφωσης του φορτίου (charge-modulation vector) και τελευταία παράμετρος η επίδραση του μαγνητικού πεδίου. Το μοντέλο αυτό του Littlewood δίνει έμφαση στην επίδραση των τάσεων και υποθέτει σχεδόν αμελητέα την συνεισφορά του μαγνητικού πεδίου στη συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Επιπλέον, το μοντέλο αυτό δίνει τη δυνατότητα πρόβλεψης του φασικού διαχωρισμού του συστήματος στη μικροκλίμακα [44]. Το 2004 ο Ahn παρουσίασε ένα μοντέλο στο οποίο κάθε παράμετρος συσχετιζόταν με την επίδραση των εγγενών τάσεων στο υλικό. Το μοντέλο του Ahn, εξελίσσοντας το ήδη υπάρχον μοντέλο του Littlewood, προβλέπει την συνύπαρξη των φάσεων στη μικροκλίμακα και καθιστά ως σημαντική παράμετρο για την εμφάνιση της συνύπαρξης, την επίδραση των τάσεων στις υψηλές θερμοκρασίες [45]. Παρόλα αυτά, η αμελητέα επίδραση των μαγνητικών και ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων στο μοντέλο, καθιστά τα αποτελέσματα του ασαφή. Το τελευταίο μοντέλο προτάθηκε από τον Millward, ο οποίος χρησιμοποίησε τη θεωρία Landau και εισήγαγε ως σημαντικότερη παράμετρο την διαμόρφωση του φορτίου τόσο στην υπονοθευμένη όσο και στην υπερνοθευμένη περιοχή της ένωσης [39].

Πέρα όμως από τη θεωρητική ερμηνεία του διαγράμματος φάσης, πραγματοποιήθηκαν την τελευταία δεκαετία μία σειρά πειραματικών μετρήσεων. Τα πειραματικά αποτελέσματα σε συμφωνία με τις θεωρητικές προσεγγίσεις απέδειξαν την ύπαρξη πολυφασικών περιοχών σε ολόκληρο το εύρος του φασικού διαγράμματος.

Στη **παρούσα διατριβή** θα επικεντρωθούμε στη μελέτη που έχει γίνει στην υπερνοθευμένη περιοχή της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Το φασικό «σύνορο» μεταξύ της αντισιδηρομαγνητικής και σιδηρομαγνητικής κατάστασης του υλικού αυτού είναι το ποσοστό νόθευσης $x=0.5$. Το κύριο ενδιαφέρον, αφορά την πρώτης τάξης μετάβαση που λαμβάνει χώρα σε χαμηλή θερμοκρασία από την σιδηρομαγνητική/ μονωτική προς την αντισιδηρομαγνητική/ μονωτική με τάξη φορτίου. Από τις πρώτες μετρήσεις στο υλικό αυτό, ο Levy μελέτησε πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης αυτής μεταβάλλοντας το μέσο μέγεθος κόκκου. Σε μηδενικό πεδίο, η ηλεκτρική συμπεριφορά του εξαρτώνταν από το μέγεθος του κόκκου. Πιο συγκεκριμένα, για μέγεθος κόκκου πάνω από τα 450nm, παρατήρησε μία απότομη αύξηση στην ειδική αντίσταση γύρω στα 140K, καθώς το υλικό μετέβαινε προς την μονωτική / φορτιακής τάξεως κατάσταση του. Αντίθετα, τα δείγματα με μικρότερο μέγεθος κόκκων στις χαμηλές θερμοκρασίες υπέδειξαν μεταλλική συμπεριφορά, το οποίο υποδηλώνει ότι

προϋπάρχει στην ένωση μεταλλική κατάσταση για όλα τα μεγέθη των κόκκων που μελετήθηκαν. Επιπρόσθετα, η μετάβαση από την μεταλλική στην μονωτική κατάσταση δείχνει μία εξάρτηση από το μέγεθος κόκκου του υλικού και πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι καθώς αυξάνεται το μέγεθος του κόκκου η θερμοκρασία μετάβασης μειώνεται. Μαγνητικές μετρήσεις στην ίδια σειρά υλικών απέδειξαν την συνύπαρξη φάσεων. Η μαγνητική ροπή έδειξε απότομη μείωση κάτω από τους 140K, το οποίο συνεπάγεται με την μετάβαση στη κατάσταση τάξης φορτίου του υλικού [46].

Πολλές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για να ερευνηθούν το φαινόμενο της συνύπαρξης φάσεων. Η μέτρηση της ειδικής θερμότητας έγινε από τον Roy et al. σε υλικά με ποσοστό νόθευσης από $x=0.33$ έως 0.50. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε πολυκρυσταλλικά υλικά στους 5.5K. Το υλικό με ποσοστό $x=0.33$ εμφάνισε μία τυπική σιδηρομαγνητική συμπεριφορά, με μία μέγιστη κορυφή του $C_p(H_0=0)$ σε μηδενικό πεδίο ενώ η ειδική θερμότητα μειώνονταν μονοτονικά κοντά στο 10% καθώς το μαγνητικό πεδίο πλησίαζε τα 9.4 T. Το δείγμα με ποσοστό $x=0.50$ εμφάνισε μαγνητική υστέρηση και ασυνήθη χαρακτηριστικά.

Η υστέρηση του υλικού $x=0.50$ σε συνάρτηση με τα ασαφή χαρακτηριστικά που υπέδειξε κατά την μελέτη της ειδικής θερμότητας είναι απόδειξη της συνύπαρξης φάσεων. Πιο συγκεκριμένα, η ειδική θερμότητα αυξήθηκε κατά 19% όταν το δείγμα εκτέθηκε στα 9T για 10 λεπτά, αποδεικνύοντας ότι τα ποσοστά μεταξύ των δύο φάσεων FM και AFM είναι υψηλά στο ίδιο δείγμα. Με την FM φάση να διατηρείται σε υψηλότερο ποσοστό έναντι της AFM [47].

Σημαντική ήταν η συνεισφορά του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) στη διερεύνηση του διαγράμματος φάσης. Οι μετρήσεις NMR υπέδειξαν τη παρουσία μεταλλικών περιοχών στην υπερνοθευμένη περιοχή μέσω των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La και ^{55}Mn . Στην συνεισφορά του NMR στα υλικά αυτά, θα αναφερθούμε εκτενέστερα παρακάτω [48].

Έως το 2002, θεωρούνταν ως δεδομένο ότι η τάξη φορτίου και ο σιδηρομαγνητισμός θα μπορούσε να συνυπάρξει στο ίδιο υλικό μόνο υπό την προϋπόθεση ότι θα διαχωρίζονταν σε περιοχές με τάξη φορτίου και σε σιδηρομαγνητικά συσσωματώματα (CO regions and FM clusters). Μέχρι που μία μελέτη TEM και holography του υλικού με ποσοστό $x=0.50$ αποκάλυψε την ύπαρξη περιοχών μικροκλίμακας, στις οποίες ο σιδηρομαγνητισμός συνυπάρχει με τη φορτιακή τάξη δίχως να χωρίζεται το υλικό σε μικρό-περιοχές. Η μαγνητική ροπή σε αυτό το δείγμα ήταν $3.5 \pm 0.2 \mu_B$ ανά ιόν μαγγανίου, το οποίο βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τη πλήρως πολωμένη τιμή του σπιν σε σιδηρομαγνήτη ($3.5 \mu_B/\text{Mn}$). Από το σύνολο των θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων για την υπερνοθευμένη περιοχή καταλήγουμε στο συμπέρασμα της συνύπαρξης διαφορετικών φάσεων στο ίδιο υλικό και για σχεδόν ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος του διαγράμματος [49].

Φυσικά υπάρχουν πολλές παράμετροι που μπορούν να επιδράσουν στο φαινόμενο της συνύπαρξης, κυρίως εξωγενείς (μαγνητικό, ηλεκτρικό πεδίο, θερμοκρασία, στοιχειομετρία οξυγόνου, υδροστατική πίεση, προσμείξεις κ.λ.π). Αν οι σιδηρομαγνητικές περιοχές έχουν μεγάλο εύρος στο υλικό, έτσι ώστε να έχουν μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, τότε είναι δυνατόν μέσω των προαναφερθέντων παραγόντων (π.χ μαγνητικό πεδίο) να συνδεθούν μεταξύ τους και τα περιοδεύοντα ηλεκτρόνια να μπορούν να μετακινηθούν διαμέσου αυτών. Στο γεγονός αυτό, αποδίδεται και η πτώση της ειδικής αντίστασης και η εμφάνιση «μεταλλικής» συμπεριφοράς στο δείγμα.

Υπολογιστικές προσομοιώσεις έχουν προβλέψει ότι μπορεί να επιτευχθεί 3-D σύνδεση μεταξύ των FM περιοχών μόνο εάν το ποσοστό του FM στο υλικό είναι

πάνω από 14% [50]. Αυτή η πρόβλεψη βρίσκεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις των Kim et al. στο υλικό $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ όπου η μεταλλική συμπεριφορά παρατηρήθηκε όταν το ποσοστό του FM ήταν πάνω από 17% στο δείγμα [51].

Η πειραματική μελέτη της υπερνοθευμένης περιοχής των μαγγανιτών περιορίζεται στο ποσοστό νόθευσης $x=0.50$. Η φυσική που διέπει το υλικό αυτό πάνω από αυτό το ποσοστό είναι διαφορετική από την υπονοθευμένη περιοχή. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι παραμορφώσεις J-T όλο και περισσότερο μειώνονται αυξανόμενης της νόθευσης και η εμφάνιση της τροχιακής και τάξης φορτίου στο σύστημα οδηγεί σε ασαφείς μαγνητικές δομές, μέχρι και σήμερα.

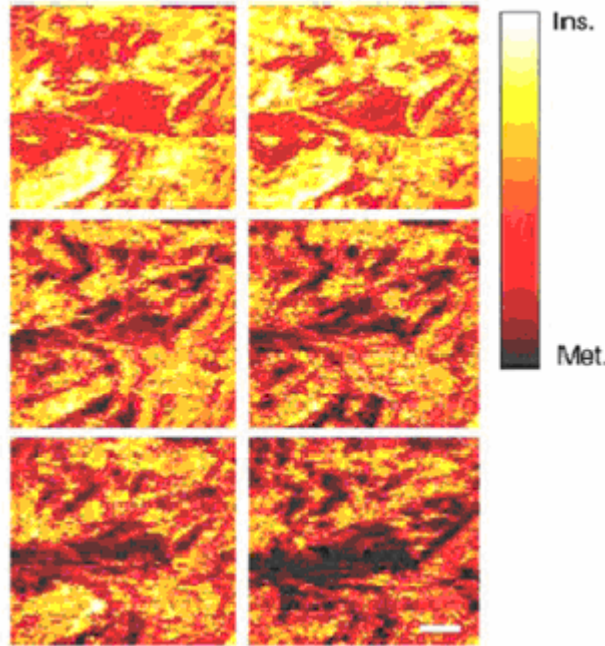
2.11 Ενδογενείς ανομοιογένειες στους μαγγανίτες.

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγράψουμε μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων και θεωρητικών προβλέψεων την τάση που εμφανίζουν συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης όπως περοβσκίτες μαγγανίου και υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας προς τον σχηματισμό ενδογενών ανομοιογενειών.

Και στα δύο αυτά συστήματα υλικών (μαγγανίτες, υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας) έχει παρατηρηθεί πειραματικώς πως σε όλο το εύρος του διαγράμματος εμφανίζονται φασικές ανομοιογένειες. Οι ανομοιογένειες αυτές συνήθως αποκαλούνται με διαφορετικό τρόπο, με σκοπό να περιγράψουν κάθε φορά με τον πιο κατάλληλο τρόπο το πειραματικό αποτέλεσμα. Στη βιβλιογραφία περιγράφονται ως «σταγόνες» (droplets), «περιοχές» (domains), «συσσωματώματα» (clusters) ή πολάρνια (polarons), αλλά και με άλλους τρόπους, που όμως πάντα περιγράφουν το ίδιο γεγονός, ότι τα συστήματα αυτά είναι ανομοιογενή στη μικρο- και νανο-κλίμακα.

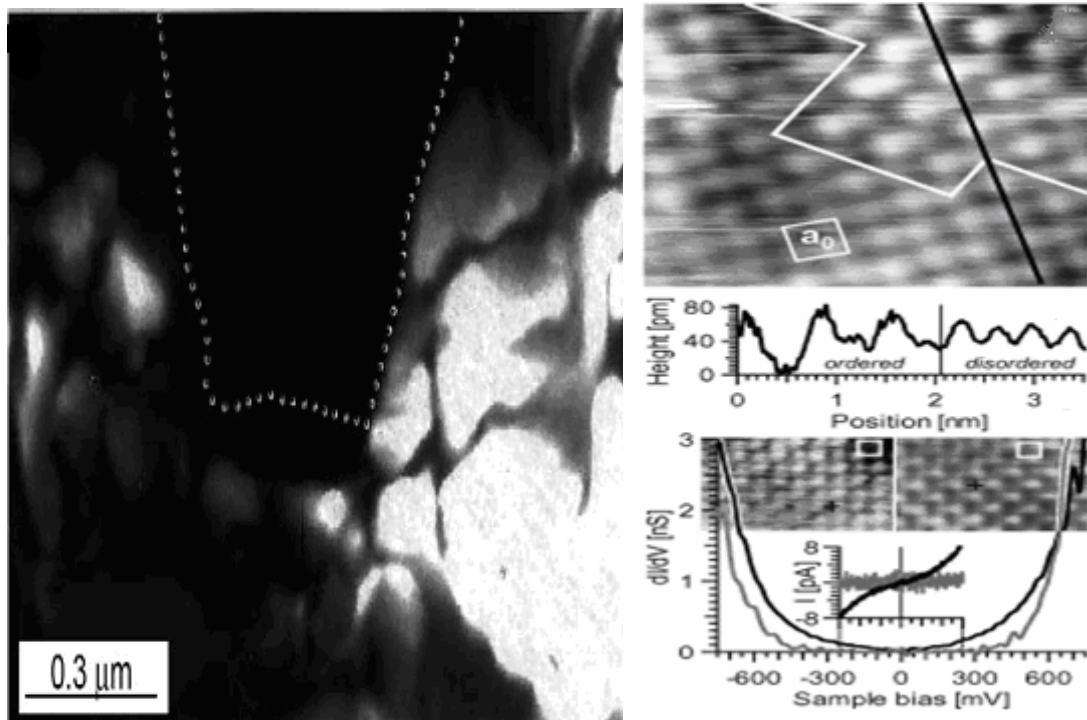
Η ύπαρξη ανομοιογενειών σε μικροκλίμακα παρατηρήθηκε σε μονοκρυστάλλους και λεπτά υμένα του συστήματος $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με $x\sim 0.3$ μέσω της τεχνικής STM (Scanning Tunneling Microscopy). Κάτω από το T_c , παρατηρήθηκε η ύπαρξη φασικού διαχωρισμού από ανομοιογενείς μεταλλικές και μονωτικές δομές (σχήμα 25). Το μέγεθος των συσσωματωμάτων (clusters) υπολογίστηκαν περίπου με 1 μm καθώς επίσης το μέγεθος και η δομή τους εξαρτιόταν σημαντικά από την θερμοκρασία και το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν ιδιαίτερα σημαντικά διότι αποτελούν την πρώτη μελέτη που δίνει πραγματικές εικόνες (real-space images) σε μικροσκοπικό επίπεδο επαληθεύοντας την θεωρία του φασικού διαχωρισμού [52].

Η τεχνική STM παρέχει την δυνατότητα της απεικόνισης και υπολογισμού των ιδιοτήτων μόνο της επιφάνειας του υλικού και όχι του συνόλου του. Αυτό το μειονέκτημα της τεχνικής έθεσε υπό αμφισβήτηση τα γενικά αποτελέσματα αυτής της έρευνας.



Σχήμα 25. Εικόνες μέσω της τεχνικής STM για το υλικό LCMO 0.3 σε μορφή λεπτών υμενίων. Οι εικόνες λήφθηκαν σε θερμοκρασία λίγο κάτω από το T_c και σε μαγνητικά πεδία της τάξης 0, 0.3, 1, 3, 5 και 9 T (από τα αριστερά στα δεξιά) [52].

Τα πειραματικά αποτελέσματα της παραπάνω εργασίας έρχονται σε πλήρη ρήξη με την εικόνα των ομοιογενώς κατανεμημένων μικρών πολaronίων, η οποία και αποτελεί την σημαντικότερη ανταγωνιστική θεωρία της υπόθεσης του φασικού διαχωρισμού. Μία από τις επισημάνσεις της εργασίας ήταν ότι η δραστική αλλαγή της ειδικής αντίστασης κοντά στο T_c , είναι αποτέλεσμα της μεταβολής της πυκνότητας καταστάσεων στο επίπεδο Fermi και όχι αποτέλεσμα της κινητικότητας των φορέων λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας. Η υπόθεση αυτή είναι σε συμφωνία με θεωρητικά αποτελέσματα που προβλέπουν την ύπαρξη ψευδοχασμάτων στο επίπεδο Fermi σε τέτοια υλικά. Η υπόθεση ύπαρξης ψευδοχάσματος αντιβαίνει την εικόνα εντοπισμού των φορέων φορτίου του Anderson για μονωτές πάνω από τη θερμοκρασία T_c . Σύμφωνα με τη θεωρία του Anderson, δεν θα πρέπει να μεταβάλλεται η πυκνότητα των καταστάσεων καθώς αναπτύσσεται η μονωτική φάση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Πρόσφατα, μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) από τον Bibes σε μία σειρά δειγμάτων σε μορφή λεπτών υμενίων $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ υπέδειξαν την ύπαρξη εναλλασσόμενων σιδηρομαγνητικών φάσεων διαφορετικού ηλεκτρικού χαρακτήρα. Στην εργασία αυτή αναφέρεται η επίδραση του υποστρώματος SrTiO_3 στις ιδιότητες του υλικού LCMO, ιδιαίτερα στην διεπιφάνειά τους, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι και τα αποτελέσματα του Fath που παρουσιάστηκαν παραπάνω ίσως προέρχονται από την αλληλεπίδραση του υλικού με το υπόστρωμα [53]. Ακόμη πιο πρόσφατα, ο Renner παρουσίασε σημαντικά αποτελέσματα μέσω της τεχνικής STM για το υπερνοθευμένο υλικό $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, για ποσοστό νόθευσης $x \sim 0.76$ (σχήμα 26). Η εργασία αυτή είναι η πρώτη που δίνει τις πρώτες εικόνες συνύπαρξης μεικτών φάσεων σε ατομικό επίπεδο, από περιοχές με φορτιακή τάξη και αντισιδηρομαγνητισμό [54].



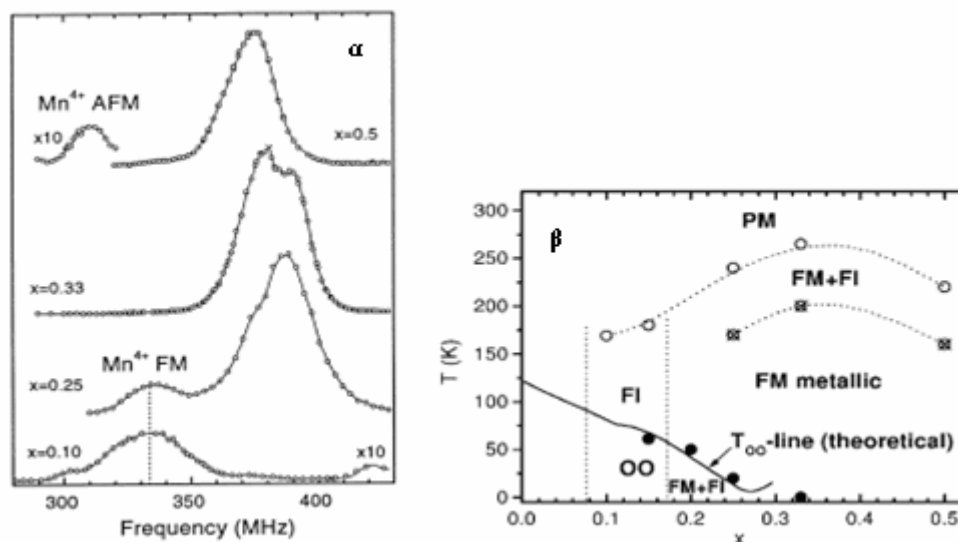
Σχήμα 26. Συνύπαρξη διαφορετικών φάσεων στο υλικό $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$ με $x \sim 0.76$. Οι εικόνες λήφθηκαν μέσω της τεχνικής STM [54].

Τα αποτελέσματα αυτά επαληθεύουν θεωρητικές προβλέψεις για θερμοδυναμικά ευσταθείς καταστάσεις δύο τελείως διαφορετικού χαρακτήρα (δομικού, μαγνητικού και ηλεκτρικού) φάσεων στο νανοεπίπεδο. Σημαντικό επίσης είναι ότι αυτά τα αποτελέσματα λήφθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου αποδεικνύοντας ότι τα συσσωματώματα των διαφορετικών φάσεων αρχίζουν να σχηματίζονται ακόμη και πάνω από τη θερμοκρασία τάξεως (T^* , θερμοκρασία Griffiths [55]). Επιπρόσθετα, η τοπική πυκνότητα καταστάσεως του υλικού υποδεικνύει την μικτή ηλεκτρική φύση, με τη μία φάση μονωτική και την άλλη μεταλλική. Οι πλεγματικές αποστάσεις που μετρήθηκαν μέσω STM βρέθηκαν σχεδόν ίσες με αυτές που υπολογίστηκαν μέσω κρυσταλλογραφίας, αποδεικνύοντας ότι οι επιφανειακές ιδιότητες είναι όμοιες με το σύνολο του υλικού.

Σημαντική πρόοδο στη μελέτη των τοπικών ανομοιογενειών σε συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης παρέχει η τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Το πλεονέκτημα του NMR εστιάζεται στην ευαισθησία της τεχνικής σε τοπικό επίπεδο, διερευνώντας τον τρόπο αλληλεπίδρασης και χωρικής κατανομής των ηλεκτρονικών διακυμάνσεων γύρω από τον προς μέτρηση πυρήνα. Τελευταίες μελέτες NMR στο υλικό LCMO $x=0.33$ σε υψηλές θερμοκρασίες ($250K < T < 900K$) απέδειξαν ότι η υαλώδης κατάσταση-«πάγωμα» στην παραμαγνητική περιοχή αποτελεί μία νέα σταθερή θερμοδυναμική φάση με μικρής εμβέλειας τάξη όπου σε χαμηλότερες θερμοκρασίας ($T \leq T_C$) συνυπάρχει με την σιδηρομαγνητική κατάσταση ενώ σε υψηλές ($> 300K$) οδηγείται από «υαλώδη» πολaronία σε δυναμικής φύσης πολaronία [56].

Η μελέτη των περοβοκίτων μαγγανίου με NMR σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \sim 3K$) αποδεικνύουν την εμφάνιση φασικού διαχωρισμού στα υλικά αυτά. Τυπικά φάσματα NMR παρουσιάζονται στο σχήμα 27α. Η ανάλυση του φάσματος ^{55}Mn είναι ο πιο άμεσος τρόπος μελέτης της συνύπαρξης φάσεων. Για ποσοστό νόθευσης $x \sim 0.50$ εμφανίζεται στο φάσμα NMR μία διπλή κορυφή, η μία αφορά τον

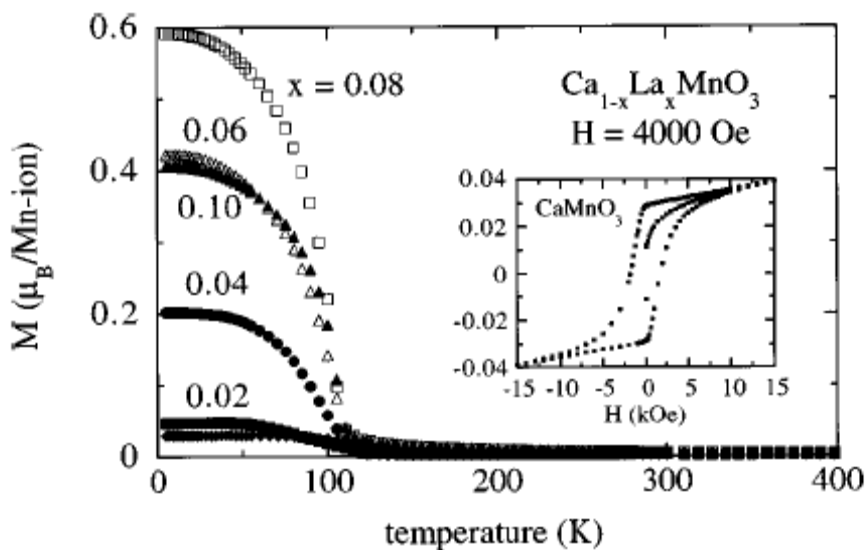
αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα και η άλλη σε υψηλότερες συχνότητες τον σιδηρομαγνητικό. Για ποσοστό νόθευσης $x \sim 0.25$, οι δύο αυτές κορυφές επανεμφανίζονται αποδεικνύοντας τη μικτή φύση του υλικού. Η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στις χαμηλές συχνότητες σχετίζεται με τους εντοπισμένους φορείς φορτίου στις θέσεις των τετρασθενών μαγγανίων. Τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης εμφανίζονται συγκεντρωτικά στο διπλανό διάγραμμα φάσης (σχήμα 27β).



Σχήμα 27. (α) Φάσματα ^{55}Mn NMR για LCMO $0.10 < x < 0.50$ και (β) το αντίστοιχο Διάγραμμα φάσης με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας [57].

Η παραπάνω μελέτη NMR στην περιοχή νόθευσης LCMO $0.10 < x < 0.33$ απέδειξε για πρώτη φορά την δυνατότητα συνύπαρξης της σιδηρομαγνητικής με την μονωτική κατάσταση (FMI). Αρκεί να θυμηθούμε ότι το μοντέλο, της διπλής ανταλλαγής, για την ερμηνεία της αγωγιμότητας στους μαγγανίτες θεωρούσε δεδομένη την σιδηρομαγνητική τάξη των γειτονικών ιόντων μαγγανίου.

Οι ανομοιογενείς φάσεις που εμφανίζονται στους μαγγανίτες επεκτείνονται σε όλο το εύρος νόθευσης τους. Μελέτες στην περιοχή των υπερνοθευμένων μαγγανιτών έχουν αποκαλύψει τον ανταγωνισμό που λαμβάνει χώρα μεταξύ των διαφορετικών καταστάσεων. Οι Neumeier και Goodwin μελέτησαν τις ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες του υλικού $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ για ποσοστό νόθευσης $x=0$ έως 0.1 (σχήμα 28). Παρατήρησαν ότι καθώς αυξάνονταν το ποσοστό νόθευσης η μαγνήτιση λάμβανε απότομα μία πεπερασμένη τιμή ενώ πλησίον του ποσοστού 8% εμφανίζεται το μέγιστο της μαγνήτισης κορεσμού συνοδευόμενο από ένα μέγιστο στη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας του υλικού [58].



Σχήμα 28. Θερμοκρασιακή μελέτη της μαγνήτισης για το υλικό $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ με $0.02 < x < 0.10$ [58].

Το γενικό συμπέρασμα της παραπάνω εργασίας ήταν ότι κοντά σε ποσοστό $x=0.10$ επανεμφανίζεται σιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύθηκε μέσω μεταγενέστερων πειραματικών αποτελεσμάτων, επιβεβαιώνοντας για την ύπαρξη σιδηρομαγνητικής τάξης και στο άνω άκρο του διαγράμματος φάσης του $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Η ανάλυση του Neumeier πρότεινε ότι για τη σειρά αυτή των υλικών, ο φασικός διαχωρισμός περιλαμβάνει τη σιδηρομαγνητική και αντισιδηρομαγνητική τάξη, με ενδογενή ανταγωνισμό μεταξύ της C- και G-τύπου αντισιδηρομαγνητικής κατάστασης. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας, είναι σχεδόν παρόμοια με τα αποτελέσματα της υπονοθευμένης περιοχής τόσο του ίδιου υλικού όσο και για τα υλικά σε διστρωματική (bilayer) κατάσταση. Σε παρόμοια συμπεράσματα είχε καταλήξει και η έρευνα του Mahendiran μελετώντας το υλικό $Ca_{0.85}Sm_{0.15}MnO_3$. Τα αποτελέσματα αυτά περιγράφουν σε γενικές γραμμές τον σχηματισμό ενός «υαλώδους συσσωματώματος» (cluster glass) το οποίο είναι συμβατό με την εικόνα του φασικού διαχωρισμού [59]. Στο υλικό $Ca_{0.85}Sm_{0.15}MnO_3$ έχει πρόσφατα παρατηρηθεί από τον Algarabel, φασική εναλλαγή (phase segregation) τόσο σε νάνο-όσο και σε μικροκλίμακα [60]. Τέλος, πρόσφατες θεωρητικές μελέτες από τους Chen και Allen απέδειξαν ότι στο υλικό $CaMnO_3$ για $x=0.045$, ο πολaronικής φύσης μονωτής καθίσταται ασταθής έναντι της σιδηρομαγνητικής μεταλλικής κατάστασης. Αποδεικνύοντας για ακόμη μία φορά την ενίσχυση της σιδηρομαγνητικής φάσης στο υψηλότερο ποσοστό νόθευσης της ένωσης $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [61].

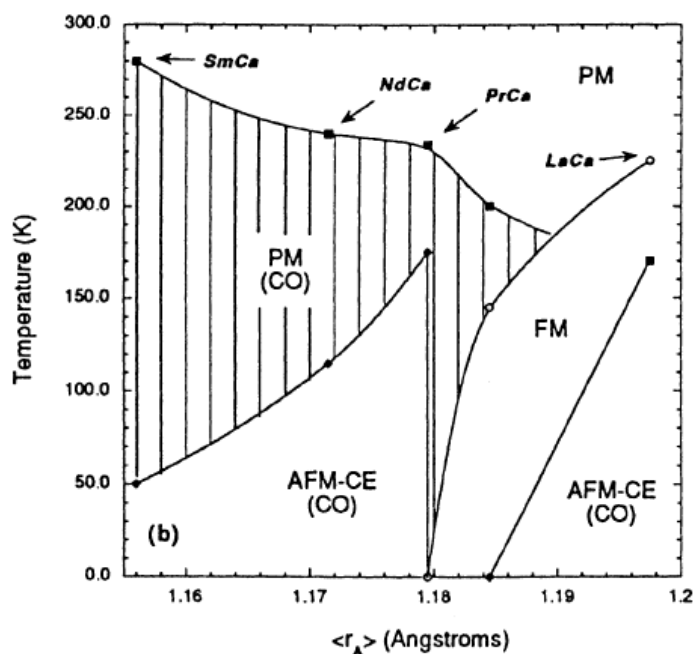
2.12 Τάξη του ηλεκτρικού φορτίου και των τροχιακών.

Η κατάσταση της τάξης του ηλεκτρικού φορτίου είναι το ακριβώς αντίθετο της σιδηρομαγνητικής μεταλλικής κατάστασης. Αντί να εμφανίζεται απεντοπισμός των φορέων φορτίου έχουμε τον εντοπισμό τους σε συγκεκριμένες ιοντικές θέσεις (Mn^{3+} , Mn^{4+}) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στη βασική κατάσταση, η τάξη φορτίου είναι έντονα αντισιδηρομαγνητική αποδιδόμενη στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών ανιόντων οξυγόνου και του διαφορετικού σθένους των ιόντων μαγγανίου. Σε αντίθεση με το μοντέλο της διπλής ανταλλαγής όπου η σιδηρομαγνητική κατάσταση είναι προϊόν της «ανταλλαγής» ηλεκτρονίων, οι

αλληλεπιδράσεις στη τάξη φορτίου σχετίζονται από την περιστασιακή ηλεκτρονική αναπήδηση, που ελέγχεται από το μοντέλο της υπερανταλλαγής. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η κινητικότητα των ηλεκτρονίων είναι περιορισμένη σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, διότι εξαρτάται από τα σθένη των δύο ιόντων μαγγανίου στα οποία λαμβάνει χώρα η αναπήδηση.

Ο όρος «τάξη του ηλεκτρικού φορτίου» εισήχθη για πρώτη φορά το 1955 από τον Goodenough για να ερμηνεύσει τις αντισιδηρομαγνητικές διατάξεις που παρατήρησε μέσω περίθλασης νετρονίων στο υλικό $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Αποδίδεται στις απωστικές αλληλεπιδράσεις Coulomb ανάμεσα στους φορείς φορτίου. Για να επιτευχθεί φορτιακή τάξη θα πρέπει λόγω ηλεκτρονικής-φωνονικής αλληλεπίδρασης (θερμική διαστολή ή συστολή, μαγνητική επίδραση, υδροστατική πίεση κ.λ.π) οι απωστικές δυνάμεις να ενισχυθούν, έτσι ώστε τα φορτία να ανακατανομηθούν όσο το δυνατόν πιο μακριά το ένα από το άλλο (μοντέλο Wigner). Η φορτιακή τάξη συνοδεύεται και με μετάβαση από την «μεταλλική» στην μονωτική κατάσταση καθώς μειώνεται η θερμοκρασία.

Η τάξη φορτίου στους μαγγανίτες καθορίζεται από το εύρος της ζώνης αγωγιμότητας (e_g -bandwidth), το οποίο με τη σειρά του σχετίζεται άμεσα από το μέγεθος του ιόντος που καταλαμβάνει την Α-θέση ($\langle r_A \rangle$) στο πλέγμα. Η συσχέτιση αυτή αποδίδεται στην κάμψη των δεσμών Mn-O-Mn από την εισαγωγή ιόντος διαφορετικής ιοντικής ακτίνας στο πλέγμα. Η γωνία του δεσμού Mn-O-Mn όπως προαναφέραμε, καθορίζει την μεταπήδηση των e_g ηλεκτρονίων στις ατομικές θέσεις και συνεπώς και την αγωγιμότητα του υλικού. Μπορούμε να περιγράψουμε την φορτιακή και τροχιακή τάξη στους υπερνοθευμένους μαγγανίτες με το σχήμα 29, που παρουσιάζει ένα γενικευμένο διάγραμμα φάσης με βάση την ιοντική ακτίνα της Α-θέσης συναρτήσει της θερμοκρασίας [62].



Σχήμα 29. Το διάγραμμα φάσης $\langle r_A \rangle$ συναρτήσει της θερμοκρασίας για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [62].

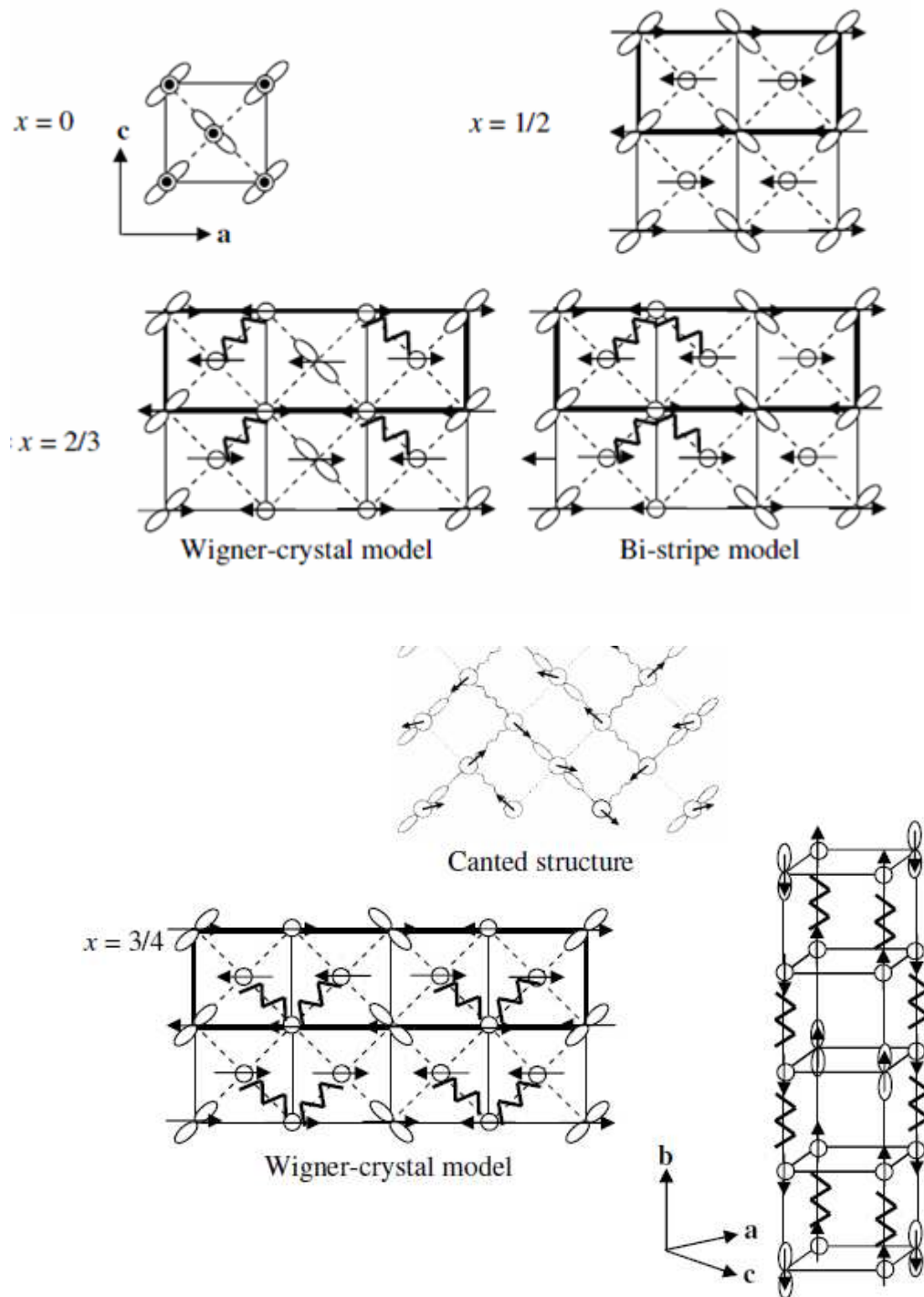
Σημαντική μελέτη πραγματοποιήσε το 1999 ο Radaelli με εκτενείς έρευνες μέσω περίθλασης ακτίνων Χ και νετρονίων στο προαναφερθέν υλικό αλλά μόνο στα ποσοστά νόθευσης $x=0, 1/2, 2/3$ και 1. Παρατήρησε λοιπόν, την Α-τύπου

αντισιδηρομαγνητική δομή για ποσοστό $x=0$ και την απέδωσε στην ύπαρξη τροχιακής τάξης. Για το υψηλό ποσοστό $x=1$, παρατήρησε την G-τύπου κεκλιμένη δομή, που τα αποτελέσματα ήταν σε πλήρη συμφωνία με αυτά των κανόνων Kanamori-Goodenough. Ιδιαίτερο όμως ενδιαφέρον παρουσίασε το ποσοστό $\frac{1}{2}$ το οποίο εμφάνισε τη CE-τύπου αντισιδηρομαγνητική δομή, ερμηνεύοντας και αυτή με τους κανόνες των Kanamori-Goodenough. Η αδυναμία των κανόνων Kanamori-Goodenough εμφανίστηκε μελετώντας το ποσοστό $x=2/3$. Ο Radelli χρησιμοποίησε το Wigner κρυσταλλικό μοντέλο για να προβλέψει τη δομή της ένωσης σε αυτό το ποσοστό. Το κρυσταλλικό μοντέλο του Wigner, απαιτεί τα ιόντα μαγγανίου διαφορετικού σθένους όχι μόνο να βρίσκονται σε διακριτές θέσεις αλλά και να απέχουν όσο το δυνατόν περισσότερο το ένα από το άλλο [63]. Ο διαχωρισμός αυτός μπορεί να επιτευχθεί μόνο στο επίπεδο ac, όχι όμως κατά τη b-διεύθυνση, κατά την εναλλάξ διευθέτηση των φορτίων όπως έχει προβλεφθεί. Η χρήση θεωρητικών μοντέλων για να αναπαρασταθεί μία αντισιδηρομαγνητική δομή με βάση τα πειραματικά δεδομένα της εργασίας του Radaelli, ορισμένες φορές εμφανίζει σημαντικές αδυναμίες.

Αυτές οι αδυναμίες απαιτούν την εισαγωγή του όρου «διαταραγμένοι δεσμοί», όπου εισάγεται μία σιδηρομαγνητική σύζευξη η οποία δεν συμφωνεί με τους κανόνες των Goodenough-Kanamori. Στη C και CE- τύπου δομή εμφανίζονται ως ζιγκ-ζαγκ δεσμοί με σιδηρομαγνητική σύζευξη. Σε μία προσπάθεια βελτίωσης της εικόνας της αντισιδηρομαγνητικής δομής, τα πειραματικά αποτελέσματα του Radaelli εισήγαγαν την κεκλιμένη δομή (CAF), με βάση την οποία επιτυγχάνεται μείωση της ενέργειας από την είσοδο των «ανταγωνιστικών» δεσμών (frustration) (σχήμα 30).

Πειραματικά αποτελέσματα από περίθλαση ακτίνων X, νετρονίων και ηλεκτρονίων αποδεικνύουν την πλεγματική παραμόρφωση που συνοδεύει η εμφάνιση της φορτιακής ή τροχιακής τάξης [63].

Για ποσοστό νόθευσης άνω του $\frac{1}{2}$, όλες οι ενώσεις της οικογένειας $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ εμφανίζουν τάξη φορτίου. Εντούτοις, η έννοια της φορτιακής τάξης αδυνατεί να ερμηνεύσει τις ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών. Η θεωρία της τάξης φορτίου και τροχιακής τάξης δεν φαίνεται να είναι ρεαλιστική. Ο φορτιακός διαχωρισμός σε διακριτές θέσεις των ιόντων μαγγανίου δεν είναι θερμοδυναμικά ευσταθής.



Σχήμα 30. Οι αντισιδηρομαγνητικές δομές όπως προτάθηκαν από τον Goodenough και βελτιώθηκαν από τον Radaelli, εισάγοντας και τους «διαταραγμένους» δεσμούς στην περίπτωση του μοντέλου Wigner και του bi-stripe [11, 63].

Για την ένωση LCMO 0.50, όπου υπάρχει ίσος αριθμός διαφορετικού σθένους ιόντων μαγγανίου, η διεργασία του ιονισμού απαιτεί ενέργεια για τον σχηματισμό του μέσου φορτίου Mn^{3.5+} περίπου τη μισή ανάμεσα στο τρισθενές και τετρασθενές ιόν μαγγανίου (~12 eV), ενώ η μέγιστη τιμή από μία παραμόρφωση J-T ισοδυναμεί με μόλις ~1 eV. Κατά συνέπεια, δεν μπορεί να ερμηνευθεί τόσο απλουστευμένα η ύπαρξη πλεγματικής παραμόρφωσης με την ανάπτυξη της φορτιακής τάξης [64].

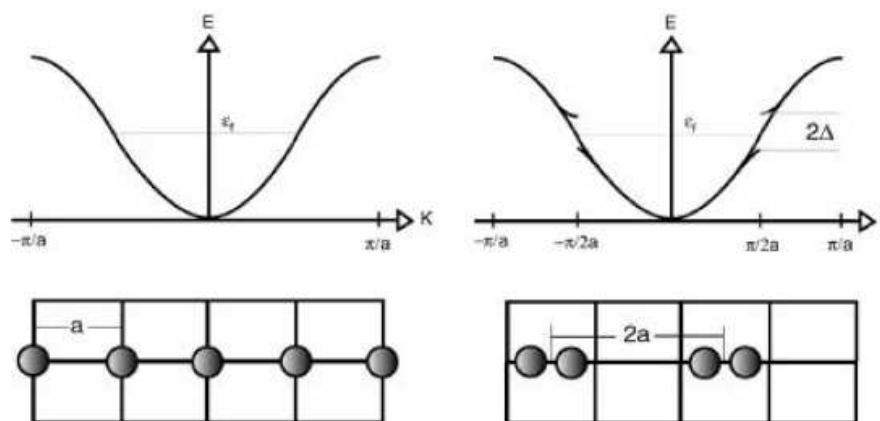
Τόσο το μοντέλο Wigner όσο και το μετέπειτα μοντέλο δι-λωρίδων (bistripe ordering) εμφανίζουν αδυναμίες ερμηνείας της χωρικής διάκρισης των Mn^{3+}/Mn^{4+} καθώς και της διεύθυνσης που θα έχει το διάνυσμα της διαμόρφωσης (modulation vector) σε σχέση με το εκατέρωθεν πλέγμα [65]. Η αδύναμη εικόνα της τάξης φορτίου στους περοβοσκίτες μαγγανίου αποκαλύφθηκε το 2001, στην αρχή μέσω θεωρητικών προσεγγίσεων (Littlewood) και εν τέλει μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων (Cox, Loudon, Marthur). Τα τελευταία πειραματικά αποτελέσματα προτείνουν την ύπαρξη ενός κύματος πυκνότητας φορτίου ή σπιν (Charge density wave, Spin density wave) τα οποία «διατρέχουν» με ομοιογενή τρόπο το κρυσταλλικό πλέγμα [66].

2.13 Κύματα πυκνότητας φορτίου και σπιν (Charge and Spin Density Waves).

Η μελέτη των μαγγανιτών από το 1950, όπου και εισήχθη το μοντέλο του Zener, έως την σημερινή εικόνα που έχουμε για αυτά (τάξη φορτίου ή κύματα πυκνότητας φορτίου ή σπιν) παραμένει υπό διερεύνηση. Ένα από τα πιο πρόσφατα αποτελέσματα (θεωρητικά και πειραματικά) αφορά την ταξινόμηση των φορτίων μαγγανίων σε σχηματισμό λωρίδων. Η εικόνα αυτή που έχουμε για τα φορτία να διατάσσονται μέσω εντοπισμού των e_g ηλεκτρονίων τους σε λωρίδες υψηλής και χαμηλής πυκνότητας οπών, βρίσκεται υπό διερεύνηση σε μικροσκοπικό και νανοσκοπικό επίπεδο. Το κατά πόσο δηλαδή ερμηνεύεται με τη συμβατική εναλλάξ διεύθυνση των φορτίων Mn^{3+}/Mn^{4+} ή την ύπαρξη ενός ομοιόμορφα εξελισσόμενου κύματος πυκνότητας φορτίου που διατρέχει το κρυσταλλικό πλέγμα.

Σε ένα μονοδιάστατο μέταλλο, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας θα καταλαμβάνουν όλες τις ενεργειακές καταστάσεις έως την επιφάνεια Fermi. Το ανάπτυγμα ενός ενεργειακού χάσματος στην επιφάνεια Fermi ($k=\pm k_F$) θα οδηγήσει σε μείωση της ενέργειας των συμπληρωμένων καταστάσεων, με αποτέλεσμα να μειωθεί η συνολική ενέργεια του συστήματος.

Το 1930, ο Rudolph Peierls απέδειξε ότι οι περιοδικές παραμορφώσεις σε κρυσταλλικό πλέγμα με άνυσμα διαμόρφωσης $Q=2k_F$ ευνοούν την ανάπτυξη τέτοιου τύπου ενεργειακού χάσματος [67, 68].



Σχήμα 31. Ένα ημι-μονοδιάστατο υλικό στο οποίο λαμβάνει χώρα η μετάβαση Peierls εμφανίζοντας ενεργειακά χάσματα στη ζώνη Brillouin [67].

Φυσικά, τα πραγματικά μέταλλα δεν είναι μονοδιάστατα. Παρόλαυτα, ορισμένα υλικά μπορούν να σχηματίσουν κύματα πυκνότητας φορτίου λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής ασυμμετρίας τους. Τέτοια υλικά τα ονομάζουμε ημι-μονοδιάστατα

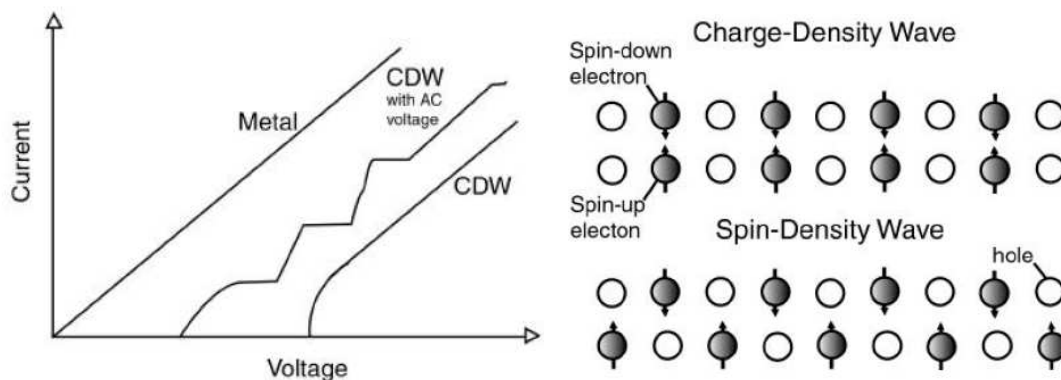
(quasi-one dimensional metals). Τα ήμι-μονοδιάστατα μέταλλα έχουν στην βασική τους κατάσταση κύματα πυκνότητας φορτίου, όταν η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή, έτσι ώστε η ανταλλαγή ανάμεσα στην ελαστική ενέργεια που διαμορφώνει το πλέγμα και η μεταβολή της ηλεκτρονικής τους ενέργειας να διατηρείται σε ισορροπία. Σε υψηλές θερμοκρασίες η μεταλλική κατάσταση είναι σταθερή λόγω των θερμικών διεγέρσεων. Η δεύτερης τάξεως φασική μετάβαση που λαμβάνει χώρα ανάμεσα σε αυτές τις δύο καταστάσεις είναι γνωστή ως μετάβαση Peierls.

Η κατάσταση πυκνότητας φορτίου χαρακτηρίζεται από μία σύνθετη παράμετρο τάξης, που δίνεται από τη σχέση,

$$\psi(r) = \rho(r) \cdot e^{i(Qcr+\phi(r))} \quad (3)$$

Η παράμετρος ψ , συνδέεται με την ένταση της ατομικής αταξίας η οποία και καθορίζει την διαμόρφωση των φορτίων. Η φάση ($Qcr+\phi(r)$), προσδιορίζει την θέση του κύματος πυκνότητας φορτίου με το εκατέρωθεν κρυσταλλικό πλέγμα. Με βάση τη παραπάνω σχέση, η φάση έχει διαχωριστεί σε δύο μέρη. Το πρώτο μέρος αφορά το συμμετρικό κομμάτι (commensurate part, ίδιας περιοδικότητας με το εκατέρωθεν πλέγμα) και το δεύτερο μέρος το ασύμμετρο κομμάτι με το πλέγμα (incommensurate part). Η φορτιακή διαμόρφωση επιτυγχάνει ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος είτε μέσω της συμμετρικής κατανομής της με το πλέγμα, ή μέσω εντοπισμού της σε λάθος διαμορφώσεις του πλέγματος (stacking faults).

Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοστεί στο υλικό, του οποίου το δυναμικό είναι υψηλότερο ενός παράγοντα εντοπισμού (pinning parameter) το κύμα πυκνότητας φορτίου μπορεί να ολισθήσει (sliding CDW) κατά μήκος του κρυστάλλου. Τα άτομα στο πλέγμα τίθενται σε ταλάντωση παράγοντας ένα δυναμικό μετακίνησης (travelling potential), διαμέσου του οποίου παρατηρείται και απεντοπισμός των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας (σχήμα 32).



Σχήμα 32. Το διάγραμμα I-V για ένα κανονικό μέταλλο, ένα CDW υλικό υπό DC δυναμικό και ένα CDW υλικό υπό AC δυναμικό. Η πιθανή διάταξη των φορτίων ή spin που οδηγεί στην διαμορφωμένη απόκριση του I-V [67,99].

Η ερμηνεία της εμφάνισης τάξης λωρίδων φορτίου στους μαγνανίτες προέρχεται από μετρήσεις μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας υψηλής ανάλυσης (HR-TEM) [33]. Πρόσφατες όμως μετρήσεις μέσω της περιθλασης νετρονίων και ακτίνων-X, απέρριψαν τη δυνατότητα παρατήρησης των δύο ιόντων μαγνανίου (Mn^{3+}/Mn^{4+}) σε

μία μόνο ατομική θέση, καθιστώντας τα αποτελέσματα του TEM υπό αμφισβήτηση [69].

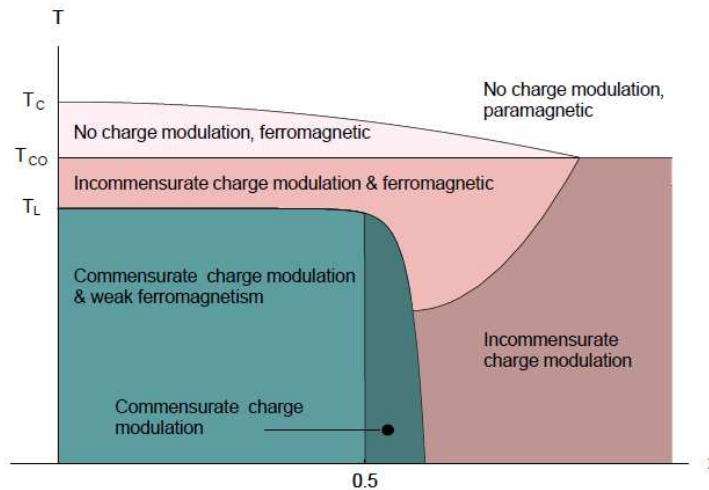
Στην προσπάθεια ερμηνείας των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων, ο Millward μελέτησε την συνύπαρξη φάσεων στους μαγγανίτες (σιδηρομαγνητισμός και φορτιακή τάξη) μέσω της θεωρίας των Ginzburg-Landau. Πιο συγκεκριμένα, έκανε χρήση ενός εκτεταμένου θεωρητικού μοντέλου με κύμα πυκνότητας φορτίου. Ο Millward βασίστηκε στην ασυμφωνία που παρουσιάζει η σχέση που εκφράζει την αλλαγή του διανύσματος διαμόρφωσης (q) με τη θερμοκρασία και το ποσοστό νόθευσης του υλικού. Η εικόνα που δίνει η περίπτωση εντοπισμένης τάξης των Mn^{3+} και Mn^{4+} ιόντων μπορεί να εκφραστεί μέσω της σχέσης $q=(1-x)a^*$, όπου x είναι το ποσοστό νόθευσης και a^* η σταθερά του αντίστροφου πλέγματος. Σε αντίθεση με αυτή την εικόνα, παρατηρήθηκε ότι στους υπονοθευμένους μαγγανίτες, ισχύει $q=0.5 a^*$, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία.

Για να περιγράψει λοιπόν, τον ανταγωνισμό των διαφορετικών φάσεων και των φασικών μεταβάσεων στους μαγγανίτες έκανε χρήση της θεωρίας των G-L ξεκινώντας με μία έκφραση της ελεύθερης ενέργειας σε όρους των παραμέτρων τάξεως του συστήματος. Η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να διαχωριστεί σε τρία μέρη. Τα μέρη αυτά είναι η μαγνήτιση, η φορτιακή διαμόρφωση και οι όροι αλληλεπιδράσεων και σύζευξης. Για την μαγνήτιση και τη διαμόρφωση του φορτίου είναι,

$$\mathcal{F}_M = \frac{1}{2}a_M(T - T_c)M^2 + \frac{1}{4}b_M M^4 + \frac{1}{2}\xi_M^2(\nabla M)^2,$$

$$\mathcal{F}_\psi = \frac{1}{2}a_\rho(T - T_{CO})\rho^2 + \frac{1}{4}b_\rho\rho^4 + \frac{1}{2}\xi_\rho^2(\nabla\rho)^2 + \frac{1}{2}\xi_\rho^2\rho^2(\nabla\phi - q_o)^2 + \frac{1}{n}\eta\rho^n \cos(n\phi) \quad (4)$$

Το M , σχετίζεται με τη χωρική κατανομή της μαγνήτισης, ψ είναι η παράμετρος τάξης της διαμόρφωσης του φορτίου στη μία διάσταση και ρ η ένταση της χωρικής διαμόρφωσης του φορτίου. Οι τελευταίοι δύο όροι της σχέσης καθορίζουν αν επικρατεί στο σύστημα ασύμμετρη ή συμμετρική διαμόρφωση του φορτίου. Σημαντική είναι η συνεισφορά της τιμής του n , διότι καθορίζει τον ανταγωνισμό ανάμεσα στους όρους της συμμετρίας και ασυμμετρίας του συστήματος (commensurability/incommensurability) (σχήμα 33).



Σχήμα 33. Το φασικό διάγραμμα που προκύπτει μέσω των θεωρητικών αποτελεσμάτων για το υλικό $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ από τους Millward, Calderon και Littlewood [39].

Τα κύματα πυκνότητας φορτίου εισήχθησαν στις ενώσεις $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ για να ερμηνεύσουν τη μακράς εμβέλειας περιοδική παραμόρφωση του πλέγματος. Εικονικά, θα λέγαμε ότι είναι μία κατάσταση στην οποία επικρατεί συλλογική τάξη των φορτίων (όμοια πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους) ή σπιν του υλικού προς μία συγκεκριμένη διεύθυνση. Η συλλογική αυτή τακτοποίηση των φορτίων επεκτείνεται στο σύνολο του κρυστάλλου διαγράφοντας μία χαρακτηριστική διαμόρφωση με συγκεκριμένη περίοδο.

Αν τώρα, θεωρήσουμε ένα φορτίο ή σπιν σε μία θέση ενός μονοδιάστατου πλέγματος (r) τότε σύμφωνα με τη περιοδική διαμόρφωση του κύματος θα έχουμε στη θέση ($r+r'$) πάλι ένα όμοιο φορτίο. Ανάμεσα σε αυτά τα φορτία θα αναπτυχθεί ένα ψευδο-δυναμικό που θα δρα ελκτικά για τα όμοια φορτία (ή ίδιου προσανατολισμού σπιν) και απωστικά για τα υπόλοιπα φορτία. Μέσω αυτής της περιοδικότητας που εμφανίζει το δυναμικό μπορούμε να το αναπτύξουμε σε σειρά Fourier και να μετασχηματίσουμε στο πρώτο όρο που είναι και ο επικρατέστερος.

Σύμφωνα με τη θεωρία των CDW εάν ένας κρυστάλλος εμφανίζει πλεγματική παραμόρφωση (ή διαμόρφωση) με διάνυσμα διαμόρφωσης, q , σε κάποιο σημείο, η ζώνη Brillouin θα εμφανίσει στο σημείο χάσμα (bandgaps), $\kappa=\pm q/2$. Αυτού του τύπου παραμόρφωση ονομάζεται παραμόρφωση Peierls. Φυσικά, για να λάβει χώρα μία τέτοια μετάβαση θα πρέπει να είναι και ενεργειακά προτιμητέα. Η ενεργειακή κατάσταση του κρυσταλλικού πλέγματος, ελαχιστοποιείται μέσω παραμόρφωσης Peierls μόνο όταν το υλικό εμφανίζει ημι-μονοδιάστατη ζώνη αγωγιμότητας ή «ενσωμάτωση» της επιφάνειας Fermi (Fermi surface nesting). Η παραδοχή αυτή προβλέπει ότι δεν μπορεί να υπάρξει μονοδιάστατο μέταλλο, λόγω του ότι πάντα θα υπάρχει ενεργειακό κέρδος από το χάσμα στη ζώνη Brillouin αν το υλικό μεταβαίνει σε παραμόρφωση Peierls.

Η μαθηματική ερμηνεία του φαινομένου παρουσιάζεται με κατανοητό τρόπο από τους Izumov και Gruner ως εξής [70],

Αν υποθέσουμε ένα μη παραμορφωμένο μονοδιάστατο πλέγμα με ηλεκτροστατικό ψευδοδυναμικό,

$$v(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - n\alpha) \otimes f(x) \quad (5)$$

όπου το a είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων στο πλέγμα και $f(x)$ η συνάρτηση που δίνει το σχήμα του δυναμικού αυτού σε κάθε ατομική θέση μέσω συνέλιξης της με τη παράμετρο $(x-na)$. Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι όταν η συνάρτηση έχει μεγάλο εύρος τιμών, το δυναμικό μπορούμε να το προσεγγίσουμε μέσω ενός ημιτονοειδούς κύματος εφαρμόζοντας το μετασχηματισμό Fourier $v(x)$,

$$V(k) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(k - \frac{n}{a}) F(k) \quad (6)$$

όπου L , είναι το μήκος του μονοδιάστατου πλέγματος.

Αν η κατανομή της συνάρτησης, $F(k)$, είναι αρκετά στενή ($f(x)$ αρκετά ευρεία), τότε από τη παραπάνω συνάρτηση κρατάμε μόνο τους πρώτους όρους χαμηλότερης τάξεως.

$$V(k) = \frac{1}{L} \left[F(0)\delta(k) + F(\frac{1}{a})(\delta(k - \frac{1}{a}) + \delta(k + \frac{1}{a})) \right] \quad (7)$$

Από τον ανάστροφο μετασχηματισμό, εξάγεται ένα ημιτονοειδές δυναμικό,

$$v(x) = v_0 + v_a \cdot \cos(2\pi \cdot \frac{x}{a}) \quad (8)$$

Είναι γνωστό ότι, αν επιλυθεί η εξίσωση του Schrodinger για μη αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια διαμέσου αυτού του ημιτονοειδούς ψευδοδυναμικού, στις θέσεις της ζώνης Brillouin $k=\pm 1/2$, θα αναπτυχθούν ενεργειακά χάσματα μεγέθους v_a^* . Αν υποθέσουμε τώρα, το ίδιο πλέγμα αλλά με μία παραμόρφωση που έχει ως άνυσμα διαμόρφωσης q ,

$$v(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na + A \sin(2\pi \cdot q \cdot n \cdot a - \phi)) \otimes f(x) \quad (9)$$

ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, που διεξήχθη για το μη παραμορφωμένο πλέγμα, ο μετασχηματισμό Fourier θα μας δώσει,

$$V(k) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} F(k) \exp(2\pi \cdot i \cdot k \cdot n \cdot a) \exp(2\pi \cdot q \cdot n \cdot a - \phi) \quad (10)$$

Αναπτύσσοντας τη παραπάνω σχέση, στο δεύτερο εκθετικό της, σε όρους αναπτύγματος Jacobi έχουμε,

$$V(k) = F(k) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(2\pi i k n a) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp(-2\pi i m q n a) J_{-m}(2\pi k A) e^{im\phi} \quad (11)$$

Και με ανάστροφο μετασχηματισμό παίρνουμε τη τελική σχέση,

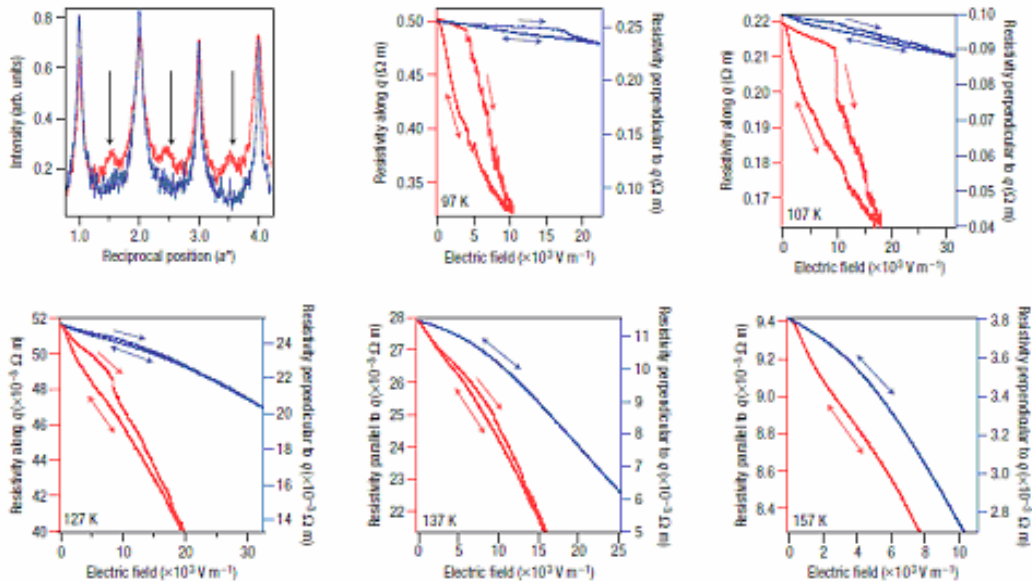
$$v(x) = v_0 J_0(0) + v_a \cdot J_0(2\pi A / a) \cos(2\pi x / a) - v_q J_0(2\pi q A) \cos(2\pi q x + \phi) \quad (12)$$

Συνεπώς σε πρώτη προσέγγιση, το δυναμικό ενός περιοδικώς παραμορφωμένου πλέγματος μπορεί να αναπαρασταθεί ως το άθροισμα δύο περιοδικών όρων, ενός όρου με συχνότητα (q^*) αυτής του εκατέρωθεν πλέγματος (μη παραμορφωμένου) και ενός δεύτερου όρου με συχνότητα παραμόρφωσης q .

Ως γενικό συμπέρασμα, εξάγεται ότι η ανάπτυξη δομικής παραμόρφωσης παράγει μέσω ψευδούς δυναμικού δύο παραμέτρους Fourier. Η μία παράμετρος Fourier αφορά τη συχνότητα διάδοσης του μη διαμορφωμένου πλέγματος (G) και η δεύτερη αφορά τη συχνότητα διαμόρφωσης (q).

Πριν δύο χρόνια (2009), οι Cox και Littlewood δημοσίευσαν τη πρώτη πειραματική απόδειξη για «ολίσθηση» του κύματος πυκνότητας φορτίου σε υπερνοθευμένους μαγγανίτες λανθανίου [71]. Ενώ ένα χρόνο πριν, είχαν αποδείξει

μέσω μετρήσεων ειδικής θερμότητας, σε χαμηλές θερμοκρασίες, την ύπαρξη κύματος πυκνότητας φορτίου σε πολυκρυσταλλικά δείγματα των ίδιων υλικών. Οι ηλεκτρικές υστερήσεις που εμφανίζονται στα παρακάτω διαγράμματα (σχήμα 34) είναι χαρακτηριστικά για την ύπαρξη κατάστασης «ολίσθησης» φορτίου και ύπαρξης υπερδομών [72].



Σχήμα 34. Η μεταβολή της ειδικής αντίστασης σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και της διεύθυνσης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου [71].

Καθώς το υλικό ψύχεται, το CDW ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια του αποδίδοντας ένα μέγιστο στην ειδική του αντίσταση. Με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, το CDW αρχικά υποβάλλεται σε τοπική παραμόρφωση η οποία λαμβάνει χώρα όλο και σε μεγαλύτερες τάξεις μεγέθους καθώς το πεδίο αυξάνει. Όταν το ενεργειακό κατώφλι ξεπεραστεί, το CDW ξεκινά να «ολισθαίνει». Καθώς το πεδίο αρχίζει να μειώνεται και πάλι, το CDW «παγώνει» σε μία παραμορφωμένη κατάσταση, η οποία και εμφανίζει χαμηλή ειδική αντίσταση. Η αρχική ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια που είχε το σύστημα δεν μπορεί να επανατεθεί εάν δεν πραγματοποιηθεί θερμική ανάκληση (thermal cycling) στο υλικό. Η απαίτηση για θερμική ανάκληση ερμηνεύει την υστέρηση των υλικών αυτών. Τα αποτελέσματα αυτά, θέτουν σε νέα βάση την αντίληψη μας για τους μαγνανίτες υψηλής νόθευσης, μιας και η ισχύς της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-φωνονίου στην περίπτωση ύπαρξης ενός CDW απαιτείται να είναι πολύ μικρή.

2.14 Σολιτονικές φάσεις στους μαγνανίτες.

Με τον όρο κρύσταλλος στην χημεία στερεάς κατάστασης εννοούμε το σώμα που αποτελείται από άτομα κατανεμημένα κατά μια αδιάκοπη περιοδική διάταξη στον τρισδιάστατο χώρο. Η περιοδικότητα που χαρακτηρίζει μια κρυσταλλική δομή είναι αυτή που καθορίζει την ύπαρξη και ένταση κάποιων σημαντικών μαγνητικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του εκάστοτε υλικού. Η θεωρητική μελέτη ορισμένων κρυστάλλων μέσω της θεωρίας φρακταλ και χασοτικής δυναμικής προέβλεψε την

ύπαρξη ασύμμετρων και μη περιοδικών κρυστάλλων διαταράσσοντας την εικόνα ενός συμβατικού κρυστάλλου.

Η θεωρητική ερμηνεία των ασύμμετρων- μη περιοδικών (incommensurate) συστημάτων, ενισχύθηκε πειραματικών αποτελεσμάτων, εδραιώνοντας την φυσική τους υπόσταση. Πειράματα σκέδασης ακτινών Χ σε τέτοια συστήματα οδήγησε στην κατηγοριοποίηση και διάκριση τους από τα υπόλοιπα συστήματα μέσω ομάδων συμμετρίας. Ένα ασύμμετρο κύμα διαμόρφωσης (incommensurate modulation wave) περιγράφεται μέσω της μεταφορικής του ιδιότητας (συμμετρία μετάθεσης) σε ακέραιο πολλαπλάσιο χωρικής επέκτασης με την κρυσταλλική πλεγματική σταθερά του εκάστοτε συστήματος ($n \cdot a$) όπου $n = 1, 2, 3, \dots$ και στην ίδια στιγμή εμφανίζει μεταβολή της φάσεως του κατά $n \cdot a \cdot 2\pi/\lambda$. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το υλικό NaNO_2 για το οποίο η ασύμμετρη διαμόρφωση χαρακτηρίζεται από ένα επίπεδο κύμα (plane wave) [73, 74, 75] :

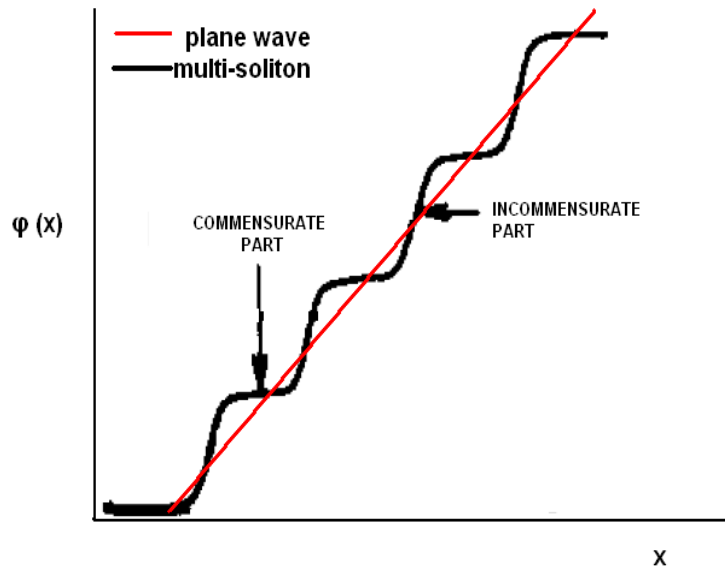
$$U = A \cos \varphi(x), \quad \varphi(x) = 2\pi/\lambda \cdot x + \varphi_0, \quad \varphi_0 = \text{const.}$$

Έτσι ώστε η φάση του κύματος να αυξάνει γραμμικά καθώς αυξάνεται το x . Σε άλλα συστήματα εμφανίζεται υψηλότερης τάξης αρμονική, σε σύγκριση με το προαναφερθέν ασύμμετρο κύμα διαμόρφωσης. Για να ερμηνεύσει τέτοιου τύπου συστήματα ο McMillan πρότεινε την περιγραφή της ασύμμετρης φάσης μέσω της συνύπαρξης περιοχών με χαρακτηριστικά συμμετρίας (commensurate) όπου η φάση τους διατηρείται σταθερή και περιοχών ασυμμετρίας (incommensurate regions) με μεταβαλλόμενη φάση. Η μεταβολή της φάσης ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος [75]. Η μη γραμμική διαφορική εξίσωση που εξάγεται από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος στο συνεχές όριο είναι γνωστή ως η εξίσωση Sine-Gordon [76]. Πριν όμως αναφερθούμε με λεπτομέρειες στην περιγραφή ασύμμετρων δομών μέσω της εξίσωσης Sine-Gordon, θα ήταν δόκιμο να αναφερθούμε στη θεωρία των «μοναχικών κυμάτων» ή αλλιώς σολιτονίων.

Η παρατήρηση του πρώτου «μοναχικού κύματος» έγινε από τον John Scott Russel σε ένα κανάλι του Εδιμβούργου τον Αύγουστο του 1834. Απέδειξε ότι ένα κύμα μπορεί να έχει ιδιότητες που μέχρι τότε είχαν παρατηρηθεί μόνο σε ελαστικά σώματα: μπορεί να διαδοθεί αναλλοίωτο, και μετά την σύγκρουση του με άλλο «μοναχικό κύμα» (solitary wave) να διατηρεί το σχήμα και την ευστάθεια του. Η παρατήρηση του Russel έδωσε την ιδέα μαθηματικής ερμηνείας του φαινομένου από τους Zabusky και Kruskal το 1965 αποδίδοντας τον όρο «σολιτόνιο» [75, 76]. Η μαθηματική ερμηνεία των σολιτονίων αποτέλεσε μέρος επιστημονικής μελέτης και διαμάχης μεταξύ λαμπρών μαθηματικών όπως των Airy, Boussinesq, Korteweg και de Vries που τα ονόματά τους διασώζονται με την μορφή των αρχικών τους στην μη γραμμική εξίσωση kdV , που περιγράφει την διάδοση περιοδικών κυμάτων. Η μαθηματική υπόσταση των σολιτονίων πέρασε στο τομέα της φυσικοχημείας το 1938 από τους Kontorova και Frenkel για να ερμηνεύσουν την περιοδικότητα και ασυμμετρία σε κρυστάλλους διαφόρων υλικών [77]. Το αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας ήταν η εισαγωγή της εξίσωσης Sine-Gordon.

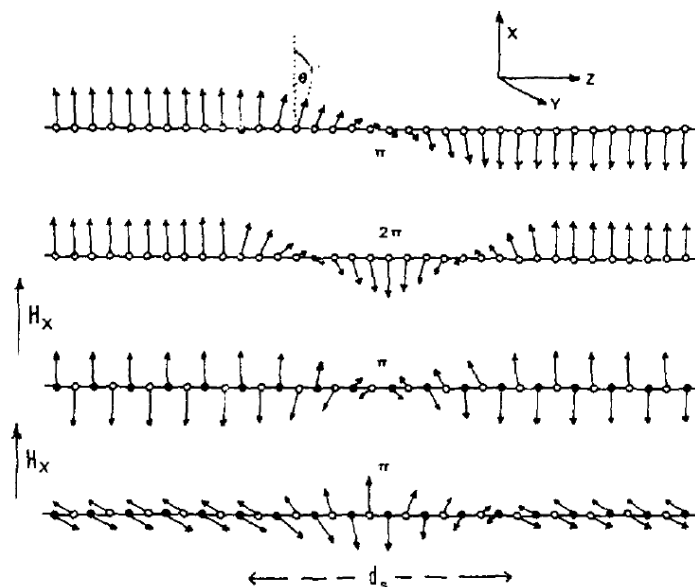
Τα σολιτόνια λοιπόν ανήκουν στην κατηγορία των οδεύοντων κυμάτων, η φυσική ερμηνεία αποδίδεται με ένα κύμα με σταθερό σχήμα και ταχύτητα, του οποίου η ένταση συνεχώς ενισχύεται όταν αλληλεπιδρά με άλλα κύματα.

Η «κλίμακα» φάσεων που παρουσιάζεται στο σχήμα 35 δομείται από «μοναχικά κύματα» (solitary waves ή solitons) μέσω της επίλυσης της εξίσωσης Sine-Gordon. Η ενδο-σολιτονική απόσταση αυξάνεται (η σολιτονική πυκνότητα μειώνεται) καθώς μειώνεται η θερμοκρασία.



Σχήμα 35. Μεταβολή της φάσης ενός ασύμμετρου κύματος διαμόρφωσης $u = \cos\phi(x)$ με την απόσταση για την περίπτωση ενός επίπεδου κύματος (plane wave) και ενός πολύ-σολιτονικού συστήματος.

Αν τα σολιτόνια εμφανίζουν ευρεία κατανομή, το πολύ-σολιτονικό πλέγμα θα περιγράφεται ως πλήρως ασύμμετρο σε σχέση με το εκατέρωθεν κρυσταλλικό πλέγμα, στην περίπτωση όμως που τα σολιτόνια εμφανίζουν στενή κατανομή - το σολιτονικό «πάχος» (soliton thickness) θα υπερβαίνει ελάχιστα τη τιμή της πλεγματικής σταθεράς (είναι ενεργειακά προτιμητέο τα σολιτόνια να εντοπίζονται σε συγκεκριμένες θέσεις κατά μήκος της μοναδιαίας κυψελίδας του εκάστοτε συστήματος). Η ενδο-σολιτονιακή απόσταση σε μία τέτοια περίπτωση θα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της πλεγματικής απόστασης και η συνολική δομή θα εμφανίζει χαρακτηριστικά συμμετρίας (commensurate structure). Με τη μείωση της θερμοκρασίας η σολιτονική πυκνότητα δεν θα μεταβληθεί κατά συνεχή τρόπο αλλά λαμβάνοντας διακριτές τιμές. Το σύστημα λοιπόν θα εμφανίσει μία σειρά μεταβάσεων πρώτης τάξης διαμέσο διαφορετικών ενδο-σολιτονιακών αποστάσεων, έως την πλήρη μεταβολή της βασικής του κατάστασης σε συμμετρική δομή. Η χαρακτηριστική αυτή διαδοχική μεταβολή του συστήματος διαμέσο πρώτης τάξεως μεταβάσεων σε συμμετρική δομή ονομάζεται «κλίμακα» του Διαβόλου (Devil's staircase). Θεωρητικά μοντέλα προβλέπουν ότι η κύρια επίδραση για την εμφάνιση της Devil's staircase προέρχεται από παράγοντες «καρφώματος» ή αγκύλωσης του συστήματος στις οποίες και επιδέχεται ενεργειακή ελαχιστοποίηση το σύστημα. Τα σολιτόνια μέσω τέτοιων επιδράσεων μπλοκάρονται σε ένα συμμετρικό υπερπλέγμα ενισχύοντας έτσι την «κλιμακωτή» μεταβολή της φάσης με την πλεγματική απόσταση. Όταν η ενέργεια των επιδράσεων, που προκαλούν το «κάρφωμα» των σολιτονίων, είναι αρκετά χαμηλή είναι δυνατόν να υπερνικηθεί μέσω θερμικών διακυμάνσεων απεντοπίζοντας τα σολιτόνια στο πλέγμα. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες τα σολιτόνια έχουν την δυνατότητα να κινούνται ελεύθερα διαμέσου του πλέγματος όταν η ενδο-σολιτονιακή απόσταση δεν αποτελεί ακέραιο πολλαπλάσιο της διάστασης της μοναδιαίας κυψελίδας. Με αυτό τον τρόπο η φάση του συστήματος θα είναι πλήρως ασύμμετρη και η σολιτονική πυκνότητα θα μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο με την θερμοκρασία [74]. Μία πρώτη σχηματική απεικόνιση των σολιτονίων σε ένα μονοδιάστατο πλέγμα αποδόθηκε από τον L.J. de Jongh το 1982 όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 36.



Σχήμα 36. Σολιτόνια σε μαγνητική αλυσίδα. Η πρώτη διάταξη αναπαριστά σολιτόνια με μετατόπιση κατά π και 2π αναστροφή για ένα σιδηρομαγνητικό 1-d υλικό, ενώ οι δύο τελευταίες για ένα αντισιδηρομαγνητικό υλικό με αναστροφή κατά π στην περίπτωση όπου $H < H_{spin-flop}$ και $H > H_{spin-flop}$ αντίστοιχα [78].

Η θεωρητική προσέγγιση των «εξωτικών» φαινομένων στη περιοχή των μαγναντιών, ιδιαίτερα μάλιστα στην υπερνοθευμένη φάση τους, έγινε από τους Millis και Millward. Και οι δύο ξεχωριστά επιχειρήσαν μία θερμοδυναμική ερμηνεία του θέματος με τη χρήση της θεωρίας των Ginzburg-Landau εισάγοντας την ύπαρξη ενός SDW.

Σύμφωνα με τη θεωρία της φορτιακής ή/και σπιν κατανομής (CDW, SDW) σε συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης, ένας φορέας φορτίου έχει την δυνατότητα να μετακινείται αρκετά μακριά από την περιοχή του ατόμου στο οποίο ανήκει ενισχύοντας την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των φορέων. Η επαγόμενη αλληλεπίδραση Coulomb τέτοιου τύπου τείνει να ενισχύσει το κύμα φορτίου, υιοθετώντας περιοδικότητα αντίθετη από το διάνυσμα «ενσωμάτωσης» της επιφάνειας Fermi. Διότι ως γνωστόν, όταν η επιφάνεια Fermi εμφανίζει αστάθεια ενσωμάτωσης (Fermi nesting instability) συχνά εμφανίζεται κύμα πυκνότητας φορτίου με περίοδο ίση με το διάνυσμα ενσωμάτωσης των επιφανειών Fermi. Πρώτος ο McMillan χρησιμοποίησε τη θεωρία των Ginzburg-Landau για να επιλύσει το παραπάνω σύνθετο πρόβλημα με χρήση της σχέσης,

$$\begin{aligned}
 F &= \int \left(\frac{1}{2} Z + \frac{1}{4} H + \frac{1}{2} K + 2U_n Q_0^n \cos n\phi(x) \right) dx \\
 Z &= A(T - T_c) Q_0^2 \\
 H &= A' Q_0^4 \\
 K &= B \left(k - \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)^2 Q_0^2
 \end{aligned} \tag{13}$$

όπου Q_0 , είναι η ένταση του κύματος και G το άνυσμα του αντίστροφου πλέγματος. Η παραπάνω σχέση περιγράφει την ανταγωνιστική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο τελευταίων όρων της σχέσης (διαμορφωμένου πλέγματος και μη). Ο τρίτος όρος αφορά τη βαθμίδα διαμόρφωσης ενώ ο τέταρτος σχετίζεται με το «κλείδωμα» της

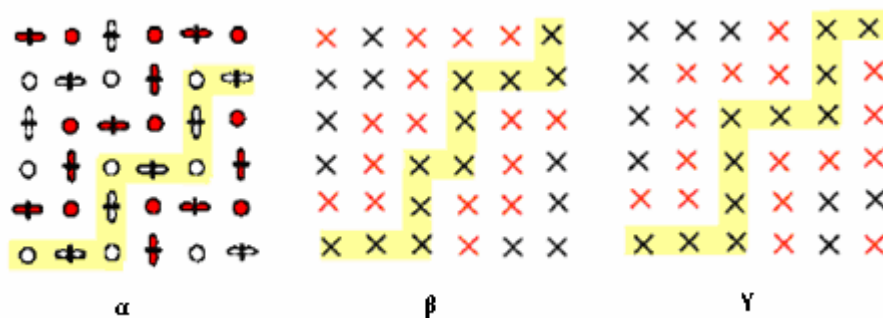
φάσης (lock in) οδηγώντας το σύστημα σε μείωση της ενέργειας του, μόνο όταν η περιοδικότητα της διαμόρφωσης είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της μη διαταραγμένης δομής.

Η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος σύμφωνα με τη θεωρήση των Ginzburg και Landau οδηγεί στην εξής επίλυση,

$$Q = 2Q_0 \cos \left\{ \frac{2\pi G}{n} - \frac{am(\sqrt{\Delta k^2 + 2V_n})x}{\sqrt{\frac{4V_n}{\Delta k^2 + 2V_n}}} - \phi_0 \right\} \quad (14)$$

Οι τιμές των όρων n (ακέραια σταθερά) και Δk (σταθερά ολοκλήρωσης) προβλέπονται μόνο μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων. Σημαντικό ρόλο παίζει η παράμετρος σύζευξης των δύο διαφορετικών δομών, V_n , η οποία μεταβάλλεται με την θερμοκρασία. Όταν η παράμετρος σύζευξης είναι μηδέν τότε η φορτιακή διαμόρφωση είναι ημιτονοειδής ενώ όταν η παράμετρος τάξης εμφανίζει τη μέγιστη τιμή που μπορεί να λάβει, το κυματόνισμα «κλειδώνει» σε μία ακέραιη τιμή που είναι πολλαπλάσιο του μη διαταραγμένου πλέγματος. Ανάμεσα στα δύο αυτά όρια, η διαμόρφωση δεν είναι ημιτονοειδής αλλά περιλαμβάνει ισοδύναμα κλιμακωτά χωρία φάσεων (σολιτόνια).

Πρόσφατα, η παρουσία σολιτονίων προτάθηκε θεωρητικά από τους Brey και Littlewood και πάλι για την περίπτωση των υπερνοθευμένων μαγνανιτών [79]. Σύμφωνα με την εργασία που δημοσίευσαν το 2005 στο Physical Review Letters, η τροχιακή τάξη που εμφανίζεται στους μαγνανίτες προάγει την εμφάνιση τοπολογικών ατελειών (topological defects-solitons). Πρότειναν λοιπόν ότι τοπολογικές ατέλειες στην τροχιακή τάξη των υπερνοθευμένων μαγνανιτών τύπου $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ αποτελούν σολιτόνια με φορτίο $\pm e/2$. Με την είσοδο επιπλέον φορτίου στο σύστημα, ενισχύεται ο σχηματισμός ασύμμετρων σολιτονιακών ακολουθιών. Μέσω αυτής της θεωρητικής εργασίας οι Brey-Littlewood συνέδεσαν το φαινόμενο της φασικής ανομοιογένειας που εμφανίζεται πειραματικά στους μαγνανίτες στη νανοκλίμακα με την ύπαρξη σολιτονικών φάσεων στις χαμηλές θερμοκρασίες (σχήμα 37).



Σχήμα 37. Μαγνητική και τροχιακή τάξη. (α) τροχιακή και σπιν τάξη στο επίπεδο xy για μαγνανίτες ημινόθευσης. (β) διάταξη των σπιν μίας φάσης με παράλληλα διευθετημένες ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες με ένα θετικό σολιτόνιο η κάθε μία. (γ) διάταξη των σπιν μίας φάσης με παράλληλα διευθετημένες ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες με ένα αρνητικό σολιτόνιο η κάθε μία.

Η θεωρία των σολιτονίων επεκτείνεται και στους υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγούς και ιδιαίτερα στους υπεραγωγούς με βάση το χαλκό (cuprates) και νικελίο (nickelates). Τόσο θεωρητικά (Brazovskii [80], Zaanen [81], Machida [82]) όσο και πειραματικά (Hayden [83], Curro [84], Brom [85]) επιβεβαιώνεται η ύπαρξη σολιτονικών φάσεων και η σύνδεση τους με τις διατάξεις λωρίδων του ηλεκτρικού φορτίου που έχουν παρατηρηθεί στα υλικά αυτά.

2.15 Υαλώδης συμπεριφορά (Spin Glass behaviour) και φαινόμενα χρονοεξάρτησης (Time-Dependent phenomena) στους Μαγνανίτες

Η ύπαρξη συσσωματωμάτων (clusters) στους μαγνανίτες (αν και τα τελευταία χρόνια βρίσκεται υπό αμφισβήτηση) είναι μία εικόνα συμβατή με την υπόθεση του φασικού διαχωρισμού. Ο όρος συσσωμάτωμα χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ύπαρξη τοπικών συσχετίσεων και αλληλεπιδράσεων μεταξύ μεγάλων ομάδων σπιν τα οποία εμφανίζουν μεταξύ τους μικρής εμβέλειας τάξη. Τα συσσωματώματα αυτά θεωρείται ότι αποτελούν ξεχωριστές ομάδες μίας διάταξης υαλώδους δομής των σπιν (spin glass).

Σύμφωνα με τον Mydosh, δύο σημαντικά χαρακτηριστικά θα πρέπει να συνυπάρχουν ώστε να αναφέρεται ένα υλικό ως spin glass. Το πρώτο είναι η ύπαρξη τοπικών συσχετίσεων ή συσσωματωμάτων σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία «παγώματος» των σπιν (T_f , freezing temperature). Και το δεύτερο χαρακτηριστικό είναι ότι σε τέτοιου τύπου υλικά εμφανίζεται πάνω από ένας μηχανισμός αποδιέγερσης [86]. Στην πραγματικότητα, μία ευρεία κατανομή των χρόνων αποδιέγερσης απαιτείται για να ερμηνεύσει τα πειραματικά δυναμικά αποτελέσματα.

Τα συσσωματώματα αυτά αρχίζουν να σχηματίζονται σε θερμοκρασίες $k_B T$ παρόμοιες ή μικρότερες από τις τυπικές τιμές συζεύξεις J_S μεταξύ των συσσωματωμάτων αυτών. Οι δομές αυτές είναι φαινομενικά «παγωμένες» και δεν απαιτείται να εμφανίζουν κάποια συγκεκριμένη τάξη. Το μέγεθος αυτών των συσσωματωμάτων αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, μεταβάλλοντας κατά συνέπεια και τον τρόπο αποκατάστασης των σπιν με το χρόνο. Τα σπιν τα οποία είναι σχεδόν απομονωμένα (δεν ανήκουν σε κάποια συσσωμάτωμα) εμφανίζουν πολύ γρήγορους χρόνους αποκατάστασης, αντίθετα με τα υπόλοιπα σπιν που ανήκουν σε κάποιο συσσωμάτωμα, όπου ο χρόνος αποκατάστασης τους επιβραδύνεται λόγω της συσχέτισης τους με τα γύρω σπιν. Επειδή υπάρχει μεγάλος αριθμός, τόσο μεγέθους όσο και σχήματος, συσσωματωμάτων εμφανίζεται ευρεία κατανομή των χρόνων αποκατάστασης για το σύνολο του υλικού. Κατά συνέπεια, ανάλογα με την χρονική κλίμακα και την ευαισθησία της τεχνικής που χρησιμοποιείται (περίθλαση νετρονίων, NMR, μ SR, ειδική θερμότητα κ.λ.π) κάθε φορά ανιχνεύεται σε διαφορετική θερμοκρασία το σταδιακό «πάγωμα» των σπιν.

Καθώς το υλικό ψύχεται και προσεγγίζει την θερμοκρασία «παγώματος» ($T \rightarrow T_f$), η διεργασία συνένωσης (percolation process) ενισχύει την ανάπτυξη ενός συσσωματώματος με άκαμπα παγωμένα σπιν (rigidly frozen spins). Κάθε σπιν διατηρεί τον προσανατολισμό του για μεγάλο χρονικό διάστημα ($\langle S_i(t)S_i(0) \rangle$) καθώς $t \rightarrow \infty$, $T < T_f$. Στην θερμοκρασία «παγώματος» αρκετά από τα σπιν δεν έχουν ακόμη ενταχθεί σε κάποιο συσσωμάτωμα με αποτέλεσμα ο συνολικός χρόνος αποδιέγερσης του συστήματος να μην περιγράφεται από ένα και μόνο μηχανισμό κατά μήκος του T_f . Σε ένα «ενωμένο» σύστημα (percolated system) όπως περιγράφεται από τον

Mydosh, οι ενεργειακά ευσταθείς κβαντικές καταστάσεις οδηγούν σε υστέρηση το σύστημα δίνοντας ένα πρώτης τάξεως χαρακτήρα στη παρούσα μετάβαση.

Πως όμως οδηγείται το σύστημα μέσω «παγώματος» στη υαλώδη κατάσταση, όταν δεν υφίσταται μακράς εμβέλειας τάξη στο σύστημα;

Τα μέχρι σήμερα θεωρητικά μοντέλα εισάγουν μία πηγή τυχαιότητας (randomness) όπως για παράδειγμα τον τυχαίο προσανατολισμό των σπιν σε ένα κανονικό πλέγμα, μικτής φύσης αλληλεπιδράσεις και ανταγωνιστικές τάσεις μεταξύ των σπιν (frustrations) για να ερμηνεύσουν την μικρής εμβέλειας τάξη που εμφανίζεται σε ένα spin glass. Μέσω όλων αυτών των επιδράσεων, σε χαμηλές θερμοκρασίες το σύστημα φτάνει σε μία συλλογική «παγωμένη» κατάσταση (cooperative frozen state), όπου λόγω του randomness και των ανταγωνιστικών τάσεων το σύστημα δεν εμφανίζει την τυπική μακράς εμβέλειας τάξη. Η ανταγωνιστική τάση μεταξύ των σπιν οδηγεί σε χαμηλής ενέργειας διατάξεις με χαρακτηριστικό παράδειγμα το σύστημα $Au_{1-x}Fe_x$, όπου ο Fe έχει σπιν, ενώ ο Au όχι [87]. Γνωστός επίσης, είναι ο μηχανισμός RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) που περιγράφει το μηχανισμό αλληλεπίδρασης των ευκίνητων φορέων με τα εντοπισμένα σπιν. Μέσω αυτής της αλληλεπίδρασης περιορίζεται η αλληλεπίδραση σύζευξης των εντοπισμένων ηλεκτρονίων στις ιοντικές θέσεις.

Καθώς η θερμοκρασία αγγίζει την T_f , τα συσσωματώματα αρχίζουν να αλληλεπιδρούν και μεταξύ τους, με το σύστημα να παγιδεύεται σε μία μετασταθή κατάσταση. Το κατά πόσο όμως, αυτού του τύπου η μετάβαση είναι φασική μετάβαση (κρίσιμη μετάβαση) ή απλά μία μεταβολή (crossover) παραμένει υπό διερεύνηση. Το σίγουρο όμως είναι ότι αποτελεί μία πρώτης τάξεως μετάβαση με ασουνήθιστα μέχρι σήμερα χαρακτηριστικά. Επιπλέον είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι σε ορισμένα spin glass υλικά έχουν παρατηρηθεί συσσωματώματα της τάξεως των μικρομέτρων με σιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν [88].

Τέλος, σημαντικό χαρακτηριστικό των spin glass υλικών είναι η διαφορά που εμφανίζει σε χαμηλές θερμοκρασίες η μαγνητική επιδεκτικότητα ανάλογα με την μέθοδο ψύξης παρουσία (field-cooled) ή απουσία μαγνητικού πεδίου (zero field-cooled). Η εμφάνιση ενός τέτοιου φαινομένου συχνά αποδίδεται στην υαλώδη φάση του υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το υλικό $CuMn$, στο οποίο η επιδεκτικότητα του κατά τη field cooled διαδρομή διατηρείται σταθερή γύρω από τη θερμοκρασία T_f και ανεξάρτητη από το χρόνο έκθεσης του υλικού στο μαγνητικό πεδίο [89]. Είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι στα «κανονικά» spin-glass υλικά η μέτρηση της ειδικής αντίστασης δεν εμφανίζει κάποια ένδειξη μετάβασης στο σημείο T_f . Το γεγονός αυτό είναι σε αντίθεση με τους μαγγανίτες όπου η ειδική αντίσταση αποτελεί τη σημαντικότερη τεχνική μελέτης του φαινομένου «παγώματος» σε αυτά τα υλικά.

Ενδιαφέρον εμφανίζουν οι υπερνοθευμένοι μαγγανίτες και κυρίως αυτοί με ποσοστό $x=0.50$. Στο ποσοστό αυτό λόγω φασικού ορίου μεταξύ διαφορετικών ηλεκτρικών, δομικών και μαγνητικών καταστάσεων το σύστημα εμφανίζει ξεκάθαρα υαλώδη χαρακτηριστικά. Ο φασικός διαχωρισμός στο ποσοστό αυτό έχει μελετηθεί εκτενώς από τον Levy, του οποίου τα αποτελέσματα υπέδειξαν φασικό διαχωρισμό, ο οποίος με ευκολία μπορεί να μεταβληθεί μέσω διαφόρων παραμέτρων όπως μαγνητικό/ ηλεκτρικό πεδίο και χημική μεταβολή του υλικού. Πρόσφατα ο Parisi μελέτησε τον τρόπο μεταβολής του σιδηρομαγνητικού ποσοστού στο υλικό $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ μεταβάλλοντας το μαγνητικό πεδίο. Παρατήρησε την απότομη ενίσχυση της σιδηρομαγνητικής φύσης έναντι της αντισιδηρομαγνητικής σε υψηλά μαγνητικά πεδία καθώς και την επαναφορά του υλικού αυτού στην αρχική του κατάσταση με την αποχώρηση του μαγνητικού πεδίου. Τα σημαντικά αυτά

αποτελέσματα αποκαλύπτουν την πλούσια δυναμική του μικτού φασικού χαρακτήρα των μαγγανιτών [90].

Σε συμφωνία με τα παραπάνω αποτελέσματα, το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ στις χαμηλές θερμοκρασίες και σε μαγνητικό πεδίο κυμαινόμενο από 0 έως 9 Tesla υπέδειξε μέσω μετρήσεων ειδικής θερμότητας μία ιδιαίτερα ανώμαλη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα η ειδική θερμότητα εμφάνισε μία έντονη κορυφή στην αρχική σάρωση του υλικού παρουσία πεδίου (αποδίδεται στην ενίσχυση των σιδηρομαγνητικών τοιχωμάτων) και εν συνεχεία μία αύξηση και της ειδικής θερμότητας στην αρχική τιμή της παρουσία μαγνητικού πεδίου 9 Tesla. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στην ύπαρξη μη συμβατικών και θερμοδυναμικών ευσταθών καταστάσεων που σχετίζονται με την μεταβολή του μαγνητικού χαρακτήρα του υλικού μέσω της μεταβολής του μαγνητικού πεδίου [47]. Τέτοιου τύπου φαινόμενα χρονοεξάρτησης στους μαγγανίτες ενισχύουν την εικόνα μιας νέας υαλώδους κατάστασης διαφορετικής των «κανονικών» spin glasses που γνωρίζαμε μέχρι σήμερα.

Οι διαφορές και ομοιότητες μεταξύ ενός «κανονικού» spin glass και ενός μαγγανίτη είναι πολλές θέτοντας υπό αμφισβήτηση την ένταξη των μαγγανιτών στη κατηγορία των spin glasses. Η χρήση του όρου cluster glass θεωρείται προσωρινός, ενώ πολλές ερευνητικές ομάδες αναφέρονται στην ένταξη των μαγγανιτών σε μία νέα κατηγορία υαλώδους κατάστασης της ύλης.

2.16 Η ύπαρξη Ψευδοχάσματος (Pseudogap) και οι ανταγωνιστικές φάσεις στους μαγγανίτες.

Το 1986 οι Bednorz και Mueller ανακάλυψαν τους υπεραγωγούς χαλκού (cuprates), οι οποίοι ευρέθηκαν να έχουν πολύ υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης στην υπεραγωγίμη κατάσταση (T_c), από ότι οι μέχρι τότε γνωστοί υπεραγωγοί μετάλλων. Το εκπληκτικό στο φαινόμενο αυτό είναι ότι το αρχικό σύστημα είναι ένας μονωτής Mott, ο οποίος μετατρέπεται σε υπεραγωγό εάν εμπλουτισθεί με οπές (π.χ. με χημική νόθευση). Μεταξύ των πιθανών ερμηνειών για την υπεραγωγιμότητα υψηλού T_c , σημαντικό ρόλο έχει διαδραματίσει η λεγόμενη κατάσταση ψευδο-χάσματος, δηλ. η δημιουργία ενός ενεργειακού χάσματος το οποίο εξακολουθεί να υφίσταται ακόμη και σε θερμοκρασίες υψηλότερες του T_c .

Πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι μαγγανίτες κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης (CMR) (πρωτότυπες οικογένειες $\text{La}_{1-x}\text{Ca}(\text{Sr})_x\text{MnO}_3$) παρουσιάζουν μία παρόμοια κατάσταση ψευδοχάσματος. Αυτή η ανακάλυψη θέτει σε αμφισβήτηση την υπόθεση ότι το ψευδοχάσμα αποτελεί μοναδική ιδιότητα της υπεραγωγίμης κατάστασης και υποδεικνύει ότι η κατάσταση ψευδοχάσματος είναι ένα γενικότερο φαινόμενο που χαρακτηρίζει πιθανώς τα οξειδία των μετάλλων μετάβασης. Χαρακτηριστικό είναι ότι αυτά τα συστήματα είναι επίσης μονωτές Mott όπου οι τροχιακοί βαθμοί ελευθερίας παίζουν σημαντικό ρόλο. Επιπλέον, πειράματα υποδεικνύουν ότι η κατάσταση ψευδοχάσματος είναι συνυφασμένη με την δημιουργία πολaronίων (τοπικών πλεγματοειδών παραμορφώσεων γύρω από ηλεκτρόνια, που σχετίζονται με τους τροχιακούς βαθμούς ελευθερίας). Υπάρχει μία γενική αντίληψη ότι ο σχηματισμός πολaronίων είναι καθοριστικός στο φαινόμενο κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης. Αυτό το οποίο είναι ακόμη πιο ενδιαφέρον είναι η εικόνα που διαμορφώνεται τελευταία ότι τα πολaronία είναι βασικά συστατικά μίας ελάχιστα κατανοητής και μυστηριώδους μεταλλικής φάσης η οποία υπάρχει τόσο στα υλικά κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης, όσο και στους υπονοθευμένους υπεραγωγούς υψηλού T_c , και πιθανώς στην πλειονότητα των οξειδίων των μετάλλων μετάβασης.

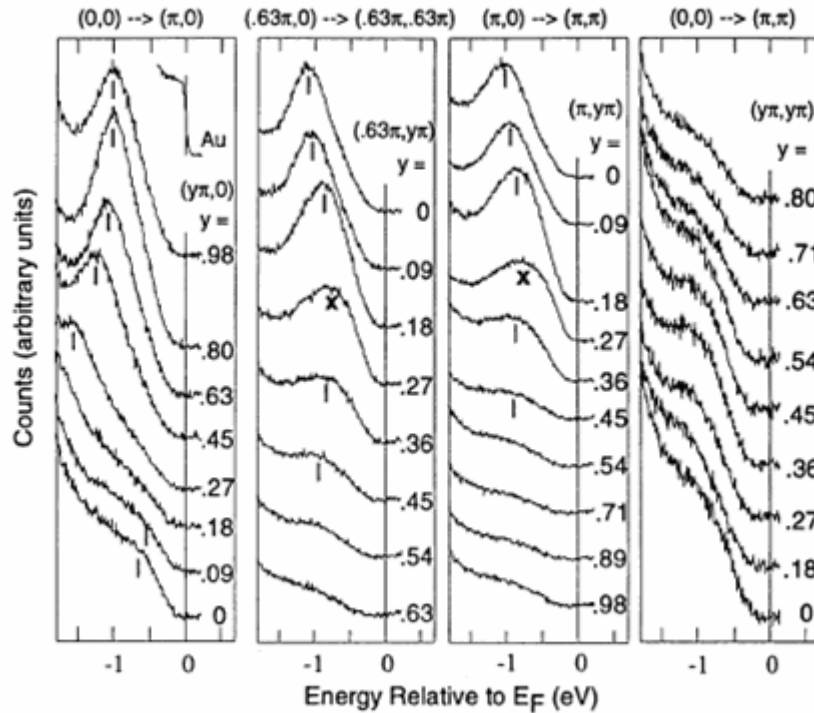
Πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές εργασίες υποδεικνύουν τον σχηματισμό μιας υπερδομής φορτίου, σπιν και τροχιακών σε υπερνοθευμένους μαγγανίτες της οικογένειας $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 < x < 0.8$) η οποία πιθανά συνδέεται με την εμφάνιση ψευδοχάσματος.

Τα αποτελέσματα των Fath και Uehara μέσω της τεχνικής STM απέδειξαν τη παρουσία νανοπεριοχών με ενδογενείς φασικές ανομοιογένειες όπου σε ορισμένους μαγγανίτες, ιδιαίτερα σε αυτούς με υψηλή νόθευση, να εμφανίζονται φράκταλ χαρακτηριστικά. Ο σχηματισμός τέτοιου τύπου συσσωματωμάτων απαιτεί επανεξέταση του σεναρίου περί φασικού διαχωρισμού. Επανεξετάζεται το γεγονός ύπαρξης μίας ομοιόμορφης ηλεκτρονικής πυκνότητας μέσω ογκωδών συσσωματωμάτων, διότι η θεώρηση τους ως ξεχωριστά σύνολα προκαλεί συσσώρευση φορτίου και θερμοδυναμική αστάθεια. Οι Moreo και Dagotto πρότειναν ένα πιθανό μηχανισμό διατήρησης του φασικού διαχωρισμού ακόμη και στη νανοκλίμακα μέσω της παρουσίας φαινομένων από quenched disorder. Μέσω μελέτης Monte Carlo με το μοντέλο του ενός ή δύο τροχιακών και με τη παρουσία αταξίας παρατήρησαν ότι η συνύπαρξη των συσσωματωμάτων μπορεί να επιτευχθεί σε κλίμακα μεγαλύτερη και από την τιμή των πλεγματικών σταθερών [91, 92].

Επιπλέον από τη μελέτη αυτή αποδείχθηκε ότι με χρήση του μοντέλου των δύο τροχιακών η μετάβαση από τη σιδηρομαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική είναι πρώτης τάξεως και μάλιστα δίχως την εμφάνιση επιδράσεων από quenched disorder. Τέλος, η θεωρητική παραδοχή για μεταβολή της πυκνότητας καταστάσεων στο επίπεδο Fermi λόγω μίας πρώτης τάξης μετάβασης εισάγει για πρώτη φορά τον όρο του ψευδοχάσματος (pseudogap) στη φυσική των μαγγανιτών. Το ψευδοχάσμα μειώνει τη πυκνότητα καταστάσεων στο ενεργειακό επίπεδο Fermi και πιθανότατα επάγει σημαντική αύξηση της ειδικής αντίστασης του υλικού.

Η ύπαρξη χάσματος στο επίπεδο Fermi καθιστά το υλικό αυτομάτως μονωτή. Το συμπέρασμα αυτό παρέχεται μέσω της μελέτης της πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων (Density of States, DOS) μέσω της οποίας ένα υλικό κατηγοριοποιείται ως μεταλλικό ή μονωτικό. Παρόλα αυτά, αν στο επίπεδο Fermi η DOS είναι μη μηδενική το σύστημα μπορεί να είναι μεταλλικό με χαρακτηριστικό παράδειγμα τους υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) [93].

Ένα ψευδοχάσμα είναι μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ ενός έντονου χάσματος και μίας μεταλλικής κατάστασης δίχως χάσμα. Η DOS ενός συστήματος με ψευδοχάσμα εμφανίζει μερικώς κατελημμένες θέσεις στο επίπεδο Fermi με τις τιμές τους να διατηρούνται πάντα μη μηδενικές. Η εμφάνιση ψευδοχάσματος παραμένει ακόμη και σήμερα υπό μελέτη στους υπεραγωγούς χαλκού με βάση το λανθάνιο και κάνει την είσοδο της και στους μαγγανίτες ιδιαίτερα υψηλής νόθευσης. Είναι γεγονός, ότι η ύπαρξη ψευδοχάσματος πέρα των θεωρητικών προβλέψεων έγινε αντιληπτή και πειραματικά σε διστρωματικούς μαγγανίτες ($\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ με $x=0.4$) μέσω της φασματοσκοπίας θερμοεκπομπής (photoemission spectroscopy, ARPES) από τον Dessau et al [94].



Σχήμα 38. Φάσματα ARPES στους 10K κατά μήκος τεσσάρων διαφορετικών υψηλών συμμετριών [94].

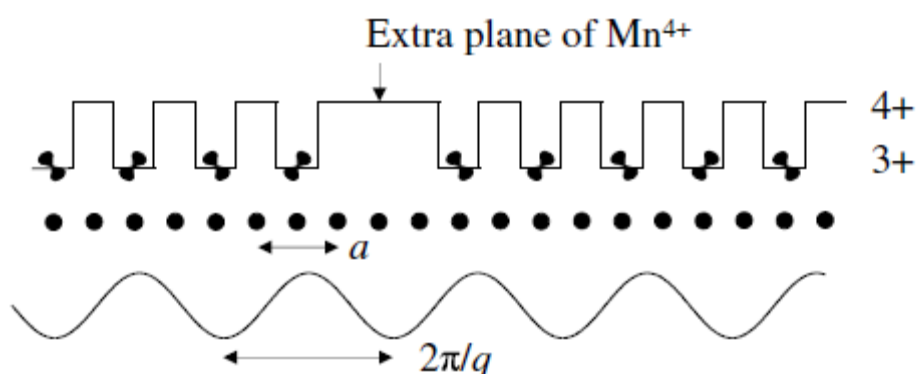
Είναι γεγονός ότι η μελέτη αυτή έθεσε σε αμφισβήτηση για πρώτη φορά τον μηχανισμό εντοπισμού του Anderson, λόγω της ανεπάρκειας της θεώρησης του για «άνοιγμα» χάσματος στην επιφάνεια Fermi. Σύμφωνα με την εργασία του Dessau, δεν είναι η κινητικότητα των φορέων που μπορεί να ερμηνεύσει την ενίσχυση της μεταλλικής φύσης έναντι της μονωτικής στις χαμηλές θερμοκρασίες αλλά ο διαθέσιμος αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων στο επίπεδο Fermi. Ένα σημαντικό αποτέλεσμα που σε συνδυασμό με την ύπαρξη υπερδομών πιστοποιεί την κοινή φαινομενολογία των υπεραγωγών χαλκού και νικελίου με αυτή των περοβοκίτων μαγγανίου.

2.17 Ισχυρή ή ασθενής σύζευξη μεταξύ ηλεκτρονίων-πλέγματος.

Η μετάβαση ενός μονωτή σε αγωγό μέσω της εφαρμογής ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου (ηλεκτρικό, μαγνητικό) είναι ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον φαινόμενο το οποίο και έχει βρει εφαρμογή σε ηλεκτρονικές διατάξεις όπως τρανζίστορς, φωτοδιόδους κ.λ.π. Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου (χαμηλής έντασης) είναι ικανή για να επάγει ηλεκτρική αγωγιμότητα μέσω μίας συλλογικής κίνησης ενός μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένη κατεύθυνση. Παρόλα αυτά η δράση του ηλεκτρικού πεδίου είναι το πιο απλό και πιθανό σενάριο. Στους περοβοκίτες μαγγανίου για παράδειγμα, η μεταβλητότητα στη κατάσταση θένους των ιόντων μαγγανίου είναι αρκετή για να επάγει μία μετάβαση του τύπου μονωτή-«μετάλλου». Οι μαγγανίτες είναι ευρέως γνωστοί για το CMR φαινόμενο το οποίο δεν είναι παρά μία μετάβαση μονωτή-«μετάλλου» μέσω της εφαρμογής ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου. Μετρήσεις από σκέδαση νετρονίων απέδειξε ότι στη μετάβαση αυτή μεταβάλλεται το ατομικό πλέγμα, με τα ιόντα μαγγανίου να λαμβάνουν τη

μορφή ενός περιοδικά διαμορφωμένου πλέγματος. Στη μεταλλική φάση, η περιοδικότητα των φορτίων εξαφανίζεται από μια σιδηρομαγνητική διεύθυνση των μαγνητικών ροπών του μαγγανίου. Για αυτό το λόγο η μετάβαση μονωτή-«μετάλλου» μέσω του μαγνητικού πεδίου αποδίδεται για την υπερνοθευμένη περιοχή ως μία διαδικασία «λιωσίματος» της τάξης φορτίου και το σχηματισμό μίας ομοιόμορφης κατάστασης σθένους των ιόντων μαγγανίου. Η παραπάνω εικόνα, δεν αποτελεί μόνο την μέχρι σήμερα άποψη για το φαινόμενο CMR αλλά και μέσω νεότερων πειραματικών αποτελεσμάτων υποδηλώνει ότι η μετάβαση μονωτή - «μετάλλου» είναι το αποτέλεσμα της συνύπαρξης δύο διαφορετικών τύπου θερμοδυναμικών καταστάσεων [95].

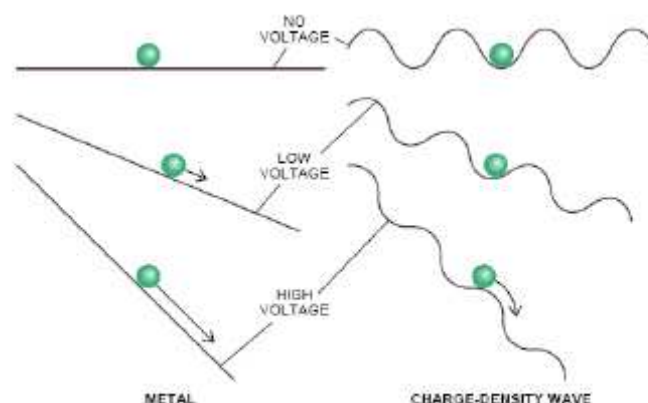
Μέχρι σήμερα, η αλλαγή στην αγωγιμότητα περιγράφεται επαρκώς μέσω δύο διαφορετικών θεωριών. Η βασική θεώρηση περιγράφει την μεταβολή αυτή με την εικόνα του «λιωσίματος» της τάξης φορτίου και της συνύπαρξης δύο διαφορετικών θερμοδυναμικών καταστάσεων. Ενώ η δεύτερη θεώρηση σχετίζεται με τη μη γραμμική απόκριση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέσω φορτιακών διαμορφώσεων του ατομικού πλέγματος.



Σχήμα 39. 1D απεικόνιση της ένωσης LCMO 0.52. Τα άτομα Mn στα επίπεδα (200) του εκατέρωθεν πλέγματος απεικονίζονται ως γραμμικές αλυσίδες σημείων διαχωρισμένες κατά $a/2$. Σύμφωνα με την συμβατική εικόνα της φορτιακής τάξης, τροχιακά διευθετημένα επίπεδα Mn^{3+} εναλλάσσονται με επίπεδα Mn^{4+} και η φορτιακή ουδετερότητα διατηρείται μέσω ενός επιπλέον Mn^{4+} επιπέδου ανά 9.6 nm για $x=1/2$ και $x=2/3$. Στη δεύτερη εικόνα εμφανίζεται η διαμόρφωση ενός υπερπλέγματος το οποίο είναι ομοιόμορφο και χωρίς σημειακά σφάλματα (stacking faults) [96].

Μη γραμμικές αποκρίσεις στην ηλεκτρική αγωγιμότητα έχουν παρατηρηθεί σε οργανικά άλατα και φερροηλεκτρίτες. Μόλις πρόσφατα και βασιζόμενοι σε θεωρητικές προβλέψεις, παρατηρήθηκε για την περίπτωση των μαγγανιτών, μη γραμμικού τύπου απόκριση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο υλικό $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρική αντίσταση μειώθηκε σημαντικά καθώς εφαρμόζονταν ηλεκτρικό πεδίο της τάξεως των 10 kV m^{-1} . Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε μόνο κατά την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου στη διεύθυνση της φορτιακής διαμόρφωσης. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις της τάσης σε τιμές χαμηλής αντίστασης, θέτοντας υπό αμφισβήτηση την ερμηνεία της μετάβασης μέσω του «λιωσίματος» της τάξης φορτίου [97]. Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με την θεώρηση της ύπαρξης μίας συλλογικής μεταβολής της ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά μήκος του κρυστάλλου, γνωστή ως κύμα πυκνότητας φορτίου (Charge Density Wave, CDW). Τα CDW συστήματα δεν εξαρτώνται από τις θέσεις που καταλαμβάνουν τα ιόντα μαγγανίου αλλά είναι ένα καθαρά ηλεκτρονικό φαινόμενο. Σε χαμηλά πεδία τα ηλεκτρόνια είναι ακινητοποιημένα, με την επίδραση

όμως ενός ισχυρού πεδίου τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να μετακινούνται (sliding electrons). Τα sliding CDW έχουν μελετηθεί πολλά χρόνια πριν, με την αρχική θεώρηση ότι η συλλογική τους κίνηση μπορεί και να μεταφέρει ένα «υπερρεύμα» ακόμη και με την δράση ενός χαμηλού ηλεκτρικού πεδίου. Η θεώρηση αυτή απορρίφθηκε από τους Lee, Rice και Anderson, οι οποίοι απέδειξαν ότι στη μονωτική κατάσταση το CDW ακινητοποιείται (pinned) από το πλέγμα [98].



Σχήμα 40. Μοντέλο φορτισμένου σωματιδίου απεικονίζει τη διεργασία μετακίνησης ενός CDW στη περίπτωση ενός μετάλλου. Σε ένα «καθαρό» μέταλλο (αριστερά) το σωματίδιο διατηρείται σε ένα σταθερό επίπεδο (ηλεκτρικό δυναμικό). Αν εφαρμοστεί μία τάση, το επίπεδο αυτό στρέφεται και το σωματίδιο αρχίζει να μετακινείται (δημιουργείται ρεύμα). Για ένα CDW (δεξιά), το επίπεδο είναι διαμορφωμένο. Αν εφαρμοστεί μία χαμηλή τάση, η στρέψη του επιπέδου θα είναι μικρή και το σωματίδιο θα αλλάξει ελάχιστα θέση, οπότε δεν θα αναπτυχθεί ρεύμα. Αν η στρέψη είναι αρκετά μεγάλη το σωματίδιο μπορεί να ξεπεράσει τα διαδοχικά φράγματα και να παραχθεί ρεύμα. Το αποκρινόμενο ρεύμα θα ταλαντεύεται καθώς το σωματίδιο θα καλύπτει το διαμορφωμένο επίπεδο. Αυτού του τύπου μη γραμμικές αποκρίσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι γνωστές ως Frohlich διακυμάνσεις [99].

Η ενέργεια εντοπισμού (pinning energy) μπορεί να ξεπεραστεί μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου δίχως να καταστραφεί το CDW αποδίδοντας ακόμη και υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα παραπάνω αποτελέσματα είχαν προβλεφθεί θεωρητικά από τον Millward, ο οποίος πρότεινε την διεύθυνση της τάξης φορτίου με την εικόνα ενός CDW. Η εικόνα ενός CDW ερμηνεύει με μεγάλη επιτυχία τις ηλεκτρικές ιδιότητες και τα μη γραμμικά φαινόμενα που παρατηρούνται στους μαγγανίτες, αλλά έρχεται σε σύγκρουση με τα μέχρι σήμερα αποτελέσματα από ακτίνες X και σκεδάσεις νετρονίων που έχουν αποδείξει την επιμήκυνση των οκταέδρων Mn^{3+} , επαληθεύοντας την εικόνα της εντοπισμένης τάξης φορτίου [100]. Οι δύο παραπάνω ερμηνείες, του CDW η οποία βασίζεται στην ασθενή σύζευξη ηλεκτρονίων με το πλέγμα και η ερμηνεία της φορτιακής τάξης βασισμένη στη ισχυρή σύζευξη των ηλεκτρονίων με το πλέγμα, αποτελούν την νεότερη και πιο έντονη επιστημονική «διένεξη» στο χώρο των ισχυρώς συζευγμένων ηλεκτρονικών συστημάτων.

2.18 Χημεία και φυσική των Μαγναντιών υψηλής νόθευσης (Νεότερες εξελίξεις).

Οι υπερνοθευμένοι περοβοκίτες μαγγανίου, παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών χαρακτηριστικών συμπεριλαμβανομένων των πρωτότυπων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Θεωρητικά μοντέλα και πειραματικά αποτελέσματα συνεχίζουν να αποκαλύπτουν την ύπαρξη ενός πολυσύνθετου και πλούσιου διαγράμματος φάσης με διάφορους τύπους μαγνητικών δομών και ηλεκτρικών χαρακτηριστικών. Αυτές οι νέου τύπου ηλεκτρικές-μαγνητικές ιδιότητες μπορούν να συντονιστούν μέσω διαφορετικών εξωγενών παραγόντων συμπεριλαμβανομένου του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, της θερμοκρασίας και της υδροστατικής πίεσης παρέχοντας νέες επιστημονικές και τεχνολογικές εφαρμογές. Η αλληλεπίδραση του σπιν, του φορτίου, του πλέγματος και των τροχιακών βαθμών ελευθερίας οδηγεί σε πρωτόγνωρες καταστάσεις τόσο συνύπαρξης όσο και ανταγωνισμού νέων θερμοδυναμικά φάσεων.

Στους υπερνοθευμένους μαγγανίτες οι δυνάμεις εντοπισμού όπως οι απώσεις Coulomb και οι δυνάμεις μηχανικής μετατόπισης (ελαστική ή κινητική ενέργεια) έχουν την τάση να παραγάγουν μια μη συμβατική ισορροπία τόσο στη φορτιακή όσο και στη διάταξη του σπιν.

Διάφορες πειραματικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι τα συστήματα $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$, $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ και $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ διατάσσονται αντισιδηρομαγνητικά πέρα από το ποσοστό νόθευσης $x = 1/2$. Ο αντισιδηρομαγνητικός χαρακτήρας (AF) ποικίλλει με το x από το τύπο A (έναν επίπεδο σιδηρομαγνητισμός που συνδέεται κατά επίπεδα με αντισιδηρομαγνητικό τρόπο), την C-type (με αντισιδηρομαγνητικά επίπεδα που συνδέονται με σιδηρομαγνητικό τρόπο) και τέλος την G-type για ποσοστά κοντά στο $x=1$, όπου εμφανίζεται μία 3D εναλλασσόμενη διάταξη των ιδιοπεριστροφών.

Η σταθερότητα αυτών των καταστάσεων εξαρτάται κυρίως από το εύρος της ζώνης αγωγιμότητας του υλικού. Για παράδειγμα, το υλικό $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, με το μεγαλύτερο εύρος ζώνης, παρουσιάζει τον τύπο A σε σειρά νόθευσης από $0.52 < x < 0.58$. Επιπρόσθετα, πειραματικά αποτελέσματα υπέδειξαν ότι παρουσιάζει μικρό ποσοστό σιδηρομαγνητικής φάσης στη βασική του κατάσταση αμέσως μετά το $x = 0.50$.

Το υλικό $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$, ένα σύστημα μεσαίου εύρους ζώνης εμφανίζει επιπρόσθετα αντισιδηρομαγνητική δομή τύπου A αμέσως μετά το $x=0.50$ και διατηρείται σταθερή μέχρι το $x=0.62$. Αντίθετα, για το υλικό $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ η δομή αυτή επεκτείνεται από το $x=0.48$ έως 0.60 . Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, η C-type φάση μετασχηματίζεται αυξανόμενου του ποσοστού νόθευσης από τη 2D δομή τύπου A στην 3-D διάταξη τύπου G στο υψηλότερο ποσοστό νόθευσης. Ο Kajimoto συνδύασε τα διαγράμματα φάσης των διάφορων υπερνοθευμένων μαγναντιών με τα διαφορετικά εύρη ζώνης και τα συνέταξε συνολικά. Πιο συγκεκριμένα, τα στοιχεία στενού εύρους ζώνης, $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, επιδεικνύουν την μονωτική και φορτιακή/τροχιακή τάξη τύπου CE γύρω από το ποσοστό 0.50 ενώ το σύστημα $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ επιδεικνύει την επίπεδη A τύπου αντισιδηρομαγνητική τάξη. Τα μεγαλύτερου εύρους ζώνης υλικά, γενικώς, επιδεικνύουν αυξανόμενης κλίμακας δομή φορτίου και σπιν καθώς αυξάνεται το ποσοστό νόθευσης. Ακολουθώντας την εξής σειρά: A-τύπου Αντισιδηρομαγνητισμός → Μεταλλικός Σιδηρομαγνητισμός → Μεταλλικός A-τύπου Αντισιδηρομαγνητισμός → Μονωτική C-τύπου Αντισιδηρομαγνητισμός → Μονωτική G-τύπου Αντισιδηρομαγνητισμός. Αξιοσημείωτη είναι η απουσία της δομής CE τύπου και η παρουσία της μεταλλικής αντισιδηρομαγνητικής δομής τύπου A σε μεγάλο εύρος ζώνης υλικά.

Η βιβλιογραφία εμφανίζει ένα μεγάλο αριθμό μελετών στην φορτιακή τάξη και τις ενδογενείς ανομοιογένειες στην περιοχή λίγο μετά το ποσοστό 0.50. Αυτές οι ανομοιογενείς καταστάσεις μεταβάλλονται σημαντικά στα μικρής ζώνης υλικά. Στο υλικό $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, το εύρος της ζώνης αγωγιμότητας έχει συστηματικά μεταβληθεί και ακολούθως ελεγχθεί μέσω χημικής αντικατάστασης (Sm ή Nd) και υδροστατικής πίεσης, έτσι ώστε να μελετηθεί η θερμοκρασιακή εξέλιξη της φορτιακής τάξης και της ηλεκτρικής μετάβασης από μεταλλική σε μονωτική φάση. Υπάρχουν ενδείξεις μέσω σκέδασης νετρονίων για τον σχηματισμό φορτιακής διάταξης τύπου λωρίδων όταν το ποσοστό νόθευσης για το υλικό $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ και $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ισούται ή υπερβαίνει το 0.50. Οι ανομοιογενείς καταστάσεις προέρχονται από τις ανταγωνιστικές βασικές καταστάσεις (φορτιακή τάξη/AFM και FM) οδηγώντας το σύστημα σε μία πρώτης τάξης μετάβαση με ασυνέχειες στη πυκνότητα καταστάσεων καθώς το χημικό δυναμικό διαφοροποιείται κατά την μετάβαση. Τέτοιου τύπου μεταβάσεις καταλήγουν στον φασικό διαχωρισμό του συστήματος (Nagaev). Σε ορισμένα υλικά η φορτιακή τάξη είναι αρκετά «μαλακή» (electronically soft phases) έτσι ώστε να «λιώνει» (melting process) σε σιδηρομαγνητική μεταλλική φάση μέσω της επίδρασης ενός υψηλού μαγνητικού πεδίου. Αυτοί οι μακροσκοπικής κλίμακας φασικοί διαχωρισμοί δεν είναι σταθεροί στις μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις Coulomb τείνοντας να διαχωριστούν σε μικροσκοπικές ανομοιογενείς φάσεις.

Οι μεταφορικές ιδιότητες σε αυτή την περιοχή νόθευσης ακολουθούν την ανισοτροπία της μαγνητικής τάξης. Η Α-τύπου τάξη ευνοεί την μεταφορά φορτίου διαμέσω των σιδηρομαγνητικά συζευγμένων επιπέδων αντίθετα με την μεταφορά των ηλεκτρονίων διαμέσω των αντισιδηρομαγνητικά διευθετημένων επιπέδων όπου και περιορίζεται. Στην δομή C-τύπου η μεταφορά των φορέων διενεργείται κατά μήκος των σιδηρομαγνητικά διατεταγμένων σπιν στην c-κατεύθυνση και περιορίζεται κατά το ab-επίπεδο. Τόσο στην Α-τύπου όσο και στην C-τύπου φάσεις εμφανίζεται και τροχιακή διάταξη εισάγοντας έναν επιπλέον περιοριστικό παράγοντα στις μαγνητομεταφορικές ιδιοότητες του συστήματος. Η τροχιακή τάξη αντιστρέφεται κατά την μετάβαση από την Α στην C-τύπου φάση, μεταβαίνοντας από την τροχιακή τάξη των $d_{x^2-y^2}$ τροχιακών (Α-τύπου) στην τάξη των $d_{3z^2-r^2}$ τροχιακών (C-τύπου). Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί, όπως και στην υπονοθευμένη περιοχή, ότι και η τροχιακή τάξη είναι δυνατόν να υποστεί «λιώσιμο» με την εφαρμογή υψηλού μαγνητικού πεδίου. Το σημαντικό αποτέλεσμα που προκύπτει από την εφαρμογή του υψηλού μαγνητικού πεδίου είναι η μετάβαση από την Α-τύπου αντισιδηρομαγνητική τάξη των σπιν στην μεταλλική σιδηρομαγνητική φάση, όταν η τροχιακή τάξη έχει πλήρως καταστραφεί.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η έρευνα του Zimmerman μέσω της τεχνικής ακτινών Χ για τον προσδιορισμό της γραμμικής σύζευξης της φορτιακής και τροχιακής τάξης (CO/OO) στο υλικό $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ στο $x=0.50$ και τον σχηματισμό τους σε κοινή θερμοκρασία ($T_{CO}=245K$). Ανακαλύπτοντας ότι η CO/OO σύζευξη ενισχύει αντισιδηρομαγνητικές διακυμάνσεις και τελικά οδηγεί σε αντισιδηρομαγνητική μετάβαση σε θερμοκρασία $T_N \sim 170K$ [101].

Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχει πραγματοποιηθεί για την ανάλυση της μαγνητικής και τροχιακής τάξης στην υπερνοθευμένη περιοχή των μαγγανιτών. Μελέτες με σκέδαση νετρονίων και ακτινών Χ αποκάλυψαν σημαντικές πληροφορίες για αυτές της διατεταγμένες φάσεις. Μία από τις σημαντικότερες ίσως παρατηρήσεις ήταν η αποκάλυψη της αντισιδηρομαγνητικής/μεταλλικής Α-τύπου φάσης με ομοεπίπεδη σιδηρομαγνητική τάξη των σπιν. Τόσο το υλικό $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ όσο και το $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ εμφανίζουν αντισιδηρομαγνητισμό κάτω από τα 150K για $x=0.50$, αλλά η ειδική αντίσταση του $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ είναι $2 \times 10^{-2} \Omega cm$, σχεδόν τέσσερις τάξεις χαμηλότερη από την ειδική αντίσταση του υλικού $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Οι μετρήσεις από

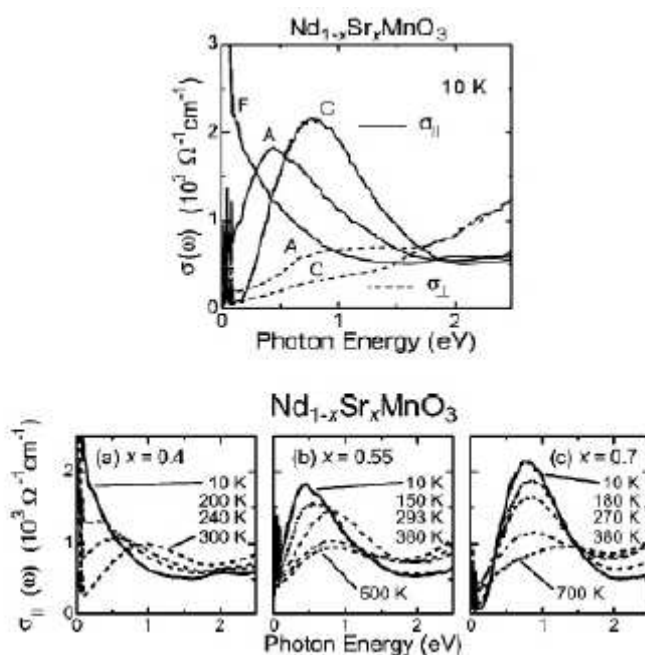
σκέδαση νετρονίων υπέδειξαν ότι στην A-τύπου αντισιδηρομαγνητική κατάσταση τα σπιν είναι σιδηρομαγνητικά διατεταγμένα στο ab-επίπεδο και αντιπαράλληλα στο c-επίπεδο. Κατά αντιστοιχία με την σύζευξη της μαγνητικής-τροχιακής τάξης στην υπερνοθευμένη περιοχή. Το αποτέλεσμα αυτό ερμηνεύθηκε μέσω δομικών μεταβολών. Ειδικότερα, λόγω της κάμψης και στρέψης των οκταέδρων MnO_6 , η μοναδιαία κυψελίδα αποκλίνει από την ιδανική κυβική δομή και μετατρέπεται σε ορθορομβική με διαστάσεις $\sim \sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας. Κάτω από την θερμοκρασία Neel η ψευδοτετραγωνική φάση O^+ με $a \sim b < \frac{c}{\sqrt{2}}$

μεταβάλλεται σε ορθορομβική O με πλεγματικές παραμέτρους $\frac{c}{\sqrt{2}} < b < a$. Στην

περιοχή $0.55 < x < 0.60$ η δομική μετατροπή λαμβάνει χώρα κάτω από την T_N . Στο όριο μεταξύ της A και C φάσης, υπάρχει μικροσκοπική φάση συνύπαρξης και ανταγωνισμού των δύο φάσεων. Η μετάβαση στην O' δομή σχετίζεται με την επιμήκυνση των οκταέδρων κατά το ab-επίπεδο και την σύμπτυξη κατά την c-διεύθυνση. Αυτό είναι σύμφωνο με την $d_{x^2-y^2}$ τροχιακή τάξη στην A-τύπου αντισιδηρομαγνητική φάση. Η αντισιδηρομαγνητική φάση στη μητρική ένωση $LaMnO_3$ είναι κατ'αντιστοιχία τροχιακά διατεταγμένα, αλλά η τροχιακή διεύθυνση της είναι εναλλασσόμενη μεταξύ των $d_{3x^2-y^2}/d_{3y^2-r^2}$. Η μετάβαση είναι πρώτης τάξης (μικρή υστέρηση παρατηρείται στην T_N από τις καμπύλες ειδικής αντίστασης), με μία απότομη αλλαγή στην τροχιακή τάξη και τις πλεγματικές παραμέτρους. Η απουσία υπερπλεγματικών σημείων (superlattice spots) από τις μετρήσεις σκέδασης νετρονίων στη θερμοκρασία μεταβάσεως αποδεικνύει την απουσία συνύπαρξης φορτιακής τάξης στην A ή C φάση. Η ηλεκτρική αντίσταση κατά το επίπεδο ab, ρ_{ab} , είναι πολύ χαμηλή και σχεδόν μεταλλική, αντίθετα η αντίσταση κατά το επίπεδο c, ρ_c , είναι καθαρά μονωτική. Η υψηλή ανισοτροπία στην μεταφορά των φορέων φορτίου, είναι μία απόδειξη της απουσίας μεταφοράς του φορτίου αλλά και περιορισμού του μηχανισμού της διπλής ανταλλαγής (αναπήδησης ηλεκτρονίων) κατά μήκος της διεύθυνσης c. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να έρθει σε αντίθεση με τους υπονοθευμένους μαγγανίτες με βάση λανθάνιο, που επίσης εμφανίζουν A-τύπου τάξη των σπιν, αλλά ο μηχανισμός διπλής ανταλλαγής διατηρείται λόγω της κεκλιμένης αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης τους. Στην υπερνοθευμένη περιοχή δεν υπάρχει κεκλιμένη αντισιδηρομαγνητική φάση και το φορτίο μπορεί να μεταφέρεται μόνο διαμέσου σιδηρομαγνητικά διευθετημένων επιπέδων.

Στην αντισιδηρομαγνητική φάση τύπου-A, η επίδραση του μαγνητικού πεδίου στην ειδική αντίσταση του υλικού είναι ισχυρότερη κατά μήκος της c-διεύθυνσης. Η αντισιδηρομαγνητική μετάβαση μειώνεται θερμοκρασιακά μέσω της επιβολής μαγνητικού πεδίου λόγω της σταθεροποίησης της ανταγωνιστικής σιδηρομαγνητικής κατάστασης που σταθεροποιείται και ενισχύεται μέσω του επιβαλλόμενου πεδίου. Κάτω από την T_N , παρατηρείται μία μεγάλη αρνητική πτώση της ειδικής αντίστασης στη διεύθυνση της αντισιδηρομαγνητικής τάξης. Μέσω της επιβολής ενός μεσαίας τάξης πεδίου κατά την σιδηρομαγνητική διεύθυνση, προκαλείται στρέψη των σπιν κατά μήκος της c-διεύθυνσης, προκαλώντας σιδηρομαγνητική διεύθυνση κατά μήκος αυτής της διεύθυνσης. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η μείωση της ειδικής αντίστασης κατά την c-διεύθυνση ενισχύοντας την εμφάνιση ισχυρής αρνητικής μαγνητοαντίστασης. Η ανισοτροπία της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε τροχιακά διατεταγμένες φάσεις A και C τύπου προσδιορίζονται μέσω οπτικής αγωγιμότητας. Ο Tobe μελέτησε μία σειρά μονοκρυστάλλων και υπολόγισε το οπτικό φάσμα της πολωσιμότητας τους για ποσοστά νόθευσης $x=0.40, 0.55$ και 0.70 . Το σχήμα

παρουσιάζει την οπτική αγωγιμότητα για ηλεκτρικό πεδίο (E) παράλληλο και κάθετο στην σιδηρομαγνητική διεύθυνση. Το σχήμα δείχνει ξεκάθαρα ότι (α) $\sigma_{\parallel}(\omega) > \sigma_{\perp}(\omega)$ ενισχυμένο πάνω από τα 1.8 eV και (β) το ποσοστιαίο βάρος Drude, που εμφανίζεται στην σιδηρομαγνητική/μεταλλική φάση για $x=0.40$, απουσιάζει τόσο από την A φάση ($x=0.55$) και την C φάση ($x=0.70$), λαμβάνοντας υπόψιν την ευρεία κατανομή της $\sigma(\omega)$ πάνω από το 1 eV στην σιδηρομαγνητική κατάσταση, ανεξάρτητα της παρουσίας A ή C φάσης. Η ανισοτροπία ανάμεσα στην παράλληλη και κάθετη οπτική αγωγιμότητα συνδέεται με τον περιορισμό των φορέων φορτίου κατά μήκος των τροχιακά διατεταγμένων επιπέδων (A φάση)/λωρίδες (C φάσης).



Σχήμα 41. Το οπτικό φάσμα της πολωσιμότητας υπερνοθευμένων μονοκρυστάλλων $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ [102].

Η ευρεία κατανομή της κορυφής $\sigma_{\parallel}(\omega)$ στο μέσο του φασματικού εύρους, στην A και C φάση, αποδόθηκε από τον Tobe στην ύπαρξη ενός πιθανού «ψευδοχάσματος» (A φάση) και ένα πραγματικό «χάσμα» (μονωτική C φάση). Δεν παρατηρήθηκε απότομη ακμή στο οπτικό φάσμα ή κάποιο κατώφλι στο $\sigma(\omega)$, συνεπώς η απόδοση στην ύπαρξη χάσματος παραμένει υπό αμφισβήτηση. Η τεχνική ARPES (angle resolved photoemission spectroscopy) δεν υπέδειξε ύπαρξη χάσματος στην επιφάνεια Fermi, αν και παρατηρείται «ενσωμάτωση» στην επιφάνεια Fermi. Η απουσία κορυφής Drude, η ύπαρξη ευρείας κορυφής γύρω στα 0.5-1 eV και η μεγάλη φασματική κατανομή σε υψηλές ενέργειες υποδεικνύουν την ύπαρξη απεντοπισμένων φορέων και την παρουσία διεγέρσεων πάνω από 1.5-2eV [102].

2.19 Οι τελευταίες πειραματικές μελέτες σε υπερνοθευμένους περοβοκίτες μαγγανίου με βάση το λανθάνιο.

Πρόσφατες πειραματικές εξελίξεις αποκάλυψαν την ύπαρξη μιας ανομοιογενούς φάσης στη βασική κατάσταση (ground state) των υπερνοθευμένων περοβοκίτων μαγγανίου (με βάση το λανθάνιο) σε θερμοκρασίες κάτω των 80K. Τα πειράματα και οι θεωρητικές εργασίες παρέχουν μια εικόνα όπου διαφορετικές μαγνητικές

καταστάσεις αλληλεπιδρούν/ανταγωνίζονται και διαμορφώνουν τις μικροσκοπικές ή/και νανοσκοπικές μικτές φάσεις του φορτίου και της διάταξης του σπιν [103].

Η φυσική των μαγγανιτών περιορίζεται στην υπονοθευμένη περιοχή νόθευσης ($0 < x < 0.50$), όπου το σύστημα εμφανίζει κυρίως έναν σιδηρομαγνητικό/μεταλλικό χαρακτήρα (από τη κεκλιμένη αντισιδηρομαγνητική/μονωτική φάση τύπου-A (CAF) για $x=0$ έως την σιδηρομαγνητική/μεταλλική (FMM) για ποσοστό νόθευσης $x=0.45$). Η συνηθέστερα μελετημένη ομοιογενής φάση είναι αυτή για ποσοστό νόθευσης $x=0.30$ λόγω του φαινομένου της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης. Η ομοιογένεια της περιοχής αυτής τόσο στο τρόπο διεύθησης του φορτίου όσο και του σπιν ευνοεί την πειραματική αλλά και θεωρητική μελέτη. Το διάγραμμα φάσης όμως των μαγγανιτών παραμένει μέχρι και σήμερα γεμάτο αναπάντητα ζητήματα και αδιευκρίνιστες περιοχές. Με σημαντικότερη ίσως «μαύρη τρύπα» την στενή περιοχή από $0.50 < x < 0.80$, όπου θα μελετήσουμε διεξοδικά στη παρούσα διατριβή.

Θα ήταν αδύνατο να αναπτυχθεί μια κοινή θεωρία για τους μαγγανίτες, η οποία να επεκτείνεται σε όλο το εύρος του ποσοστού νόθευσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπερνοθευμένη περιοχή παρουσιάζει την περισσότερη πολυπλοκότητα και τις πιο ασυνήθιστες καταστάσεις συνύπαρξης φάσεων και ιδιοτήτων.

Υποστηρίζεται ότι σε αυτήν την περιοχή νόθευσης ($x > 0.50$) η φυσική που διέπει το σύστημα λόγω των συζεύξεων και των πολύπλοκων διαμορφώσεων του φορτίου και του σπιν έχει παρουσιάσει ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως ένα διαταγμένο αντισιδηρομαγνητικό σύστημα φορτίου, ιδιοπεριστροφής και τροχιακών CE-type (CO/AFM), ένα τροχιακά διαταγμένο αντισιδηρομαγνητικό σύστημα (OO/AF) καθώς και διαχωρισμό φάσης. Αν και πειραματικά τουλάχιστον, αυτού του τύπου οι διαμορφώσεις παραμένουν αδιευκρίνιστες. Εντούτοις, μια αφθονία θεωρητικών προβλέψεων αναμένει την ύπαρξη μόνο μίας καθαρά αντισιδηρομαγνητικής φάσης στη περιοχή υπερνόθευσης. Πειραματικά αποτελέσματα εμφανίζουν ότι η αντισιδηρομαγνητική κατάσταση του συστήματος $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ποικίλλει με τη συγκέντρωση ασβεστίου από την CE-type ($0.50 < x < 0.56$) έως την C-type ($0.60 < x < 0.70$). Πρόσφατα, η τεχνική της σκέδασης νετρονίων, η μικροσκοπία ηλεκτρονίων και οι περίθλαση ακτινών X παρουσίασαν για συγκέντρωση, $x=0.50$, 0.66 και 0.75 υπερδομές (superstructures) με περιοδικότητες $2a$, $3a$ και $4a$, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα των νετρονίων αποκάλυψαν ότι το σύστημα $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ κοντά σε $x=0.66$ εμφανίζει μια δυσανάλογη μαγνητική δομή συνύπαρξης των δύο προαναφερθέντων μαγνητικών δομών, κάνοντας χρήση του κανόνα του μοχλού για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων (Pissas et al.) [104]. Αντίστοιχα, τελευταίες μελέτες μαγνήτισης και σκέδασης νετρονίων παρουσίασαν τη μικτή φύση αντισιδηρομαγνητισμού/σιδηρομαγνητισμού (AF/FM) του δείγματος $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, το οποίο και αποτελεί φασικό σύνορο μεταξύ της υπερνοθευμένης και υπονοθευμένης περιοχής.

Παρόμοια σύνθετα φαινόμενα έχουν αποκαλυφθεί από τους υπεραγωγούς υψηλού- T_C και ιδιαίτερα από τα cuprates και nickelates. Η έρευνα των ανομοιογενειών στα cuprates και τα manganites αποκαλύπτει με την πάροδο του χρόνου ότι και τα δύο συστήματα «μοιράζονται» την ίδια φαινομενολογία.

2.20 Τα πρώτα θεωρητικά μοντέλα.

Η ερμηνεία και θεωρητική αναπαραγωγή των πολύπλοκων φασικών διαγραμμάτων των μαγγανιτών μέσω των οποίων ερμηνεύονται οι ποικίλες ιδιότητες των υλικών αυτών προσεγγίζεται μέσω σύνθετων και άλυτων μέχρι σήμερα χαμιλτονιανών. Τα πρώτα θεωρητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν βασίζονταν σε απλές προσεγγίσεις της χαμιλτονιανής «ενός τροχιακού».

Στις πρώτες θεωρητικές προσεγγίσεις για την ερμηνεία των υλικών αυτών αγνοείται η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των βαθμών ελευθερίας καθιστώντας την ερμηνεία ανεπαρκή.

Το πρώτο θεωρητικό μοντέλο που προτάθηκε αγνοούσε τις αλληλεπιδράσεις Coulomb και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και πλέγματος. Το μοντέλο αυτό που ονομάστηκε «σιδηρομαγνητικό μοντέλο Kondō» ήταν ένα υπεραπλουστευμένο μοντέλο που περιέγραφε ικανοποιητικά το φαινόμενο της κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης στην σιδηρομαγνητική περιοχή νόθευσης. Βασική παράβλεψη του θεωρητικού μοντέλου ήταν η παράμετρος που ορίζει στη χαμιλτονιανή την κατάσταση των τροχιακών βαθμών ελευθερίας. Η παράλειψη αυτή περιόριζε την εμβέλεια ερμηνείας του μοντέλου στη σιδηρομαγνητική-μεταλλική φάση όπου τα τροχιακά εμφανίζονται άτακτα διευθετημένα. Το χαρακτηριστικό αυτό μετονόμασε το μοντέλο σε «μοντέλο του ενός τροχιακού» [105].

Το επόμενο μοντέλο που προτάθηκε έθεσε ως πρωταρχική παράμετρο την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων («μοντέλο Coulomb»). Το μοντέλο αυτό προτάθηκε για να ερμηνεύσει την κεκλιμένη αντισιδηρομαγνητική φάση αλλά δεν παρουσίασε ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα λόγω της παράβλεψης άλλων σημαντικών παραμέτρων όπως των αλληλεπιδράσεων Jahn-Teller που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην υπονοθευμένη περιοχή.

Η αδυναμία του παραπάνω μοντέλου οδήγησε στην ανάπτυξη μίας τροποποιημένης εκδοχής του πρωταρχικού μοντέλου του ενός τροχιακού. Το μοντέλο αυτό αναφέρεται βιβλιογραφικά ως «μοντέλο των δύο τροχιακών». Το μοντέλο βασίστηκε στις ελλείψεις του μοντέλου ενός τροχιακού και εισήγαγε επιπλέον την δράση των αλληλεπιδράσεων Jahn-Teller. Τα αποτελέσματα του μοντέλου όμως οδηγούσαν σε λάθος συμπεράσματα συγκρινόμενα με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η μη ικανοποιητική προσέγγιση του μοντέλου αυτού οδήγησε στην απαλοιφή του όρου των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων. Τα νέα αποτελέσματα αν και αναπαρήγαγαν ικανοποιητικά τα φαινόμενα τάξης των τροχιακών και τη δράση των αλληλεπιδράσεων Jahn-Teller δεν μπορούσαν να ερμηνεύσουν πειραματικά αποτελέσματα που σχετίζονται με μαγνητομεταφορικές ιδιότητες των μαγναντιών στην υπερνοθευμένη περιοχή και ιδιαίτερα στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Η θεωρητική προσπάθεια συνεχίζεται με τροποποιήσεις αν και μέχρι σήμερα αδυνατεί να αποδώσει τη γενική εικόνα των ιδιοτήτων των μαγναντιών.

Τα μέχρι σήμερα θεωρητικά αποτελέσματα ικανοποιούν την ερμηνεία των ιδιοτήτων στην σιδηρομαγνητική περιοχή ($0.20 < x < 0.40$) όπου τα υλικά εμφανίζουν σταθερότητα στις τάξεις των τροχιακών, του σπιν και με κυρίαρχο μηχανισμό τη διπλή ανταλλαγή. Σε ποσοστά όμως νόθευσης κάτω από το $x=0.20$ και πάνω από το $x=0.45$ οι ιδιότητες περιπλέκονται καθιστώντας τα ανεπαρκή.

2.21 Θεωρητικές μελέτες στην υπερνοθευμένη περιοχή των μαγναντιών.

Οι πρώτες θεωρητικές έρευνες στην υπερνοθευμένη περιοχή βασίστηκαν στο μοντέλο της διπλής ανταλλαγής λόγω της άρσης του εκφυλισμού των e_g ηλεκτρονίων. Αν και αυτή η προσέγγιση ικανοποιεί την υπονοθευμένη περιοχή λόγω του υψηλότερου ποσοστού τρισθενούς μαγναντίου έναντι τετρασθενούς, στην υπερνοθευμένη περιοχή κατέσκει μεταγενέστερα άτοπη.

Μέσω αυτού του μηχανισμού έγινε προσπάθεια για να αποδοθεί ο σχηματισμός της μαγνητικής και τροχιακής τάξης. Με βάση αυτό το μοντέλο η απουσία των ισχυρών J-T επιδράσεων και το χαμηλό ποσοστό των τρισθενών ιόντων μαγναντίου, η

πρόγνωση των διαφόρων φαινομένων στην υπερνοθευμένη περιοχή καθίσταται αδύνατη. Σε μία πρώτη προσπάθεια οι Brink και Khomskii πρότειναν ένα μοντέλο στο οποίο συμπεριλαμβάνεται και η αναπήδηση των e_g ηλεκτρονίων στην περιοχή υψηλής νόθευσης. Πιο συγκεκριμένα, κάθε ιόν Mn που βρίσκεται σε τρισθενή κατάσταση και περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο e_g δρα ως ένα κέντρο Jahn-Teller. Τα e_g τροχιακά διαχωρίζονται και το σύστημα αποκτά τροχιακή διάταξη. Κατά συνέπεια, στην υπερνοθευμένη περιοχή, σε μία πρώτη προσέγγιση, μπορεί η τροχιακή τάξη να αγνοηθεί ως βαθμός ελευθερίας στο σύστημα μέσω της εφαρμογής ενός μοντέλου «απλής ενεργειακής ζώνης» όπως το συμβατικό μοντέλο της διπλής ανταλλαγής [106].

Υπάρχουν $y=1-x$ ηλεκτρόνια στα δύο e_g τροχιακά σε κάθε ιοντική θέση μαγγανίου στην νοθευμένη περιοχή των μαγγανιτών $R_{1-x}A_xMnO_3$. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, επομένως είναι $y/4$. Αυτό σημαίνει ότι, η υψηλότερη ηλεκτρονιακή κατάληψη στην υπερνοθευμένη περιοχή ($x>0.50$) είναι μόλις $1/8$. Λόγω της χαμηλής ηλεκτρονιακής συγκέντρωσης και του επακόλουθου χαμηλού αριθμού J-T κέντρων, η e_g ενεργειακή ζώνη είναι κυρίως μη εκφυλισμένη και η συμμετοχή του J-T φαινομένου είναι άτοπη. Η απουσία των επιδράσεων J-T στην περιοχή υπερνόθευσης έχει προσδιοριστεί και πειραματικά. Έτσι λοιπόν επιλέχθηκε από τους Kugel-Khomskii η εισαγωγή ελαστικών τάσεων για την ερμηνεία της τάξης φορτίου και σπιν στην ερμηνεία των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τριών βαθμών ελευθερίας (σπιν, πλέγμα, φορτίο), καθιστώντας το όμως ακόμα πιο πολύπλοκο. Το προκύπτων μοντέλο ονομάζεται «Μοντέλο διπλής ανταλλαγής διαμέσου μη εκφυλισμένων τροχιακών». Και μέχρι σήμερα δεν παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Στο όριο $x=1$ τα τροχιακά e_g είναι κενά και η μαγνητική τάξη αφορά την αντισιδηρομαγνητική υπερανταλλαγή ανάμεσα στα t_{2g} σπιν. Καθώς το ποσοστό νόθευσης μειώνεται τα τροχιακά e_g αρχίζουν να «γεμίζουν» και η αυξανόμενη κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων ανταγωνίζεται με την σύζευξη Hund ανάμεσα στα εντοπισμένα και τα περιοδεύοντα ηλεκτρονιακά σπιν. Ο ανταγωνισμός αυτός οδηγεί στην εμφάνιση νέων μαγνητικών και τροχιακών δομών. Το μοντέλο που περιγράφει την βασική κατάσταση των υπερνοθευμένων μαγγανιτών είναι ο ακόλουθος:

$$H = J_{AF} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - J_H \sum_i S_i s_i - \sum_{\langle ij \rangle} t_{i,j}^{\alpha\beta} c_{i,\alpha,\sigma} c_{j,\beta,s} \quad (13)$$

όπου $\alpha, \beta=2$ για $d_{x^2-y^2}(d_{3z^2-r^2})$ τροχιακά και η αναπήδηση των ηλεκτρονίων καθορίζεται και από την συμμετρία των e_g τροχιακών. Με S και s συμβολίζονται τα εντοπισμένα t_{2g} και τα περιοδεύοντα e_g σπιν, αντίστοιχα. Το μοντέλο αυτό είναι παρόμοιο με το συμβατικό μοντέλο της διπλής ανταλλαγής. Εκτός από τον όρο της υπερανταλλαγής, η σημαντικότερη διαφορά είναι η παρουσία μη εκφυλισμένων τροχιακών με στοιχεία μήτρας περιγράφοντας την ανισότροπη αναπήδηση ηλεκτρονίων $t_{ij}^{\alpha\beta}$ ανάμεσα σε γειτονικά ιόντα μαγγανίου [104, 105]. Έτσι λοιπόν, μέχρι σήμερα τουλάχιστον, κανένα θεωρητικό μοντέλο δεν ερμηνεύει τη πολυπλοκότητα της υπερνοθευμένης περιοχής των μαγγανιτών.

2.22 Διάταξη φορτίου και ιδιοστροφορμής σε «λωρίδες». Ομοιότητες με τους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών και μαγγανίτες διαδοχικών επιπέδων (layered manganites).

Η νόθευση των μονωτών τύπου Mott, με οπές οδηγεί στην ανάπτυξη τάξης φορτίου σε μορφή «λωρίδων». Η ανάπτυξη λωρίδων σχετίζεται άμεσα με το σενάριο του ηλεκτρονικού φασικού διαχωρισμού υπό την έννοια του εντοπισμού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε συγκεκριμένες θέσεις στο πλέγμα, δημιουργώντας περιοχές πλούσιες σε οπές (hole-rich regions) και σε περιοχές «φτωχές» σε οπές (hole-poor regions). Τυπικοί Mott μονωτές είναι το $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$, $\text{BiMn}^{3+}\text{O}_3$, $\text{LaSrMn}^{3+}\text{O}_4$ και $\text{La}_2\text{NiO}^{2+}\text{O}_4$, οι οποίοι είναι αντισιδηρομαγνήτες με ημι-συμπληρωμένη την ζώνη αγωγιμότητας τους, οπότε είναι και Mott μονωτές λόγω των ηλεκτρονιακών τους διευθετήσεων. Η στατική διευθέτηση της φορτιακής διαμόρφωσης στους υπερνοθευμένους μαγγανίτες της οικογένειας $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ εμποδίζεται από τις περιορισμένες διαστάσεις που εμφανίζει η περιοχή ανάπτυξης της τάξης φορτίου αν και μακράς εμβέλειας ($\sim 2000\text{\AA}$). Αντίθετα, με το μήκος συσχέτισης των υλικών $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ που είναι περιορισμένο ($\sim 500\text{\AA}$) ακόμη και στις χαμηλές θερμοκρασίες. Όπως έχουμε προαναφέρει, στους μαγγανίτες η σύζευξη ηλεκτρονίου-πλέγματος είναι περισσότερο ισχυρή σε σύγκριση με αυτή των υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας (nickelates, cuprates). Το γεγονός αυτό, ενισχύει την ανάπτυξη σταθερών «λωρίδων» αν και ενισχύει επιπρόσθετα την ανάπτυξη δομικών παραμορφώσεων μαζί με την διαμόρφωση των φορτίων στο πλέγμα. Η ισχυρές πλεγματικές παραμορφώσεις μαζί με την φορτιακή ανάπτυξη σε «λωρίδες» αποφέρουν ενισχυμένες κορυφές ανάκλασης στις υπερδομές, παρέχοντας με αυτό τον τρόπο εικόνες υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονικής σκέδασης. Πέραν όμως, στατικών «λωρίδων», έχουν παρατηρηθεί πειραματικά μέσω της μελέτης των μηχανισμών αποδιέγερσης και δυναμικές «λωρίδες» τόσο στους υπεραγωγούς αλλά και στους υπερνοθευμένους μαγγανίτες [85, 107].

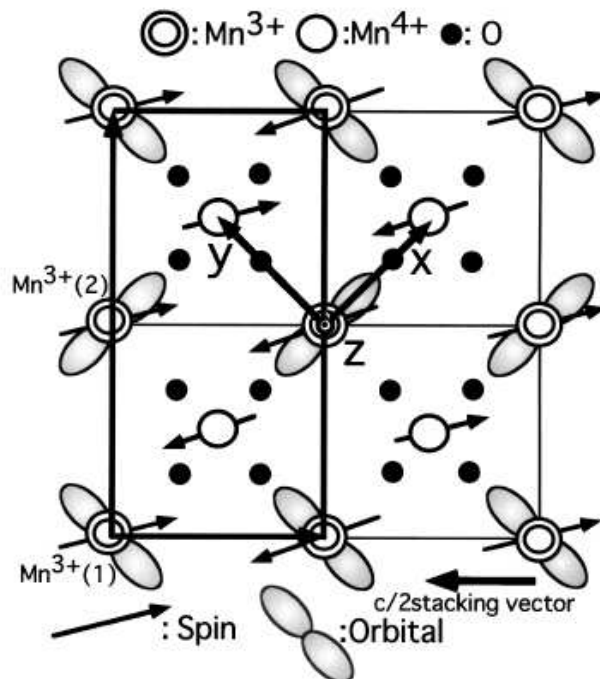
Δυναμικής φύσης «λωρίδες» παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά σε υπονοθευμένους υπεραγωγούς χαλκού με βάση το λανθάνιο (cuprates) $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ στις αρχές του '90 μέσω ανελαστικής σκέδασης νετρονίων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν «ασύμμετρες» κορυφές (IC) γύρω από το σημείο αντισιδηρομαγνητικής αστάθειας (π,π). Το χαρακτηριστικό σημείο αντισιδηρομαγνητικής αστάθειας (AF instability point) αρχικά συνδέονταν με την εμφάνιση του φαινομένου ενσωμάτωσης στο επίπεδο Fermi και κατά συνέπεια με τη μετάβαση του υλικού από την μεταλλική στην μονωτική κατάσταση. Η περαιτέρω όμως μελέτη του υλικού υπέδειξε ότι στην πραγματικότητα εμφανίζεται ένα υψηλής ενέργειας κύμα σπιν (high energy spin wave). Η ανάπτυξη και μελέτη νέων υπεραγωγών όπως του $(\text{La,Nd})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ για ποσοστό νόθευσης $x=1/8$ απέδειξε ότι το κύμα σπιν είναι υπαρκτό και σε άλλα υλικά [85]. Πρόσφατες μετρήσεις απέδειξαν την ύπαρξη παρόμοιων κορυφών ανελαστικής σκέδασης σε νοθευμένους υπεραγωγούς με χημικό τύπο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$. Οι δυναμικής φύσης διατάξεις «λωρίδων» που αναπτύσσονται στους υπεραγωγούς χαλκού εμφανίζονται σε μικρότερη εμβέλεια αλλά με μεγαλύτερο μήκος συσχέτισης σε σύγκριση με τους μαγγανίτες γεγονός που ερμηνεύεται και από την μικρότερη ισχύ σύζευξης ηλεκτρονίου-πλέγματος [107].

Η τάξη φορτίου εμφανίστηκε και σε μαγγανίτες με δομή στρωματοειδή (ανάπτυξη σε διαδοχικά επίπεδα). Το υλικό Sr_2MnO_4 , κρυσταλλώνεται στη δομή K_2NiOF_4 , είναι ένας δι-διάστατος αντισιδηρομαγνήτης/μονωτής με $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3, S=3/2)$. Η νόθευση του παραπάνω υλικού με La^{3+} οδηγεί στην εμφάνιση δύο διαφορετικής φύσης

κορυφών σε μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ. Οι δύο αυτές κορυφές αφορούν δύο διαφορετικές δομές τύπου K_2NiF_4 . Η ανάπτυξη των δύο διαφορετικών δομών εμφανίζεται κάτω από τους 235K όπου αναπτύσσεται τάξη φορτίου.

Πιο συγκεκριμένα, στο υλικό $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ όπου το ποσοστό Mn^{3+} και Mn^{4+} είναι 50%, η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού είναι παρόμοια με αυτή του $La_{0.37}Ca_{0.63}MnO_3$. Οι δύο διαφορετικές διαμορφώσεις στις χαμηλές θερμοκρασίες χαρακτηρίζονται από κυματανύσματα ασύμμετρης τάξης (IC), $q=2\pi/a(\delta,0,0)$ και $q=2\pi/a(0,\delta,0)$. Το δ αν και για $1/2$ εμφανίζεται συμμετρικό με το εκατέρωθεν πλέγμα, παρουσιάζει ασυμμετρία μεταξύ των τιμών 0.46-0.5 [108, 109].

Δύο διαφορετικά σενάρια έχουν προταθεί για την ερμηνεία της τάξης φορτίου σε μαγγανίτες με στρωματοειδή δομή. Το πρώτο σενάριο ερμηνεύει τα αποτελέσματα με την CE-δομή στα επίπεδα MnO_2 όπως προτάθηκε και για το υλικό $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Ένα από τα προβλήματα που εμφανίζει η χρήση αυτού του μοντέλου είναι ότι σε θερμοκρασίες πάνω από την φορτιακή/τροχιακή τάξη το υλικό εμφανίζει τετραγωνική δομή συνεπώς η επίδραση του J-T φαινομένου είναι πλέον αμελητέα.



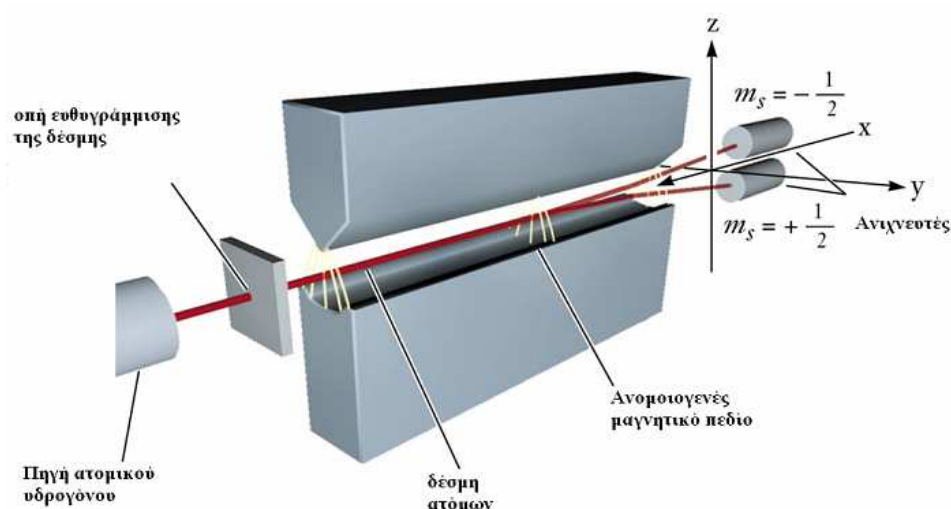
Σχήμα 42. Η φορτιακή, τροχιακή και σπιν διάταξη για το υλικό $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ όπως προτάθηκε από τους Sternlieb et al [110].

Το δεύτερο σενάριο κάνει χρήση της δι-πολαρονικής τάξης φορτίου δίχως την παρουσία τροχιακής τάξης. Σε αυτό το μοντέλο υπάρχει μια σειρά Mn^{2+} κάθε τρεις σειρές από Mn^{4+} κατά μήκος της διαγωνίου στο τετραγωνικό πλέγμα των ιόντων μαγγανίου. Η εικόνα της δι-πολαρονικής τάξης είναι παρόμοια με αυτή της ανάπτυξης περιοχών πλούσιων και φτωχών σε οπές (διάταξη στατικών και δυναμικών «λωρίδων») [111].

3. Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

3.1 Βασικές Αρχές του Πυρηνικού Μαγνητισμού

Στα τέλη της δεκαετίας του 1920, δύο διαφορετικά πειράματα υπέδειξαν μια επιπρόσθετη ιδιότητα του ηλεκτρονίου και του πυρήνα. Το ένα πείραμα αφορούσε στον διαχωρισμό των φασματικών γραμμών σε δύο γειτονικές γραμμές πολύ κοντά η μία με την άλλη, ένα φαινόμενο που σήμερα ονομάζουμε υπέρλεπτη δομή (hyperfine structure). Το άλλο πείραμα γνωστό ως Stern-Gerlach, απέδειξε ότι μια ακτίνα ατόμων αργύρου που κατευθύνεται μέσω ενός ανομοιογενούς μαγνητικού πεδίου διαχωρίζεται σε δύο ακτίνες (Σχήμα 43). Και τα δύο πειράματα ήταν συνεπή με την κατοχή μιας εγγενούς στροφορμής και μιας μαγνητικής ροπής από τα ηλεκτρόνια και τον πυρήνα. Η θεμελιώδης αυτή ιδιότητα ονομάζεται σπιν (spin). Συνεπώς, η συνολική στροφορμή ορίζεται ως $J=L+S$, όπου L η περιστροφική στροφορμή και S η ιδιοστροφορμή.



Σχήμα 43. Το πείραμα Stern-Gerlach.

Το μέτρο του πυρηνικού σπιν ισούται με $\sqrt{I(I+1)}\hbar$, όπου ο κβαντικός αριθμός I αποτελεί το πυρηνικό σπιν με επιτρεπόμενες τιμές τις ακέραιες και ημι-ακέραιες. Ακέραιες τιμές του πυρηνικού σπιν σχετίζονται με πυρήνες όπου εμφανίζεται περιττός αριθμός νετρονίων και περιττός ατομικός αριθμός, αντίθετα στην περίπτωση των ημιακέραιων τιμών του πυρηνικού σπιν όπου ο μαζικός αριθμός είναι περιττός αριθμός π.χ ^1H ($I = 1/2$), ^{13}C ($I = 1/2$), ^{31}P ($I = 1/2$), ^{11}B ($I = 3/2$), ^{17}O ($I = 5/2$), ^{35}Cl ($I = 3/2$), ^{19}F ($I = 1/2$). Στην περίπτωση όπου ο ατομικός αριθμός και ο αριθμός των νετρονίων είναι άρτιος, το πυρηνικό σπιν ισούται με μηδέν π.χ ^{12}C , ^{16}O , ^{18}O , ^{32}S . Τέλος, στην περίπτωση όπου ο ατομικός αριθμός είναι άρτιος και ο αριθμός των νετρονίων είναι περιττός το πυρηνικό σπιν λαμβάνει τιμές που είναι ακέραια πολλαπλάσια του $1/2$, π.χ ^2H ($I = 1$), ^{10}B ($I = 3$), ^{14}N ($I = 1$), ^{50}V ($I = 6$).

Μόνο οι πυρήνες με μη μηδενικό πυρηνικό σπιν μπορούν να μελετηθούν μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, κατά συνέπεια πυρήνες με $I=0$ δεν μελετώνται.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο κβαντικός αριθμός της πυρηνικής ιδιοστροφορμής μπορεί να είναι διαφορετικός για κάθε ισότοπο του ίδιου στοιχείου. Για παράδειγμα, το πρωτόνιο έχει $I=1/2$, αντίθετα το δευτέριο έχει $I=1$. Η πυρηνική ιδιοστροφορμή επιφέρει την εγγενή πυρηνική μαγνητική ροπή μ , κατά αντιστοιχία με αυτή του ηλεκτρονίου.

3.2 Η Επίδραση του Μαγνητικού πεδίου στο πυρηνικό σπιν.

Η πυρηνική μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$, παρουσία μαγνητικού πεδίου υπόκειται σε (μηχανική) ροπή λόγω της επίδρασης του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, \vec{B}_0 . Η επίδραση του μαγνητικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα τη μεταπιωτική κίνηση της πυρηνικής ροπής περί τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου με γωνιακή ταχύτητα που δίνεται από τη σχέση,

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (14)$$

όπου γ ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα.

Ο γυρομαγνητικός λόγος είναι ένας εύχρηστος συντελεστής, ο οποίος ορίζεται ως,

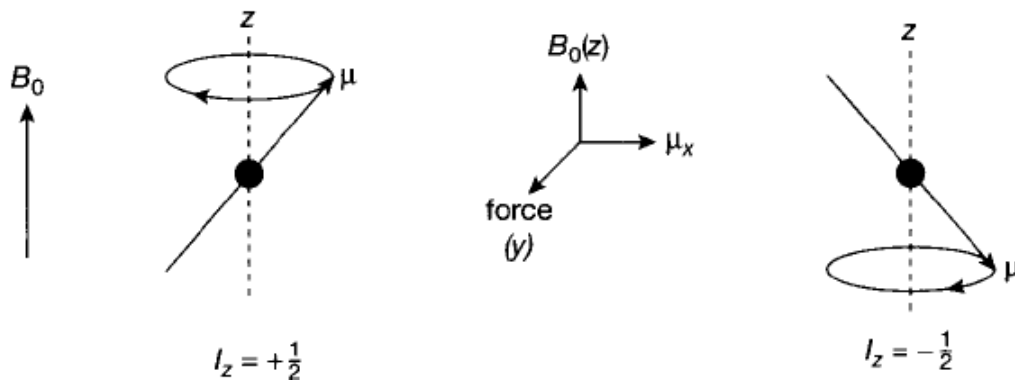
$$\gamma = \mu_I / P_I \quad (15)$$

ο οποίος αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα για κάθε πυρήνα. Ο γυρομαγνητικός λόγος εκφράζεται σε rad (Gauss)^{-1} ή σε $(\text{Tesla})^{-1} \text{ s}^{-1}$. Για το πυρήνα υδρογόνου $\gamma(\text{H}) = 42.6 \text{ MHz/T}$.

Εάν θεωρήσουμε ένα σύνολο όμοιων πυρήνων σε θερμοκρασία δωματίου (25°C), θα παρατηρήσουμε ότι οι μαγνητικές ροπές τους είναι τυχαία διευθετημένες στο χώρο. Κατά συνέπεια το συνολικό άθροισμα των ανυσομάτων τους θα είναι ίσο με το μηδέν. Η παρουσία μαγνητικού πεδίου αλλάζει τελείως την προηγούμενη εικόνα. Η κίνηση της μαγνητικής ροπής υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου θα προσανατολίσει τις πυρηνικές ροπές στο χώρο, με αποτέλεσμα την εμφάνιση πυρηνικής μαγνήτισης στο υλικό. Η συμπεριφορά της πυρηνικής μαγνητικής ροπής εντός μαγνητικού πεδίου μπορεί να περιγραφεί μέσω της κλασικής αλλά και της κβαντικής φυσικής.

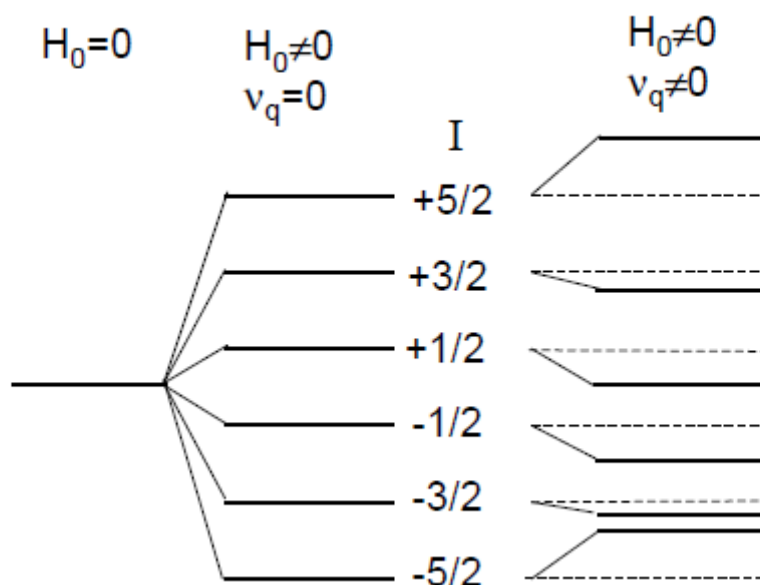
Η κλασική περιγραφή βασίζεται στη μακροσκοπική αναπαράσταση του φαινομένου, θεωρώντας τη κίνηση που εκτελείται από το πυρηνικό σπιν παρόμοια με αυτή της γυροσκοπικής κίνησης γύρω από ένα σταθερό άξονα.

Η κυκλική συχνότητα της μετάπτωσης αυτής καλείται μετάπτωση Larmor, ω_0 .



Σχήμα 44. Μεταπτωτική κίνηση πυρηνικού σπιν εντός μαγνητικού πεδίου [112].

Αντίθετα η κβαντομηχανική προσέγγιση του φαινομένου αυτού εστιάζεται στη κβάντωση στην οποία υπόκειται το πυρηνικό σπιν παρουσία μαγνητικού πεδίου. Συνεπώς το πυρηνικό σπιν θα βρίσκεται σε ενεργειακές καταστάσεις που θα διαφέρουν ως προς τον προσανατολισμό της πυρηνικής στροφορμής κατά τον άξονα z (στον οποίο θεωρούμε ότι ασκείται το μαγνητικό πεδίο, B_0). Στον άξονα z λοιπόν, η πυρηνική στροφορμή λαμβάνει τιμές από $I, (I-1), \dots, -(I-1), -I$. Κάθε μία από αυτές τις τιμές δίνει διαφορετικό $I_z = m_i \hbar$. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι, όταν το $I=1/2$, η τιμή m_i παίρνει τις τιμές $+1/2$ και $-1/2$ και η συνιστώσα της πυρηνικής μαγνητικής ροπής θα έχει δύο μόνο προσανατολισμούς και μάλιστα αντιπαράλληλους. Η ύπαρξη δύο διαφορετικών προσανατολισμών είναι το αποτέλεσμα της άρσης του εκφυλισμού των ενεργειακών σταθμών λόγω μεταβολής του τέταρτου κβαντικού αριθμού. Το φαινόμενο αυτό καλείται ως φαινόμενο Zeeman (σχήμα 45).

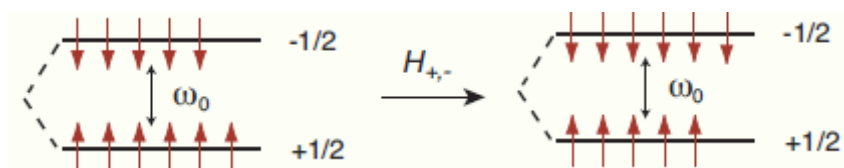


Σχήμα 45. Η επίδραση του φαινομένου Zeeman, οδηγεί σε άρση του εκφυλισμού των πυρηνικών σπιν [112].

Η ενέργεια της εκάστοτε πυρηνικής στάθμης εκφράζεται μέσω του παράγοντα διαταραχής της, μέσω δηλαδή της χαμιλτονιανής Zeeman, H_z .

$$H_z = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar m_I B_0 \quad (16)$$

Η διαφορά μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων εκφράζει το ποσό ενέργειας που απαιτείται να απορροφηθεί ή να εκπνευθεί έτσι ώστε να διεγερθεί ένα πυρηνικό σπιν σε υψηλότερη στάθμη. Στη θερμοδυναμική του ισορροπία το σύστημα εκφράζεται μέσω της κατανομής Boltzmann, όπου πάντοτε στη κατάσταση ισορροπίας υπάρχει μία μικρή περίσσεια πυρήνων στη θεμελιώδη κατάσταση σε σχέση με τη διεγερμένη στάθμη. Αυτή η μικρή περίσσεια πυρήνων είναι η αναγκαία προϋπόθεση για την εφαρμογή της φασματοσκοπίας του μαγνητικού συντονισμού (σχήμα 46).



Σχήμα 46. Η κατανομή των πυρήνων στις δύο στάθμες υπόκειται στην κατανομή Boltzmann [112, 116].

3.3 Το φαινόμενο του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού.

Η φασματοσκοπία NMR ανακαλύφθηκε το 1945 από τους Purcell και Bloch, οι οποίοι πήραν από κοινού το βραβείο Nobel το 1952. Η φασματοσκοπία NMR είναι μία ευαίσθητη δυναμική και στατική τεχνική για τη διερεύνηση της δομής πολύπλοκων ενώσεων.

Για να πραγματοποιηθούν μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων Zeeman απαιτείται η εφαρμογή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου B_1 με κατεύθυνση στο επίπεδο xy (κατά μήκος του άξονα z , ασκείται το στατικό πεδίο, B_0) και συχνότητα Larmor, ν_0 . Το εναλλασσόμενο πεδίο B_1 , εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων ($\lambda=10\text{m}-100\text{cm}$). Το πεδίο αυτό περιστρέφεται με συχνότητα ν_1 κατά την ίδια φορά με τη κίνηση που μεταπίπτει ο πυρήνας. Η γωνιακή ταχύτητα Larmor είναι ανεξάρτητη της γωνίας θ και ανάλογη της έντασης του στατικού μαγνητικού πεδίου. Η αντίστοιχη συχνότητα ονομάζεται συχνότητα Larmor ν_0 και δίνεται από τη σχέση, $\nu_0 = (\gamma/2\pi)B_0$ (Hz). Για να επέλθει λοιπόν συντονισμός θα πρέπει να συγχρονιστεί η συχνότητα του εναλλασσόμενου πεδίου, ν_1 με αυτή του Larmor ν_0 . Στην κατάσταση συντονισμού ο πυρήνας θα απορροφήσει τη μέγιστη δυνατή ενέργεια και το πυρηνικό σπιν θα αλλάξει προσανατολισμό ως προς το στατικό πεδίο B_0 . Το πυρηνικό σπιν απορροφώντας ενέργεια θα μεταπηδήσει σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και κατά την αποδιέγερση του θα αποβάλλει σταδιακά την ενέργεια του έως τη θεμελιώδη ενεργειακή του κατάσταση. Η καταγραφή της διαδικασίας αποδιέγερσης από το φασματόμετρο NMR θα αποδώσει λεπτομερώς τα χαρακτηριστικά και το μηχανισμό αποδιέγερσης του εκάστοτε προς μελέτη συστήματος [115].

3.4 Κλασσική και Κβαντομηχανική περιγραφή. Εξισώσεις Bloch.

Η εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου σε ένα σύνολο πυρηνικών σπιν έχει ως αποτέλεσμα την στρέψη τους (λόγω της ροπής στρέψης) και την επαναδιευθέτηση τους προς τον άξονα εφαρμογής του πεδίου (κατά τον άξονα z). Η επαναδιευθέτηση των σπιν δεν λαμβάνει χώρα ακαριαία αλλά απαιτείται ένα χρονικό διάστημα ώστε να «πολωθούν» όλα. Αυτό ονομάζεται φαινόμενο εφησυχάσεως των πυρηνικών σπιν και είναι παρόμοιο με αυτό των ηλεκτρικών διπόλων. Όπως έχουμε αναφέρει σε παραπάνω κεφάλαιο, το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητισμού μπορεί να περιγραφεί επαρκώς μέσω της κλασσικής αλλά και της κβαντικής φυσικής.

Σύμφωνα με τη κλασσική περιγραφή ένας πυρήνας με μαγνητική ροπή μ μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο H_0 έχει ενέργεια που δίνεται από τη σχέση $E = -\mu H_0$ και εκτελεί περιστροφική κίνηση γύρω από τη διεύθυνση του πεδίου με γωνιακή ταχύτητα $\omega_0 = -\gamma H_0$ (συχνότητα Larmor). Κατά την εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου πεδίου H_1 κάθετα στο σταθερό πεδίο H_0 , η μαγνητική ροπή θα εκτελεί περιστροφική κίνηση γύρω από τη διεύθυνση ενός ενεργού πεδίου H_{eff} , το οποίο θα είναι το διανυσματικό άθροισμα των H_0 και H_1 .

$$\omega = -\gamma H_{eff} \quad (17)$$

όπου γ , ο γυρομαγνητικός λόγος.

Η μορφή του ενεργού πεδίου H_{eff} παίρνει την μορφή της εξίσωσης 18 ως προς ένα σύστημα αναφοράς που κινείται με γωνιακή ταχύτητα ως προς το σύστημα του εργαστηρίου.

$$H_{eff} = H_{tx} + (H_0 + \frac{\omega}{\gamma})z \quad (18)$$

Από τη παραπάνω σχέση προκύπτει ότι στη συνθήκη συντονισμού, η ενέργεια που ανταλλάσσεται είναι μέγιστη.

Στην κβαντική περιγραφή, η ενεργειακή κατάσταση των πυρήνων μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο περιγράφεται από την χαμιλτονιανή Zeeman. Οι ενεργειακές στάθμες στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένας πυρήνας είναι κβαντισμένες, $E_m = -\gamma H_0 m \hbar / 2\pi$. Στην περίπτωση όπου εφαρμοστεί ένα κυκλικά πολωμένο μαγνητικό πεδίο στο παραπάνω σύστημα θα προκληθούν ενεργειακές μεταβάσεις μόνο όταν η κυκλική συχνότητα ω είναι της τάξης $\omega \sim (\Delta E) 2\pi / \hbar$ (συνθήκη συντονισμού).

Εξισώσεις Bloch

Η διανυσματική εξίσωση της κίνησης των σπιν, όπως περιγράψαμε παραπάνω, μπορεί να αναλυθεί σε τρεις εξισώσεις των συνιστωσών μαγνήτισης M_x , M_y και M_z . Οι συνιστώσες αυτές ορίζονται ως εξής,

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y H_z - 0) = \gamma M_y H_z \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z H_x - M_x H_z) \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(0 - M_y H_x) = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

Φυσικά, στις παραπάνω εξισώσεις δεν λήφθηκε υπόψη η παράμετρος εφησυχάσεως των πυρηνικών σπιν εντός του πεδίου καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν. Τα πυρηνικά σπιν αποτελούν ένα σύστημα το οποίο αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του («πλέγμα») αλλά και μεταξύ τους. Κατά συνέπεια θα ανταλλάσσουν μεταξύ τους ενέργεια και η κατανομή Boltzmann θα διαταράσσεται, γεγονός που θα οδηγήσει στην εμφάνιση μακροσκοπικής μαγνήτισης κατά τον άξονα z [114].

Όταν το σύστημα των πυρηνικών σπιν διαταραχθεί μέσω της εφαρμογής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας $H_1(xy)$, η διεύθυνση των πυρηνικών σπιν θα στραφεί προς το επίπεδο xy. Οι συνιστώσες της διαμήκης και της εγκάρσιας μαγνήτισης θα δίνονται από τη σχέση,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times \vec{H} - \frac{M_x x + M_y y}{T_2} - \frac{[M_z - M(0)]z}{T_1} \quad (20)$$

όπου η παράμετρος T_1 συνδέεται με τη διεργασία επαναφοράς των σπιν στη θερμοδυναμική ισορροπία με το «πλέγμα» και η παράμετρος T_2 με τη διεργασία αποκατάστασης εσωτερικής ισορροπίας των σπιν μεταξύ τους (συνοχή φάσεως μετάπτωσης).

3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση του φαινομένου του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού.

Η φασματοσκοπία NMR βασίζεται στη μικρή περίσσεια πυρήνων που βρίσκονται στη θεμελιώδη στάθμη σε σχέση με τη διεγερμένη ενεργειακά στάθμη. Χωρίς αυτή τη μικρή περίσσεια πυρήνων η μελέτη των πυρήνων θα ήταν αδύνατη. Την ευαισθησία της φασματοσκοπίας NMR την επηρεάζει επιπλέον η αφθονία των ισοτόπων των πυρήνων στη φύση (natural abundance) καθώς επίσης η τιμή του γυρομαγνητικού λόγου του εκάστοτε πυρήνα. Όσον αφορά την αφθονία ισοτόπων του κάθε στοιχείου, χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του πρωτονίου (^1H) για το οποίο η αφθονία στη φύση είναι ~99,9% ενώ για το δευτέριο (^2H) είναι μόνο ~0,015% [116].

3.6 Φασματοσκοπία παλμικού NMR

Με την εφαρμογή της τεχνικής NMR σε ένα δείγμα που εμπεριέχει επαρκή αριθμό πυρήνων, η πυρηνική μαγνητική ροπή που καταγράφεται από το φασματόμετρο προέρχεται από το διανυσματικό άθροισμα όλων των επιμέρους πυρηνικών ροπών που ευθυγραμμίζονται από το στατικό μαγνητικό πεδίο. Η μελέτη και καταγραφή του δείγματος γίνονταν αρχικά μέσω της τεχνικής συνεχούς σάρωσης (continuous wave NMR, cw-NMR), η οποία καθιστούσε την πειραματική διαδικασία ιδιαίτερα χρονοβόρα και φυσικά ανακριβή λόγω του χαμηλού λόγου σήματος προς θόρυβο (signal to noise ratio).

Για να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα του θορύβου και να αυξηθεί η ευαισθησία της τεχνικής, η τεχνική της συνεχούς σάρωσης αντικαταστάθηκε από τη τεχνική της εφαρμογής παλμών. Το παλμικό NMR βασίζεται στην εκπομπή ενός ισχυρού και μικρής διάρκειας παλμού (της τάξης των μs) ο οποίος είναι ικανός να διεγείρει ταυτόχρονα όλους τους προς μελέτη πυρήνες του δείγματος, οι οποίοι συντονίζονται μέσα στην επιθυμητή φασματική περιοχή. Στη συνέχεια ακολουθεί συλλογή αρκετών επαναλήψεων (ή σαρώσεων) με την αποθήκευση τους και την

τελική εξαγωγή ενός μέσου NMR σήματος (signal averaging). Η συλλογική εξαγωγή ενός μέσου σήματος αυξάνει την ευαισθησία της τεχνικής μέσω της αριστοποίησης του λόγου σήματος/θόρυβος.

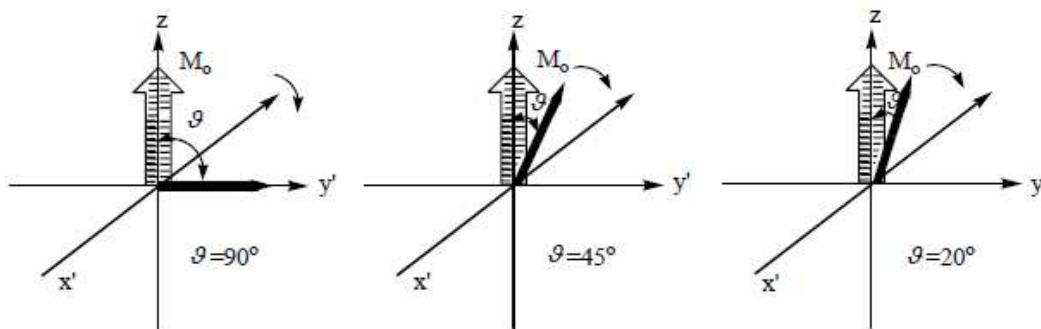
Με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή πραγματοποιείται συνεχής αποθήκευση των φασμάτων και εν συνεχεία μέσω ενσωματωμένης ρουτίνας μετασχηματισμού Fourier αναπαράγεται το τελικό φάσμα. Το φασματοόμετρο του Παλμικού πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι παρόμοιο με αυτό της συνεχής σάρωσης, η μόνη διαφορά έγκειται στην αποκλειστική χρήση παλμών [116, 117].

3.7 Χαρακτηριστικά των παλμών NMR

Σύμφωνα με την βασική αρχή του NMR, το διάνυσμα της μαγνητικής ροπής περιστρέφεται γύρω από το στατικό μαγνητικό πεδίο με σταθερή γωνιακή συχνότητα, την οποία καλούμε γωνιακή συχνότητα Larmor. Για να επιτύχουμε όμως συντονισμό θα πρέπει όπως αναφέραμε παραπάνω να ασκηθεί ένα επιπλέον πεδίο και μάλιστα εναλλασσόμενο έτσι ώστε να εκτρέψει τη σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του πυρήνα στο επίπεδο xy . Τη συνθήκη αυτή την επιτυγχάνουμε με την εφαρμογή ενός κυκλικά πολωμένου μαγνητικού πεδίου B_1 , συχνότητας ω , το οποίο εφαρμόζεται κάθετα στη διεύθυνση του στατικού πεδίου B_0 . Μόλις διακοπεί η εφαρμογή του παλμού η πυρηνική ροπή σταδιακά επανέρχεται στην αρχική κατάσταση (θερμοδυναμική ισορροπία) και το φασματοόμετρο καταγράφει την εξέλιξη της αποκατάστασης.

Ο παλμός που εκπέμπεται από τον πομπό (transmitter) αποτελείται από μία και μόνο συχνότητα και χαρακτηρίζεται από ισχύ και διάρκεια ή πλάτος εφαρμογής. Με τον όρο ισχύς του παλμού εννοούμε την ένταση του πεδίου B_1 και ανάλογα τη φύση του υλικού (παραμαγνητικό, σιδηρομαγνητικό ή αντισιδηρομαγνητικό) μπορεί να είναι από πολύ μεγάλη (παραμαγνητικό, αντισιδηρομαγνητικό) έως αρκετά μικρή (σιδηρομαγνητικό). Σημασία έχει να λαμβάνει μία άριστη τιμή διέγερσης όλων των πυρήνων εντός της περιοχής του φασματικού εύρους. Η διάρκεια που θα έχει ο παλμός είναι επίσης πολύ σημαντική παράμετρος. Ο παλμός θα εφαρμοστεί στο κέντρο της επιθυμητής συχνότητας ν_0 αλλά θα καλύπτει και ένα γειτονικό εύρος ($\nu_0 - \Delta\nu$, $\nu_0 + \Delta\nu$). Το πλάτος του παλμού συνδέεται με το εύρος του φάσματος μέσω της σχέσης $\Delta\nu = 1/t_p$, από την οποία συμπεραίνουμε εύκολα ότι όσο πιο μικρός είναι ο παλμός τόσο μεγαλύτερο θα είναι το φασματικό εύρος που καλύπτεται. Και οι δύο αυτές παράμετροι καθορίζουν τη γωνία εκτροπής της πυρηνικής ροπής και ανάλογα με τις τιμές που θα ορίσουμε θα επιφέρουμε την απόκλιση που θέλουμε (σχήμα 47).

Χαρακτηριστικές αποκλίσεις είναι ο παλμός 90° και 180° . Τελευταία και σημαντική παράμετρος είναι η φάση του παλμού. Η φάση καθορίζει τον άξονα των καρτεσιανών συντεταγμένων στον οποίο εφαρμόζεται ο παλμός. Έτσι λοιπόν κάθε παλμός περιγράφεται ως εξής $(90^\circ)_{+x}$ ή $(180^\circ)_{-x}$ κ.λ.π.



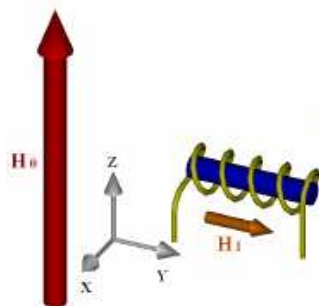
Σχήμα 47. Εφαρμογή παλμού NMR κατά γωνία 90° , 45° και 20° [118].

3.8 Η μέθοδος της ηχούς των σπιν (spin echo) και η ελεύθερη επαγωγική αποκατάσταση (Free Induction Decay).

Στη φασματοσκοπία NMR μελετάμε τις ενεργειακές μεταβάσεις (διεγέρσεις/αποδιεγέρσεις) των πυρηνικών σπιν. Το δείγμα εισάγεται σε δειγματοφορέα καλυμμένο από πηνίο συγκεκριμένων σπειρών και μήκους του οποίου ο άξονας είναι κάθετος στις δυναμικές γραμμές του εξωτερικά εφαρμοζόμενου στατικού μαγνητικού πεδίου συγκεκριμένης εντάσεως. Το πηνίο καθώς διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα δημιουργείται μαγνητικό πεδίο εντάσεως H_1 σε παράλληλη διεύθυνση με αυτή του άξονα του πηνίου (σχήμα 48).

Στη συνθήκη συντονισμού το σύστημα των πυρηνικών σπιν απορροφά μέγιστη ισχύς και μεταβαίνει σε γειτονικές ενεργειακές καταστάσεις. Η παρουσία και η ένταση του στατικού πεδίου είναι πολύ σημαντική λόγω του φαινομένου Zeeman που προκαλεί άρση του εκφυλισμού των ενεργειακών καταστάσεων και κατά συνέπεια επηρεάζει καθοριστικά τη συνθήκη του συντονισμού. Το στατικό μαγνητικό πεδίο είναι της τάξεως των μερικών Tesla και κατά συνέπεια οι συχνότητες Larmor είναι της τάξεως των μεγακύκλων (MHz).

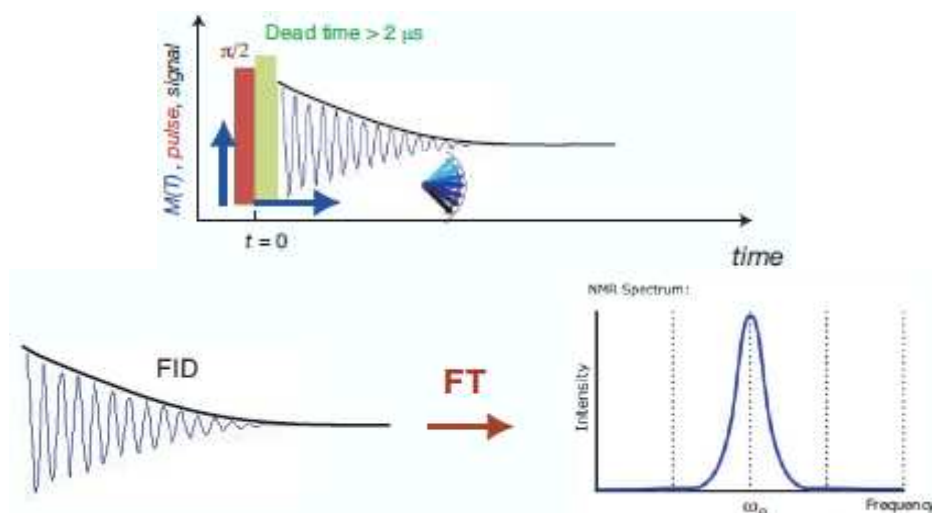
Ας εξετάσουμε μέσω ενός απλού πειράματος NMR την περίπτωση της ελεύθερης επαγωγικής αποκατάστασης (FID) των πυρηνικών σπιν. Όπως προαναφέραμε στη διεύθυνση του άξονα του πηνίου εντός του οποίου εισάγεται ο δειγματοφορέας εμφανίζεται μία χρονομεταβαλλόμενη μαγνητική ροή η οποία και επάγει στα άκρα του μία εναλλασσόμενη τάση (ΗΕΔ) που είναι και το σήμα NMR που καταγράφει το φασματόμετρο. Το πλάτος αυτής της ΗΕΔ είναι ανάλογο με το μέτρο της εγκάρσιας συνιστώσας (M_y) της μαγνήτισης και φθίνει εκθετικά με το χρόνο λόγω των μηχανισμών αποδιέγερσης που θα αναφερθούμε παρακάτω.



Σχήμα 48. Το στατικό μαγνητικό πεδίο και το πηνίο εφαρμογής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του δείγματος. Η προέλευση του σήματος NMR [119].

Η απόσβεση της M_y προς την τιμή μηδέν ονομάζεται ελεύθερη επαγωγική αποκατάσταση. Ελεύθερη γιατί αποσβένει αμέσως μετά την παύση του παλμού και επαγωγική, γιατί η μεταβολή της επάγει ηλεκτρικό ρεύμα στο πηνίο και καταγράφεται από το φασματόμετρο. Η ένταση του επαγόμενου ρεύματος είναι ανάλογη της έντασης του M_y , η χρονική αποκατάσταση της M_y ακολουθεί και την αποκατάσταση του ηλεκτρικού ρεύματος από το οποίο προήλθε.

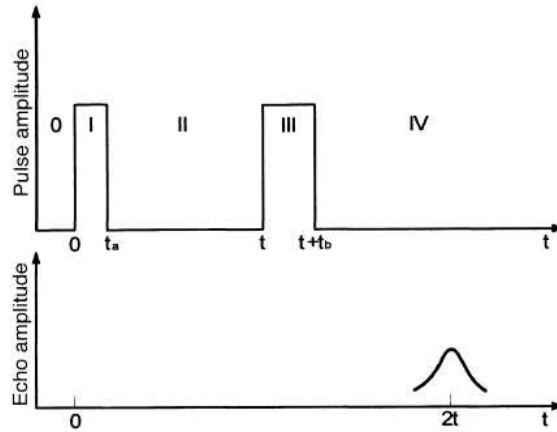
Η διαδικασία επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός παλμού (90°) ή $\pi/2$, ο οποίος θα στρέψει την αρχική μαγνήτιση στο τέλος της εφαρμογής του παλμού στο επίπεδο xy , παράλληλα στον άξονα y . Η συνιστώσα της μαγνήτισης M_y θα λάβει τη μέγιστη τιμή της και εν συνεχεία θα καταγράφεται η αποκατάσταση της καθώς επανέρχεται σε θερμοδυναμική ισορροπία (σχήμα 49).



Σχήμα 49. Η απόσβεση της M_y μαγνήτισης μετά την εφαρμογή ενός $\pi/2$ παλμού. Η εξέλιξη της απόσβεσης καταγράφεται από το φασματόμετρο NMR και αποδίδεται μέσω μετασχηματισμού Fourier σε σήμα NMR [119].

Η FID είναι μια φθίνουσα συνάρτηση του χρόνου και για να αυξήσουμε την ευαισθησία του φασματόμετρου και την ακρίβεια της εξέλιξης της επαναλαμβάνουμε τη διέγερση των πυρήνων πολλές φορές, έστω n φορές, η κάθε μία από αυτές καταγράφεται στην μνήμη του υπολογιστή και στο τέλος αθροίζονται για να δώσουν ένα μέσο σήμα. Ο χρόνος που απαιτείται για την καταγραφή καλείται χρόνος ανάκτησης (acquisition time), t_{acq} .

Ας εξετάσουμε τώρα την περίπτωση όπου μετά την εφαρμογή ενός παλμού $\pi/2$ ($t=0$) εφαρμόσουμε ακόμη έναν παλμό αλλά αυτή τη φορά παλμό (180°) ή π σε χρόνο $t=t_1/2$. Η ολική μαγνήτιση θα είναι το άθροισμα των μαγνητικών ροπών των επιμέρους πυρήνων και μετά το πέρας του παλμού $\pi/2$ θα περιστραφεί στο επίπεδο xy με τη συχνότητα $\omega_0=\gamma H_0$. Ο παλμός π (180°) που θα εφαρμοστεί σε χρόνο $t_1/2$ θα οδηγήσει τα σπιν που έχουν πλέον καταταχθεί σε ένα κυκλικό τομέα γωνίας $(\Delta\omega)t_1/2$ να στραφούν κατά 180° γύρω από τον άξονα x και να συγκλίνουν σε μία μέση τιμή δίχως να μεταβληθεί η φορά περιστροφής τους. Το αποτέλεσμα της επανασύνδεσης των πυρηνικών σπιν θα είναι η μερική ή ολική (ιδανικά) ανάκτηση της συμφασικότητας και κατά συνέπεια της εμφάνισης σήματος NMR. Το σήμα που προκύπτει ονομάζεται ηχώ των σπιν (spin echo).



Σχήμα 50. Η μέθοδος της ηχούς των σπιν (spin echo).

3.9 Φάσματα NMR (NMR lineshapes)

Η εφαρμογή της τεχνικής του NMR σε υλικά που βρίσκονται στη στερεά κατάσταση εμφανίζει χαρακτηριστικά τελείως διαφορετικά από αυτά που εμφανίζονται σε υγρή κατάσταση. Το NMR στερεάς κατάστασης παρουσιάζει κορυφές συντονισμού οι οποίες είναι ιδιαίτερα διαπλατυσμένες. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στις ισχυρές συζεύξεις και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυρήνων (rigid lattice). Επιπλέον, τα φάσματα NMR στερεάς κατάστασης παρουσιάζουν συχνά ανομοιογενή χαρακτηριστικά (παραμορφώσεις, δορυφορικές μεταβάσεις, διαπλατυσμένο υπόβαθρο, κ.λ.π) [120].

Ένα δείγμα σε στερεά κατάσταση (π.χ σκόνη) αποτελείται από πολλούς διαφορετικούς κρυστάλλους με διαφορετικό προσανατολισμό. Κατά συνέπεια το φάσμα αυτού του δείγματος θα εμφανίζει διαπλατυσμένη μορφή που θα είναι το αποτέλεσμα της υπέρθεσης όλων των διακριτών μεταξύ τους οξειών κορυφών που αντιστοιχεί σε κάθε κρυσταλλίτη σε διαφορετική συχνότητα.

Για να καταγράψουμε το φάσμα NMR χρησιμοποιούμε τη συνάρτηση $f(\omega)$, την συνάρτηση δηλαδή που μας δείχνει τον τρόπο κατανομής των πυρήνων στις συχνότητες συντονισμού. Μέσω του μετασχηματισμού Fourier όμως μπορούμε να μετατρέψουμε την κατανομή συχνοτήτων σε χρονική κατανομή, εφόσον έχει αποδειχθεί ότι η συνάρτηση $f(\omega)$ καθορίζεται από την χρονική εξέλιξη της μαγνήτισης $M(t)$.

Στην πιο απλή περίπτωση έχουμε ένα σύστημα ισοδύναμων πυρήνων, γενικά η συνάρτηση $f(\omega)$ δίνεται μέσω της συνάρτησης από το μετασχηματισμό Fourier όπου,

$$f(\omega) = \int G(t)e^{-i\omega t} dt \quad (21)$$

η συνάρτηση $G(t)$ ονομάζεται συνάρτηση συσχέτισης και ορίζεται ως εξής,

$$G(t) = \text{tr}\{M_x(t)M_x\} = \text{tr}\{e^{iHt} M_x e^{-iHt} M_x\} \quad (22)$$

Η παράμετρος M_x δεν είναι παρά ένας τελεστής που εκφράζει τη συνιστώσα της μαγνήτισης κατά τον άξονα x κατά την επίδραση του κυκλικά πολωμένου πεδίου H_1 , $(H_1 \cos \omega t)x$ και η παράμετρος $M_x(t)$ περιγράφει την χρονική εξέλιξη της μαγνήτισης με την επίδραση της χαμιλτονιανής, H .

Αν δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους οι πυρήνες τότε η μόνη δράση στο σύστημα προέρχεται από την αλληλεπίδραση Zeeman. Στην περίπτωση αυτή θα υπάρχει στο

φάσμα μία μόνο συχνότητα, ω_0 (Larmor). Μία συνάρτηση-δ, θα αρκεί για να περιγράψει τη συνάρτηση κατανομής συχνοτήτων γύρω από την τιμή Larmor, ως εξής,

$$f(\omega) = \delta(\omega - \omega_0) \quad (23)$$

Συνήθως όμως, είτε λόγω ανομοιογένειας του στατικού μαγνητικού πεδίου, είτε λόγω αταξίας που χαρακτηρίζει τα πραγματικά συστήματα (δομική, ηλεκτρική, μαγνητική) δημιουργούνται μη ισοδύναμες θέσεις του ίδιου πυρήνα στο κρυσταλλικό πλέγμα και κατά συνέπεια παρατηρούνται διαφορετικές συχνότητες συντονισμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται ανομοιογενείς κατανομές συχνοτήτων, $g(\omega)$ που περιγράφουν την κατανομή των πυρήνων ανά συχνότητα συντονισμού. Σε κάθε μία $g(\omega)$ αντιστοιχεί και μία ομοιογενής κατανομή $f(\omega)$ όπως ακριβώς την περιγράψαμε παραπάνω που αποδίδεται στις πυρηνικές αλληλεπιδράσεις στο πλέγμα. Η τελική μορφή του φάσματος θα είναι μία γκαουσιανή καμπύλη που θα είναι το αποτέλεσμα της συνέλιξης της κατανομής των $g(\omega)$ με την ομοιογενή ανά συχνότητα συνάρτηση $f(\omega)$.

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega') f(\omega - \omega') d\omega' \quad (24)$$

Οι πυρηνικές αλληλεπιδράσεις, που θα περιγράψουμε στο αμέσως επόμενο κεφάλαιο, δρουν πολύ σημαντικά στη μορφή και το εύρος της φασματικής γραμμής NMR. Οι πυρηνικές αλληλεπιδράσεις εισάγονται με όρο διαταραχής H_1 της χαμιλτονιανής H_0 προξενώντας διεύρυνση των ενεργειακών επιπέδων (Zeeman effect) με αποτέλεσμα την κατανομή των συχνοτήτων $f(\omega)$ σε πεπερασμένο εύρος (διαπλάτωση του φάσματος). Ο όρος διατάραξης H_1 υπόκειται σε τυχαίες χρονικές διακυμάνσεις με αποτέλεσμα και η συχνότητα συντονισμού να είναι χρονικά μεταβαλλόμενη, $\omega(t)$. Σε αυτή τη περίπτωση η μορφή της φασματικής γραμμής θα εξαρτάται και από τον ρυθμό εξέλιξης των διακυμάνσεων του όρου διαταραχής $H_1(t)$.

Διακρίνονται δύο περιπτώσεις διακυμάνσεων, οι «γρήγορες» και οι «αργές» διακυμάνσεις της διαταραχής $H_1(t)$. Στο όριο των «γρήγορων» διακυμάνσεων όπου ($\langle \omega^2 \rangle \tau_c^2 \ll 1$) η συνάρτηση συσχέτισης θα δίνεται από την παρακάτω σχέση,

$$G(t) \approx e^{-i\omega t} e^{-\langle \omega^2 \rangle |t| \tau_c} \quad (25)$$

Στο όριο των «αργών» διακυμάνσεων, όπου ισχύει ($\langle \omega^2 \rangle \tau_c^2 \gg 1$), η $G(t)$ θα δίνεται από τη σχέση,

$$G(t) = e^{i\omega t} e^{-\frac{1}{2} \langle \omega^2 \rangle t^2} \quad (26)$$

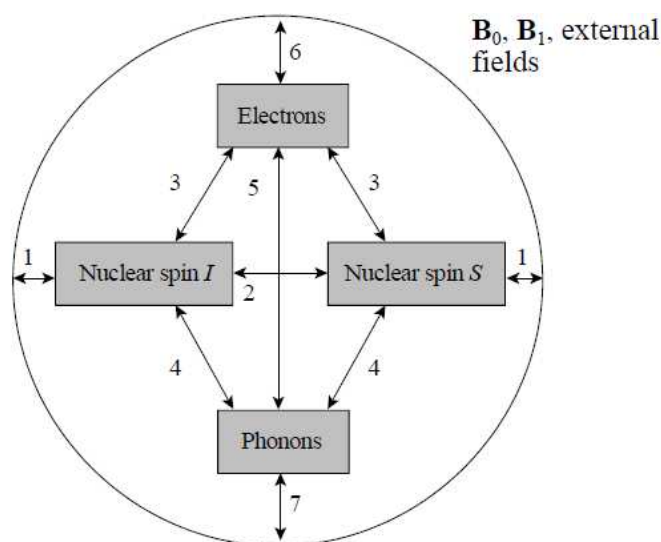
καθώς η συχνότητα συντονισμού διατηρείται σταθερή [112-120].

Οι δύο αυτές περιπτώσεις θα περιγραφούν πληρέστερα στην περιγραφή των μηχανισμών αποδιέγερσης, συνδέοντας τους με τη φασματική πυκνότητα στα κεφάλαια [4.1.3, 4.1.4].

3.10 Πυρηνικές Αλληλεπιδράσεις

Ένα σύνολο πυρήνων υπό την παρουσία ενός στατικού μαγνητικού πεδίου H_0 , μπορεί να περιγραφεί από την χαμιλτονιανή $H=H_{Zeeman}+H_{αλληλεπιδράσεις}$. Η αλληλεπίδραση Zeeman εμφανίζεται με την παρουσία των πυρηνικών σπιν σε μαγνητικό πεδίο, τις υπόλοιπες όμως αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυρήνων μπορούμε να τις μελετήσουμε μέσω της χρονικής αποδιέγερσης τους στην κατάσταση ισορροπίας τους.

Η μελέτη των μηχανισμών αποδιέγερσης των πυρηνικών σπιν, βασίζεται στην απλή θεώρηση ότι εφόσον όλες οι ενεργειακές μεταβάσεις NMR των πυρηνικών σπιν είναι εξαναγκασμένες μέσω της ακτινοβολήσης του δείγματος με ραδιοσυχνότητες, ο εκάστοτε πυρήνας που αποδιεγείρεται θα πρέπει να αισθάνεται μεταβαλλόμενα πεδία που υπόκειται σε διακυμάνσεις (χώρο-χρονικές) ικανοποιώντας κάθε φορά την συνθήκη συντονισμού. Αυτά τα χρονομεταβαλλόμενα πεδία προέρχονται από ποικίλους μηχανισμούς ανάλογα με το περιβάλλον των πυρήνων καθιστώντας μία μετάβαση διπολική, υπέρλεπτης φύσης ή τετραπολική.



1. Αλληλεπίδραση Zeeman (Zeeman effect)
2. Άμεση Διπολική Αλληλεπίδραση μεταξύ των πυρηνικών σπιν.
3. Έμμεση σύζευξη σπιν-σπιν (J -coupling), σύζευξη πυρηνικού σπιν-ηλεκτρονικού σπιν (παραμαγνητική αλληλεπίδραση), σύζευξη πυρηνικού σπιν με μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία (τετραπολική αλληλεπίδραση).
4. Άμεσες αλληλεπιδράσεις πυρηνικού σπιν-«πλέγματος».
- 3-5. Έμμεσες αλληλεπιδράσεις σπιν-«πλέγματος» μέσω των ηλεκτρονίων.
- 3-7. Χημική μετατόπιση και πόλωση των πυρηνικών σπιν μέσω των ηλεκτρονίων.

3.10.1 Υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις

Όταν δύο πυρήνες βρίσκονται σε πολύ μεγάλη απόσταση μεταξύ τους και έρθουν σε στενή επαφή (1-5Å) τότε τα ηλεκτρονικά νέφη τους αλληλεπιδρούν έντονα μεταξύ τους. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονικών νεφών τους οδηγεί σε ισχυρά τοπικά πεδία με ισχυρού τύπου διακυμάνσεις. Η αλληλεπίδραση αυτού του τύπου ονομάζεται Υπέρλεπτη αλληλεπίδραση και παρουσιάζεται μέσω της χαμιλτονιανής H_{hf} .

Η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση δεν είναι παρά η αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου με την μαγνητική ροπή του πυρήνα εκφραζόμενη μέσω της ακόλουθης σχέσης,

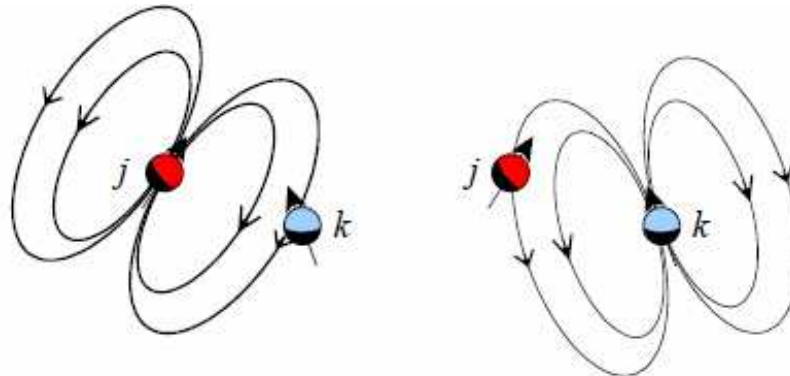
$$H_{hf} = \vec{I} \cdot A \cdot \vec{S} \quad (27)$$

όπου S καλείται το συνολικό σπιν των ατόμων ή των ιόντων και A είναι ένας τελεστής δεύτερης τάξεως που περιγράφει την ισχύ της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης εξαρτώμενη από την τοπική κρυσταλλική συμμετρία του συστήματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις θεωρούμε την παράμετρο A , ως σταθερά (ισοτροπική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση). Το υπέρλεπτο πεδίο κυμαίνεται σε τιμές περίπου 100 έως 1000kG [120].

Η παρουσία υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων γίνεται ορατή κυρίως μέσω της μετατόπισης της φασματικής γραμμής κατά την ψύξη του δείγματος. Η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση είναι ιδιαίτερος έντονη σε σιδηρομαγνητικά υλικά με υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα (μεταλλικά υλικά). Η μετατόπιση της φασματικής γραμμής προς υψηλότερες ή χαμηλότερες συχνότητες, καθώς και διαπλάτωση ή το στένεμα της φασματικής γραμμής παρέχει πληροφορίες για την υπέρλεπτη σταθερά, A , καθώς και για την ισχύ των αλληλεπιδράσεων αυτών.

3.10.2 Διπολικές αλληλεπιδράσεις

Το τοπικό μαγνητικό πεδίο που δημιουργεί ένας πυρήνας γύρω του είναι ικανό για να επηρεάσει ένα γειτονικό πυρήνα. Αυτού του τύπου αλληλεπιδράσεις επειδή είναι παρόμοιες με αυτές μεταξύ διπόλων τις ονομάζουμε διπόλου-διπόλου. Φυσικά αυτές οι αλληλεπιδράσεις δρουν τόσο μεταξύ όμοιων όσο και διαφορετικού τύπου πυρήνων.



Στην περίπτωση όπου έχουμε δύο όμοιους πυρήνες η χαμιλτονιανή αλληλεπίδρασης θα περιγράφεται ως εξής,

$$\vec{H} = \sum_i \left(-\frac{\vec{m}}{r_i^3} + \frac{3 \cdot (\vec{m} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r} \cdot \vec{i}}{r_i^5} \right) \quad (28)$$

όπου m_i , συμβολίζεται η συνολική μαγνητική ροπή του ατόμου ή ιόντος i , r_i είναι η μέση απόσταση του όρου m_i ως προς τον πυρήνα. Σημειώνεται ότι η σχέση προσδιορίζει την συνολική διπολική ροπή όλων των επιμέρους διπολικών ροπών εκτός του ατόμου στο οποίο ανήκει ο προς μελέτη πυρήνας.

Πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι στην περίπτωση μη κυβικής συμμετρίας του πλέγματος, όπου το διπολικό πεδίο είναι μη μηδενικό, εισάγεται από

το διπολικό πεδίο μία μικρή ανισοτροπία στο συνολικό τοπικό πεδίο και το μέγεθος της είναι της τάξεως των μερικών kGauss, δηλαδή πολύ μικρότερο από το υπέρλειπο πεδίο [121].

3.10.3 Τετραπολικές αλληλεπιδράσεις

Πυρήνες στους οποίους ο κβαντικός αριθμός είναι μεγαλύτερος από $1/2$ ($I > 1/2$), εμφανίζουν λόγω της μη σφαιρικής (ελλειψοειδούς) κατανομής των φορτίων τους πυρηνική τετραπολική ροπή που εκφράζεται με τους όρους (eQ).

Η μη σφαιρική κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου του πυρήνα αλληλεπιδρά με τα ανομοιογενή και μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία (eq) που επάγονται από τους γειτονικούς σε αυτόν πυρήνες.



Η Χαμιλτονιανή που περιγράφει την τετραπολική αλληλεπίδραση δίνεται ως εξής,

$$H_q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} [V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2)] \quad (29)$$

η παράμετρος V_{ij} εκφράζει τις συνιστώσες της βαθμίδας του ηλεκτρικού πεδίου στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, με τον τελεστή V_{ij} να είναι η διαγώνιος (στο σύστημα του EFG, electric field gradient) με το άθροισμα των συνιστωσών ίσο με μηδέν. Επιπρόσθετα αν θεωρήσουμε ότι

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \quad (30)$$

τότε θα απαιτούνται μόνο δύο παράμετροι για τον προσδιορισμό του τελεστή V_{ij} που θα είναι οι ακόλουθοι,

$$\begin{aligned} |V_{zz}| &\equiv eq \\ n &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{aligned} \quad (31)$$

μέσω των παραπάνω δύο σχέσεων η χαμιλτονιανή της τετραπολικής αλληλεπίδρασης μετασχηματίζεται σε,

$$H_q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} n(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (32)$$

Η παραπάνω χαμιλτονιανή περιλαμβάνει δύο σημαντικές παραμέτρους, η πρώτη είναι η παράμετρος n , η οποία καλείται παράμετρος ασυμμετρίας με τιμές μεταξύ του 0 και 1 και εκφράζει την απόκλιση του τελεστή V_{ij} από την αξονική συμμετρία. Και η

δεύτερη παράμετρος είναι η σταθερά της βαθμίδας του ηλεκτρικού πεδίου που επιδρά στο τετραπολικό πυρήνα και συμβολίζεται με q .

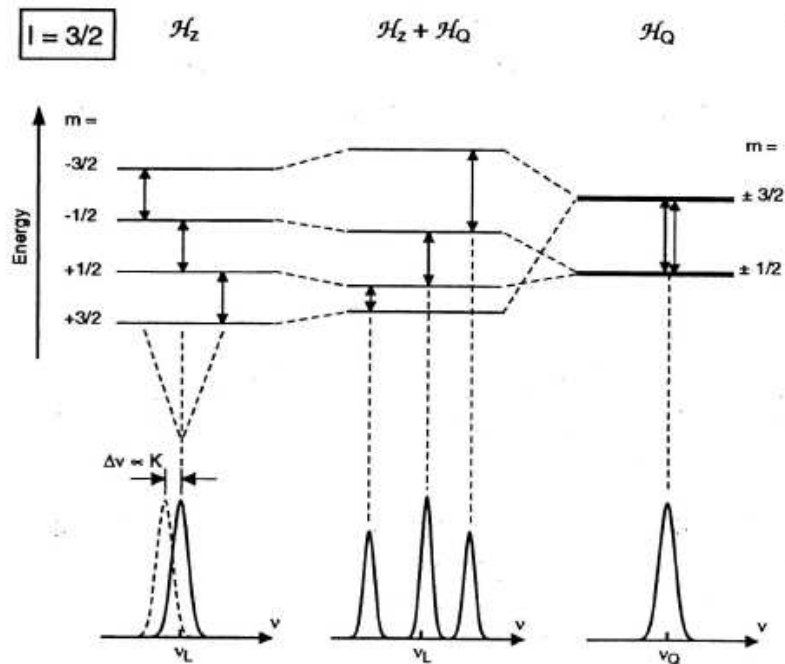
Για να ενισχυθεί η επίδραση του ρόλου του παράγοντα ασυμμετρίας, η χαμιλτονιανή που περιγράφει την τετραπολική αλληλεπίδραση γράφεται ως εξής,

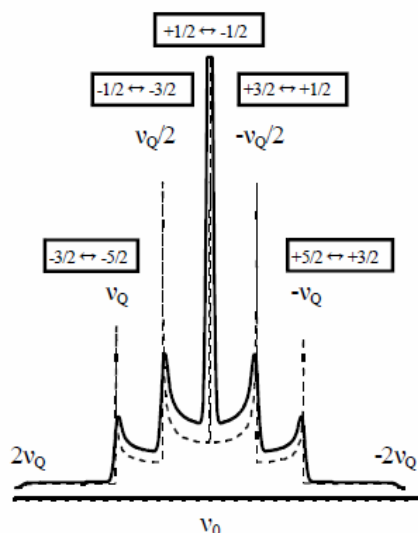
$$H_q = \frac{\hbar\nu_Q}{6} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}n(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (33)$$

όπου ν_Q είναι η τετραπολική συχνότητα και εκφράζεται ως,

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{h^2(2I-1)} \quad (34)$$

Στη φασματοσκοπία NMR η επίδραση των τετραπολικών αλληλεπιδράσεων εμφανίζεται με την ανάπτυξη επιπρόσθετων κορυφών στο φάσμα, οι οποίες αφορούν τις ενεργειακές μεταβάσεις των πυρηνικών σπιν πέρα από την κεντρική μετάβαση. Για παράδειγμα σε ένα πυρήνα με $I > 1/2$ οι μεταβάσεις που διενεργούνται πέρα από την κεντρική καλούνται «δορυφορικές» και το φάσμα λαμβάνει τη παρακάτω μορφή (σχήμα 51),





Σχήμα 51. Η επίδραση του φαινομένου Zeeman και της τετραπολικής ροπής στο φάσμα NMR για την περίπτωση πυρήνα με $I=3/2$ [120].

3.10.4 Χημική Μετατόπιση (Chemical Shift)

Η επίδραση του στατικού μαγνητικού πεδίου επιδρά σημαντικά στις ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα δρουν προστατευτικά σε αυτόν και τον θωρακίζουν από οποιαδήποτε εξωγενή διαταραχή. Η περιστροφική κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα που μέσω της κβαντικής προσεγγίζεται με την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας κατάληψης γειτονικών θέσεων από ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα ή αλλιώς με τον όρο τροχιακό, έχει σαν αποτέλεσμα την υπέρθεση στην τροχιακή κίνηση μίας επιπλέον κίνησης γύρω από το εξωτερικό πεδίο (σχήμα 52). Η επιπλέον περιστροφική κίνηση των ηλεκτρονίων ακολουθεί τον κανόνα του Lenz και αντιτίθεται στο στατικό μαγνητικό πεδίο [123].



Σχήμα 52. Η προέλευση του φαινομένου της χημικής μετατόπισης [121, 122].

Το τοπικό μαγνητικό πεδίο που αισθάνονται οι πυρήνες από την αλληλεπίδραση αυτή των ηλεκτρονίων με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο καλείται Χημική μετατόπιση, H_{chSh} . Εκφράζεται μέσω της Χαμιλτονιανής,

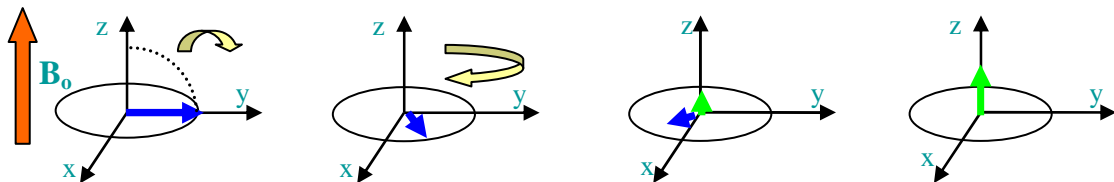
$$H_{chSh} = \hbar \cdot \gamma \cdot H_0 \cdot \sigma \cdot I_z \quad (35)$$

3.11 Χρόνοι αποδιέγερσης των πυρηνικών σπιν.

Το στατικό μαγνητικό πεδίο στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας διατηρεί τα πυρηνικά σπιν προσανατολισμένα στην διεύθυνση του άξονα z. Η συνολική μαγνήτιση στη κατάσταση ισορροπίας καλείται μαγνήτιση ισορροπίας M_0 . Σε αυτή τη περίπτωση οι συνιστώσες της μαγνήτισης κατά τον άξονα των x και y δεν υπάρχουν διότι είναι ίσες και αντίρροπες και κατά συνέπεια αλληλοεξουδετερώνονται. Για αυτό και είναι κρίσιμης σημασίας η συνθήκη συντονισμού διότι μόνο με την εφαρμογή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, με συχνότητα ίση με την συχνότητα Larmor των πυρηνικών σπιν, θα υπάρξει όρος διαταραχής στη συνολική μαγνήτιση στρέφοντας τα σπιν από τον άξονα z στο επίπεδο xy. Ο χρόνος που απαιτείται για να επανέλθει το σύστημα των πυρηνικών σπιν αμέσως μετά τη παύση της δράσης της διαταραχής στην αρχική βασική κατάσταση θα μας δώσει σημαντικές πληροφορίες για τον κυρίαρχο μηχανισμό αλληλεπιδράσεων τόσο μεταξύ των πυρηνικών σπιν (T2) αλλά και των σπιν με το «περιβάλλον» τους (T1).

3.11.1 Χρόνος αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος, T_1 (spin-lattice relaxation time, T_1)

Στην αποδιέγερση σπιν-πλέγματος, η συνισταμένη κατά τον άξονα-z αποκαθίσταται στην αρχική τιμή M_0 με μια σταδιακή αποκατάσταση που χαρακτηρίζεται από το σπιν-πλέγμα χρόνο αποκατάστασης T_1 . Η διεργασία συνοδεύεται με απώλεια ενέργειας του διεγερμένου πυρηνικού σπιν προς το περιβάλλον του πλέγματος.



Σχήμα 53. Η μεταπτωτική κίνηση των πυρηνικών σπιν κατά την αποδιέγερση T_1 .

Καθώς η συνισταμένη M_z επανέρχεται στην τιμή M_0 , η συνισταμένη κατά τον άξονα-y τείνει προς το μηδέν και όταν $M_z = M_0$, $M_y = 0$ (στην πράξη η M_y είναι μηδέν πριν η M_z γίνει M_0). Η διεργασία T_1 εκφράζεται μέσω του φορμαλισμού,

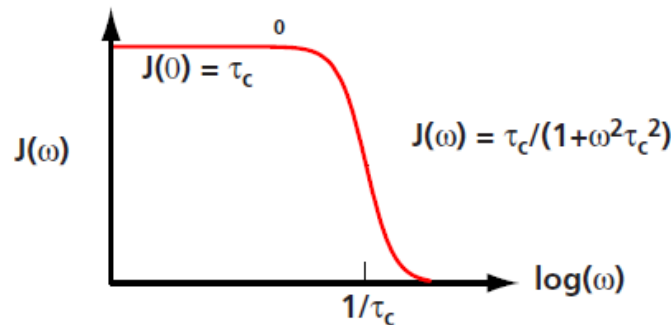
$$M_z = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad (36)$$

έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός αποδιέγερσης $1/T_1$, που εκφράζει συνήθως το χρόνο που απαιτείται για να ένα πυρηνικό σύστημα να επανέλθει σε ισορροπία, είναι ανάλογος της φασματικής πυκνότητας στην συχνότητα Larmor (κεντρική μετάβαση), ω_{Larmor} . Η αναλογία αυτή εκφράζεται ως εξής,

$$\frac{1}{T_1} \propto J \cdot \omega_{Larmor} \quad (37)$$

Η παραπάνω αναλογία συσχετίζεται με τον ρυθμό εξέλιξης των διακυμάνσεων που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.9. Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι η φασματική πυκνότητα λαμβάνει την μέγιστη τιμή της στη θερμοκρασία εκείνη όπου ο χρόνος αποδιέγερσης T1 λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του (σχήμα 54). Όταν δηλαδή ικανοποιείται η συνθήκη,

$$\omega_L \cdot \tau_c = 1 \quad (38)$$



Σχήμα 54. Η κατανομή της φασματικής πυκνότητας $J(\omega)$ σε σχέση με τον χρόνο συσχέτισης τ_c .

Η συνθήκη αυτή απορρέει από την συνάρτηση συσχέτισης $G(t)$ που περιγράφει επαρκώς τη χρονική μεταβολή των διακυμάνσεων του τοπικού πεδίου που αισθάνονται τα πυρηνικά σπιν. Η φασματική πυκνότητα $J(\omega)$ δεν είναι παρά ο μετασχηματισμός Fourier της συνάρτησης συσχέτισης $G(t)$. Κατά συνέπεια θα ισχύει,

$$G(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (39)$$

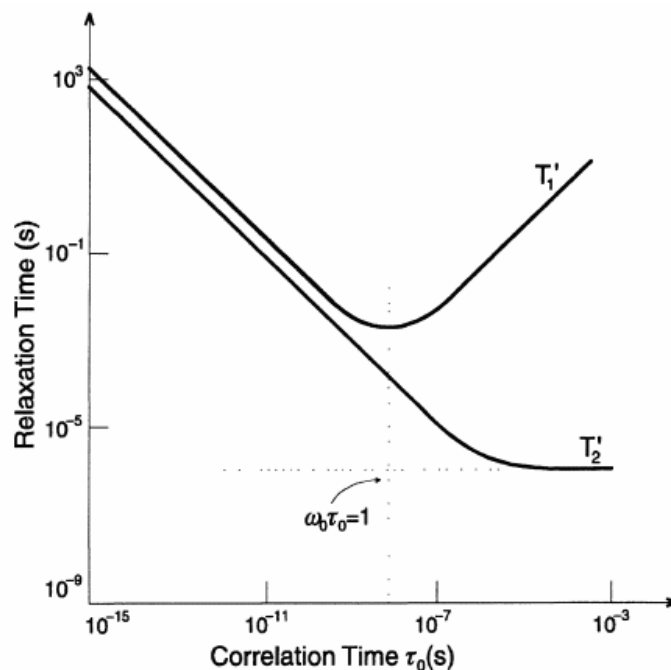
οπότε η φασματική πυκνότητα θα είναι κατά αντιστοιχία ανάλογη με,

$$J(\omega) \propto \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (40)$$

Η παράμετρος τ_c , την οποία ονομάσαμε χρόνος συσχέτισης είναι η κρίσιμη παράμετρος που καθορίζει το ελάχιστο ή μέγιστο στη παραπάνω καμπύλη της φασματικής πυκνότητας. Ο χρόνος συσχέτισης, τ_c εκφράζει το μέσο χρονικό διάστημα στο οποίο τα πυρηνικά σπιν υπόκεινται («αισθάνονται») τη διακόμανση του τοπικού πεδίου.

Για συγκεκριμένο χρόνο συσχέτισης και σε χαμηλή θερμοκρασία, η φασματική πυκνότητα θα είναι σταθερή και επικεντρωμένη στις χαμηλές συχνότητες, ενώ σε υψηλές συχνότητες μειώνεται, όπως φαίνεται από τη παραπάνω σχέση, και τελικώς μηδενίζεται για τιμές της συχνότητας $\omega \gg \omega_c = 1/\tau_c$.

Η μελέτη της φασματικής πυκνότητας αλλά αυτή τη φορά με σταθερή τη παράμετρο της συχνότητας, προκύπτει ότι για μεγάλες τιμές του χρόνου συσχέτισης η φασματική πυκνότητα επικεντρώνεται σε χαμηλές συχνότητες, δηλαδή λαμβάνουν χώρα αργές διακυμάνσεις ($\omega \tau_c \gg 1$), αντίθετα για μικρές τιμές του χρόνου συσχέτισης έχουμε γρήγορες διακυμάνσεις ($\omega \tau_c \ll 1$) και η φασματική πυκνότητα επεκτείνεται σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων [114] (σχήμα 55).

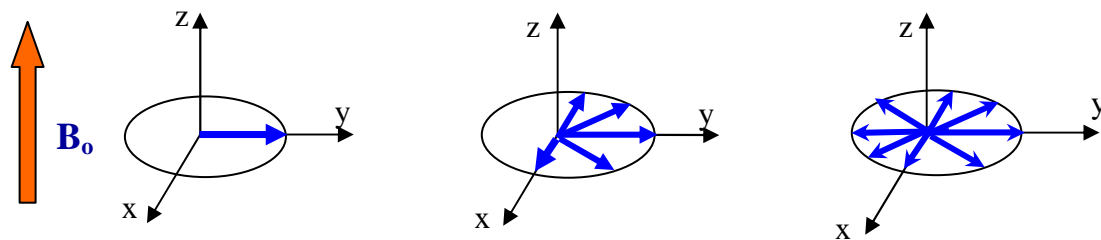


Σχήμα 55. Οι χρόνοι αποκατάστασης T_1 και T_2 σε συνάρτηση των χρονικών διακομάνσεων του τοπικού πεδίου [114].

3.11.2 Χρόνος αποδιέγερσης σπιν-σπιν , T_2 (spin-spin relaxation time, T_2)

Στις εξισώσεις του Bloch, ο χρόνος αποδιέγερσης T_2 εκφράζει το χρόνο που απαιτείται για να μηδενιστεί η εγκάρσια μαγνήτιση M_y . Η διεργασία μετάπτωσης σπιν-σπιν λαμβάνει χώρα ως εξής:

Τα πυρηνικά σπιν ανταλλάσσουν μεταξύ τους ενέργεια και ορισμένα εμφανίζουν μετάπτωση ταχύτερα από την ν_0 , ενώ άλλα πολύ αργότερα. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα πυρηνικά σπιν ανοίγουν ως βεντάλια στο επίπεδο των αξόνων x και y (που καλείται απώλεια συνάφειας φάσης) δίνοντας σήματα, ένας αριθμός των σημάτων κατά μήκος του θετικού τμήματος του άξονα- y και ανάλογος αριθμός κατά μήκος του αρνητικού τμήματος του άξονα- y , με αποτέλεσμα την αναίρεση των θετικών από τα αρνητικά σήματα και την εμφάνιση σήματος κατά τον άξονα- y (ή κατά τον x). Η μετάπτωση αυτή, που δημιουργείται από την ανακατανομή ενέργειας μεταξύ του συστήματος των σπιν, καλείται σπιν-σπιν αποκατάσταση (και T_2 είναι ο αντίστοιχος χρόνος αποκατάστασης).



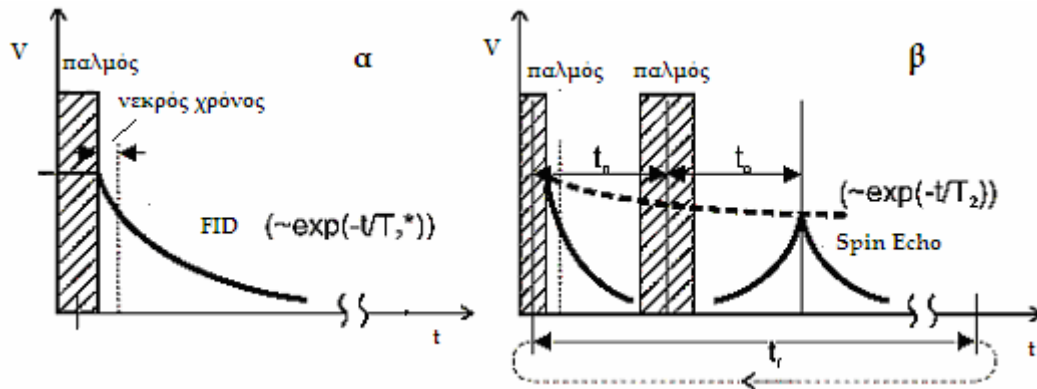
Σχήμα 56. Η μεταπτωτική κίνηση των πυρηνικών σπιν κατά τη διεξαγωγή της αποδιέγερσης T_2 .

Όταν η αποκατάσταση της μαγνήτισης ολοκληρωθεί κατά τον άξονα-z δεν θα υπάρχει συνισταμένη στους x και y, δηλαδή ο T1 θα είναι μεγαλύτερος ή ίσος του T2. Ο μηχανισμός αυτός έχει βασική συνεισφορά μόνο από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν χωρίς να έχουμε μεταβολή των ενεργειακών πληθυσμών στα επίπεδα του συστήματος, όπως στο μηχανισμό T1 (σχήμα 56).

Οι διακυμάνσεις του τοπικού πεδίου κατά τη διεύθυνση του στατικού πεδίου H_0 , αποδίδουν την φασματική πυκνότητα στην περίπτωση όπου δεν λαμβάνουν χώρα ενεργειακές μεταβάσεις ($\omega=0$), άρα θα ισχύει,

$$J(\omega = 0) \propto \frac{1}{T_2} \quad (41)$$

Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι ο χρόνος αποδιέγερσης T2 διαφέρει όχι μόνο στις τιμές του αλλά και στη συμπεριφορά του από τον χρόνο T1. Το γεγονός αυτό αποδίδεται μέσω της θεωρίας Redfield η οποία προβλέπει την συνεισφορά του μηχανισμού T1 στον μηχανισμό T2. Ο μηχανισμός T1 που σχετίζεται με μεταβολές στους πληθυσμούς των ενεργειακών επιπέδων θα επιφέρει και διεύρυνση των ενεργειακών επιπέδων μεταβάλλοντας την τιμή του χρόνου T2. Επιπλέον, αν το στατικό μαγνητικό πεδίο είναι ανομοιογενές θα επηρεαστεί ακόμη περισσότερο ο χρόνος αποδιέγερσης T2 και η αποδιέγερση σπιν-σπιν θα προσδιορίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια από τον όρο $T2^*$ ($1/T2^* = 1/T2 + \gamma \Delta B$, όπου ΔB οι διακυμάνσεις του τοπικού πεδίου λόγω ανομοιογένειας) [113-117] (σχήμα 57).



Σχήμα 57. Η ακολουθία παλμών για την μελέτη του χρόνου αποδιέγερσης $T2^*$ (α) και για το χρόνο T2 (β) [117].

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. Πειραματικές Τεχνικές

4.1 Φασματοσκοπία Παλμικού NMR – Πειραματική διάταξη.

Στο σχήμα 58 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη ενός φασματομέτρου παλμικού NMR. Η διάταξη του σχήματος 58 δομείται από τα ακόλουθα μέρη:

- **Γεννήτρια Συχνοτήτων (Frequency Synthesizer)**, η οποία παράγει ένα αρμονικό σήμα αρκετά χαμηλής τάσης (της τάξης των mV) σε συγκεκριμένη συχνότητα ω_1 (συχνότητα συντονισμού) στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων. Το αρμονικό σήμα θα οδηγηθεί στη συνέχεια στη διάταξη ολίσθησης φάσης και τον διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης.
- **Γεννήτρια παλμών (Pulse Programmer)**, η οποία παράγει παλμούς ρυθμιζόμενου πλάτους και ισχύος. Η γεννήτρια παλμών και η γεννήτρια συχνοτήτων πλέον ελέγχονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή αποδίδοντας υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία στην τεχνική NMR. Το σήμα της γεννήτριας παλμών οδηγείται στο διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης.
- **Διαμορφωτής εναλλασσόμενης τάσης (rf Gate)**, στον διαμορφωτή οδηγείται το αρμονικό σήμα από τη γεννήτρια συχνοτήτων και ο επιλεγμένος παλμός από τη γεννήτρια παλμών. Σε αυτόν θα λάβει χώρα η μίξη τους και η διαμόρφωση τους σε παλμό που εμπεριέχει συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων. Ανάλογα με τη παλμοσειρά που επιλέγεται καθορίζεται και η φάση του παλμού. Ο διαμορφωμένος παλμός συγκεκριμένης συχνότητας και φάσης οδηγείται στον ενισχυτή εισόδου. Η διαμόρφωση των παλμών μπορεί να λάβει χώρα σε πολλά επίπεδα, «κατασκευάζοντας» παλμούς πολύπλοκης δομής για την εξάλειψη τυχόν πλασματικών σημάτων αλλά και περιορισμού του ανεπιθύμητου θορύβου. Τέτοιου τύπου είναι οι παλμοσειρές που έχουν εφαρμοστεί στο εργαστήριο NMR όπως η *Cyclops* που εξαλείφει πλασματικά σήματα λόγω λανθασμένης ρύθμισης της διαφοράς φάσης ή ενίσχυσης των παλμών. Η παλμοσειρά *Comb* που με ακρίβεια επαναφέρει το σύστημα των πυρηνικών σπιν σε θερμοδυναμική ισορροπία γρηγορότερα από τους φυσιολογικούς μηχανισμούς λόγω μεγάλων χρόνων αποδιέγερσης T1 και T2. Τέλος, η παλμοσειρά *Exorcycle* που εξαλείφει πλασματικά σήματα που προέρχονται από τη δράση των παλμών 90° ή/και 180° λόγω ατέλειας του πλάτους και της ισχύος τους.
- **Ενισχυτής εισόδου-πομπός (Amplifier)**, εδώ φτάνει ο διαμορφωμένος παλμός διατηρώντας τη χαμηλή του τάση (mV). Το πλάτος της τάσης του παλμού μόλις περάσει από τον ενισχυτή θα φτάσει τα kV ενώ η ισχύς του θα κυμαίνεται μεταξύ των 0W έως 1,6kW. Το διαμορφωμένο σήμα είναι έτοιμο να οδηγηθεί μέσω της διάταξης προσαρμογής και συντονισμού στο πηνίο που φέρει το δείγμα.
- **Διάταξη συντονισμού – δειγματοφορέας (NMR Probe)**. Η διάταξη αυτή παρέχει τις συνθήκες που απαιτούνται για τη μεταφορά ενέργειας στο προς μελέτη υλικό (δείγμα) με τις μικρότερες δυνατές απώλειες. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος χρησιμοποιούμε κατάλληλες ηλεκτρονικές διατάξεις (πυκνωτές, αντιστάσεις, πηνία κ.λ.π) και επιλέγοντας τη συνδεσμολογία τους και την τελική εμπέδηση του ηλεκτρονικού συστήματος έτσι ώστε η συνολική

τιμή της χωρητικότητας και της αυτεπαγωγής (συχνότητα συντονισμού του κυκλώματος LC) να είναι ίση με τη τιμή των ραδιοσυχνοτήτων που ακτινοβολείται το δείγμα. Επιπλέον, εξασφαλίζεται η ίδια τιμή σύνθετης αντίστασης στις εισόδους και εξόδους των οργάνων (~50 Ω). Το δείγμα βρίσκεται εντός δειγματοφορέα κατάλληλου υλικού, ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος, γύρω από τον οποίο τυλίγεται πηνίο συγκεκριμένου μήκους και αριθμού σπειρών. Η όλη διάταξη συντονισμού- δειγματοφορέας τοποθετείται μέσα σε κρουστάτη (χαμηλές θερμοκρασίες) ή φούρνο (υψηλές θερμοκρασίες). Οι παλμοί θα μεταφερθούν μέσω της διάταξης στο πηνίο και θα επιφέρουν διέγερση των πυρήνων του δείγματος. Η διέγερση των πυρήνων μετά το τέλος της δράσης του παλμού καθώς θα αποδιεγείρονται θα επιφέρουν μία χρονικά μεταβαλλόμενη μαγνητική ροή η οποία θα επάγει μία εναλλασσόμενη τάση (ΗΕΔ) παρέχοντας το σήμα NMR. Το σήμα αυτό είναι μόλις της τάξεως των μV.

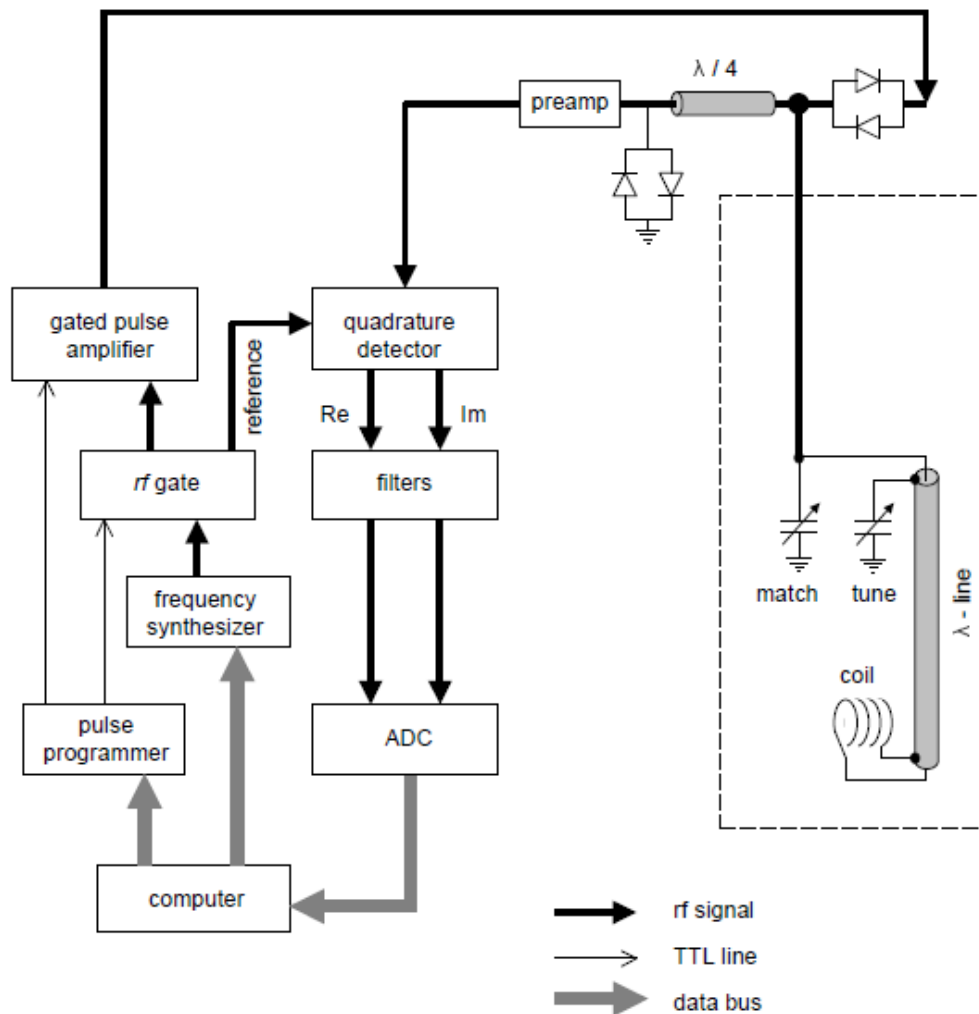
- **Πηνία και δειγματοφορείς (NMR coils & sample holders).** Το προς μέτρηση υλικό τοποθετείται εντός δειγματοφορέα από πλαστικό ή γυαλί (χαμηλές θερμοκρασίες) και χαλαζία (υψηλές θερμοκρασίες) το οποίο μπορεί να είναι σφραγισμένο και αεροστεγές. Στη συνέχεια εισάγεται εντός πηνίου συγκεκριμένης διαμέτρου, μήκους και αριθμού σπειρών. Το μέγεθος του δειγματοφορέα και του πηνίου είναι παραπλήσια έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη μεταφορά ισχύος στο δείγμα. Η αυτεπαγωγή (L) του πηνίου που χρησιμοποιείται μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση,

$$L = \frac{n^2 \cdot a^2}{18a + 40b} \quad (42)$$

όπου a η διάμετρος του πηνίου, n ο αριθμός σπειρών και b το μήκος του πηνίου (inches). Τονίζεται ότι το υλικό κατασκευής του πηνίου θα πρέπει να διαφέρει από το προς μέτρηση υλικό του δείγματος για να μην δημιουργούνται σήματα που δεν προέρχονται από το δείγμα. Συνήθως τα πηνία είναι κατασκευασμένα από άργυρο, χρυσό και χαλκό.

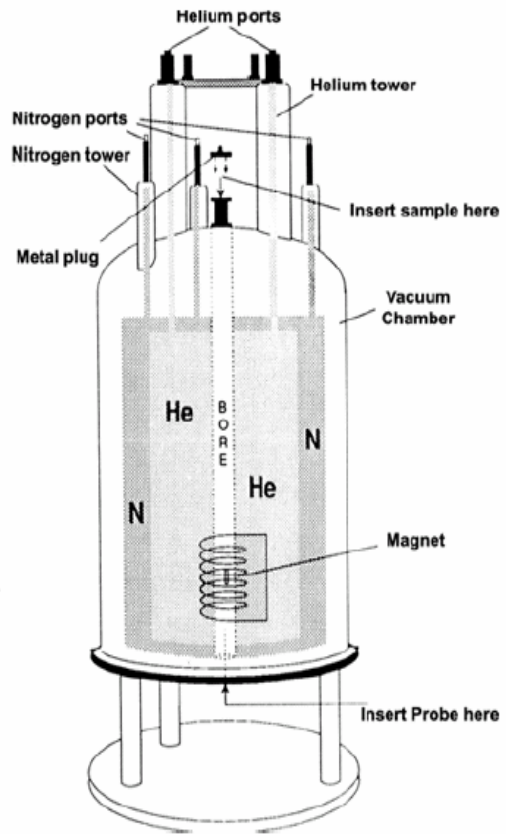
- **Διόδια (N/4-diodes).** Ανάμεσα στη διάταξη συντονισμού-δειγματοφορέα και τον ενισχυτή παρεμβάλλονται διόδια, έτσι ώστε να προστατευθεί το όλο σύστημα από υψηλές τάσεις αλλά και για να αποφευχθεί η διέλευση του επαγόμενου σήματος προς την κατεύθυνση του πομπού.
- **Προενισχυτής εξόδου σήματος (preamp).** Το σήμα θα ενισχυθεί για πρώτη φορά από αυτή τη διάταξη και θα οδηγηθεί στο φωρατή.
- **Φωρατής (Quadrature detector & filters).** Είναι η διάταξη στην οποία το σήμα οδηγείται αμέσως μετά την έξοδο του από τον προενισχυτή. Στο φωρατή θα λάβει χώρα η αποδιαμόρφωση του σήματος μέσω της συχνότητας αναφοράς που λαμβάνει από τη γεννήτρια συχνοτήτων. Μετά τη φώραση, το αποδιαμορφωμένο σήμα οδηγείται στον ενισχυτή εξόδου.
- **Ενισχυτής εξόδου.** Το σήμα εξόδου θα ενισχυθεί και θα λάβει την τελική του μορφή στον ενισχυτή εξόδου. Με τη βοήθεια φίλτρων θα απομακρυνθούν τυχόν ηλεκτρονικοί θόρυβοι και ανεπιθύμητες συχνότητες.
- **Διάταξη ολισθήσης φάσης.** Το σήμα που είχε παραχθεί στα πρώτα στάδια από την γεννήτρια συχνοτήτων θα πρέπει να έχει συγκεκριμένη φάση ως προς αυτό του παλμού που διεγείρει τους πυρήνες του δείγματος. Η κοινή φάση επιτυγχάνεται μέσω αυτής της διάταξης.

- **Μετατροπή αναλογικού-ψηφιακού σήματος (ADC).** Το αναλογικό σήμα από την έξοδο του συστήματος ψηφιοποιείται και μετατρέπεται σε ψηφιακό έτσι ώστε να μεταφερθεί στον υπολογιστή και να γίνει αποθήκευση και επεξεργασία των δεδομένων.
- **Λογισμικό μελέτης και επεξεργασίας των σημάτων NMR.** Το σήμα NMR καταγράφεται και αποθηκεύεται από κατάλληλο λογισμικό (*Labview*), μέσω του οποίου λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός Fourier και η τελική καταγραφή του φάσματος.



Σχήμα 58. Η πειραματική διάταξη ενός φασματομέτρου παλμικού NMR [124].

Τα πειράματα NMR πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικούς υπεραγωγίμους μαγνήτες (κράμα Nb-Ti) με εντάσεις μαγνητικού πεδίου 2.35 Tesla, 4.7Tesla και 9.4Tesla. Τα πειράματα έγιναν σε φασματομέτρα που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο, τα οποία καλύπτουν μεγάλο εύρος συχνοτήτων (σχήμα 59).



Σχήμα 59. Ο υπεραγωγίμος μαγνήτης εντάσεως 9.4 Tesla, που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και το εσωτερικό του.

Η διάταξη συντονισμού-δειγματοφορέας λόγω των υψηλών πειραματικών απαιτήσεων κατασκευάστηκε στο εργαστήριο επιλέγοντας τα κατάλληλα υλικά έτσι ώστε να λαμβάνουν μέρος μετρήσεις σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος από 3 K έως 1000 Kelvin (σχήμα 60).



Σχήμα 60. Διατάξεις συντονισμού – δειγματοφορείς που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο NMR για τη μελέτη των υλικών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Διακρίνονται το πηνίο και οι μικρομετρικοί – μεταβλητοί πυκνωτές για τον συντονισμό της διάταξης.

Για τη διεξαγωγή πειραμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (1.3K–400K) χρησιμοποιήθηκαν κρουστάτες συνεχούς ροής αζώτου (N₂) και υγρού ηλίου (He) (Oxford Instruments). Η θερμική μόνωση του συστήματος από το περιβάλλον επιτεύχθηκε με τη χρήση αντλιών υψηλού κενού (10⁻⁵ mbar). Αντίστοιχα, για τη διεξαγωγή πειραμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε φούρνος με θερμοκρασιακό εύρος από 298K έως 1300K εφοδιασμένος με θερμοστοιχεία, που τοποθετούνται σε απόσταση μερικών χιλιοστών από το δείγμα. Η μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος έγινε με ένα θερμοστοιχείο χρωμίου- κονσταντάνης με το σημείο επαφής του τοποθετημένο σε απόσταση μερικών χιλιοστών από το δείγμα. Η τάση στα άκρα του θερμοστοιχείου μετατρέπεται σε θερμοκρασιακή ένδειξη μέσω ενός αυτόματου οργάνου ελέγχου της θερμοκρασίας (Oxford Instruments, ITC4 και ITC5).

Επιπλέον το όργανο ελέγχου θερμοκρασίας ρύθμιζε την τάση στα άκρα της αντίστασης θέρμανσης, εξασφαλίζοντας έτσι την σταθερότητα της θερμοκρασίας, που για όλο το θερμοκρασιακό εύρος είχε απόκλιση μικρότερη από ±0.05K. Σε κάθε θερμοκρασία το δείγμα παρέμενε ώστε να ισορροπήσει για αρκετό χρονικό διάστημα πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας, γεγονός που είναι πολύ σημαντικό, γιατί η ύπαρξη θερμοκρασιακών βαθμίδων στο δείγμα μπορεί να επιφέρει αλλοίωση των αποτελεσμάτων.

Το λογισμικό παρακολούθησης και ανάλυσης των σημάτων NMR (πρόγραμμα *Labview*) αναπτύχθηκε στο εργαστήριο NMR, παρέχοντας τη δυνατότητα πλήρους ελέγχου της πειραματικής διαδικασίας. Τέλος προκειμένου να διαπιστωθεί η ακρίβεια των μετρήσεων έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με ένα πρότυπο δείγμα για κάθε πυρήνα (π.χ για τον πυρήνα ¹³⁹La αρχικά ανιχνεύθηκε το σήμα του στην ένωση La₂O₃).

4.1.1 Πειραματικές μέθοδοι μετρήσεων NMR.

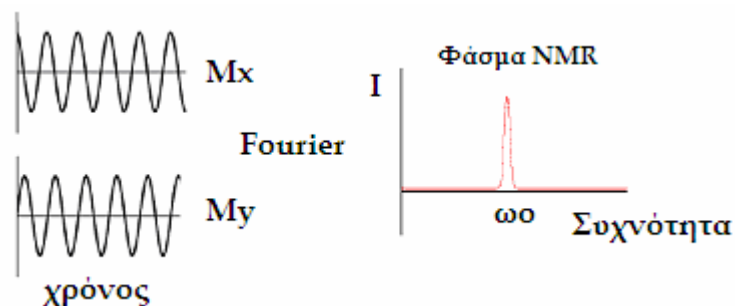
Η εισαγωγή του δείγματος εντός του στατικού μαγνητικού πεδίου B_0 , οδηγεί στην αυθόρμητη άρση του εκφυλισμού των ενεργειακών επιπέδων του συστήματος των πυρηνικών σπιν του (φαινόμενο Zeeman). Η εφαρμογή του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου B_1 με την μορφή ενός διαμορφωμένου παλμού θα ανατρέψει την ισορροπία των πληθυσμών στις ενεργειακές στάθμες των πυρηνικών σπιν και θα οδηγήσει μέσω των ενεργειακών μεταβάσεων στη καταγραφή ενός σήματος NMR. Ο διαμορφωμένος παλμός αποτελείται από έναν τετραγωνικό παλμό συγκεκριμένου πλάτους, που περιέχει συχνότητα ω_0 ενός ραδιοφωνικού κύματος,

$$f(t) = A \cos(\omega_0 \cdot t) \quad (43)$$

όπου το πεδίο ορισμού του t είναι μεταξύ 0 και τ . Ο μετασχηματισμός Fourier της σχέσης αυτής δίνει τη συνάρτηση συχνοτήτων (φάσμα),

$$F(\omega) = C \frac{\sin\left[\frac{(\omega - \omega_0)\tau}{2}\right]}{(\omega - \omega_0)} \quad (44)$$

Η σχέση 44 υποδεικνύει ότι η μετασχηματισμένη συνάρτηση του διαμορφωμένου παλμού περιέχει μία κατανομή συχνοτήτων με κέντρο την ω_0 με αποτέλεσμα να διεγείρονται όλες οι συχνότητες γύρω από αυτή.



Σχήμα 61. Ο μετασχηματισμός Fourier και η κατανομή συχνοτήτων του παλμού.

Η φασματοσκοπία παλμικού NMR επιτρέπει την ανίχνευση πολύ ασθενικών σημάτων μέσω της δυνατότητας που έχει με την εφαρμογή μικρών παλμών να διεγείρει ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων και με ένα μόνο πείραμα να καταγράφει ολόκληρη τη φασματική γραμμή (σε αντίθεση με την τεχνική συνεχούς σάρωσης NMR). Η εφαρμογή ενός μόνο παλμού αρκεί διότι από την παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι όσο πιο μικρό είναι το πλάτος του παλμού τόσο πιο μεγάλο είναι το εύρος συχνοτήτων που διεγείρονται. Οι μικροί παλμοί καλούνται στην ορολογία του NMR ως «σκληροί» παλμοί αντίθετα με της μεγάλης διάρκειας παλμούς που ονομάζονται «μαλακοί» παλμοί (Σχήμα 61).

4.1.2 NMR σε αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές μαγνανιούχες ενώσεις με δομή περοβοκίτη της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Οι μετρήσεις NMR παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τις υπάρχουσες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε ατομικό επίπεδο μέσω του υπέρλειπτου πεδίου και των τετραπολικών αλληλεπιδράσεων, πληροφορίες για την κινητικότητα των οπών καθώς και για τοπικές μεταβολές της κρυσταλλικής δομής που επιφέρουν μεταβολές στην υπέρλειπη σταθερά. Στην παρούσα διατριβή, μελετώνται οι μικροσκοπικές και νανοσκοπικές ιδιότητες περοβοκίτων μαγνανιού υψηλής νόθευσης με εύρος νόθευσης $0.50 < x < 0.70$ με χρήση φασματοσκοπίας NMR (^{55}Mn και ^{139}La). Πιο συγκεκριμένα, γίνεται μία προσπάθεια εντοπισμού διαφορετικών καταστάσεων σπιν και φορτίου μέσω της κατανομής των συχνοτήτων συντονισμού αλλά και μετρήσεις δυναμικής συμπεριφοράς μέσω των χρόνων αποδιέγερσης σπιν-σπιν (T_2).

Στη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού μελετώνται οι ενεργειακές μεταβάσεις των επιπέδων της χαμιλτονιανής Zeeman. Οι μαγνητικές και ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση πυρήνα με τα γειτονικά ιόντα επιδρά στην άρση του εκφυλισμού μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων της πυρηνικής στροφορμής του πυρήνα (local probe). Η σύζευξη του πυρήνα με τα ηλεκτρόνια αποδίδεται σε μαγνητικά πεδία που δημιουργούν τα ηλεκτρόνια λόγω της τροχιακής κίνησης αλλά και τις μαγνητικής ροπής τους. Το μαγνητικό πεδίο που εμφανίζεται γύρω από τον πυρήνα λόγω της ηλεκτρονιακής επίδρασης δίνεται από τη σχέση 45. Η οποία περιγράφει ένα τοπικό μαγνητικό πεδίο που δημιουργεί ένα ηλεκτρόνιο με τροχιακή στροφορμή l και σπιν s σε πυρήνα από μία θέση με διάνυσμα r , ως προς τη θέση του πυρήνα ($r=0$).

$$\vec{B} = -g\mu_B \left[\frac{\vec{l} - s}{r^3} + 3 \frac{\vec{r}(\vec{r} \cdot s)}{r^5} + \frac{8\pi}{3} s \delta(r) \right] \quad (45)$$

Στη παραπάνω σχέση, οι πρώτοι δύο όροι εκφράζουν το πεδίο που δημιουργείται από διπολική αλληλεπίδραση και από την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου. Οι διπολικές και τροχιακής φύσης αλληλεπιδράσεις είναι πολύ μικρές σε υλικά μετάλλων μετάβασης 3d. Σημαντικότερος είναι ο τρίτος όρος που εκφράζει το πεδίο Fermi (Fermi contact field), το οποίο σχετίζεται με την πυκνότητα σπιν των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα.

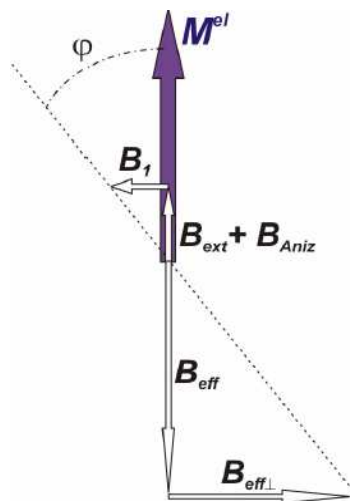
Οι αλληλεπιδράσεις των πυρήνων με το περιβάλλον τους, επηρεάζουν τον τρόπο κατανομής των συχνοτήτων συντονισμού για το σύνολο του συστήματος αλλά επιπλέον επιδρούν στο τρόπο αποδιέγερσης των πυρήνων στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος.

Παράγοντας προσαύξησης στα σιδηρομαγνητικά σήματα.

Βασικό χαρακτηριστικό στα πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε σιδηρομαγνητικά υλικά είναι η χαμηλή ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απαιτείται. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε έναν μηχανισμό προσαύξησης τόσο του εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου πεδίου B_1 , όσο και του επαγόμενου σήματος και οφείλεται στην ύπαρξη ισχυρών τοπικών πεδίων στους πυρήνες μαγνητικών ατόμων λόγω του μεγάλου ηλεκτρονικού σπιν. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά η πλειοψηφία των μεταπτώσεων του πυρηνικού σπιν δεν προέρχεται από την άμεση επίδραση του πεδίου B_1 , αλλά από το εσωτερικό πεδίο που αυτό επάγει. Το επαγόμενο αυτό εσωτερικό πεδίο είναι προσαυξημένο κατά n σε σχέση με το εφαρμοζόμενο B_1 ,

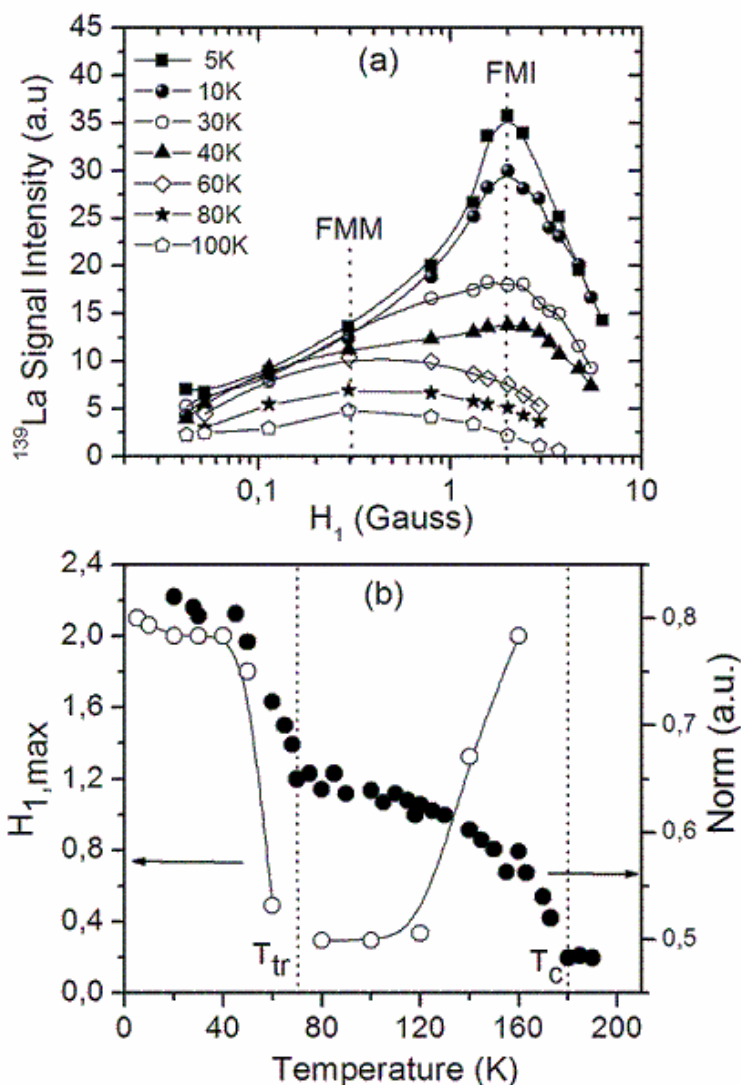
$$n = \frac{B_{eff}}{B_{ext} + B_{Aniz}} \quad (46)$$

όπου n , ο παράγοντας προσαύξησης και B_A το πεδίο ανισοτροπίας.



Σχήμα 62. Η επίδραση του παράγοντα προσαύξησης και το ενισχυμένο τοπικό μαγνητικό πεδίο που «αισθάνεται» ο πυρήνας [112].

Το επαγόμενο σήμα από τον πυρήνα βρίσκεται επίσης προσαυξημένο κατά η , κι αυτό γιατί η μετάπτωση της πυρηνικής μαγνητικής ροπής, μέσω υπέρλειπων αλληλεπιδράσεων, επάγει μετάπτωση της ηλεκτρονικής μαγνητικής ροπής.



Σχήμα 63. Ο παράγοντας προσαύξησης υποδεικνύει τη συνύπαρξη μεταλλικών και μονωτικών φάσεων για το μονοκρυστάλλο $La_{0.80}Ca_{0.20}MnO_3$ και η θερμοκρασιακή εξέλιξη του [125].

Η προέλευση του υπέρλειπτου πεδίου και η μελέτη της πυκνότητας των καταστάσεων στο επίπεδο Fermi με φασματοσκοπία NMR.

Στους σιδηρομαγνητικούς μαγνανίτες παρατηρείται ένα αυθόρμητο υπέρλειπο μαγνητικό πεδίο στη θέση του πυρήνα. Το αυθόρμητο τοπικό πεδίο αποδίδεται στη συνολική μαγνητική ροπή (τροχιακή και σπιν στροφορμή) των γειτονικών στο πυρήνα ηλεκτρονίων. Το μέσο μαγνητικό πεδίο που αισθάνεται ο πυρήνα αποτελείται εκτός από την τροχιακή και την σπιν στροφορμή, από έναν ακόμη όρο που καλείται ως πεδίο επαφής Fermi (Fermi contact field). Το πεδίο επαφής Fermi είναι η παράμετρος που εκφράζει την πυκνότητα των σπιν καταστάσεων γειτονικά του πυρήνα και είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα στοιχεία μεταπτώσεως των

ασυμπλήρωτων 3d και 4f καταστάσεων. Η πόλωση των κυματοσυναρτήσεων αποδίδεται στις ενδοατομικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εσώτερων ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τους s-φλοιούς και των ηλεκτρονίων στις 3d μαγνητικά πολωμένες καταστάσεις. Η διαφορά πόλωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων παρέχει ένα αυθόρμητο ισχυρό μαγνητικό πεδίο στη θέση του πυρήνα, τόσο ισχυρό που δεν απαιτείται εξωτερικό στατικό μαγνητικό πεδίο για τη παρατήρηση σήματος NMR. Το αυθόρμητο τοπικό μαγνητικό πεδίο στα σιδηρομαγνητικά υλικά είναι εμφανές μέσω του υψηλού παράγοντα προσαύξησης του πυρηνικού σήματος.

Η φασματοσκοπία NMR παρέχει επιπλέον τη δυνατότητα μελέτης της ηλεκτρονικής δομής και συγκεκριμένα της πυκνότητας καταστάσεων (Density Of States, DOS) στο επίπεδο Fermi του προς μελέτη υλικού. Η μετατόπιση της συχνότητας συντονισμού σε σχέση με τη συχνότητα Larmor, που αντιστοιχεί στο εξωτερικό πεδίο, καλείται μετατόπιση συχνότητας Knight (Knight shift). Στα μέταλλα, η μετατόπιση Knight προέρχεται από την επιδεκτικότητα των φορέων οι οποίοι σχετίζονται με την πυκνότητα καταστάσεων στην επιφάνεια $N(E_F)$ και η οποία μεταφέρεται στο πυρήνα διαμέσου των πυρηνικών αλληλεπιδράσεων (διπολικών και υπέρλεπτων). Η μελέτη των μηχανισμών αποδιέγερσης T1 και T2 σχετίζονται και αυτές με την ηλεκτρονική επιδεκτικότητα.

Από τη φυσική στερεάς κατάστασης γνωρίζουμε ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας σε ένα μέταλλο δεν είναι εντοπισμένα και συνεπώς μπορεί να περιγραφεί καθένα από αυτά από μία κυματοσυνάρτηση τύπου,

$$\Phi_k(r) = \exp(ik \cdot r) U_k(r) \quad (47)$$

όπου $U_k(r)$ η περιοδική συνάρτηση, κανονικοποιημένη ανά όγκο υλικού, του κρυσταλλικού πλέγματος. Το μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι κάθε πυρηνικό σπιν στο μέταλλο «αισθάνεται» τις διακυμάνσεις των τοπικών πεδίων όλων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας που το περιβάλλει. Συνεπώς, δίνει μία μέση τιμή του τοπικού πεδίου. Επιπλέον στα μέταλλα, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες (>300K) συμπεριφέρονται σαν ένα αέριο Fermi. Με την εισαγωγή του μετάλλου εντός ενός μαγνητικού πεδίου τα μόνα τροχιακά που δεν είναι κατειλημμένα πλήρως από ηλεκτρόνια είναι αυτά που βρίσκονται πλησίον της επιφάνειας Fermi. Η μαγνητική επιδεκτικότητα των καταστάσεων στην επιφάνεια Fermi δίνεται από τη σχέση,

$$\chi_s \approx \mu_B^2 N(E_F) \quad (48)$$

Η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση μεταξύ του πυρηνικού σπιν και των ηλεκτρονίων (γενικά) διαχωρίζεται μεταξύ των ασύζευκτων και των συζευγμένων. Τα συζευγμένα ηλεκτρόνια σε ένα τροχιακό δεν συνεισφέρουν στην υπέρλεπτη σύζευξη οπότε το μέσο τοπικό πεδίο που αισθάνεται το πυρηνικό σπιν θα προέρχεται από τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια (αγωγιμότητας) και θα δίνεται από τη σχέση,

$$H_{eff} = \frac{V \cdot \chi_s \cdot H_0}{2\mu_B} \quad (49)$$

όπου το χ_s όπως φαίνεται σχετίζεται άμεσα με τη συχνότητα συντονισμού (ανάλογη του πεδίου) του προς μελέτη πυρήνα. Τέλος, η μετατόπιση που θα εμφανίσει η συχνότητα συντονισμού δεν είναι παρά η μετατόπιση Knight που αναφέρθηκε παραπάνω.

Μετρήσεις πυρήνων ^{139}La και ^{55}Mn σε μαγγανίτες της οικογένειας $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO).

Φασματοσκοπική μελέτη NMR πυρήνα ^{139}La .

Ο πυρήνας ^{139}La έχει μηδενικό ηλεκτρονικό σπιν ($S=0$). Το τοπικό μαγνητικό πεδίο στη θέση του πυρήνα αποδίδεται σε μεταφερόμενες υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις (transferred hyperfine interactions). Το ^{139}La βρίσκεται στο κέντρο ενός κύβου, με κορυφές ιόντα Mn και στα μέσα των πλευρών βρίσκονται ανιόντα οξυγόνου. Η συνεισφορά στο υπέρλεπτο πεδίο από τα τροχιακά e_g δεν είναι επιτρεπτή αφού τα μοριακά τροχιακά που πραγματοποιούν σ -δεσμούς με τα ανιόντα οξυγόνου δεν έχουν κατεύθυνση προς το ιόν ^{139}La . Κατά συνέπεια, το μαγνητικό πεδίο στη θέση του πυρήνα ^{139}La προέρχεται από την άθροιση των οκτώ πρώτων γειτονικών ροπών των ιόντων Mn. Ανάλογα με τον τρόπο διεύθυνσης των σπιν των ιόντων Mn, καθορίζεται η ισχύς του υπέρλεπτου πεδίου αλλά και η συχνότητα NMR.

Στην περίπτωση, αντισιδηρομαγνητικά διευθετημένων καταστάσεων σπιν Mn, το υπέρλεπτο πεδίο στη θέση του πυρήνα ^{139}La μηδενίζεται. Το τοπικό μαγνητικό πεδίο (local field) στη θέση του πυρήνα ^{139}La δίνεται από τη σχέση,

$$B_i^{139} = \frac{2\pi}{\gamma} g\mu_B \left\{ A_i^{139} \langle S_i \rangle + \sum_j B_j^{139} \langle S_j \rangle \right\} + \mu_o H \quad (50)$$

Όπου $\langle S_i \rangle$, $\langle S_j \rangle$ τα ηλεκτρονικά σπιν στη θέση του πυρήνα και τα πιο κοντινά σε αυτόν αντίστοιχα. A_i^{139} , B_j^{139} οι σταθερές υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης [126].

Τα σήματα που προέρχονται από σιδηρομαγνητικές ή αντισιδηρομαγνητικές περιοχές (FM or AF domains) είναι διακριτά. Το σήμα που προέρχεται από FM περιοχές εμφανίζει μία τοπική σιδηρομαγνητική προσαύξηση, δηλαδή μία ενίσχυση του εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου πεδίου H_1 στους πυρήνες λόγω σύζευξης τους με την ηλεκτρονιακή μαγνήτιση και κατά συνέπεια, αντίστοιχη ενίσχυση του σήματος NMR. Η ισχύς της ακτινοβολίας rf, που απαιτείται για το μέγιστο του σήματος της ηχούς των σπιν, είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με αυτή που απαιτείται για AF περιοχές.

Η δεύτερη διάκριση μεταξύ FM και AF περιοχών βασίζεται στη σχέση 50. Ο πυρήνας ^{139}La έχει οκτώ ισοδύναμες μεταφερόμενες συζεύξεις ($8B_j^{139}$) με τα κοντινότερα ιόντα ^{55}Mn . Τα μεταφερόμενα υπέρλεπτα πεδία ακυρώνονται σε αντισιδηρομαγνητικές περιοχές όπως το ίδιο ισχύει και για το τανυστή EFG (Electric Field Gradient) λόγω της σχεδόν κυβικής συμμετρίας γύρω από την θέση του πυρήνα ^{139}La . Οπότε, το σήμα $^{139}\text{La}^{\text{AF}}$ δεν είναι ορατό σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Αντίθετα, το σήμα $^{139}\text{La}^{\text{FM}}$ προσδιορίζεται εύκολα σε συχνότητα,

$$\nu_{FM}(H=0) \approx 8g\mu_B |B^{139}| \langle S \rangle \quad (51)$$

Σε εφαρμοζόμενο πεδίο, το $^{139}\text{La}^{\text{AF}}$ συντονίζεται πλησίον της συχνότητας Larmor ανάλογα της τιμής του εφαρμοζόμενου πεδίου, $\nu_{AF}(H) \approx {}^{139}\gamma\mu_0 \frac{H}{2\pi}$, ενώ το σιδηρομαγνητικό σήμα μετατοπίζεται, κατά $\nu_F(H=0) \approx 8g\mu_B |B^{139}| \langle S \rangle$, αφού το υπέρλεπτο πεδίο είναι ισοτροπικό και το τοπικό πεδίο συγγραμικό του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Οι μονωτικές περιοχές εμφανίζουν χαμηλές τιμές του παράγοντα προσαύξησης, λόγω της εναλλασσόμενης διάταξης τροχιακών σε αυτές τις περιοχές. Η εναλλασσόμενη διάταξη αυξάνει το πεδίο μαγνητικής ανισοτροπίας σε αντίθεση με τις μεταλλικές περιοχές [125-128].

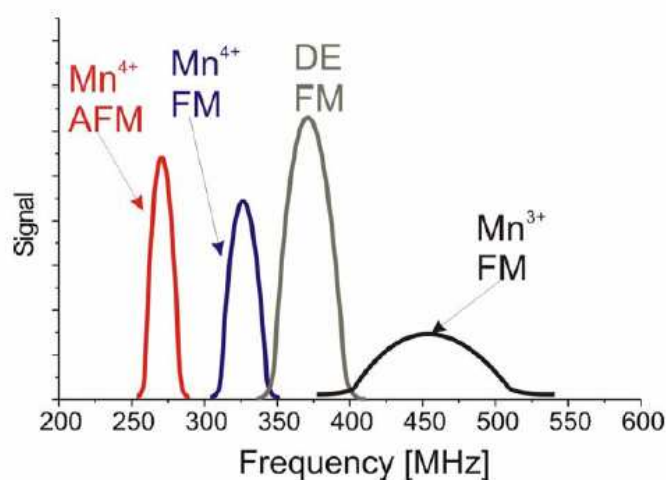
Χαρακτηριστική είναι η μείωση του πλάτους της φασματικής γραμμής καθώς αυξάνεται το ποσοστό νόθευσης που πιθανότατα αποδίδεται στην υψηλότερη θερμοκρασία τάξης φορτίου (T_{CO}) για $x= 0.63$ και 0.69 . Ενώ η μετατόπιση της κορυφής συχνοτήτων οφείλεται σε τοπικές μεταβολές της τάξεως των σπιν t_{2g} του Mn καθώς αυξάνεται το ποσοστό νόθευσης μεταβάλλοντας ακόμη και την τοπική μαγνητική ανισοτροπία [137].

Φασματοσκοπική μελέτη του πυρήνα ^{55}Mn .

Η μελέτη του πυρήνα ^{55}Mn με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό επιτρέπει την ανίχνευση διαφορετικών καταστάσεων φορτίου μαγγανίου (Mn^{3+} , Mn^{4+}) μέσω του υπέρλειπτου πεδίου από την επίδραση επαφής Fermi. Η δυνατότητα αυτή αποδίδεται στην κυρίαρχη συνεισφορά της υπέρλεπτης σταθεράς $A_i^{55} \langle S_i \rangle$ στο τοπικό πεδίο. Συνεπώς, σε μηδενικό πεδίο ή σε εφαρμοζόμενο πεδίο εμφανίζονται σήματα σε συγκρίσιμες συχνότητες. Ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο μετατοπίζει τη συχνότητα συντονισμού του $^{55}\text{Mn}^{\text{FM}}$ κατά $^{55}\gamma\mu_0 \frac{H}{2\pi}$ καθώς η υπέρλεπτη σταθερά

A_i^{55} , είναι ισοτροπική και τα σπιν του ^{55}Mn προσανατολισμένα με τη φορά του εφαρμοζόμενου πεδίου. Αντίθετα, το σήμα από τις αντισιδηρομαγνητικές περιοχές εμφανίζει διαπλάτυνση χωρίς μετατόπιση.

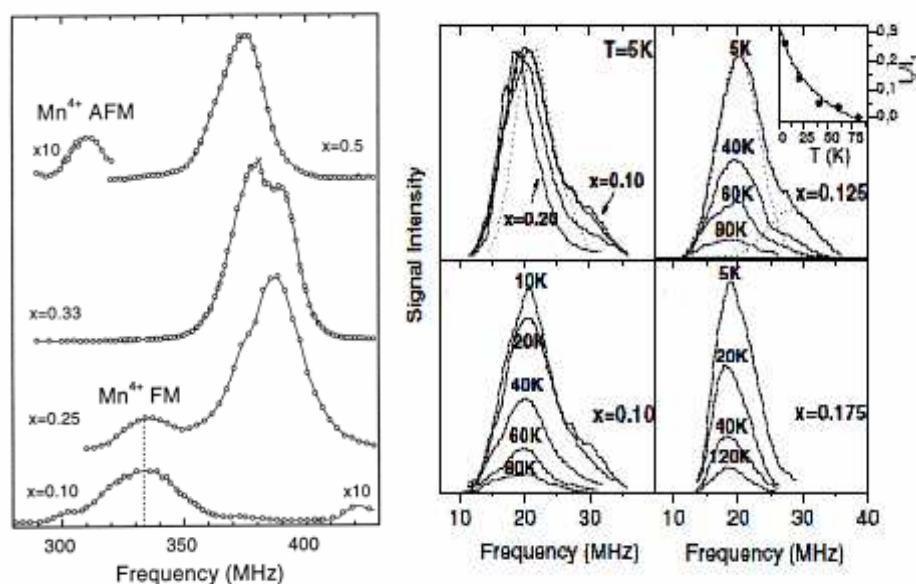
Το ασθενές σήμα από αντισιδηρομαγνητικές περιοχές τετρασθενούς μαγγανίου παρατηρείται σε χαμηλές συχνότητες ($\sim 300\text{MHz}$), όμως λόγω των χαμηλών τιμών του παράγοντα προσαύξησης απαιτείται μεγάλη ισχύς. Επιπρόσθετα, οι αντισιδηρομαγνητικές θέσεις του τρισθενούς μαγγανίου που αναμένονται σε περιοχές συχνοτήτων 375-410 MHz επικαλύπτονται από το σήμα που προέρχεται από σιδηρομαγνητικές/μεταλλικές περιοχές που συνυπάρχουν στην ίδια περιοχή (Σχήμα 64).



Σχήμα 64. Το φάσμα (θεωρητικό) ^{55}Mn NMR στο υλικό LCMO [131].

Η ανάλυση των φασμάτων NMR είναι η πιο ακριβής μέθοδος για την ανάλυση του σεναρίου του φασικού διαχωρισμού. Για ποσοστό νόθευσης $x=0.50$ παρατηρείται ένα

φάσμα με διπλή κορυφή, η κορυφή στις χαμηλές συχνότητες (290 MHz) αποδίδεται στα AF διατεταγμένα ιόντα μαγγανίου (Mn^{4+}) και η άλλη στις υψηλότερες συχνότητες (375 MHz) στα σιδηρομαγνητικά διατεταγμένα ιόντα μαγγανίου (Mn^{3+}/Mn^{4+}). Η συνύπαρξη των δύο διαφορετικής μαγνητικής φύσης σημάτων αποδεικνύει το σενάριο του φασικού διαχωρισμού. Αντίθετα, σε ποσοστό νόθευσης $x=0.33$, η μαγνητική φύση του συστήματος είναι ομοιογενής με μία μόνο κορυφή (375 MHz). Για ποσοστό νόθευσης $x=0.25$ και πάλι παρατηρούνται δύο διαφορετικά σήματα (320 MHz, 375MHz) [129-137] (Σχήμα 65).

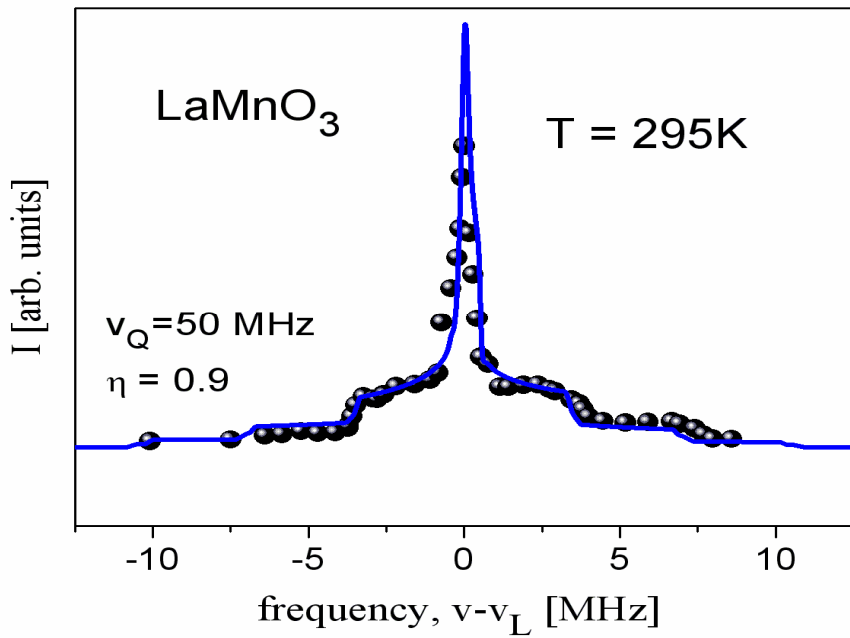


Σχήμα 65. Φάσματα NMR πυρήνα ^{55}Mn σε θερμοκρασία 3.2 K και μηδενικό μαγνητικό πεδίο και φάσματα NMR πυρήνα ^{139}La στην υπονοθευμένη περιοχή συναρτήσεως της θερμοκρασίας σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο [137, 138].

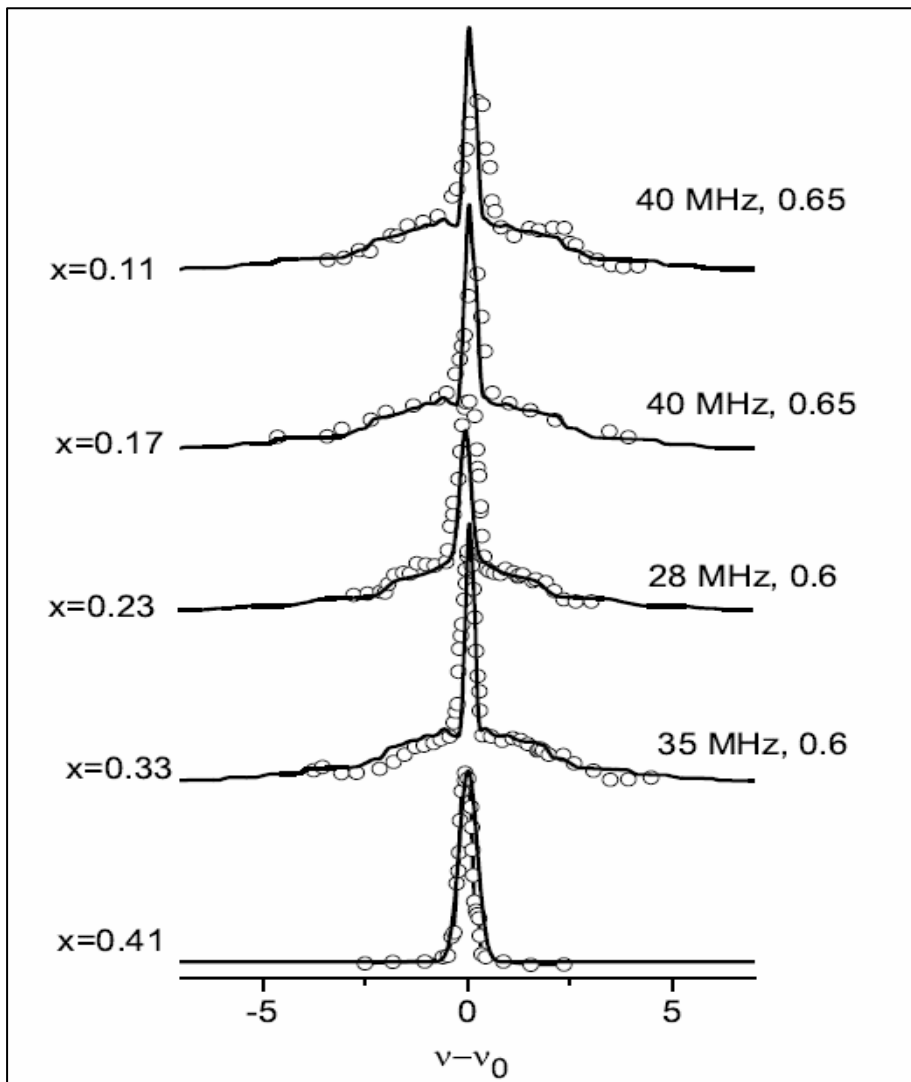
4.1.3 Ανάλυση των φασμάτων NMR των πυρήνων ^{139}La και ^{55}Mn .

Η καταγραφή της φασματικής γραμμής (Lineshapes) των μαγγανιτών περοβοκιτικής δομής πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής σημείο-σημείο ηχούς των σπιν (point to point spin echo). Η τεχνική αυτή επιτρέπει την οάρωση των συχνοτήτων συντονισμού σε κάθε θερμοκρασία με μεγάλη ακρίβεια. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι στα συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής σύζευξης, οι φασματικές γραμμές εμφανίζουν μεγάλο εύρος λόγω των ισχυρών πυρηνικών και ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις οι φασματικές γραμμές εμφανίζουν και ανομοιογένεια ή παραμορφώσεις στη δομή τους καθιστώντας τη τεχνική σημείο προς σημείο υποχρεωτική για την εξαγωγή ακριβών αποτελεσμάτων.

Στο σχήμα 66 απεικονίζεται το φάσμα ^{139}La NMR που μετρήθηκε για το μητρικό δείγμα $LaMnO_3$ σε θερμοκρασία δωματίου. Το φάσμα του σχήματος 66, λήφθηκε μέσω της τεχνικής σημείο-σημείο της ηχούς των σπιν με δύο παλμούς ίσης διάρκειας. Σε κάθε συχνότητα μέτρησης η διάταξη συντονισμού-δειγματοφορέας συντονίζονταν με την όλη διάταξη στα 50Ω έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη μεταφορά ακτινοβολίας r.f στο δείγμα.



(α)



(β)

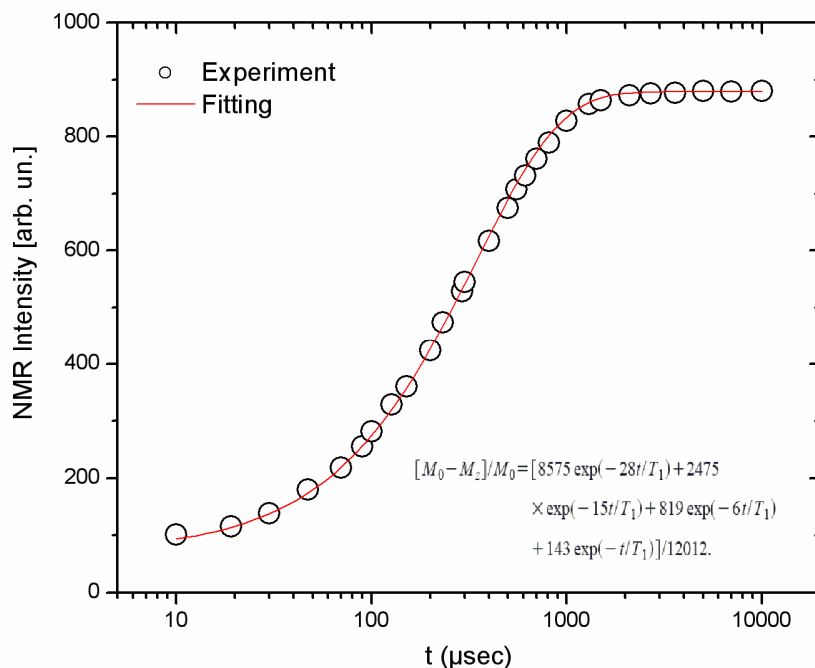
Σχήμα 66. (α) Το φάσμα ^{139}La NMR για τη μητρική ένωση LaMnO_3 στους 295K και η θεωρητική προσομοίωση (συνεχής γραμμή). (β) Τα φάσματα ^{139}La NMR για ποσοστό νόθευσης $0.11 < x < 0.41$.

Το φάσμα στην θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται στη παραμαγνητική κατάσταση. Σύμφωνα με μετρήσεις από περίθλαση νετρονίων στην περιοχή αυτή ($0 < x < 0.30$) επικρατούν ισχυρές J-T παραμορφώσεις (στατικές και δυναμικές). Οι παραμορφώσεις αυτές διακρίνονται μέσω των τετραπολικών αλληλεπιδράσεων (δορυφορικές μεταβάσεις) στο φάσμα, ενώ η κεντρική κορυφή σχετίζεται με την κεντρική μετάβαση ($+1/2 \rightarrow -1/2$) συνδεδεμένη πάντοτε με τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Μέσω θεωρητικής προσαρμογής (συνεχή γραμμή) προσδιορίστηκε η τετραπολική συχνότητα (ν_Q) και ο παράγοντας ασυμμετρίας (η). Αξιοσημείωτο είναι ότι για ποσοστό νόθευσης πάνω από $x=0.40$ το φάσμα εμφανίζει λορεντζιανή κατανομή δίχως να εμφανίζονται δορυφορικές μεταβάσεις. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην «εξασθένηση» των J-T παραμορφώσεων, λόγω του περιορισμένου αριθμού τρισθενών μαγνανίων [56, 171].

4.1.4 Υπολογισμός των χρόνων αποκατάστασης T1 και T2.

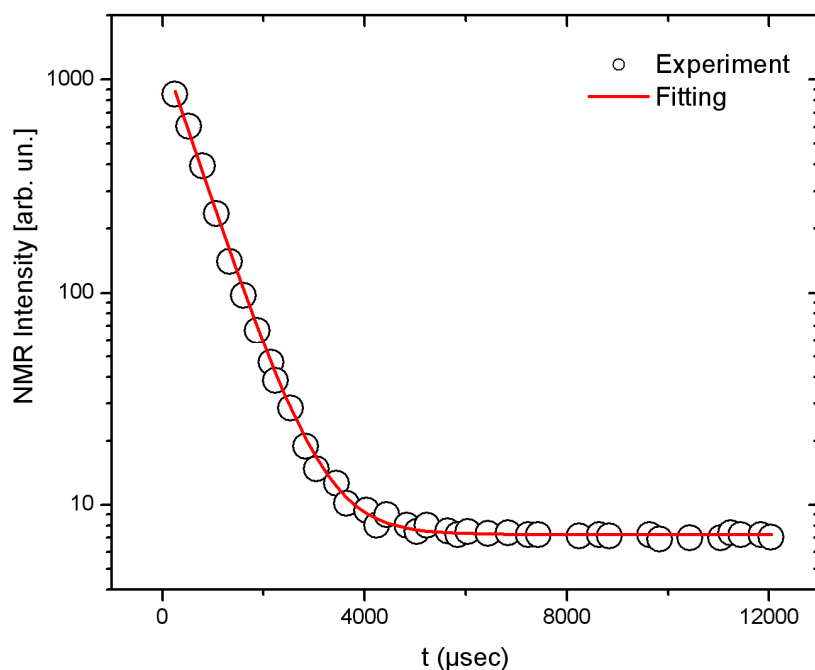
Για τον υπολογισμό των χρόνων αποδιέγερσης T1 και T2 χρησιμοποιήθηκαν παλμοσειρές που βασίζονται στη μέθοδο της ηχούς των σπιν. Στα σχήματα 67 και 68 παρουσιάζεται για τον πυρήνα ^{139}La , η μορφή του T1 και T2 στα δείγματα που μετρήσαμε, καθώς και η θεωρητική προσαρμογή για τον υπολογισμό τους. Επισημαίνεται ότι, λόγω της τετραπολικής φύσης του πυρήνα ^{139}La η θεωρητική προσαρμογή για το χρόνο αποκατάστασης T1 ήταν επιτυχής μόνο με τη χρήση της εξίσωσης (αναγράφεται εντός του σχήματος 67) του Narath (*A. Narath, Phys. Rev.* **162**, 320 1967), λαμβάνοντας υπόψη και τις τετραπολικές μεταβάσεις.

Για την περίπτωση του χρόνου αποδιέγερσης T1 η παλμοσειρά ξεκινά με ένα συνδυασμό παλμών (comb) που σκοπό έχει να οδηγήσει το σύστημα των σπιν σε θερμική ισορροπία, πιο γρήγορα από τους φυσιολογικούς μηχανισμούς εφησυχάσεως του. Η σειρά comb συνήθως αποτελείται από 20 παλμούς και εφαρμόζονται αμέσως μετά τη καταγραφή του σήματος. Η παλμοσειρά που ακολουθεί είναι παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται για την καταγραφή της φασματικής γραμμής. Στη παλμοσειρά ο πρώτος παλμός διεγείρει τα πυρηνικά σπιν σε μία κατάσταση μη ισορροπίας, εν συνεχεία αφήνει το σύστημα ελεύθερο για χρόνο τ να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση.



Σχήμα 67. Η καταγραφή του χρόνου αποδιέγερσης T_1 και η θεωρητική προσαρμογή της.

Αντίθετα, για τη καταγραφή του χρόνου αποδιέγερσης T_2 χρησιμοποιείται παλμοσειρά που αποτελείται από δύο παλμούς ίσης διάρκειας που χωρίζονται από χρονικό διάστημα τ .



Σχήμα 68. Η καταγραφή του χρόνου αποδιέγερσης T_2 και η θεωρητική προσαρμογή.

Ο πρώτος παλμός διεγείρει τους πυρήνες από την κατάσταση ισορροπίας τους. Τα πυρηνικά σπιν στρέφονται στο επίπεδο xy και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Στη διάρκεια της αλληλεπίδρασης παρατηρείται απώλεια της συνάφειας φάσης (στο χρονικό διάστημα τ). Ο δεύτερος παλμός, ίσης διάρκειας με τον πρώτο, θα

προσδιορίζει το ποσοστό της μαγνήτισης που σχετίζεται με το πληθυσμό των σπιν που δεν έχουν χάσει τη σχετική τους φάση.

Σε ορισμένες περιπτώσεις ο χρόνος αποδιέγερσης T1 επηρεάζει το μηχανισμό αποδιέγερσης T2, για το λόγο αυτό ο χρόνος μεταξύ των διαδοχικών επαναλήψεων θα πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να είναι μεγαλύτερος κατά 7T1.

4.2 Παρασκευή των μαγναντιών.

Οι μαγναντιούχες ενώσεις με δομή περοβσκίτη της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ παρασκευάστηκαν με τη κεραμική μέθοδο ή ευρέως γνωστή ως τεχνική στερεού-στερεού. Το πλεονέκτημα της μεθόδου στερεού-στερεού έναντι των υπολοίπων μεθόδων έγκειται στην ευκολία παρασκευής μεγάλης ποσότητας υλικού σε μικρό χρονικό διάστημα. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί ως πρώτες ύλες υδροξείδια, οξειδία (ανθρακικά και οξικά) και οξαλικά άλατα των μετάλλων.

Βασικότερο όμως μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες (>1200°C) καθιστώντας την τεχνική ενεργοβόρα. Απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για να υπερνικηθούν οι αποστάσεις διάχυσης των οξειδίων και να αντιδράσουν μεταξύ τους μέσω ενδοδιαχύσεως. Οι υψηλές θερμοκρασίες, ευνοώντας τις διεργασίες διάχυσης θα αυξήσουν την ομοιογένεια των ενώσεων.

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν άνυδρα οξειδία La_2O_3 , MnO_2 και CaCO_3 . Τα υλικά αυτά καθορίστηκαν στις επιθυμητές ποσότητες μέσω ζύγισης, αναμίχθηκαν και κονιοποιήθηκαν για την καλύτερη ομογενοποίηση τους. Το υλικό La_2CO_3 πριν αναμειχθεί με τα υπόλοιπα υλικά, λόγω του υγροσκοπικού του χαρακτήρα έμεινε στους 1000°C για 24 ώρες έτσι ώστε να αφαιρεθεί πλήρως η υγρασία του. Μετά τη κονιοποίηση, λειοτριβήση και ανάμιξη των πρώτων υλών, το μείγμα μορφοποιήθηκε σε παστίλιες και τοποθετήθηκε για επτά ημέρες σε φούρνο στους 1350°C. Κατά τη διάρκεια των επτά ημερών λάμβανε χώρα συστηματική λειοτριβήση σε ιγδιο πορσελάνης και μορφοποίηση του μείγματος σε παστίλιες έτσι ώστε να αυξηθεί η ομοιογένεια του [139, 140].

4.3 Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ (X-ray Diffractometer)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οποιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών.

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης των Å, που στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εκτείνονται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων γ και του υπεριώδους. Η ενεργειακή περιοχή των ακτίνων-Χ είναι ίσως η περισσότερο χρησιμοποιούμενη για χαρακτηρισμό στερεών και μελέτες δομών. Εκτός από την περίθλαση, οι κύριοι τρόποι χρήσης των ακτίνων-Χ που εμπίπτουν στο πεδίο της φασματοσκοπίας είναι η εκπομπή και η απορρόφηση. Γενικά, η αλληλεπίδραση ενός σωματιδίου με ακτινοβολία Χ όχι ιδιαίτερα μεγάλης ενέργειας δίνει ένα αποτέλεσμα συμφασικής ελαστικής σκέδασης, η οποία γίνεται αντιληπτή ως δευτερογενής δέσμη

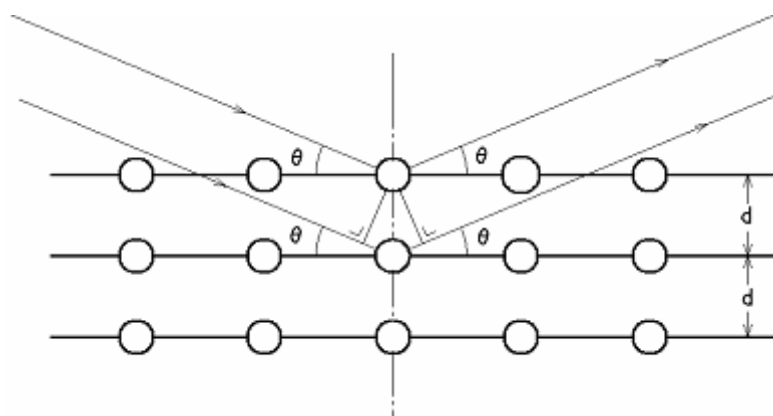
εκπομπής προς όλες τις κατευθύνσεις με μέγιστη ένταση στην διεύθυνση της προοπτιπούσας. Με ένα στερεό υλικό όμως η κατάσταση είναι διαφορετική. Εκεί η πρωτογενής δέσμη σκεδάζεται ταυτόχρονα από πολλά σωματίδια και οι δευτερογενείς δέσμες μπορεί σε κάποιες διευθύνσεις μέσα στη μάζα του στερεού να συμβάλλουν και να υπερθετούν ενισχυτικά.

Ο Bragg προσέγγισε το θέμα θεωρώντας ότι τα στρώματα των ατόμων σε ένα υλικό συνιστούν κρυσταλλικά επίπεδα που συμπεριφέρονται ως ημιδιαφανή κάτοπτρα στην ακτινοβολία Χ. Όταν μία προοπτιπούσα δέσμη ακτίνων Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος λ αλληλεπιδράσει με το κρυσταλλικό πλέγμα ενός υλικού, τότε μέσω του φαινομένου της περίθλασης θα ενισχυθούν εκείνες οι ανακλώμενες ακτίνες που ικανοποιούν τον νόμο του Bragg ενώ οι υπόλοιπες θα υποστούν αναιρετική συμβολή.

Σχηματική παράσταση της περίθλασης μίας δέσμης ακτίνων Χ από διαδοχικά παράλληλα επίπεδα ατομικών στρωμάτων δίνεται στο κάτωθι σχήμα. Τονίζεται ότι, για να είναι σε φάση οι δύο ακτίνες θα πρέπει η διαφορά δρόμου τους ($2d_{hkl}\sin\theta$) να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ_0) της ακτινοβολίας [141-143].

Ο νόμος του Bragg είναι:

$$2d_{hkl}(\sin\theta) = n\lambda_0$$



όπου d_{hkl} η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων μίας οικογένειας πλεγματικών επιπέδων hkl , λ_0 το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας Χ, n η τάξη της περίθλασης, και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας ως προς το κρυσταλλικό επίπεδο.

Για κάθε κρυσταλλικό υλικό με μία συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή προκύπτει και ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης. Αν είναι γνωστό το σύστημα στο οποίο κρυσταλλώνεται το υλικό, μπορούν να βρεθούν οι δείκτες Miller (hkl) που αντιστοιχούν στα επίπεδα όπου ανακλώνται οι ακτίνες Χ, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται οι κορυφές στο διάγραμμα περίθλασης.

Η διάταξη με την οποία χαρακτηρίσαμε δομικά τα δείγματα περιλαμβάνει την πηγή μονοχρωματικών ακτίνων Χ ($CuK\alpha$) με $\lambda_0=1.5406 \text{ \AA}$ σε σταθερή βάση, τον ανιχνευτή, κινητό επάνω στο γωνιόμετρο και τον υποδοχέα του δείγματος στο κέντρο του γωνιομέτρου (Σχήμα 69). Η γωνιακή σχέση του δείγματος με τον

ανιχνευτή είναι τέτοια ώστε για στροφή του δείγματος ως προς την πηγή κατά θ° να αντιστοιχεί σε στροφή του ανιχνευτή κατά $2\theta^\circ$.



Σχήμα 69. Η διάταξη Περίθλασης Ακτίνων X, που χρησιμοποιήθηκε για τον δομικό χαρακτηρισμό.

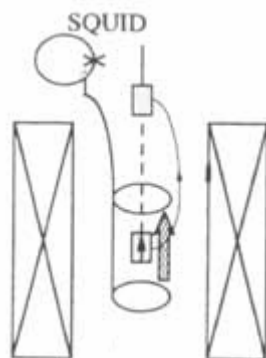
4.4 Διάταξη μαγνητικού χαρακτηρισμού (SQUID, PPMS).

Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μαγνητόμετρο υπεραγώγιμης κβαντικής συμβολής SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) και με τη διάταξη μετρήσεων φυσικών ιδιοτήτων (PPMS) για το οποίο θα αναφερθούμε στο κεφάλαιο 4.5.2.

Χρησιμοποιήθηκε η πλήρως αυτοματοποιημένη διάταξη SQUID Quantum Design με δυνατότητα ανάπτυξης μαγνητικού πεδίου 5.5T. Το σημαντικότερο τμήμα μίας διάταξης SQUID είναι ο αισθητήρας ανίχνευσης ασθενών μαγνητικών πεδίων. Ουσιαστικά είναι ένας μετατροπέας μαγνητικής ροής σε ηλεκτρική τάση με υψηλή διακριτική ικανότητα και ευαισθησία. Ο αισθητήρας SQUID αποτελείται από ένα υπεραγώγιμο δακτύλιο και μία επαφή Josephson. Η επαφή Josephson βρίσκεται σε κάποιο σημείο του δακτυλίου με μέγεθος της τάξης του μήκους συσχέτισης του υπεραγωγού. Η επαφή Josephson βασίζεται στο φαινόμενο που παρατήρησε ο B.D Josephson το 1962 προβλέποντας τη διέλευση ζευγών ηλεκτρονίων Cooper μεταξύ δύο υπεραγώγιμων τμημάτων διαμέσου λεπτού στρώματος μονωτή ($\sim 50 \text{ \AA}$), παράλληλα με τη συμβατική διέλευση ελεύθερων ηλεκτρονίων (normal tunneling). Λόγω της παρουσίας του μη υπεραγώγιμου υλικού, το κρίσιμο ρεύμα είναι πολύ μικρότερο από αυτό που αναμένεται σε αμιγώς υπεραγώγιμη διάταξη. Κατά

συνέπεια, το κρίσιμο ρεύμα εξαρτάται άμεσα από την παρουσία μαγνητικού πεδίου εντός της διάταξης. Η μεταβολή του κρίσιμου ρεύματος με την παρουσία μαγνητικού πεδίου θυμίζει την εικόνα συμβολής του φωτός από λεπτή σχισμή. Το γεγονός αυτό παρέχει υψηλή διακριτική ικανότητα, διότι αν το μέγεθος του δακτυλίου είναι αρκούντως μικρό μπορούμε να ανιχνεύσουμε πολύ μικρές μεταβολές στην μαγνητική επαγωγή [144].

Με βάση την αρχή λειτουργίας του SQUID, το προς μελέτη δείγμα κινείται συμμετρικά ως προς το σημείο συμμετρίας $z=0$, κατά μήκος του άξονα z . Το δείγμα θα σαρωθεί σε N τμήματα. Τα τμήματα αυτά θα τα καθορίσει ο χρήστης καθώς και το μήκος σάρωσης της διαδρομής (σχήμα 70).



Σχήμα 70. Η βασική αρχή λειτουργίας του SQUID κατά τη σάρωση του δείγματος.

Η μαγνητική ροή του δείγματος ανιχνεύεται σε κάθε σημείο του από τέσσερις σπείρες τυλιγμένες σε διάταξη δευτέρας παραγωγού. Οι σπείρες με τα πηνία ανατροφοδότησης και τον μετασχηματιστή δομούν το κύκλωμα ανίχνευσης μαγνητικού πεδίου. Το κύκλωμα ανίχνευσης παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης από 500 emu έως 10^{-6} emu . Λόγω της παρουσίας της μαγνητικής ροής στο κύκλωμα ανίχνευσης επάγεται ηλεκτρικό ρεύμα ανάλογο της συνολικής μαγνητικής ροής που διέρχεται των πηνίων ανίχνευσης. Το υπερρεύμα αυτό δημιουργεί ακολούθως μαγνητικό πεδίο το οποίο αντιλαμβάνεται ο αισθητήρας SQUID και παράγει με τη σειρά του ηλεκτρική τάση εξόδου ανάλογα με τη ροή που διέρρευσε τα πηνία ανίχνευσης.

Το κύκλωμα των πηνίων ανίχνευσης αποτελείται από υπεραγώγιμο καλώδιο. Επειδή σε ένα υπεραγώγιμο βρόγχο το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του καλωδίου είναι μηδέν (βασική ιδιότητα των υπεραγωγών στην κατάσταση Meissner ή την κρίσιμη κατάσταση) σύμφωνα με το νόμο του Faraday η μαγνητική ροή θα πρέπει να παραμένει σταθερή. Πράγματι,

$$\int E \cdot da = -\frac{\partial}{\partial t} \int B \cdot da \Rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \Rightarrow \int (\nabla \times E) \cdot da = -\int \frac{\partial B}{\partial t} \cdot da \quad (52)$$

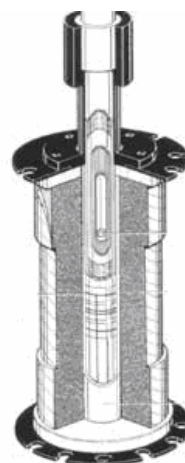
Στη δεύτερη σχέση το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα λαμβάνεται στο εσωτερικό του υπεραγωγίμου καλωδίου έτσι ώστε το ηλεκτρικό πεδίο να είναι μηδέν. Στις προηγούμενες σχέσεις λάβαμε υπόψη ότι ο βρόχος μένει ακίνητος και μόνο η μαγνητική επαγωγή μεταβάλλεται με το χρόνο. Η μαγνητική επαγωγή προέρχεται από δείγμα το οποίο θεωρούμε ως ένα σημειακό μαγνητικό δίπολο που κινείται με σταθερή ταχύτητα κατά μήκος του άξονα συμμετρίας των πηνίων ανίχνευσης. Συνεπώς κάθε αλλαγή της μαγνητικής επαγωγής που περνά μέσα από τον υπεραγωγίμο βρόχο θα επάγει ηλεκτρικό ρεύμα φοράς τέτοιας, ώστε η συνολική μαγνητική ροή που περνά από τα πηνία ανίχνευσης να παραμένει σταθερή. Η μαγνητική ροή βρόχου ρεύματος, αυτεπαγωγής L , ο οποίος διαρρέεται από ρεύμα I , σε εξωτερική μαγνητική επαγωγή B_{ext} θα δίνεται από την εξίσωση:

$$\Phi = \int B_{ext} \cdot da + L \cdot I = const \quad (53)$$

Αν υποθέσουμε ένα μαγνητικό δίπολο να διατρέχει κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του υπεραγωγίμου βρόχου, το ρεύμα που θα επαχθεί για να μην αλλάξει η μαγνητική ροή θα ισούται με:

$$I = -\frac{1}{L} \int B_{ext} \cdot da \quad (54)$$

Η μονάδα SQUID περιλαμβάνει εκτός από την μονάδα καταγραφής και ελέγχου της θερμοκρασίας και μία διάταξη παροχής ηλίου επιτρέποντας την πραγματοποίηση μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας στην περιοχή μαγνητικών πεδίων $-5.5 \text{ T} < H < 5.5 \text{ T}$ και σε θερμοκρασίες $2.5 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ (σχήμα 71). Για μία λεπτομερή περιγραφή των τεχνικών χαρακτηριστικών ενός μαγνητόμετρου SQUID μπορεί κανείς να ανατρέξει στις αναφορές [144-146].



Σχήμα 71. Η διάταξη SQUID με τον χώρο τοποθέτησης του δείγματος και ο χώρος διαδρομής κατά τη σάρωση του δείγματος.

4.5 Βασικές αρχές και η διάταξη μέτρησης της ειδικής θερμότητας.

4.5.1 Βασικές αρχές της ειδικής θερμότητας των στερεών.

Η ειδική θερμότητα αποτελεί ένα σημαντικό θερμοδυναμικό μέγεθος, η οποία σχετίζεται άμεσα με την μεταβολή της εντροπίας του προς μελέτη συστήματος. Στη στερεά κατάσταση συνήθως προσδιορίζεται υπό συνθήκες σταθερού όγκου και ορίζεται ως,

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) \quad (55)$$

Σύμφωνα με τη θεωρία του αρμονικού ταλαντωτή, ένα στερεό αποτελούμενο από N αριθμό ατόμων, μπορεί να ταλαντώνεται με $3N$ διαφορετικούς και ανεξάρτητους μεταξύ αυτών τρόπους. Η μέση ενέργεια αυτού του συστήματος αντιστοιχεί στο ποσό,

$$E = 6 \cdot \frac{1}{2} N k_B T = 3RT \quad (56)$$

Η σχέση 56, η οποία και ονομάζεται Νόμος του Dulong Petit επαληθεύεται πειραματικά μόνο για θερμοκρασίες πάνω από 300K όπου η κύρια συνεισφορά στις πλεγματικές ταλαντώσεις αποδίδεται σε φωνόνια. Σε θερμοκρασίες κάτω από 300K η μέση ενέργεια σταδιακά μειώνεται έως τον μηδενισμό της.

Η αδυναμία ερμηνείας του μηδενισμού της μέσης ενέργειας σε χαμηλές θερμοκρασίες από τον Dulong Petit επιλύθηκε από τα μοντέλα του Einstein και του Debye.

Μοντέλο Einstein

Σύμφωνα με τον Einstein ένα στερεό που αποτελείται από $3N$ ανεξάρτητους τρόπους ταλάντωσης και με συχνότητες ν_{Einstein} , η μέση ενέργεια του συστήματος θα δίνεται από την ακόλουθη σχέση,

$$E = 3RT \left[\frac{1}{2} \frac{h\nu_E}{k_B T_E} + \frac{h\nu_E}{k_B T_E (e^{\frac{h\nu_E}{k_B T_E}} - 1)} \right] \quad (57)$$

από την οποία προκύπτει ότι η ειδική θερμότητα ορίζεται ως,

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right) + \dots \quad (58)$$

Μοντέλο Debye

Σύμφωνα με τον Debye κάθε στερεό μπορεί να ταλαντώνεται με άπειρους τρόπους, υπακούοντας φυσικά στις οριακές του συνθήκες. Η θεώρηση αυτή βασίζεται στην παραδοχή ότι το στερεό είναι ελαστικό και ισοτροπικό (ομοιογενές σε κάθε διεύθυνση). Η θεώρηση του Debye ήταν επιτυχής για τις χαμηλές θερμοκρασίες αποδίδοντας την εσωτερική ενέργεια του κάθε υλικού ως,

$$E = 3N \int_0^{\nu_D} \left[\frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \right] \frac{3\nu^2}{\nu_D^3} d\nu \quad (59)$$

όπου και προκύπτει η ειδική θερμότητα ως,

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 12/5 R \pi^4 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 (\text{Joule/molK}) \quad (60)$$

Το μοντέλο του Debye για χαμηλές θερμοκρασίες αποδίδει κυβική εξάρτηση από τη θερμοκρασία ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες συμφωνεί με τον νόμο του Dulong Petit.

Η ειδική θερμότητα σε κάθε στερεό μπορεί να προέρχεται από διαφορετικούς παράγοντες σε κάθε θερμοκρασία. Η φύση του στερεού υλικού (μονωτής, αγωγός, σιδηρομαγνήτης, αντισιδηρομαγνήτης, διαμαγνήτης κ.λ.π) καθορίζει τον αριθμό και τη φύση των συνεισφορών στην ειδική θερμότητα.

Ειδική θερμότητα αγωγίμου υλικού.

Σε ένα αγωγό (π.χ μέταλλο) η συνεισφορά στην ειδική θερμότητα σχετίζεται και με τη διέγερση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας του υλικού. Τα ηλεκτρόνια ως φερμιόνια υπακούουν στην κατανομή Fermi-Dirac,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_F) / kT]} \quad (61)$$

Η κατανομή των Fermi-Dirac ερμηνεύει ικανοποιητικά τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων στο υλικό και περιγράφει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Για $T=0$, ισχύει $\varepsilon=\varepsilon_F$, η οποία ονομάζεται ενέργεια Fermi και περιγράφει την υψηλότερη ενεργειακά κατειλημμένη στάθμη. Στο απόλυτο μηδέν η μέση ενέργεια του συστήματος ισούται με,

$$E = E_0 + \frac{1}{3} \pi^2 V (k_B T)^2 N(E_F) \quad (62)$$

όπου η ειδική θερμότητα του συστήματος από την ηλεκτρονιακή συνεισφορά προκύπτει ίση με,

$$C_{electron} = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 V N(E_F) T = \gamma T \quad (63)$$

Ο συντελεστής γ είναι η σταθερά του Sommerfeld και χρησιμοποιείται μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε μεταλλικό υλικό.

Οπότε σύμφωνα με τα παραπάνω στην συνολική συνεισφορά, στην ειδική θερμότητα εκτός από την φωνονική δράση έχουμε και την ηλεκτρονιακή δράση με την συνολική εικόνα να περιγράφεται ως εξής,

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (64)$$

Η σχέση 64 για την περίπτωση ενός μετάλλου τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες περιγράφεται από τον πρώτο όρο που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Στην περίπτωση όπου το προς μελέτη σύστημα είναι ημιαγωγός τα φαινόμενα περιπλέκονται και η κύρια συνεισφορά καθορίζεται περισσότερο από τη θερμοκρασία. Ιδιαίτερα σε συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης όπου εμφανίζονται πάνω από τρεις βαθμοί ελευθερίας δεν υπάρχει κύρια συνεισφορά αλλά συνεργητική δράση.

Στα συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης η αλληλεπίδραση μεταξύ του μαγνητικού και ηλεκτρικού προφίλ του υλικού οδηγεί σε νέες ιδιότητες και κατά συνέπεια η μαγνητική συνεισφορά στην ειδική θερμότητα θα πρέπει να προσδιορισθεί έστω και προσεγγιστικά. Η μαγνητική συνεισφορά σχετίζεται με την μαγνητική τάξη αλλά και την εμφάνιση διεγέρσεων κυματικού χαρακτήρα (φορτίου

ή σπιν). Στην απλούστερη περίπτωση όπου έχουμε ένα σιδηρομαγνήτη σε θερμοκρασία κοντά στο απόλυτο μηδέν (μηδενική φωνονική δράση) όλες οι ιδιοστροφικές του υλικού είναι προσανατολισμένες (μαγνητικά διατεταγμένες). Με την αύξηση της θερμοκρασίας η διέγερση και κατά συνέπεια η αλλαγή της διεύθυνσης κάποιων σπιν θα οδηγήσει σε μία ημιτονοειδή διαταραχή και των υπολοίπων παράγοντας μία διεγερμένη κατάσταση κυματικού χαρακτήρα (spin wave).

Οι διεγέρσεις των spin waves είναι κβαντισμένες και ονομάζονται μαγνόνια. Τα μαγνόνια ακολουθούν την κατανομή των Bose-Einstein και η συνολική ενέργεια τους ισούται με,

$$E = \frac{0.113(k_B T)^{5/2}}{(2JSa^2)^{3/2}} \quad (65)$$

όπου a η πλεγματική σταθερά του υλικού, J το ολοκλήρωμα ανταλλαγής.

Η μαγνονική συνεισφορά προκύπτει ίση με,

$$C_{FMagnons} = 0.113k_B \left(\frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{3/2} \quad (66)$$

Η μαγνονική συνεισφορά στην ειδική θερμότητα ενός σιδηρομαγνήτη είναι ανάλογη με $T^{3/2}$.

Αντίθετα, στην περίπτωση ενός αντισιδηρομαγνήτη η συνεισφορά των spin waves στην ειδική θερμότητα ισούται με,

$$C_{AFMagnons} = Nk_B \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^3 \quad (67)$$

όπου παρατηρείται ότι η συνεισφορά είναι κυβική (T^3). Αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ των spin waves ενός σιδηρομαγνήτη και αντισιδηρομαγνήτη είναι ότι στους αντισιδηρομαγνήτες λόγω της αντιπαράλληλης μαγνητικής διεύθεσης των σπιν, η διασπορά των μαγνονίων εξαρτάται κυρίως από το κυματόνισμα q , καθιστώντας την πειραματική παρατήρηση και διαχωρισμό μεταξύ της φωνονικής και των spin waves συνεισφοράς σχεδόν αδύνατη σε αντισιδηρομαγνητικά υλικά [147-150].

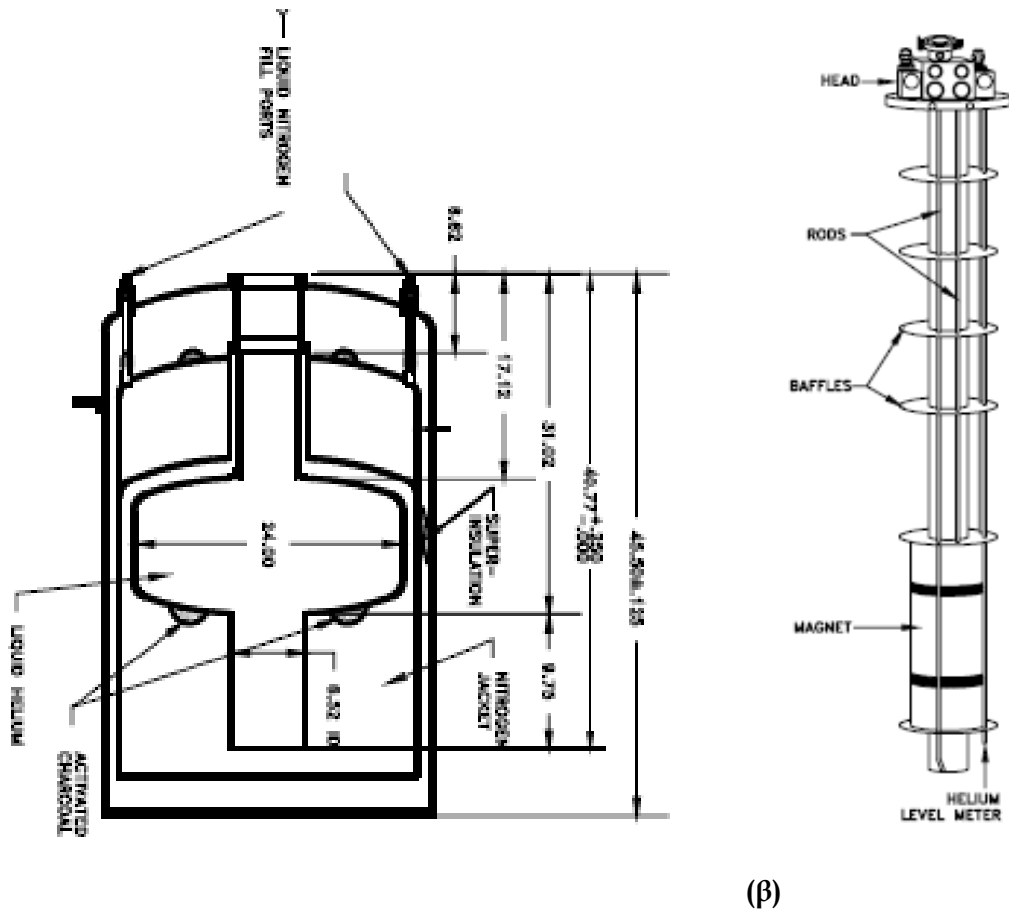
4.5.2 Η Διάταξη μετρήσεων ειδικής θερμότητας

Για τον υπολογισμό της ειδικής θερμότητας των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ χρησιμοποιήθηκε η διάταξη μετρήσεων φυσικών ιδιοτήτων (PPMS) που παρουσιάζεται στο σχήμα 72.



Σχήμα 72. Η διάταξη PPMS που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ειδικής θερμότητας των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Μία διάταξη PPMS παρέχει τη δυνατότητα μετρήσεων μίας μεγάλης ποικιλίας φυσικών ιδιοτήτων όπως μετρήσεις που αφορούν τις μαγνητικές ιδιότητες (εναλλασσόμενη μαγνητική επιδεκτικότητα, μαγνήτιση), την ηλεκτρική αντίσταση, την μαγνητοαντίσταση, την αντίσταση Hall, την ειδική θερμότητα και την θερμική αγωγιμότητα συμπαγών δοκιμίων. Οι μετρήσεις μπορούν να διεξαχθούν συναρτήσει τόσο της θερμοκρασίας (1.2K-400K) όσο και του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (0T-9Tesla). Η διάταξη PPMS περιλαμβάνει χώρο εισαγωγής υγρού ηλίου και αζώτου μέσω των οποίων επιτυγχάνονται μετρήσεις σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Το σχήμα 73 παρουσιάζει λεπτομερώς τα βασικά τεχνικά μέρη που δομούν τη διάταξη PPMS.



Σχήμα 73. (α) Τα βασικά τεχνικά μέρη που δομούν την διάταξη PPMS και (β) ο δειγματοφορέας [151].

Ο κρυοστάτης PPMS είναι ένα θερμικά μονωμένο δοχείο κυλινδρικού σχήματος με χωρητικότητα υγρού ηλίου 65 liter τα οποία χρησιμοποιούνται για την ψύξη του υπεραγωγίου μαγνήτη και την επίτευξη μεταβλητής θερμοκρασίας στον χώρο του δείγματος. Για να διατηρηθεί το ήλιο σε υγρή κατάσταση και να έχουμε χαμηλή κατανάλωση υγρού ηλίου, το δοχείο που περιέχει το υγρό περιβάλλεται από ένα χώρο με κενό ενώ στην πάνω μεριά του δοχείου υπάρχει χώρος χωρητικότητας 45 liter για υγρό άζωτο με σκοπό την θερμική θωράκιση του χώρου που βρίσκεται το υγρό ήλιο. Στο δοχείο του υγρού εισάγεται ο δειγματοφορέας που περιλαμβάνει το χώρο του δείγματος και τον υπεραγωγίο μαγνήτη [151].

5. Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

5.1 Γενικά

Η παρούσα διατριβή έχει ως σκοπό την μελέτη των ενώσεων μαγγανίου με δομή περοβσκίτη $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με ποσοστό νόθευσης (x) πάνω από το 0.50.

Η περιοχή νόθευσης $x > 0.50$ αποτελεί όριο φάσεων μεταξύ μίας πληθώρας διαφορετικών φυσικών (μαγνητικών, ηλεκτρικών) αλλά και χημικών ιδιοτήτων (πλεγματοικών σταθερών, μεταβολής μήκους δεσμών Mn-O). Κύρια τεχνική μελέτης αυτών των υλικών αποτέλεσε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (Solid State-NMR).

Η τεχνική NMR έχει αποδειχθεί ιδιαίτερος ικανοποιητική στη μελέτη και τον χαρακτηρισμό τέτοιων πολύπλοκων υλικών, λόγω της δυνατότητας χαρακτηρισμού τους σε μικρο και νανοσκοπικό επίπεδο. Σε αντίθεση με τις περισσότερες τεχνικές μαγνητικών μετρήσεων (SQUID, PPMS, μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM) κ.λ.π) που βασίζονται σε στατιστική κατανομή (statistical distribution probes) το NMR παρέχει πληροφορίες μέσω απευθείας μελέτης του τοπικού επιπέδου (local probe).

Η εφαρμογή του NMR στη περιοχή νόθευσης $0.50 < x < 0.70$ υπήρξε καταλυτική τόσο για τον διαχωρισμό και για τον χαρακτηρισμό διαφορετικού τύπου και μαγνητικής τάξεως περιοχών (διαχωρισμός AF και FM τάξης) όσο και για την ερμηνεία των «εξωτικών» τάξεων που σχηματίζουν σε βασική κατάσταση οι ισχυρά συσχετιζόμενοι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος (σπιν, φορτίο, πλέγμα, τροχιακό). Επιπρόσθετα, με τις μετρήσεις NMR πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές μετρήσεις δομικού χαρακτηρισμού με XRD, μετρήσεις μαγνητικού χαρακτηρισμού με SQUID και PPMS συναρτήσει της θερμοκρασίας και του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και τέλος μετρήσεις ειδικής θερμότητας με PPMS συναρτήσει της θερμοκρασίας.

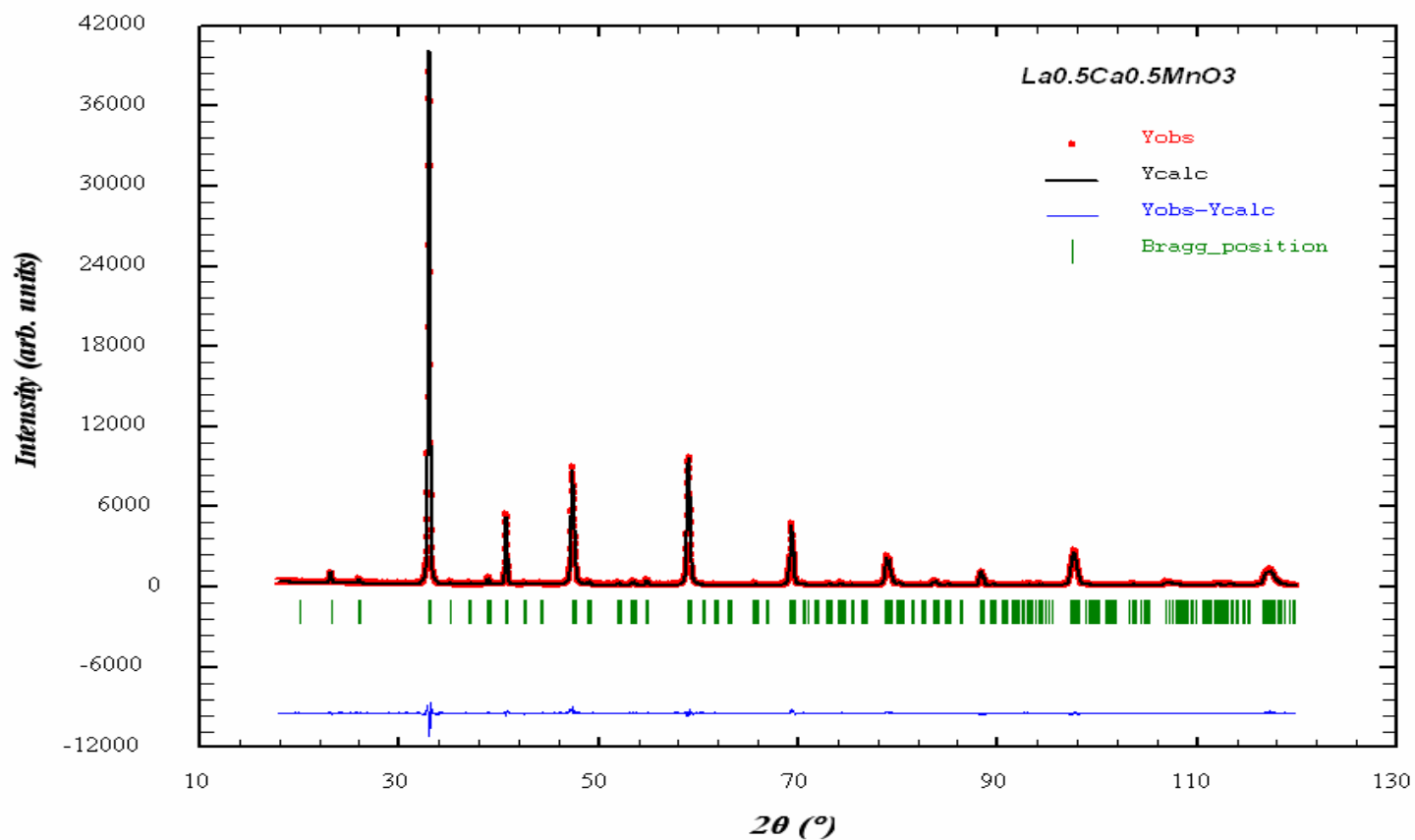
5.2 Δομικός Χαρακτηρισμός των υλικών

Τα δείγματα που λήφθηκαν μέσω της «κεραμικής» μεθόδου (αντιδράσεις στερεάς κατάστασης) ήταν μαγγανιούχες ενώσεις της οικογένειας $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με ποσοστό υποκατάστασης $x = 0.50$ έως 0.70. Τα υλικά αυτά μελετήθηκαν δομικά μέσω ακτίνων Χ. Τα ακτινοδιαγράμματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο Siemens Diffract 500 με χρήση ακτινοβολίας $\text{CuK}\alpha$.

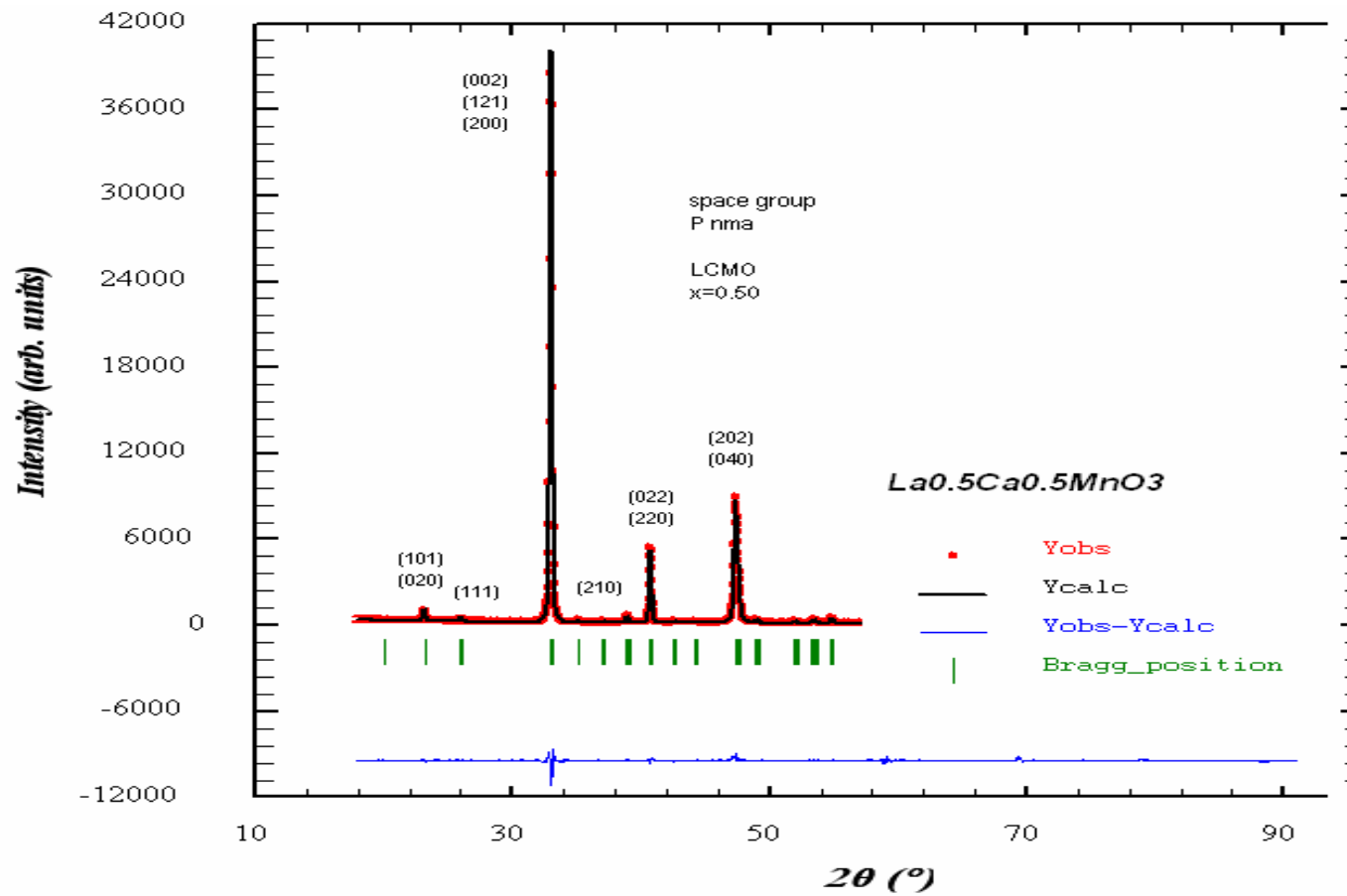
Η ανάλυση των διαγραμμάτων περιθλάσεως ακτίνων Χ όλων των δειγμάτων έγινε με το πρόγραμμα Fullprof. Στα σχήματα 74-77 φαίνονται κάποια ενδεικτικά διαγράμματα Rietveld μετά την προσαρμογή των ακτινοδιαγραμμάτων με τη μέθοδο Rietveld. Η ανάλυση των ακτινοδιαγραμμάτων έδειξε ότι όλα τα δείγματα ήταν μονοφασικά με πολύ καλή κρυσταλλικότητα. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων έγινε χρησιμοποιώντας σαν αρχικό πρότυπο δομής δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου $Pnma$. Τα άτομα La και Ca καταλαμβάνουν την κρυσταλλογραφική θέση 4c [x , $\frac{1}{4}$, z], το άτομο του Mn καταλαμβάνει την κρυσταλλογραφική θέση 4a [0,0,0], το O1 τη θέση 4c και τέλος το O2 τη γενική θέση 8d [x,y,z]. Οι συντελεστές κατάληψης των διαφόρων ιόντων διατηρήθηκαν στις στοιχειομετρικές τιμές και μόνο στο τελικό βήμα της προσαρμογής τους επιτρέψαμε να μεταβάλλονται ελεύθερα.

Σύμφωνα με τα τελικά αποτελέσματα οι τιμές των συντελεστών κατάληψης δεν διαφέρουν ουσιαστικά από τις αντίστοιχες στοιχειομετρικές τιμές, γεγονός που για μία ακόμα φορά ενισχύει την άριστη ποιότητα των δειγμάτων.

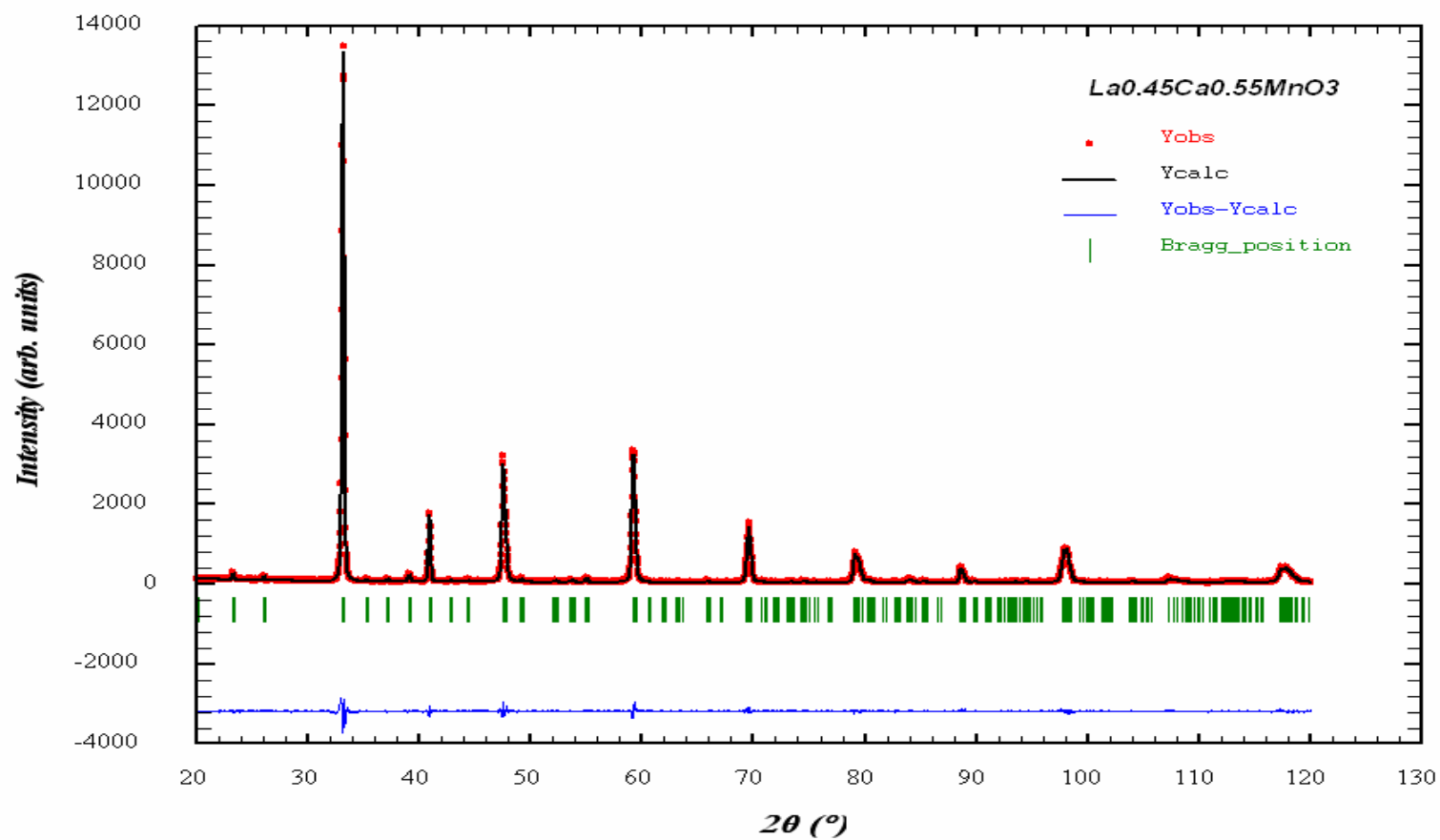
Το εύρος των γωνιών που μας ενδιαφέρει για όλα τα ακτινοδιαγράμματα των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με ποσοστό $x > 0.5$ περιορίζεται μεταξύ των 20° - 60° . Επιπρόσθετα, μέσω της ανάλυσης Rietveld ταυτοποιήσαμε και την προέλευση της κάθε κορυφής σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα (σχήμα 75).



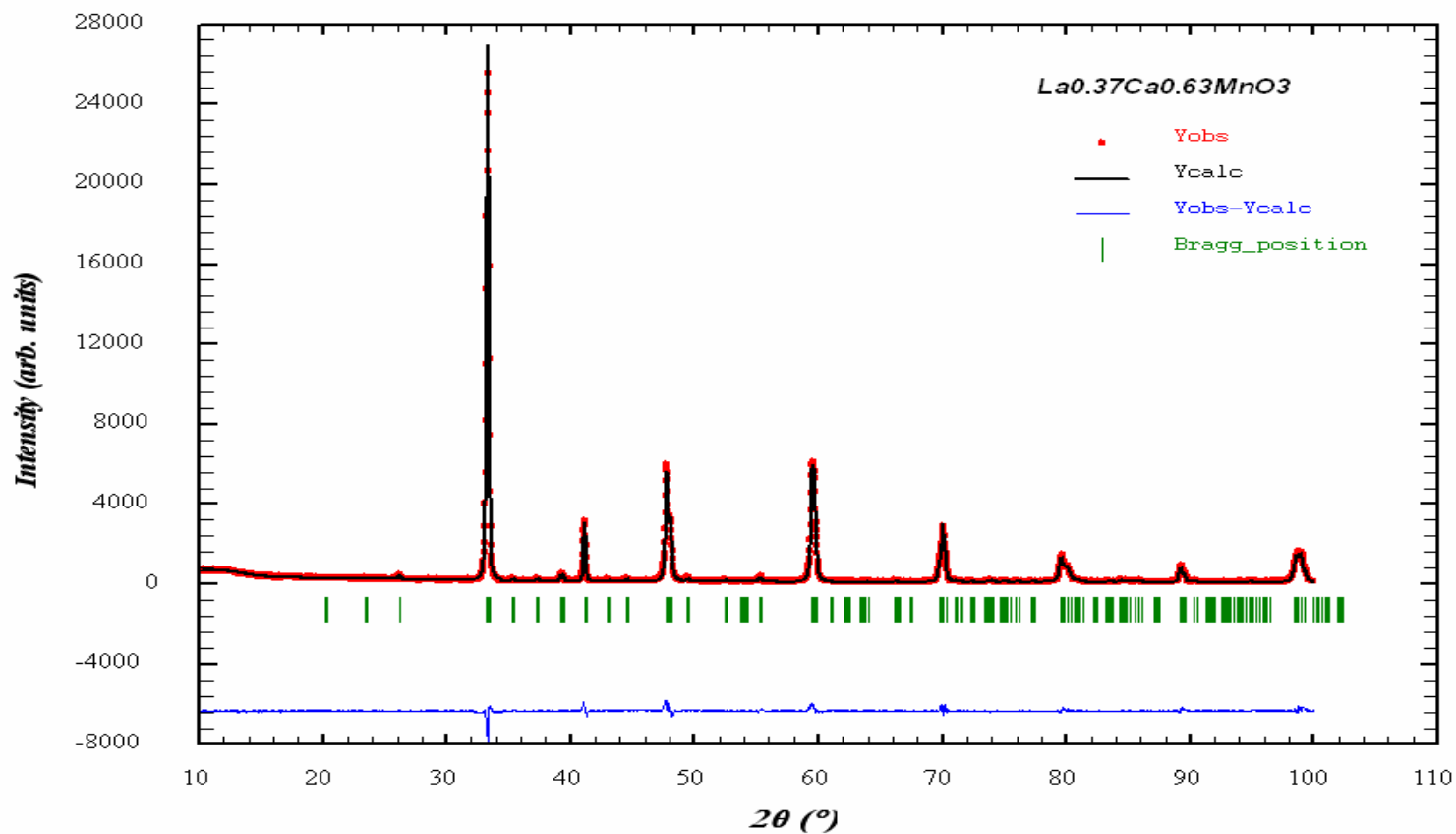
Σχήμα 74. Ακτινοδιάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ και ανάλυση Rietveld. Τα μαύρα κυκλάκια αντιστοιχούν στο πειραματικό περιθλασίγραμμα και η κόκκινη γραμμή στο θεωρητικά υπολογισμένο. Η μπλε συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν στις θέσεις των κορυφών περίθλασης.



Σχήμα 75. Η ταυτοποίηση των κορυφών στο εύρος γωνιών 20° - 60° για το ακτινοδιάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.



Σχήμα 76. Ακτινοδιάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ και ανάλυση Rietveld. Τα μαύρα κυκλάκια αντιστοιχούν στο πειραματικό περιθλασίγραμμα και η κόκκινη γραμμή στο θεωρητικά υπολογισμένο. Η μπλε συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν στις θέσεις των κορυφών περίθλασης.



Σχήμα 77. Ακτινοδιάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ και ανάλυση Rietveld. Τα μαύρα κυκλάκια αντιστοιχούν στο πειραματικό περιθλασίγραμμα και η κόκκινη γραμμή στο θεωρητικά υπολογισμένο. Η μπλε συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν στις θέσεις των κορυφών περιθλασης.

Υπολογισμός των πλεγματικών σταθερών (unit cell parameters)

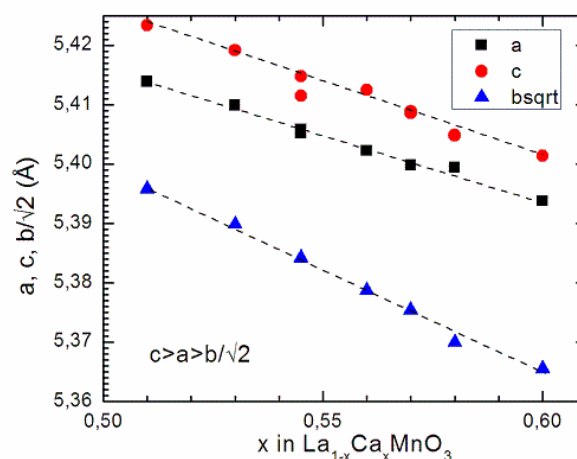
Η ορθορομβική δομή *Rhmb* μπορεί να προκύψει από την απλή κυβική δομή, όταν διπλασιαστεί κατά τον άξονα *b* η πλεγματική σταθερά και τα διανύσματα *a* και *c* αποδοθούν στις διαγωνίους της βάσης της κυβικής δομής. Συνεπώς θα ισχύει ότι,

$$\begin{aligned} a &\approx \sqrt{2}a_p \\ b &\approx 2a_p \\ c &\approx \sqrt{2}a_p \end{aligned} \quad (68)$$

Οι πλεγματικές σταθερές που υπολογίστηκαν μέσω θεωρητικών προσομοιώσεων στις κορυφές περίθλασης (μέθοδο Rietveld) βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με την υπόλοιπη βιβλιογραφία αλλά και με βάση γνωστές ιοντικές θέσεις και πλεγματικές σταθερές που αφορούν ήδη επιλυμένες δομές παραπλήσιων ενώσεων περοβσκιτών. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι πλεγματικές σταθερές των δειγμάτων που μελετήσαμε, ενώ στο σχήμα 78 παρουσιάζονται όλων των δειγμάτων οι πλεγματικές σταθερές που παρασκευάστηκαν στο εύρος 0.50-0.60.

Πίνακας 2. Σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας των δειγμάτων $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ με $x=0.5, 0.55, 0.63$, και 0.69 όπως αυτές προέκυψαν από την προσαρμογή των περιθλασιγραμμάτων ακτίνων x με τη μέθοδο Rietveld.

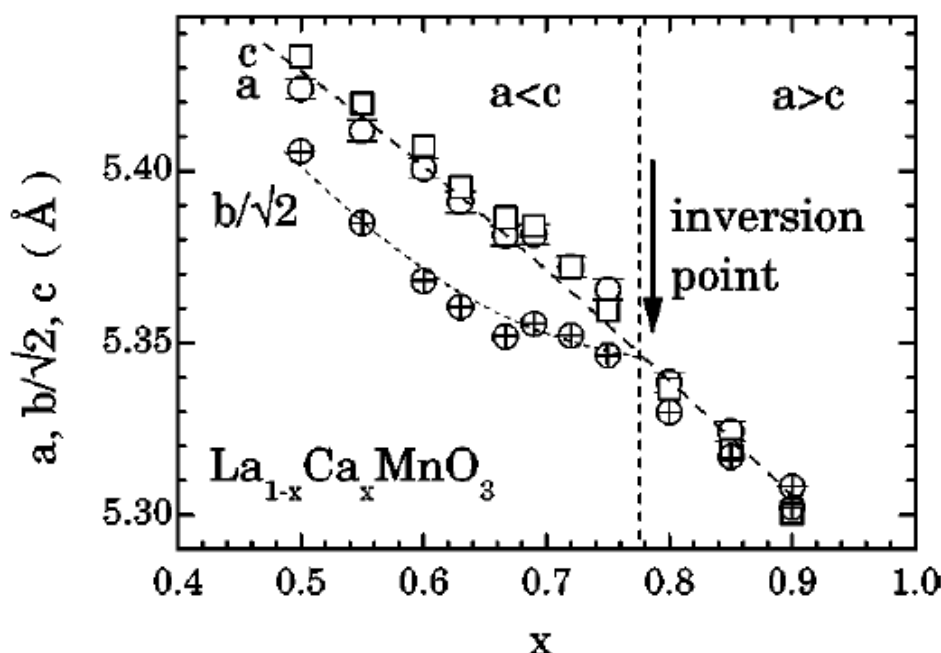
| <i>x</i> (νόθευση) | <i>a</i> (Å) (±0.0001) | <i>b</i> (Å) (±0.0001) | <i>c</i> (Å) (±0.0001) |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0.50 | 5.4241 | 7.6446 | 5.4352 |
| 0.55 | 5.4117 | 7.6154 | 5.4195 |
| 0.63 | 5.3818 | 7.5683 | 5.3883 |
| 0.69 | 5.3729 | 7.5612 | 5.3756 |



Σχήμα 78. Οι πλεγματικές σταθερές των υλικών $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ συναρτήσεως του ποσοστού υποκατάστασης προσδιορισμένες με την τεχνική των ακτίνων *X*.

Οι πλεγματικές σταθερές που προσδιορίστηκαν παραπάνω μέσω των ακτινοδιαγραμμάτων (σχήμα 78) συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν

στα ίδια δείγματα μέσω περιθλάσης νετρονίων όπως παρουσιάζονται στο σχήμα (79) [139].



Σχήμα 79. Πλεγματικές σταθερές μέσω περιθλάσης νετρονίων στους 300K μέσω ανάλυσης Rietveld[139].

Στο σχήμα παρατηρείται πτώση των πλεγματικών σταθερών καθώς αυξάνεται το ποσοστό υποκατάστασης, το γεγονός αυτό δικαιολογείται από τη μικρή ιοντική ακτίνα του τετρασθενούς μαγγανίου έναντι του τρισθενούς μειώνοντας έτσι τις πλεγματικές αποστάσεις και κατά συνέπεια τον μέσο πλεγματικό όγκο ανά μοναδιαία κυψελίδα.

5.2.1 Εισαγωγικά σχόλια για την ανάλυση Rietveld

Η μέθοδος Rietveld χρησιμοποιείται διεθνώς για την επεξεργασία των φασμάτων XRD για υλικά που βρίσκονται σε πολυκρυσταλλική μορφή. Η τεχνική Rietveld αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για την εξαγωγή μίας πληθώρας πληροφοριών που σχετίζονται με τις δομικές-πλεγματικές παραμέτρους των προς μελέτη υλικών. Συγκεκριμένα, μπορούμε να εξάγουμε:

1. Τις βασικές πλεγματικές σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας.
2. Τις θέσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα.
3. Το συντελεστή πλήρωσης (κατάληψης) του κάθε ατόμου στο πλέγμα.
4. Τον αριθμό και το είδος της κάθε δομικής φάσης στο υλικό.

Η μέθοδος Rietveld, όπως και κάθε άλλη τεχνική προσαρμογής, συνίσταται στην βέλτιστη προσαρμογή των θεωρητικών προβλέψεων (Y_{calc}) με τα πειραματικά αποτελέσματα (Y_{obs}). Συγκεκριμένα, μέσω των βιβλιογραφικών δεδομένων, που στηρίζονται σε παραπλήσιες ενώσεις ως προς την προς μελέτη ένωση, λαμβάνει χώρα προσαρμογή αυτών στο πειραματικό φάσμα. Για το καλύτερο όσο το δυνατόν αποτέλεσμα διεξάγεται αυτόματη προσαρμογή του θεωρητικά προβλεπόμενου φάσματος με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων σε ένα καθορισμένο πλήθος παραμέτρων.

Για την άριστη προσαρμογή του πειραματικού φάσματος με το θεωρητικά προβλεπόμενο φάσμα, χρησιμοποιείται ως μέτρο το μέγεθος E (προσαρμοστικότητα). Το μέγεθος E συνίσταται στην ελαχιστοποίηση της ποσότητας που εμπεριέχει την παρατηρούμενη ένταση (Y_i^{ex}) από την θεωρητική (Y_i^{theo}).

$$E = \sum \frac{1}{Y_i^{ex}} (Y_i^{ex} - Y_i^{theo}) \quad (69)$$

Η ποσότητα E εκτιμάται για όλο το εύρος των υπολογιζόμενων γωνιών 2θ . Εκτός από τη παράμετρο E , σημαντική είναι η συνεισφορά τριών ακόμη παραμέτρων για την βέλτιστη προσαρμογή στο πειραματικό φάσμα, οι οποίες περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω,

- Η παράμετρος (δείκτης) R , αποτελεί μέτρο της βέλτιστης προσαρμογής του πειραματικού φάσματος με το θεωρητικά προβλεπόμενο και ορίζεται ως,

$$R = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (Y_i^{ex} - Y_i^{theo})^2}{\sum_i (Y_i^{ex})^2}} \quad (70)$$

- Η παράμετρος R_{Bragg} που αφορά τις πλεγματικές παραμέτρους, βασισμένη στη ν συνεισφορά των σταθερών πλέγματος έναντι των φασματικού υποβάθρου.

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \frac{|F_k^{ex} - F_k^{theo}|}{\sum_k F_k^{ex}} \quad (71)$$

- Η παράμετρος $GofF$ (goodness of fit indicator) η οποία εκτιμά κατά πόσο η τιμή της προσαρμοστικότητας E , ικανοποιεί την θεωρητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα εμπεριέχοντας και τις τιμές των δεικτών R_{Bragg} και R .

$$GofF = \frac{\sum_i \frac{1}{Y_i^{ex}} (Y_i^{ex} - Y_i^{theo})^2}{K - L} \quad (72)$$

όπου K , ο αριθμός των σημείων I που εμπεριέχονται στην ανάλυση και L ο αριθμός των παραμέτρων αντίστοιχα.

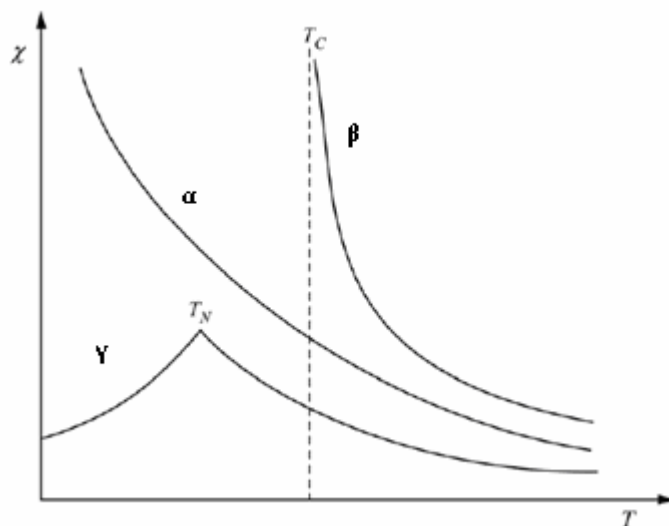
Λόγω του ότι η αναλυτική περιγραφή των παραμέτρων αυτών είναι εκτός του σκοπού της παρούσας διατριβής, για περαιτέρω διεξοδική μελέτη παραπέμπουμε τον αναγνώστη στις βιβλιογραφικές αναφορές (*Rietveld, H.M., J. Appl. Cryst. 2, 65 1969, Warren, B.E. 'X-Ray Diffraction' 1990, Howard, S.A., 'Rietveld Analysis'*)

5.3 Μαγνητικός Χαρακτηρισμός των υλικών με μαγνητόμετρο SQUID και PPMS

Η μικτή φύση των μαγγανιούχων ενώσεων της οικογένειας $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ με ποσοστό νόθευσης πάνω από 0.50 λόγω της παρουσίας τρισθενών και τετρασθενών μαγγανίων αλλά και η άρση του εκφυλισμού των ιόντων αυτών λόγω της παρουσίας των e_g ηλεκτρονίων παρέχουν μια μεγάλη ποικιλία μαγνητικών μεταβάσεων συναρτημένης της θερμοκρασίας, της πίεσης, της συγκέντρωσης οπών αλλά και της ισχύος του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται

στις μαγνητικές μεταβάσεις συναρτήσει της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης οπών (νόθευση) και της εξάρτησης τους από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Πριν αναφερθούμε στο μαγνητικό χαρακτηρισμό των συστημάτων $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, ας θυμηθούμε τις βασικές μαγνητικές καμπύλες για κάθε είδος μαγνητικού υλικού καθώς και την επίδραση του μαγνητικού πεδίου στις μεταβάσεις φάσεως «ακολουθώντας» την υπόθεση του Landau στην θερμοδυναμική των μεταβάσεων.

Στο σχήμα 80, απεικονίζονται οι θεωρητικές καμπύλες τις μαγνητικής επιδεκτικότητας για την περίπτωση ενός σιδηρομαγνητικού, παραμαγνητικού και αντισιδηρομαγνητικού υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας [153].



Σχήμα 80. Σχηματική αναπαράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας για ένα (α) παραμαγνήτη, (β) σιδηρομαγνήτη και (γ) αντισιδηρομαγνήτη συναρτήσει της θερμοκρασίας [153].

5.3.1 Η μαγνητική συμπεριφορά ενός αντισιδηρομαγνήτη συναρτήσει της θερμοκρασίας

Για ένα αντισιδηρομαγνητικό υλικό (AF), οι ιδιοστροφορμές (σπιν) διατάσσονται αντιπαράλληλα κατά μήκος του πλέγματος. Ο Neel ήταν ο πρώτος που εφάρμοσε τη θεωρία μέσου πεδίου (Mean Field Theory) διαχωρίζοντας το πλέγμα των σπιν σε δύο υποπλέγματα αντίθετης διάταξης [154].

Για ιδιοστροφορμή ίση με $S = 1/2$, οι εξισώσεις της θεωρίας μέσου πεδίου για το υποπλέγμα a και b ορίζονται ως,

$$\begin{aligned} \sigma_a &= \tanh\left(\beta_\mu H - \frac{T_N}{T} \sigma_b\right) = \tanh\left(\frac{T_N}{T} (h - \sigma_b)\right) \\ \sigma_b &= \tanh\left(\beta_\mu H - \frac{T_N}{T} \sigma_a\right) = \tanh\left(\frac{T_N}{T} (h - \sigma_a)\right) \end{aligned} \quad (74)$$

Με τη κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης ενός AF υλικού να αποδίδεται ως $T_N = N\mu^2 a/k_B$ και το μέσο πεδίο ως $h = a\mu NH$, ενώ με σ_a και σ_b να ορίζεται η παράμετρος τάξης για κάθε υποπλέγμα. Απουσία μαγνητικού πεδίου, οι παράμετροι αυτοί είναι αντίθετοι $\sigma_a = -\sigma_b = \sigma$. Παρουσία μαγνητικού πεδίου, το σύστημα μπορεί να περιγραφεί με δύο μακροσκοπικές μεταβλητές, (α) τη μαγνήτιση $M = N\mu(\sigma_a + \sigma_b)/2$ και την

εναλλασσόμενη παράμετρο τάξης $\sigma = (\sigma_a - \sigma_b)/2$. Πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης ($T > T_N$), η επιδεκτικότητα ορίζεται ως,

$$M = \frac{C^{1/2}}{T + T_N} H \quad (75)$$

Για $T < T_N$, το σύστημα εκφράζεται μέσω δύο διαφορετικών επιδεκτικότητας, που εξαρτώνται από την κατεύθυνση του επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου (διαμήκης και εγκάρσια επιδεκτικότητα).

Η διαμήκης (longitudinal) επιδεκτικότητα, παρουσία ασθενών μαγνητικών πεδίων διαχωρίζεται για τα δύο υποπλέγματα σε $\sigma_a = \sigma + \chi_{//}^a h$ και $\sigma_b = \sigma + \chi_{//}^b h$. Με βάση τις αρχικές σχέσεις σ_a και σ_b προκύπτει ότι,

$$\begin{aligned} \sigma_a &= \frac{T_N(1 - x_{//}^b)h/T + \sigma}{1 + (T_N/T)(1 - x_{//}^b)h\sigma} \\ \sigma_b &= \frac{T_N(1 - x_{//}^a)h/T + \sigma}{1 + (T_N/T)(1 - x_{//}^a)h\sigma} \end{aligned} \quad (76)$$

Από το συνδυασμό των δύο παραπάνω σχέσεων προκύπτει ότι σε χαμηλά μαγνητικά πεδία για τη διαμήκη επιδεκτικότητα ισχύει ότι,

$$x_{//}^a = x_{//}^b = x_{//} \quad (77)$$

Η διαμήκης επιδεκτικότητα τείνει στο μηδέν καθώς η θερμοκρασία τείνει σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \rightarrow 0$) και είναι μέγιστη πλησίον της T_N . Σε αντίθεση με τα σιδηρομαγνητικά υλικά, η μαγνητική επιδεκτικότητα ενός αντισιδηρομαγνήτη είναι αντιστρόφως ανάλογη των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής (J/k_B) μεταξύ των σπιν.

Όσον αφορά, την εγκάρσια (transverse) επιδεκτικότητα το μέσο πεδίο που θα επιδρά σε κάθε υποπλέγμα θα είναι τοπικού χαρακτήρα και θα ορίζεται ως,

$$h_{loc}^{a,b} = h_{tot}^{a,b} + H_{\perp} \quad (78)$$

Με την γωνία μεταξύ των ιδιοστροφορμών για το κάθε υποπλέγμα να ισούται με,

$$|\theta| \approx \frac{H_{\perp}}{(H_{\perp}^2 + h_{tot}^2)^{1/2}} \quad (79)$$

Η μαγνήτιση του κάθε υποπλέγματος είναι συγραμμική με το τοπικό μαγνητικό πεδίο κατά συνέπεια θα είναι σταθερή και ίση με $C/2T_N$ [155].

5.3.2 Η θεωρία Landau για τις μεταβάσεις φάσεως

Οι χαρακτηριστικές μεταβάσεις φάσεως που παρατηρούνται στο σχήμα 80 μπορούν να περιγραφούν θερμοδυναμικά στο εκάστοτε κρίσιμο σημείο μετάβασης. Αν ορίσουμε ως θερμοδυναμικό δυναμικό τη ποσότητα Φ (ή ενέργεια Gibbs), τότε το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την υλοποίηση της φασικής μετάβασης θα ορίζεται ως,

$$\Phi = \Phi(T, H) = U - TS - MH \quad (80)$$

Με την διαφορική μορφή της να ορίζεται ως,

$$d\Phi = -SdT - MdH \quad (81)$$

Από την παραπάνω διαφορική σχέση εξάγονται δύο βασικές θερμοδυναμικές σχέσεις που εκφράζουν την εντροπία (S) και την μαγνήτιση του συστήματος.

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_H \\ -M &= \left(\frac{\partial\Phi}{\partial H}\right)_T \end{aligned} \quad (82)$$

$$\Phi(T, H) = F(T, M) - MH$$

Η τελευταία σχέση συνδέει την ενέργεια Gibbs με την ενέργεια Helmholtz ($F=U-TS$), της ενέργειας δηλαδή που συνδέεται με το αποδιδόμενο στο σύστημα έργο (dW) κατά την ισόθερμη και αντιστρεπτή μεταβολή του [156].

Η θερμοδυναμική ποσότητα Φ , αξιοποιήθηκε από τον L.D. Landau προτείνοντας την επέκταση της μέσω της εισαγωγής μίας νέας θερμοδυναμικής ποσότητας που θα εκφράζει το βαθμό μεταβολής της τάξης (μαγνητικής, δομικής, ηλεκτρικής) σε ένα αμιγές σύστημα κατά την είσοδο του στην κρίσιμη περιοχή. Η ποσότητα αυτή καλείται παράμετρος τάξης (order parameter, n). Η παράμετρος τάξης για την περίπτωση μελέτης ενός μαγνητικού συστήματος θα είναι η μαγνήτιση ($M=n$) εκφράζοντας τον τρόπο μετάβασης από ένα άτακτο μαγνητικό σύστημα ($n=0$) σε ένα μαγνητικά διατεταγμένο ($n \neq 0$). Η επιτυχία της υπόθεσης του Landau συνίσταται στην ανάπτυξη του θερμοδυναμικού μεγέθους Φ , σε σειρά Taylor ως προς την μαγνήτιση [157, 158].

Συγκεκριμένα,

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi(T, M) = \Phi_0 + aM^2 + bM^4 + \dots \\ \frac{\partial\Phi}{\partial M} &= 0 \Rightarrow 2aM + 4bM^3 = H \Rightarrow M(\alpha + 2bM^2) = H \end{aligned} \quad (83)$$

όπου οι συντελεστές a, b εξαρτώνται από το μαγνητικό πεδίο και την θερμοκρασία. Όταν η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης (Φ) είναι μηδέν, το θερμοδυναμικό δυναμικό θα ελαχιστοποιείται και η μαγνήτιση θα μηδενίζεται, ικανοποιώντας την απαίτηση μηδενισμού της μαγνήτισης σε θερμοκρασίες υψηλότερες της κρίσιμης μετάβασης.

Η υπόθεση του Landau για τις κρίσιμες μεταβάσεις περιορίζεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες περιγράφοντας κατά κύριο λόγο μεταβάσεις του τύπου FM-PM σε αμιγή συστήματα. Αδυνατεί να περιγράψει μεταβάσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες παρόλο που δεν λαμβάνει υπόψη του τις θερμικές διακυμάνσεις. Συνεπώς, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των AF μεταβάσεων που λαμβάνουν χώρα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως χαρακτηριστικά και ο ίδιος περιγράφει στο σπουδαίο έργο του (Electrodynamics of continuum media [157]) σχετικά με την αδυναμία ερμηνείας των μη αυθόρμητων μεταβάσεων.

Σε αντίθεση λοιπόν με τα αμιγή υλικά, στα υλικά ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης ένα από τα πλέον σημαντικά και αναπάντητα ερωτήματα αποτελεί η παρουσία και η συνύπαρξη φάσεων με φορτιακή και τροχιακή τάξη των e_g ηλεκτρονίων Mn κάτω από συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η θεωρία Landau αδυνατεί να την περιγράψει μιας και η παράμετρος τάξης αποτελεί πεπλεγμένη μεταβλητή. Για λόγους απλούστευσης, στο παρελθόν είχαν μελετηθεί μόνο συστήματα με ρητό αριθμό νόθευσης $x=n/n+1$, $n=1,2,3$ και 4 του διοθενούς κατιόντος, πιθανώς λόγω της

σχέσης που εμφανίζουν με την παρατηρούμενη δομική και μαγνητική υπερδομή (superstructure) των ιόντων Mn^{3+}/Mn^{4+} σε συγκεκριμένη θερμοκρασία αποδιδόμενη στην ανάπτυξη τάξης ηλεκτρικού φορτίου (charge ordering).

Στη περίπτωση όμως μη ρητών κλασμάτων νόθευσης, η βασική κατάσταση του συστήματος παραμένει ασαφής. Σε ποσοστό νόθευσης $x > 1/2$ π.χ $x=2/3$ σε πρόσφατες μετρήσεις μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (TEM) παρατηρήθηκε θερμοκρασιακή μεταβολή του κυματανόσματος διαμόρφωσης του λόγου Mn^{3+}/Mn^{4+} ερμηνεύοντας τα μαγνητικά χαρακτηριστικά του συστήματος μέσω μίας ομοιόμορφης περιοδικότητας των ιόντων μαγγανίου (κύμα πυκνότητας φορτίου, CDW) θέτοντας υπό αμφισβήτηση την μέχρι τώρα εικόνα της τάξης ηλεκτρικού φορτίου (CO) [96]. Παρόμοια, πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και σε άλλους υπερνοθευμένους μαγγανίτες ($La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$, $x > 0.57$, $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$, $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ κ.λπ) ερμηνεύοντας τα με την ύπαρξη ενός ασύμμετρου κύματος πυκνότητας φορτίου και ιδιοστροφορμών (IC-CDW/or SDW) στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (βασική κατάσταση) [159-161].

5.3.3 Μελέτη της μαγνήτισης παρουσία ασθενών μαγνητικών πεδίων (10-1000 Oe)

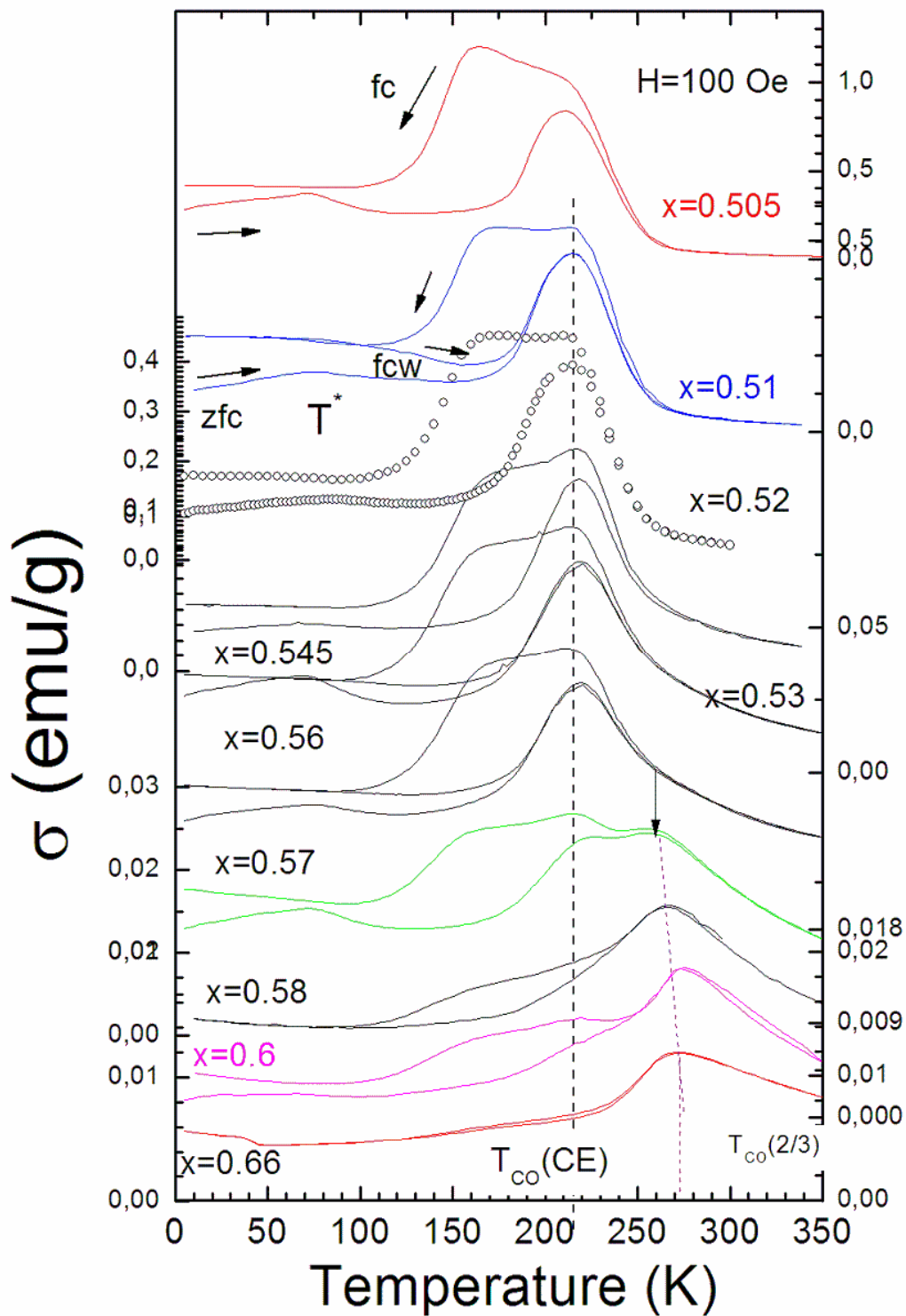
Οι μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ στην περιοχή νόθευσης 0.50 έως 0.70 παραμένουν υπό διερεύνηση λόγω της μικτής μαγνητικής φύσης των ενώσεων, με αποτέλεσμα το σύστημα να μην είναι πλήρως μελετημένο για συγκεκριμένα ποσοστά νόθευσης. Μέχρι σήμερα, δύο διακριτές φάσεις έχουν εξακριβωθεί στα ποσοστά $x=1/2$ και $x=2/3$ [65, 139].

Για $x=1/2$, το υλικό εμφανίζει μαγνητική μετάβαση από παραμαγνητικό (μονωτικό) σε σιδηρομαγνητικό (μεταλλικό) υλικό σε θερμοκρασία $T_c=234K$ και με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κατά την ψύξη μεταβαίνει σε αντισιδηρομαγνητικό (μονωτής) για $T_N=163K$. Η αντισιδηρομαγνητική φάση εμφανίζει τάξη φορτίου και σπιν, γνωστή βιβλιογραφικά ως CE δομή. Στην CE δομή τα ιόντα Mn^{3+}/Mn^{4+} καταλαμβάνουν διακριτές θέσεις στο πλέγμα. Το βασικό χαρακτηριστικό της $x=1/2$ φάσης στις χαμηλές θερμοκρασίες, είναι η εναλλασσόμενη διατάξη των Mn^{3+}/Mn^{4+} κατά μήκος της διεύθυνσης της πλεγματικής σταθεράς a οδηγώντας στη δημιουργία μίας υπερδομής με κυματόσπασμα $k=(1/2,0,0)$. Η μαγνητική δομή στην ημι-νοθευμένη αυτή περιοχή είναι αποτέλεσμα αυτής της υπερδομής.

Αντιθετα, για ποσοστό $x=2/3$, κάτω από την θερμοκρασία ανάπτυξης της τάξης φορτίου $T_{CO} \sim 260K$, εμφανίζεται μία ορθορομβική φάση με συμμετρία χώρου $Pnma$, αλλά με τριπλάσια μοναδιαία κυψελίδα ($a_{CO} = 3a_o$, $b_{CO} = b_o$ και $c_{CO} = c_o$).

Το σχήμα 81 παρουσιάζει αναλυτικά την μαγνήτιση ανά μονάδα μάζας (σ) συναρτήσει της θερμοκρασίας για ποσοστό νόθευσης μεταξύ $0.50 < x < 0.70$ σε τρεις μαγνητικές διεργασίες. Παρουσία πολύ χαμηλού μαγνητικού πεδίου (100 Oe), είμαστε σίγουροι ότι το σύστημα παραμένει ανεπηρέαστο από τυχόν διαταραχές που θα μπορούσε να προκαλέσει η ένταση του πεδίου. Οι πειραματικές διαδικασίες που έλαβαν χώρα για την μέτρηση της μαγνήτισης του υλικού είναι οι ακόλουθες,

1. Μέτρηση υπό ψύξη παρουσία μαγνητικού πεδίου (field cooling - FC).
2. Μέτρηση σε μαγνητικό πεδίο δίχως την παρουσία μαγνητικού πεδίου (zero field cooling- ZFC).
3. Μέτρηση υπό θέρμανση παρουσία μαγνητικού πεδίου (field cooling warm-FCW).



Σχήμα 81. Καμπόλες μαγνήτισης για όλες τις ενώσεις με ποσοστό νόθευσης $0.50 < x < 0.70$ σε κάθε κλάδο μαγνητικής διεργασίας [139].

Οι καμπύλες $\sigma(T)$ εμφανίζουν έντονη υστέρηση μεταξύ των θερμοκρασιών $100\text{K} < T < 250\text{K}$ για όλα τα δείγματα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης για το δείγμα με νόθευση $x=0.505$.

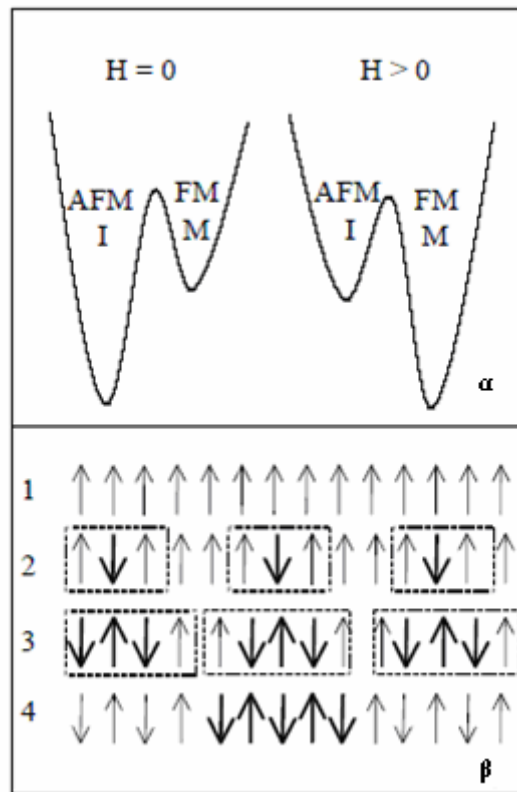
Κατά τη μαγνητική διεργασία ZFC το δείγμα ψύχεται αρχικά από τη θερμοκρασία δωματίου στους 5K, σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Όταν η θερμοκρασία του δείγματος είναι 5K το υλικό υπόκειται σε μαγνητικό πεδίο εντάσεως 100 Oe και η μαγνήτιση μετριέται κατά την θέρμανση έως τη θερμοκρασία δωματίου. Βασικό χαρακτηριστικό για το υλικό με $x=0.50$ αλλά και για όλο το εύρος νόθευσης έως 0.60 είναι ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η παραμένουσα μαγνήτιση διατηρεί το 10% της μέγιστης τιμής της. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η βασική κατάσταση του συστήματος δεν είναι αμιγώς αντισιδηρομαγνητική αλλά συνυπάρχει με σιδηρομαγνητικά συσσωματώματα (ή ομοιογενής φάση). Αν και στην βιβλιογραφία η αναλογία μεταξύ της αντισιδηρομαγνητικής και σιδηρομαγνητικής φάσης διαφοροποιείται στις χαμηλές θερμοκρασίες, εντούτοις ως φασικό όριο το $x=0.50$ δεν θα μπορούσε να μην εμφάνιζε έντονα αυτό το μικτό χαρακτήρα. Η καθαρότητα του υλικού αυτού αλλά και η επιλογή της διεργασίας παρασκευής του, αποδεικνύεται σημαντική για τις φυσικές (μαγνητικές, ηλεκτρικές) ιδιότητες του. Ο κλάδος της διεργασίας ZFC των δειγμάτων μεταξύ $0.50 < x < 0.57$, αρχικά σχηματίζει ένα ασθενές αλλά ευρύ μέγιστο γύρω στην θερμοκρασία $T = 75\text{K}$ και εν συνεχεία ένα έντονο μέγιστο στη θερμοκρασία $T_{\text{CO}^{\text{heating}}} = 215\text{K}$. Αντίστοιχα ο κλάδος FC παρουσιάζει μία διαπλατυσμένη κορυφή, η οποία κυμαίνεται από τους 275K έως τους 100K. Αυτή η υστερητική συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική για μία πρώτης τάξεως μετάβαση και αποδίδεται άμεσα στην μετάβαση τάξης φορτίου. Επιπρόσθετα, πρόσφατες μετρήσεις με σκέδαση νετρονίων αποκάλυψαν μία μακράς εμβέλειας αντισιδηρομαγνητική τάξη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους 100K, στο ίδιο εύρος ποσοστού νόθευσης. Κοινό χαρακτηριστικό είναι ότι, για όλο σχεδόν το εύρος νόθευσης 0.50-0.57, η μορφή της μαγνήτισης είναι σχεδόν ίδια με αρχική μαγνητική μετάβαση από την παραμαγνητική στη σιδηρομαγνητική και εν συνεχεία σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την σιδηρομαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική μέσω μίας μετάβασης πρώτης τάξεως. Παρόλα αυτά, υπάρχει μία σημαντική διαφορά. Η σιδηρομαγνητική φάση σε δείγματα πάνω από το 0.50 είναι σχεδόν απούσα [139].

Το γεγονός αυτό πιστοποιείται από την χαμηλότερης τάξη μαγνήτιση σε σχέση με το ποσοστό 0.50. Όλες οι καμπύλες $\sigma(T)$ για $0.51 < x < 0.56$ είναι παρόμοιες, με τις θερμοκρασίες T_C και T_N να διαφοροποιούνται ελάχιστα.

Τα δείγματα με ποσοστό νόθευσης $0.56 < x < 0.60$ εμφανίζουν μία ενδιάμεση μορφή ανάμεσα σε αυτή των $0.51 < x < 0.57$ και αυτή του $x=0.66$, στην οποία η μετάβαση της τάξης φορτίου είναι κοντά στην θερμοκρασία των 280K. Η διαπλατυσμένη κορυφή στις υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζει κατά την ψύξη του υλικού δύο ασθενείς κορυφές, οι κορυφές αυτές αποδίδονται στο φασικό διαχωρισμό (phase separation). Μία επιπλέον ερμηνεία αποδόθηκε από μετρήσεις TEM στην έναρξη ανάπτυξης μίας ασύμμετρης (incommensurate) τάξης των φορτίων-τροχιακών [95]. Η ανάπτυξη της φορτιακής και τροχιακής τάξης στην περιοχή μεταξύ T_C - T_{CO} είναι ασύμβατη με την ανάπτυξη μίας μακράς εμβέλειας σιδηρομαγνητικής τάξης που έχει επιπλέον προταθεί μέσω ακτίνων X [65]. Φυσικά, το ποσοστό των δύο διαφορετικών φάσεων (PM-FM) στις υψηλές θερμοκρασίες εύκολα μπορεί να μεταβληθεί μέσω της επιβολής ενός υψηλού μαγνητικού ή ηλεκτρικού πεδίου. Πρόσφατες μετρήσεις NMR και SQUID έχουν αποδείξει ότι κατά την μαγνητική διεργασία FCC το μαγνητικό πεδίο ($\sim 5\text{T}$) ενισχύει την FM φάση έναντι της παραμαγνητικής ενώ επιδρά επιπλέον και στις χαμηλές θερμοκρασίες, περιορίζοντας την ανάπτυξη της τάξης φορτίου [132, 162].

Η μεταβολή που επιφέρει το μαγνητικό πεδίο στην αναλογία μεταξύ της σιδηρομαγνητικής και αντισιδηρομαγνητικής φάσης στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (βασική κατάσταση) μπορεί να ερμηνευτεί θερμοδυναμικά.

Κατά την μαγνητική διεργασία ZFC για το δείγμα με $x=0.50$, η AFM φάση εμφανίζεται σε μηδενικό πεδίο την χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση (ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs), με την επιβολή όμως ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου η θερμοδυναμική κατάσταση ανατρέπεται, με την FM κατάσταση να ευνοείται και να σταθεροποιείται θερμοδυναμικά έναντι της AF. Ωστόσο, στον κλάδο FC όπου εμφανίζεται έντονα φασικός διαχωρισμός μέσω συνύπαρξης φάσεων FM-AF το σύστημα διαχωρίζεται θερμοδυναμικά από ένα ενεργειακό φράγμα που το διατηρεί στο σύνολο του, σε μία θερμοδυναμικά μετασταθή κατάσταση (σχήμα 82).

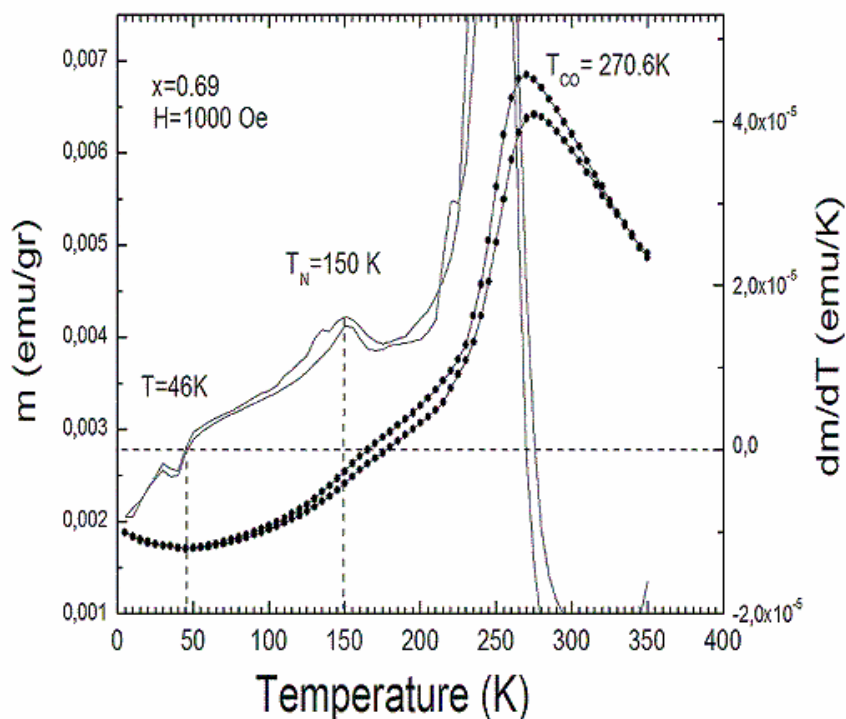


Σχήμα 82. (α) Θερμοδυναμική απεικόνιση των δύο καταστάσεων AF-FM απουσία και παρουσία μαγνητικού πεδίου. Το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας υποδεικνύει την σταθερή φάση στο σύστημα. (β) Οι αλλαγές στην τάξη των ιδιοστροφορμών στον κλάδο FC υπό την επιβολή μαγνητικού πεδίου στο σύστημα. Οι διακεκομμένες περιοχές υποδεικνύουν τις περιοχές των ιδιοστροφορμών όπου αναπτύσσεται AF τάξη[162].

Στο δείγμα $x=0.66$ ($2/3$), αρχικά εμφανίζεται μία μαγνητική μετάβαση στη θερμοκρασία 270K που σχετίζεται με την τάξη του ηλεκτρικού φορτίου και εν συνεχεία στη θερμοκρασία 250K μία δεύτερη παρόμοια με αυτή του δείγματος $x=0.50$. Καθώς το ποσοστό αυξάνει πάνω από $x=0.66$ (π.χ $x=0.69$), το μέγιστο που παρατηρείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες μετατοπίζεται σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ το τμήμα της καμπύλης $\sigma(T)$ που σχετίζεται με την CE δομή μειώνεται έως ότου εξαφανίζεται πλήρως. Κατά συνέπεια από τις μαγνητικές

μετρήσεις εξάγεται το συμπέρασμα της ύπαρξης δύο διαφορετικών μαγνητικών φάσεων στην περιοχή νόθευσης $0.57 < x < 0.66$ (περιοχές συνύπαρξης CE και 2/3 δομών).

Στο σχήμα 83 παρουσιάζεται η μαγνήτιση συναρτήσει της θερμοκρασίας στην ένωση με $x=0.69$, όπου διακρίνονται οι μαγνητικές μεταβάσεις μέσω της παραγωγού της μαγνήτισης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Η μέτρηση dm/dT κάνει ευδιάκριτη και σαφή την ισχύ της εκάστοτε μετάβασης ακόμα και της ασθενέστερης που λαμβάνει χώρα στο σύστημα.

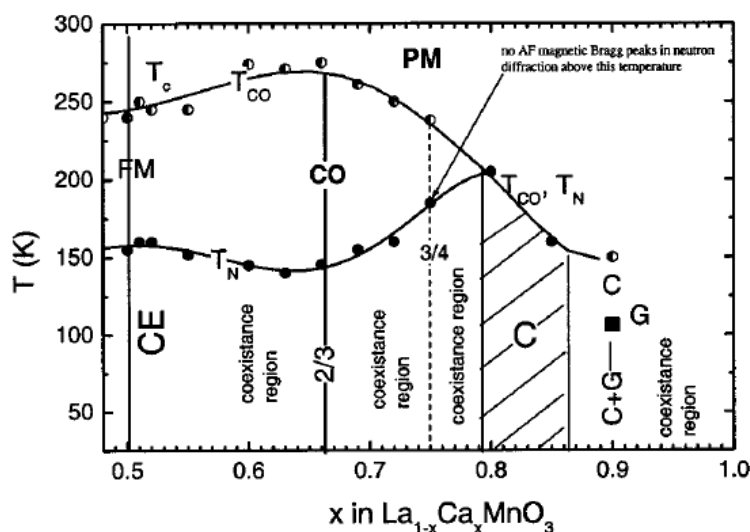


Σχήμα 83. Θερμοκρασιακή μεταβολή της μαγνήτισης της ένωσης με ποσοστό νόθευσης $x=0.69$, καθώς και η παράγωγος της μαγνήτισης ανά θερμοκρασία υποδεικνύοντας τις θερμοκρασίες μαγνητικής μετάβασης ($T=46\text{K}$, $T_N=150\text{K}$ και $T_{CO}=270.6\text{K}$).

Η μετάβαση που εμφανίζεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T \sim 46\text{K}$) διερευνάται διεξοδικά για πρώτη φορά, αν και προηγούμενες ερευνητικές ομάδες την απέδιδαν στην ανάπτυξη μίας υαλώδους φάσης [170-174]. Θα αποδειχθεί στη συνέχεια μέσω της φασματοσκοπίας NMR ότι σχετίζεται με την ανάπτυξη ενός ομοιογενώς ασύμμετρου σολιτονικού κύματος πυκνότητας φορτίου και σπιν.

Από το σύνολο των παραπάνω μετρήσεων σε συνδυασμό με μετρήσεις σκέδασης νετρονίων [152] σχεδιάστηκε το διάγραμμα φάσης αναθεωρημένο στην υπερνοθευμένη περιοχή νόθευσης (σχήμα 84). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, το εύρος νόθευσης από 0.50 έως 0.75 χωρίζεται σε δύο μέρη. Συγκεκριμένα, το πρώτο μέρος εκτείνεται από το 0.50 έως το 0.66 όπου σύμφωνα με τις παραπάνω μαγνητικές μετρήσεις συνυπάρχει η CE με την 2/3 μαγνητική δομή. Ενώ στο δεύτερο κομμάτι, που εκτείνεται από 0.66 έως 0.75 η 2/3 δομή σταδιακά μετασχηματίζεται στην 3/4 μαγνητική δομή. Στα ενδιάμεσα ποσοστά η μαγνητική δομή αποτελεί «μείγμα» των δύο ακραίων μαγνητικών δομών. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την χρήση του «κανόνα

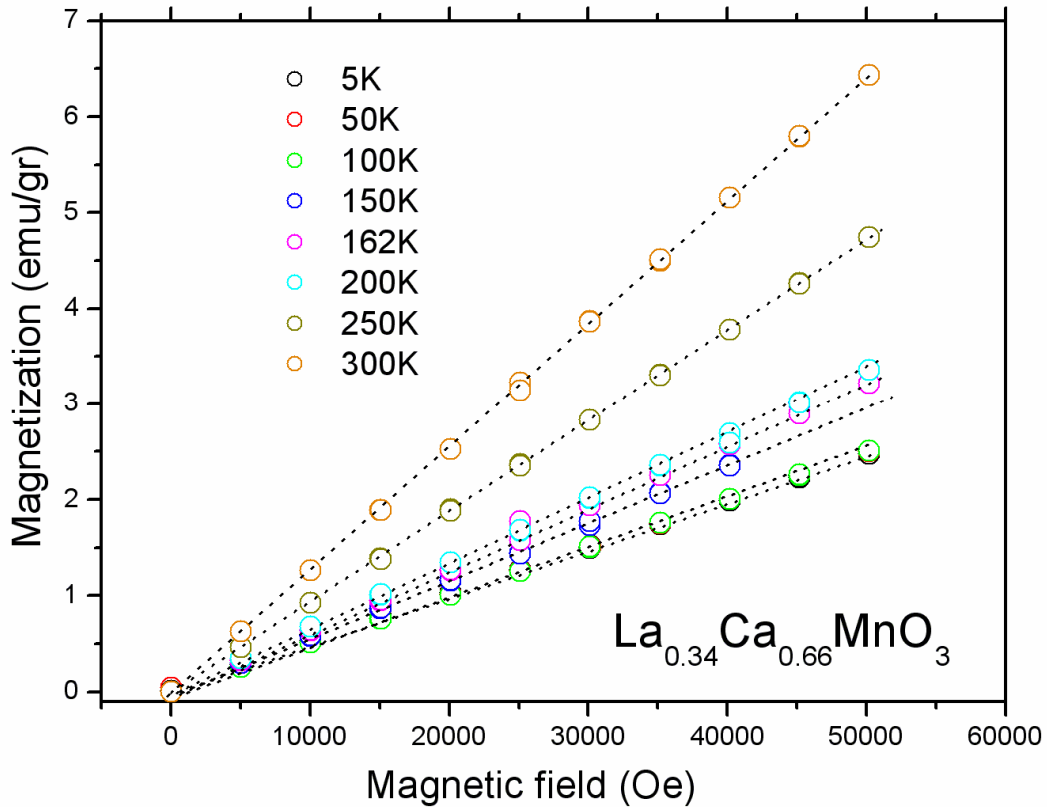
του μοχλού», όπως ακριβώς στην μελέτη των διαλυμάτων, για τον ακριβή προσδιορισμό των φάσεων.



Σχήμα 84. Διάγραμμα φάσης για την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ σε ποσοστό νόθευσης $0.5 < x < 0.9$. Η καμπύλη $T_{CO}(x)$ απεικονίζει τις θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα δομική μεταβολή. Η καμπύλη $T_N(x)$ παρουσιάζει τις θερμοκρασίες όπου μαγνητικές κορυφές εμφανίζονται κατά την ψύξη του υλικού. Οι κάθετες συνεχείς γραμμές απεικονίζουν τις σταθερές φάσεις ενώ διακεκομμένες τις μετασταθείς φάσεις, $x=3/4$ [152].

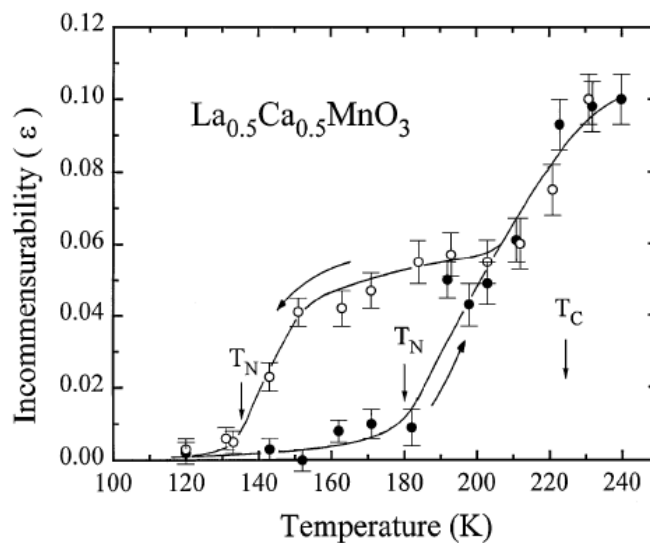
Εκτός από μετρήσεις της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο κυμαίνονταν από 0 Oe έως 60000 Oe (ή 6 Tesla). Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο υλικό με ποσοστό $x=2/3$. Επιλέχθηκε το δείγμα με ποσοστό $2/3$ διότι εμφανίζει με ακρίβεια τη θερμοκρασία ανάπτυξης της τάξης φορτίου αλλά και λόγω του περιορισμένου βρόχου υστέρησης που παρατηρείται στο συγκεκριμένο υλικό.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (5K-300K) και υπέδειξαν ότι το σύστημα διατηρείται σταθερό ακόμη και παρουσία υψηλών μαγνητικών πεδίων (5 Tesla). Το γεγονός αυτό σχετίζεται με το φαινόμενο διατάραξης της τάξης φορτίου (CO melting). Όπως φαίνεται από το σχήμα 85, οι καμπύλες αν και εμφανίζουν τυπική παραμαγνητική συμπεριφορά (ευθείες γραμμές) εντούτοις η μεταβολή της κλίσης τους, με την αύξηση της θερμοκρασίας, υποδηλώνει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικό είναι ότι δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα υστέρησης παρά μόνο στις υψηλότερες θερμοκρασίες (250-300K) υποδηλώνοντας την αμιγώς αντισιδηρομαγνητική φύση του υλικού στις χαμηλές θερμοκρασίες. Τα φαινόμενα υστέρησης πάνω από την θερμοκρασία T_{CO} (250K) αποδίδονται στην παρουσία σιδηρομαγνητικών συσσωματωμάτων εντός της παραμαγνητικής φάσης. Πρόσφατες μετρήσεις μαγνήτισης στην θερμοκρασιακή περιοχή 200K-350K υπέδειξαν ότι στις θερμοκρασίες αυτές η απότομη άνοδος της μαγνήτισης συσχετίζεται και με την απότομη μεταβολή του κυματανύσματος (q) που σχετίζεται με την συμμετρική (commensurate-C) και ασύμμετρη (incommensurate-IC) διάταξη της μαγνήτισης [163]. Το σχήμα 86 υποδεικνύει ότι η πρώτη τάξεως μετάβαση σχετίζεται με μία μετάβαση φορτιακής συμμετρίας (C-IC), η οποία γίνεται ξεκάθαρα μετά τους 240K.



Σχήμα 85. Καμπύλες μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το θερμοκρασιακό εύρος από 5K-300K, για το δείγμα με ποσοστό $x=0.66$ (2/3).

Ειδικότερα, πρότειναν ότι η απότομη μεταβολή της μαγνήτισης από τους 200K στους 340K σχετίζεται με την υψηλά «ανώμαλη» μείωση του κυματανόμενου (μετάβαση IC-C) λόγω της ανάπτυξης συσσωματωμάτων όπου η τάξη φορτίου αντικαθίσταται σταδιακά από σιδηρομαγνητική τάξη.



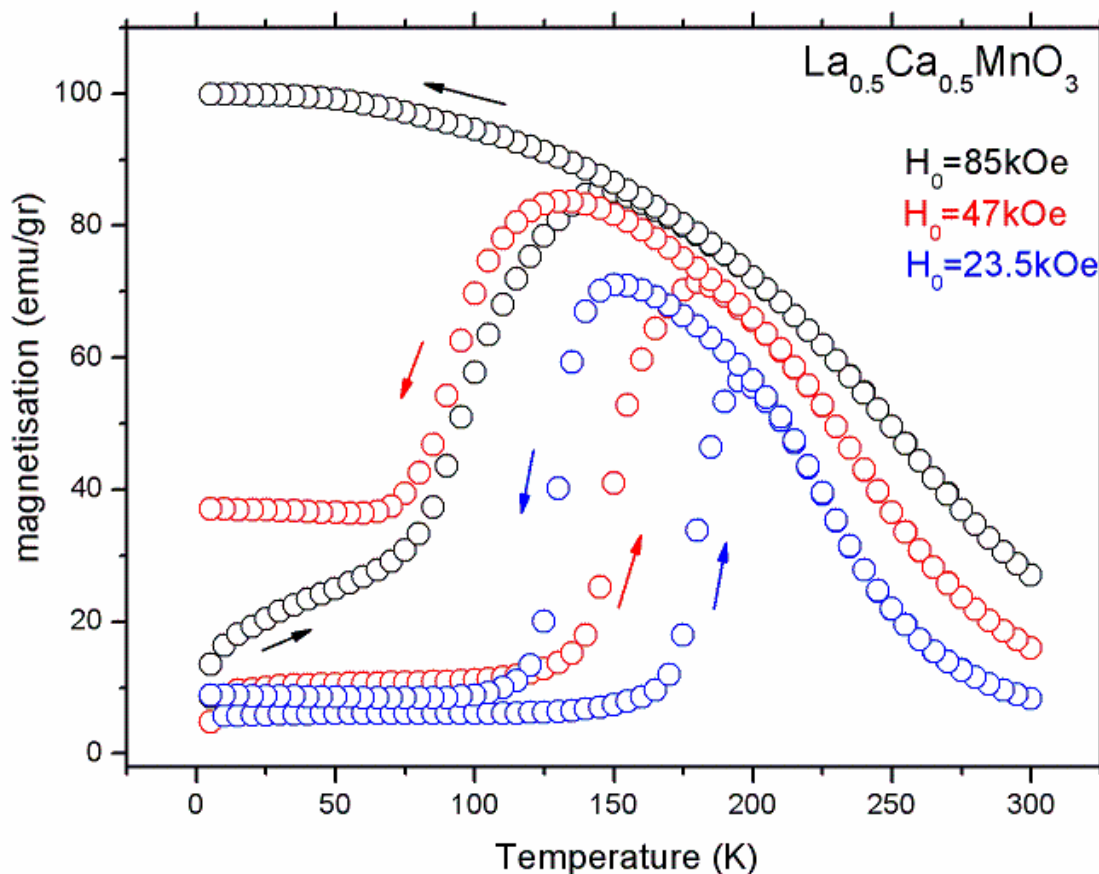
Σχήμα 86. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του κυματανόμενου ασυμμετρίας της υπερδομής (superlattice wavevector incommensurability) κατά την θέρμανση και ψύξη του υλικού $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Τα αποτελέσματα προέκυψαν μέσω μετρήσεων ακτίνων-X και σκέδασης ηλεκτρονίων [163].

Η συμπεριφορά της μαγνήτισης του δείγματος $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, έδωσε το έναυσμα μελέτης των δειγμάτων σε υψηλά μαγνητικά πεδία ($H_0 > 60000$ Oe ή 6 Tesla).

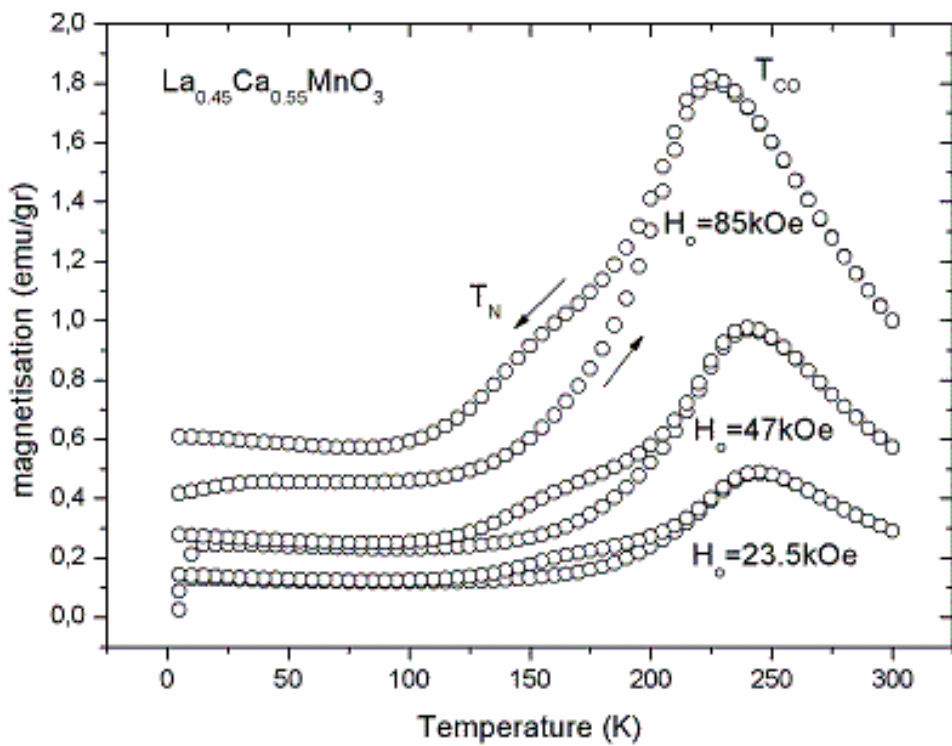
5.3.4 Μελέτη της μαγνήτισης παρουσία υψηλών μαγνητικών πεδίων (10000-90000 Oe)

Ο μαγνητικός χαρακτηρισμός των υλικών σε υψηλά ποσοστά νόθευσης, $x=0.50, 0.55, 0.63$ και 0.69 πραγματοποιήθηκε στη διάταξη μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων PPMS, λόγω της δυνατότητας που παρέχει για πολυπαραμετρική μελέτη σε υψηλό μαγνητικό πεδίο (90000 Oe ή 9 Tesla).

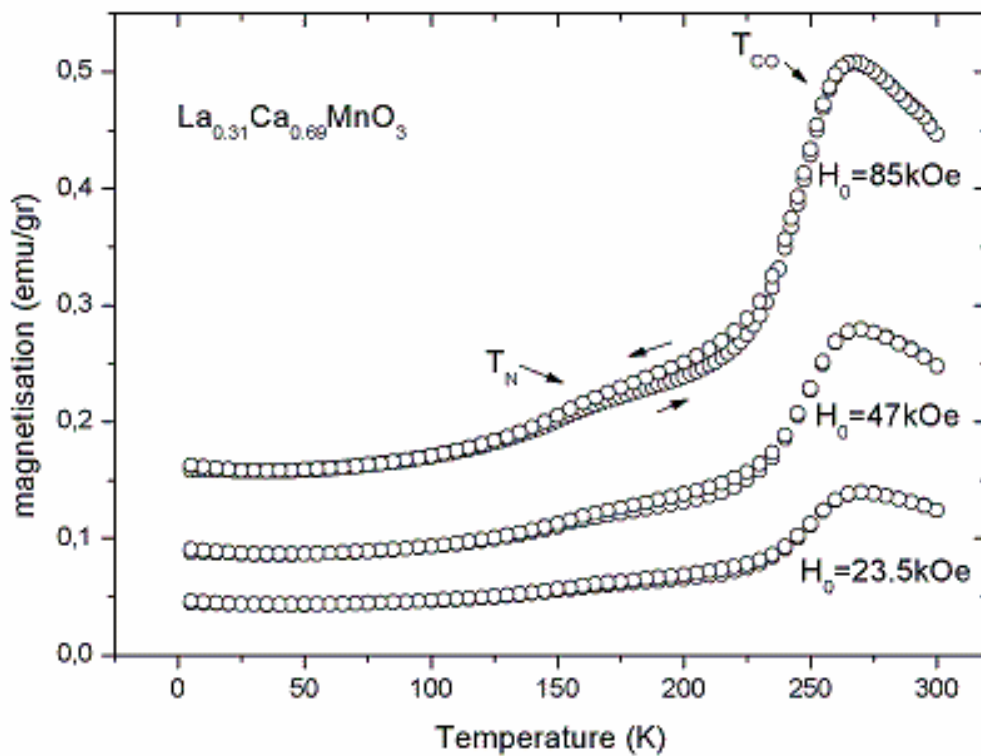
Στα σχήματα 87 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα παρουσία τριών διαφορετικών μαγνητικών πεδίων (23.5, 47 και 85 kOe) και για τους δύο κλάδους μαγνήτισης (ZFC-FC). Το πειραματικό σφάλμα για όλα τα δείγματα δεν ξεπερνούσε το $\pm 2\%$.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 87. Μετρήσεις της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας στα υλικά με ποσοστά νόθευσης (α) $x=0.5$, (β) $x=0.55$ και (γ) $x=0.69$. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα παρουσία μαγνητικού πεδίου με τιμές $H_0=23.5, 47$ και 85 kOe για τους δύο μαγνητικού κλάδους ZFC-FC.

Η ανάλυση των διαγραμμάτων υπέδειξε ότι, σε θερμοκρασίες πάνω από τους 280K η μαγνητική ροπή είναι πολύ χαμηλή υποδεικνύοντας την παραμαγνητική φύση των υλικών. Στην παραμαγνητική κατάσταση, αυξανόμενου του μαγνητικού πεδίου η μαγνητική ροπή αυξάνει σχεδόν γραμμικά γεγονός που είναι συνεπές με την βιβλιογραφία. Η άτακτη διευθέτηση των μαγνητικών ροπών εμφανίζει μία συνισταμένη ροπή παράλληλη με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Επιπρόσθετα, παρατηρείται ασθενής μετατόπιση της κρίσιμης θερμοκρασίας Curie, από την παραμαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική (ή/και σιδηρομαγνητική για ποσοστά νόθευσης πλησίον του $x=0.50$) γεγονός που αποδίδεται στην επίδραση του μαγνητικού πεδίου να προσανατολίζει με μεγαλύτερη ευκολία τα ηλεκτρονικά σπιν των ιόντων μαγγανίου, στην κατεύθυνση επιβολής του. Σημαντική επιρροή έχει και η μικτή μαγνητική κατάσταση (AF, FM, PM) πλησίον της κρίσιμης μετάβασης, που όπως θα αποδειχθεί και παρακάτω μέσω των μετρήσεων NMR, σε υψηλά μαγνητικά πεδία (~85 kOe) υπάρχει συνύπαρξη και των τριών μαγνητικών καταστάσεων σε δεδομένη θερμοκρασία.

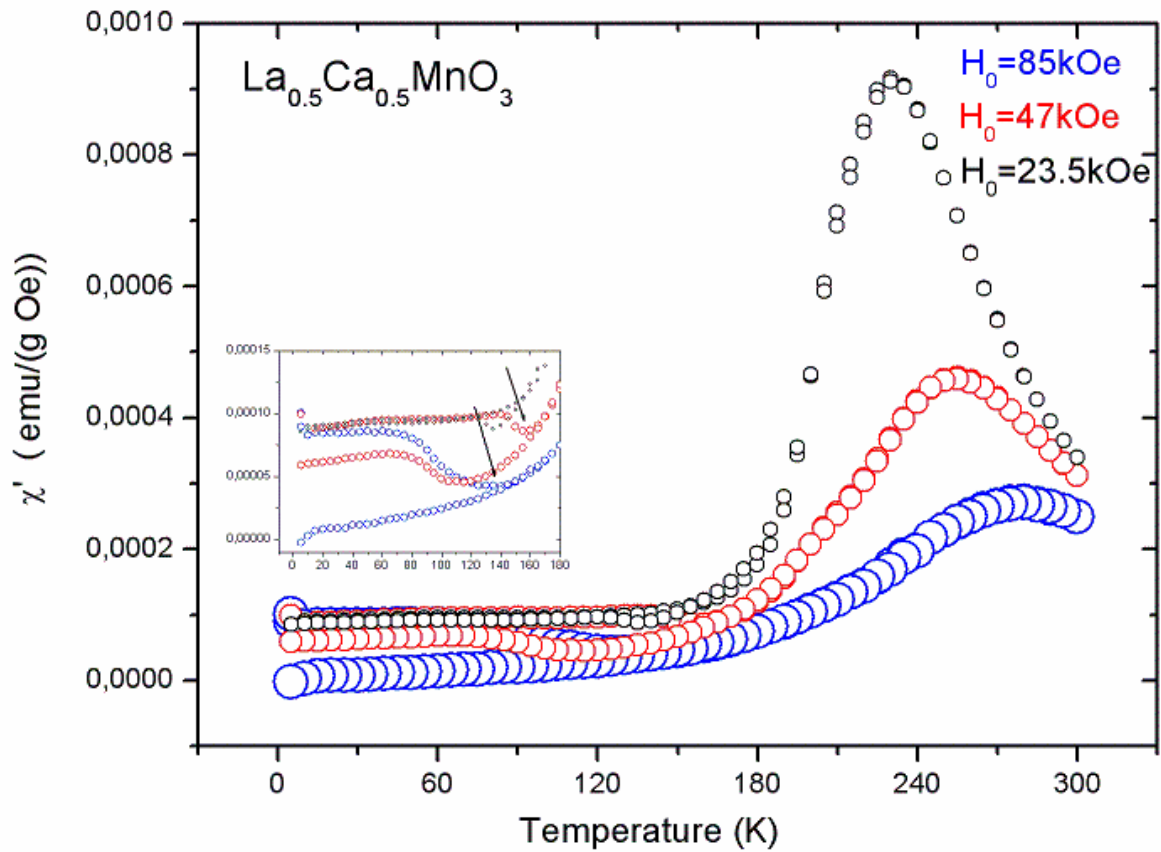
Η άνοδος του ποσοστού νόθευσης οδηγεί σε αύξηση της τιμής της κρίσιμης θερμοκρασίας Curie, με το μέγιστο να εμφανίζεται για ποσοστό $x=0.66$ σε όλο το διάγραμμα φάσης της ένωσης των μαγγανιτών, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Στην υπερνοθευμένη περιοχή του διαγράμματος φάσης, η υπερανταλλαγή εννοείται σταδιακά έναντι της διπλής ανταλλαγής με αποτέλεσμα να περιορίζεται η σιδηρομαγνητική (μεταλλική) και να εννοείται η αντισιδηρομαγνητική (μονωτική) κατάσταση, γεγονός που συνδέεται με το μειωμένο αριθμό των ενεργών Mn^{3+} και του αυξανόμενου αριθμού των ιόντων Mn^{4+} . Το αποτέλεσμα αυτό ερμηνεύει τη μεταβολή της μαγνητικής στην υπερνοθευμένη περιοχή με βάση τα τελευταία θεωρητικά μοντέλα από τους Khomskii και Kugel [164-166].

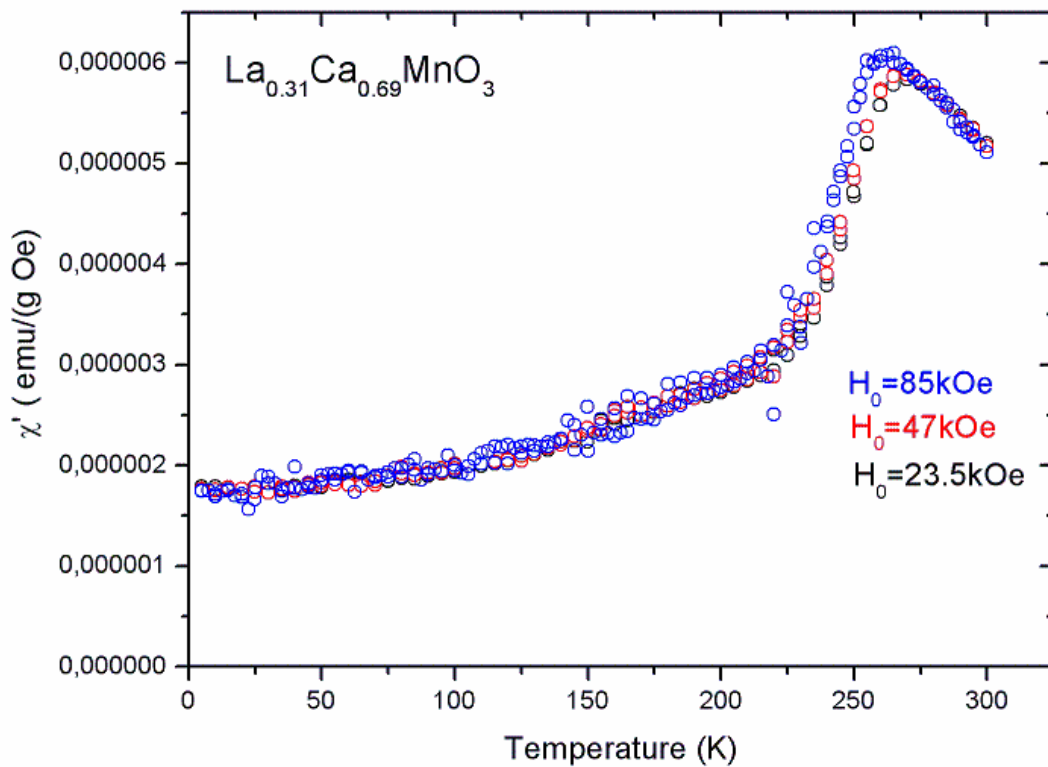
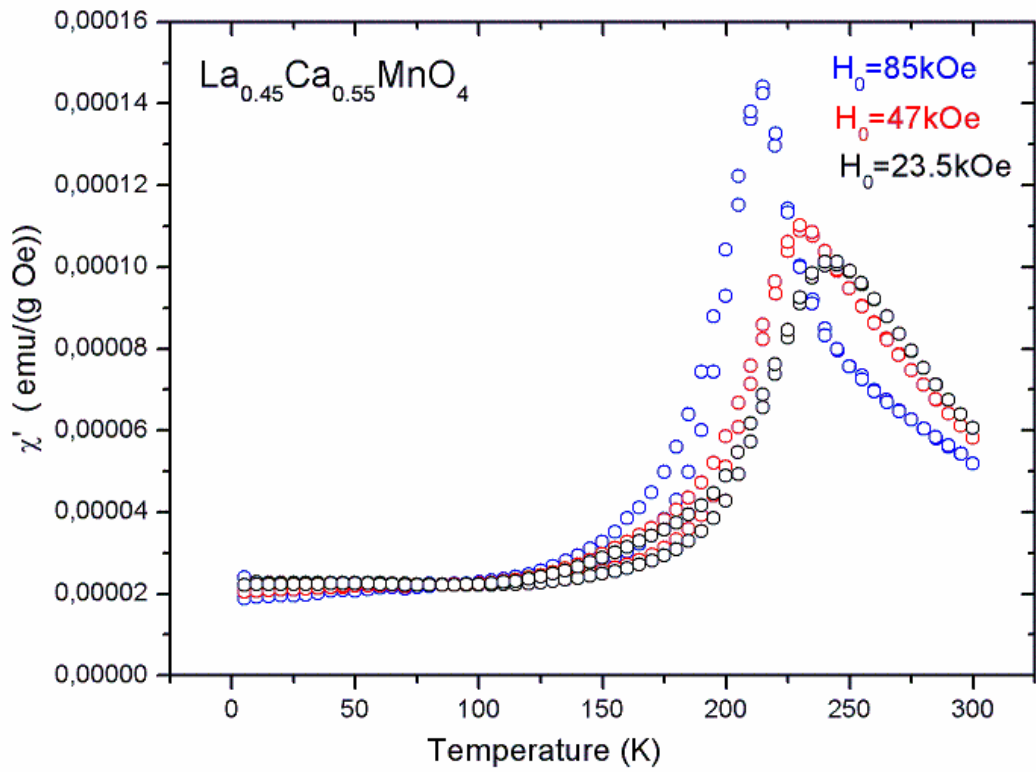
Το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.50$, εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά έναντι των άλλων δειγμάτων.

Παρατηρήθηκε ότι η μαγνητική ροπή του σε υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται αυξανόμενου του μαγνητικού πεδίου με μία αντίστοιχη αύξηση της ροπής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T < 150\text{K}$). Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με την βιβλιογραφία και σχετίζεται με το «λιώσιμο» της τάξης των τροχιακών και του ηλεκτρικού φορτίου (Chen et al., Xiao et al., Kadomtseva et al.). Το δείγμα με $x=0.50$ καταλαμβάνει την σημαντικότερη θέση στο διάγραμμα φάσης του $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ και οι ηλεκτρομαγνητικές του ιδιότητες εύκολα μπορούν να μεταβληθούν λόγω χημικής ανομοιογένειας κατά την παρασκευή του υλικού [167-169].

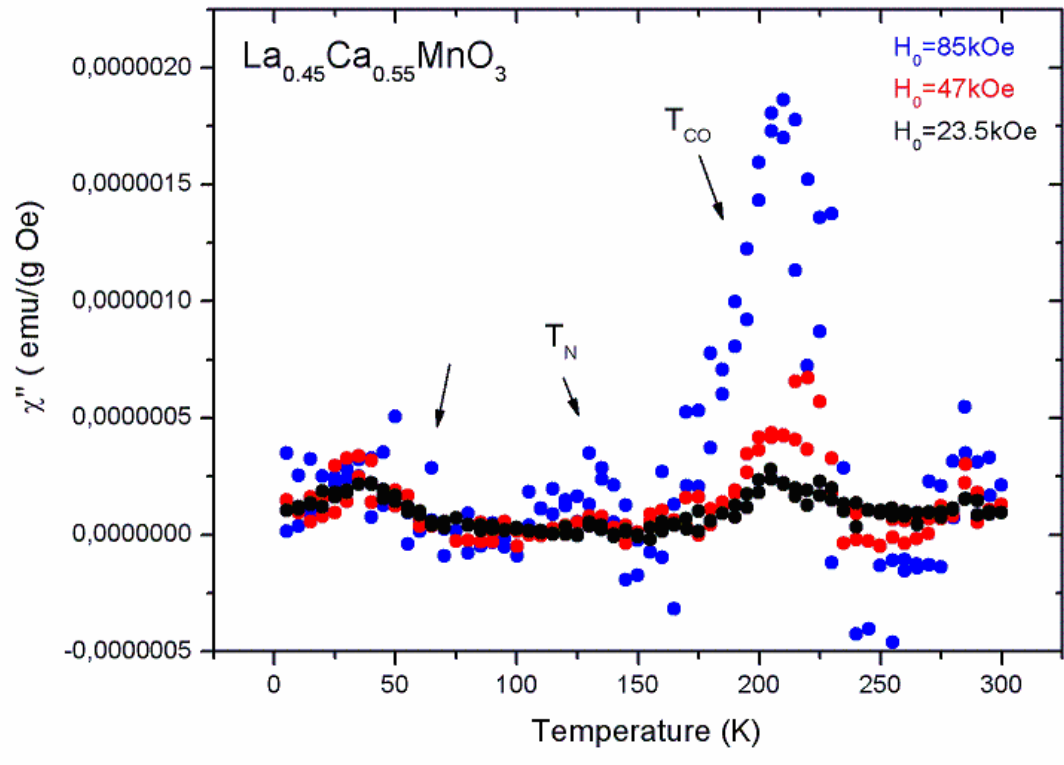
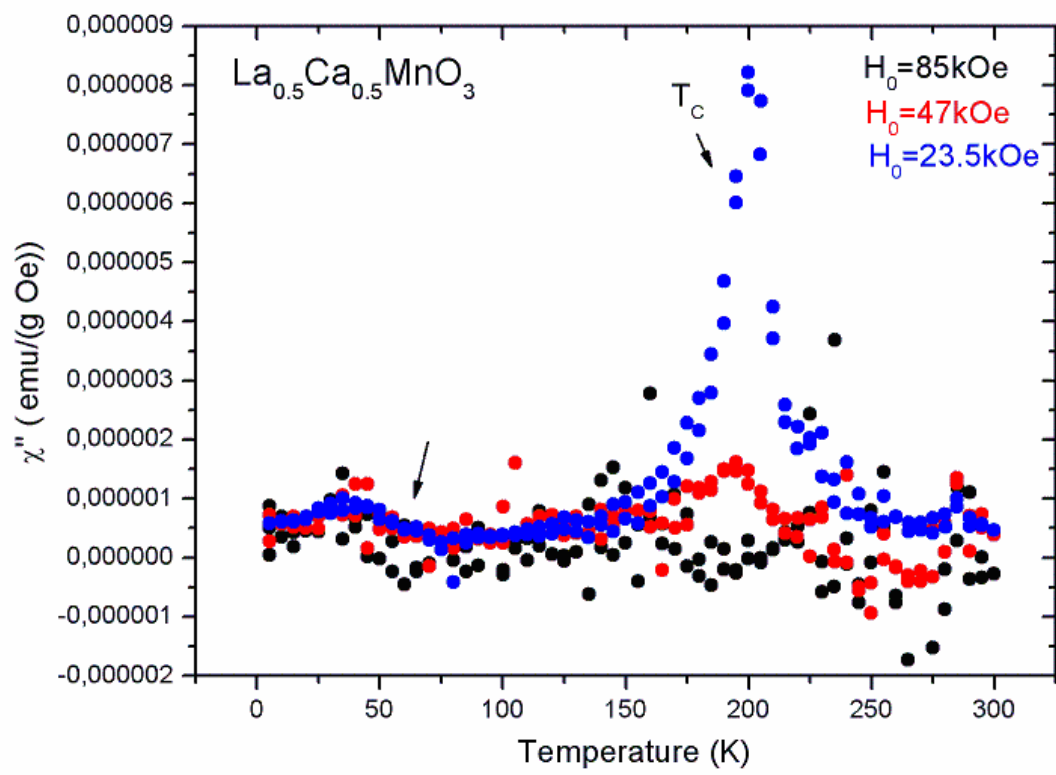
Σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία Curie, η μαγνητική ροπή μειώνεται γεγονός που υποδεικνύει την αντισιδηρομαγνητική φύση των δειγμάτων αλλά δεν μηδενίζεται υποδεικνύοντας ότι κάτω από την θερμοκρασία Curie το σύστημα δεν είναι πλήρως αντισιδηρομαγνητικό. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει την συνύπαρξη τριών μαγνητικών φάσεων (AF-FM-PM) που σταδιακά μεταβάλλονται, με την AF να εννοείται έναντι των άλλων δύο (AF μήτρα με FM ψήγματα). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η παρουσία μαγνητικής υστέρησης σε όλα τα δείγματα, ιδιαίτερα για την περίπτωση του δείγματος με $x=0.69$. Το δείγμα με ποσοστό $x=0.69$ εμφανίζει πολύ χαμηλή μαγνητική ροπή έναντι των άλλων δύο δειγμάτων λόγω της εντονότερης AF φύσης του. Η παρουσία μαγνητικής υστέρησης σχετίζεται με το σενάριο του φασικού διαχωρισμού (PS) και εννοείται αυξανόμενου του μαγνητικού πεδίου. Η μαγνητική υστέρηση αποτελεί χαρακτηριστικό της μετάβασης πρώτης τάξης (θεωρία Landau) και είναι ιδιαίτερα έντονη στην υπονοθευμένη περιοχή όπου η σιδηρομαγνητική κατάσταση πλεονεκτεί.

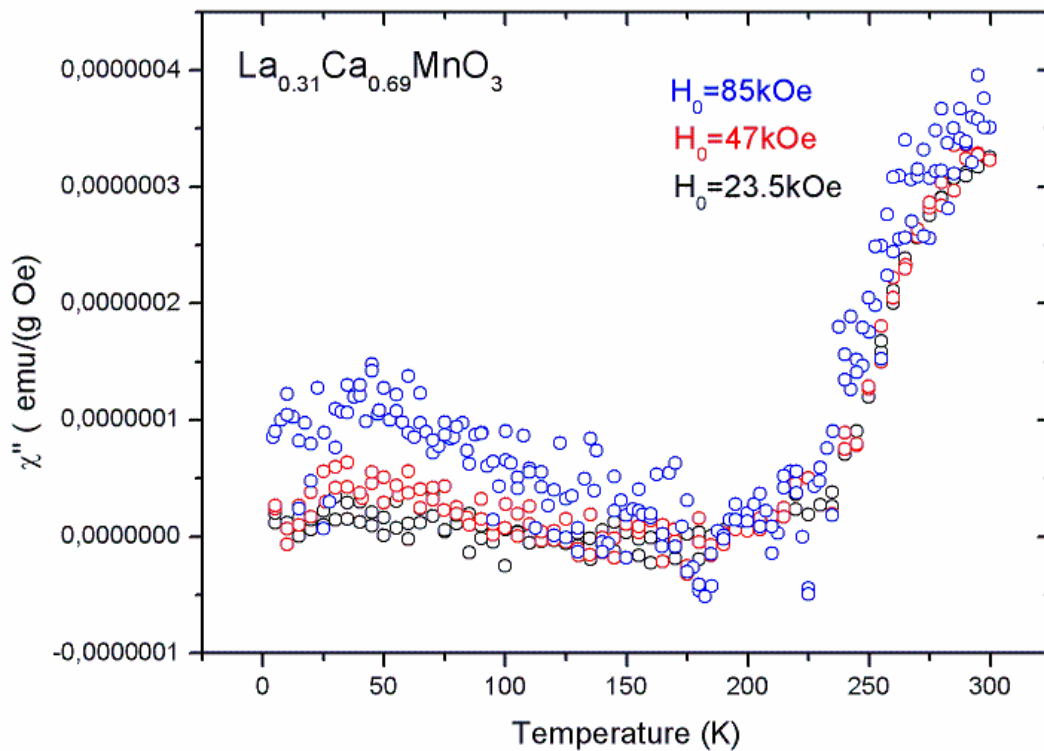
Για την περαιτέρω μελέτη της μαγνήτισης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ac-επιδεκτικότητας ($H_{ac}=5\text{Oe}$, $f=5111\text{Hz}$) για να διερευνηθούν τυχόν δυναμικές μεταβολές και ασθενείς μεταβάσεις στα υλικά. Στα σχήματα 88-89 παρουσιάζονται για όλα τα δείγματα μετρήσεις του πραγματικού και φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και στα τρία υψηλά μαγνητικά πεδία.





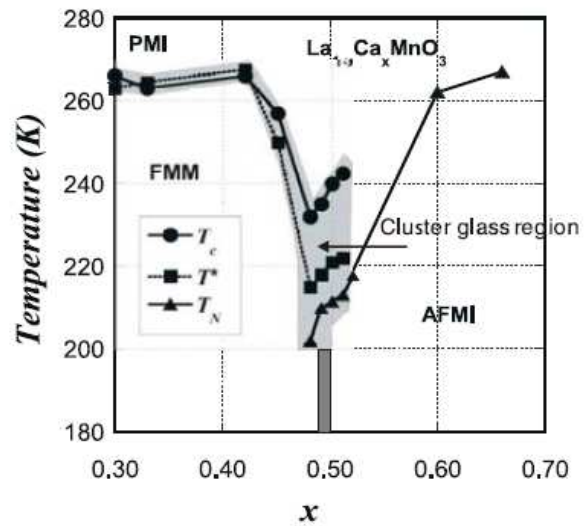
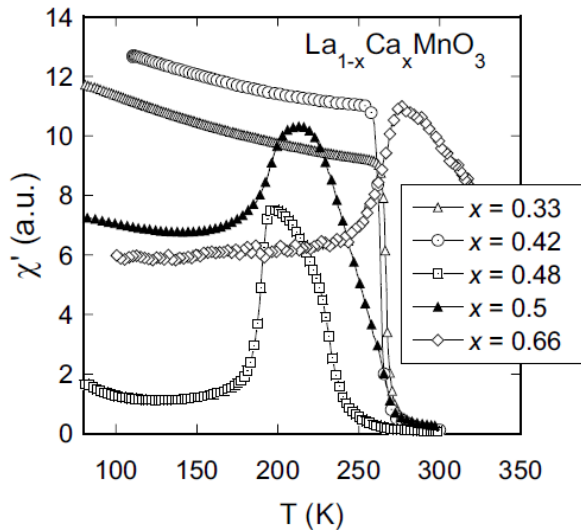
Σχήμα 88. Μετρήσεις μαγνητικής χ' -επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα $x=0.5, 0.55$ και 0.69 παρουσία μαγνητικών πεδίων $H_0=23.5, 47, 85\text{kOe}$.





Σχήμα 89. Μαγνητικές μετρήσεις χ'' -επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για ποσοστά νόθευσης $x=0.5, 0.55$ και 0.69 παρουσία μαγνητικών πεδίων $H_0=23.5, 47$ και 85kOe . Για τους μαγνητικούς κλάδους ZFC-FC.

Τα αποτελέσματα αυτά αποκάλυψαν για πρώτη φορά διεθνώς μέσω μαγνητικών μετρήσεων της χ' και χ'' -επιδεκτικότητας την σταθερότητα των υπερνοθευμένων μαγναντιών έναντι υψηλών μαγνητικών πεδίων. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε απόλυτη συμφωνία με πρόσφατες μετρήσεις των Deac et al. [170], όπως φαίνεται σχήμα 90, όπου έγινε μία αναλυτική μελέτη της ac-επιδεκτικότητας για εύρος νόθευσης $0.30 < x < 0.66$ στις υψηλές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα των Deac et al. υποστηρίζουν την ύπαρξη μίας υαλώδους σπιν κατάστασης (spin glass) που σχετίζεται με την συνύπαρξη διαφορετικών μαγνητικών φάσεων κοντά στη κρίσιμη μετάβαση (T_{CO}/T_C) σε συμφωνία με το σενάριο του φασικού διαχωρισμού.



Σχήμα 90. Το πραγματικό μέρος της ac -επιδεκτικότητας (χ') συναρτήσει της θερμοκρασίας για εύρος νόθευσης $0.3 < x < 0.66$ και το προτεινόμενο διάγραμμα φάσης από τους Deac et al [170].

Η σταθερότητα των υλικών αυτών σχετίζεται άμεσα με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής γεγονός που ευνοεί την ανάπτυξη της τάξης του ηλεκτρικού φορτίου αλλά και της τάξης των ιδιοστροφορμών στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι μετρήσεις της χ'' -επιδεκτικότητας για τα δείγματα με $x=0.50$ και 0.55 αποκαλύπτουν τρεις μεταβάσεις (Σχήμα 89). Η πρώτη μετάβαση σχετίζεται με την T_C ($\sim 240\text{K}$) και για τα δύο δείγματα, η δεύτερη μετάβαση εντοπίζεται κοντά στους 150K και σχετίζεται με την μετάβαση του συστήματος από τη σιδηρομαγνητική (μικτή) στην μακράς εμβέλειας αντισιδηρομαγνητική φάση. Τέλος, παρατηρείται και μία ακόμη κρίσιμη μετάβαση στις χαμηλές θερμοκρασίες κοντά στους 70K , η οποία σχετίζεται με την ανάπτυξη μιας AF με σταθερή τάξη φορτίου και σπιν. Στο δείγμα $x=0.69$, η απότομη πτώση της μαγνητικής ροπής κοντά στους 250K σχετίζεται με την μετάβαση τάξης φορτίου και την είσοδο του συστήματος στην αντισιδηρομαγνητική φάση, ενώ στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ($\sim 70\text{K}$) η μαγνητική ροπή εμφανίζει σταδιακή αύξηση, παρόμοια με τα υπόλοιπα υλικά χαμηλότερης νόθευσης. Στην επόμενη παράγραφο θα αναλύσουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης παρουσία μαγνητικού πεδίου τάξεως 47kOe (4.7 T), το οποίο εμφάνισε όμοια συμπεριφορά με το δείγμα $x=0.69$ και θα τη συγκρίνουμε με τα μέχρι σήμερα πειραματικά αποτελέσματα άλλων ερευνητικών ομάδων.

Η παρατηρηθείσα μετάβαση στις χαμηλότερες θερμοκρασίες έχει μελετηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες ([171-178]) αποδίδοντας της κάθε φορά διαφορετική ερμηνεία. Οι διαφορετικές ερμηνείες που έχουν αποδοθεί για την μετάβαση στους $\sim 70\text{K}$ ταυτίζονται κυρίως σε ένα κοινό χαρακτηριστικό, στο ότι πλησίον της θερμοκρασίας αυτής το σύστημα εμφανίζει υαλώδη συμπεριφορά (spin-glass like behavior). Η υαλώδης συμπεριφορά εμφανίζεται σχεδόν ανεπιφύλακτα από την ισχύ του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Αξιοσημείωτη είναι η ερμηνεία που έχει αποδοθεί στην μετάβαση αυτή, για τυχόν μερική διάλυση της τάξης του ηλεκτρικού φορτίου ή των ιδιοστροφορμών (melting of charge/spin ordering) σε μαγνητικά πεδία πλησίον των 12 Tesla . Η παρουσία της υαλώδους μετάβασης συσχετίζεται με τη συνύπαρξη διαφορετικών μαγνητικών φάσεων, εν προκειμένω με AF/FM, όπου σε χαμηλές θερμοκρασίες ένα ποσοστό των σπιν «παγώνουν» σε τυχαίες διευθύνσεις σχηματίζοντας υαλώδεις περιοχές. Η παρουσία υαλώδους φάσης έχει ανιχνευθεί σε πολλούς μαγγανίτες διαφορετικής

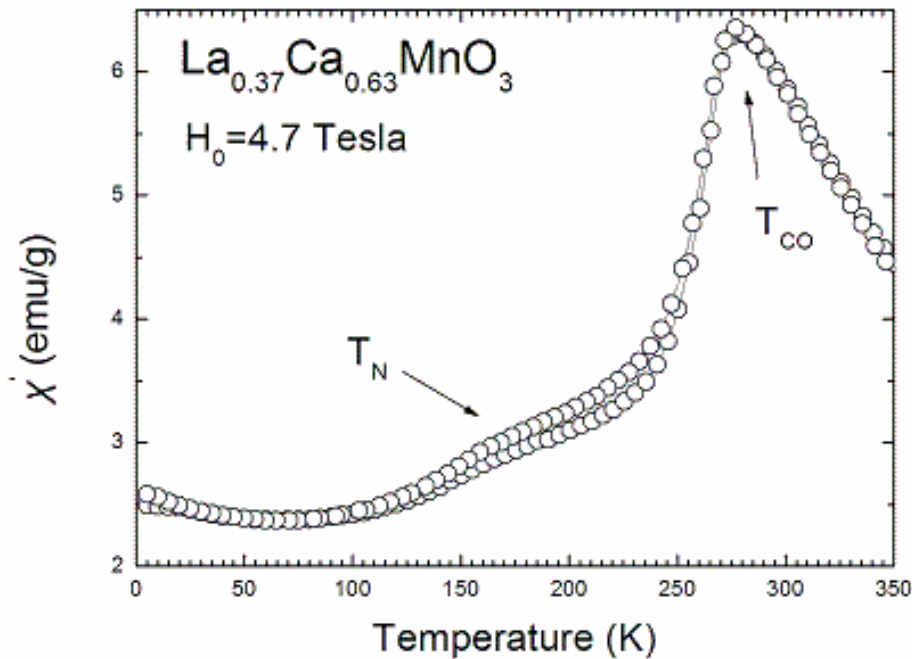
χημικής σύστασης και δομής αλλά και σε υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών, αποδεικνύοντας ότι ο υαλώδης χαρακτήρας είναι γενικό χαρακτηριστικό όλων σχεδόν των συστημάτων ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης. Επιπρόσθετες μετρήσεις NMR που πραγματοποιήσαμε σε χαμηλότερα ποσοστά νόθευσης ($0.23 < x < 0.41$) υπέδειξαν ότι η παρατηρηθείσα υαλώδης κατάσταση είναι ιδιαίτερα ευσταθής τόσο σε υψηλά μαγνητικά πεδία όσο και συναρτήσει του ποσοστού νόθευσης. Ιδιαίτερα για ποσοστά $x=0.23$ και $x=0.41$ όπου έχει προταθεί μικρής εμβέλειας τάξη τροχιακών και σπιν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος [56, 171]. Σε ερευνητικές μελέτες από το 2007 έως σήμερα, ο υαλώδης χαρακτήρας αναθεωρείται κατά τη μελέτη του στους υπονοθευμένους υπεραγωγούς χαλκού αλλά και στους μαγγανίτες διαδοχικών επιπέδων (layered manganites). Πολλοί ερευνητές τον αποδίδουν ως «πρόδρομη» μετασταθή φάση πριν την στατική ανάπτυξη μίας μακράς εμβέλειας AF κατάστασης (π.χ CDW ή/και SDW) [159, 160], ενώ πολλοί άλλοι την αποδίδουν σαν μία σταθερή θερμοδυναμική φάση με μικρής εμβέλειας τάξη [56, 171, 189].

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευθούν μέσω της θεωρίας για τη σταθερότητα των μαγγανιτών έναντι του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Ως γνωστό στην οικογένεια των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ που μελετώνται στη παρούσα διατριβή, την A-θέση την καταλαμβάνει το λανθάνιο (La). Το λανθάνιο έχει ιοντική ακτίνα 1.19 \AA και στην ένωση $\text{La}_{0.34}\text{Ca}_{0.66}\text{MnO}_3$ ο συντελεστής ανοχής (t) ισούται με 0.9421 . Η ανάπτυξη της τάξης φορτίου σχετίζεται άμεσα με το εύρος της ζώνης αγωγιμότητας (bandwidth) όπου καταλαμβάνεται από τα e_g ηλεκτρόνια των Mn^{3+} . Το εύρος όμως της ζώνης επηρεάζεται από το μέγεθος της ιοντικής ακτίνας της A-θέσης και τον παράγοντα ανοχής. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η μείωση της ιοντικής ακτίνας της A-θέσης οδηγεί σε μείωση της γωνίας των δεσμών Mn-O-Mn, το οποίο ακολούθως οδηγεί σε μείωση του εύρους της ζώνης αγωγιμότητας και ακολούθως αύξησης του T_{CO} [65, 139].

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ιόν A-θέσης τόσο περισσότερο συμπιέζεται το σύστημα οπότε η γωνία Mn-O-Mn από ιδανική 180° θα μειωθεί με επακόλουθο την ανάπτυξη παραμορφωμένων οκταέδρων MnO_6 . Η παραμόρφωση των οκταέδρων αυξάνει την απόσταση μεταξύ των Mn-O και το ολοκλήρωμα μεταπήδησης των e_g ηλεκτρονίων θα περιοριστεί. Το γεγονός αυτό παρεμποδίζει τον σιδηρομαγνητικό-μεταλλικό χαρακτήρα του υλικού και ευνοεί την εμφάνιση μικρής εμβέλειας αντισιδηρομαγνητικού-μονωτικού χαρακτήρα στο σύστημα (short range AF ordering).

5.3.5 Μελέτη της μαγνήτισης του δείγματος $x=0.63$ σε θερμοκρασιακό εύρος 120-300K

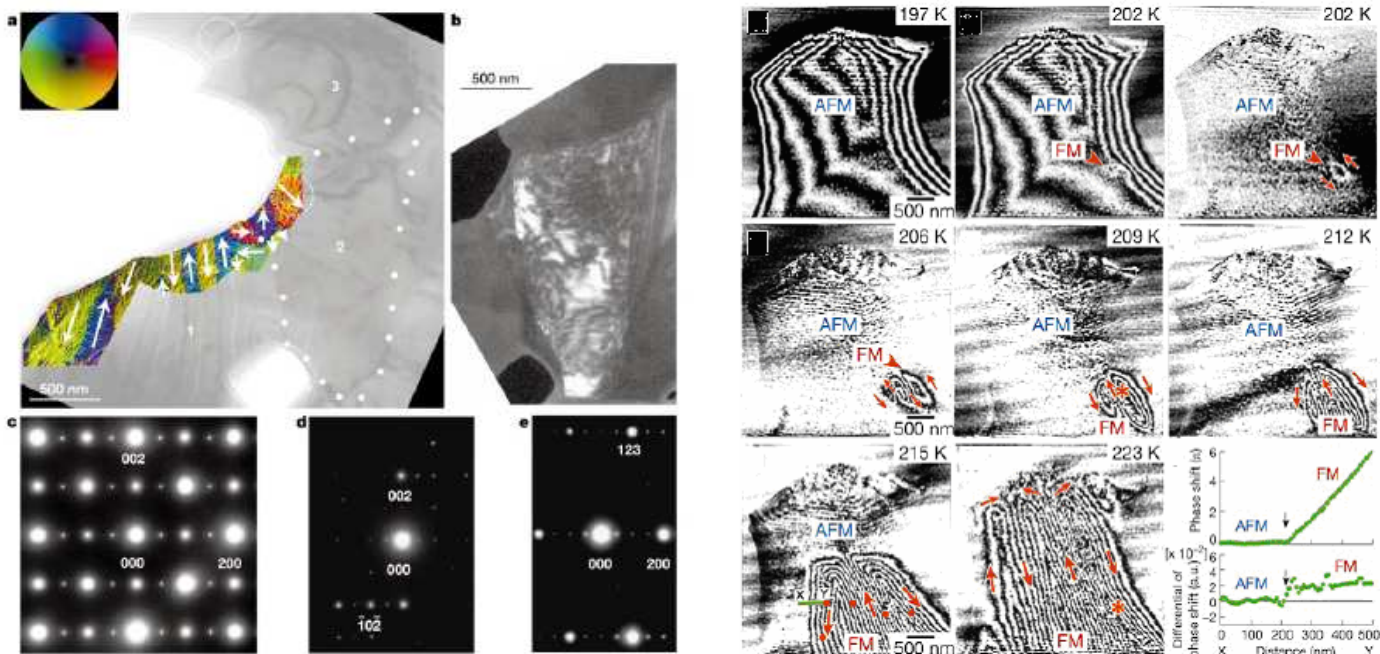
Το δείγμα $x=0.63$ αποτελεί τυπικό παράδειγμα αντισιδηρομαγνήτη για όλο το εύρος $0.60 < x < 0.69$, με ευδιάκριτη μετάβαση στην τάξη φορτίου (CO) στην θερμοκρασία 260K. Μαγνητικές μετρήσεις παρουσία και απουσία μαγνητικού πεδίου έχουν αποδείξει αμελητέα μεταβολή στην θερμοκρασία μετάβασης T_{CO} , αποδεικνύοντας ότι η κατάσταση αυτή είναι ιδιαίτερος σταθερή ακόμη και στα 12 Tesla [168].



Σχήμα 91. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας για το δείγμα με ποσοστό $x=0.63$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7 Tesla.

Στο σχήμα 91, παρουσιάζονται οι μαγνητικές μετρήσεις και για τις δύο μαγνητικές διεργασίες ZFC-FC στο δείγμα $x=0.63$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7 Tesla. Η μαγνητική μέτρηση δεν εμφανίζει καμία μεταβολή σε μακροσκοπικό τουλάχιστον επίπεδο σε σχέση με την ίδια σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ύπαρξη βρόχου υστέρησης στην περιοχή 120K-250K, αν και το υλικό αυτό απέχει σημαντικά από το υλικό με $x=0.50$ όπου εμφανίζεται μικτή μαγνητική κατάσταση (FM/AF). Η περιοχή αυτή έχει ερμηνευτεί θεωρητικά όσο και πειραματικά μέσω του φασικού διαχωρισμού (Phase separation, PS). Στην θερμοκρασιακή αυτή περιοχή λαμβάνει χώρα μία ψευδο-πρώτης τάξεως μετάβαση από μία αδιάτακτη κατανομή των φορτίων (charge disordered state, CDO) σε μία ολοκληρωμένη φορτιακή τάξη (CO) εντός της οποίας παραμένουν συσσωματώματα σιδηρομαγνητικής τάξης. Πειράματα σκέδασης νετρονίων αλλά και μαγνητικής επιδεκτικότητας εμφανίζουν τον αριθμό των σιδηρομαγνητικών συσσωματωμάτων να αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία και να ενώνονται μεταξύ τους μέσω της επίδρασης υψηλών μαγνητικών πεδίων [167, 172, 179, 180]

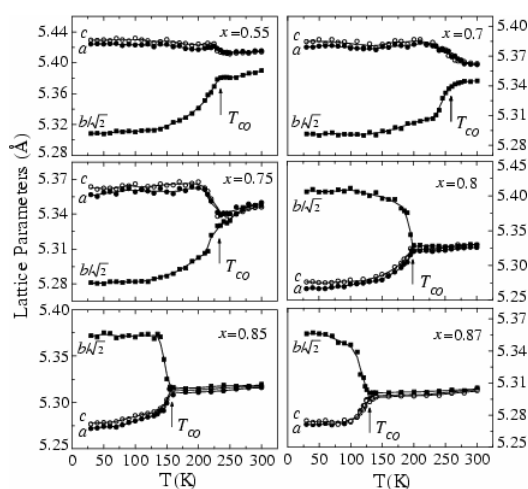
Όπως παρατηρείται στο σχήμα 92, μετρήσεις της μαγνητικής μικροδομής του υλικού $\text{La}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$ μέσω ακτίνων-X και TEM, εμφανίζουν συνύπαρξη φάσεων (FM/AF) και σταδιακή αντικατάσταση της AF από την FM καθώς το υλικό μεταβαίνει πλησίον του T_{CO} [182].



Σχήμα 92. Συνόληξη σιδηρομαγνητικών (FM) συσσωματωμάτων τυχαίου προσανατολισμού εντός μίας σταδιακά σταθεροποιούμενης αντισιδηρομαγνητικής φάσης (AF) στο υλικό $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ και στο $La_{0.44}Sr_{0.56}MnO_3$, σύμφωνα με το σενάριο του φασικού διαχωρισμού [181, 182].

Αντίστοιχα, για το υλικό $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ μετρήσεις ηλεκτρονικής ολογραφίας (electron holography) από τους Loudon et al., υπέδειξαν την ύπαρξη μίας νέας «φάσης» καλούμενη ως σιδηρομαγνητική/φορτιακής τάξης κατάσταση (FM/CO state), θερμοδυναμικά σταθερής ακόμη και στις χαμηλές θερμοκρασίες (<100K) [181].

Η μαγνητική μετάβαση που παρατηρείται σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος (100K-250K) συσχετίζεται και με τη δομική μεταβολή στην οποία υπόκεινται όλα τα δείγματα στο εύρος νόθευσης $x=0.5-0.7$. Στο σχήμα 93 παρουσιάζονται οι δομικές μεταβολές για τα δείγματα $x=0.5 - 0.87$.



Σχήμα 93. Θερμοκρασιακή μεταβολή των πλεγματικών σταθερών και του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας για τα υλικά LCMO με $x=0.5-0.87$ [183].

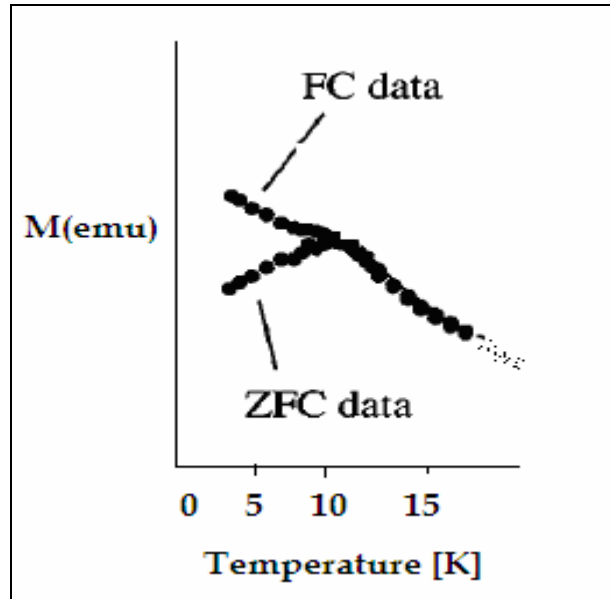
Η δομική μεταβολή που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 220K και 250 K αφορά τη μετάβαση σε τάξη του ηλεκτρικού φορτίου. Το αποτέλεσμα είναι να αναπτύσσεται μία κρυσταλλική υπερδομή όπως αρχικά προτάθηκε από τον Goodenough εισάγοντας τον όρο CE δομή, όπου η δομική μεταβολή ενισχύει την φορτιακή και τροχιακή διευθέτηση. Πειράματα σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X, υπέδειξαν ότι η FM μετάβαση στη θερμοκρασία 220K ($x=0.50$) προηγείται μίας πρώτης τάξεως μετάβασης στους 135K οδηγώντας το σύστημα σε μία AFM (CE) δομή. Η τελευταία μετάβαση στερείται δομικής μεταβολής στις πλεγματικές σταθερές αλλά εμφανίζει μία αλλαγή από συμμετρική (commensurate) σε ασύμμετρη (incommensurate) μαγνητική κατάσταση. Το γεγονός αυτό ενισχύεται και από πρόσφατες μετρήσεις ταχύτητας του ήχου (sound velocity) εντός του υλικού αλλά και μετρήσεων ειδικής θερμότητας [184].

Μετρήσεις σκέδασης νετρονίων στο ίδιο υλικό υπέδειξαν ότι κάτω από τη θερμοκρασία $T_N=160K$ εμφανίζονται αντισηδηρομαγνητικές κορυφές που ερμηνεύονται μέσω της CE-δομής. Ενώ κοντά στη θερμοκρασία μετάβασης ανάπτυξης τάξης φορτίου, ορισμένες κορυφές Bragg διαχωρίζονται υποδεικνύοντας τον διαχωρισμό των φορτίων του μαγγανίου σε διακριτές θέσεις στο πλέγμα.

Η ανάλυση των φασμάτων και οι πλεγματικές σταθερές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων υπέδειξαν ότι στην θερμοκρασία T_{CO} λαμβάνουν χώρα παραμορφώσεις στη συνολική δομή. Συγκεκριμένα μεταβάλλονται έντονα οι αποστάσεις των δεσμών Mn-O1 και Mn-O2, με τα O1 και O2 να περιγράφουν τις ατομικές θέσεις του οξυγόνου στο κάθετο και παράλληλο επίπεδο στο οκτάεδρο των οξυγόνων, γεγονός που ερμηνεύεται από την ύπαρξη Jahn - Teller συνεργητικής δράσης (cooperative J-T effect) σύμφωνα με τις μετρήσεις του Radaelli [139, 169].

5.3.6 Μελέτη της μαγνήτισης σε θερμοκρασιακό εύρος 2K-100K

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μετρήσεις στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όπως προαναφέρθηκε εισαγωγικά, οι μετρήσεις μαγνήτισης με την τεχνική SQUID και PPMS συναρτήσει της θερμοκρασίας παρέχουν την δυνατότητα μίας πρώτης αξιολόγησης των μαγνητικών μεταβάσεων. Η μελέτη αυτή θα δώσει πληροφορίες για τις θερμοκρασίες T_C , T_{CO} , T_N που είναι χαρακτηριστικές για το υλικό. Αδυνατεί όμως να δώσει πληροφορίες για μαγνητικές μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα σε μικροσκοπικό επίπεδο και με περιορισμένη αλλαγή στην εντροπία του συστήματος. Η τεχνική του SQUID πληροφορεί για έντονες μακροσκοπικές μεταβολές του υλικού και δεν παρέχει τη δυνατότητα διαχωρισμού της φύσης των μαγνητικών ροπών που μετρά. Ωστόσο, κάποιες συγκεκριμένου είδους συμπεριφορές της μαγνήτισης με την θερμοκρασία έχουν αποδοθεί σε συγκεκριμένες μαγνητικές μεταβάσεις. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της ταυτοποίησης για την ανάπτυξη υαλώδους κατάστασης. Οι περισσότεροι ερευνητές βασίζονται στο χαρακτηριστικό διαχωρισμό των δύο κλάδων μαγνήτισης ZFC-FC (σχήμα 94), γεγονός που ορισμένες φορές έχει αποδειχθεί βιαστικό και λανθασμένο συμπέρασμα.



Σχήμα 94. Η διαφορά ανάμεσα της κλάδους μαγνήτισης ZFC-FC υποδηλώνει την ύπαρξη υαλώδους φάσης της χαμηλές θερμοκρασίες.

Το χαρακτηριστικό αυτό εμφανίστηκε και στα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με ποσοστό $x=0.50-0.70$. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασίες κάτω από 70K η μαγνήτιση εμφάνισε στο κλάδο ZFC χαρακτηριστική πτώση, όπως φαίνεται στο σχήμα 95, που αφορά το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.50$ σε χαμηλό μαγνητικό πεδίο αλλά και στο υλικό $x=0.55$ παρουσία ισχυρών μαγνητικών πεδίων.

Η προέλευση της υαλώδους συμπεριφοράς (στατικά και δυναμικά) δεν θα πρέπει να αποδίδεται στην συνύπαρξη των CO και FM ή AF φάσεων, διότι κάθε φάση έχει κατά κάποιο τρόπο διακριτές διαστάσεις (length scale) της τάξεως των νανομέτρων, κατά συνέπεια η υαλώδης φάση ίσως να οφείλεται στις ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις (μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, κουλομβικές, και ελαστικές αλληλεπιδράσεις) διαφορετικής ισχύος (strength scale). Αξιοσημείωτο είναι ότι από θερμοδυναμικής απόψεως, η σταθερότητα του υπερνοθευμένου μαγνανίτη εξαρτάται και από την ισχύ των σιδηρομαγνητικών συζεύξεων που εμπεριέχει. Η μικτή φύση (AF/FM) με τις αντίστοιχες ανταγωνιστικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα, οδηγούν στην ανάπτυξη περιοχών που χαρακτηρίζονται από έντονη αταξία στην τάξη του ηλεκτρικού φορτίου (Charge Disordered regions, CD). Οι CD και οι CO περιοχές βρίσκονται ενεργειακά σε ισοδύναμες θέσεις στη θερμοκρασία T_N . Η επιβολή όμως του μαγνητικού πεδίου θα πρέπει να οδηγήσει στη περαιτέρω μείωση της ελεύθερης ενέργειας των CD περιοχών έναντι των CO περιοχών (κυρίως λόγω του όρου Zeeman), γεγονός που δεν παρατηρήθηκε κατά τη μελέτη των δειγμάτων.

Πρόσφατες πειραματικές έρευνες συνδέουν την ύπαρξη υαλώδους φάσης με την ανάπτυξη διάταξης λωρίδων τόσο του ηλεκτρικού φορτίου όσο και των ιδιοστροφορμών. Κοινό γνώρισμα αποτελεί η ύπαρξη ασύμμετρης κατανομής των ιδιοστροφορμών (spin incommensurability) τόσο στους μαγνανίτες όσο και σε υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών με βάση το χαλκό (cuprates) [85].

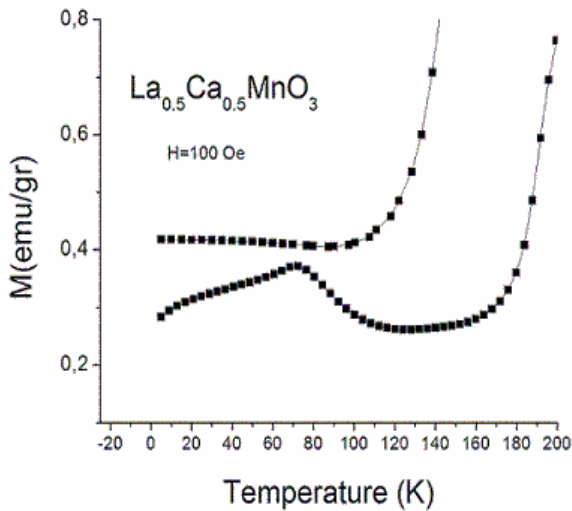
Το κύριο πειραματικό γνώρισμα ανάπτυξη τάξεως λωρίδων φορτίου εμφανίζεται στα cuprates όπου για το μητρικό υλικό La_2CuO_4 οι κορυφές της σκέδασης νετρονίων εμφανίζονται στο (π, π) , υποδηλώνοντας αντισιδηρομαγνητική κατάσταση των σπιν. Καθώς το υλικό αυτό νοθεύεται με Sr ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) η θέση των κορυφών αποκλίνει

από τη θέση π κατά δ , το οποίο εμφανίζει γραμμική σχέση με το ποσοστό νόθευσης x . Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει το YBCO, με κοινό γνώρισμα την ύπαρξη ασύμμετρης κατανομής των σπιν στο (π, π) .

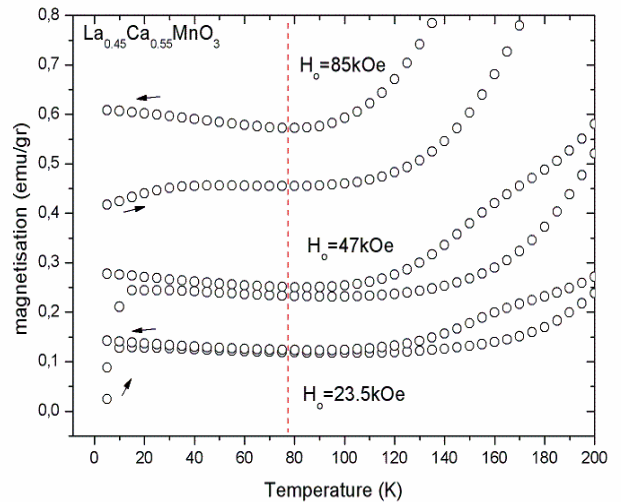
Η ύπαρξη υαλώδους συμπεριφοράς πιστοποιείται πέραν των μετρήσεων σκέδασης (ελαστικής, ανελαστικής) νετρονίων και από μηχανισμούς αποδιέγερσης πλησίον της θερμοκρασίας «παγώματος» των ιδιοστροφορμών (T_{freezing}). Συγκεκριμένα, καθώς το σύστημα μεταβαίνει στην θερμοκρασία T_f ο αριθμός των άτακτων σπιν θα πρέπει να ενισχύεται σχηματίζοντας ομάδες συγκεκριμένου μήκους συσχέτισης που θα αποδιεγείρονται σε διαφορετικό χρόνο λόγω του διαφορετικού τους περιβάλλοντος. Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχει ένα μεγάλο εύρος κατανομής των χρόνων αποδιέγερσης το οποίο ανάλογα με την κλίμακα χρόνου της κάθε πειραματικής τεχνικής θα ανιχνεύεται σε διαφορετικές θέσεις. Για τους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών, η ύπαρξη ευρείας κατανομής χρόνων αποδιέγερσης είναι σύνηθες, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες μεταξύ 40K-150K όπου και πιστοποιείται η εκκίνηση ανάπτυξης λωρίδων φορτίου ($T_{\text{Charge}} \sim 100\text{K}$) και σπιν ($T_{\text{spin}} \sim 60\text{K}$). Αντίστοιχα, ο Lopez et al. δημοσίευσε τη παρουσία μεγάλου εύρους κατανομής αποδιέγερσης για το σύστημα $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ μέσω μαγνητικών μετρήσεων (dc, ac-επιδεκτικότητα) αποδίδοντας την εμφάνιση της στον ανταγωνισμό των FM και AF φάσεων [185]. Παραπλήσια αποτελέσματα αναφέρονται και στο $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Freitas et al. [186]) ($\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}$) $_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Voloshin et al. [187]) και στο $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ (Heffner et al. μέσω της τεχνικής μSR) [171].

Θεωρητικές μελέτες έχουν πιστοποιήσει την ύπαρξη υαλώδους κατανομής και την ανάπτυξη λωρίδων στη βασική κατάσταση τέτοιων συστημάτων (υπεραγωγοί: Tranquada, Eremin, μαγγανίτες: Dagotto, Littlewood, Hotta) χωρίς όμως να αποκλείουν την πιθανότητα να σχετίζονται με την εκκίνηση μίας μακράς εμβέλειας περιοδικής διευθέτησης των σπιν και των φορτίων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η παραπάνω θεωρητική πρόβλεψη παρατηρήθηκε από μετρήσεις ειδικής αντίστασης αλλά και από μετρήσεις ειδικής θερμότητας. Πιο συγκεκριμένα, μετρήσεις ειδικής αντίστασης απέδωσαν την υαλώδη συμπεριφορά στην «υψηλής θερμοκρασίας» σιδηρομαγνητική φάση η οποία διατηρείται μερικώς στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά σε άτακτη και άμορφη δομή. Αντίθετα με παλαιότερες μαγνητικές μετρήσεις που την απέδιδαν στην ύπαρξη κεκλιμένης αντισιδηρομαγνητικής κατάστασης (canted AF). Πρόσφατες πειραματικές μελέτες ανατρέπουν τις παραπάνω θεωρήσεις και συγκλίνουν περισσότερο στην ύπαρξη μίας υπερδομής όπου η φορτιακή και η τροχιακή τάξη σταθεροποιείται της χαμηλές θερμοκρασίες [188].



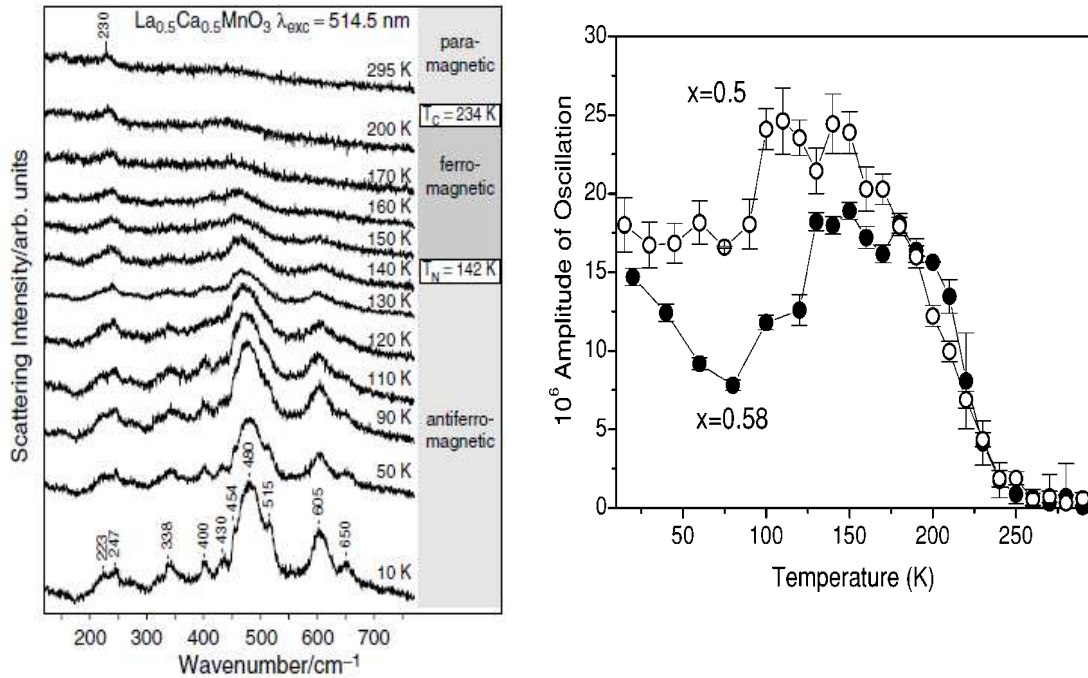
(α)



(β)

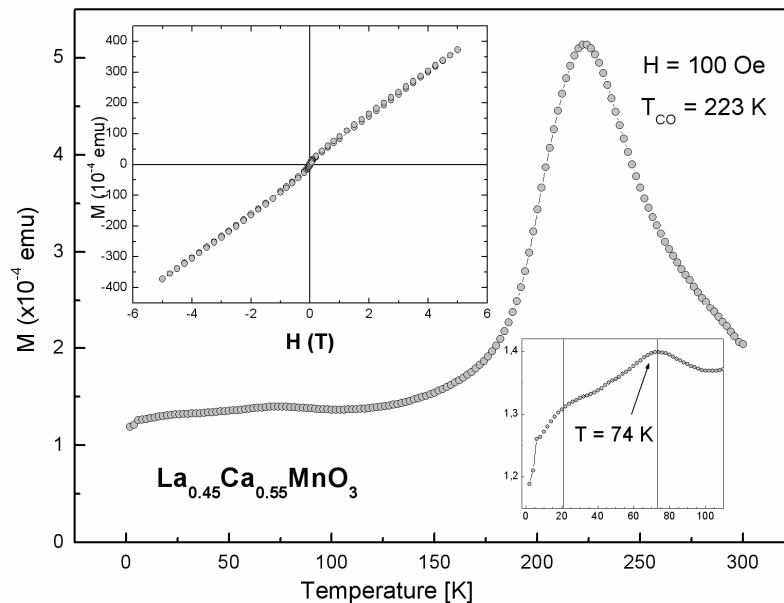
Σχήμα 95. Μαγνητικές μετρήσεις για τις μαγνητικές διεργασίες ZFC-FC στο δείγμα με ποσοστό (α) $x=0.5$ και (β) $x=0.55$ σε θερμοκρασιακό εύρος 2K-200K, παρουσία ασθενών και ισχυρών μαγνητικών πεδίων (0.1- 85kOe).

Πιο συγκεκριμένα μετρήσεις μέσω της τεχνικής Raman για το δείγμα LCMO $x=0.50$ (Σχήμα 96), πιστοποιούν την ανάπτυξη μιας ασύμμετρης αντισιδηρομαγνητικής (incommensurate-AF) δομής που σχετίζεται με την ύπαρξη φορτιακής/τροχιακής τάξης, απορρίπτοντας την παρουσία υαλώδους φάσης [189]. Αντίστοιχα, μετρήσεις οπτικής φασματοσκοπίας της τάξεως των femtosecond αποκάλυψαν ότι σε ποσοστό $x=0.50$ και πιο έντονα για $x=0.58$, πλησίον της θερμοκρασίας 70K εμφανίζεται ελάχιστο των οπτικών και ακουστικών διακυμάνσεων, αποδίδοντας την ύπαρξη του ελάχιστου στην σταδιακή μετατροπή της δυναμικής τάξης των ηλεκτρικών φορτίων σε μία σταθερή στατική και μάλιστα μακράς εμβέλειας τάξη του φορτίου και της ιδιοστροφορμής [175] (σχήμα 96).



Σχήμα 96. Το φάσμα Raman για το υλικό LCMO $x=0.5$ και η ένταση των φωνονικών διακυμάνσεων για $x=0.5$ και 0.58 συναρτήσει της θερμοκρασίας [189, 175].

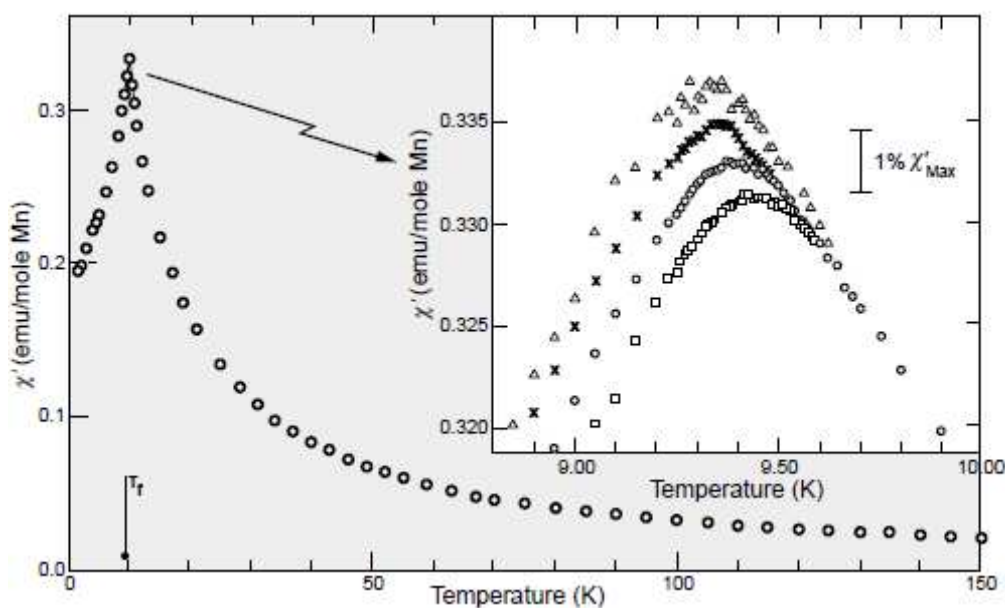
Η ύπαρξη μαγνητικής μετάβασης στις χαμηλές θερμοκρασίες (74K) παρουσιάζεται και στο υλικό LCMO $x=0.57$ (σχήμα 97). Ενώ στο ένθετο του ίδιου σχήματος (πάνω αριστερά) εμφανίζεται η μαγνήτιση του υλικού συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου, αποδεικνύοντας ότι η αντισηδηρομαγνητική φάση υπερτερεί οποιασδήποτε άλλης φάσης στις χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και ότι διατηρείται σταθερή ακόμη και σε υψηλά μαγνητικά πεδία.



Σχήμα 97. Ο κλάδος μαγνήτισης ZFC του δείγματος με ποσοστό νόθευσης $x=0.55$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 100 Oe. Στο πάνω ένθετο εμφανίζεται ο βρόχος υστέρησης του υλικού σε θερμοκρασία 4.2 K ενώ στο κάτω ένθετο διάγραμμα εμφανίζεται ο κλάδος μαγνήτισης στο θερμοκρασιακό εύρος 2K-110K όπου παρατηρείται μείωση της μαγνήτισης μετά τους ~74K.

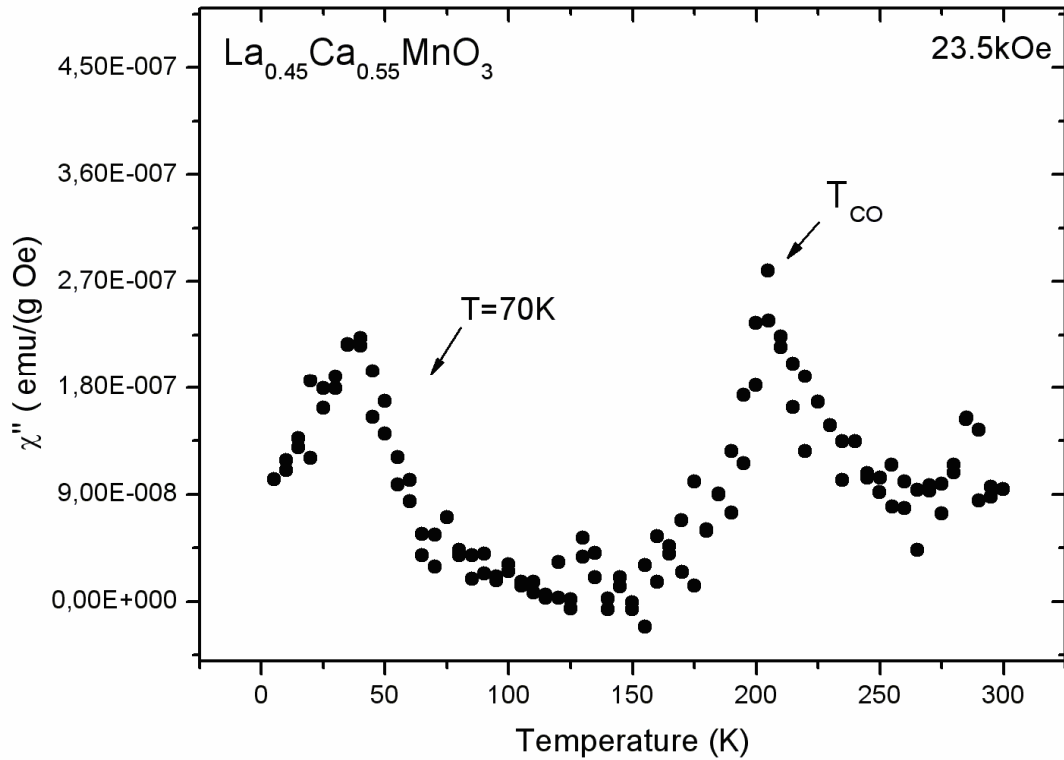
Για να διερευνηθεί η ασθενής μετάβαση που παρατηρείται κοντά στα 70K, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ac- επιδεκτικότητας. Όπως έχει προαναφερθεί, οι μετρήσεις ac-επιδεκτικότητας είναι κατάλληλες για τον εντοπισμό ακόμη και πολύ ασθενών μεταβάσεων λόγω των δυναμικών πληροφοριών που παρέχουν.

Οι μετρήσεις της ac-επιδεκτικότητας μπορούν να δώσουν πληροφορίες για την ύπαρξη υαλώδους φάσης (spin-glass state) σε αντίθεση με τις μετρήσεις ειδικής θερμότητας οι οποίες δεν μπορούν να την εντοπίσουν. Η υαλώδης κατάσταση εντοπίζεται κάτω από μία θερμοκρασία παγώματος (freezing temperature, T_f) μέσω της εμφάνισης μίας οξείας μετάβασης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μετάβαση τύπου spin glass για το κράμα $Cu_{1-x}Mn_x$ (Σχήμα 98) [190].



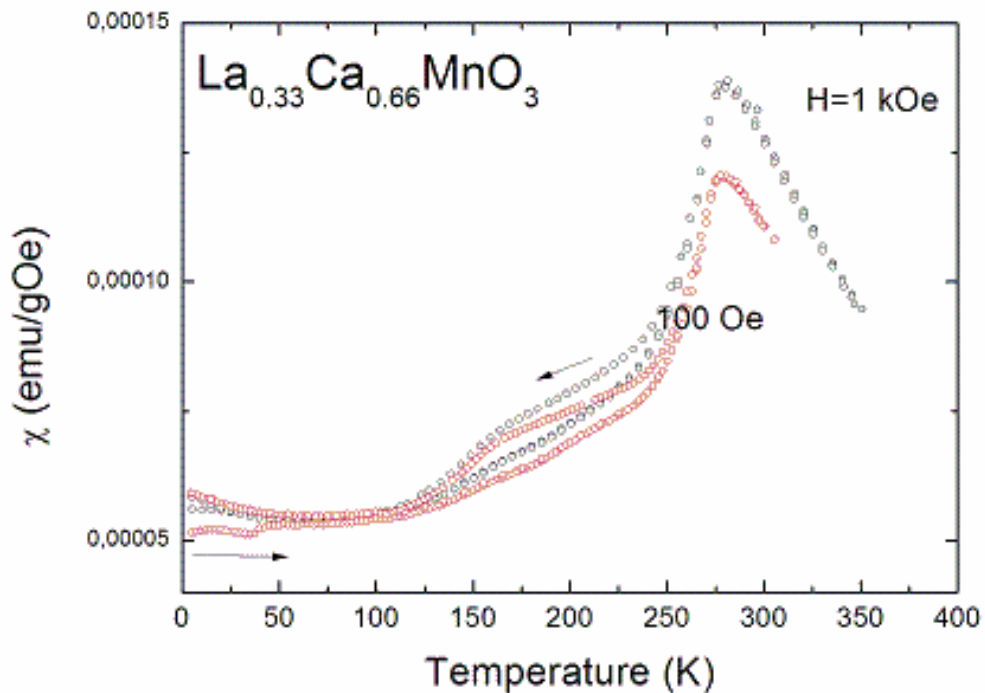
Σχήμα 98. Μετρήσεις ac-επιδεκτικότητας για το κράμα $Cu_{1-x}Mn_x$ (1 at% Mn) όπου εμφανίζεται η οξεία μετάβαση τύπου spin-glass. Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται η εξάρτηση από την συχνότητα μεταξύ των τιμών 2.6 Hz- 1.33 kHz [190].

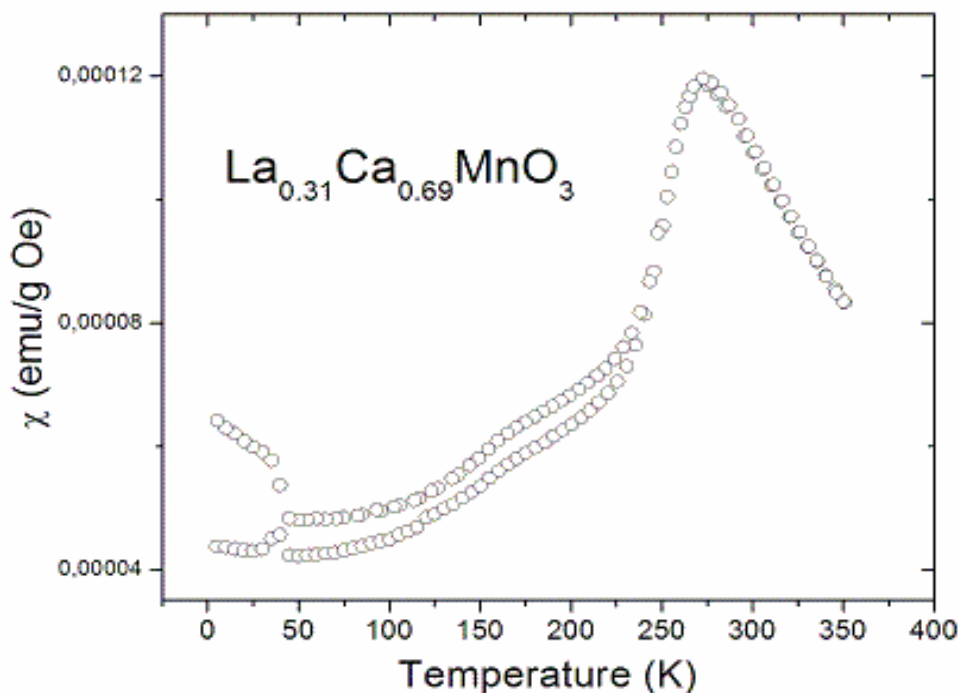
Στα δείγματα που μελετήθηκαν, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το δείγμα 0.55, όπου στις χαμηλές θερμοκρασίες διακρίνεται τοπικό μέγιστο στη μαγνήτιση (Σχήμα 99). Το χαρακτηριστικό αυτό παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα του εύρους νόθευσης 0.50-0.63, ενώ για ποσοστό 0.69 απουσίαζε πλήρως. Αυτό το γεγονός συνδέεται με την σταδιακή μετάβαση της ασύμμετρης κατανομής των φορτίων και σπιν προς μία συμμετρική κατανομή αυξανόμενου του ποσοστού νόθευσης πάνω από το 0.66.



Σχήμα 99. Μετρήσεις ac-επιδεκτικότητας για το υλικό LCMO $x=0.55$. Διακρίνεται ο βρόχος υστέρησης (110K-220K), η T_{CO} (230K) και η μετάβαση πλησίον των 70K.

Στο σχήμα 100 παρουσιάζεται μια τοπική μέτρηση dc-επιδεκτικότητας για τα δείγματα $x=0.66$ και $x=0.69$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 10 και 100 Oe, με έμφαση στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου εμφανίζεται το άνοιγμα των δύο μαγνητικών βρόχων.





Σχήμα 100. Μετρήσεις dc-επιδεκτικότητας για τα δείγματα LCMO $x=0.66$ και 0.69 . Στις χαμηλές θερμοκρασίες διακρίνεται ο διαχωρισμός των κλάδων ZFC-FC.

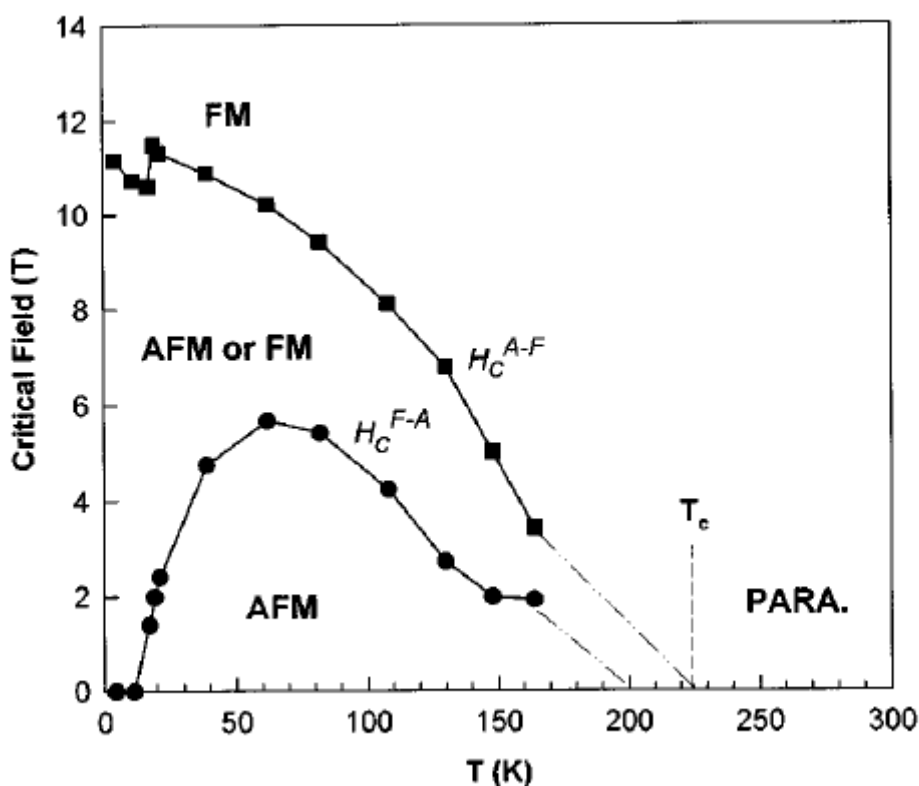
Μία πρόσφατη μελέτη από τους Χiao et al. στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ υπέδειξε την συνύπαρξη διαφορετικών μαγνητικών φάσεων με βάση το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Ειδικότερα, στη μελέτη αυτή παρατηρήθηκε για πρώτη φορά «λιώσιμο» της τροχιακής και φορτιακής τάξης σε μαγνητικό πεδίο 12T όπου το υλικό από AF/μονωτής μετατράπηκε σε FM/μεταλλικό.

Σε χαμηλά μαγνητικά πεδία ($<6\text{T}$) και σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<150\text{K}$) υπερισχύει η AF κατάσταση ενώ σε μαγνητικά πεδία πάνω από τα 6T το υλικό μεταβαίνει σε μικτή μαγνητική κατάσταση λόγω μερικής αναστροφής των σπιν αλλά και μερικής διάλυσης της φορτιακής και τροχιακής διεύθετησής τους. Πρόσφατες μελέτες υποστηρίζουν ότι αυξανόμενου του ποσοστού νόθευσης ($x>0.50$), τα 8T είναι ικανά να αποσταθεροποιήσουν τη τάξη φορτίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (10K) [162, 168]. Κάτω από τους 150K (T_N) η FM/μεταλλική κατάσταση είναι ασταθέστερη του AF και η συνοδεία πλεγματικών διαφοροποιήσεων οδηγεί σε μία ευρείας κατανομής μαγνητική μετάβαση. Η διαπλατυσμένη μαγνητική μετάβαση στις χαμηλές θερμοκρασίες ($\sim 70\text{K}$) είναι σχεδόν αδύνατον να παρατηρηθεί μέσω άλλων τεχνικών (π.χ μετρήσεις ειδικής θερμότητας) λόγω της μικρής μεταβολής της εντροπίας (Σχήμα 101).

Οι μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των καμπύλων H^{A-F} και H^{F-A} σχετίζονται με της δευτέρας τάξης μεταβάσεις που παρατηρούνται τόσο από της μαγνητικές μετρήσεις όσο και από μετρήσεις ειδικής θερμότητας (λόγω της ισχυρής εντροπικής μεταβολής).

Οι μαγνητικές μετρήσεις του δείγματος $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ συμφωνούν με τα αποτελέσματα του Χiao et al., ειδικότερα το τμήμα της μαγνητικής μέτρησης όπου ο

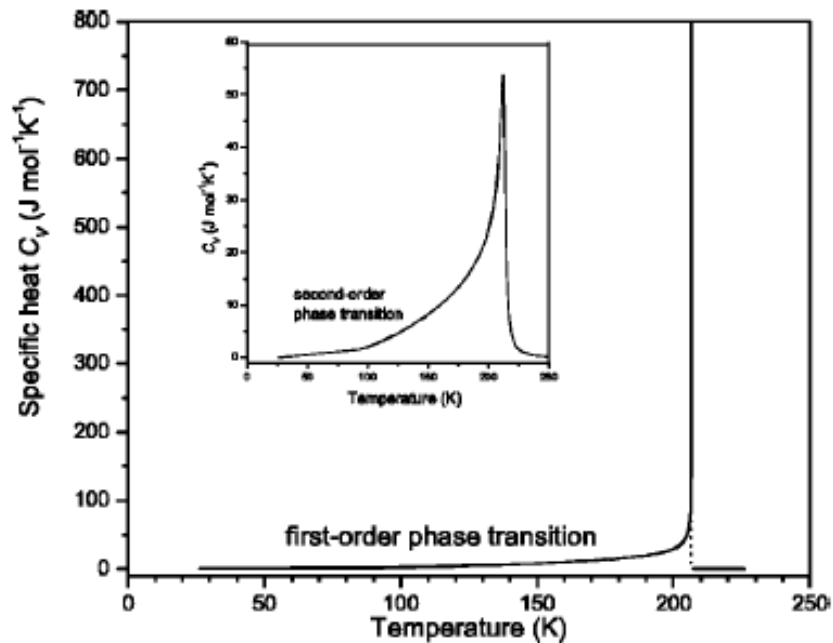
κλάδος ZFC διαφέρει από το FC. Η διαφορά των δύο κλάδων πιστοποιεί τη συνύπαρξη AF/FM περιοχών παρουσία υψηλής έντασης πεδίων.



Σχήμα 101. Διάγραμμα φάσης H-Tης για το δείγμα $x=0.5+\delta$. Όπου H^{A-F} και H^{F-A} τα κρίσιμα πεδία για της μεταβάσεις FM-AF και AF-FM. Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζονται οι μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου πεδίου [168].

5.4 Μετρήσεις ειδικής θερμότητας (θερμοχωρητικότητας)

Οι μετρήσεις ειδικής θερμότητας δίνουν πληροφορίες για τη τάξη της μαγνητικής μετάβασης. Σύμφωνα με τη θεωρία, στις θερμοκρασίες μετάβασης (T_C , T_{Co} , T_N) η αυθόρμητη μαγνήτιση του συστήματος ($H_0=0T$) μεταβάλλεται σημαντικά, λόγω εντροπικής μεταβολής του συστήματος. Αυτό οφείλεται στο ότι κοντά σε κρίσιμες θερμοκρασίες το σύστημα παύει να βρίσκεται σε θερμική ισορροπία και η εσωτερική ενέργεια μεταβάλλεται. Ως αποτέλεσμα στη θερμοκρασία αυτή η μαγνητική ειδική θερμότητα θα εμφανίσει ένα τοπικό μέγιστο. Η μορφή του μέγιστου (διαπλάτυνση, ύψος, διαμόρφωση) παρέχει πληροφορίες για τη τάξη της μετάβασης (Σχήμα 102).



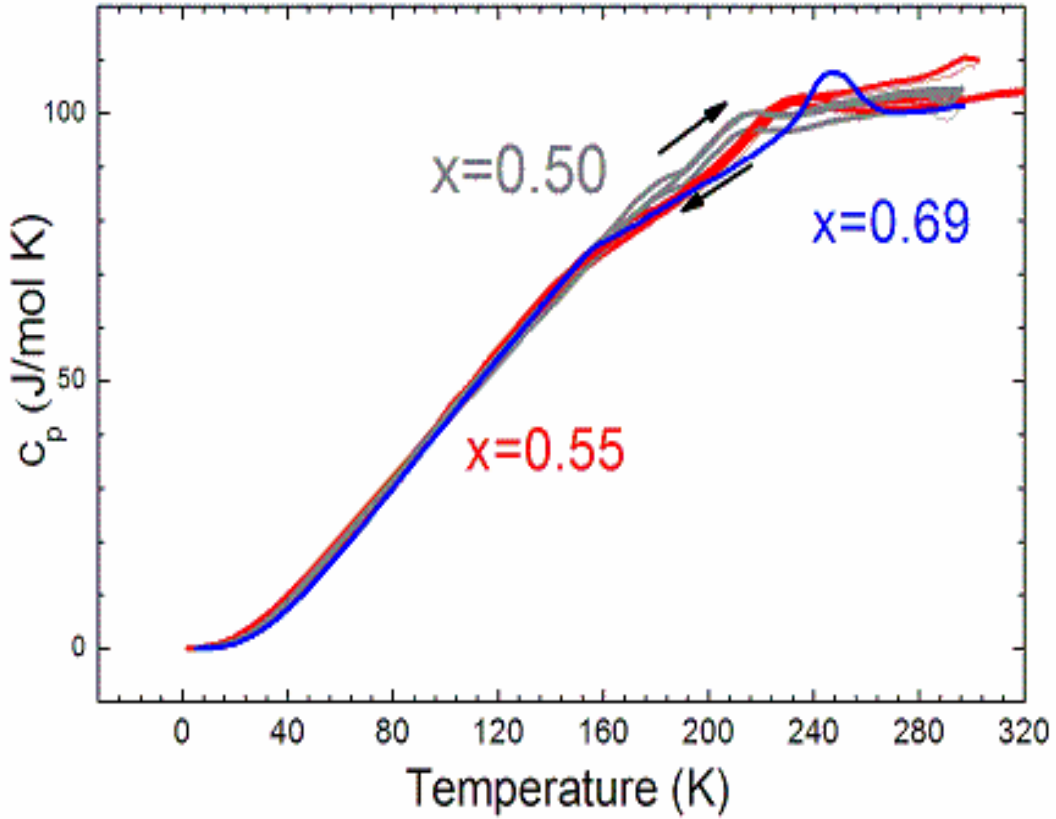
Σχήμα 102. Μεταβολή της ειδικής θερμότητας (C_v) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις δύο διαφορετικές τάξεις μετάβασης [191].

Μετρήσεις ειδικής θερμότητας πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα μαγναντιών $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με ποσοστό νόθευσης $x=0.50, 0.55$ και 0.69 . Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα παρουσία μηδενικού μαγνητικού πεδίου ($H_0=0\text{T}$), λόγω των αποτελεσμάτων από τις μαγνητικές μετρήσεις, που απέδειξαν ότι η επίδραση ενός επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου μέχρι τα (5T) είναι σχεδόν αμελητέα στη βασική κατάσταση των υλικών αυτών. Τα δείγματα μετρήθηκαν από τους 2K έως 340K.

Μέχρι πρότινος η μετάβαση της τάξης φορτίου (CO) θεωρούνταν ως μετάβαση πρώτης τάξεως, συνεπώς η μεταβολή της ειδικής θερμότητας στη θερμοκρασία T_{CO} θα έπρεπε να παρουσιάζει μία ασυνεχή οξεία κορυφή. Πρόσφατες όμως μετρήσεις ειδικής θερμότητας από τον Ramirez εμφάνισαν μία διαπλατυσμένη και συνεχή μετάβαση που ερμηνεύεται ικανοποιητικά ως μία δευτέρας τάξεως μετάβαση [184].

Από θερμοδυναμική σκοπιά, η σταθερότητα της τάξης φορτίου είναι στενά συνδεδεμένη με την τάξη αλλαγής της εντροπίας ΔS στην T_{CO} . Κατά συνέπεια, η αρχική θεώρηση περί μίας πρώτης τάξεως μετάβαση στην T_{CO} είναι εσφαλμένη, λόγω του ότι δεν λήφθηκαν υπόψη οι ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικτών μαγνητικών, ηλεκτρικών καταστάσεων και των δομικών μεταβολών (J-T παραμορφώσεων) που συνοδεύουν το σύστημα κατά την ψύξη-θέρμανση του.

Στο σχήμα 103 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η C_p συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα με διαφορετικό ποσοστό νόθευσης.



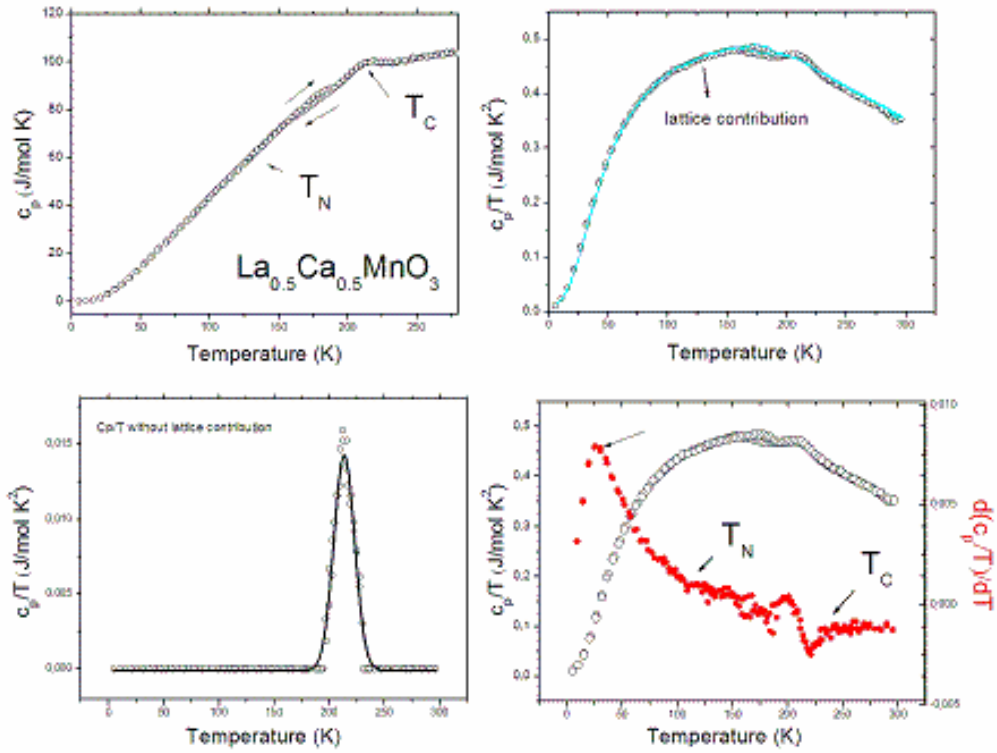
Σχήμα 103. Η θερμοκρασιακή μεταβολή της ειδικής θερμότητας (C_p) για τα δείγματα $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με $x=0.5$, 0.55 και 0.69 .

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατηρούμε ότι στις υψηλές θερμοκρασίες ($\sim 320\text{K}$) η ειδική θερμότητα σταθεροποιείται στην τιμή 115 J/mol K και για τα τρία δείγματα. Στις υψηλές θερμοκρασίες, η C_V ενός κρυστάλλου με r άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα θα πρέπει ασυμπτωτικά να προσεγγίζει την τιμή $3rR \text{ J/mol K}$, όπου R είναι η σταθερά των αερίων, αποτέλεσμα που είναι θεωρητικά προβλεπόμενο από τον νόμο Dulong-Petit. Στην περίπτωση μας όπου $r=5$ η τιμή του C_V προβλέπεται στα 125 J/mol K . Η πειραματική τιμή της C_p είναι 120 J/mol K και επειδή η C_p είναι μεγαλύτερη από την C_V , η ειδική θερμότητα των υλικών αυτών θα πρέπει να τείνει στην τιμή $3rR$ πάνω από την θερμοκρασία Debye (T_D). Οι θερμοκρασίες Debye για τα δείγματα LCMO $x=0.50$ και $x=0.69$ είναι αντίστοιχα 348K και 392K , συνεπώς οι πειραματικές τιμές της ειδικής θερμότητας βρίσκονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία.

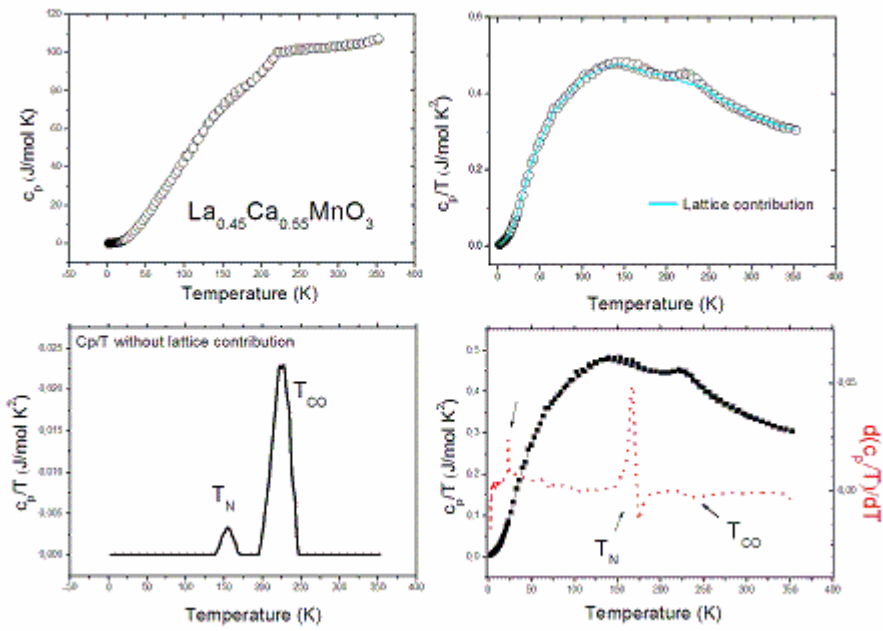
Για να συγκριθεί η φωνονική με την ηλεκτρονική συνεισφορά στα υλικά αυτά, θα πρέπει να αφαιρεθεί η συνεισφορά του πλέγματος από τις μετρήσεις της C_p . Η συνεισφορά του πλέγματος προσδιορίζεται από το θεωρητικό μοντέλο του Einstein, το οποίο δίνεται ως,

$$C_{Einstein} = 3rR \sum_{i=1}^3 a_i \left[\frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \right] \quad (84)$$

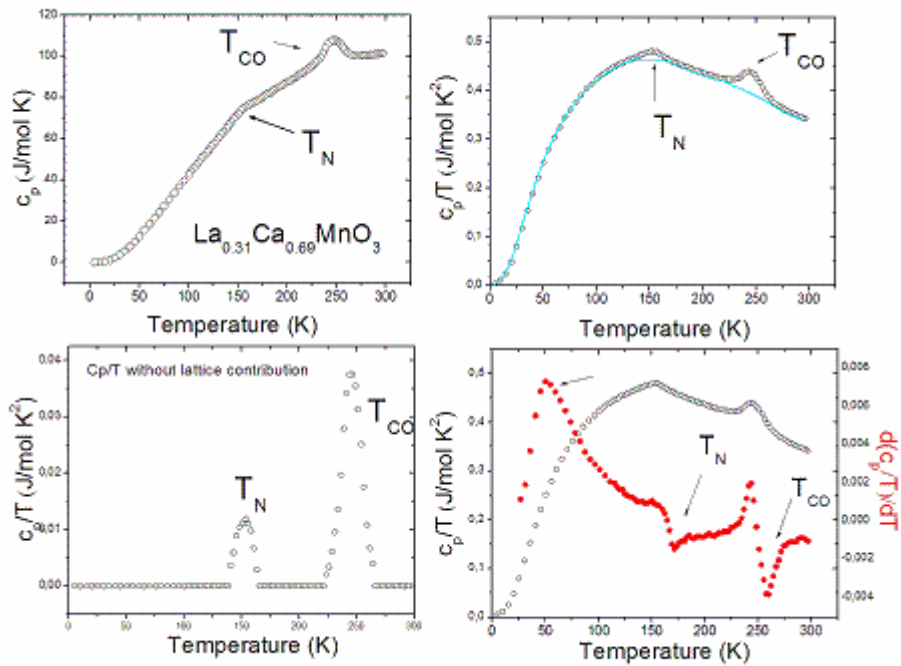
όπου $x_i = T_i/T$. Σε αυτό το μοντέλο, όλα οι $3rN$ ανεξάρτητοι ταλαντωτές σχετίζονται με τρεις οπτικούς τρόπους ταλάντωσης με λόγο $a_1:a_2:a_3$ και με ενέργεια $T_i = \varepsilon_i/k_B$. Η θεωρητική προσομοίωση της φωνονικής δράσης στις πειραματικές μετρήσεις της $C_p(T)$ παρουσιάζονται στο σχήμα 104 για το κάθε δείγμα ξεχωριστά.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 104. Γραμμομοριακή ειδική θερμότητα (C_p), μεταβολή της C_p/T και διαφορική μεταβολή της ειδικής θερμότητας ($dC_p/T/dT$) των μαγνανιτών $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ με (α) $x=0.5$, (β) $x=0.55$ και (γ) $x=0.69$.

Από την παραπάνω ανάλυση παρατηρήσαμε ότι οι μαγνητικές συνεισφορές στην ειδική θερμότητα δεν μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά και με ακρίβεια, διότι προέρχονται κατά κύριο λόγο από συνεισφορές μέσω κυμάτων φορτίου και σπιν

(charge, spin waves). Ειδικότερα, στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου η συνεισφορά του πλέγματος είναι σχεδόν αμελητέα, η μαγνητική δράση ευνοείται αλλά πολύ δύσκολα ανιχνεύεται. Η ευκολία ανίχνευσης μαγνητών σε σιδηρομαγνητικά υλικά λόγω της σχέσης $T^{3/2}$, δεν παρατηρείται σε αντισιδηρομαγνήτες και πόσο μάλλον στην περίπτωση υλικών (υπερνοθευμένων μαγνανίτες) όπου στις χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται συνόπαρξη FM/AF φάσεων. Θεωρητικά, η συνεισφορά των AF κυμάτων σπιν διέπεται από μία κυβική εξάρτηση (T^3) από την θερμοκρασία, παρόμοια δηλαδή με την συνεισφορά του πλέγματος. Το γεγονός αυτό καθιστά τον πειραματικό προσδιορισμό του εκάστοτε τύπου δράσεως σχεδόν αδύνατο.

Οι μετρήσεις ειδικής θερμότητας στα δείγματα LCMO $x=0.5$, 0.55 και 0.69 βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταβολή της C_p/T - *lattice contribution* συναρτήσεως της θερμοκρασίας για τα δείγματα $x=0.55$ και 0.69 . Η πρώτη κορυφή υποδεικνύει την θερμοκρασία ανάπτυξης αντισιδηρομαγνητικής τάξης (T_N) και η δεύτερη την θερμοκρασία ανάπτυξης τάξης φορτίου (T_{CO}). Η ένταση του T_N στην περίπτωση του $x=0.69$ είναι πιο έντονη λόγω της ισχυρότερης αντισιδηρομαγνητικής του φύσης. Το δείγμα $x=0.50$, ως φασικό όριο μεταξύ της FM-AF κατάστασης, εμφανίζει μαγνητική υστέρηση λίγο πριν την θερμοκρασία T_C , ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες η T_N απουσιάζει. Αξιοσημείωτο είναι ότι μέχρι σήμερα δεν έχει δοθεί κάποια ικανοποιητική ερμηνεία για την απουσία της κορυφής T_N , πιθανόν λόγω της χαμηλής εντροπικής μεταβολής της.

Από το σχήμα 104 φαίνεται ότι για όλα τα δείγματα η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα αυξάνει μονότονα από ~ 0.007 J/mole K σε θερμοκρασία υγρού ηλίου (1.8 K) στην τιμή ~ 140 J/mole K σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (300 K). Η συνεχής αύξηση της ειδικής θερμότητας διακόπτεται από την εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν σε κρίσιμες μεταβάσεις. Η πρώτη κρίσιμη μετάβαση παρατηρείται για όλα τα δείγματα ($x>0.50$) κοντά στην θερμοκρασία ~ 145 K και αντιπροσωπεύει την θερμοκρασία Neel. Η θερμοκρασία Neel εμφανίζεται πιο έντονη με την αύξηση της περιεκτικότητας του Ca στο σύστημα $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ πάνω από το $x=0.50$, υποδεικνύοντας την AF φύση των μαγνανιτών πάνω από αυτό το ποσοστό.

Αναλυτικότερα, από τις πειραματικές τιμές της ειδικής θερμότητας προσδιορίστηκε η μεταβολή της εντροπίας που αποδίδεται στις μαγνητικές μεταβάσεις για όλα τα δείγματα. Ειδικότερα, αφαιρώντας τη συνεισφορά των πλεγματοκινητικών ταλαντώσεων (Debye) από το υπόβαθρο όλων των μετρήσεων αναπτύξαμε τη θεωρητική καμπύλη της μεταβολής C_p/T συναρτήσεως της θερμοκρασίας για όλες τις μαγνητικές μεταβάσεις (T_N , T_C) και ακολούθως προσδιορίσαμε τη συμμετρία, το εύρος και την ένταση της εκάστοτε μετάβασης, διαδικασία που εφαρμόζεται και από άλλες ερευνητικές ομάδες.

$$\Delta S_M = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (85)$$

Από τα διαγράμματα 104 παρατηρούμε ότι η κορυφή της T_N από πεπλατυσμένη ($x=0.55$) εμφανίζεται οξύτερη ($x=0.69$) με το μέγιστο θερμοκρασιακό εύρος της να μην ξεπερνά τα 25 K. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε συμμετρία της κορυφής μετά την αφαίρεση της πλεγματοκινητικής συνεισφοράς στην ειδική θερμότητα για όλα τα δείγματα, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία.

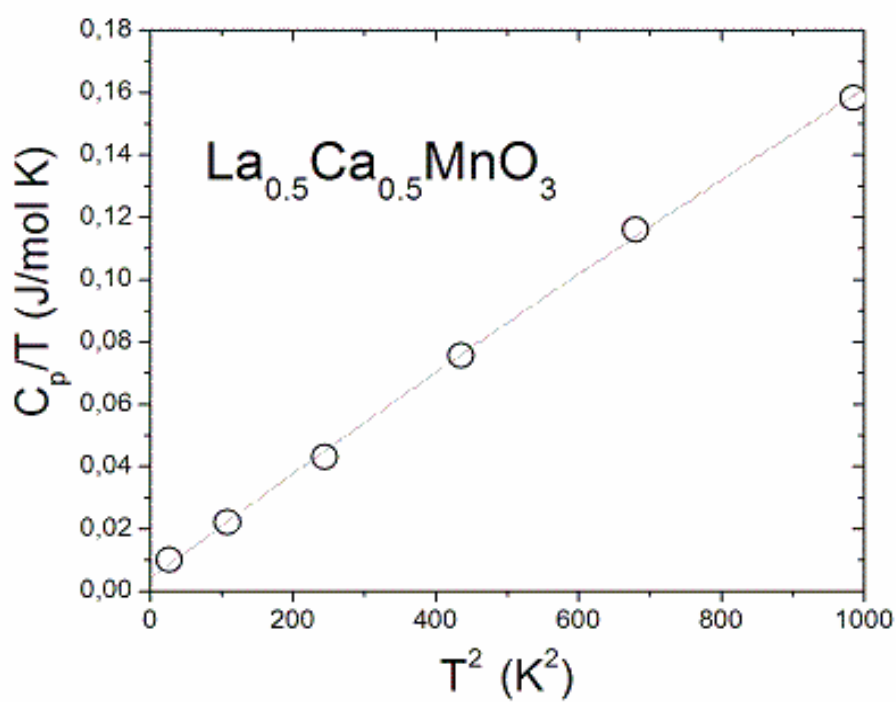
Πίνακας 3. Θερμοκρασιακή μεταβολή της ειδικής θερμότητας συναρτήσει του ποσοστού νόθευσης.

| x (%Ca) | T _N | | | T _C /T _{CO} | | |
|---------|----------------|-------------------|----------------|---------------------------------|-------------------|----------------|
| | Kelvin | Εύρος (K) (±0.03) | Ένταση (±0.01) | Kelvin | Εύρος (K) (±0.01) | Ένταση (±0.01) |
| 0.50 | - | - | - | 214 | 17.86 | 0.34 |
| 0.55 | 154 | 14.22 | 0.06 | 224 | 21.80 | 0.65 |
| 0.69 | 153 | 13.70 | 0.21 | 245 | 16.89 | 0.81 |

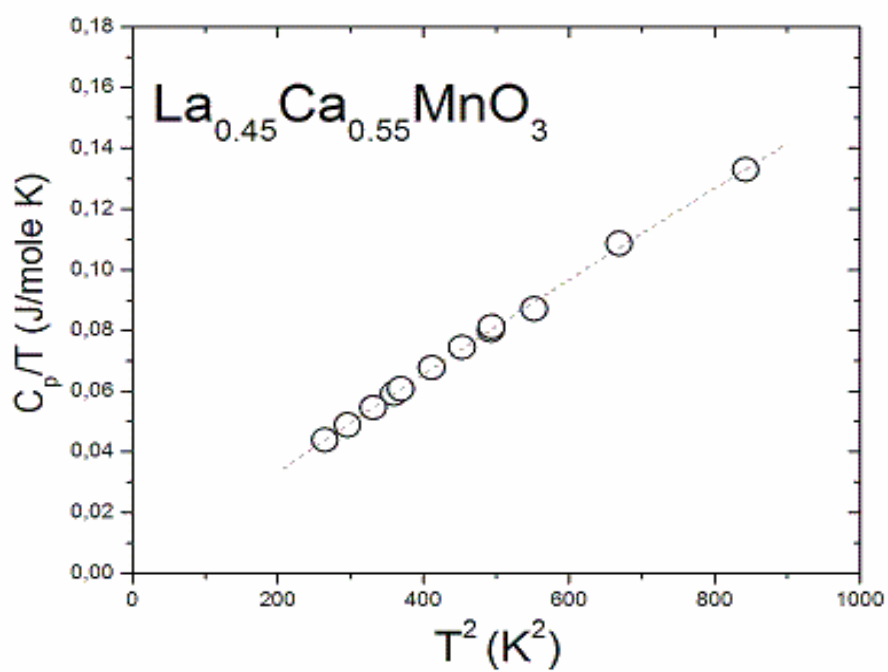
Η δεύτερη κορυφή που παρατηρήθηκε στις μετρήσεις της ειδικής θερμότητας είναι η θερμοκρασία Curie (T_C). Η θερμοκρασία αυτή είναι ευδιάκριτη για το δείγμα x=0.50 πλησίον των 220K. Πρέπει όμως να επισημάνουμε ότι, έως σήμερα παραμένει ασαφές αν οι κορυφές στους 230K και 240K είναι οι θερμοκρασίες Curie ή οι θερμοκρασίες που χαρακτηρίζουν την ανάπτυξη της τάξης ηλεκτρικού φορτίου (T_{CO}). Από τις μαγνητικές μετρήσεις αλλά και μετρήσεις σκέδασης νετρονίων, είναι σαφές ότι σε ποσοστά νόθευσης πάνω από το 0.50 το υλικό είναι κατά κύριο λόγο αντισιδηρομαγνήτης, συνεπώς μειώνοντας την θερμοκρασία το σύστημα (x=0.55 και x=0.69) θα πρέπει να μεταβαίνει από την παραμαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική φάση (~220K) με τη συνοδεία της τάξης του ηλεκτρικού φορτίου (μονωτική φάση). Η θερμοκρασία T_C/T_{CO} αυξάνεται γραμμικά καθώς αυξάνεται το ποσοστό νόθευσης, γεγονός που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την μέχρι σήμερα βιβλιογραφία. Επιπρόσθετα, η μεταβολή της εντροπίας εμφανίζει αύξηση, αυξανόμενου του ποσοστού νόθευσης, με σταθερό όμως το εύρος της κορυφής της μεταβολής της εντροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η αύξηση της T_{CO} αυξανόμενου του ποσοστού νόθευσης μπορεί να αποδοθεί στο «κανόνα του μοχλού» (level rule) όπως προτάθηκε από το Pissas et al. Σύμφωνα με τον οποίο, αυξανόμενου του ποσοστού από 0.50 προς 0.66 (2/3) η τάξη του ηλεκτρικού φορτίου από CE-δομή μετασχηματίζεται σε 2/3-δομή τύπου Wigner.

Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες οι μετρήσεις της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας μας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με συνεισφορές που προέρχονται από ευκίνητους φορείς (ηλεκτρόνια) $\sim \gamma T$, κύματα ιδιοστροφορμών (FM και AF) $\sim \delta_1 T^{3/2}$ και T^3 αντίστοιχα και τέλος τη φωνονική συνεισφορά χαμηλής θερμοκρασίας (φωνόνια) $\sim \beta T^3$. Οι πειραματικές παρατηρήσεις κυματικών ιδιοστροφορμών AF φύσης είναι σχεδόν αδύνατη όπως έχουμε προαναφέρει, λόγω της κυβικής εξάρτησης που εμφανίζουν με την θερμοκρασία, ενώ αδύνατη είναι και η ύπαρξη συνεισφορών από ηλεκτρόνια λόγω της μονωτικής φύσης όλων των δειγμάτων με ποσοστό νόθευσης πάνω από x=0.50. Κατά συνέπεια, οι συνεισφορές που μπορούν να προσδιορισθούν είναι μόνο συνεισφορές φωνονίων και συνεισφορές που οφείλονται στην ιδιοστροφορμή του πυρήνα του Mn (ανωμαλία Schottky) $\sim AT^{-2}$.

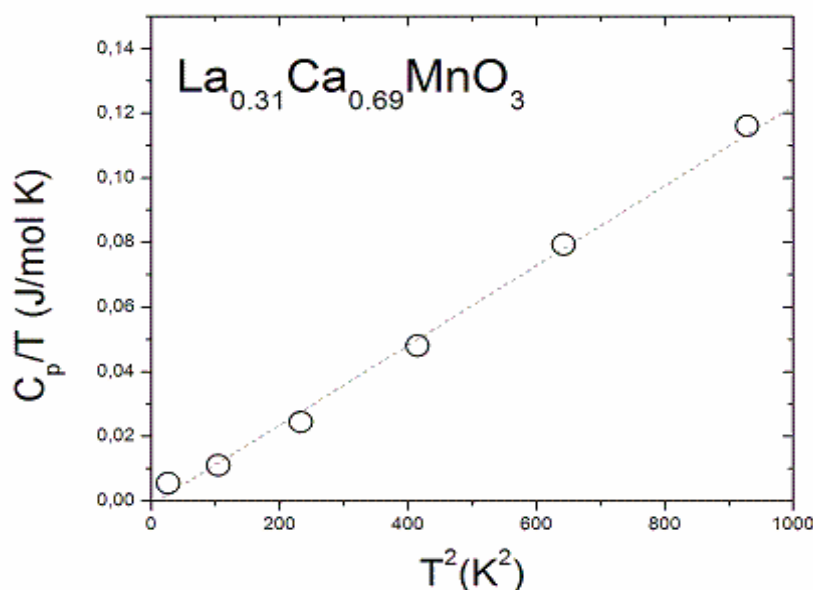
Στο σχήμα 105 παρουσιάζεται η συμπεριφορά της ειδικής θερμότητας στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (T < T_N). Στα πειραματικά αποτελέσματα έγινε θεωρητική προσαρμογή για την εξαγωγή των συντελεστών που σχετίζονται με τον γραμμικό όρο.



(a)



(b)



(γ)

Σχήμα 105. Εξάρτηση της C_p/T συναρτήσεως του T^2 των δειγμάτων $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ με (α) $x=0.5$, (β) $x=0.55$ και $x=0.69$ στην περιοχή $1.8K < T < 32K$.

Σύμφωνα με τη θεωρία, ο γραμμικός όρος επιτρέπει τον προσδιορισμό του συντελεστή γ που σχετίζεται με την ηλεκτρονική συνεισφορά και προσδιορίζεται όπως ο συντελεστής Sommerfeld.

$$\gamma = \frac{\pi^3 k_B^2}{3} N(E_F) \quad (86)$$

όπου $N(E_F)$, η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi και $k_B=1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

Ο γραμμικός όρος γ δεν θα έπρεπε να εμφανίζεται σε μαγνανίτες με τάξη ηλεκτρικού φορτίου, λόγω του ότι είναι μονωτές. Παρόλα αυτά, στους μαγνανίτες της οικογένειας $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x>0.5$), $LaMnO_{3+\delta}$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x>0.8$) κ.λπ έχει παρατηρηθεί αξιοσημείωτη ηλεκτρονική συνεισφορά. Η ερμηνεία της προέλευσης του γραμμικού όρου παραμένει υπό διερεύνηση, αν και η επικρατέστερη άποψη είναι ότι ο γραμμικός όρος προέρχεται από μαγνητική αταξία που σχετίζεται με την υαλώδη τάξη των ιδιοστροφορμών (spin glass behaviour). Ειδικότερα, έχει παρατηρηθεί σε πολλά συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης ένα πλεόνασμα θερμοχωρητικότητας στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (excess specific heat). Η ερμηνεία της υαλώδους συμπεριφοράς μέσω της γραμμικής συνεισφοράς στην ειδική θερμότητα, ενισχύεται από τα αποτελέσματα της ac-επιδεκτικότητας, υποδεικνύοντας ότι ο υψηλός βαθμός εντοπισμού των φορέων και κατά συνέπεια η παρεμπόδιση της διπλής ανταλλαγής (DE) ακόμη και στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ερμηνεύεται με μία μικρής εμβέλειας FM τάξη εντός μίας ισχυρής AF μήτρας. Φυσικά, δεν θα πρέπει να αποκλειστεί η ύπαρξη AF κυμάτων των ιδιοστροφορμών παρόλο που πειραματικά είναι αδύνατος ο προσδιορισμός τους. Σύμφωνα με υπολογιστικές προσομοιώσεις από τους Walker και Walstedt, η χαμηλής ενέργειας διεγέρσεις που εμφανίζονται στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι συλλογικής δράσης (collective modes) ακόμα και αν δεν εμφανίζεται μακράς εμβέλειας μαγνητική τάξη [195].

Τα πειραματικά μας αποτελέσματα προσεγγίζονται γραμμικά στην περιοχή των θερμοκρασιών 1.8K έως 32K, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι κύρια συνεισφορά στην γραμμομοριακή ειδική θερμότητα προέρχεται από τη συνεισφορά του πλέγματος αντίθετα με την ηλεκτρονική συνεισφορά που είναι για το κάθε δείγμα ιδιαίτερα χαμηλή. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε ότι για ποσοστά νόθευσης $x=0.50$, 0.55 και 0.69 οι τιμές ήταν $\gamma_{0.5}=1.02 \mu\text{J}/\text{mole K}^2$, $\gamma_{0.55}=1.05 \mu\text{J}/\text{mole K}^2$, $\gamma_{0.69}=1.01 \mu\text{J}/\text{mole K}^2$ αντίστοιχα.

Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχες μελέτες από τους Srivastava et al. [192], Smolyaninova et al. [193] και Ghivelder et al. [194] οι οποίοι παρατήρησαν ότι η φωνονική συνεισφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό υποκατάστασης. Η μείωση της φωνονικής συνεισφοράς αποδίδεται στην «χαλάρωση» (softening) του πλέγματος μέσω της αντικατάστασης του La από Ca.

5.5 Φασματοσκοπικές μελέτες Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) στην οικογένεια των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με ποσοστό νόθευσης $x > 0.5$

5.5.1 Εισαγωγή

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR) στερεάς κατάστασης αποτελεί μία τοπική μέθοδο μελέτης (local probe) των μαγνητικών, ηλεκτρικών και δομικών ιδιοτήτων μέσω των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων. Με τη τεχνική NMR παρέχεται η δυνατότητα μελέτης διαφόρων πυρήνων που βρίσκονται σε περιβάλλον με διαφορετική ηλεκτρονική πυκνότητα και διαμόρφωση. Μέσω της σύζευξης των πυρήνων (π.χ. ^{139}La , ^{55}Mn) με το ηλεκτρονικό τους περιβάλλον το ανιχνεύσιμο τοπικό πεδίο θα εκφράζεται μέσω της παρακάτω σχέσης,

$$B_i = \frac{2\pi}{\gamma} g\mu_B \left[A_i \langle S_i \rangle + \sum_j B_j \langle S_j \rangle \right] + \mu_0 H \quad (87)$$

Η ηλεκτρονική πυκνότητα στη θέση του προς μελέτη πυρήνα αλλά και οι γειτονικές του εκφράζονται μέσω των παραμέτρων $\langle S_i \rangle$ και $\langle S_j \rangle$ αντίστοιχα, παρουσία και απουσία πεδίου ($\mu_0 H$).

Η φασματοσκοπία NMR σε αντίθεση με τη σκέδαση νετρονίων δεν απαιτεί μακράς εμβέλειας χωρική τάξη των μαγνητικών ροπών (δεκάδων νανομέτρων), συνεπώς παρέχεται η δυνατότητα ανίχνευσης τοπικών ανομοιογενών μεταξύ των οκταέδρων MnO_6 . Το πλεονέκτημα αυτό, έγινε αντιληπτό κατά τη μελέτη NMR σε υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών (π.χ. cuprates) αποκαλύπτοντας φαινόμενα μαγνητικής αταξίας που σχετίζονται με κύματα πυκνότητας φορτίου/σπιν (CDW/SDW), ψευδοχάσματος (pseudogap) και ασυνήθιστων διατάξεων του ηλεκτρικού φορτίου (π.χ. stripe ordering) που σχετίζονταν με τα επίπεδα CuO_2 .

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας NMR έγινε μία προσπάθεια, πρώτη φορά διεθνώς, ερμηνείας των «εξωτικών» μαγνητικών και δομικών φάσεων που παρατηρούνται στους υπερνοθευμένους μαγγανίτες. Ειδικότερα, έγινε μελέτη της φασματικής γραμμής (lineshape) του πυρήνα ^{139}La και ^{55}Mn συναρτήσει της θερμοκρασίας με παρουσία και απουσία μαγνητικού πεδίου και τέλος μελετήθηκε η δυναμική συμπεριφορά των υλικών σε όλο το εύρος υψηλής νόθευσης μέσω των μηχανισμών αποδιέγερσης σπιν-σπιν (T2) και σπιν-πλέγματος (T1).

Τέλος, η θεωρητική προσομοίωση των φασματικών γραμμών για όλα τα δείγματα σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 80\text{K}$) ήταν δυνατή με τη χρήση μίας μόνο Λορεντζιανής κατανομής. Αντίθετα, για θερμοκρασίες κάτω από τους 60K όπου τα AF φάσματα εμφανίζουν ιδιαίτερη ασυμμετρία απαιτήθηκε η ανάπτυξη ενός θεωρητικού μοντέλου για την προσομοίωση τους.

5.5.2 Μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La στο δείγμα $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεων 4.7T (ή 47kOe) και 9.4T

Οι μετρήσεις της φασματικής γραμμής για το δείγμα $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ έγιναν συναρτήσει της θερμοκρασίας στο εύρος 2K-340K. Τα φάσματα λήφθηκαν μέσω της μεθόδου της ηχούς των σπιν από ακολουθία δύο παλμών ίσης διάρκειας, ικανοποιώντας την σχέση απόστασης (τ) μεταξύ των δύο παλμών με την συνθήκη $\tau \ll T_2$, έτσι ώστε να μην έχει επίδραση στη μορφή του φάσματος. Τέλος, σε κάθε

συχνότητα μέτρησης η διάταξη συντονισμού-δειγματοφορέας συντονίζονταν με την όλη διάταξη στα 50Ω έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη μεταφορά ακτινοβολίας r.f στο δείγμα.

5.5.2.1 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσία 4.7 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K.

Η ένωση $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ αποτελεί το φασικό όριο μετάβασης από τη FM προς την AF φάση. Οι μαγνητικές μετρήσεις με SQUID και PPMS υπέδειξαν την ύπαρξη μαγνητικής υστέρησης γεγονός που συνδέεται με μία μετάβαση πρώτης τάξεως από την PM στην μικτή AF/FM φάση ($T_C \rightarrow T_{CO} < T_N$). Συνεπώς, η παρατήρηση δύο φασματικών κορυφών που αντιστοιχούν στις δύο διαφορετικές μαγνητικές φάσεις είναι σε συμφωνία με τις μαγνητικές μετρήσεις στην ίδια ένωση (σχήμα 106).

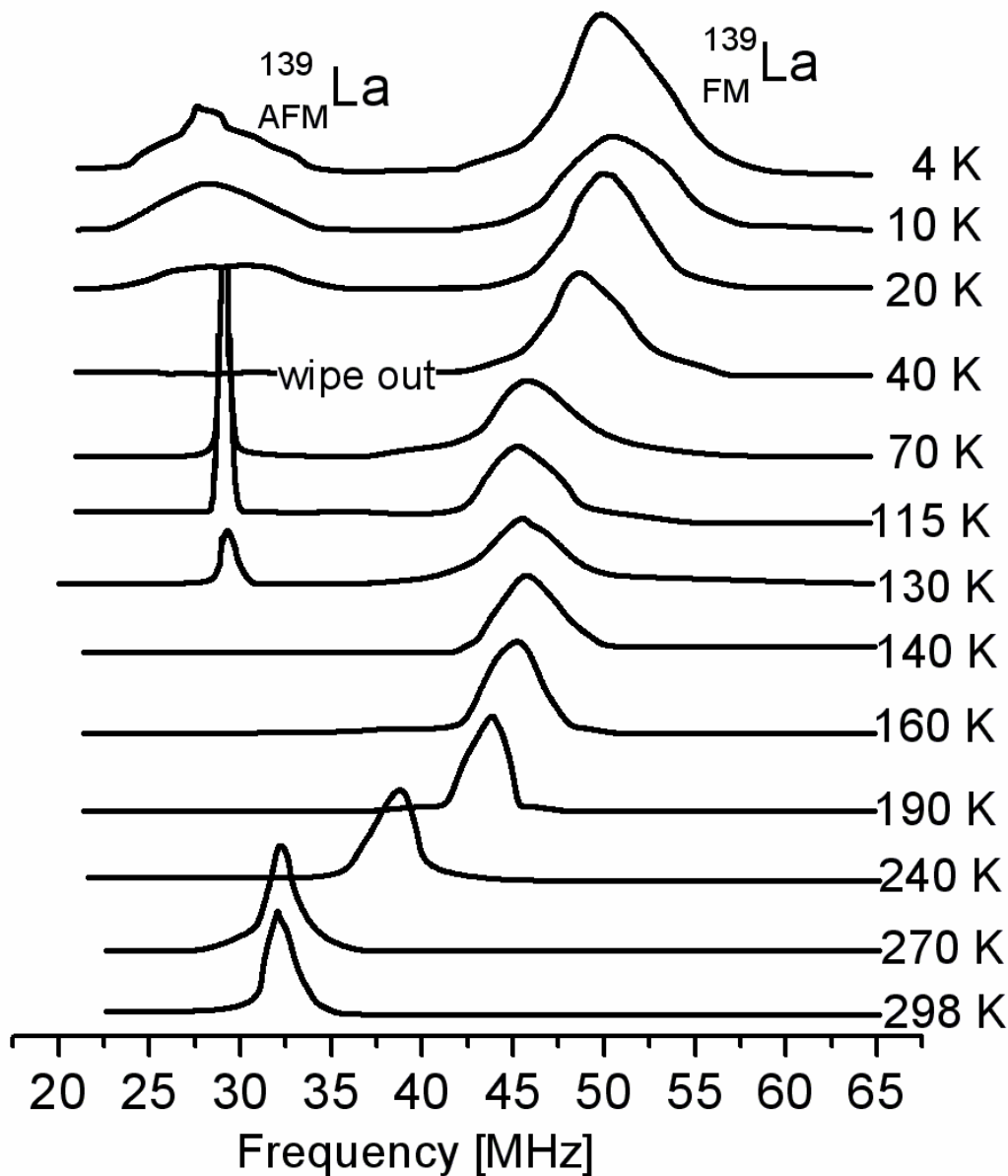
Οι μετρήσεις NMR υπέδειξαν ότι η μετάβαση PM→FM εντοπίζεται στους 220K ενώ μία πρώτη τάξεως μετάβαση από την FM→AF λαμβάνει χώρα στους 180K κατά την ψύξη του συστήματος (στους 130K κατά τη θέρμανση). Μετρήσεις σκέδασης ηλεκτρονίων και νετρονίων αποκαλύπτουν το σχηματισμό μίας συμμετρικής (C) διαμόρφωσης του ηλεκτρικού φορτίου για $T < T_N$, η οποία μετατρέπεται σε ασύμμετρη (IC) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει αναλυτικά την θερμοκρασιακή εξέλιξη όλων των ^{139}La NMR φασμάτων που αποδίδονται σε διαφορετικές μαγνητικές φάσεις. Σε θερμοκρασία δωματίου εμφανίζεται το PM NMR φάσμα που εντοπίζεται στους ~32MHz. Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, το σήμα NMR μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες κοντά στους ~260K, γεγονός που αποδίδεται στην PM→FM μετάβαση. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την T_N , αρχίζει να εμφανίζεται AF NMR σήμα εντοπισμένο στους ~29MHz.

Το AF NMR φάσμα σε αντίθεση με το αντίστοιχο FM NMR φάσμα παρουσιάζει πολύ μικρό εύρος φασματικής γραμμής ~0.35MHz. Η ανίχνευση των AF φασμάτων απαιτεί την παρουσία μαγνητικού πεδίου λόγω της ακύρωσης των μεταφερόμενων υπέρλειπων πεδίων αλλά και του EFG τανυστή (κυβική συμμετρία) και εντοπίζονται πλησίον της συχνότητας Larmor, ανάλογα της τιμής του εφαρμοζόμενου πεδίου,

$\nu_{AF}(H) \approx {}^{139}\gamma\mu_0 \frac{H}{2\pi}$. Αντίθετα, το σήμα από τις σιδηρομαγνητικές περιοχές

εντοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες (37MHz-57MHz), σε συμφωνία με την σχέση $\nu_F(H=0) \approx 8g\mu_B |B^{139}\langle S \rangle + \mu_0 H$ και με εύρος περίπου 3MHz. Τα φάσματα της FM φάσης εμφανίζουν μία τυπική προσαύξηση, δηλαδή μία ενίσχυση του εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου πεδίου H_1 στο πυρήνα ^{139}La λόγω σύζευξης του με την γειτονική ηλεκτρονιακή μαγνήτιση.



Σχήμα 106. Θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La της ένωσης $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7 T. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των AF φασμάτων (AFLa) και των FM φασμάτων (FMLa).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξέλιξη των φασμάτων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (2K-130K). Το AF φάσμα παραμένει σταθερό σε συχνότητα και εύρος ενώ το FM διατηρείται σταθερό στους 50 MHz μετά τους 70K. Αντίθετα με το AF φάσμα, το FM διαπλάτνεται όλο και περισσότερο καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, γεγονός που συνδέεται με την εκτεταμένη κατανομή του υπέρλειπτου πεδίου στις χαμηλές θερμοκρασίες, το οποίο είναι σύμφωνο με την βιβλιογραφία. Μεταξύ των θερμοκρασιών 25K-65K το AF σήμα εξαφανίζεται πλήρως (wipe-out effect) γεγονός που συμπίπτει με την απότομη μετατόπιση του FM σήματος σε υψηλότερες συχνότητες αλλά και την ταυτόχρονη διαπλάτνωση του. Το φαινόμενο wipeout, σχετίζεται με την γρήγορη αποδιέγερση του συστήματος ($T_1, T_2(70\text{K}) \sim 10\mu\text{s}$), την οποία θα παρουσιάσουμε αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο, οι χαμηλές τιμές του T_1 ,

T2 είναι εκτός των δυνατοτήτων του φασματομέτρου με αποτέλεσμα το σήμα να είναι εκτός του πεδίου παρατήρησης του NMR. Μετά το πέρας του θερμοκρασιακού εύρους 25K-60K, το AF σήμα επανεμφανίζεται και μάλιστα με έντονη διαπλάτυνση (~7MHz). Η μορφή του επανεμφανιζόμενου AF φάσματος, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, μεταβάλλεται συνεχώς εμφανίζοντας υψηλή ασυμμετρία.

Όπως έχει διατυπωθεί στο εισαγωγικό κεφάλαιο NMR, η μελέτη του πυρήνα ^{139}La με NMR, ως μη μαγνητικό άτομο ($S=0$), ανιχνεύει την διάταξη των t_{2g} ηλεκτρονίων αλλά και τυχόν δομικές μεταβολές που συνδέονται με τους δεσμούς Mn-O. Συνεπώς, η ύπαρξη υψηλής ασυμμετρίας θα μπορούσε να αποδοθεί σε τετραπολικές, διπολικές ή στη μη ισοδύναμη χωρική (μαγνητική, ηλεκτρική, δομική) κατανομή του ^{139}La στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Σχετικά με τις τετραπολικές αλληλεπιδράσεις, επειδή τα υλικά βρίσκονται σε πολυκρυσταλλική μορφή η γωνία μεταξύ της βαθμίδας του ηλεκτρικού πεδίου και του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου θα διαφοροποιείται για κάθε κρυσταλλίτη με αποτέλεσμα οι στενές κορυφές που αποδίδονται στις τετραπολικές μεταβάσεις (<100kHz) να αλληλεπικαλύπτονται. Για το πυρήνα ^{139}La που έχει τετραπολική ροπή οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις επικαλύπτουν οποιαδήποτε τετραπολική συνεισφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές (Paravassiliou, Allodi, Karusta) κατά την μελέτη του ίδιου υλικού. Συνεπώς, η ασυμμετρία δεν οφείλεται σε τετραπολικές δράσεις αλλά αφορά μόνο τη κεντρική μετάβαση (μαγνητικές αλληλεπιδράσεις).

Η ιδιαίτερη μορφή των AF φασμάτων αποδίδεται στην ασύμμετρα διαμορφωμένη χωρική κατανομή των ιόντων μαγγανίου (IC), με αποτέλεσμα το La που ανιχνεύει τα μεταφερόμενα υπέρλεπτα πεδία των $\text{Mn}^{3+/4+}$ να αποδίδεται σε θέσεις με άλλοτε αυξημένη αλληλοεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων Mn-O και άλλοτε μειωμένη. Η διαμορφωμένη κατανομή των ιόντων μαγγανίου είναι σύμφωνη με πειράματα ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης νετρονίων (Radaelli et al. [196]) όπου παρατηρείται μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των δεσμών Mn-O, το οποίο σχετίζεται με την ανάπτυξη διάταξης λωρίδων των ηλεκτρικών φορτίων του μαγγανίου στη βασική κατάσταση. Παρόμοια μορφή έχουν παρουσιάσει και υλικά (ferroelectrics, organic superconductors, spin glasses) που αναπτύσσουν κύματα πυκνότητας φορτίου και ιδιοστροφορμής (CDW/SDW) στις χαμηλές θερμοκρασίες [197,198, 199].

Έχοντας ως στόχο την ερμηνεία των ασύμμετρων AF φασμάτων που παρατηρήθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T<30\text{K}$) αναπτύχθηκε θεωρητικό μοντέλο βασιζόμενο στην φυσική των σολιτονίων (solitons), μιας και το NMR έχει αποδειχθεί από παλαιότερες μελέτες ιδανική μέθοδος ερμηνείας φασμάτων με ασύμμετρη διάταξη των ιδιοστροφορμών καθώς και σε υλικά που εμφανίζουν IC-C SDW [76-82, 98].

Υποθέτοντας ένα μονοδιάστατο (1D) SDW, το κυματόνισμα θα ποικίλει στο χώρο σύμφωνα με τη σχέση,

$$\rho = A \cos(\phi(x)) \quad (88)$$

Στη περίπτωση ενός μαγνητικού υλικού η κατανομή της συχνότητας NMR είναι ανάλογη του τοπικού υπέρλεπτου πεδίου

$$B_{hf} = \left(\frac{1}{\gamma\hbar}\right)C\langle S \rangle \quad (89)$$

Όπου C , είναι η υπέρλεπτη σταθερά σύζευξης και $\langle S \rangle$ είναι το μέσο ηλεκτρονικό σπιν που ανιχνεύει ο πυρήνας ^{139}La . Συνεπώς, η συχνότητα NMR θα είναι ακολούθως διαμορφωμένη σύμφωνα με τη σχέση,

$$\nu = \nu_o + \nu_1 \cos(\phi(x)) \quad (90)$$

Η κατανομή της συχνότητας NMR (φάσμα) θα αποδίδεται ως,

$$f(\nu) \propto \frac{1}{\nu_1 \left| \sin(\phi) \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \right|} \quad (91)$$

Στη περίπτωση όμως, όπου το κυματόνισμα μεταβάλλεται χωρικά με ασύμμετρο τρόπο (IC modulation), η φάση του κυματόνισματος ($\phi(x)$) θα μεταβάλλεται και αυτή σύμφωνα με την εξίσωση sine-Gordon (SG), που ορίζεται ως,

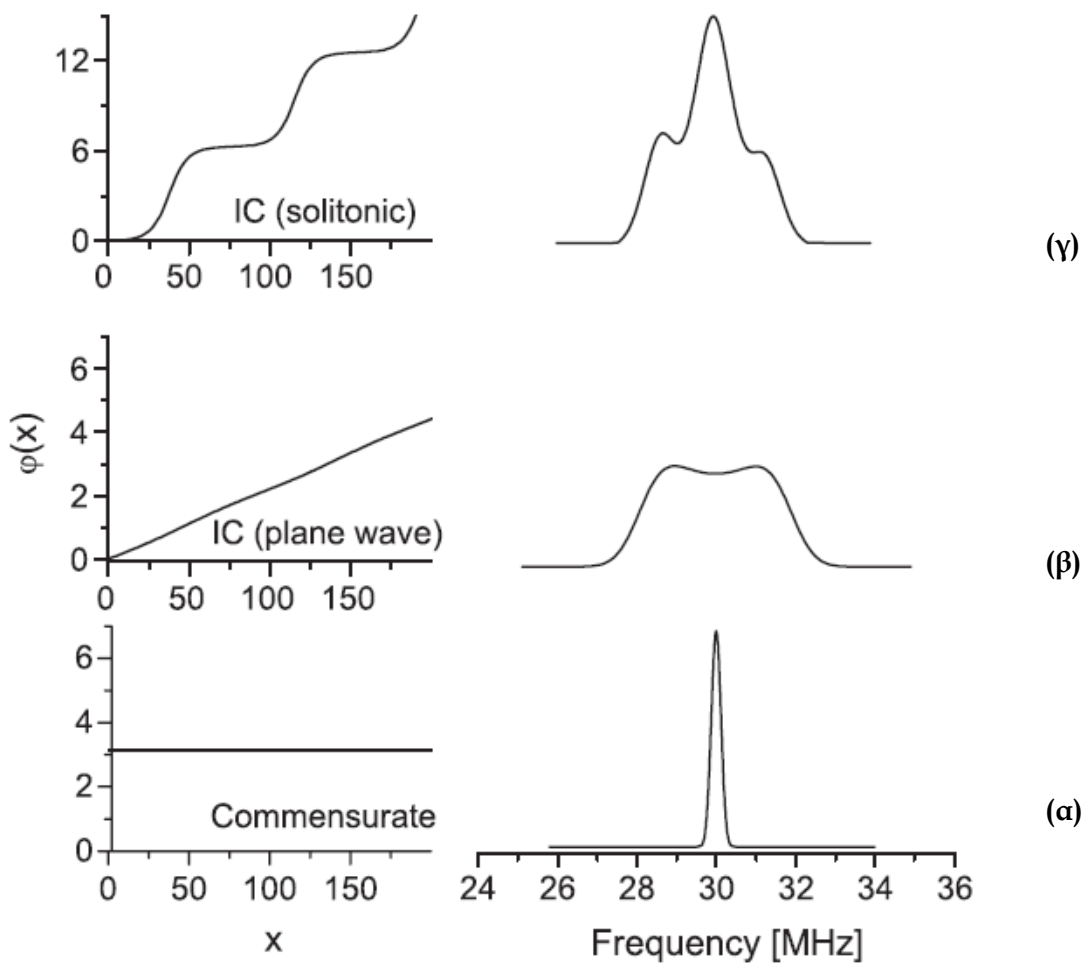
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = w \sin(m\phi(x)) \quad (92)$$

Όπου m είναι ο παράγοντας συμμετρίας (commensurability factor) που προσδιορίζει τη κρυσταλλική συμμετρία και w είναι μία σταθερά που σχετίζεται με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του προς μελέτη συστήματος και την ένταση του κυματόνισματος. Στο σχήμα 107 απεικονίζονται οι θεωρητικές προσομοιώσεις για διάφορες περιπτώσεις συμμετρίας-ασυμμετρίας (IC-C). Πιο συγκεκριμένα, δίνονται οι λύσεις της εξίσωσης SG για δύο περιπτώσεις: (α) Γραμμική ασύμμετρη διαμόρφωση (plane wave limit) όπου $w \ll 1$ και (β) Ασύμμετρη διαμόρφωση των ιδιοστροφορμών παρουσία σολιτονικών φάσεων όπου $w \ll 1$. Η παράμετρος συμμετρίας ορίστηκε ως $m=1$, βασιζόμενοι σε θεωρητικές μελέτες για 1D CDW συστήματα. Το γεγονός αυτό αποδίδει μία μετατόπιση της φάσης κατά μήκος σολιτονίων ίση με $\Delta\phi=2\pi$. Αντιστοιχες μελέτες προβλέπουν μετατόπιση φάσης ίση με $\Delta\phi=\pm 2\pi$ και φορτίο ίσο με $\pm e/2$, ενώ σε συστήματα με συνόπαρξη τάξεως ηλεκτρικού φορτίου και ιδιοστροφορμής προβλέπεται μετατόπιση ίση με $\pm\pi$, ακόμη και παρουσία υψηλότερης τιμής συμμετρίας (π.χ $m=3$ ή 4).

Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζεται στο ίδιο σχήμα και η περίπτωση ενός συμμετρικού (commensurate) φάσματος με σταθερή φάση. Το φάσμα αυτό προκύπτει στην περίπτωση όπου η μαγνητική τάξη είναι συνεπής με το εκατέρωθεν κρυσταλλικό πλέγμα. Συνεπώς, στην περίπτωση όπου ένα σύστημα μεταβαίνει σε μία σειρά Commensurate \rightarrow IC(plane wave) \rightarrow IC(solitonic) μεταβάσεων φάσης, το αντίστοιχο φάσμα θα πρέπει από ένα στενό και οξύ φάσμα στην Commensurate φάση να μετασχηματίζεται σε ένα διαπλωμένο (IC-plane wave) και ακολούθως σε ένα έντονα διαπλωμένο και ασύμμετρα διαμορφωμένο φάσμα με ύπαρξη σολιτονικών φάσεων (IC-solitonic). Αυτή ακριβώς η συμπεριφορά, παρατηρήθηκε στα φάσματα ^{139}La NMR των υπερνοθευμένων υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ που μελετήσαμε.

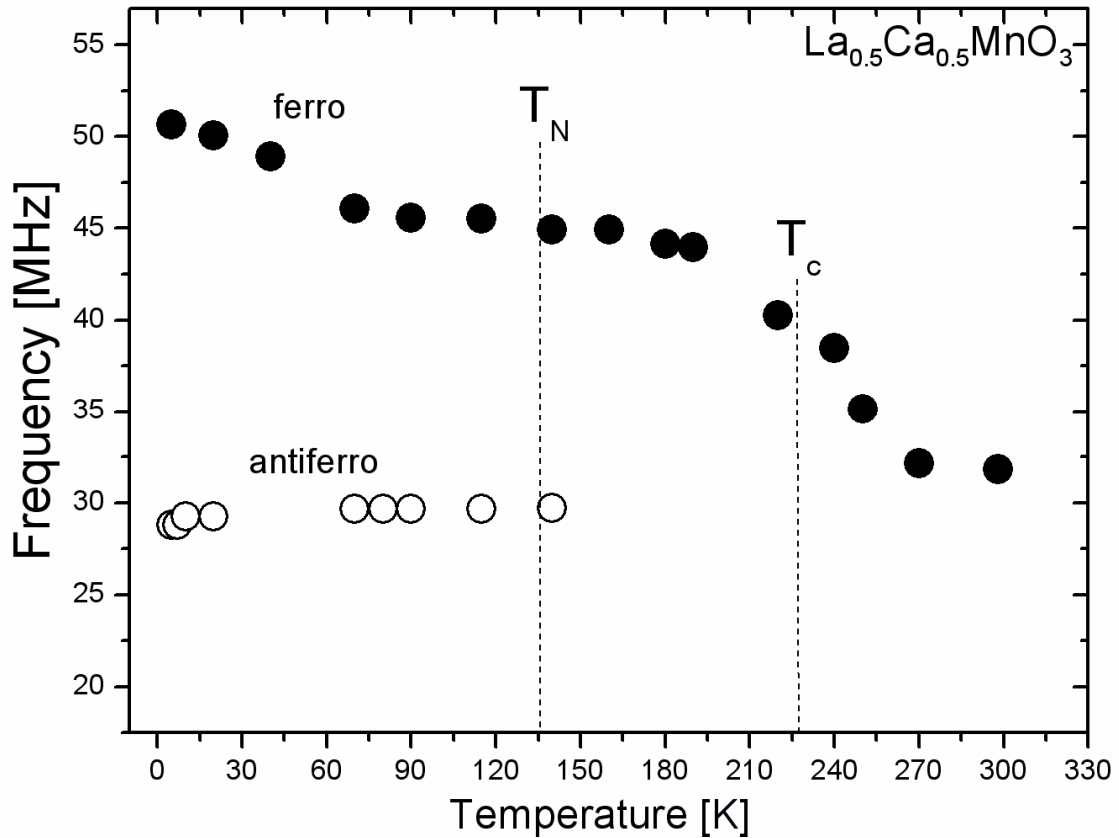
Συνεπώς, στο θερμοκρασιακό εύρος (2K-30K) το AF NMR φάσμα αποδίδεται στην ανάπτυξη ενός IC-plane wave (25K \rightarrow 10K) το οποίο μετατρέπεται σε IC-solitonic σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (8K \rightarrow 2K).

Από το εύρος της AF φασματικής γραμμής που είναι περίπου 7MHz στους 4K, η ένταση ν_1 της IC διαμόρφωσης των ιδιοστροφορμών (IC spin modulation) μπορεί να εκτιμηθεί ως $\nu_1 \sim 0.16\nu_{FM}$, όπου $\nu_{FM} \sim 22\text{MHz}$ είναι η μετατόπιση της συχνότητας στους 4K για ένα πλήρως πολωμένο FM σήμα στους 4.7T ($\nu_L^{4.7T} = 28.26\text{MHz}$).



Σχήμα 107. Χωρική μεταβολή της φάσεως $\varphi(x)$ ενός SDW και το αντίστοιχα προβλεπόμενο NMR φάσμα για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις. (α) Διαμόρφωση ιδιοτροφορμών με σταθερή φάση (commensurate), το οποίο αποδίδεται σε μία διαμόρφωση των ιδιοτροφορμών συνεπή με τη δομή του εκατέρωθεν κρυσταλλικού πλέγματος (β) Γραμμική ασύμμετρη διαμόρφωση της φάσεως των ιδιοτροφορμών (IC plane wave) και (γ) Ασύμμετρη διαμόρφωση των ιδιοτροφορμών παρουσία σολιτονικών φάσεων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μετατόπιση της συχνότητας που εμφανίζεται στη FM φασματική γραμμή καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Η μετατόπιση της συχνότητας αποτελεί «δακτυλικό» αποτύπωμα της σιδηρομαγνητικής φάσης που συνδέεται με το ιστροπικό υπέρλεπτο πεδίο και το αντίστοιχο τοπικό πεδίο (local field) που είναι συγγραμικό με το εφαρμοζόμενο. Αντίθετα, με το AF σήμα το οποίο εμφανίζεται σταθερό με αμελητέα μετατόπιση σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος (4K-298K) (σχήμα 108).

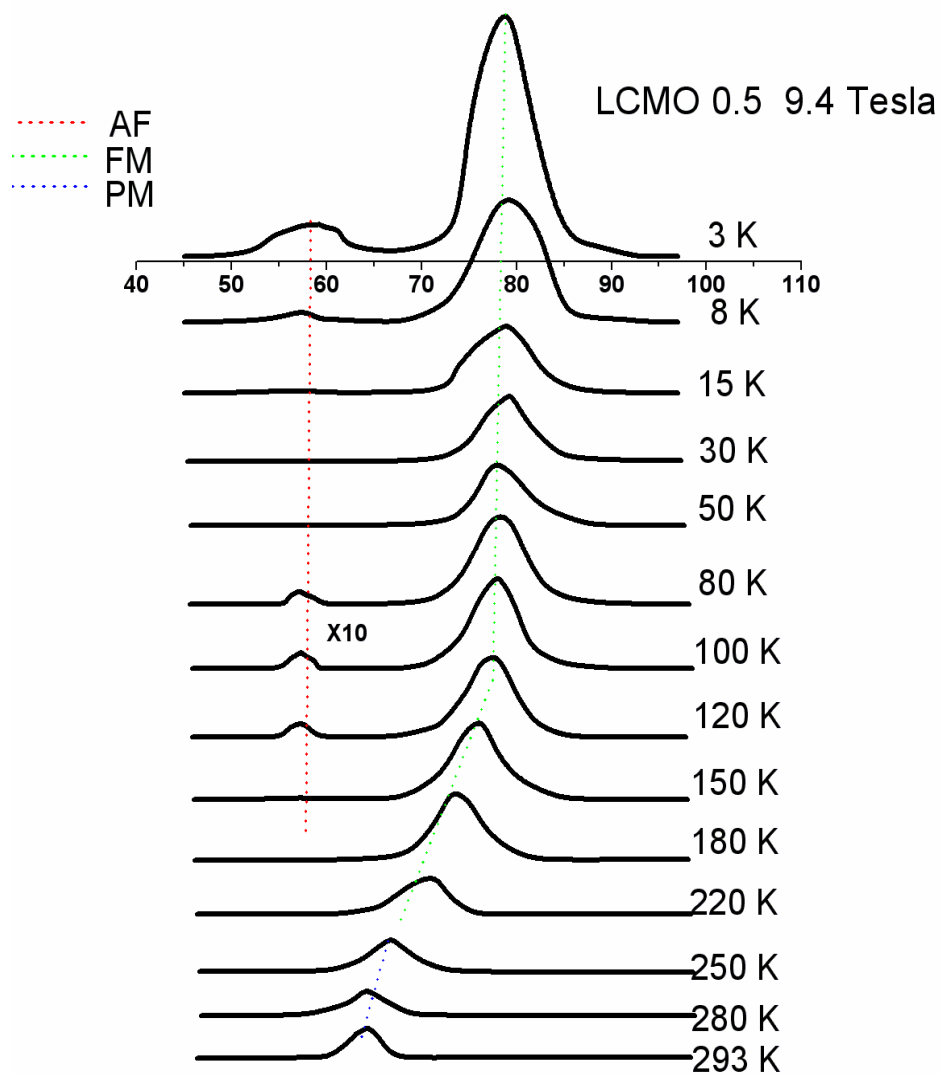


Σχήμα 108. Θερμοκρασιακή εξέλιξη της συχνότητας συντονισμού των AF και FM φασματικών γραμμών για την ένωση $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

5.5.2.2 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσία 9.4 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K.

Η μαγνήτιση του συστήματος $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, όπως υπέδειξαν οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας πάνω από τα 8.5T διαφοροποιείται σημαντικά με αυτή που λήφθηκε σε χαμηλότερα μαγνητικά πεδία (2.35T, 4.7T). Το γεγονός αυτό μας οδήγησε στην περαιτέρω μελέτη του συστήματος σε υψηλότερο μαγνητικό πεδίο της τάξεως των 9.4T ($H_0 > 8.5\text{T}$).

Τα φάσματα NMR του $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ που λήφθηκαν στα 9.4T παρουσιάζονται αναλυτικά στο σχήμα 109.



Σχήμα 109. Θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La της ένωσης $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4 T. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των AF φασμάτων ($_{AF}\text{La}$) και των FM φασμάτων ($_{FM}\text{La}$).

Όπως παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα, η επίδραση του υψηλού μαγνητικού πεδίου επιφέρει σημαντικές μεταβολές στη φυσική του συστήματος ιδιαίτερα στις υψηλές θερμοκρασίες.

Η θερμοκρασία μετάβασης T_C εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~220K) έναντι του 260K (4.7T) γεγονός που είναι σε συμφωνία με τις μαγνητικές μετρήσεις. Η μετατόπιση της θερμοκρασίας Curie σχετίζεται με την μεταβολή της ποσοστιαίας αναλογίας των μαγνητικών φάσεων που επιφέρει το υψηλό μαγνητικό πεδίο. Η FM φάση ενισχύεται μέσω του προσανατολισμού ακόμη και των άτακτων ιδιοστροφορμών (spin disordered regions). Με την ενίσχυση της FM φάσης ευνοείται η ενεργοποίηση του μηχανισμού διπλής ανταλλαγής (DE) αυξάνοντας την αγωγιμότητα του συστήματος, ιδιαίτερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες ηλεκτρικής αγωγιμότητας, έχει παρατηρηθεί ηλεκτρική μετάβαση από την FM-μονωτική στην FM-«μεταλλική» (Smolyaninova et al., Dho et al.).

Στα 9.4T το PM NMR σήμα εντοπίζεται στα ~63MHz με μέσο εύρος φασματικής γραμμής ~3MHz. Μειώνοντας τη θερμοκρασία εμφανίζεται μετάβαση PM→FM πλησίον στους 220K. Το FM NMR σήμα μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες και εμφανίζει διαπλάτυνση, παρόμοια με αυτή του πλήρως FM πολωμένου και μεταλλικού $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Η δεύτερη μαγνητική μετάβαση εντοπίζεται και πάλι στους 140K και σχετίζεται με την FM→AF, όπου εμφανίζεται και το πρώτο AF NMR σήμα σε χαμηλές συχνότητες (~57MHz, μέσο εύρος φασματικής γραμμής ~1.5MHz).

Μειώνοντας τη θερμοκρασία ακόμη και κάτω από τους 150K, το AF NMR σήμα είναι πολύ ασθενές ($\times 10$, για να είναι εμφανές στο σχήμα) ενώ μετά τους 70K είναι αδύνατη η παρατήρηση του. Το AF σήμα επανεμφανίζεται όπως και στους 4.7T μετά τους 25K και πάλι ιδιαίτερα ενισχυμένο αλλά στους 4K εμφανίζεται λιγότερο ασύμμετρα διαμορφωμένο. Αντίθετα, το FM NMR σήμα διατηρείται σταθερό και ενισχυμένο σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος με ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην περιοχή (80K-150K) όπου συνυπάρχει με το AF.

Οι μετρήσεις NMR (9.4T) επαληθεύουν τις μαγνητικές μετρήσεις για την ύπαρξη μερικής διατάραξης της τάξης των σπιν και του ηλεκτρικού φορτίου (melting of spin and charge ordering) σε υψηλά πεδία.

Η διατάραξη της τάξης του ηλεκτρικού φορτίου σε υψηλά μαγνητικά πεδία συνδέεται με την διατάραξη των zig-zag αλυσίδων που σχηματίζει η CE-δομή του $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Οι σιδηρομαγνητικά διατεταγμένες zig-zag αλυσίδες (...-Mn³⁺-Mn³⁺-...) είναι η μόνη δίοδος για τα e_g ηλεκτρόνια να μεταπηδούν μεταξύ των τροχιακών, συνεπώς οποιαδήποτε αταξία στη θέση των Mn³⁺ επιφέρει μεταβολή στην διαμόρφωση της περιοδικότητας $2a_o$ αποκλίνοντας κατά δ (C-IC). Φυσικά για να ενισχυθεί η FM φάση, το μαγνητικό πεδίο θα πρέπει να υπερβαίνει τα 12T έτσι ώστε μέσω της στρέψης των σπιν να διαταραχθεί η ενέργεια ανταλλαγής της AF φάσης και ακολούθως να μεταβληθεί το κυματόνισμα (q_{CE}) της περιοδικότητας της CE-δομής (Cheong et al., Rao et al.). Σύμφωνα όμως με μία προγενέστερη NMR μελέτη στο ίδιο υλικό, η μείωση της έντασης του σήματος ¹³⁹La κάτω από τους 150K δεν θα πρέπει να αποδίδεται στην ανάπτυξη κεκλιμένης AF φάσης (canted AF) διότι σε μία τέτοια περίπτωση δεν αναμένουμε μείωση έως εξαφάνισης του σήματος αλλά μια μετατόπιση της φασματικής γραμμής σε συχνότητες πλησίον του FM σήματος [209].

5.5.3 Μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ¹³⁹La στο δείγμα $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεων 4.7T (ή 47kOe) και 9.4T

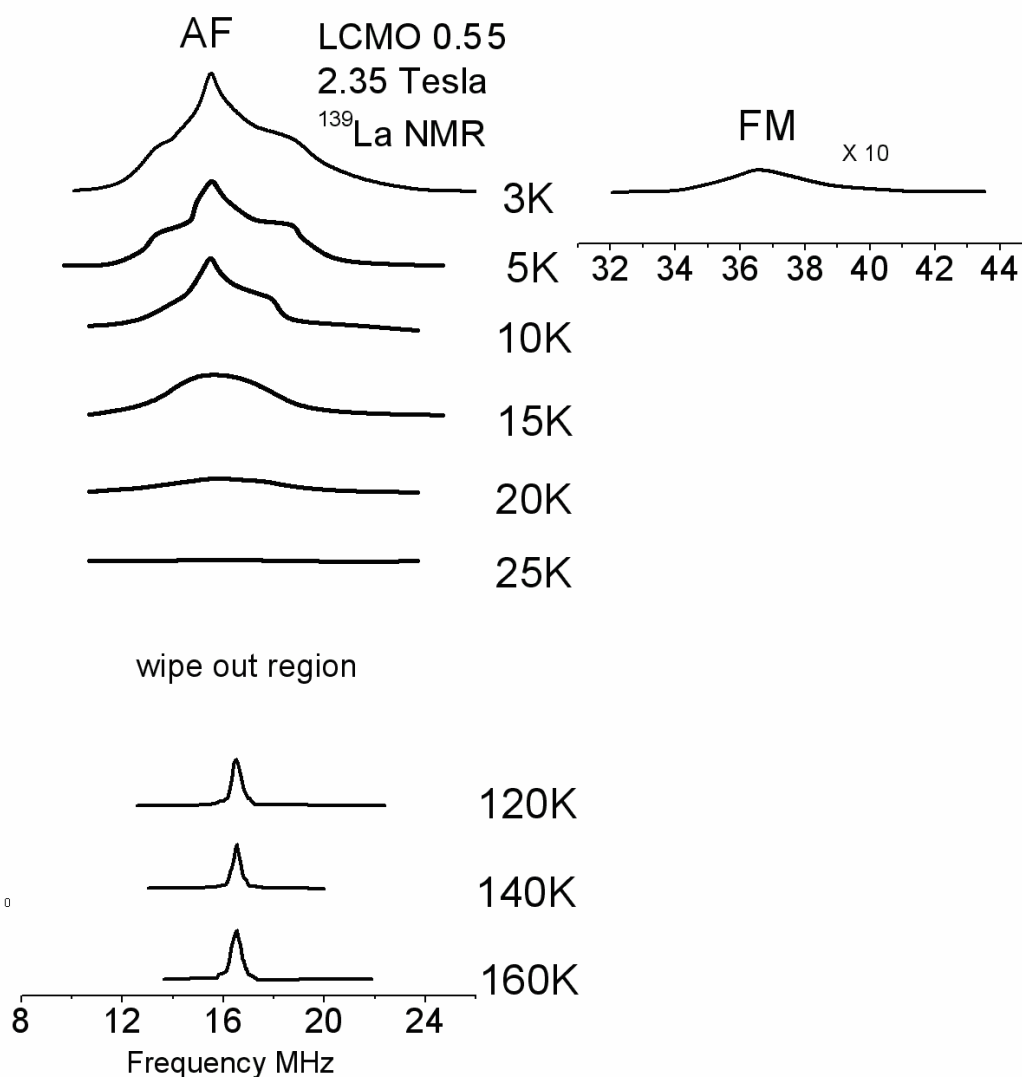
Οι μετρήσεις της φασματικής γραμμής για το δείγμα $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ έγιναν συναρτήσει της θερμοκρασίας στο εύρος 2K-340K. Τα φάσματα λήφθηκαν μέσω της μεθόδου της ηχούς των σπιν από την ακολουθία δύο παλμών ίσης διάρκειας ικανοποιώντας την σχέση απόστασης (τ) μεταξύ των δύο παλμών με την συνθήκη $\tau \ll T_2$, έτσι ώστε να μην έχει επίδραση στη μορφή του φάσματος. Τέλος, σε κάθε συχνότητα μέτρησης η διάταξη συντονισμού-δειγματοφορέας συντονίζονταν με την όλη διάταξη στα 50Ω έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη μεταφορά ακτινοβολίας r.f στο δείγμα (point-to-point method).

5.5.3.1 ¹³⁹La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία 2.35 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K.

Το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ βρίσκεται αρκετά μακριά από το φασικό όριο ($x=0.50$) αλλά όπως φαίνεται από τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας εμφανίζει

έντονη εξάρτηση από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Το δείγμα διατηρεί μαγνητική υστέρηση όπως και το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ αλλά μικρότερου εύρους και έντασης. Θα λέγαμε ότι, η μαγνητική του συμπεριφορά είναι ενδιάμεση μεταξύ των $x=0.50$ και $x=0.63$. Παρουσία μαγνητικού πεδίου της τάξεως των 2.35T το σύστημα διατηρεί χαμηλές τιμές μαγνητικής ροπής υποδεικνύοντας την αντισιδηρομαγνητική φύση του.

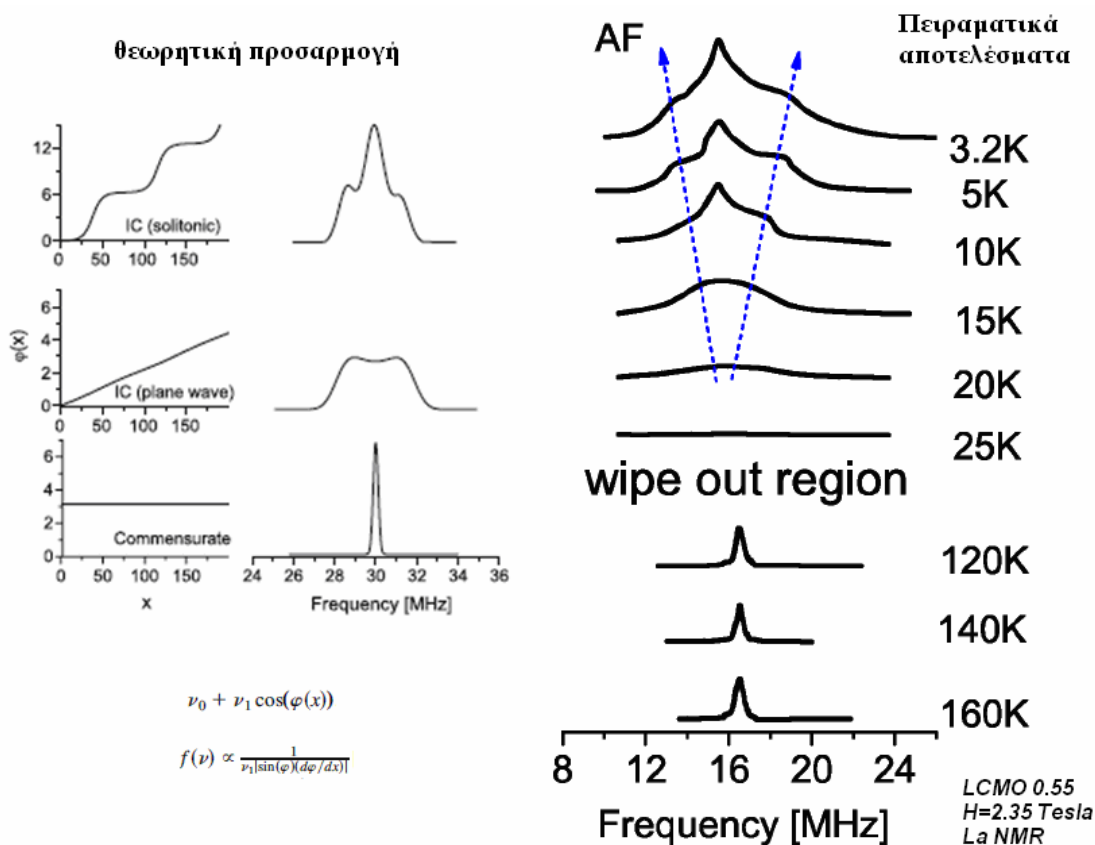
Με σκοπό να μελετήσουμε την επίδραση του μαγνητικού πεδίου στην βασική κατάσταση του συστήματος $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ διεξήγαμε μετρήσεις NMR αρχικά στα 2.35T. Στο σχήμα 110 παρουσιάζεται αναλυτικά η θερμοκρασιακή εξέλιξη του συστήματος $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία των 2.35T.



Σχήμα 110. Θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La της ένωσης $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 2.35T. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των AF φασμάτων (AFLa) και των FM φασμάτων (FMLa).

Οι μετρήσεις NMR υπέδειξαν ότι η βασική κατάσταση του συστήματος με ποσοστό νόθευσης $x=0.55$ είναι αντισιδηρομαγνητική. Το AF NMR σήμα εμφανίζεται εντοπισμένο στους 16.5MHz με μέσο φασματικό εύρος $\sim 0.40\text{MHz}$.

Όπως και στο υλικό με ποσοστό $x=0.50$ μετά τους 70K το AF NMR σήμα εξαφανίζεται πλήρως και επανεμφανίζεται μετά τους 20K εντοπισμένο στους 15.5MHz. Η επάνοδος του AF σήματος αποδίδεται με ένα διαπλατυσμένο φάσμα (~4MHz) όπου μετά τα 10K εμφανίζει παρόμοια δομή με τη θεωρητικά συνδεδεμένη με την ανάπτυξη μιας IC-SDW σολιτονικής δομής. Το AF φάσμα στα 3K παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης με το θεωρητικά προτεινόμενο, που περιγράψαμε στη παράγραφο 5.5.2.1, στο σχήμα 111.



Σχήμα 111. Θεωρητική και πειραματική μελέτη για τη θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La AF NMR της ένωσης $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 2.35T. Με διακεκομμένα βέλη απεικονίζεται η εξέλιξη του φάσματος από IC-plane wave σε IC-SDW solitonic.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα, η θεωρητική αναπαραγωγή των φασμάτων βρίσκεται σε άριστη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Συνεπώς, με βεβαιότητα πλέον μπορούμε να αποδώσουμε την ασύμμετρη και διαπλατυσμένη κατανομή AF NMR φασμάτων στην ύπαρξη σολιτονικών φάσεων στη βασική κατάσταση του συστήματος.

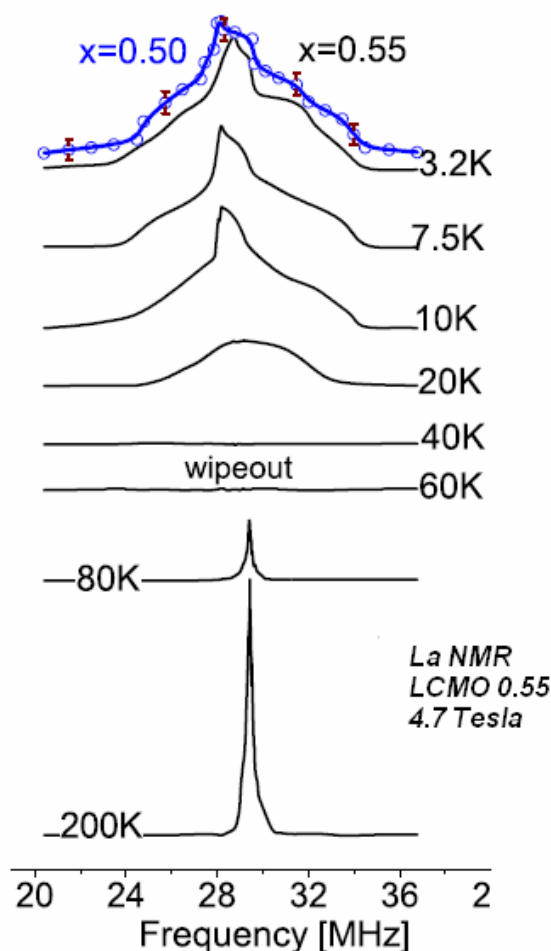
Το σήμα που σχετίζεται με την FM φάση δεν εντοπίστηκε στις υψηλές θερμοκρασίες παρόλο που οι μαγνητικές μετρήσεις εμφανίζουν μαγνητική υστέρηση στο θερμοκρασιακό εύρος (150K-220K). Το FM σήμα παρατηρήθηκε μόνο στο υγρό ήλιο (3K) αλλά και πάλι ήταν χαμηλότερο σε ένταση από το αντίστοιχο AF στην ίδια θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη μικρών FM περιοχών εντός μιας ισχυρής AF μήτρας στην βασική κατάσταση του συστήματος, όπως έχει παρατηρηθεί και από μετρήσεις σκέδασης νετρονίων και ηλεκτρονίων [200, 201].

5.5.3.2 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία 4.7 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K.

Οι μετρήσεις NMR του δείγματος με ποσοστό υποκατάστασης $x=0.55$ συνεχίστηκαν σε υψηλότερο μαγνητικό πεδίο, της τάξεως των 4.7T. Οι μαγνητικές μετρήσεις υπέδειξαν ότι στα 4.7 T η μαγνητική υστέρηση διευρύνεται σε σχέση με την αντιστοιχη στα 2.35T. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πιθανή ενίσχυση της FM φάσης εντός της AF μήτρας. Η FM φάση ενισχύεται λόγω της αύξησης του αριθμού των FM διατεταγμένων συσσωματωμάτων (βασιζόμενοι στο σενάριο του φασικού διαχωρισμού).

Καθώς αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο τα απομονωμένα FM συσσωματώματα σταδιακά συνδέονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα να ενεργοποιείται τοπικά ο μηχανισμός της διπλής ανταλλαγής. Το φαινόμενο της συνένωσης των FM συσσωματωμάτων πιστοποιείται και από μετρήσεις ειδικής αγωγιμότητας (Shah et al. [202]).

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι μετρήσεις NMR για το υλικό LCMO 0.55 παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7T.



Σχήμα 112. Θερμοκρασιακή μελέτη των AF NMR φασμάτων του υλικού $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7T. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται το φάσμα του $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ στους 3.2K.

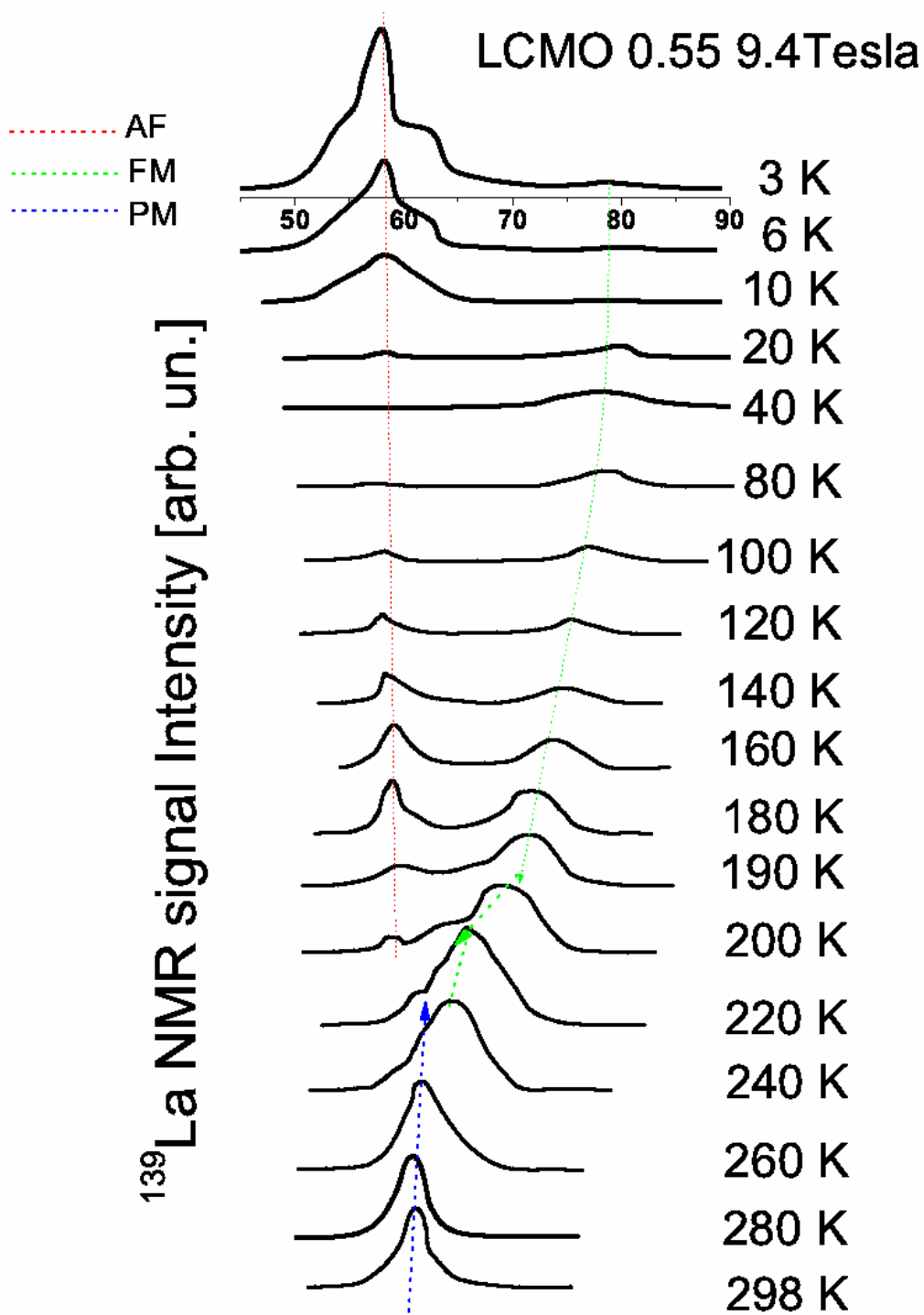
Το AF σήμα εντοπίζεται στην ίδια συχνότητα (~29MHz) που εμφανίζεται και στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ στα 4.7T. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την σταθερότητα της AF φάσης συναρτήσει του ποσοστού νόθευσης. Η θερμοκρασιακή εξέλιξη του AF σήματος είναι παρόμοια με την αντίστοιχη του $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Συγκεκριμένα, μειώνοντας τη θερμοκρασία το σήμα διατηρείται σταθερό (συχνότητα συντονισμού και εύρος γραμμής) ενώ μετά τα 70K εξαφανίζεται και επανεμφανίζεται διαπλατυσμένο στους 20K. Τέλος, στο θερμοκρασιακό εύρος (15K-3K) το AF φάσμα λαμβάνει τη θεωρητικά προβλεπόμενη ασύμμετρη δομή (IC-solitonic), παρόμοια με του δείγματος $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

5.5.3.3 ^{139}La NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία 9.4 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K.

Παρουσία μαγνητικού πεδίου 8.5T, η μαγνητική επιδεκτικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ πλησιάζει τη μορφή του υλικού $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ σε χαμηλότερο πεδίο (2.35T). Μία πιθανή ερμηνεία μπορεί να αποδοθεί στην μερική διατάραξη της τάξης φορτίου με τους δύο κλάδους της μαγνήτισης (ZFC-FC) να διαχωρίζονται μεταξύ τους. Η αναλογία πάντως μεταξύ των δύο μαγνητικών φάσεων έχει σίγουρα διαταραχθεί, η χαμηλή όμως μαγνητική ροπή (~0.7 emu/gr, 3K) καθιστά ακόμη το σύστημα πλήρως AF. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο διαχωρισμός του ZFC από το FC είναι εντονότερος και με χαρακτηριστικά που έχουν αποδοθεί από πολλούς ερευνητές ως χαρακτηριστικά υαλώδους φάσης.

Μέσω της φασματοσκοπίας NMR μελετήσαμε το παρόν δείγμα σε υψηλό μαγνητικό πεδίο της τάξεως των 9.4T. Τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά, υποδεικνύοντας ότι σε ορισμένες θερμοκρασίες ο ανταγωνισμός μεταξύ των διαφορετικών φάσεων (PM/AF/FM) είναι ισχυρός.

Στο σχήμα 113 παρουσιάζονται τα φάσματα ^{139}La NMR (PM, AF, FM) που λήφθηκαν για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-300K.



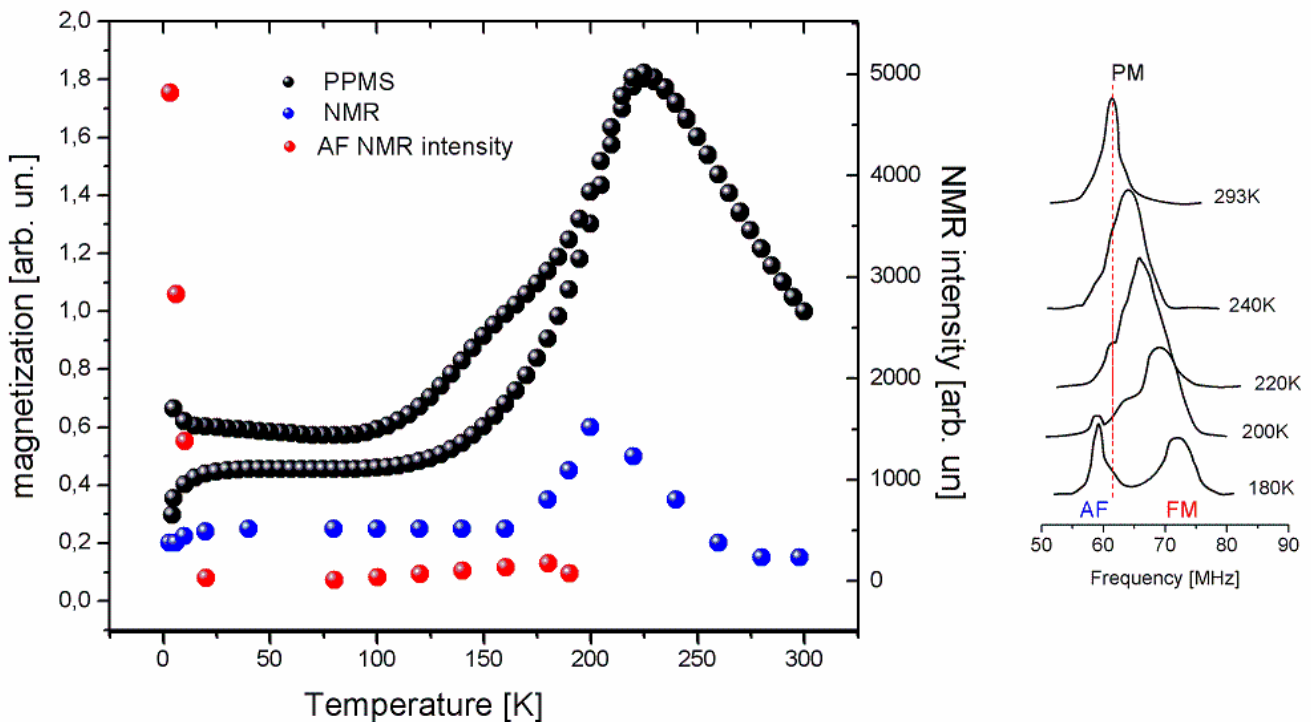
Σχήμα 113. Θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La της ένωσης $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4T. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των AF (AFLa), των FM (FMLa) και των PM φασμάτων.

Το PM NMR σήμα διατηρείται από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 260K όπου και λαμβάνει χώρα μετάβαση από την PM στην μικτή FM/AF φάση. Όπως φαίνεται στο σχήμα 113, η επικρατέστερη φάση μετά τους 250K είναι η FM, σε αντίθεση με τα

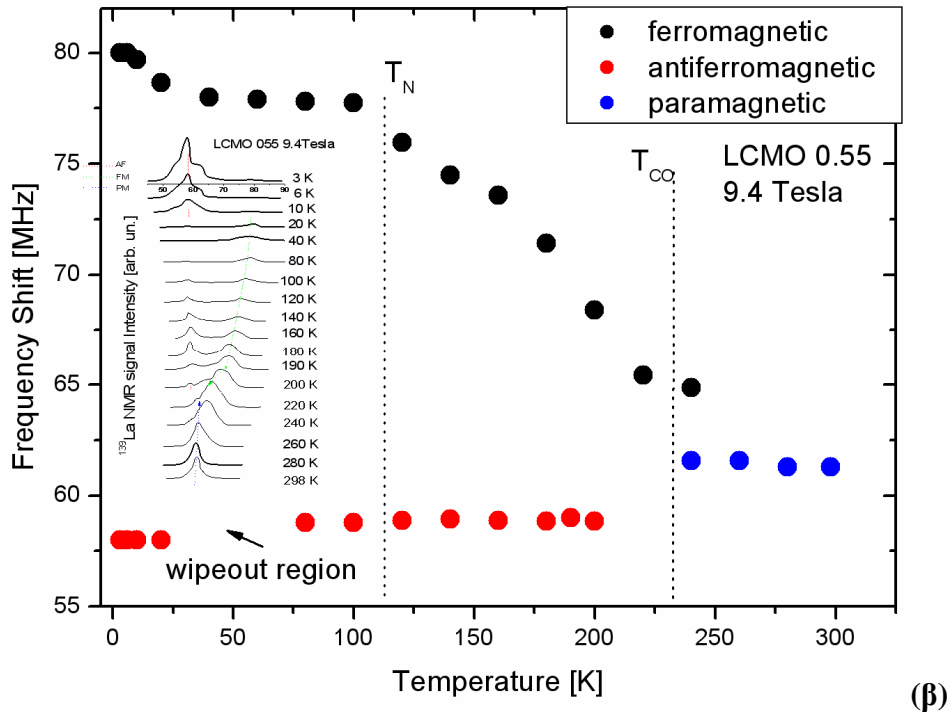
αποτελέσματα NMR του υλικού αυτού στα 2.35T και 4.7T. Μειώνοντας τη θερμοκρασία στο σύστημα συνυπάρχουν τρεις διαφορετικές φάσεις (PM/FM/AF) με την FM να επικρατεί έναντι των άλλων δύο.

Εντοπιστική είναι η συνύπαρξη των τριών μαγνητικών φάσεων στους 200K, ερμηνεύοντας τη χαρακτηριστική διπλή κορυφή που εμφανίζει στη θερμοκρασία αυτή η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού (σχήμα 81). Στους 180K, εμφανίζεται μετάβαση από την FM/AF (μικρής εμβέλειας) στην FM/AF (μακράς εμβέλειας). Το AF σήμα εντοπίζεται στους 57 MHz ενώ το FM στους 75MHz. Στις υψηλές θερμοκρασίες ($T > 80K$) το φασματικό εύρος του AF υπολογίστηκε στα 2MHz σε αντίθεση με το FM που υπολογίστηκε γύρω στα 5MHz. Η συνύπαρξη της AF και FM φάσης διατηρείται μέχρι τους 80K όπου η ένταση της AF σταδιακά εξασθενεί έως την πλήρη εξαφάνιση του σήματος.

Το FM σήμα διατηρείται σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος με δύο χαρακτηριστικές μετατοπίσεις, η πρώτη στους $T_{CO} = 220K$ που συνδέεται με την ανάπτυξη της τάξης του ηλεκτρικού φορτίου και της ιδιοστροφορμής και η δεύτερη στους 70K όπου λαμβάνει χώρα και η ολική εξαφάνιση του AF σήματος, υποδεικνύοντας ότι οι δύο φάσεις δεν είναι απομονωμένες αλλά συνεχίζουν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Για λόγους σύγκρισης των τεχνικών PMMS και NMR παρουσιάζεται στο σχήμα 114 η θερμοκρασιακή εξέλιξη των διαφορετικών μαγνητικών φάσεων, εστιάζοντας στην περιοχή (180K-293K) όπου λαμβάνει χώρα η συνύπαρξη/ανταγωνισμός και των τριών μαγνητικών φάσεων.



(α)



Σχήμα 114. Σύγκριση μεταξύ της μελέτης του δείγματος $x=0.55$ με τη τεχνική του PPMS και της φασματοσκοπίας NMR. (α) Στο θερμοκρασιακό εύρος 2K-70K η μαγνητικοί κλάδοι αποκλίνουν (PPMS) καθώς το NMR ανιχνεύει την επανεμφάνιση του AF σήματος. Στο διπλανό σχήμα, απεικονίζεται για το θερμοκρασιακό εύρος (180K-293K) η συνύπαρξη των τριών μαγνητικών φάσεων. (β) Το NMR ακολουθεί με συνέπεια τη μακροσκοπική μαγνήτιση (PPMS) μέσω της μετατόπισης της συχνότητας και για τις τρεις μαγνητικές φάσεις.

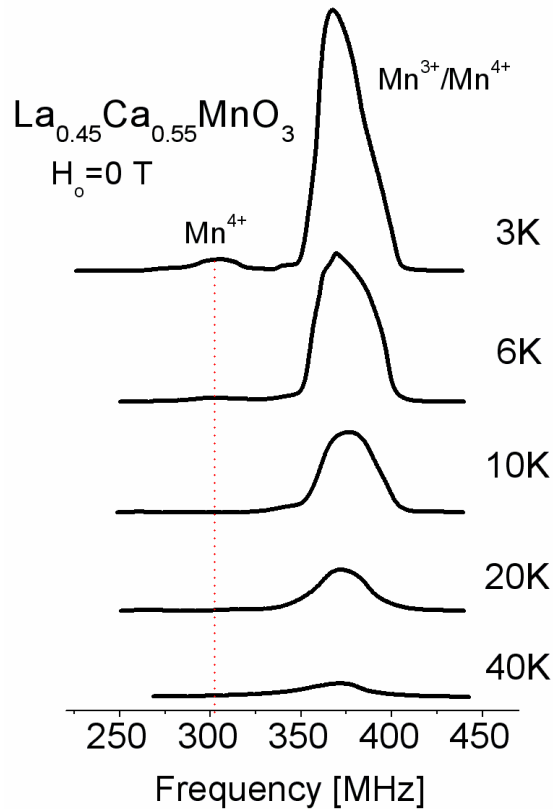
5.5.3.4 ^{55}Mn NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ απουσία μαγνητικού πεδίου για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-150K.

Συμπληρωματικά με τις μετρήσεις του πυρήνα ^{139}La , πραγματοποιήθηκε μελέτη του πυρήνα ^{55}Mn απουσία μαγνητικού πεδίου. Ο πυρήνας ^{55}Mn παρέχει τη δυνατότητα ανίχνευσης της διαφορετικής κατάστασης φορτίου του κάθε ιόντος Mn, παρακολουθώντας το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο από την αλληλεπίδραση επαφής Fermi. Σύμφωνα, με την σχέση:

$$B_{hf} = \frac{A\langle S \rangle}{\hbar\gamma} \quad (93)$$

Το υπέρλεπτο πεδίο εξαρτάται από την ηλεκτρονική πυκνότητα $\langle S \rangle$ που είναι διαφορετική για το Mn^{3+} και για το Mn^{4+} (δες, κεφάλαιο 4).

Επιλέξαμε να μετρήσουμε το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.55$, λόγω της ενδιαμέσης συμπεριφοράς του σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Λήφθηκαν φάσματα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου να διερευνήσουμε την βασική κατάσταση του συστήματος. Τα αποτελέσματα φαίνονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 115.



Σχήμα 115. Μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{55}Mn , απουσία μαγνητικού πεδίου για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-40K.

Η φασματική γραμμή του δείγματος $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ στους 3K βρίσκεται στην αντισηδηρομαγνητική μεταλλική κατάσταση (AF-M) γεγονός που πιστοποιείται από την χαμηλών συχνοτήτων κορυφή στους 300MHz που αφορά τις εντοπισμένες καταστάσεις φορτίου Mn^{4+} (AF) και την υψηλών συχνοτήτων κορυφή που εντοπίζεται στη συχνότητα 380MHz που αφορά την γρήγορη μεταπήδηση των οπών ανάμεσα στις θέσεις των ιόντων $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

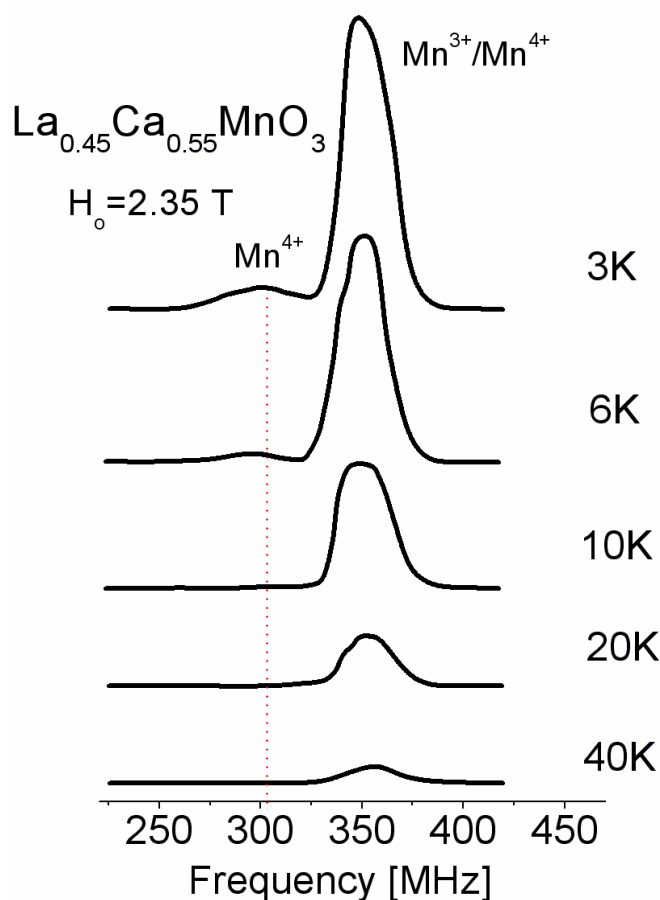
Η συχνότητα μεταπήδησης των οπών είναι πολύ γρήγορη συγκριτικά με την συχνότητα Larmor και οι πυρήνες «αισθάνονται» μία μέση τιμή για το υπέρλειπο πεδίο. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία και τα δύο σήματα μειώνονταν σε ένταση, με το σήμα του Mn^{4+} να εξαφανίζεται πάνω από τους 10K ενώ το σήμα του $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ να διατηρείται μέχρι τους 65K και μετά να εξαφανίζεται. Η συμπεριφορά αυτή είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις του πυρήνα ^{139}La για όλο το εύρος νόθευσης ($x=0.50-0.70$) όπου εμφανίζεται το φαινόμενο εξαφάνισης του σήματος NMR.

Σημαντικό είναι το γεγονός, ότι απουσία μαγνητικού πεδίου το σήμα NMR μπορεί να προέρχεται από μαγνητικές περιοχές (magnetic domains) ή από μαγνητικά τοιχώματα (magnetic domain walls), τα οποία και εμφανίζουν διαφορετική προσαύξηση στην αλληλεπίδραση τους με την r.f ακτινοβολία (r.f enhancement) του NMR (δες κεφάλαιο 4). Ειδικότερα, τα σήματα που αφορούν μαγνητικά τοιχώματα εμφανίζονται ενισχυμένα λόγω της ευκολίας στρέψης των μαγνητικών ροπών που τα συνθέτουν (domain wall mobility).

Έτσι λοιπόν, το υψηλής έντασης σήμα στους 380MHz δεν μπορεί να θεωρηθεί ως η πλεονάζουσα φάση στις χαμηλές θερμοκρασίες, εφόσον έχει πιστοποιηθεί τόσο μέσω των μετρήσεων ^{139}La όσο και με μαγνητικές μετρήσεις ότι η βασική κατάσταση του συστήματος είναι AF εντός της οποίας συνυπάρχουν μικρής εμβέλειας FM ψήγματα.

5.5.3.5 ^{55}Mn NMR στο υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 2.35 Tesla για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-150K.

Μετρήσεις του πυρήνα ^{55}Mn πραγματοποιήθηκαν και εντός μαγνητικού πεδίου εντάσεως 2.35T. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο σχήμα 116.



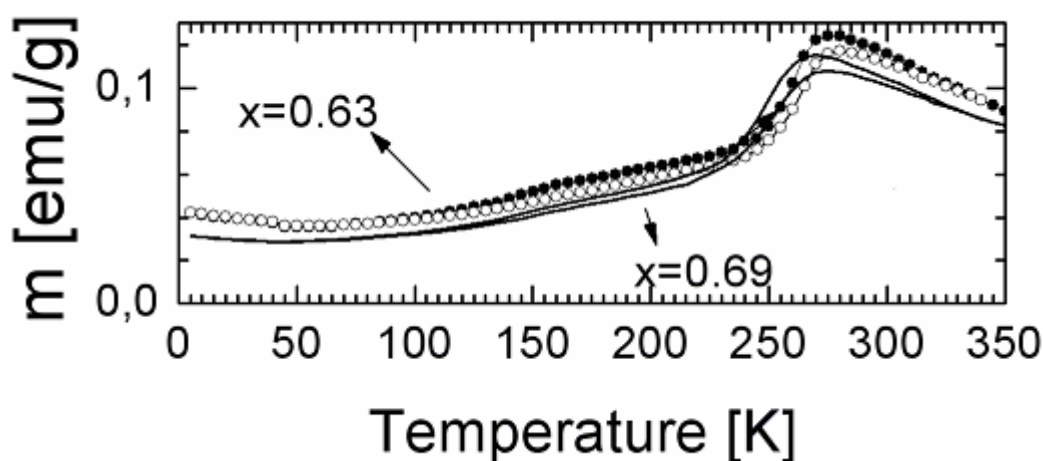
Σχήμα 116. Μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{55}Mn , παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 2.35T για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-40K.

Οι μετρήσεις υπέδειξαν τη παρουσία και των δύο σημάτων που παρατηρήθηκαν απουσία μαγνητικού πεδίου. Συγκεκριμένα, το σήμα του Mn^{4+} εντοπίστηκε σταθερό στην συχνότητα που ανιχνεύτηκε και απουσία πεδίου, το σήμα όμως που αφορά το $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ παρουσίασε μετατόπιση κατά $\sim 20\text{MHz}$ προς χαμηλότερες συχνότητες. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία το σήμα Mn^{4+} μειώνονταν έως την πλήρη εξαφάνιση του μετά τους 6K. Αντίθετα με το σήμα $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ που εμφάνισε συνεχή μετατόπιση αυξανόμενης θερμοκρασίας και της πλήρους εξαφάνισης του μετά τους 80K.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι το μαγνητικό πεδίο επιδρά σημαντικά στην αναλογία των φάσεων AF/FM της βασικής κατάστασης του συστήματος, με τη FM φάση να ενισχύεται έναντι της AF κατά την επιβολή μαγνητικού πεδίου (Papavassiliou et al. [203], Karusta et al. [130], Allodi et al. [132]).

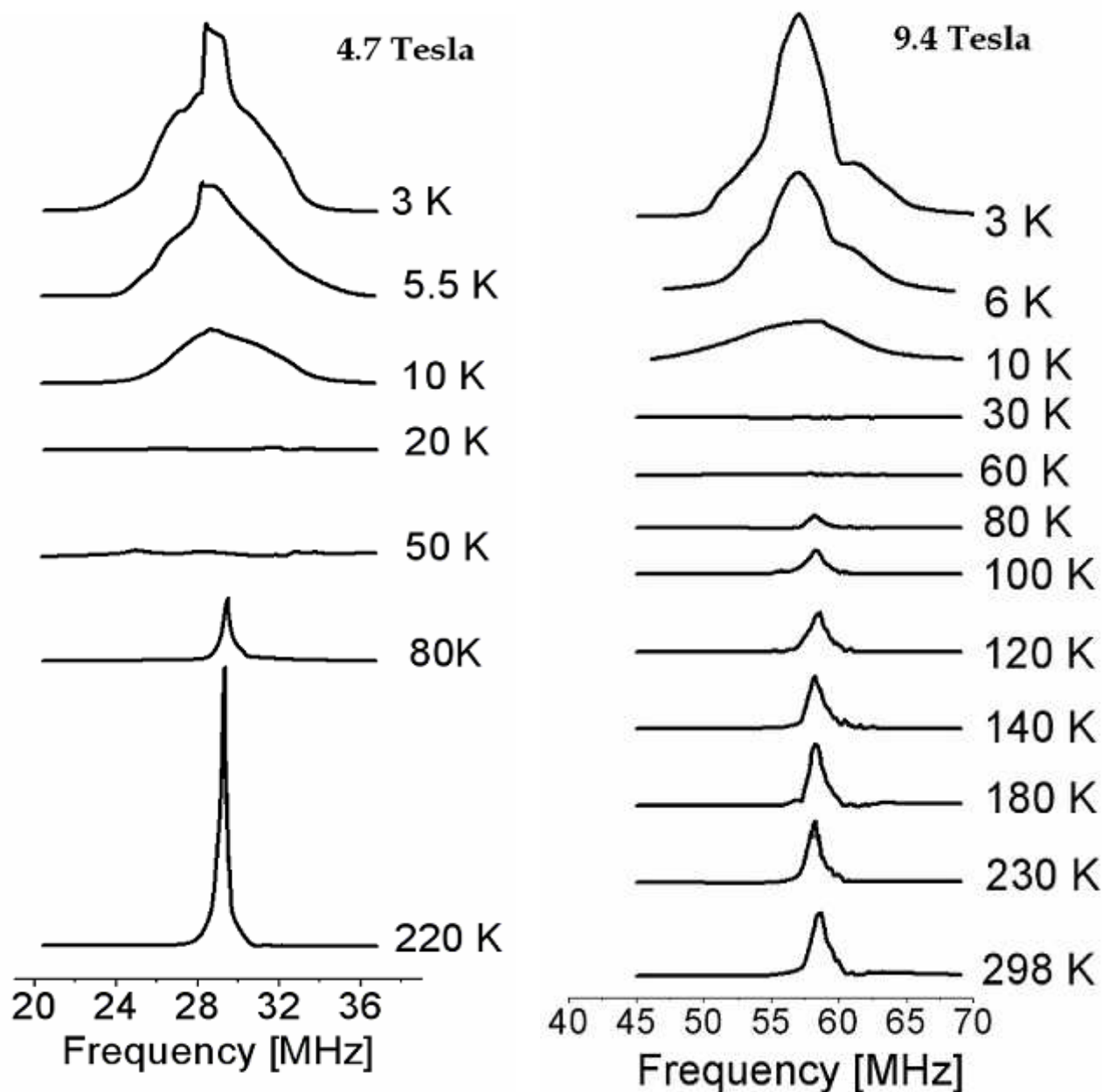
5.5.4 Μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La στα δείγματα $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεων 4.7T (ή 47kOe) και 9.4T

Τα δείγματα με ποσοστά νόθευσης $x=0.63$ και 0.69 σύμφωνα με πρόσφατες μετρήσεις σκέδασης νετρονίων εμφανίζουν μικτή μαγνητική δομή (CE-2/3). Η μικτή μαγνητική δομή τους, ιδιαίτερα για το σύστημα με $x=0.63$, έχει μελετηθεί έντονα (Radaelli et al., Pissas et al.) αλλά μέχρι σήμερα δεν έχει ερμηνευθεί πλήρως. Οι μετρήσεις ειδικής επιδεκτικότητας για τα δύο ποσοστά νόθευσης υποδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 117.



Σχήμα 117. Μαγνητικές μετρήσεις παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T για τα υλικά $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$ για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-350K.

Για τη μελέτη των δύο υλικών σε μικροσκοπικό επίπεδο λήφθηκαν φάσματα ^{139}La NMR για το θερμοκρασιακό εύρος 2K-340K παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T και 9.4T. Τα φάσματα NMR και για τα δύο δείγματα παρουσιάζονται στο σχήμα 118.

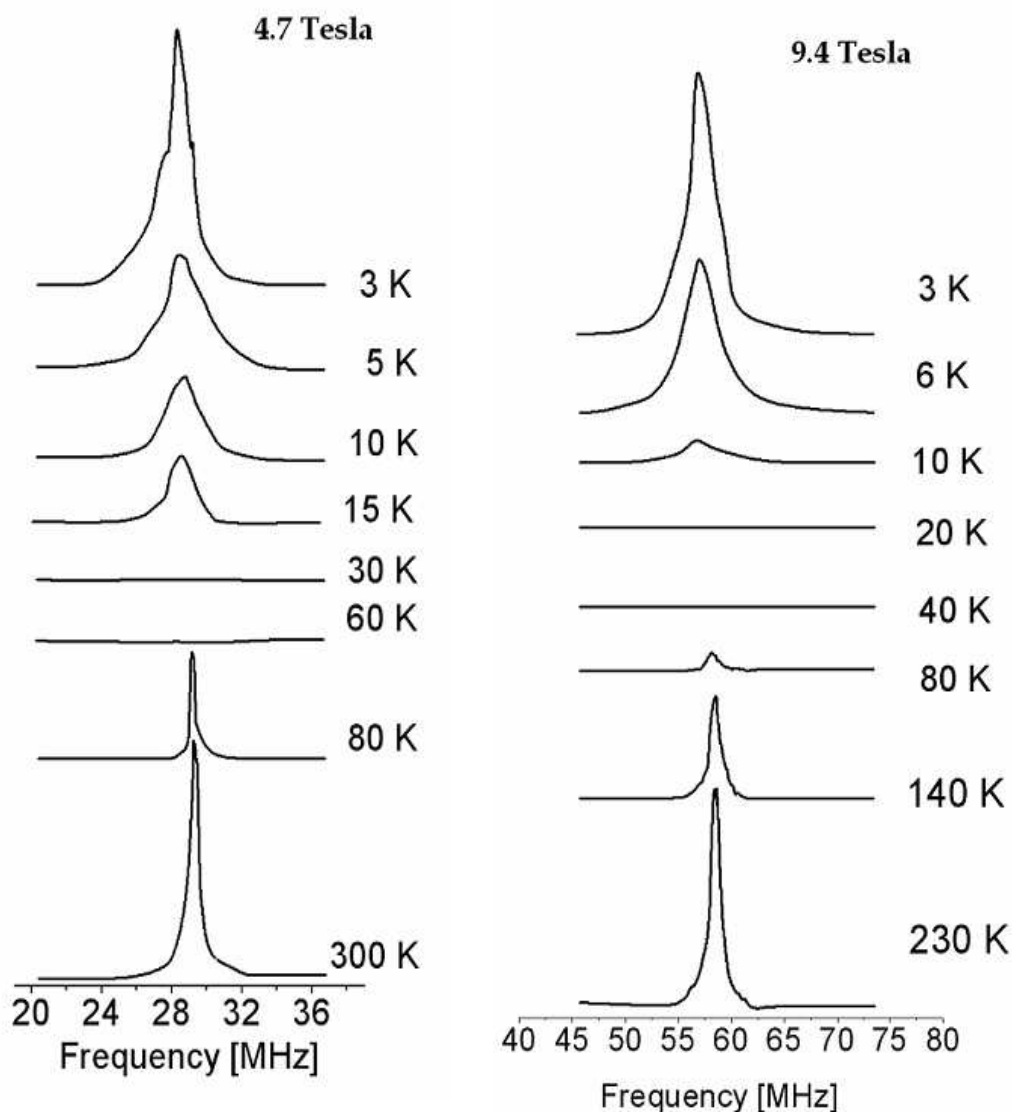


Σχήμα 118. Μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{139}La , παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T και 9.4T για το υλικό $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-320K.

Το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.63$ εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά με τα δείγματα $x=0.50$ και $x=0.55$ σε θερμοκρασίες πάνω από τους 80K. Τα φάσματα και στα δύο μαγνητικά πεδία είναι λεπτά με πολύ μικρό φασματικό εύρος ($\sim 0.5\text{MHz}$). Μετά τους 70K, το σύστημα $x=0.63$ υπόκειται στο φαινόμενο *wire out* έως την θερμοκρασία 15K όπου και επανεμφανίζεται διαπλατυσμένο και με υψηλή ένταση. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνεπής με τα δείγματα χαμηλότερης νόθευσης. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες το δείγμα εμφάνισε σολιτονική ασύμμετρη δομή (IC-SDW solitonic structure) και στα δύο μαγνητικά πεδία. Η αύξηση του εύρους της κεντρικής γραμμής του φάσματος για τους 3K στα 9.4T δικαιολογείται από την

υψηλή ένταση του μαγνητικού πεδίου, γεγονός που παρατηρήθηκε και στα δείγματα με χαμηλότερα ποσοστά υποκατάστασης.

Η μελέτη συνεχίστηκε και για το δείγμα $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$, για το οποίο τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά, ιδιαίτερα στις χαμηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, παρατηρήσαμε ότι μετά τους 20K όπου το AF επανεμφανίζεται το φάσμα διατηρεί μία συμμετρική δομή (Commensurate) έως και τους 3K. Η συμμετρική δομή του φάσματος υποδεικνύει ότι η μαγνητική δομή είναι σύμφωνη με το εκατέρωθεν κρυσταλλικό πλέγμα. Η συμμετρική δομή διατηρείται σταθερή παρουσία και υψηλών μαγνητικών πεδίων (9.4T) όπως φαίνεται στο σχήμα 119.



Σχήμα 119. Μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{139}La , παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T και 9.4T για το υλικό $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-320K.

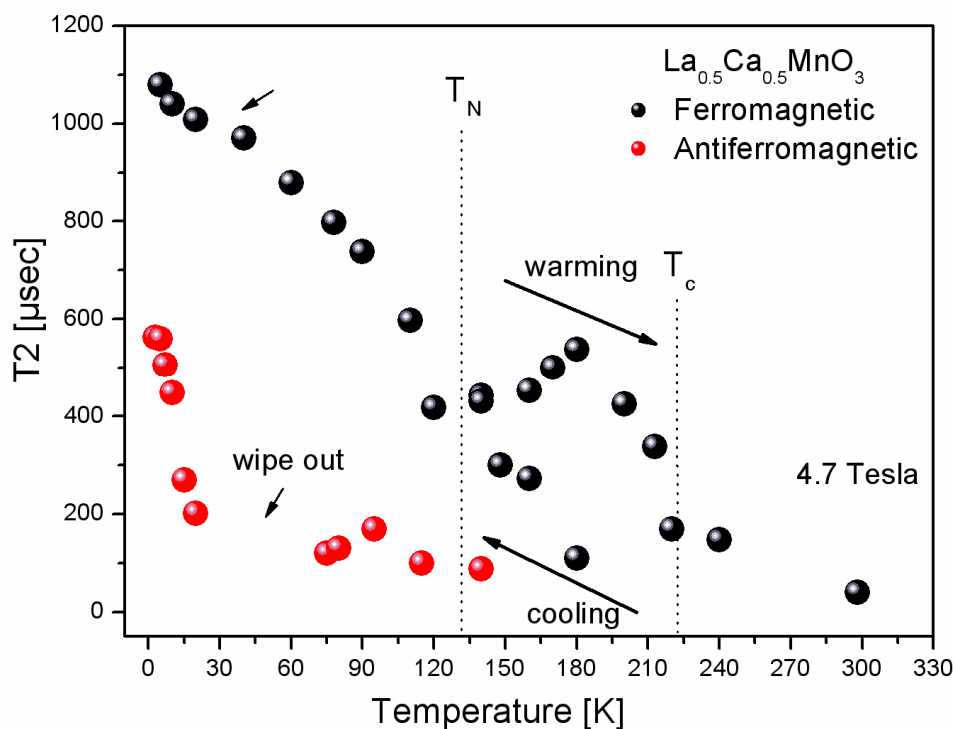
Η συμμετρική δομή του φάσματος στις χαμηλές θερμοκρασίες δικαιολογείται από πρόσφατες μετρήσεις περίθλασης ηλεκτρονίων και μετρήσεις από HR-TEM (Loudon et al., Cox et al., Cheong et al.), οι οποίες συμφωνούν στην ύπαρξη μίας σταδιακής IC-C μετάβασης καθώς το ποσοστό νόθευσης υπερβαίνει το $x=0.67$.

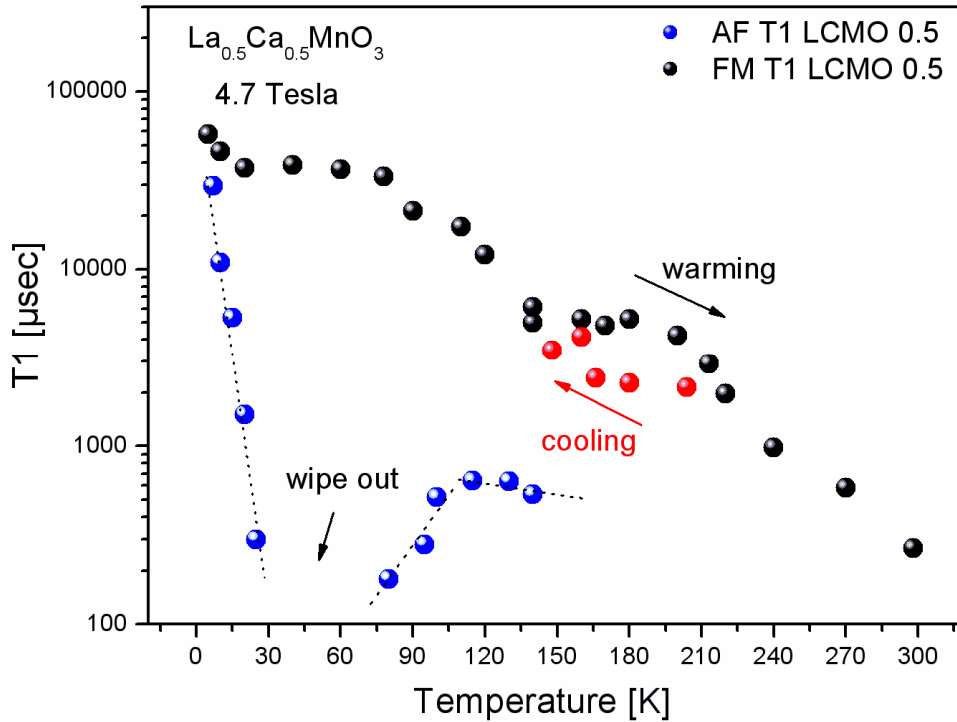
5.6 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης σπιν-σπιν (T2) και σπιν-πλέγματος (T1) συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα των υπερνοθευμένων μαγναντιών

Για τις μετρήσεις των χρόνων αποκατάστασης (T1,T2) μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες μέθοδοι με βάση την ιδιαιτερότητα του προς μελέτη υλικού (Κεφάλαιο 4). Στη μελέτη των μαγναντιών υψηλής νόθευσης όπου τα σήματα NMR είναι ασθενή, λόγω της AF φύσης των υλικών αυτών, χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της ηχούς των σπιν με παλμοσειρές του τύπου $\pi/2-\tau-\pi/2-\tau$ (T2) και $\pi/2-\tau-\pi/2-\tau-\pi/2$ (T1), όπου για την περίπτωση του T1, προκειμένου η μαγνήτιση να έχει προλάβει να επανέλθει στη κατάσταση ισορροπίας, προηγείται μία σειρά παλμών (comb) πριν την καταγραφή της echo. Οι μετρήσεις αποκατάστασης έγιναν σε όλα τα δείγματα και σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία (4.7T, 9.4T), ενώ το σφάλμα ήταν της τάξεως $\pm 3\%$ για όλα τα δείγματα. Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά οι μηχανισμοί αποκατάστασης για κάθε δείγμα.

5.6.1 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T2 και T1 για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.5$

Το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσίασε μονοεκθετική συμπεριφορά κατά την αποδιέγερση σπιν-σπιν (T2) σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος (3K-320K). Η μονοεκθετική αποκατάσταση υποδηλώνει ότι όλοι οι πυρήνες αποδιεγείρονται με τον ίδιο μηχανισμό. Στο σχήμα 120 παρουσιάζονται αναλυτικά η μεταβολή του χρόνου T2 και T1 για τα δύο σήματα (AF/FM) συναρτήσει της θερμοκρασίας.





Σχήμα 120. Οι χρόνοι αποκατάστασης T2 και T1 του πυρήνα ^{139}La (AF και FM), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-330K.

Τα δύο σήματα NMR ακολουθούν διαφορετική συμπεριφορά σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το AF σήμα εμφανίζει τέσσερις διαφορετικές περιοχές με διαφορετική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 20K ο χρόνος αποκατάστασης αυξάνει με μέγιστη τιμή στους 3K. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 20K, ο χρόνος T2 και T1 είναι μικρότερος από 10μsec (wipeout effect) με αποτέλεσμα το σήμα να εξαφανίζεται από το πεδίο παρατήρησης του NMR. Όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 70K ο χρόνος αποκατάστασης σταδιακά αυξάνεται πάνω από τα 80μsec τείνοντας στα 200μsec καθώς πλησιάζει τους 110K. Μετά όμως τα 120K ο χρόνος T2 και T1 μειώνεται και πάλι καθώς το σήμα πλησιάζει στην θερμοκρασία T_N (150K) όπου και εξαφανίζεται πλήρως.

Το FM σήμα ακολούθησε τελείως διαφορετική διαδρομή σε σχέση με το AF συναρτήσει της θερμοκρασίας. Διακρίνονται τέσσερις διαφορετικές περιοχές με τελείως όμως διαφορετική ερμηνεία από αυτή που αποδόθηκε για το AF σήμα. Ειδικότερα, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (cooling process) ο χρόνος T2, T1 αυξάνεται γραμμικά μέχρι τους 220K. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι το σύστημα είναι ακόμη PM. Στους 210K το σύστημα έχει μεταβεί στη FM/CO κατάσταση και ο χρόνος T2, T1 εμφανίζει μικρή αλλά παροδική πτώση έως τους 160K. Η πτώση του χρόνου T2, T1 στη θερμοκρασιακή περιοχή (210K-150K) έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές στο ίδιο υλικό (Yoshinari et al. [204], Dho et al. [205]) και έχει αποδοθεί στην μονωτική κατάσταση που δημιουργεί η τάξη του ηλεκτρικού φορτίου και των σπιν. Παρόμοια συμπεριφορά, έχει παρουσιάσει το ίδιο υλικό αλλά σε χαμηλά ποσοστά νόθευσης ($\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$), το οποίο χαρακτηρίστηκε ως FM μονωτής (Papavassiliou et al. [138], Pissas et al. [206]).

Μετά τους 160K ο χρόνος αποκατάστασης T2, T1 αυξάνει σχεδόν γραμμικά έως την θερμοκρασία των 70K, όπου και το αντίστοιχο AF σήμα έχει πλέον εξαφανιστεί.

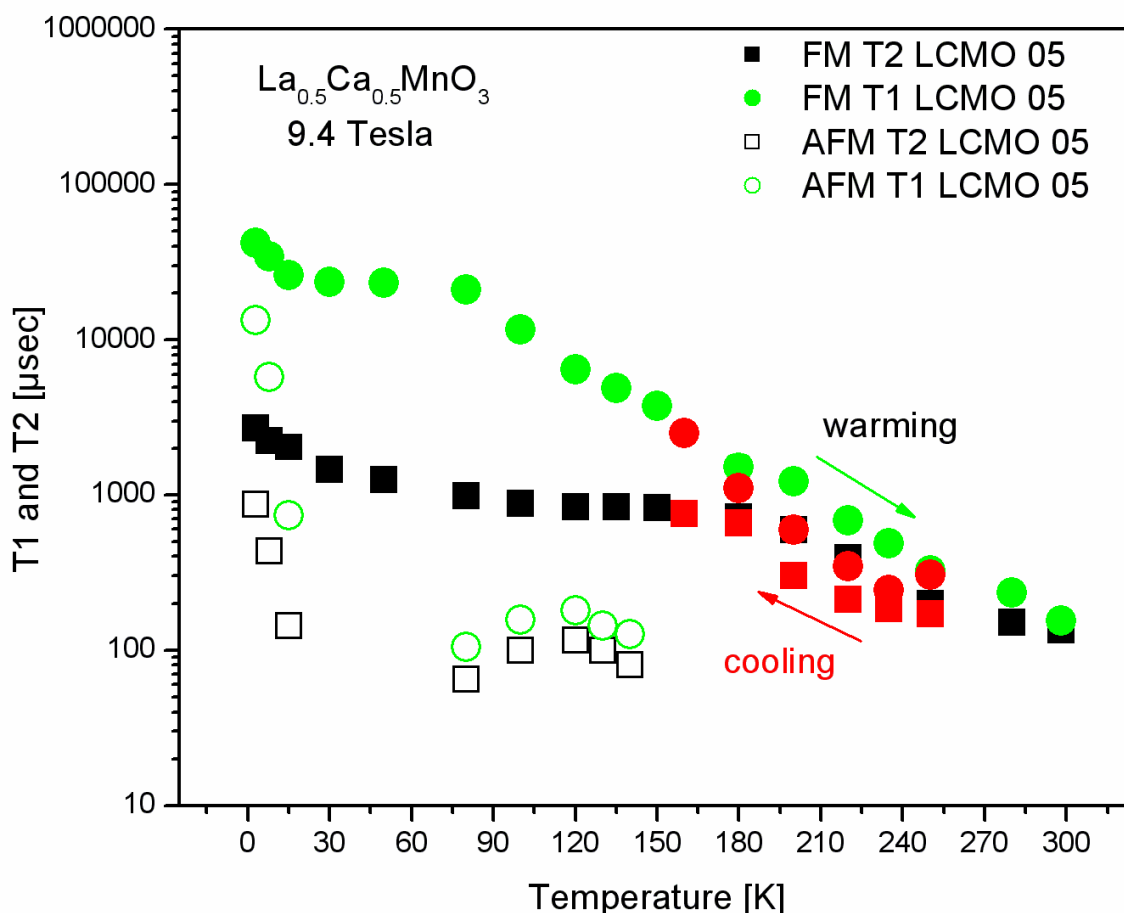
Από τους 70K έως τους 25K ο χρόνος T2, T1 παραμένει σχεδόν σταθερός και συνδέεται με την περιοχή όπου η κεντρική κορυφή της φασματικής γραμμής του $^{139}\text{FMLa}$ εμφανίζει απότομη μετατόπιση. Η ασθενής μετάβαση στους 70K έχει παρατηρηθεί και από τις μαγνητικές μετρήσεις του ίδιου υλικού (χ' , χ'' -επιδεκτικότητα). Μειώνοντας τη θερμοκρασία κάτω από τους 70K ο χρόνος T2/T1 αυξάνεται και πάλι μέχρι την χαμηλότερη θερμοκρασία μέτρησης (3K).

Η μελέτη των χρόνων T1 και T2 πραγματοποιήθηκε και κατά τη θέρμανση του υλικού, όπου και παρατηρήθηκε μαγνητική υστέρηση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία μεταξύ των θερμοκρασιών 150K-210K. Η περιοχή αυτή επιβεβαιώνει την πρώτη τάξεως μετάβασης από την μακράς εμβέλειας AF τάξη προς την FM/CO.

5.6.2 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T2 και T1 για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.5$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 9.4T.

Στο δείγμα $x=0.5$ οι μετρήσεις NMR και οι μαγνητικές μετρήσεις με PPMS υπέδειξαν ότι η επιβολή ενός υψηλού μαγνητικού πεδίου επιδρά σημαντικά στη φυσική του συστήματος. Αποδείξαμε ότι μαγνητικά πεδία πάνω από 8T αρκούν για να «λιώσει» έστω και μερικώς η τάξη του σπιν και του ηλεκτρικού φορτίου, ιδιαίτερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι μετρήσεις NMR του πυρήνα ^{139}La αποκάλυψαν τις ανταγωνιστικές δράσεις των δύο μαγνητικών φάσεων, παρέχοντας όμως πληροφορίες μόνο στατικών μεταβολών.

Η μελέτη του χρόνου αποκατάστασης T1 και T2 δίνει πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυρηνικών σπιν και του πλέγματος έτσι ώστε να έχουμε μία πλήρη εικόνα και για τις δυναμικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα. Τα αποτελέσματα των χρόνων αποκατάστασης T1 και T2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 121.



Σχήμα 121. Οι χρόνοι αποκατάστασης T_1 και T_2 του πυρήνα ^{139}La (AF και FM), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4T για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-300K.

Παρουσία υψηλότερου μαγνητικού πεδίου το υλικό δεν εμφάνισε σημαντική διαφορά ως προς τους χρόνους αποκατάστασης. Η θερμοκρασιακή συμπεριφορά είναι πανομοιότυπη με αυτή στα 4.7T. Κατά συνέπεια, ο δυναμικός χαρακτήρας των μαγνητικών μεταβάσεων διατηρείται αναλλοίωτος υπό την επιβολή υψηλών πεδίων τόσο κατά την ψύξη όπως και κατά την θέρμανση του υλικού.

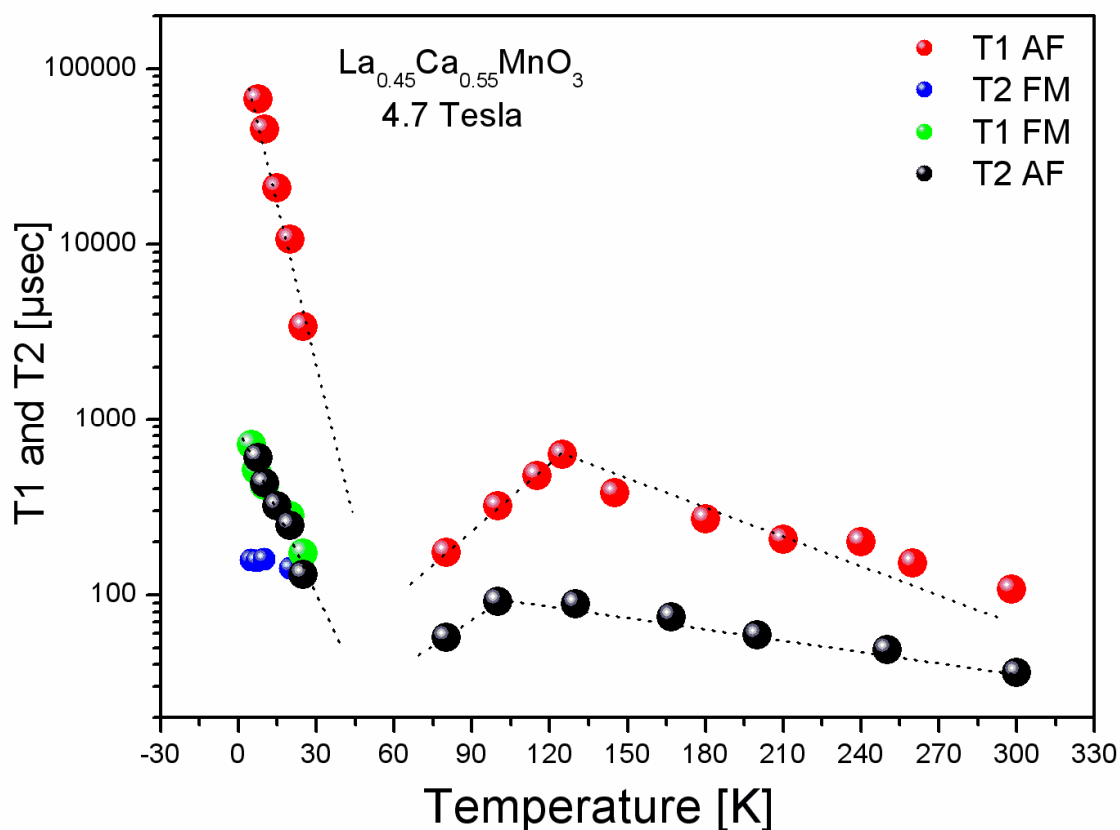
5.6.3 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T_2 και T_1 για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.55$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7T

Μετρήσεις περίθλασης νετρονίων στο παρόν δείγμα δεν δίνουν ενδείξεις για την παρουσία σιδηρομαγνητικών περιοχών (Radaelli et al., Pissas et al.). Συνεπώς το σήμα ^{139}La και ^{55}Mn NMR προέρχεται στις υψηλότερες συχνότητες από σιδηρομαγνητικά συσσωματώματα με πολύ μικρό μήκος συσχέτισης τα οποία είναι διασκορπισμένα εντός της αντισιδηρομαγνητικής μήτρας.

Επιπρόσθετα, οι μετρήσεις ^{55}Mn NMR υπέδειξαν ότι απουσία ή παρουσία μαγνητικού πεδίου ($H_0 < 3\text{T}$) η AF μήτρα διατηρείται σταθερά δίχως να εξαπλώνονται εντός της τα σιδηρομαγνητικά συσσωματώματα. Η επιβολή όμως μαγνητικού πεδίου πάνω από τα 3T ανατρέπει την θερμοδυναμική ισορροπία των δύο μαγνητικών φάσεων, με τη FM φάση να ενισχύεται και να ανιχνεύουμε FM σήμα ^{139}La σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ενίσχυση της FM κατάστασης θα μπορούσε να

ερμηνευθεί μέσω του μοντέλου επανένωσης των FM συσσωματωμάτων που πρότεινε ο Dagotto και η Moreo το 2002 (percolation theory) [92].

Οι μετρήσεις αποκατάστασης T1 και T2 για το υλικό με ποσοστό υποκατάστασης $x=0.55$, πιστοποιούν τον κοινό μηχανισμό του παρόντος δείγματος με αυτό του $x=0.50$ (σχήμα 122). Το AF σήμα ακολουθεί την ίδια διαδρομή και πανομοιότυπη συμπεριφορά με την αντίστοιχη του $x=0.5$. Αποδεικνύοντας ότι ο δυναμικός χαρακτήρας είναι κοινός ακόμη και ανεξάρτητος του ποσοστού νόθευσης.



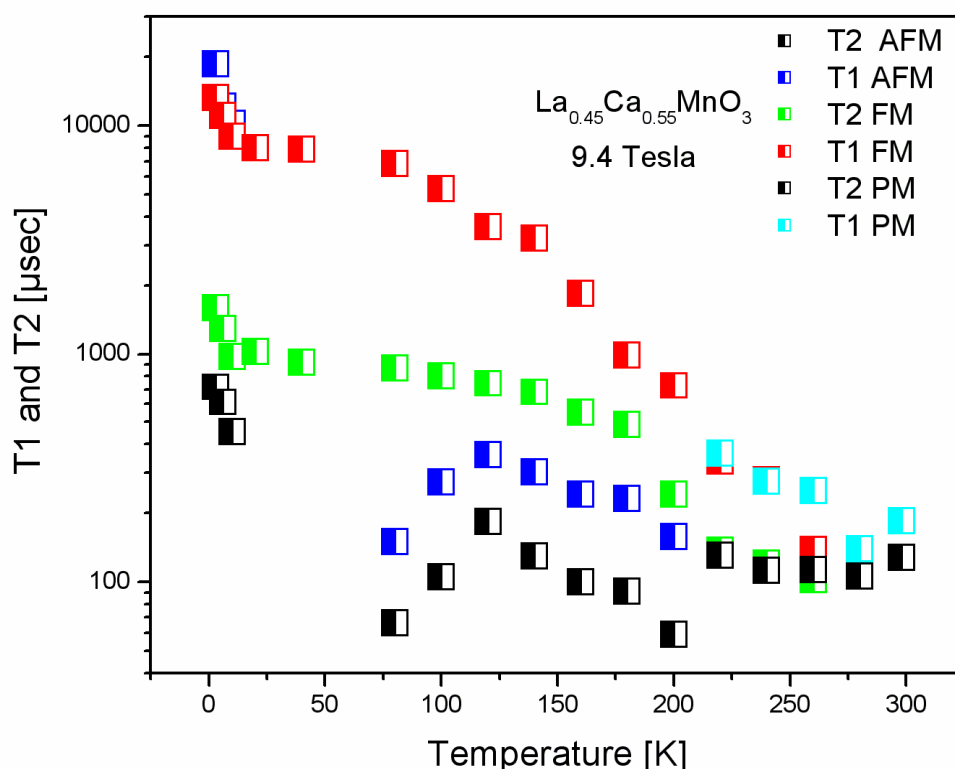
Σχήμα 122. Οι χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 του πυρήνα ^{139}La (AF και FM), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-300K.

Σε αντίθεση όμως με το $x=0.50$ δεν παρατηρήθηκε μαγνητική υστέρηση, γεγονός που συμφωνεί με τις μετρήσεις ειδικής θερμότητας, για την ύπαρξη μίας δευτέρας τάξεως μετάβαση. Τέλος, το FM σήμα ανιχνεύτηκε με δυσκολία μόνο σε θερμοκρασίες κάτω από τους 30K.

5.6.4 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T2 και T1 για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης $x=0.55$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 9.4T

Η δυναμική συμπεριφορά του συστήματος με ποσοστό υποκατάστασης $x=0.55$ μελετήθηκε υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4T. Τα αποτελέσματα που παρατίθενται στο σχήμα 123, αποδεικνύουν ότι παρά τις έντονες στατικές μεταβολές που υπέδειξε η μελέτη του πυρήνα ^{139}La μέσω των φασματικών γραμμών,

η δυναμική συμπεριφορά όλων των μαγνητικών φάσεων ακολουθεί πανομοιότυπα την συμπεριφορά του δείγματος $x=0.50$. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 200K μετρήθηκε και η δυναμική συμπεριφορά του PM σήματος.

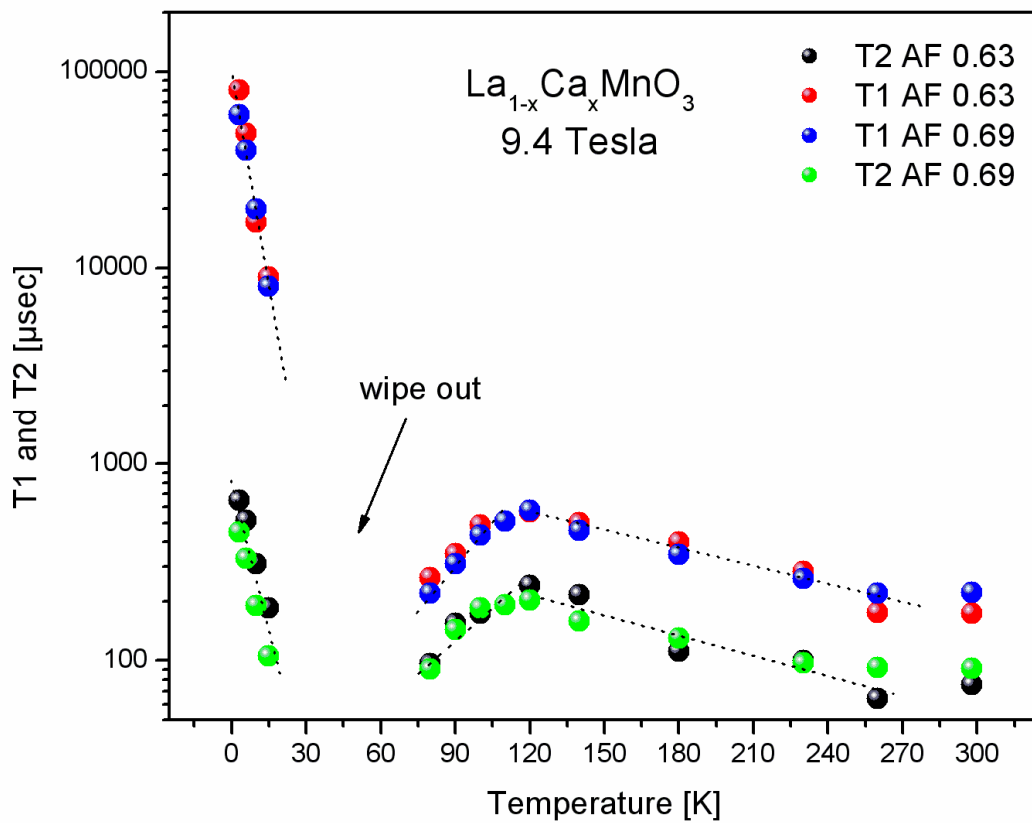
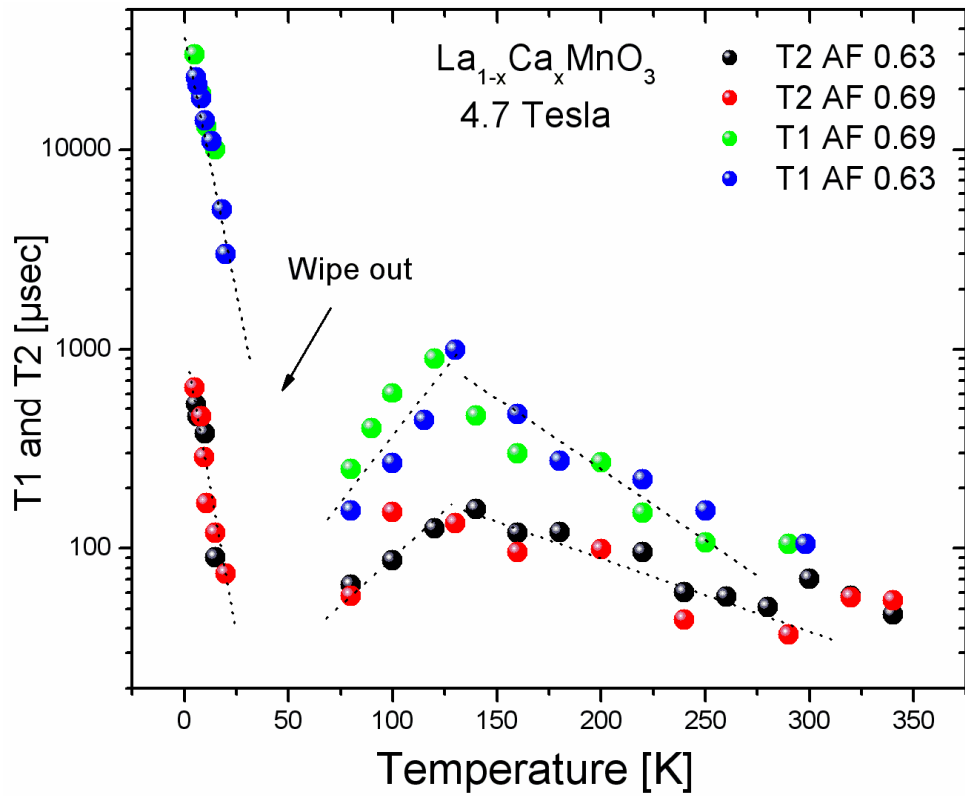


Σχήμα 123. Οι χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 του πυρήνα ^{139}La (AF και FM), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4T για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$.

5.6.5 Μελέτη των χρόνων αποκατάστασης T2 και T1 για τα δείγματα με ποσοστό νόθευσης $x=0.63$ και $x=0.69$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7T και 9.4T

Τα δείγματα με ποσοστό υποκατάστασης $x=0.63$ και 0.69 εμφανίζουν παρόμοια μαγνητική συμπεριφορά, όπως ανιχνεύτηκε από τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας. Στα υλικά αυτά, η AF φάση είναι πλεονάζουσα ακόμα και με την επιβολή μαγνητικού πεδίου 9.4T. Η μελέτη του πυρήνα ^{139}La δεν ανίχνευσε FM σήμα σε κανένα από τα δύο υλικά. Αντίστοιχα, η δυναμική μελέτη των δύο υλικών μετρώντας τους χρόνους T1 και T2 υπέδειξε τον ίδιο μηχανισμό με αυτό που ίσχυε και για τα δείγματα $x=0.50$ και 0.55 .

Οι χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2, παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T και 9.4T, εμφανίζονται συγκεντρωτικά και για τα δύο δείγματα στο παρακάτω σχήμα 124.



Σχήμα 124. Οι χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 του πυρήνα ^{139}La (AF), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T και 9.4T για τα υλικά $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$.

5.7 Η προέλευση του φαινομένου εξαφάνισης του σήματος NMR (wipe out effect). Ομοιότητες με άλλους μαγνανίτες και υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας.

Τα αποτελέσματα NMR πυρήνων ^{139}La και ^{55}Mn που παρουσιάστηκαν στις παραπάνω ενότητες υπέδειξαν ότι κατά την ψύξη (ή θέρμανση) των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 < x < 0.7$), οι χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 εμφανίζουν ένα ελάχιστο συναρτήσει της θερμοκρασίας πλησίον της θερμοκρασίας $\sim 50\text{K}$ (30K-70K). Η απότομη μείωση των χρόνων αποκατάστασης συνοδεύεται με αντίστοιχη μείωση της έντασης του σήματος έως την πλήρη εξαφάνιση του στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Τα κύρια αίτια της εξαφάνισης του σήματος NMR παραμένουν μέχρι σήμερα ασαφή, φαίνεται όμως να εμφανίζονται αρκετά κοινά χαρακτηριστικά μεταξύ πολλών υλικών διαφορετικής χημικής και φυσικής ταυτότητας.

Το φαινόμενο εξαφάνισης του σήματος αναφέρεται στην βιβλιογραφία για πρώτη φορά το 1949 από τον Bloembergen κατά τη μελέτη σκόνης χαλκού (πυρήνες $^{63,65}\text{Cu}$) επαληθεύοντας τη θεωρία των Heitler-Teller [207]. Το 1953 οι Bloembergen [208, 209] και Rowland [210, 211] αναφέρονται με τον ίδιο όρο για να περιγράψουν την επίδραση των προσμειξεων (μη μαγνητικών) σε κυβικά μέταλλα τύπου fcc στην ένταση του σήματος NMR.

Όπως έχουμε προαναφέρει στο κεφάλαιο 3.16, ο ρυθμός αποκατάστασης των πυρηνικών ροπών καθορίζεται από τον ρυθμό των μεταβάσεων μεταξύ των ενεργειακών σταθμών. Ο μηχανισμός αποκατάστασης διεξάγεται διαμέσου χρονικών μεταβολών του τοπικού πεδίου του πυρήνα που περιγράφονται ικανοποιητικά μέσω της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $G(t)$ (Slichter [113], Abragam [114]). Η ένταση των χρονικών μεταβολών του τοπικού πεδίου με τη σειρά τους θα καθορίσουν το χρόνο συσχέτισης $\tau_c = f(\omega)$, κατά το οποίο ο πυρήνας θα επηρεάζεται από τις μεταβολές του τοπικού πεδίου. Σύμφωνα με τα παραπάνω οι χρόνοι αποκατάστασης μπορούν να εμφανίσουν ελάχιστο εκεί όπου ο χρόνος συσχέτισης θα ισούται με $1/\omega_0$. Η εμφάνιση του ελάχιστου μπορεί να παρατηρηθεί ακόμη και όταν ο χρόνος τ_c περιγράφεται από μία κατανομή χρόνων τ_c .

Η σταδιακή μείωση έως την ολική εξαφάνιση του σήματος μπορεί να αποδοθεί στην απότομη μείωση των χρόνων αποκατάστασης. Σε χρόνους αποκατάστασης μικρότερους από το νεκρό χρόνο (deadtime) του φασματομέτρου το σήμα είναι αδύνατον να ανιχνευθεί με αποτέλεσμα ένα μεγάλο μέρος των πιο «γρήγορων» πυρήνων να μην μπορεί να προσδιοριστεί. Εάν το μεγαλύτερο μέρος των πυρήνων αποκαθίσταται πολύ γρήγορα το σήμα σταδιακά εξαφανίζεται.

Το φαινόμενο wipeout έχει παρατηρηθεί σε αρκετά συστήματα ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης. Στην παρούσα διατριβή γίνεται αναφορά μόνο στους υπεραγωγούς με βάση το χαλκό και το νικέλιο αλλά και σε μαγνανίτες διαφορετικής συμμετρίας (π.χ διαδοχικών επιπέδων).

Η εξαφάνιση του σήματος έχει παρατηρηθεί για το ίδιο υλικό σε χαμηλότερα ποσοστά νόθευσης ($x < 0.25$) όπου η FMI συνυπάρχει με την FMM φάση. Το φαινόμενο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά μέσω της μελέτης του πυρήνα ^{139}La από το Papavassiliou et al. [138], ενώ ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε μέσω της τεχνικής μιονίων (μSR) από το Heffner et al [171]. Η μείωση των χρόνων αποκατάστασης κατά τη θέρμανση του υλικού αποδόθηκε στο σταδιακό «ξεπάγωμα» των μεταβολών του τοπικού πεδίου πλησίον του πυρήνα με συχνότητες στην περιοχή των MHz όταν η θερμοκρασία ισούται με την θερμοκρασία «παγώματος» ($T = T_{\text{freezing}}$).

Μετρήσεις ac-επιδεκτικότητας συναρτήσει της συχνότητας και μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας (Markovich et al. [212], Deac et al. [170]) υπέδειξαν τον σχηματισμό υαλώδους φάσης γεγονός που δικαιολογεί τις αργές διακυμάνσεις των ηλεκτρονικών σπιν ή τροχιακών. Ανάλογη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε υπεραγωγούς χαλκού με χημική σύσταση $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ αλλά και σε υπεραγωγούς με βάση το νικέλιο με χημικό τύπο $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [213, 214]. Σε αυτά τα συστήματα όπου η υπεραγώγιμη φάση παρατηρείται για ποσοστό νόθευσης πάνω από 0.125 το διάγραμμα φάσης τους είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό των υπερνοθευμένων μαγγανιτών που μελετήσαμε. Στα cuprates και nickelates μελέτες NMR για τους πυρήνες ^{139}La , ^{63}Cu υπέδειξαν σταδιακή έως πλήρη εξαφάνιση του σήματος σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από μία θερμοκρασία αποκαλούμενη ως θερμοκρασία ανάπτυξης τάξης φορτίου (T_{charge}). Στη θερμοκρασία αυτή παρατηρούνται πολύ αργές ηλεκτρονικές διακυμάνσεις με αποτέλεσμα τόσο οι χρόνοι αποκατάστασης όσο και η ένταση του σήματος να μειώνονται κατά τη πτώση της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο κατά τη μελέτη του πυρήνα ^{63}Cu . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την T_{charge} οι χρόνοι αποκατάστασης από Γκαουσιανή μορφή λαμβάνουν πλέον εκθετική έως την ανάπτυξη στατικών λωρίδων φορτίου και σπιν σε θερμοκρασία $T_{\text{spin}} < T_{\text{charge}}$. Στην περιοχή αυτή οι χρόνοι αποκατάστασης εμφανίζουν απότομη αύξηση συνοδευμένη πάντοτε από την επανεμφάνιση του σήματος με έντονη διαπλάτωση στο εύρος των φασμάτων.

Τέλος, αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσίασαν και μαγγανίτες με δομή διαδοχικών επιπέδων (layered manganites) με χημικό τύπο $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ για $x > 0.50$ [215-219]. Η συμπεριφορά των «επιπέδων» μαγγανιτών ταυτίζεται με αυτή των υπερνοθευμένων μαγγανιτών που μελετήσαμε, με τη μόνη διαφορά το σήμα των πρώτων να εξαφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας T_N σε σχέση με τους υπερνοθευμένους μαγγανίτες ($T_N = 100\text{K}$ έναντι 160K). Τέλος, πρόσφατες μετρήσεις σκέδασης νετρονίων έχουν αποκαλύψει την ομοιογενώς ασύμμετρη κατανομή των φορτίων και των σπιν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του T_N όπου πιστοποιείται η ανάπτυξη ενός ομοιογενούς ασύμμετρου κύματος πυκνότητας φορτίου (IC-CDW) γεγονός που συνδέεται με τα πειραματικά αποτελέσματα στους υπερνοθευμένους μαγγανίτες που μελετήσαμε [219].

6. Κυριότερα αποτελέσματα-Συζήτηση

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετήθηκε το διάγραμμα φάσεων της οικογένειας των περοβοκίτων μαγγανίου (μαγγανίτες) με βάση το Λανθάνιο $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ στην περιοχή νόθευσης $0.5 < x < 0.7$, το οποίο και παραμένει, ιδιαίτερα στις χαμηλές θερμοκρασίες, ασαφές και ανολοκλήρωτο.

Στο εύρος νόθευσης $0.5 < x < 0.9$, οι περοβοκίτες μαγγανίου $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ εμφανίζουν μονωτική/ AFM-τάξη ηλεκτρικού φορτίου (CO). Αρχικά, η τάξη του ηλεκτρικού φορτίου σε αυτό το εύρος νόθευσης αποδόθηκε στην υπόθεση ότι τα ιόντα $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ κατανομούνται με συγκεκριμένο τρόπο σε διαφορετικά υποπλέγματα σχηματίζοντας «εξωτικές» δομές όπως λωρίδες (stripes), «σταγόνες» (droplets) και δομές zig-zag (checkerboard structures) [36]. Αυτές οι ιδιαίτερης γεωμετρίας δομές ευνοούν την θερμοδυναμική ισορροπία και θεωρούνται περισσότερο σταθερές, μέσω θεωρητικών προβλέψεων, βασιζόμενες στην κλασική εικόνα του Wigner. Η περιοδικότητα των λωρίδων φορτίου προσδιορίζεται μέσω του λόγου $x/(1-x)$, και καθορίζεται από το ποσοστό νόθευσης. Όταν ο λόγος είναι ακέραιος ($x=1/2, 2/3, 3/4, 4/5$, κ.λπ) η θεωρία προβλέπει μία συμμετρική διευθέτηση (Commensurate) των ιόντων μαγγανίου διαφορετικού σθένους, εμφανίζοντας την υπερπλεγματοκή περιοδικότητα (superlattice periodicity) ως ακέραιο πολλαπλάσιο του κρυσταλλικού πλέγματος. Στα υπόλοιπα ποσοστά νόθευσης, αρχικά υπέθεταν ότι η δομή θα μπορούσε να αποτελεί σειρές (arrays) των $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ιόντων, με μία περιοδική αταξία (stacking faults) από επιπρόσθετες σειρές $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, σπάζοντας τη συμμετρία της δομής (broken symmetry/incommensurability) [37].

Το 2005 η αρχική εικόνα βασιζόμενη στο πρότυπο του Wigner ανατρέπεται, μέσω μελετών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σε δείγματα μαγγανιτών υψηλής νόθευσης παρατηρήθηκε ότι η προβλεπόμενη απόσταση μεταξύ των stacking faults για το δείγμα $\text{La}_{0.48}\text{Ca}_{0.52}\text{MnO}_3$ είναι 9.6nm αν οι υπομονάδες αποδίδονται στα ποσοστά $1/2$ και $2/3$, ή 6.8nm με τα επίπεδα των ιόντων Mn^{3+} και Mn^{4+} να κατανομούνται εναλλάξ. Μέσω περίθλασης ηλεκτρονίων με συγκλίνουσα δέσμη (CBED) της τάξης των 3.6nm παρατηρήθηκε άνυσμα διαμόρφωσης $q/\alpha^*=0.473\pm 0.005$, το οποίο είναι σε συμφωνία με την τιμή του ανύσματος $q/\alpha^*=0.468\pm 0.003$ που προσδιορίστηκε από ένα συγκεκριμένο κόκκο του ίδιου υλικού [38]. Σύμφωνα με τις παραπάνω μελέτες, η διάκριση μεταξύ των ιόντων μαγγανίου δεν υφίσταται και η κατάσταση του υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν μπορεί να εμφανίζει τάξη ηλεκτρικού φορτίου, υπό την παραδοχή μίας ισχυρής σύζευξης μεταξύ ηλεκτρονίου-φωνονίου. Αντιθέτως, αποδεικνύει την ύπαρξη ενός ομοιογενούς κύματος πυκνότητας ηλεκτρικού φορτίου (charge density wave, CDW) το οποίο κατανέμεται κατά μήκος του ατομικού πλέγματος (ασθενής σύζευξη ηλεκτρονίου-φωνονίου).

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, με την τεχνική του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού βρέθηκε ότι η βασική κατάσταση σπιν των υπερνοθευμένων μαγγανιτών Λανθανίου, είναι διαμορφωμένη από ένα σολιτονικό κύμα φορτίου και σπιν (IC-SDW). Με την αύξηση της θερμοκρασίας η σολιτονική υπερδομή δίνει την θέση της σε ένα ομοιόμορφο ασύμμετρο κύμα πυκνότητας σπιν (C-SDW) το οποίο υφίσταται αργές συλλογικές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις παρόμοιες με αυτές που παρουσιάζονται στη φάση λωρίδων φορτίου των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών Cu και Ni καθώς και των μαγγανιτών «διαδοχικών» επιπέδων.

Συγκεκριμένα, το δείγμα με ποσοστό νόθευσης 0.50, λόγω της θέσης του στο διάγραμμα φάσης, εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του υψηλού ποσοστού FM

φάσης έναντι των υπολοίπων δειγμάτων. Το FM σήμα είναι παρόν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος της μελέτης με NMR. Κύριο γνώρισμα του αποτελεί το μεγάλο εύρος αλλά και η μετατόπιση του σε υψηλές θερμοκρασίες αντίθετα με το AF σήμα που εμφανίζεται κάτω από τους 130K (T_N) και είναι ιδιαίτερα «στενό» και αμετατόπιστο. Σε θερμοκρασίες κάτω από τους 70K το AF σήμα εξαφανίζεται ενώ το FM σήμα στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών εμφανίζει διαπλάτυνση συνοδευόμενη από μια απότομη μετατόπιση σε υψηλότερες συχνότητες. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι αποκαλύπτει πως η FM φάση δεν είναι απομονωμένη (FM συσσωματώματα ή «νησίδες») όπως έχει προταθεί από άλλους ερευνητές αλλά είναι ισχυρώς συζευγμένη με την AF μήτρα. Σε θερμοκρασίες κάτω από τους 30K το AF σήμα εμφανίζεται παρόμοιο με τα υπόλοιπα δείγματα υψηλότερης νόθευσης (C-SDW \rightarrow IC-SDW), αποδεικνύοντας μία ασθενή σύζευξη μεταξύ ηλεκτρονίου-φωτονίου.

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του υλικού $x=0.50$ είναι το φαινόμενο διατάραξης της τάξης του ηλεκτρικού φορτίου (melting) μέσω της επιβολής υψηλού μαγνητικού πεδίου. Σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες για την διατάραξη του παρόντος υλικού απαιτείται μαγνητικό πεδίο πάνω από 12Tesla. Στις μαγνητικές μετρήσεις της παρούσας εργασίας, παρατηρήθηκε ότι είναι δυνατή η διατάραξη της τάξης του ηλεκτρικού φορτίου, έστω και μερική, μέσω της επιβολής μαγνητικού πεδίου 8.5 Tesla. Η διατάραξη της τάξης του φορτίου, σηματοδοτεί την μετάβαση του υλικού από την AF-CO κατάσταση προς την FM κατάσταση. Η μετάβαση αυτή είναι ευδιάκριτη σε τοπικό επίπεδο μέσω της φασματοσκοπίας NMR στα 9.4 Tesla.

Βασικό χαρακτηριστικό των ενώσεων που μελετήθηκαν αποτέλεσε το φαινόμενο της εξαφάνισης του σήματος NMR (wipe out effect). Συγκεκριμένα παρατήθηκε ότι, για όλο το εύρος νόθευσης αυξανόμενης της θερμοκρασίας το σήμα σταδιακά μειώνονταν έως την πλήρη εξαφάνιση του μεταξύ του θερμοκρασιακού εύρους 30K-60K. Η προέλευση της εξαφάνισης του σήματος NMR προσδιορίστηκε μέσω της μελέτης των χρόνων αποκατάστασης T_1 και T_2 . Ο λόγος εξαφάνισης του σήματος αποδίδεται σε δυναμικά φαινόμενα (δραματική μείωση των χρόνων T_1 και T_2) αλλά και σε στατικά φαινόμενα που σχετίζονται με διαμορφώσεις και μεταβολές στο εύρος και τη μορφή της φασματικής γραμμής. Όταν οι χρόνοι T_1 και T_2 είναι πιο μικροί από το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την πλήρη επαναφορά των ηλεκτρονικών συστημάτων του φασματομέτρου αμέσως μετά την εκπομπή της rf, το σήμα δεν μπορεί να αναχθεί σε χρόνο μηδέν και να γίνει η καταγραφή της έντασης του (δυναμικός χαρακτήρας). Η σταδιακή έως την πλήρη εξαφάνιση του σήματος είναι κοινό χαρακτηριστικό για όλα σχεδόν τα συστήματα που εμφανίζουν CDW και SDW διακυμάνσεις. Έχει παρατηρηθεί επίσης σε υπονοθευμένους υπεραγωγούς χαλκού και νικελίου με βάση το ^{139}La , στους οποίους η εξαφάνιση του σήματος ερμηνεύεται με το σταδιακό «ξεπάγωμα» των διακυμάνσεων του τοπικού μαγνητικού πεδίου του πυρήνα ^{139}La και ^{63}Cu με την άνοδο της θερμοκρασίας. Το σημείο όπου εμφανίζεται ελάχιστο στους χρόνους αποκατάστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας αποδίδεται η θερμοκρασία «παγώματος» των φορτίων και σπιν σε υαλώδη κατάσταση (T_{freezing}). Η υαλώδης κατάσταση που έχει παρατηρηθεί πειραματικά συσχετίζεται με το ρόλο των λωρίδων (stripes) φορτίου στις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των νοθευμένων με οπές οξειδίων των μετάλλων μετάβασης, όπως είναι οι υπεραγωγοί χαλκού και νικελίου υψηλών θερμοκρασιών, καθώς και των μαγναντιών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το φαινόμενο του NMR wipeout παρατηρείται στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος (20K-70K) όπου εμφανίζεται μία ακόμη μετάβαση στις μαγνητικές μετρήσεις ac-επιδεκτικότητας, ανεξάρτητα του ποσοστού νόθευσης και της έντασης του επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου. Η ασθενής μετάβαση στις χαμηλές θερμοκρασίες

(20K-70K) βαθμιαία εξαφανίζεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό νόθευσης έως την πλήρη εξαφάνιση της μετά το ποσοστό υποκατάστασης $x=0.66$. Αντίστοιχα, η εξέλιξη των φασματικών γραμμών NMR υποδεικνύει στη βασική κατάσταση ($\sim 3\text{K}$) μια βαθμιαία εξάλειψη του διαπλευρούμενου μέρους του φάσματος (Incommensurate part) καθώς αυξάνεται το ποσοστό υποκατάστασης. Μετά το ποσοστό $x=0.66$ το φάσμα είναι πλήρως συμμετρικό (Commensurate part) πιστοποιώντας μια μετάβαση από IC προς C καθώς το σύστημα μεταβαίνει από $x=0.50$ προς $x=0.69$.

Τέλος, αποδείχτηκε σε τοπικό επίπεδο (local probe), για πρώτη φορά ότι η βασική κατάσταση με τάξη φορτίου των υπερνοθευμένων περοβοκτικών μαγγανίου ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x>0.5$) οφείλεται σε ένα ομοιογενές ασύμμετρο κύμα πυκνότητας φορτίου και σπιν. Τα αποτελέσματα αυτά ερμηνεύουν τη θεωρητική μελέτη που δημοσιεύτηκε στο *Nature*, Vol. 433 **2005** και στο *Phys. Rev. Lett.* 95 **2005**.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε διεξοδικά το σύστημα μαγγανιτών τύπου $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ για ποσοστό νόθευσης πάνω από $x > 0.50$ με σκοπό τη διερεύνηση του ρόλου των λωρίδων φορτίου στις δομικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των νοθευμένων με οπές οξειδίων των μετάλλων μετάβασης. Κύρια τεχνική αποτέλεσε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) μέσω της οποίας μελετήθηκαν οι ιδιότητες των υπερνοθευμένων μαγγανιτών συναρτήσει της θερμοκρασίας, του ποσοστού νόθευσης και του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Επιπρόσθετα με βάση τα αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής εξελίξαμε το υπάρχον διάγραμμα φάσης της παραπάνω ένωσης στις χαμηλές αλλά και υψηλές θερμοκρασίες.

Η μελέτη της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ για εύρος νόθευσης $0.50 < x < 0.70$, μελετήθηκε για πρώτη φορά σε βάθος λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση σημαντικών παραγόντων όπως η ένταση του μαγνητικού πεδίου και η θερμοκρασία. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή συνοψίζονται παρακάτω:

1. Με την τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού κατέστη δυνατή η διάκριση μεταξύ σημάτων που προέρχονται από σιδηρομαγνητικές (FM) και αντισιδηρομαγνητικές (AF) περιοχές, επαληθεύοντας τις θεωρητικές προβλέψεις περί συνύπαρξης FM περιοχών εντός της AF μήτρας, ακόμη και σε υψηλά ποσοστά νόθευσης ($x > 0.60$).
2. Η επίδραση του μαγνητικού πεδίου καθορίζει τις ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των AF και FM φάσεων, παρέχοντας μέσω της τεχνικής του NMR τη δυνατότητα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης του ποσοστού των φάσεων. Η δυνατότητα αυτή μπορεί να παρέχεται με μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{139}La , όπου το σήμα από της AF περιοχές ανιχνεύεται σε χαμηλές συχνότητες και διατηρείται αμετακίνητο με την θερμοκρασία ενώ το σήμα από τις FM περιοχές εμφανίζεται ιδιαίτερα διαπλευσμένο σε υψηλότερες συχνότητες παρουσιάζοντας την χαρακτηριστική μετατόπιση για τις περιοχές αυτές συναρτήσει της θερμοκρασίας.
3. Η θερμοκρασιακή μελέτη του πυρήνα ^{139}La παρείχε άμεση απόδειξη ότι η βασική κατάσταση σπιν των υπερνοθευμένων μαγγανιτών Λανθανίου, είναι διαμορφωμένη από ένα σολιτονικό κύμα φορτίου και σπιν (IC-SDW). Με την αύξηση της θερμοκρασίας η σολιτονική υπερδομή δίνει την θέση της σε ένα ομοιόμορφο ασύμμετρο κύμα πυκνότητας σπιν (C-SDW) το οποίο υφίσταται αργές συλλογικές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις παρόμοιες με αυτές που παρουσιάζονται στη φάση λωρίδων φορτίου των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών Cu και Ni καθώς και των μαγγανιτών «διαδοχικών» επιπέδων.
4. Η σολιτονική υπερδομή που χαρακτηρίζει το σύστημα στις χαμηλές θερμοκρασίες παραμένει ανεπηρέαστη από την ένταση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για όλο το εύρος του ποσοστού νόθευσης ($0.50 < x < 0.70$).
5. Από τη μελέτη της θερμοκρασιακής εξέλιξης της φασματικής γραμμής των πυρήνων ^{139}La και ^{55}Mn παρατηρήθηκε το φαινόμενο της εξαφάνισης του σήματος NMR (wipe out effect). Συγκεκριμένα παρατήρηθηκε ότι, για όλο το εύρος νόθευσης αυξανόμενης της θερμοκρασίας το σήμα σταδιακά μειώνονταν έως την πλήρη εξαφάνιση του μεταξύ του θερμοκρασιακού εύρους 30K-60K. Η προέλευση της εξαφάνισης του σήματος NMR προσδιορίστηκε μέσω της μελέτης των χρόνων αποκατάστασης T1 και T2. Ο λόγος εξαφάνισης του σήματος αποδίδεται σε δυναμικά φαινόμενα (δραματική μείωση των χρόνων T1 και T2) αλλά και σε στατικά φαινόμενα που σχετίζονται με διαμορφώσεις και μεταβολές στο εύρος

και τη μορφή της φασματικής γραμμής. Όταν οι χρόνοι T1 και T2 είναι πιο μικροί από το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την πλήρη επαναφορά των ηλεκτρονικών συστημάτων του φασματομέτρου αμέσως μετά την εκπομπή της rf, το σήμα δεν μπορεί να αναχθεί σε χρόνο μηδέν και να γίνει η καταγραφή της έντασης του (δυναμικός χαρακτήρας).

Η σταδιακή έως την πλήρη εξαφάνιση του σήματος είναι κοινό χαρακτηριστικό για όλα σχεδόν τα συστήματα που εμφανίζουν CDW και SDW διακυμάνσεις. Έχει παρατηρηθεί επίσης σε υπονοθευμένους υπεραγωγούς χαλκού και νικελίου με βάση το ^{139}La , στους οποίους η εξαφάνιση του σήματος ερμηνεύεται με το σταδιακό «ξεπάγωμα» των διακυμάνσεων του τοπικού μαγνητικού πεδίου του πυρήνα ^{139}La και ^{63}Cu με την άνοδο της θερμοκρασίας. Το σημείο όπου εμφανίζεται ελάχιστο στους χρόνους αποκατάστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας αποδίδεται η θερμοκρασία «παγώματος» των φορτίων και σπιν σε υαλώδη κατάσταση (T_{freezing}). Η υαλώδης κατάσταση που έχει παρατηρηθεί πειραματικά συσχετίζεται με το ρόλο των λωρίδων (stripes) φορτίου στις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των νοθευμένων με οπές οξειδίων των μετάλλων μετάβασης, όπως είναι οι υπεραγωγοί χαλκού και νικελίου υψηλών θερμοκρασιών, καθώς και των μαγναντιτών.

6. Για ποσοστό νόθευσης πάνω από 0.55 το AF σήμα μετά τους 70K επανεμφανίζεται ιδιαίτερα «λειπό» και με δομή Λορεντζιανή χωρίς διαμορφώσεις. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι όλοι οι πυρήνες βρίσκονται υπό την επίδραση του ίδιου υπέρλειπου πεδίου. Η συμμετρική δομή των φασμάτων διατηρείται έως τους 340K όπου το υλικό μεταβαίνει ομοιόμορφα στη περιοχή ανάπτυξης ηλεκτρικού φορτίου (Charge ordering $\sim 220\text{K}$) έως τη θερμοκρασία μετάβασης στην παραμαγνητική φάση ($T_C \sim 260\text{K}$). Η ομαλή μετάβαση της φασματικής γραμμής έως την θερμοκρασία T_C βρίσκεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις της dc-επιδεκτικότητας αλλά και με τα αποτελέσματα της ειδικής θερμότητας όπου προσδιορίζεται αυτή ως μία δευτέρας τάξεως μετάβαση.
7. Το δείγμα με ποσοστό νόθευσης 0.50, λόγω της θέσης του στο διάγραμμα φάσης, εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του υψηλού ποσοστού FM φάσης έναντι των υπολοίπων δειγμάτων. Το FM σήμα είναι παρόν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος της μελέτης με NMR. Κύριο γνώρισμα του αποτελεί το μεγάλο εύρος αλλά και η μετατόπιση του σε υψηλές θερμοκρασίες αντίθετα με το AF σήμα που εμφανίζεται κάτω από τους 130K (T_N) και είναι ιδιαίτερα «στενό» και αμετατόπιστο. Σε θερμοκρασίες κάτω από τους 70K το AF σήμα εξαφανίζεται ενώ το FM σήμα στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών εμφανίζει διαπλάτυνση συνοδευόμενη από μια απότομη μετατόπιση σε υψηλότερες συχνότητες. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι αποκαλύπτει πως η FM φάση δεν είναι απομονωμένη (FM συσσωματώματα ή «νησίδες») όπως έχει προταθεί από άλλους ερευνητές αλλά είναι ισχυρώς συζευγμένη με την AF μήτρα. Σε θερμοκρασίες κάτω από τους 30K το AF σήμα εμφανίζεται παρόμοιο με τα υπόλοιπα δείγματα υψηλότερης νόθευσης (C-SDW \rightarrow IC-SDW).
8. Η μελέτη του δείγματος με την υψηλότερη νόθευση ($x=0.69$) υπέδειξε ότι η ομοιογενώς ασύμμετρη (IC) διαμόρφωση μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό νόθευσης πάνω από $x>0.66$, όπως υποδεικνύεται από το «στενέμα» των IC φασματικών γραμμών στις χαμηλές θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με μετρήσεις περίθλασης ηλεκτρονίων, όπου η μείωση της ασυμμετρίας (incommensurability) αποδίδεται στη μείωση του κυματανύσματος διαμόρφωσης (modulation wave) σύμφωνα με τη σχέση,

$$q_s = (1 - x) \cdot a^*$$

Η μετάβαση από μία ομοιόμορφα συμμετρική κατανομή των φορτίων και σπιν σε μία ομοιόμορφα ασύμμετρη διαμόρφωση συναρτήσκει του ποσοστού νόθευσης αποτελεί ένα ανοικτό πρόβλημα στη μελέτη αυτών των συστημάτων. Η διευκρίνιση αυτού του προβλήματος θα βοηθούσε ουσιαστικά στην εν γένει κατανόηση της φάσης ανάπτυξης των λωρίδων φορτίου στα νοθευμένα (με οπές) οξειδία των μετάλλων μετάβασης.

Επιπρόσθετα στην παρούσα έρευνα μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων NMR **αποδείχτηκε για πρώτη φορά** ότι η βασική κατάσταση με τάξη φορτίου των υπερνοθευμένων περοβοκίτων μαγγανίου ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ $x > 0.5$) οφείλεται σε ένα ομοιογενές ασύμμετρο κύμα πυκνότητας φορτίου και σπιν. Τα αποτελέσματα αυτά ερμηνεύουν για πρώτη φορά παγκοσμίως, τη θεωρητική πρόβλεψη των Millward και Littlewood (*Nature*, Vol. 433 **2005**, *Phys. Rev. Lett.* 95 **2005**).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεφάλαιο 1.

- [1] J. J. Thomson , *Philos. Mag.*, 1897, 44, 295
- [2] P. Drude, , *Ann. Phys.*, 1900, 1, 566
- [3] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* 276 238 (1963)
- [4] M. Bibes and A. Barthélémy, *IEEE Trans. Electron Dev.* 54, 1003 (2007)
- [5] N. D. Mathur and P. B. Littlewood, *Solid State Commun.* 119, 271 (2001)

Κεφάλαιο 2.

- [6] C N R Rao, A . Arulraj, P N. Santosh and A K . Cheetham 1998 *Chem. Mater.* 10 2714
- [7] C. Zener, *Phys. Rev.* 82, 403 1951
- [8] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 79, 350 1950.
- [9] J. Loudon, *An investigation of unconventional phases in manganites*, Cambridge, December 2003
- [10] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou and J.D. Jorgensen, *Colossal Magnetoresistive Oxides – Monographs in Condensed Matter Science.* (ed. Tokura Y.), Monogr. In Condensed Matter Sci, Gordon & Breach, Reading, 2000
- [11] M. Pissas, G. Kallias, *Phys. Rev. B* 68 2003, B. Bechlars, D. D’Alessandro, *Nature Chemistry*, Vol. 2, 2010,
- [12] A.J. Millis ‘Theory of CMR Manganites’ in Ch.2 Colossal Magnetoresistive Oxides – Monographs in Condensed Matter Science. (ed. Tokura Y.), Monogr. In Condensed Matter Sci, Gordon & Breach, Reading, 2000
- [13] http://www.physics.byu.edu/faculty/campbell/research_cmr.aspx
- [14] <http://onsager.bd.psu.edu/~jircitano/dorbitals.html>
- [15] H.A. Jahn and E.Teller, *Proc. Roy. Soc. (London)* A161, 220–235, 1937., [11]
- [16] J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* 31, 14s 1960
- [17] Y. Tokura. Critical features of colossal magnetoresistive manganites, *Rep. Prog. Phys.*, 69, 797 2006
- [18] S. A. Koster, *Magnetic field effects on the local conductivity of LaCaMnO*, University of Göttingen 2007
- [19] J. Loudon, *An Investigation in unconventional phases of manganites*, Cambridge, December 2003
- [20] A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotta, *Science* 283, 2034 1999
- [21] A. J. Millis et al., *Phys. Rev. Lett.* 74, 5144 1995, A. J. Millis et al., *Phys. Rev. Lett.* 77, 175 1996, G. Allodi, M. Cestelli Guidi, R. De Renzi, A. Caneiro, L. Pinsard, *Phys. Rev. Lett.* 87 2001
- [22] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen *Science* 264 413 1994
- [23] M R. Ibarra, J M. De Teresa *Giant Magnetoresistance and Related Properties of Metal Oxides* ed Rao C N R and Raveau B, Singapore: World Scientific, 1999
- [24] Μετρήθηκε στο Ι.Ε.Υ ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
- [25] T. Dhakal, *MANIPULATING THE MAGNETIC DOMAINS OF HOLE DOPED MANGANITES BY USING ELECTRIC FIELD*, University of Florida, 2008
- [26] P. W. Anderson and H. Hasegawa *Phys. Rev.* 100 675, 1955
- [27] J. B. Goodenough *Phys. Rev.* 100 564, 1955
- [28] J.C. Chapman, *Phase Coexistence in manganites*, Cambridge, April 2005
- [29] E.O.Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* 100, 2, 1955
- [30] G.H. Jonker and J.H. van Santen, *Physica* 16, 337–349, 1950
- [31] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 75, 18,

- 3336–3339 1995
- [32] A.P.Ramirez, P.Schiffer, S.-W.Cheong, C.H.Chen, W.Bao, T.T.M Palstra, P.L.Gammel, D.J. Bishop and B.Zegarski, *Phys. Rev. Lett.* 76, 17, 3188–3191, 1996
- [33] S.-W. Cheong and H.Y.Hwang ‘Ferromagnetism vs. Charge/Orbital Ordering’ in Ch. 7 Colossal Magnetoresistive Oxides – Monographs in Condensed Matter Science. (ed. Tokura Y.), Monogr. In Condensed Matter Sci, Gordon & Breach, Reading, 2000
- [34] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* 51, 12880 (1995); *Phys. Rev. B* 54, 5368 1996
- [35] M. Roy, J.F. Mitchell, A.P. Ramirez and P. Schiffer, *J. Phys.: Condens. Mat.* 11, 4843–59 1999
- [36] E L.Nagaev, *Zh. Pisma Eksp. Teor. Fiz.* 16 558 1972 [*JETP Lett.* 16 394 1972], Kashin V A, Nagaev E L *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 66 2105 1974 [*Sov. Phys. JETP* 39 1036 1974, E. Dagotto et al., *Phys. Rev. B* 58, 6414 1998
- [37] M.Uehara, , S.Mori, , C. H.Chen, & S.-W.Cheong, *Nature* 399, 560–563 1999, Mori, S., Chen, C. H. & Cheong, S. W. *Nature* 392, 473–476 1998
- [38] J.C. Loudon, S. Cox, A.J. Williams, J.P. Attfield, P.B Littlewood, P.A. Midgley and N.D. Mathur, *Phys. Rev. Lett.* 94, 097202 2005
- [39] G. C.Milward, , M. J.Calderon, , P. B.Littlewood, , *Nature* 433, 607–610 2005
- [40] P.G.Radaelli, Cox D.E., Marezio M. and Cheong S.-W., *Phys. Rev. B*, 55 (5), 3015–3023, 1997
- [41] A. Gupta, S. Samanta, V. Awana, H. Kishnan, A. Awasthi, S. Bhardwaj et al. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 370, 2005
- [42] Carlsson S., *Experimental studies of charge , spin, and orbital order in extreme conditions*, Univesity of Edinburg, 2008
- [43] L.M.Rodriguez-Martinez and J.P. Attfield, *Phys. Rev. B* 54, 1996
- [44] N. D.Mathur, & P. B.Littlewood , *Solid State Commun.* 119, 2001
- [45] K.Ahn, Lookman T., A.Bishop, *Nature* 428, 2004
- [46] P.Levy, F.Parisi, Polla G., Vega D., Leyva G., Lanza H., *Phys. Rev. B* 62, 10, 2000
- [47] M.Roy, Mitchell J. F., Potashnik S.J., Schiffer P., *J. Magn. Magn. Mater.* 218, 2000
- [48] G. Papavassiliou et al., *Phys. Rev. B* 59, 6390 1999, G. Allodi et al., *Phys. Rev. Lett.* 81, 4736 1998, G. Papavassiliou, M. Belesi, M. Fardis and C. Dimitropoulos, *Phys. Rev. Lett.* 87, 177204 2001
- [49] J. C. Loudon, N. D. Mathur, and P. A. Midgley, *Nature* 420, 797 2002, Murakami Y, Yoo J., Shindo D., Atou T., Kikuchi M., *Nature* 423, 2003, M. Uehara, S. Mori, C. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* 399, 560 1999, M. Fath, S. Freisem, A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. Mydosh, *Science* 285, 1540 1999.
- [50] J. Burgy, A. Moreo, E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* 92, 2004
- [51] K. H. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.* 84, 2961, 2000
- [52] M. Fath, S. Freisem, A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. Mydosh, *Science* 285, 1540 1999
- [53] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M.Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, *Phys. Rev. Lett.* 87, 067210 2001
- [54] Ch. Renner, G. Aeppli, B.-G. Kim, Y.-A. Soh, and S.-W. Cheong, *Nature* 416, 2002
- [55] E. Dagotto, *New J. Phys.* 67, 1 2005
- [56] N. Panpolos, D. Koumoulis, G. Diamantopoulos, M. Fardis, M. Pissas, G. Papavassiliou, *Phys. Rev. B.* 82 235102, 2010
- [57] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T. Maris, G. Kallias, M. Pissas, D. Niarchos, C. Dimitropoulos, J. Dolinsek, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2000
- [58] J. Neumeir, D. Goodwin, *J. Appl. Phys.* 85, 1999

- [59] R. Mahendiran, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, *Phys. Rev. B* 62, 11644-11648 2000
- [60] P. Algarabel, J. De Teresa, B. Garcia-Landa, L. Morellon, M. Ibarra, C. Ritter, R. Mahendiran, A. Maignan, H. Hervieu, C. Martin, B. Raveau, A. Kurbakov, V. Trounov, *Phys. Rev. B* 65, 104437 2002
- [61] Y.-R. Chen and P. B. Allen, *Phys. Rev. B* 64, 064401 2001
- [62] C N R Rao, A. Arulraj, A. Cheetham, B. Raveau, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 2000
- [63] Radaelli, P. G., D. E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, and M. Marezio, 1999, *Phys. Rev. B* 59, 14440
- [64] Weast R.C. (editor), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Ohio, 1976, Quijada M., Cerne J., Simpson J.R., Drew H.D., Ahn K.H., Millis A., Shreekala R., Ramesh R., Rajesswari M. and Venkatesan T., *Phys. Rev. B.* 58 (24), 16093–16102, 1998
- [65] Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M. and Cheong S.-W., *Phys. Rev. B*, 55 (5), 3015–3023, 1997
- [66] Cox S., Singleton J., McDonald R.D, Migliori A., Littlewood P.B, *Physica B* 404 2009
- [67] R. Peierls, *More Surprises in Theoretical Physics*, Princeton 1979
- [68] R. E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Clarendon, Oxford (1955), G. Grüner, *Density Waves in Solids*, (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994)
- [69] Wang R., Gui J., Zhu Y. and Moodenbaugh A.R., *Phys. Rev. B* 61 (18), 11946–11955, 2000
- [70] G. Grüner, *Density Waves in Solids*, (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994)
- [71] S. Cox, J. Singleton, R. D. McDonald, A. Migliori, and P. B. Littlewood, *Nat. Mater.* 7 2008
- [72] S Cox, J C Lashley, E Rosten, J Singleton, A J Williams, P B Littlewood, J. *Phys.: Condens. Matter* 19 192201 2007
- [73] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii and I. Yoshida, *Phys. Rev. Lett.* 1 1958
- [74] *Incommensurate Phases in Dielectrics*, edited by R. Blinc and A. P. Levanyuk (North-Holland, Amsterdam, 1986), Vol. I.
- [75] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* 14 4, 1976
- [76] *Solitons and Condensed Matter Physics*, edited by A. R. Bishop and T. Schneider (Springer-Verlag, New York, 1978), R. Blinc, *Phys. Rep.* 79 1981
- [77] T. Kontorova and Y.I. Frankel *Zh. Eksp. and Teor. Fiz.* 8 1938, T. Kontorova and Y.I. Frankel *Zh. Eksp. and Teor. Fiz.* 8 1938, T. Kontorova and Y.I. Frankel *Zh. Eksp. and Teor. Fiz.* 8 1938
- [78] De Jongh, L. J., *J. Appl. Phys.* 53 1982
- [79] L. Brey, P.B. Littlewood, *Phys. Rev. Lett.* 95 117205 2005
- [80] S. Brazovskii, *Solid State Sciences*, 10(12), 1786-1789 2008
- [81] J. Zaanen, O.Y. Osman, and W. van Saarloos, *Phys. Rev. B* 58 1998, V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2794 1987
- [82] K. Machida, *Physica (Amsterdam)* 158C, 192 1989
- [83] S.M. Hayden et al., *Phys. Rev. Lett.* 68, 1061 1992
- [84] N.J. Curro et al., *Phys. Rev. Lett.* 85, 642 2000
- [85] H. Brom and J. Zaanen, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 56 Edited by K.H.J. Buschow Elsevier Science B.V 2003
- [86] *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, J. Mydosh, CRC Press 1993
- [87] Y.Uemura, Yamazaki T., Harshmann D., *Phys. Rev. B* 31 1985
- [88] C.Ebner, Stroud D., *Phys. Rev. B* 31, 1985
- [89] K.Emmerich, Schwink Ch., *Solid State Communications* 31 1979

- [90] F. Parisi, Levy P., Ghivelder L., Polla G., Vega D., *Phys. Rev. B* 63 2000
- [91] A. Moreo, S. Yunoki and E. Dagotto, *Science* 283, 2034 1999
- [92] *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, edited by E. Dagotto, Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [93] T. Valla, A.V. Fedorov, J. Lee, J.C. Davis, and G.D. Gu, *Science* 314 2006
- [94] D.S Dessau, T Saitoh, P Villeda, C.-H Park, Z.-X Shen, Y Moritomo, *J. Phys. Chem. Solid* , 1998
- [95] C.Chen, Mori S., Cheong S-W., *Phys. Rev. Lett.* 83 1999
- [96] J.Loudon, Cox S. et al., *Phys. Rev. Lett.* 94 2005
- [97] Cox S., Loudon J., Williams J., *Phys. Rev. B* 78 2008
- [98] P.A. Lee, T.M. Rice and P.W. Anderson *Solid State Commun.* 14 1974, M.J. Rice, A.R. Bishop, J.A. Krumhansl and S.E. Trullinger *Phys. Rev. Lett.* 36 1976), P. Monceau, N.P. Ong, A.M. Portis, A. Meerschaut and J. Rouxel *Phys. Rev. Lett.* 37 1976
- [99] E.P. Wigner, C.L. Critchfield, E. Teller, *Phys. Rev.*, 56, 530 1939, A. Khurana, *Physics Today*, 43, pages 17-20 (Dec 1990), S. Brown, G. Gruner, *Scientific American*, pages 50-56 (April 1994), E. Conwell, *Physics Today*, 38, pages 46-53, (June 1985), H. Matsukawa, H. Takayama, *Synth. Met.*, 19, 7 1987
- [100] M.Uehara, , Mori, S., Chen, C. H. & Cheong, S.-W. *Nature* 399, 560-563 1999, Radaelli, P. G., Cox, D. E., Marezio, M. & Cheong, S-W. *Phys. Rev. B* 55, 3015-3023 1997
- [101] M.Zimmermann, Hill J. P., Doon Gibbs, Blume M., Casa D., Keimer B., Murakami Y., Tomioka Y. and Tokura Y. 1999 *Phys. Rev. Lett.* 83 4872
- [102] K Tobe et al 2004 *Phys. Rev. B* 69 014407, Tobe K et al 2003 *Phys. Rev. B* 67 140402(R)
- [103] J M D Coey, Viret M and von Molnar S 1999 *Adv. Phys.* 48 167
- [104] P. G. Radaelli, D. E. Cox, L. Capogna, *Phys. Rev. B* 59, 14 440 1999
- [105] S.Yunoki, Hu J., Malvezzi A., Moreo A. et al., *Phys. Rev. Lett.* 80 1998
- [106] A.Taraphder, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 125218 2007
- [107] T.Egami, Petrov Y., Louca D., *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, Vol. 13, No. 5, 2000
- [108] D. Senff et al., *Phys. Rev. Lett.* 96, 2006, D. Senff et al., *Phys. Rev. B* 77 2008
- [109] S. Larochelle et al., *Phys. Rev. B* 71, 024435 2005
- [110] B.J. Sternlieb et al., *Phys. Rev. Lett.* 76, 2169 1996
- [111] A. S. Alexandrov, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* Volume 22, Number 2, 95-101 2009, A. S. Alexandrov and J. T. Devreese *Advances in Polaron Physics Springer Series in Solid-State Sciences* 2010

Κεφάλαιο 3.

- [112] A. P. Guimaraes, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, H. Grafe, *Nuclear magnetic Resonance studies of rare earth co-doped lanthanum cuprates*, Dresden, 2005, D. Rybicki, *Nuclear Magnetic Resonance of selected Rudlessen – Popper manganites*, Krakow 2007
- [113] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Springer series in solid-state sciences, Berlin, 1996
- [114] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Cary 1983
- [115] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, 2nd Edition, Wiley, Chichester 2010
- [116] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd Edition,

- Wiley, Chichester (2008)
- [117] E. Fukushima, Roeder S., *Experimental pulse NMR: A nuts and bolts approach*, Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program (Reading, Mass), 1981
- [118] Α.Βαλαβανίδης, *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων, Τμήμα Χημείας, Παν. Αθηνών*, 2006
- [119] V. Mitrovic, *NMR: Examples*, Boulder Summer School, Brown University USA, 2008
- [120] M. McCausland, I. Mackenzie, *Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals*, Advances in Physics, 1979
- [121] *Solid-State NMR Literature Blog by Prof. Rob Schurko's Solid-State NMR group at the University of Windsor*, 1999, Dybowski, C. and Lichter, R. L., *NMR Spectroscopy Techniques*, Marcel Dekker, New York, 1987
- [122] D N Sathyanarayana, *Introduction to Magnetic Resonance Spectroscopy ESR, NMR, NQR*, IK International Pvt. Ltd.
- [123] N. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*, Wiley, New Jersey, 2007

Κεφάλαιο 4.

- [124] J.Lambert, Mazzola E., Holland L., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction To Principles, Applications, And Experimental Methods*, Prentice Hall, 2003
- [125] M.Blesi, Papavassiliou G., Fardis M., Pissas M., Wegrowe J., Dimitropoulos C., *Phys. Rev. B* 63, 2001
- [126] G. Papavassiliou et al., *Phys. Rev. B* 55, 1997, G. Papavassiliou et al., *Phys. Rev. B* 59, 1999
- [127] J. Dho, *Phys. Rev. B* 59, 1999
- [128] G.Allodi, Renzi R., Guidi G., *Phys. Rev. B* 57, 1998
- [129] Cz. Kapusta and P. C. Riedi, *J. Magn. Magn. Mater.* 446 1999
- [130] Cz.Kapusta, Riedi P., Sikora M., Ibarra M., *Phys. Rev. Lett.* 84, 2000
- [131] Cz. Kapusta and P. C. Riedi, *J. Magn. Magn. Mater.* 196–197, 446 1999, D. Rubicki, *Nuclear magnetic resonance study of selected Ruddlesden-Popper manganites*, Krakow 2007
- [132] G. Allodi, R. De Renzi, F. Licci, and M. W. Pieper, *Phys. Rev. Lett.* 81, 4736 1998
- [133] Cz. Kapusta, P. C. Riedi, W. Kocemba, G. J. Tomka, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, M. Viret, and J. M. D. Coey, *J. Phys. Condens. Matter* 11, 4079 1999
- [134] M.M. Savosta, V.A. Borodin, and P. Novák, *Phys. Rev. B* 59, 8778 1999
- [135] M.M. Savosta and P. Novák, *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245, 672 2002
- [136] Y. Yoshinari, P.C. Hammel, J.D. Thompson, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 60, 1999
- [137] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Blesi, T. Maris, G. Kallias, M. Pissas, D. Niarchos, C. Dimitropoulos, J. Dolinsek, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2000
- [138] G. Papavassiliou, M. Blesi, M. Fardis, C. Dimitropoulos, *Phys. Rev. Lett.* 87, 2001
- [139] M. Pissas, G. Kallias, *Phys. Rev. B* 68 2003, M. Pissas, D. Stamopoulos, G. Papavassiliou, D. Argyriou, K. Prassides, to be published in *Phys. Rev. B* 2011
- [140] D. Koumoulis, N. Panopoulos, A. Reyes, M. Fardis, M. Pissas, A. Douvalis, T. Bakas, D.N. Argyriou, G. Papavassiliou, *Phys. Rev. Lett.* 104 2010

- [141] B. D. Cullity, *Elements of X Ray Diffraction*, second edition Prentice Hall, 2001
- [142] B. E. Warren, *X Ray Diffraction*, science technology, 1990
- [143] R. A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1995
- [144] J. Clarke, A. Braginski, *The SQUID Handbook*, Vol. 1 Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID's Systems, Wiley Edition, 2006
- [145] Weinstock H., *SQUID sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences-Vol. 329, 1995
- [146] Barone Antonio, *Principles and Applications of Superconducting Quantum Interference Devices*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1992
- [147] Ibach H., L.Hans, *Solid state Physics, An Introduction to Principles of Materials Science*, Fourth Edition, Springer Edition, 2009
- [148] C. Enss, S. Hunklinger, *Low Temperature Physics*, Springer Berlin, 2005
- [149] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley J., Fourth Edition, 2005
- [150] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Physics, 2001
- [151] <http://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1070-002.pdf>

Κεφάλαιο 5.

- [152] M. Pissas, J. Magn. Magn. Mater., 272-276, 2004
- [153] L.C. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, Second Edition 2009
- [154] L. Néel, *Propriétés magnétiques des ferrites; Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme*, *Annales de Physique (Paris)* 3, 137–198 1948
- [155] S. Chikazumi, C. Graham, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, 1997
- [156] J. C. Toledano, P. Toledano, *The Landau Theory of Phase Transitions*, Birkhauser, 1987
- [157] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, 1984. *Electrodynamics of Continuous Media*. Vol. 8 (1st ed.). Butterworth-Heinemann.
- [158] V.L. Ginzburg and L.D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 20, 1064, 1950
- [159] G.Rout, Saswanti P., Behera S., *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 2010
- [160] T.Beale, Bland S., Hatton P., Thompson P., Prabhakaran D., Boothroyd, J. *Phys.: Conf. Ser.* 211, 2010
- [161] J.Morales, *Charge Density Wave: An Emergent Ground State in Manganites*, http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays_Fall2009/files/morales.pdf, 2009
- [162] V. N. Smolyaninova, C. R. Galley, and R. L. Greene, *cond- mat/9907087* 1999
- [163] C. Chen, Cheong S-W, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1996
- [164] M. Yu. Kagan, K. I. Kugel, and D. I. Khomskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 120, 470 2001
- [165] D. I. Khomskii and K. I. Kugel, *Phys. Rev. B* 67, 134401 2003
- [166] D. I. Khomskii and K. I. Kugel, *EPL (Europhysics Letters)*, Vol. 55, No. 2. 2001
- [167] A. Kadomtseva, Y. Popov, G. Vorobeu et al. *Physics of the Solid State*, Vol. 48, 11, 2134-2136 2006
- [168] Gang Xiao, E. J. McNiff, Jr., G. Q. Gong, A. Gupta, C. L. Canedy, and J.Z. Sun, *Phys. Rev. B* 54, 6073 1996
- [169] CH Chen, S Mori, SW Cheong *Phys. Rev. Lett.* 83, 1999
- [170] I. G. Deac, R. V. Tetean, M. Miron, E. Burzo, *phys. Stat. sol. (b)* 243 2006
- [171] R. Heffner, J. E. Sonier, D. E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhuys, G. Luke, Y. Uemura, G. Balakrishnan, *Phys. Rev. B.* 63 2001, K. Sakaie, C. P. Slichter, P. Lin, M. Jaime, and M. B. Salamon, *Phys. Rev. B* 59, 9382 (1999), E. S. Bozin, M. Schmidt, A. J. DeConinck, G. Paglia, J. F. Mitchell,

- T. Chatterji, P. G. Radaelli, Th. Proffen, and S. J.L. Billinge, *Phys. Rev. Lett.* 98, 137203 (2007). S. J. L. Billinge, Th. Proffen, V. Petkov, J. L. Sarrao, and S. Kycia, *Phys. Rev. B* 62, 1203 (2000)., G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T. G. Maris, G.Kallias, M. Pissas, D. Niarchos, C. Dimitropoulos, and J. Dolinsk, *Phys. Rev. Lett.* 84, 761 (2000)., M. M. Savosta, V. A. Borodin, and P. Novak, *Phys. Rev. B* 59, 8778 (1999)., J. H. Davis and C. W. Searle, *Phys. Rev. B* 9, 323 (1974)., M. M. Savosta and P. Novak, *Phys. Rev. Lett.* 87, 137204 (2001).
- [172] V. Awana, R. Tripathi, S. Balamurugan, A. Kumar, A. Dogra, H. Kishnan, J. *Alloys and Compounds* 475 2009
- [173] P. Chaddah, A. Kumar, K. Kranti, A. Banerjee, *Phys. Rev. B* 77 2008
- [174] F. Cordero, C. Castellano, R. Cantelli, M. Ferreti, *Phys. Rev. B* 65 2001
- [175] D. Lim, V. Thorsmolle, R. Averitt, Q. Jia, K. Ahn, M. Graf, A. Trugman, A. Taylor, *Phys. Rev. B* 71 2005
- [176] C. Lu, K. wang, S. Dong, J. Wan, J. Liu, Z. ren, *J. Appl. Phys.* 103 2008
- [177] A. Nucara, P. maselli, P. Calvani, R. Sopracase, M. Ortolani, G. Gruener, M, Cestelli Guidi, U. Shade, J. Garcia, *Phys. Rev. Lett.* 101 2008
- [178] M. Abrashev, J. Backstrom, L. Borjesson, M. Pissas, N. Kolev, M. Iliev, *Phys. Rev. B*, 64 2001
- [179] F. Rivadulla, L. Hueso, D. Miguens, P. Sande, A. Fondado, J. Rivas, M. Lopez-Quintela, *J. Appl. Phys.* Vol. 91 10 2002
- [180] F. Cordero, A. Paolone, C. Castellano, R. Cantelli, *Mater. Sc. Eng. A* 370 2004
- [181] J. Loudon, N. Marthur, P. Midgley, *Nature* 420 2002
- [182] Y. Murakami, J. Yoo, D. Shindo, T. Atou, M. Kikuchi, *Nature* 423 2003
- [183] X. Li, R. Zheng, G. Li, H. Zhou, R. Huang, J. Xie, Z. Wang, *Europhys. Lett.*, 60 (5), 2002
- [184] A. Ramirez, P. Schiffer, S-W. Cheong, C. Chen, W. Bao, T. Palstra, P. Gammel, D. Bishop, B. Zegarski, *Phys. Rev. Lett.* 76 1996
- [185] J. López, P.N. Lisboa Filho, W.A.C. Passos, W.A. Ortiz, F.M. Araujo-Moreira, Kartik Ghosh, O.F. de Lima, and D. Schaniuel, *Phys. Rev. B* 63 2001
- [186] R.S. Freitas et al., *Phys. Rev. B* 64 2001
- [187] I. Voloshin et al. *JETP Lett.* Vol. 71 3 1999
- [188] P. Sagdeo et al. *Solid State Communications* 137 2006
- [189] M. Iliev, M. Abrashev, *J. Raman Spectrosc.* 32 2001
- [190] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* 23, 1981
- [191] S. Biernacki, *Phys. Rev. B* 68 174417 2003
- [192] A. Srivastava, N. Gaur, . *Phys.: Conf. Ser.* 215 012140 2010
- [193] V. N. Smolyaninova, K. Ghosh, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* 58,1998
- [194] L. Ghiolder, I. Abrego Castillo, M. A. Gusmao, J. A. Alonso, and L. F. Cohen, *Phys. Rev. B* 60 1999
- [195] L. R. Walker and R. E. Walstedt, *Phys. Rev. Lett.* 38, 514 1977
- [196] P.G. Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* 75 1995
- [197] C. Berthier et al., *Solid State Commun.* 57, 611 1986
- [198] T. Takahashi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 55, 1364 1986
- [199] N.J. Curro et al., *Phys. Rev. Lett.* 85, 642 2000
- [200] De Teresa, M. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, *Phys. Rev. B* 65 1996
- [201] K. H. Kim, M. Uehara, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 62 2000
- [202] W. S. Shah, A. Mumtaz, *arXiv:1011.2179v1*, 2010
- [203] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, M. Pissas et al., *Phys. Rev. B* 59 1999
- [204] Y. Yoshinari, P.C Hammel, J. D. Thompson, S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 60 1999
- [205] J. Dho, I. Kim, S. Lee, K. Kim, J. Lee, J. Jung, T. Noh, *Phys. Rev. B* 59 1999
- [206] M. Pissas, I. Margiolaki, G. Papavassiliou, D. Stamopoulos, D. Argyriou, *Phys. Rev. B.* 72 2005

- [207] W. Heitler and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. (London)* 155, 629 1936
- [208] Bloembergen, Purcell, and Pound, *Phys. Rev.* 73 1948
- [209] N. Bloembergen and T. J. Rowland, *Acta Metallurgica* 1 1953
- [210] N. Bloembergen and T. J. Rowland, *Phys. Rev.* 97 1679 1955
- [211] T. J. Rowland, *Acta Met.* 3, 79 1955
- [212] V. Markovich, E. Rozenberg, A. shames, G. Gorodetsky, *Phys. Rev. B* 65 2002
- [213] I. M. Abu-Shiekah, O. Bakharev, H. B. Brom, J. Zaanen, *Phys. Rev. Lett.* 87 2001
- [214] I.M. Abu-Shiekah, O. Bernal, A. Menovsky, H. Brom, J. Zaanen, *Phys. Rev. Lett.* 83 1999
- [215] D. Senff, O. Schumann, M. Benomar, M. Kriener, T. Lorenz, Y. Sidis, K. Habicht, P. Link, M. Braden, *Phys. Rev. B* 77 2008
- [216] D. Senff, P. Reutler, M. Braden, O. Friedt, D. Bruns, A. Cousson, F. Bourée, M. Merz, B. Büchner, and A. Revcolevschi *Phys. Rev. B* 71 2005
- [217] S. Larochelle, A. Mehta, N. Kaneko, P. K. Mang, A. F. Panchulla, L. Zhou, J. Arthur, and M. Greven, *Phys. Rev. Lett.* 87 2001
- [218] S. Larochelle, A. Mehta, L. Lu, P. K. Mang, O. P. Vajk, N. Kaneko, J. W. Lynn, L. Zhou, and M. Greven, *Phys. Rev. B* 71 2005
- [219] H. Ulbrich, D. Senff, P. Steffens, O. Schumann, Y. Sidis, P. Reutler, A. Revcolevski, M. Braden, *arxiv:1008.449v1 [cond-mat. Str-el]*, 2010

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Κατάλογος σχημάτων και πινάκων

Κεφάλαιο 1.

Κεφάλαιο 2.

Σχήμα 1. Η μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ και η γενική δομή περοβοκίτη ABX_3 [9].

Σχήμα 2. Η κάμψη και στρέψη των οκταέδρων MnO_6 παραμορφώνει την ιδανική κυβική δομή του περοβοκίτη προς ορθορομβική στη θερμοκρασία δωματίου (292K) [10].

Σχήμα 3. Μεταβολή της πλεγματικής παραμέτρου συναρτήσει του ποσοστού νόθευσης για την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [11].

Σχήμα 4. Τα d- τροχιακά που καθορίζουν τις μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των στοιχείων μετάπτωσης.

Σχήμα 5. (α) Στο τρισθενές κατιόν μαγγανίου η επίδραση του Κρυσταλλικού Πεδίου ευνοεί είτε την κατάσταση υψηλού ή την κατάσταση ελάχιστου σπιν [13] (β) και το φαινόμενο Jahn-Teller [14].

Σχήμα 6. Ο τρόπος ταλάντωσης των οκταέδρων υπό την επίδραση του φαινομένου Jahn-Teller [17].

Σχήμα 7. Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τύπων πολaronίου: (α,β) J-T πολaronίο, (γ) μαγνητικό (spin) πολaronίο, (δ) τροχιακό πολaronίο [18].

Σχήμα 8. Η δομή ενός τροχιακού πολaronίου και η συνολική επίδραση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα [19].

Σχήμα 9. Κολοσσιαία Μαγνητοαντίσταση, CMR. Το διάγραμμα παρουσιάζει τη πτώση της ειδικής αντίστασης της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου [24].

Σχήμα 10. Το μοντέλο της διπλής ανταλλαγής μεταξύ δύο ιόντων μαγγανίου διαφορετικού σθένους και ενός ιόντος οξυγόνου. Το ηλεκτρόνιο από το τρισθενές μαγγάνιο μεταβαίνει στο τετραθενές μέσω αναπήδησης διαμέσω του ηλεκτρονίου του οξυγόνου [25].

Σχήμα 11. Η αναπήδηση των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τον τρόπο διευθέτησης των σπιν στο t_{2g} τροχιακό [11].

Σχήμα 12. Ο μηχανισμός της υπερανταλλαγής και στις τρεις περιπτώσεις σύζευξης ιόντων μαγγανίου. Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί ευνοούν τον αντισιδηρομαγνητισμό και ο τρίτος τον σιδηρομαγνητισμό. Και στις τρεις περιπτώσεις η ηλεκτρική κατάσταση παραμένει μονωτική [28].

Σχήμα 13. Το πρώτο φασικό διάγραμμα από τους Wollan και Koehler. Οι μαύροι κύκλοι είναι οι θερμοκρασίες Curie από τις μαγνητικές μετρήσεις των Jonker και van Santen. Τα κενά τρίγωνα αφορούν τις θερμοκρασίες Curie μέσω περίθλασης νετρονίων. Τέλος, οι ανοιχτοί κύκλοι αφορούν τις θερμοκρασίες Neel.

Σχήμα 14. Το φασικό διάγραμμα όπως προτάθηκε από το Schiffer.

Σχήμα 15. Το διάγραμμα φάσης όπως προτάθηκε από τον Ramirez από μετρήσεις ειδικής θερμότητας. Το σημαντικότερο στοιχείο αποτέλεσε ότι η φορτιακή τάξη προηγείται από τη μετάβαση στην αντισιδηρομαγνητική.

Σχήμα 16. Το διάγραμμα φάσης όπως προτάθηκε από τους Cheong και Hwang.

Οι συντομογραφίες αποδίδονται ως εξής: CAF: κεκλιμένη αντισιδηρομαγνητική κατάσταση, CO: φορτιακή τάξη, FI: μονωτική και σιδηρομαγνητική φάση, AFM: αντισιδηρομαγνητική και FM: σιδηρομαγνητική φάση. Οι επιπλέον γραμμές και οι ανοιχτοί κύκλοι αφορούν τις μετρήσεις από τους Wollan και Ramirez αντίστοιχα.

Σχήμα 17. Η αντισιδηρομαγνητική διάταξη τύπου-A που εμφανίζεται για το εύρος νόθευσης ($0 < x < 0.1$).

Σχήμα 18. Η προτεινόμενη διάταξη των σπιν και τροχιακών της σιδηρομαγνητικής-μονωτικής δομής. Όπου η τροχιακή τάξη προτάθηκε από τον Mizokawa σε συμφωνία με το μοντέλο των Kanamori-Goodenough [34].

Σχήμα 19. Η σιδηρομαγνητική διάταξη τύπου-F που εμφανίζεται για το εύρος νόθευσης ($0.2 < x < 0.5$).

Σχήμα 20. Η αντισιδηρομαγνητική διάταξη τύπου-C που εμφανίζεται για το εύρος νόθευσης ($0.5 < x < 0.9$).

Σχήμα 21. Η εικόνα του LCMO $x=0.67$ από υψηλής ανάλυσης τεχνική ηλεκτρονικής περίθλασης σε θερμοκρασία 95K. Η περιοδικότητα των λωρίδων φορτίου (charge stripes) είναι 3 φορές την πλεγματική σταθερά σε σύγκριση με αυτή του $x=0.5$ [37].

Σχήμα 22. Τα διανύσματα διαμόρφωσης για διάφορους υπερνοθευμένους μαγγανίτες [39].

Σχήμα 23. Η θεωρητικά προτεινόμενη φορτιακή και τροχιακή τάξη στους υπερνοθευμένους μαγγανίτες, στο πάνω σχήμα απεικονίζεται η διάταξη «λωρίδας» για το $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ενώ στο κάτω εμφανίζονται για όλα τα ποσοστά νόθευσης (α) $x=0$, (b) $x=1/2$ και (c) $x=2/3$ [42].

Σχήμα 24. Συνόπαρξη μαγνητικών φάσεων στα 4.2K για την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Το παραπάνω σχήμα αποτελεί κομμάτι του φασικού διαγράμματος που πρότεινε ο Goodenough [11].

Σχήμα 25. Εικόνες μέσω της τεχνικής STM για το υλικό LCMO 0.3 σε μορφή λεπτών υμενίων. Οι εικόνες λήφθηκαν σε θερμοκρασία λίγο κάτω από το T_c και σε μαγνητικά πεδία της τάξης 0, 0.3, 1, 3, 5 και 9 T (από τα αριστερά στα δεξιά) [52].

Σχήμα 26. Συνόπαρξη διαφορετικών φάσεων στο υλικό $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με $x \sim 0.76$. Οι εικόνες λήφθηκαν μέσω της τεχνικής STM [54].

Σχήμα 27. (α) Φάσματα ^{55}Mn NMR για LCMO $0.10 < x < 0.50$ και (β) το αντίστοιχο Διάγραμμα φάσης με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας [57].

Σχήμα 28. Θερμοκρασιακή μελέτη της μαγνήτισης για το υλικό $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ με $0.02 < x < 0.10$ [58].

Σχήμα 29. Το διάγραμμα φάσης $\langle r_A \rangle$ συναρτήσει της θερμοκρασίας για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [62].

Σχήμα 30. Οι αντισιδηρομαγνητικές δομές όπως προτάθηκαν από τον Goodenough και βελτιώθηκαν από τον Radaelli, εισάγοντας και τους «διαταραγμένους» δεσμούς [11, 63].

Σχήμα 31. Ένα ημι-μονοδιάστατο υλικό στο οποίο λαμβάνει χώρα η μετάβαση Peierls εμφανίζοντας ενεργειακά χάσματα στη ζώνη Brillouin [67].

Σχήμα 32. Το διάγραμμα I-V για ένα κανονικό μέταλλο, ένα CDW υλικό υπό DC δυναμικό και ένα CDW υλικό υπό AC δυναμικό. Η πιθανή διάταξη των φορτίων ή σπιν που οδηγεί στην διαμορφωμένη απόκριση του I-V [67,99].

Σχήμα 33. Το διάγραμμα φάσης που προκύπτει μέσω των θεωρητικών αποτελεσμάτων για το υλικό $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ από τους Millward, Calderon και Littlewood [39].

Σχήμα 34. Η μεταβολή της ειδικής αντίστασης σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και της διεύθυνσης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου [71].

Σχήμα 35. Μεταβολή της φάσης ενός ασύμμετρου κύματος διαμόρφωσης $u = \cos\phi(x)$ με την απόσταση για την περίπτωση ενός επίπεδου κύματος (plane wave) και ενός πολύ-σολιτονικού συστήματος.

Σχήμα 36. Σολιτόνια σε μαγνητική αλυσίδα. Η πρώτη διάταξη αναπαριστά σολιτόνια με μετατόπιση κατά π και 2π αναστροφή για ένα σιδηρομαγνητικό 1-d

υλικό, ενώ οι δύο τελευταίες για ένα αντισιδηρομαγνητικό υλικό με αναστροφή κατά π στην περίπτωση όπου $H < H_{\text{spin-flop}}$ και $H > H_{\text{spin-flop}}$ αντίστοιχα [78].

Σχήμα 37. Μαγνητική και τροχιακή τάξη. (α) τροχιακή και σπιν τάξη στο επίπεδο xy για μαγγανίτες ημινόθευσης. (β) διάταξη των σπιν μίας φάσης με παράλληλα διευθετημένες ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες με ένα θετικό σολιτόνιο η κάθε μία. (γ) διάταξη των σπιν μίας φάσης με παράλληλα διευθετημένες ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες με ένα αρνητικό σολιτόνιο η κάθε μία.

Σχήμα 38. Φάσματα ARPES στους 10K κατά μήκος τεσσάρων διαφορετικών υψηλών συμμετριών [94].

Σχήμα 39. 1D απεικόνιση της ένωσης LCMO 0.52. Τα άτομα Mn στα επίπεδα (200) του εκατέρωθεν πλέγματος απεικονίζονται ως γραμμικές αλυσίδες σημείων διαχωρισμένες κατά $a/2$. Σύμφωνα με την συμβατική εικόνα της φορτιακής τάξης, τροχιακώς διευθετημένα επίπεδα Mn^{3+} εναλλάσσονται με επίπεδα Mn^{4+} και η φορτιακή ουδετερότητα διατηρείται μέσω ενός επιπλέον Mn^{4+} επιπέδου ανά 9.6 nm για $x=1/2$ και $x=2/3$. Στη δευτέρα εικόνα εμφανίζεται η διαμόρφωση ενός υπερπλέγματος το οποίο είναι ομοιόμορφο και χωρίς σημειακά σφάλματα (stacking faults) [96].

Σχήμα 40. Μοντέλο φορτισμένου σωματιδίου απεικονίζει τη διεργασία μετακίνησης ενός CDW στη περίπτωση ενός μετάλλου. Σε ένα «καθαρό» μέταλλο (αριστερά) το σωματίδιο διατηρείται σε ένα σταθερό επίπεδο (ηλεκτρικό δυναμικό). Αν εφαρμοστεί μία τάση, το επίπεδο αυτό στρέφεται και το σωματίδιο αρχίζει να μετακινείται (δημιουργείται ρεύμα). Για ένα CDW (δεξιά), το επίπεδο είναι διαμορφωμένο. Αν εφαρμοστεί μία χαμηλή τάση, η στρέψη του επιπέδου θα είναι μικρή και το σωματίδιο θα αλλάξει ελάχιστα θέση, οπότε δεν θα αναπτυχθεί ρεύμα. Αν η στρέψη είναι αρκετά μεγάλη το σωματίδιο μπορεί να ξεπεράσει τα διαδοχικά φράγματα και να παραχθεί ρεύμα. Το αποκρινόμενο ρεύμα θα ταλαντεύεται καθώς το σωματίδιο θα καλύπτει το διαμορφωμένο επίπεδο. Αυτού του τύπου μη γραμμικές αποκρίσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι γνωστές ως Frohlich διακυμάνσεις [99].

Σχήμα 41. Το οπτικό φάσμα της πολωσιμότητας μονοκρυστάλλων $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Σχήμα 42. Η φορτιακή, τροχιακή και σπιν διάταξη για το υλικό $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ όπως προτάθηκε από τους Sternlieb et al [110].

Κεφάλαιο 3.

Σχήμα 43. Το πείραμα Stern-Gerlach.

Σχήμα 44. Μεταπτώτικη κίνηση πυρηνικού σπιν εντός μαγνητικού πεδίου [112].

Σχήμα 45. Η επίδραση του φαινομένου Zeeman, οδηγεί σε άρση του εκφυλισμού των πυρηνικών σπιν [112].

Σχήμα 46. Η κατανομή των πυρήνων στις δύο στάθμες υπόκειται στο νόμο κατανομής του Boltzmann [112, 116].

Σχήμα 47. Εφαρμογή παλμού NMR κατά γωνία 90° , 45° και 20° [118].

Σχήμα 48. Το στατικό μαγνητικό πεδίο και το πηνίο εφαρμογής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του δείγματος. Η προέλευση του σήματος NMR [119].

Σχήμα 49. Η απόσβεση της M_y μαγνήτισης μετά την εφαρμογή ενός $\pi/2$ παλμού. Η εξέλιξη της απόσβεσης καταγράφεται από το φασματόμετρο NMR και αποδίδεται μέσω μετασχηματισμού Fourier σε σήμα NMR [119].

Σχήμα 50. Η μέθοδος της ηχούς των σπιν (spin echo).

Σχήμα 51. Η επίδραση του φαινομένου Zeeman και της τετραπολικής ροπής στο φάσμα NMR [120].

Σχήμα 52. Η προέλευση του φαινομένου της χημικής μετατόπισης [121, 122].

Σχήμα 53. Η μεταπτώτικη κίνηση των πυρηνικών σπιν κατά την αποδιέγερση T1.

Σχήμα 54. Η κατανομή της φασματικής πυκνότητας $J(\omega)$ σε σχέση με τον χρόνο συσχέτισης τ_c .

Σχήμα 55. Οι χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 σε συνάρτηση των χρονικών διακυμάνσεων του τοπικού πεδίου.

Σχήμα 56. Η μεταπτώτικη κίνηση των πυρηνικών σπιν κατά τη διεξαγωγή της αποδιέγερσης T2.

Σχήμα 57. Η ακολουθία παλμών για την μελέτη του χρόνου αποδιέγερσης T2* και για το χρόνο T2 [117].

Κεφάλαιο 4.

Σχήμα 58. Η πειραματική διάταξη ενός φασματομέτρου NMR [124].

Σχήμα 59. Ο υπεραγωγίμος μαγνήτης εντάσεως 9.4 Tesla, που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και το εσωτερικό του.

Σχήμα 60. Διάταξη συντονισμού - δειγματοφορέας που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο NMR για τη μελέτη των υλικών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Διακρίνονται το πηνίο και οι μικρομετρικοί - μεταβλητοί πυκνωτές για τον συντονισμό της διάταξης.

Σχήμα 61. Ο μετασχηματισμός Fourier και η κατανομή συχνοτήτων του παλμού.

Σχήμα 62. Η επίδραση του παράγοντα προσαύξησης και το ενισχυμένο τοπικό μαγνητικό πεδίο που «αισθάνεται» ο πυρήνας.

Σχήμα 63. Ο παράγοντας προσαύξησης υποδεικνύει τη συνύπαρξη μεταλλικών και μονωτικών φάσεων για το μονοκρυστάλλο $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_3$ και η θερμοκρασιακή εξέλιξη του [125].

Σχήμα 64. Το φάσμα (θεωρητικό) ^{55}Mn NMR στο υλικό LCMO [131].

Σχήμα 65. Φάσματα NMR πυρήνα ^{55}Mn σε θερμοκρασία 3.2 K και μηδενικό μαγνητικό πεδίο και φάσματα NMR πυρήνα ^{139}La στην υπονοθευμένη περιοχή συναρτήσει της θερμοκρασίας σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο [137, 138]

Σχήμα 66. Το φάσμα ^{139}La NMR για τη μητρική ένωση LaMnO_3 στους 295K και η θεωρητική προσομοίωση (μπλε).

Σχήμα 67. Η καταγραφή του χρόνου αποδιέγερσης T1 και η θεωρητική προσαρμογή της.

Σχήμα 68. Η καταγραφή του χρόνου αποδιέγερσης T2 και η θεωρητική προσαρμογή.

Σχήμα 69. Η διάταξη Περιθλάσης Ακτίνων X, που χρησιμοποιήθηκε για τον δομικό χαρακτηρισμό.

Σχήμα 70. Η βασική αρχή λειτουργίας του SQUID κατά τη σάρωση του δείγματος.

Σχήμα 71. Η διάταξη SQUID με τον χώρο τοποθέτησης του δείγματος και ο χώρος διαδρομής κατά τη σάρωση του δείγματος.

Σχήμα 72. Η διάταξη PPMS που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ειδικής θερμότητας των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Σχήμα 73. Τα βασικά τεχνικά μέρη που δομούν την διάταξη μετρήσεων PPMS [151].

Κεφάλαιο 5.

Σχήμα 74. Ακτινοδιάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ και ανάλυση Rietveld. Τα μαύρα κυκλάκια αντιστοιχούν στο πειραματικό περιθλασίγραμμα και η κόκκινη γραμμή στο θεωρητικά υπολογισμένο. Η μπλε συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στη

διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν στις θέσεις των κορυφών περίθλασης.

Σχήμα 75. Η ταυτοποίηση των κορυφών στο εύρος γωνιών 20° - 60° για το ακτινοδιάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Σχήμα 76. Ακτινοδιάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ και ανάλυση Rietveld. Τα μαύρα κυκλάκια αντιστοιχούν στο πειραματικό περιθλασιγράμμα και η κόκκινη γραμμή στο θεωρητικά υπολογισμένο. Η μπλε συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν στις θέσεις των κορυφών περίθλασης.

Σχήμα 77. Ακτινοδιάγραμμα της ένωσης $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ και ανάλυση Rietveld. Τα μαύρα κυκλάκια αντιστοιχούν στο πειραματικό περιθλασιγράμμα και η κόκκινη γραμμή στο θεωρητικά υπολογισμένο. Η μπλε συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν στις θέσεις των κορυφών περίθλασης.

Πίνακας 2. Σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας των δειγμάτων $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με $x=0.5, 0.55, 0.63,$ και 0.69 όπως αυτές προέκυψαν από την προσαρμογή των περιθλασιγραμμάτων ακτίνων x με τη μέθοδο Rietveld.

Σχήμα 78. Οι πλεγματικές σταθερές των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης.

Σχήμα 79. Πλεγματικές σταθερές μέσω περίθλασης νετρονίων στους 300K μέσω ανάλυσης Rietveld[139].

Σχήμα 80. Σχηματική αναπαράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας για ένα (α) παραμαγνήτη, (β) σιδηρομαγνήτη και (γ) αντισιδηρομαγνήτη συναρτήσει της θερμοκρασίας[153].

Σχήμα 81. Καμπύλες μαγνήτισης για όλες τις ενώσεις με ποσοστό νόθευσης $0.5 < x < 0.7$ σε κάθε κλάδο μαγνητικής διεργασίας.

Σχήμα 82. (α) Θερμοδυναμική απεικόνιση των δύο καταστάσεων AF-FM απουσία και παρουσία μαγνητικού πεδίου. Το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας υποδεικνύει την σταθερή φάση στο σύστημα. (β) Η αλλαγές στην τάξη των ιδιοστροφορμών στον κλάδο FC υπό την επιβολή μαγνητικού πεδίου στο σύστημα. Οι διακεκομμένες περιοχές υποδεικνύουν τις περιοχές των ιδιοστροφορμών όπου αναπτύσσεται AF τάξη[162].

Σχήμα 83. Θερμοκρασιακή μεταβολή της μαγνήτισης της ένωσης με ποσοστό νόθευσης $x=0.69$, καθώς και η παράγωγος της μαγνήτισης ανά θερμοκρασία υποδεικνύοντας τις θερμοκρασίες μαγνητικής μετάβασης ($T=46\text{K}$, $T_N=150\text{K}$ και $T_{CO}=270.6\text{K}$)

Σχήμα 84. Διάγραμμα φάσης για την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ σε ποσοστό νόθευσης $0.5 < x < 0.9$. Η καμπύλη $T_{CO}(x)$ απεικονίζει τις θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα δομική μεταβολή. Η καμπύλη $T_N(x)$ παρουσιάζει τις θερμοκρασίες όπου μαγνητικές κορυφές εμφανίζονται κατά την ψύξη του υλικού. Η κάθετες συνεχείς γραμμές απεικονίζουν τις σταθερές φάσεις ενώ οι διακεκομμένες τις μετασταθείς φάσεις, $x=3/4$ [152].

Σχήμα 85. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του κυματανόσματος ασυμμετρίας της υπερδομής (superlattice wavevector incommensurability) κατά την θέρμανση και ψύξη του υλικού $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Τα αποτελέσματα προέκυψαν μέσω μετρήσεων ακτίνων-Χ και σκέδασης ηλεκτρονίων [163].

Σχήμα 86. Καμπύλες μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το θερμοκρασιακό εύρος από 5K - 300K , για το δείγμα με ποσοστό $x=2/3$.

Σχήμα 87. Μετρήσεις της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας στα υλικά με ποσοστά νόθευσης $x=0.5, 0.55$ και 0.69 . Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα παρουσία

μαγνητικού πεδίου με τιμές $H_0=23.5, 47$ και 85kOe για τους δύο μαγνητικού κλάδους ZFC-FC.

Σχήμα 88. Μετρήσεις μαγνητικής χ' -επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα $x=0.5, 0.55$ και 0.69 παρουσία μαγνητικών πεδίων $H_0=23.5, 47, 85\text{kOe}$. Για τους μαγνητικούς κλάδους ZFC-FC.

Σχήμα 89. Μαγνητικές μετρήσεις χ'' -επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για ποσοστά νόθευσης $x=0.5, 0.55$ και 0.69 παρουσία μαγνητικών πεδίων $H_0=23.5, 47$ και 85kOe . Για τους μαγνητικούς κλάδους ZFC-FC.

Σχήμα 90. Το πραγματικό μέρος της αc -επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για εύρος νόθευσης $0.3 < x < 0.66$ και το προτεινόμενο διάγραμμα φάσης από τους Deac et al [170].

Σχήμα 91. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας για το δείγμα με ποσοστό $x=0.63$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7 Tesla.

Σχήμα 92. Θερμοκρασιακή μεταβολή των πλεγματικών σταθερών και του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας για τα υλικά LCMO με $x=0.5-0.87$ [183].

Σχήμα 93. Συνόπαρξη σιδηρομαγνητικών (FM) συσσωματωμάτων τυχαίου προσανατολισμού εντός μίας σταδιακά σταθεροποιούμενης αντισιδηρομαγνητικής φάσης (AF) στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ και στο $\text{La}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$, σύμφωνα με το σενάριο του φασικού διαχωρισμού [181, 182].

Σχήμα 94. Η διαφορά ανάμεσα της κλάδους μαγνήτισης ZFC-FC υποδηλώνει την ύπαρξη υαλώδους φάσης της χαμηλές θερμοκρασίες.

Σχήμα 95. Μαγνητικές μετρήσεις για της μαγνητικές διεργασίες ZFC-FC στο δείγμα με ποσοστό $x=0.5$ και $x=0.55$ σε θερμοκρασιακό εύρος $2\text{K}-200\text{K}$, παρουσία ασθενών 100 και ισχυρών μαγνητικών πεδίων ($0.1-85\text{kOe}$).

Σχήμα 96. Το φάσμα Raman για το υλικό LCMO $x=0.5$ και η ένταση των φωνονικών διακυμάνσεων για $x=0.5$ και 0.58 συναρτήσει της θερμοκρασίας[189, 175].

Σχήμα 97. Ο κλάδος μαγνήτισης ZFC του δείγματος με ποσοστό νόθευσης $x=0.55$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 100 Oe. Στο πάνω ένθετο εμφανίζεται ο βρόχος υστέρησης του υλικού σε θερμοκρασία 4.2 K ενώ στο κάτω ένθετο διάγραμμα εμφανίζεται ο κλάδος μαγνήτισης στο θερμοκρασιακό εύρος $2\text{K}-110\text{K}$ όπου παρατηρείται μείωση της μαγνήτισης μετά τους $\sim 74\text{K}$.

Σχήμα 98. Μετρήσεις αc -επιδεκτικότητας για το υλικό LCMO $x=0.55$. Διακρίνεται ο βρόχος υστέρησης ($110\text{K}-220\text{K}$), η T_{CO} (230K) και η μετάβαση πλησίον των 70K .

Σχήμα 99. Μετρήσεις αc -επιδεκτικότητας για το κράμα $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ (1 at% Mn) όπου εμφανίζεται η οξεία μετάβαση τύπου spin-glass. Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται η εξάρτηση από την συχνότητα μεταξύ των τιμών 2.6 Hz- 1.33 kHz [190].

Σχήμα 100. Μετρήσεις dc -επιδεκτικότητας για τα δείγματα LCMO $x=0.66$ και 0.69 . Της χαμηλές θερμοκρασίες διακρίνεται ο διαχωρισμός των κλάδων ZFC-FC.

Σχήμα 101. Διάγραμμα φάσης H - T ης για το δείγμα $x=0.5+\delta$. Όπου H^{A-F} και H^{F-A} τα κρίσιμα πεδία για της μεταβάσεις FM-AF και AF-FM. Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζονται οι μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου πεδίου [168].

Σχήμα 102. Η θερμοκρασιακή μεταβολή της ειδικής θερμότητας (C_p) για τα δείγματα $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με $x=0.5, 0.55$ και 0.69 .

Σχήμα 103. Μεταβολή της ειδικής θερμότητας (C_V) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις δύο διαφορετικές τάξεις μετάβασης [191].

Σχήμα 104. Γραμμομοριακή ειδική θερμότητα (C_p), μεταβολή της C_p/T και διαφορική μεταβολή της ειδικής θερμότητας ($dC_p/T/dT$) των μαγγανιτών $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με $x=0.5, 0.55$ και 0.69 .

Πίνακας 3. Θερμοκρασιακή μεταβολή της ειδικής θερμότητας συναρτήσει του ποσοστού νόθευσης.

Σχήμα 105. Η εξάρτηση της C_p/T συναρτήσει του T^2 των δειγμάτων $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ με $x=0.5, 0.55$ και 0.69 στην περιοχή $1.8\text{K} < T < 32\text{K}$.

Σχήμα 106. Θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La της ένωσης $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7 T . Παρουσιάζεται η εξέλιξη των AF φασμάτων ($_{AF}La$) και των FM φασμάτων ($_{FM}La$).

Σχήμα 107. Η χωρική μεταβολή της φάσεως $\varphi(x)$ ενός SDW και το αντίστοιχα προβλεπόμενο NMR φάσμα για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις. (α) Διαμόρφωση ιδιοστροφορμών με σταθερή φάση (commensurate), το οποίο αποδίδεται σε μία διαμόρφωση των ιδιοστροφορμών συνεπή με τη δομή του εκατέρωθεν κρυσταλλικού πλέγματος (β) Γραμμική ασύμμετρη διαμόρφωση της φάσεως των ιδιοστροφορμών (IC plane wave) και (γ) Ασύμμετρη διαμόρφωση των ιδιοστροφορμών παρουσία σολιτονικών φάσεων.

Σχήμα 108. Θερμοκρασιακή εξέλιξη της συχνότητας συντονισμού των AF και FM φασματικών γραμμών για την ένωση $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Σχήμα 109. Θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La της ένωσης $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4 T . Παρουσιάζεται η εξέλιξη των AF φασμάτων ($_{AF}La$) και των FM φασμάτων ($_{FM}La$).

Σχήμα 110. Θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La της ένωσης $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 2.35T . Παρουσιάζεται η εξέλιξη των AF φασμάτων ($_{AF}La$) και των FM φασμάτων ($_{FM}La$).

Σχήμα 111. Θεωρητική και πειραματική μελέτη για τη θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La AF NMR της ένωσης $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 2.35T . Με μπλέ βέλη απεικονίζεται η εξέλιξη του φάσματος από IC-plane wave σε IC-SDW solitonic.

Σχήμα 112. Θερμοκρασιακή μελέτη των AF NMR φασμάτων του υλικού $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου 4.7T . Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται το φάσμα του $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ στους 3.2K .

Σχήμα 113. Θερμοκρασιακή μελέτη των φασματικών γραμμών του πυρήνα ^{139}La της ένωσης $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4T . Παρουσιάζεται η εξέλιξη των AF ($_{AF}La$), των FM ($_{FM}La$) και των PM φασμάτων.

Σχήμα 114. Σύγκριση μεταξύ της μελέτης του δείγματος με τη τεχνική του PPMS και της φασματοσκοπίας NMR. Το NMR ακολουθεί με συνέπεια τη μακροσκοπική μαγνήτιση (PPMS). Στο θερμοκρασιακό εύρος $2\text{K}-70\text{K}$ η μαγνητικοί κλάδοι αποκλίνουν (PPMS) καθώς το NMR ανιχνεύει την επανεμφάνιση του AF σήματος. Στο διπλανό σχήμα, απεικονίζεται για το θερμοκρασιακό εύρος ($180\text{K}-293\text{K}$) η συνύπαρξη των τριών μαγνητικών φάσεων.

Σχήμα 115. Μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{55}Mn , απουσία μαγνητικού πεδίου για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος $3\text{K}-40\text{K}$.

Σχήμα 116. Μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{55}Mn , παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 2.35T για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος $3\text{K}-40\text{K}$.

Σχήμα 117. Μαγνητικές μετρήσεις παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T για τα υλικά $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$ για το θερμοκρασιακό εύρος $2\text{K}-350\text{K}$.

Σχήμα 118. Μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{139}La , παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T και 9.4T για το υλικό $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος $3\text{K}-320\text{K}$.

Σχήμα 119. Μετρήσεις της φασματικής γραμμής του πυρήνα ^{139}La , παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T και 9.4T για το υλικό $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-320K.

Σχήμα 120. Χρόνοι αποκατάστασης T2 και T1 του πυρήνα ^{139}La (AF και FM), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-330K.

Σχήμα 121. Χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 του πυρήνα ^{139}La (AF και FM), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4T για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-300K.

Σχήμα 122. Χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 του πυρήνα ^{139}La (AF και FM), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 3K-300K.

Σχήμα 123. Χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 του πυρήνα ^{139}La (AF και FM), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 9.4T για το υλικό $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$.

Σχήμα 124. Χρόνοι αποκατάστασης T1 και T2 του πυρήνα ^{139}La (AF), παρουσία μαγνητικού πεδίου εντάσεως 4.7T και 9.4T για τα υλικά $\text{La}_{0.37}\text{Ca}_{0.63}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.69}\text{MnO}_3$.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. Κατάλογος Δημοσιεύσεων

Στα πλαίσια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής, ο Υποψ. Διδάκτορας κ. Κουμούλης Δημήτριος υπέβαλε αποτελέσματα της διατριβής του σε έγκυρα διεθνή επιστημονικά περιοδικά καθώς επίσης παρουσίασε σε Διεθνή και Πανελλήνια συνέδρια τα αποτελέσματα της έρευνας του.

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά και σε Πρακτικά Πανελληνίων και Διεθνών Συνεδρίων με κριτές.

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά:

1. D. Koumoulis, N. Panopoulos, A. Reyes, M. Fardis, M. Pissas, A. Douvalis, T. Bakas, D.N. Argyriou, G. Papavassiliou, *Physical Review Letters* **104**, 077204 (2010)
2. N. Panopoulos, D. Koumoulis, G. Diamantopoulos, M. Belesi, M. Fardis, M. Pissas, G. Papavassiliou, *Physical Review B* **82**, 235102, (2010) (*Editors' Suggestion*)
3. D. Koumoulis, N. Panopoulos, G. Diamantopoulos, C. Charitidis, M. Fardis, M. Pissas, D. N. Argyriou, and G. Papavassiliou, « Incommensurate and Solitonic Phases in overdoped Manganites » Υπό προετοιμασία, προς δημοσίευση στο *Physical Review B*.

Τα αποτελέσματα της διατριβής που δημοσιεύτηκαν στο επιστημονικό περιοδικό *Physical Review Letters* (*Physical Review Letters* **104**, 077204 (2010)), το Μάρτιο του 2010 συμπεριλήφθηκαν στο περιοδικό *Physics Week* με τίτλο *Research findings from D. Koumoulis et al update understanding of physics*.

Δημοσιεύσεις Συνεδρίων και Workshops:

1. Διεθνή Συνέδρια:

1. **Third North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, Cyprus 2009.**
The NMR and Neutron Scattering signature of charge and spin stripes in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x > 0.5$) manganites. Striking similarities and differences with underdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ cuprates.
D. Koumoulis, M. Fardis, M. Pissas and G. Papavassiliou
2. **7th Workshop on Orbital Physics and Novel Phenomena in Transition Metal Oxides, Helmholtz Zentrum Berlin 2009.**
Nuclear Magnetic Resonance in overdoped manganites. Evidence about the presence of slow fluctuating charge and spin superstructure.
D. Koumoulis, N. Panopoulos, M. Fardis, M. Pissas and G. Papavassiliou
3. **Workshop on Physics of Complex Oxides, Santorini 14-17 June 2010.**
Phase Solitons in the Spin Ground State of Overdoped Manganites. Direct NMR Evidence.

- D. Koumoulis, N. Panopoulos, A. Reyes, M. Fardis, M. Pissas, D. Argyriou and G. Papavassiliou
4. **Current Trends on Mesoscopic and Nanoscopic Magnetic Materials, Orlando, U.S.A, 24-29 June 2010.**
Phase Solitons in the Spin Ground State of Overdoped Manganites. Direct NMR Evidence.
D. Koumoulis, N. Panopoulos, A. Reyes, M. Fardis, M. Pissas, D. Argyriou and G. Papavassiliou
 5. **EUROMAR 2010 and 17th ISMAR Conference, Florence, Italy 4-9 July 2010.**
Phase Solitons in the Spin Ground State of Overdoped Manganites. Direct NMR Evidence.
D. Koumoulis, N. Panopoulos, A. Reyes, M. Fardis, M. Pissas, D. Argyriou And G. Papavassiliou
 6. **European Magnetic Symposia, Krakow, Poland 23-28 August 2010.**
Direct NMR evidence for phase solitons in the spin ground state of overdoped manganites.
D. Koumoulis, N. Panopoulos, A. Reyes, M. Fardis, M. Pissas, D. Argyriou and G. Papavassiliou
 7. **4th International Conference on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnologies and MEMs Athens 2010**
Stripes and Phase Solitons in Overdoped Manganites. A NMR Study
D. Koumoulis, N. Panopoulos, A. Reyes, M. Fardis, M. Pissas, D. Argyriou and G. Papavassiliou

II. Πανελλήνια Συνέδρια:

1. **7^{οο} Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 2009.**
Φασματοσκοπικές μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε οξείδια μετάλλων μετάπτωσης ισχυρής ηλεκτρονικής συσχέτισης με ενδογενείς νανοφασικές περιοχές.
Δ. Κουμούλης, Μ. Φαρδής, Κ. Χαριτίδης, Γ. Παπαβασιλείου
2. **XXV Panhellenic Conference on Solid State Physics & Materials Science, Thessaloniki 2009.**
¹³⁹La NMR study reveals peculiar spin ordering and antiferromagnetism in the overdoped region of La_{1-x}Ca_xMnO₃ phase diagram.
D. Koumoulis, N. Panopoulos, M. Fardis, C. Charitidis, M. Pissas and G. Papavassiliou
3. **XXVI Panhellenic Conference on Solid State Physics & Materials Science, Ioannina 26-29 September 2010.**
NMR detection of phase solitons in electron-doped manganites.
D. Koumoulis, N. Panopoulos, M. Fardis, C. Charitidis, T. Bakas, M. Pissas and G. Papavassiliou

4. **XXVI Panhellenic Conference on Solid State Physics & Materials Science, Ioannina 26-29 September 2010.**

Phase Solitons in the Spin Ground State of Overdoped Manganites. Direct NMR Evidence

D. Koumoulis, N. Panopoulos, A. Reyes, M. Fardis, M. Pissas, A. Douvalis, T. Bakas, D.N. Argyriou, G. Papavassiliou