

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών  
Τομέας Φυσικής  
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

## Διδακτορική Διατριβή

---

Σύνθεση και χαρακτηρισμός υλικών για  
συσσωρευτές

---

Βασίλειος Αντ. Παναγόπουλος  
Φυσικός

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

Η υλοποίηση της Διδακτορικής Διατριβής συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», 2014–2020, στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας».



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα  
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,  
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση  
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών  
Τομέας Φυσικής  
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Διδακτορική Διατριβή

Σύνθεση και χαρακτηρισμός υλικών για  
συσσωρευτές

Βασίλειος Αντ. Παναγόπουλος  
Φυσικός

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- Μ. Πίσσας, Δ/ντης Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δ»
- Α. Κόντος, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ
- Ι. Σανάκης, Δ/ντης Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δ»

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- Μ. Πίσσας, Δ/ντης Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δ»
- Α. Κόντος, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ
- Ι. Σανάκης, Δ/ντης Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δ»
- Ι. Ράπτης, Καθηγητής ΕΜΠ
- Α. Κυρίτσος, Καθηγητής ΕΜΠ
- Λ. Τσέτσερης, Καθηγητής ΕΜΠ
- Β. Ψυχάρης, Δ/ντης Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δ»

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023



# Ευχαριστίες

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», σε συνεργασία με τον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της Διδακτορικής Διατριβής μου, μου δόθηκε η ευκαιρία να αποκτήσω δεξιότητες στη σύνθεση πολυκρυσταλλικών υλικών με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης και να εξασκηθώ στην εφαρμογή διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού υλικών, όπως η ανάλυση διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ με τη μέθοδο Rietveld, ο μαγνητικός και κρυσταλλοδομικός χαρακτηρισμός σε ατομική κλίμακα με φασματοσκοπία Mössbauer, ο μαγνητικός χαρακτηρισμός σε υψηλές συχνότητες με χρήση κυματοδηγού, οι μαγνητικές μετρήσεις συνεχούς και εναλλασσόμενου ρεύματος, η διαφορική θερμική και θερμοβαρυτική ανάλυση κ.ά. Με το πέρας αυτής της πορείας και την ολοκλήρωση της Διατριβής μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους στήριξαν την προσπάθειά μου και στάθηκαν στο πλάι μου όλα αυτά τα χρόνια.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον επιβλέποντα της Διδακτορικής Διατριβής, Διευθυντή Ερευνών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» Μιχάλη Πίσσα για την ουσιαστική συμβολή και συνδρομή του, την καθημερινή υποστήριξη που μου παρείχε, την αμέριστη συμπαράσταση και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της Διατριβής μου. Η πόρτα του γραφείου του ήταν πάντα ανοικτή και θεωρώ πως ήταν ο καλύτερος «ξεναγός» σε αυτό το ταξίδι έρευνας και γνώσης. Με την καθοδήγησή του και τη βαθιά γνώση και εμπειρία του, με βοήθησε να ολοκληρώσω το ταξίδι και να φτάσω στον «προορισμό», ξεπερνώντας εμπόδια που αρχικά φάνταζαν ανυπέρβλητα.

Να ευχαριστήσω, επίσης, τα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Αθανάσιο Κόντο για τις εύστοχες παρατηρήσεις και συμβουλές του, τη συλλογή των πειραματικών φασμάτων Raman, καθώς και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και το Διευθυντή Ερευνών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» Ιωάννη Σανάκη για τις πειραματικές μετρήσεις Mössbauer, τις λεπτομερείς παρατηρήσεις και την ουσιαστική στήριξή του.

Ιδιαίτερος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Διευθυντή Ερευνών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» Βασίλη Ψυχάρη για τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ, την εκπαίδευση

που μου παρείχε στον τομέα της κρυσταλλογραφίας, καθώς και για τη γενικότερη υποστήριξη και το ενδιαφέρον του για την πορεία της Διατριβής μου. Να ευχαριστήσω, επίσης, το Δρα Παναγιώτη Δάλλα για τις πειραματικές μετρήσεις ορατού – υπεριώδους, καθώς και το Διευθυντή Ερευνών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» Νικόλαο Μπούκο και το Δρα Ηλία Σακέλλη για τις εικόνες από το μικροσκόπιο ηλεκτρονίων. Να εκφράσω, επίσης, τις ευχαριστίες μου σε όλο το επιστημονικό και τεχνικό προσωπικό του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας για τη φιλοξενία και την υποστήριξη που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα, επιπλέον, να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για τη δεκαεξάμηνη υποτροφία που έλαβα για την εκπόνηση και ολοκλήρωση της Διατριβής μου.

Εν κατακλείδι, να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την έμπρακτη βοήθεια και την υποστήριξη που μου παρείχαν σε κάθε στάδιο των σπουδών μου, στηρίζοντας τις επιλογές μου. Κάθε μικρή ή μεγάλη επιτυχία μου είναι και δική τους.

# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Η σημασία των ενώσεων του λιθίου στην αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Τεχνικές Χαρακτηρισμού</b>	<b>13</b>
2.1	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	13
2.1.1	Παραγωγή ακτίνων X . . . . .	14
2.1.2	Σκέδαση ακτίνων X από κατανομή ηλεκτρικού φορτίου . . . . .	15
2.1.3	Περίθλαση ακτίνων X σε κρυσταλλικές ενώσεις . . . . .	18
2.1.4	Μέθοδος Rietveld . . . . .	19
2.2	Φασματοσκοπία Mössbauer . . . . .	26
2.2.1	Φαινόμενο Mössbauer . . . . .	27
2.2.2	Πειραματική μέτρηση . . . . .	28
2.2.3	Παράμετροι του φάσματος Mössbauer . . . . .	30
2.3	Διαφορική θερμική ανάλυση . . . . .	37
2.3.1	Μεταβάσεις πρώτης, δεύτερης και ανωτέρων τάξεων . . . . .	39
2.4	Θερμοβαρυτική ανάλυση . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Μελέτη της φάσης <math>\alpha</math>-LiFeO<sub>2</sub></b>	<b>43</b>
3.1	Σύνθεση . . . . .	45
3.2	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	46
3.3	Φασματοσκοπία Mössbauer . . . . .	49
3.4	Μετρήσεις ειδικής θερμότητας . . . . .	55
3.5	Διάχυτη σκέδαση . . . . .	58
3.6	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης . . . . .	62
3.7	Φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους . . . . .	62
3.8	Φασματοσκοπία Raman . . . . .	66
3.9	Δείγματα με μεταβλητό λίθιο, της μορφής Li <sub>x</sub> FeO <sub>2</sub> . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Μελέτη της φάσης <math>\gamma</math>-LiFeO<sub>2</sub></b>	<b>73</b>
4.1	Σύνθεση . . . . .	73
4.2	Διαφορική θερμική και θερμοβαρυτική ανάλυση . . . . .	75

4.3	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	76
4.4	Κινητική της αντίδρασης σχηματισμού . . . . .	83
4.5	Φασματοσκοπία Mössbauer . . . . .	84
4.6	Φάσματα ανακλαστικότητας ορατού - υπεριώδους . . . . .	89
4.7	Φασματοσκοπία Raman . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Μελέτη της φάσης <math>\beta'</math>-LiFeO<sub>2</sub></b>	<b>93</b>
5.1	Σύνθεση . . . . .	94
5.2	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	95
5.3	Φασματοσκοπία Mössbauer . . . . .	105
<b>6</b>	<b>Μελέτη του πενταφερρίτη λιθίου LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>109</b>
6.1	Η άτακτη φάση του πενταφερρίτη λιθίου . . . . .	109
6.1.1	Σύνθεση . . . . .	111
6.1.2	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	111
6.1.3	Διαφορική θερμική και θεροβαρυτική ανάλυση . . . . .	112
6.2	Η διατεταγμένη φάση του LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	115
6.2.1	Σύνθεση . . . . .	116
6.2.2	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	116
6.2.3	Διαφορική θερμική και θεροβαρυτική ανάλυση . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Μελέτη της άτακτης φάσης της ένωσης LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>121</b>
7.1	Σύνθεση . . . . .	121
7.2	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	122
7.3	Φασματοσκοπία Mössbauer . . . . .	129
7.4	Δεδομένα Θερμοβαρυτικής ανάλυσης . . . . .	133
7.5	Φασματοσκοπία εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας . . . . .	135
<b>8</b>	<b>Μελέτη της διατεταγμένης φάσης της ένωσης LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>143</b>
8.1	Σύνθεση . . . . .	143
8.2	Περίθλαση ακτίνων X . . . . .	144
8.3	Φασματοσκοπία Mössbauer . . . . .	152
8.4	Υπολογισμός της κρίσιμης θερμοκρασίας . . . . .	156
8.5	Φασματοσκοπία εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας . . . . .	158
<b>9</b>	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>161</b>



## Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες η χρήση συσσωρευτών ιόντων λιθίου σε πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών έχει εξαπλωθεί με ραγδαίο ρυθμό, αυξάνοντας τη χρήση πρώτων υλών που περιέχουν λίθιο και κοβάλτιο. Η αυξημένη ζήτηση εγείρει σημαντικά ζητήματα σχετικά με τη μελλοντική επάρκεια των κοιτασμάτων των μετάλλων αυτών, ενώ η μείωση των παγκόσμιων αποθεμάτων τους αποτελεί μία από τις πολλές συνιστώσες του ενεργειακού προβλήματος του πλανήτη.

Οι διεθνείς επιστημονικές τάσεις έχουν οδηγήσει στην έρευνα εναλλακτικών υλικών, που παρασκευάζονται από πρώτες ύλες με μεγαλύτερη αφθονία στη φύση, και που δυνητικά μπορούν να αντικαταστήσουν το κοβάλτιο στη βιομηχανία συσσωρευτών. Φιλόδοξα εναλλακτικά υλικά αποτελούν τα υλικά που περιέχουν ενώσεις του λιθίου με στοιχεία μετάπτωσης. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν, μεταξύ άλλων, σε εφαρμογές μικροκυμάτων, ευρωζωνικές φωτονικές διατάξεις 5G για συστήματα τηλεπικοινωνιών και ειδικότερα ως καθοδικά ηλεκτρόδια στην τεχνολογία των συσσωρευτών ιόντων λιθίου.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή μελετώνται λεπτομερώς οι ενώσεις λιθίου - σιδήρου,  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> και LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, καθώς και η μεικτή ένωση LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub>, με μερική υποκατάσταση του σιδήρου με μαγγάνιο. Οι τρεις πρώτες ενώσεις αποτελούν τις τρεις αλλοτροπικές φάσεις της πολυμορφικής ένωσης LiFeO<sub>2</sub>, ενώ ο πενταφερρίτης λιθίου LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> και η μεικτή ένωση LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub> χρυσταλλώνονται σε δύο δομές, την άτακτη και τη διατεταγμένη.

Στο πλαίσιο της Διδακτορικής Διατριβής, πραγματοποιήθηκε σύνθεση πλήθους πολυχρυσταλλικών δειγμάτων των προαναφερθέντων ενώσεων, με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, και λεπτομερές μελέτη των χρυσταλλοδομικών, μαγνητικών και χρυσταλλοχημικών χαρακτηριστικών τους. Η χρυστάλλωση των δειγμάτων σε διαφορετικές δομές εξαρτάται από τη θερμική κατεργασία που υφίσταται κάθε δείγμα. Η μελέτη των δομών χρυστάλλωσης πραγματοποιείται με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD), ενώ η ποσοτικοποίηση της πληροφορίας και η εκτίμηση των μικροδομικών και χρυσταλλογραφικών παραμέτρων προκύπτει με την

προσαρμογή θεωρητικού - πειραματικού διαγράμματος περίθλασης, με χρήση της μη γραμμικής μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων (μέθοδος Rietveld).

Τα δείγματα μελετώνται αναφορικά με τις μαγνητικές και κρυσταλλοδομικές τους ιδιότητες σε ατομικό (τοπικό) επίπεδο με φασματοσκοπία Mössbauer. Η φασματοσκοπία Mössbauer βασίζεται στην απορρόφηση συντονισμού χωρίς ανάκρουση της πυρηνικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το ισότοπο κοβάλτιο-57 και καταγράφει τις υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις του πυρήνα με το χημικό περιβάλλον του.

Για τη βαθύτερη κατανόηση της δυναμικής του πλέγματος στην ένωση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, καθώς και για την κατανομή των φωνονίων στις διεγερμένες καταστάσεις, που βρίσκονται κοντά στη βασική κατάσταση, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ειδικής θερμότητας, ενώ η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το θεωρητικό πρότυπο Debye-Einstein. Η ειδική θερμότητα είναι μία από τις παραμέτρους του θεωρητικού προτύπου που περιγράφει τη χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας δείγματος και δειγματοφορέα και προκύπτει με κατάλληλη προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης στο πειραματικό φάσμα.

Η ένωση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> αναλύθηκε, επίσης, με περίθλαση ηλεκτρονίων, με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Επιβεβαιώθηκε η στοιχειομετρία της ένωσης και εκτιμήθηκε η πλεγματική σταθερά.

Με τη φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους προσδιορίστηκαν τα ενεργειακά χάσματα των υπό μελέτη ενώσεων, ενώ οι δομικές μεταβάσεις και η θερμοκρασία Curie των δειγμάτων προσδιορίζονται με Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis – DTA) και Θερμοβαρυτική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis – TGA), αντίστοιχα.

Η μεικτή ένωση LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub> μελετήθηκε με φασματοσκοπία εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας για τον προσδιορισμό της δυναμικής των ορίων των μαγνητικών περιοχών.

# Abstract

In the last decades, the use of lithium-ion batteries in various technological applications has spread rapidly, increasing the use of raw materials that contain lithium and cobalt. The increased demand raises important questions about the sufficiency of the deposits of these metals, while the reduction of their global reserves constitutes a part of the planet's energy problem.

Scientific research is directed to alternative materials that can replace cobalt in the battery industry and are made from abundant raw resources. Ambitious alternative materials are materials containing lithium compounds with transition metals. These materials are of particular interest as they can be used in microwave applications, broadband photonic devices 5G for telecommunication systems, and, in particular, as cathode electrodes in lithium-ion batteries.

This Thesis deals with the following compounds,  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> and LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub>. The first three compounds constitute the three allotropic phases of the polymorphic compound LiFeO<sub>2</sub>, while the lithium pentaferri-rite LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> and the mixed compound LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub> crystallize in two structures, the disordered and the ordered phase.

We synthesized polycrystalline samples of these compounds with solid-state reactions and studied their crystallographic, magnetic, and crystallochemical characteristics. The crystallization of the samples into different crystal structures depends on the heat treatment of each sample. The study of the crystallization structures of the samples is carried out with X-Ray diffraction (XRD). At the same time, the estimation of the microstructural and crystallographic parameters is obtained by fitting using the non-linear least squares method (Rietveld method).

The samples' magnetic and crystal structure properties are studied on an atomic level with Mössbauer spectroscopy. Mössbauer spectroscopy is based on the recoilless resonance absorption of nuclear radiation emitted by the isotope cobalt-57 and records the hyperfine interactions of the nucleus with its chemical environ-

ment.

Specific heat measurements were performed to understand better the lattice dynamics in the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> compound and the distribution of phonons in the excited states, which are close to the ground state. At the same time, the analysis of the experimental data was done with the theoretical Debye-Einstein model. The specific heat is one of the parameters of the theoretical model that describes the temperature variation of the sample and sampler and is obtained by fitting.

The compound  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> was also analyzed by electron diffraction using scanning electron microscopy. The stoichiometry of the compound was confirmed, and the lattice constant was estimated.

The energy gaps of the studied compounds were determined by visible-ultraviolet spectroscopy, while the structural transitions and the Curie temperature of the samples were determined by Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric Analysis (TGA), respectively.

The mixed compound LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub> was studied by alternating magnetic permeability spectroscopy to determine the dynamics of the domain walls.

## Στόχευση της Διδακτορικής Διατριβής

Το ενδεχόμενο εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων, σε συνδυασμό με την αύξηση των συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, κάνει επιτακτική την ανάγκη για την αναζήτηση νέων υλικών που δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συσσωρευτές, για τη μετατροπή και την αποθήκευση της ενέργειας. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναδεικνύει τη σημασία μελέτης υλικών που δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε συσσωρευτές ιόντων λιθίου και εξετάζει λεπτομερώς και συστηματικά την κρυσταλλική τους δομή, τις φυσικές και μαγνητικές τους ιδιότητες, καθώς και την κρυσταλλοχημεία τους. Ο μηχανισμός λειτουργίας των συσσωρευτών λιθίου βασίζεται στη μετακίνηση των ιόντων λιθίου από το κρυσταλλικό πλέγμα του ανοδικού ηλεκτροδίου, διαμέσου του ηλεκτρολύτη, στο κρυσταλλικό πλέγμα του καθοδικού ηλεκτροδίου, και αντιστρόφως, κατά τους κύκλους φόρτισης - εκφόρτισης. Ως εκ τούτου, ο ηλεκτροχημικός και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικών που δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε συσσωρευτές ιόντων λιθίου είναι κεφαλαιώδους σημασίας. Συγκεκριμένα, στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή γίνεται προσπάθεια για την κατανόηση των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, για τη σύνθεση διπλών οξειδίων λιθίου με σίδηρο και μαγγάνιο.

Επιλέξαμε να μελετήσουμε τα διπλά οξείδια του λιθίου - σιδήρου λόγω της προοπτικής χρήσης τους ως καθοδικά υλικά σε συσσωρευτές λιθίου, αλλά και του πλούτου των φυσικών και κρυσταλλοχημικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν. Τα πλέον σταθερά διπλά οξείδια λιθίου - σιδήρου έχουν χημικούς τύπους  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> και LiFe<sub>5-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub>. Οι τρεις πρώτες ενώσεις αποτελούν αλλοτροπικές εκδοχές της ίδιας ένωσης και εμφανίζουν πολυμορφία (διαφορετική κρυσταλλική δομή εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία ανόπτησης). Επιπρόσθετα, αυτές οι ενώσεις συνιστούν ένα πρότυπο σύστημα στο οποίο μπορούμε να μελετήσουμε την πλειονότητα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των διπλών οξειδίων του λιθίου με στοιχεία μετάπτωσης. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές επιστημονικές εργασίες που αφορούν σε αυτά τα υλικά, οι οποίες όμως παρουσιάζουν με ασύνδετο και πολλές φορές μη συστηματικό τρόπο τις φυσικές και χημικές μετρήσεις, χωρίς να γίνεται άμεση σύνδεση κρυσταλλοχημικών και φασματοσκοπικών ευρημάτων στα ίδια δείγματα.

Τα πολυκρυσταλλικά δείγματα που συνθέσαμε αναλύθηκαν με τη μέθοδο Rietveld, κάνοντας χρήση διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X, για την ποσοτική εκτίμηση των προϊόντων των χημικών διεργασιών, τη βελτίωση των παραμέτρων των μοντέλων που περιγράφουν την κρυσταλλική τους δομή και την εκτίμηση των μικροδομικών και κρυσταλλογραφικών παραμέτρων. Για τη μελέτη των φυσικών και κρυσταλλοχημικών ιδιοτήτων των διπλών οξειδίων λιθίου - σιδήρου χρησιμοποιήσαμε τη φασματοσκοπία Mössbauer, ως ένα μοναδικό πειραματικό εργαλείο (τοπική φασματοσκοπική τεχνική) για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής βαθμίδας, της βαθμίδας του ηλεκτρικού πεδίου και του σπιν του σιδήρου στο πλέγμα του οξειδίου. Αυτή η τεχνική μας δίνει, επίσης, πληροφορίες που σχετίζονται με τη μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας και τη δυναμική του κρυσταλλικού πλέγματος μέσω της θερμοκρασίας Debye. Για την επίτευξη των στόχων της Διδακτορικής Διατριβής χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι τεχνικές της σκέδασης ηλεκτρονίων, της φασματοσκοπίας Raman, μαγνητικές μετρήσεις, μετρήσεις TDA και TGA, φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους, καθώς και φασματοσκοπία μαγνητικής διαπερατότητας.

# Κεφάλαιο 1

## Η σημασία των ενώσεων του λιθίου στην αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει σημειωθεί ένας εκρηκτικός ρυθμός ανόδου στην παγκόσμια ζήτηση και παραγωγή συσσωρευτών ιόντων λιθίου, εξαιτίας της ολοένα αυξανόμενης χρήσης τους από πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών. Αυτές οι τεχνολογικές εφαρμογές καλύπτουν όλο το φάσμα της τεχνολογίας: από ηλεκτρονικές συσκευές, μέχρι ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Ο μηχανισμός λειτουργίας των συσσωρευτών ιόντων λιθίου βασίζεται στη μετακίνηση των ιόντων λιθίου από το κρυσταλλικό πλέγμα του ανοδικού ηλεκτροδίου, διαμέσου του ηλεκτρολύτη, στο κρυσταλλικό πλέγμα του καθοδικού ηλεκτροδίου, και αντιστρόφως, κατά τους κύκλους φόρτισης - εκφόρτισης (βλ. σχήμα 1.1). Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην οξείδωση και αναγωγή των κρυσταλλικών πλεγμάτων των ηλεκτροδίων ανόδου - καθόδου, χωρίς την αλλαγή της κρυσταλλικής δομής τους, και στην αντίστοιχη παραγωγή ηλεκτρονίων που τροφοδοτούν το εξωτερικό κύκλωμα, αφού ο ηλεκτρολύτης εμφανίζει αποκλειστικά ιοντική αγωγιμότητα.

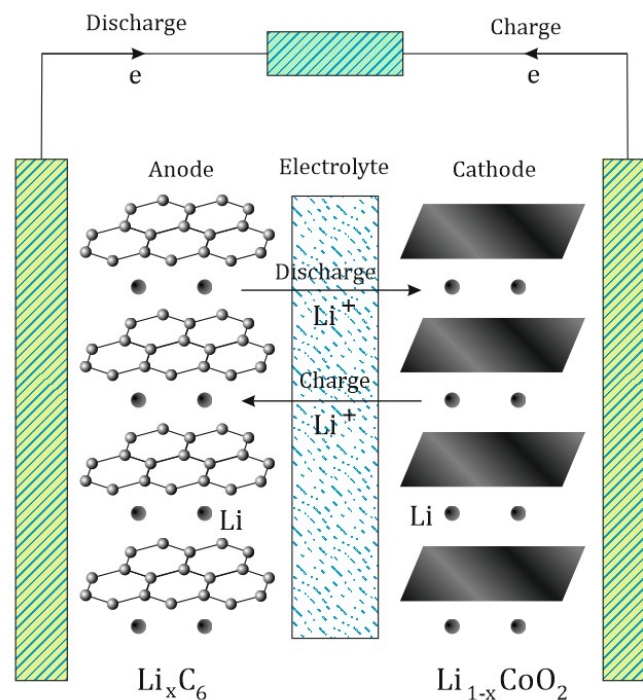
Ο μηχανισμός αυτός εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε ηλεκτροχημικό κελί στο οποίο το καθοδικό ηλεκτρόδιο ανήκε στα σουλφίδια των στοιχείων μετάπτωσης, συγκεκριμένα το δισουλφίδιο του τιτανίου,  $\text{TiS}_2$ , ενώ το ανοδικό ηλεκτρόδιο ήταν καθαρό λίθιο [1]. Το δισουλφίδιο του τιτανίου εμφανίζει στρωματοειδή κρυσταλλική δομή, γεγονός που ευνοεί τη διάχυση του λιθίου στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (χάσμα van der Waals), κατά τη διαδικασία εκφόρτισης του συσσωρευτή. Αυτή η διεργασία οδηγεί στην αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας του τιτανίου από +4 σε +3 (αναγωγή). Από την άλλη πλευρά, κατά τη διαδικασία φόρτισης, το λίθιο εξάγεται από τα πλεγματικά επίπεδα και το τιτάνιο οξειδώνεται από την οξειδωτική βαθμίδα +3 στην +4. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι της μορφής [1][2]:



όπου το ποσοστό του λιθίου κυμαίνεται από 0 (πλήρης φόρτιση) έως 1 (πλήρης εκ-

φόρτιση).

Πολλές ενώσεις της μορφής  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ , όπου M στοιχείο μετάπτωσης, μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε συσσωρευτές. Το καθαρό λίθιο, βέβαια, όταν χρησιμοποιείται ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, εγείρει σημαντικά ζητήματα ασφάλειας, καθώς είναι εξαιρετικά δραστικό μέταλλο που αντιδρά εξώθερμα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Επιπλέον, το ιδανικό εύρος τιμών ηλεκτρικής τάσης που παρέχει ο συσσωρευτής στο εξωτερικό κύκλωμα είναι 3-5V. Η τάση αυτή σχετίζεται με το χημικό δυναμικό του λιθίου που συμμετέχει στην ένωση [3].



**Σχήμα 1.1:** Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροχημικού κελιού [2][3]. Κατά τη διαδικασία εκφόρτισης, το ανοδικό υλικό, που συνήθως είναι λίθιο με παρεμβολή σε ηλεκτρόδιο γραφίτη, οξειδώνεται, με αποτέλεσμα, τα ηλεκτρόνια που αποβάλλονται να διοχετεύονται προς το εξωτερικό κύκλωμα (ο ηλεκτρολύτης εμφανίζει αποκλειστικά ιοντική αγωγιμότητα), ενώ τα ιόντα λιθίου διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη και κατευθύνονται προς το καθοδικό υλικό. Κατά τη διαδικασία φόρτισης, το καθοδικό υλικό οξειδώνεται και πραγματοποιείται η αντίστροφη διεργασία.

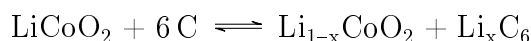
Η επιστημονική κοινότητα, τις τελευταίες δεκαετίες, έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στην αναζήτηση νέων υλικών που δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε συσσωρευτές. Από την παγκόσμια ερευνητική προσπάθεια έχουν αναδυθεί δύο μεγάλες κατηγορίες υλικών για χρήση σε καθοδικά ηλεκτρόδια: τα φωσφίδια λιθίου - στοιχείων μετάπτωσης, με βασικό εκπρόσωπο το  $\text{LiFePO}_4$  και τα οξείδια λιθίου - στοιχείων μετάπτωσης, της μορφής  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ , M: Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Cr, κ.ά. Ανάμεσα στα υποψήφια υλικά, για χρήση σε καθοδικά ηλεκτρόδια συσσωρευτών,



η βέλτιστη απόδοση αυτών των διατάξεων έχει επιτευχθεί με το οξείδιο λιθίου - κοβαλτίου,  $\text{LiCoO}_2$  [4][5].

Το οξείδιο λιθίου - κοβαλτίου ανακαλύφθηκε το 1980 από τον καθηγητή J.B. Goodenough και αποτέλεσε επί σειρά ετών την κυρίαρχη επιλογή στα καθοδικά ηλεκτρόδια συσσωρευτών λιθίου. Η ένωση αυτή έχει στρωματοειδή δομή, διευκολύνοντας την ηλεκτροχημική διάχυση του λιθίου, ενώ παρέχει τάση 4V ως προς το ηλεκτρόδιο καθαρού λιθίου. Κρυσταλλώνεται στη δομή κρυσταλλικού άλατος, με τα επίπεδα (111) αυτής της δομής να είναι κατειλημμένα αποκλειστικά από τα κατιόντα  $\text{Li}^+$  και  $\text{Co}^{+3}$ , που καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις, δημιουργώντας επίπεδα της μορφής  $\text{O} - \text{Li} - \text{O} - \text{Co} - \text{O} - \text{Li} - \text{O}$  κατά μήκος του c - άξονα. Αυτή η δομή επιτρέπει την ομαλή ηλεκτροχημική μετακίνηση του λιθίου από/προς τα πλεγματικά επίπεδα, οδηγώντας στην ταχύτατη διάχυση του λιθίου στο πλέγμα και κατ' επέκταση σε υψηλά ποσοστά ιοντικής αγωγιμότητας. Προκειμένου η κρυστάλλωση της ένωσης  $\text{LiCoO}_2$  να γίνει στην παραπάνω δομή, τα δείγματα πρέπει να παρασκευαστούν με έψηση σε θερμοκρασία  $800^\circ\text{C}$ . Από την άλλη πλευρά, ανόπτηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) οδηγεί στην καταστροφή της τάξης και το σχηματισμό μίας άτακτης φάσης σπινελίου με φτωχές ηλεκτροχημικές ιδιότητες [6].

Κατά τη διαδικασία φόρτισης ενός συσσωρευτή  $\text{Li}_x\text{C}_6//\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , τα κατιόντα λιθίου μετακινούνται από το ηλεκτρόδιο καθόδου  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  προς το ηλεκτρόδιο ανόδου  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , μέσω του ηλεκτρολύτη, ενώ ηλεκτρόνια μετακινούνται με όμοια φορά, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Κατά τη διαδικασία εκφόρτισης, τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και τα κατιόντα λιθίου μετακινούνται από το ηλεκτρόδιο ανόδου προς το ηλεκτρόδιο καθόδου, τα μεν ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, ενώ τα κατιόντα λιθίου διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται [3][7] είναι η:



ενώ, επιμέρους, πραγματοποιούνται αντιδράσεις στο ανοδικό ( $x\text{Li}^+ + xe^- + 6\text{C} \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6$ ) και το καθοδικό ( $\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$ ) ηλεκτρόδιο, όπου τα πάνω βέλη δείχνουν τη φορά των αντιδράσεων κατά τη διαδικασία φόρτισης ενώ τα κάτω κατά τη διαδικασία εκφόρτισης του συσσωρευτή.

Λαμβάνοντας υπόψη την περιορισμένη επάρκεια των παγκόσμιων κοιτασμάτων κοβαλτίου και νικελίου και την αναμενόμενη ραγδαία αύξηση της χρήσης τους σε συσσωρευτές ιόντων λιθίου, καθίσταται αναγκαία η αναζήτηση νέων καθοδικών υλικών φτωχότερων σε αυτά τα μέταλλα. Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι να συμβάλει στη διεθνή επιστημονική έρευνα για αναζήτηση υλικών που δυ-

νητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή συσσωρευτών, μελετώντας ενώσεις που συνδέονται άμεσα με την ένωση  $\text{LiCoO}_2$ , είναι όμως φτωχότερες σε ακριβά μέταλλα, και εξετάζοντας λεπτομερώς την κρυσταλλική τους δομή, τις φυσικές και μαγνητικές τους ιδιότητες, καθώς και την κρυσταλλοχημεία τους.

Τα οξειδία λιθίου - σιδήρου αποτελούν ισχυρή εναλλακτική πρόταση έναντι των οξειδίων λιθίου - κοβαλτίου [8][9], για χρήση ως ηλεκτρόδια σε συσσωρευτές ιόντων λιθίου. Αυτό οφείλεται κυρίως στο σημαντικά χαμηλότερο κόστος του σιδήρου έναντι του κοβαλτίου, καθώς και στο μη τοξικό και φιλικότερο προς το περιβάλλον χαρακτήρα του. Συγκεκριμένα, η ένωση  $\text{LiFeO}_2$  εμφανίζει ικανοποιητικά ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά, ενώ έχει πολυμορφικό χαρακτήρα, αφού εμφανίζει τουλάχιστον εννέα διαφορετικές δομές κρυστάλλωσης [10], ορισμένες εκ των οποίων είναι σταθερές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ ορισμένες άλλες είναι ασταθείς. Η πρώτη ομάδα από αυτές βασίζεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο κρυσταλλικό σύστημα της α φάσης και περιλαμβάνει την υπερδομή  $\beta'$  (μονοκλινές σύστημα), καθώς και τις  $\beta$ ,  $\beta''$  και  $\gamma$  υπερδομές (τετραγωνικό σύστημα). Η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει δύο ορθορομβικές δομές τύπου  $\text{LiMnO}_2$  και  $\beta\text{-NaFeO}_2$ , αντίστοιχα, ενώ εμφανίζονται και μία ρομβοεδρική διατεταγμένη υπερδομή τύπου  $\text{LiCoO}_2$ , καθώς και μία τετραγωνική δομή τύπου ολλανδίτη [11].

Οι πολυμορφικές εκδοχές της ένωσης  $\text{LiFeO}_2$  συντίθενται με διαφορετικές μεθόδους [12], ενώ εμφανίζουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες εξαιτίας των διαφορετικών κρυσταλλοδομικών χαρακτηριστικών τους και των αποκλίσεων που εμφανίζει η κρυσταλλοχημεία τους. Σύμφωνα με τους Prosiniet et al. [8] και Morales et al. [13], ηλεκτρόδια της ένωσης  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  παρέχουν αξιοσημείωτη χωρητικότητα κατά τη διάρκεια των πρώτων κύκλων φόρτισης - εκφόρτισης και επαρκή διάρκεια ζωής, ενώ οι Rahman et al. [14] έδειξαν ότι η επικάλυψή τους με λεπτές στρώσεις άνθρακα αυξάνουν τη χωρητικότητα περαιτέρω. Οι Morales et al. [15] μελέτησαν ηλεκτρόδια της ένωσης  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  και επιβεβαίωσαν ότι τα ιόντα σιδήρου ανάγονται κατά τη διαδικασία εκφόρτισης και πως έπειτα από τον πρώτο κύκλο φόρτισης - εκφόρτισης ξεκινά ο σχηματισμός της «διεπαφής στερεού ηλεκτρολύτη» –solid electrolyte interface– (το λίθιο παγιδεύεται ηλεκτροχημικά στον ηλεκτρολύτη παράγοντας δενδριτικές δομές στο ανοδικό ηλεκτρόδιο που υποβαθμίζουν τη χωρητικότητα της μπαταρίας και μπορεί να οδηγήσουν ακόμα και στην καταστροφή της έπειτα από πολλούς κύκλους φόρτισης - εκφόρτισης). Οι Hirayama et al. [16] έδειξαν πως η μείωση του μεγέθους των κόκκων και η καταστροφή της τάξης των κατιοντικών επιπέδων οδηγεί στην αύξηση της ηλεκτροχημικής δραστηριότητας των κατιόντων. Παρατήρησαν, επίσης, αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του υλικού κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης - εκφόρτισης. Οι Lee et al. [17] παρατήρησαν ότι η ορθορομβική δομή της ένωσης

$\text{LiFeO}_2$  καταρρέει στη δομή σπινελίου κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης – εκφόρτισης, με σημαντικό αντίκτυπο στη χωρητικότητα, ενώ, σύμφωνα με τους Wu et al. [18], η κυβική δομή της ένωσης  $\text{LiFeO}_2$  δεν υφίσταται καμία δομική αλλαγή κατά την ίδια διεργασία.

Ο πενταφερρίτης λιθίου  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ανακαλύφθηκε από τον Brown το 1952 και αποτελεί ένα μαλακό σιδηρομαγνητικό υλικό με κρυσταλλική δομή σπινελίου [19]. Αποτελέσει για πολλά χρόνια αντικείμενο μελέτης εξαιτίας των χαμηλών μικροκυματικών απωλειών του, οι οποίες αποδίδονται στους μηχανισμούς μαγνητικής αποκατάστασης (σκέδαση μαγνόνιων), της υψηλής μαγνήτισης κόρου που εμφανίζει, καθώς και της υψηλής θερμοκρασίας Curie του. Ο πενταφερρίτης λιθίου χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικές συσκευές για εφαρμογές μικροκυμάτων, σε καθοδικά στοιχεία συσσωρευτών ιόντων λιθίου, σε χημικούς αισθητήρες, σε μαγνητικά μέσα αποθήκευσης δεδομένων, καθώς και σε ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης, χάρη στις μαγνητικές ιδιότητες των νανοδομών σιδήρου που περιέχει [20][21]. Χρησιμοποιείται, επίσης, στη χημική βιομηχανία, ως καταλύτης, για την παραγωγή βιοντίζελ και  $\beta$ -αμινοκετονών, καθώς και ως συστατικό φωτοκατάλυσης για την αποσύνθεση οργανικών ενώσεων [22]. Εμφανίζεται σε δύο δομές: την άτακτη (disordered) και τη διατεταγμένη (ordered), που κρυσταλλώνονται στις ομάδες συμμετρίας χώρου  $Fd\bar{3}m$  και  $P4_332$ , αντίστοιχα. Στην άτακτη δομή τα ιόντα λιθίου και σιδήρου καταλαμβάνουν από κοινού τις οκταεδρικές θέσεις με τυχαίο τρόπο, ενώ τα ιόντα σιδήρου καταλαμβάνουν αποκλειστικά τις τετραεδρικές θέσεις. Στη διατεταγμένη δομή, τα ιόντα λιθίου και σιδήρου καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις  $4b$  και  $12d$ , αντίστοιχα, ενώ οι τετραεδρικές θέσεις  $8c$  καταλαμβάνονται από ιόντα σιδήρου. Είναι γνωστό [21] πως μία μείωση του μεγέθους των νανοδομών σιδήρου όχι μόνο μεταβάλλει τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού, αλλά οδηγεί και στην κατάρρευση της κρυσταλλικής τάξης της διατεταγμένης δομής, η οποία σχετίζεται με τα ποσοστά κατάληψης των ιόντων στο κατιοντικό πλέγμα.



# Κεφάλαιο 2

## Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Στο πλαίσιο της Διδακτορικής Διατριβής χρησιμοποιήσαμε ορισμένες τεχνικές χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παρασκευάσαμε στο εργαστήριο. Η μελέτη των κρυσταλλικών δομών των δειγμάτων πραγματοποιείται με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD), ενώ η εκτίμηση των μικροδομικών και κρυσταλλογραφικών παραμέτρων προκύπτει με την προσαρμογή θεωρητικού - πειραματικού διαγράμματος περίθλασης, με τη μέθοδο Rietveld. Τα δείγματα μελετώνται επίσης, όσον αφορά στις μαγνητικές και κρυσταλλοδομικές τους ιδιότητες σε ατομική και ογκική κλίμακα με φασματοσκοπία Mössbauer και μαγνητικές μετρήσεις, αντίστοιχα. Η δυναμική του κρυσταλλικού πλέγματος και η κρυσταλλοχημεία των υλικών αυτών μελετάται με φασματοσκοπία Raman. Η βαθύτερη κατανόηση της δυναμικής του πλέγματος καθώς και η κατανομή των φωνονίων στο υλικό πραγματοποιούνται με μετρήσεις ειδικής θερμότητας. Τα ενεργειακά χάσματα εκτιμώνται με τη φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους, ενώ οι δομικές μεταβάσεις και η θερμοκρασία Curie των δειγμάτων προσδιορίζονται με θερμοβαρυτική ανάλυση.

### 2.1 Περίθλαση ακτίνων X

Η περίθλαση ακτίνων X αποτελεί μία σημαντική τεχνική ταυτοποίησης κρυσταλλικών δειγμάτων. Το φάσμα περίθλασης συλλέγεται καθώς μονοχρωματικές ακτίνες X σκεδάζονται στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου, όπου τα άτομα που τα συγχροτούν λειτουργούν ως κέντρα σκέδασης. Η ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης, με προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα, αναδεικνύει τις κύριες δομές κρυστάλλωσης, καθώς και τις μικροδομικές και κρυσταλλογραφικές παραμέτρους τους.

### 2.1.1 Παραγωγή ακτίνων X

Οι ακτίνες X είναι μη πολωμένα ηλεκτρομαγνητικά κύματα με μήκη κύματος από 0.1 έως και 100 Å. Στην κρυσταλλογραφία, το επιθυμητό εύρος των μηκών κύματος περιορίζεται μεταξύ 0.5 και 2.5 Å. Αυτό συμβαίνει προκειμένου το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις οργανικών και ανόργανων υλικών, ώστε να μπορούν να δημιουργηθούν φαινόμενα περίθλασης.

Οι ακτίνες X μπορούν να παραχθούν εν γένει με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος τρόπος αφορά στην παραγωγή τους από μία συσκευή που είναι γνωστή και ως «σωλήνας παραγωγής ακτίνων X» και αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραγωγής τους. Με αυτή τη μέθοδο, ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια, που δημιουργούνται στο καθοδικό στοιχείο της συσκευής και επιταχύνονται από υψηλό ηλεκτροστατικό δυναμικό, έως και 60 kV, προσκρούουν σε μεταλλικό στόχο (ανοδικό στοιχείο - συνήθως κάποιο βαρύ μέταλλο). Το φάσμα που παράγεται είναι σύνθετο, αφού προκύπτει από την υπέρθεση ενός γραμμικού και ενός συνεχούς φάσματος. Το γραμμικό φάσμα είναι χαρακτηριστικό του υλικού του ανοδικού στοιχείου (χαρακτηριστικές οι κορυφές K $\alpha$  και K $\beta$ ), ενώ το συνεχές φάσμα οφείλεται στην ακτινοβολία πέδησης που εκπέμπουν τα ηλεκτρόνια καθώς επιβραδύνονται στο μεταλλικό στόχο. Οι ακτίνες X που παράγονται, εξέρχονται από το σωλήνα μέσω οπών βηρυλλίου για την ευθυγράμμιση της δέσμης. Αυτού του είδους οι συσκευές έχουν συνήθως μικρό συντελεστή απόδοσης (περίπου 1% ή και λιγότερο) εξαιτίας των περιορισμένων θερμικών ιδιοτήτων των υλικών που χρησιμοποιούνται στην άνοδο. Επιπλέον, και με δεδομένο ότι το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας, με την οποία τροφοδοτείται ο σωλήνας, μετατρέπεται σε θερμότητα, είναι απαραίτητη η συνεχής ψύξη της ανόδου [23][24].

Η δεύτερη μέθοδος παραγωγής ακτίνων X είναι νεότερη και βασίζεται στην ακτινοβολία συγχρότρου. Στο σύγχροτρο, δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας κάμπτεται, παρουσία μαγνητικού πεδίου, σε κυκλική τροχιά. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που παράγεται οφείλεται στην επιταχυνόμενη κίνηση των ηλεκτρονίων στον κυκλικό δακτύλιο. Οι θερμικές απώλειες στο σύγχροτρο είναι ελάχιστες και κατά συνέπεια η φωτεινότητα των πηγών συγχρότρου είναι μεγάλη (ξεπερνά κατά 10 φορές τη φωτεινότητα των συμβατικών σωλήνων) και στην ουσία περιορίζεται μόνο από τη ροή των ηλεκτρονίων στη δέσμη [23][24].

## 2.1.2 Σκέδαση ακτίνων X από κατανομή ηλεκτρικού φορτίου

Είναι γνωστό πως οι κατανομές στατικού ηλεκτρικού φορτίου και οι κατανομές σταθερών ρευμάτων παράγουν ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, τα επιταχυνόμενα ηλεκτρικά φορτία και οι κατανομές μεταβλητών ρευμάτων παράγουν πεδία ακτινοβολίας. Η ελαστική σκέδαση ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος σε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο μπορεί να περιγραφεί μέσω αυτής της πρότασης. Με βάση την κλασική προσέγγιση, το μεταβαλλόμενο διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου του προσπίπτοντος κύματος ασκεί μεταβαλλόμενη ηλεκτρική δύναμη στο ελεύθερο ηλεκτρόνιο, εξαναγκάζοντάς το σε ταλάντωση. Το πεδίο ακτινοβολίας που εκπέμπει το ταλαντούμενο (επιταχυνόμενο) ηλεκτρόνιο (σχεδαζόμενο κύμα) έχει μήκος κύματος και συχνότητα που είναι ίσα με τα αντίστοιχα μεγέθη του προσπίπτοντος κύματος (σύμφωνη σκέδαση). Η διαφορική διατομή σκέδασης μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την ακόλουθη μεθοδολογία:

Στη βαθμίδα Lorenz, τα δυναμικά ικανοποιούν τις εξισώσεις :

$$\square\Phi(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\epsilon_0}\rho(\mathbf{x}, t) \quad (2.1)$$

και

$$\square\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = -\mu_0\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \quad (2.2)$$

όπου  $\square = \nabla^2 - (1/c^2)\partial^2/\partial t^2$  ο τελεστής D'Alembert,  $\Phi(\mathbf{x}, t)$  το βαθμωτό ηλεκτρικό δυναμικό,  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  το μαγνητικό διανυσματικό δυναμικό,  $\rho(\mathbf{x}, t)$  η πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου,  $\mathbf{J}(\mathbf{x}, t)$  η πυκνότητα ρεύματος,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $\mu_0$  η μαγνητική διαπερατότητα του κενού.

Οι λύσεις των εξισώσεων (2.1) και (2.2) δίνουν τα ακόλουθα χρονικά μεταβαλλόμενα δυναμικά:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{x}', t') \delta \left[ t' - \left( t - \frac{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}{c} \right) \right]}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3\mathbf{x}' \quad (2.3)$$

και

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{x}', t') \delta \left[ t' - \left( t - \frac{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}{c} \right) \right]}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3\mathbf{x}' \quad (2.4)$$

όπου το διάνυσμα  $\mathbf{x}'$  σαφώνει την κατανομή ηλεκτρικού φορτίου, ενώ το διάνυσμα  $\mathbf{x}$  δείχνει το σημείο υπολογισμού των πεδίων. Η χρονική στιγμή  $t'$  σχετίζεται με τη χρονική υστέρηση εξαιτίας της πεπερασμένης ταχύτητας διάδοσης των πεδίων στο χώρο και δίνεται από τη σχέση  $t' = t - |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|/c$ .

Στην περίπτωση της περίθλασης ακτίνων X οι πυκνότητες ηλεκτρικού φορτίου και ηλεκτρικού ρεύματος είναι εντοπισμένες σε μεγάλες αποστάσεις από το δείγμα και ισχύουν οι προσεγγίσεις:

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \approx r - \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}' + \dots \quad (2.5)$$

όπου  $\hat{\mathbf{n}}$  το μοναδιαίο διάνυσμα της κατεύθυνσης διάδοσης των πεδίων και

$$\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \approx \frac{1}{r} + \dots \quad (2.6)$$

Με βάση αυτές τις προσεγγίσεις ο χρόνος υστέρησης δίνεται προσεγγιστικά από τη σχέση:

$$t' = t - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{c} \approx t - \frac{r}{c} + \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}'}{c} \quad (2.7)$$

και τα δυναμικά από τα ολοκληρώματα:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \int \rho\left(\mathbf{x}', t - \frac{r}{c} + \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}'}{c}\right) d^3\mathbf{x}' \quad (2.8)$$

και

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi r} \int \mathbf{J}\left(\mathbf{x}', t - \frac{r}{c} + \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}'}{c}\right) d^3\mathbf{x}' \quad (2.9)$$

Αποδεικνύεται, πως η ακτινοβολούμενη ισχύς ανά μονάδα στερεάς γωνίας, σε μεγάλες αποστάσεις, υπολογίζεται από τη σχέση [25][26]:

$$\frac{dP}{d\Omega} \approx \frac{\mu_0}{(4\pi)^2 c} \left[ \hat{\mathbf{n}} \times \int \frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{x}', t')}{\partial t'} d^3\mathbf{x}' \right]^2 \quad (2.10)$$

όπου  $c$  η ταχύτητα του φωτός στο κενό.



Σε επίπεδο ηλεκτρομαγνητικό κύμα, το ηλεκτρικό πεδίο  $\mathbf{E}_i(\mathbf{x}, t)$  παίρνει τη μορφή:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_i \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x} - \omega t)] \quad (2.11)$$

όπου  $\mathbf{E}_i = E_0 \hat{\mathbf{e}}_i$ , με  $E_0$  το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου και  $\hat{\mathbf{e}}_i$  το μοναδιαίο διάνυσμα πόλωσης,  $\mathbf{k}_i = k \hat{\mathbf{n}}_i$  τα κυματανύσματα, μέτρου  $k = \omega/c$ , στις διαφορετικές διευθύνσεις διάδοσης που καθορίζονται από τα μοναδιαία διανύσματα  $\hat{\mathbf{n}}_i$  και  $\omega$  η κυκλική συχνότητα.

Όταν το επίπεδο ηλεκτρομαγνητικό κύμα έχει κυκλική συχνότητα πολύ μεγαλύτερη της συχνότητας περιστροφής των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και προσπίπτει σε εντοπισμένη κατανομή ηλεκτρικού φορτίου, τότε σε κάθε σημείο της κατανομής υπάρχει μεταβολή του πεδίου ταχυτήτων  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ , με βάση το θεμελιώδη νόμο της μηχανικής και σύμφωνα με τον υπολογισμό:

$$\begin{aligned} m \frac{d\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)}{dt} &= q_e \mathbf{E}_i \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x} - \omega t)] \\ \Rightarrow \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) &= i \frac{q_e}{m\omega} \mathbf{E}_i \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x} - \omega t)] \\ \Rightarrow \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) &= i \frac{q_e}{m\omega} \mathbf{E}_i(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (2.12)$$

όπου  $q_e$  το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο. Αυτή η μεταβολή του πεδίου ταχυτήτων, προκαλεί μία χρονικά μεταβαλλόμενη κατανομή ηλεκτρικού ρεύματος, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{J} = \rho(\mathbf{x}) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = i \frac{q_e \rho(\mathbf{x})}{m\omega} \mathbf{E}_i(\mathbf{x}, t) \quad (2.13)$$

Αντικαθιστώντας τη σχέση 2.13 στη σχέση 2.10, έπειτα από πράξεις, προκύπτει η διαφορική διατομή σκέδασης:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\hat{\mathbf{n}}_s, \hat{\mathbf{e}}_s; \hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{e}}_i)}{d\Omega} &= \frac{k^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{(\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)^2 q_e^4}{m_e^2 \omega^4} \left| \int \rho(\mathbf{x}') e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}'} d^3 x' \right|^2 \\ &= r_e^2 (\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)^2 \left| \int \rho(\mathbf{x}') e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}'} d^3 x' \right|^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

όπου  $\hat{\mathbf{e}}_i$  και  $\hat{\mathbf{e}}_s$  τα μοναδιαία διανύσματα πόλωσης προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου κύματος,  $\mathbf{q} = k \hat{\mathbf{n}}_i - k \hat{\mathbf{n}}_s$  το διάνυσμα σκέδασης, με  $\hat{\mathbf{n}}_i$  και  $\hat{\mathbf{n}}_s$  τα μοναδιαία διανύσματα διάδοσης του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου κύματος,  $\rho(\mathbf{x})$  η πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου ανά μονάδα ηλεκτρικού φορτίου και  $r_e = (1/4\pi\epsilon_0)(q_e^2/m_e c^2) = 2.818 \times 10^{-6} \text{ \AA}$  η κλασική ακτίνα του ηλεκτρονίου.

Κατά συνέπεια, η διαφορική διατομή σκέδασης ισούται με το τετράγωνο του μέτρου του μετασχηματισμού Fourier της κατανομής ηλεκτρικού φορτίου επί το τετράγωνο της κλασικής ακτίνας του ηλεκτρονίου επί το τετράγωνο του εσωτερικού γινομένου των διανυσμάτων πόλωσης του προσπίπτοντος και του σχεδαζόμενου ηλεκτρομαγνητικού κύματος ακτίνων  $X$ .

### 2.1.3 Περίθλαση ακτίνων $X$ σε κρυσταλλικές ενώσεις

Σε έναν κρύσταλλο πεπερασμένων διαστάσεων, η πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου  $\rho_e(\mathbf{x})$  μπορεί να γραφεί ως προϊόν συνέλιξης της πυκνότητας ηλεκτρικού φορτίου της μοναδιαίας κυψελίδας  $\rho(\mathbf{x})$  και της ποσότητας  $[z(\mathbf{x})\sigma(\mathbf{x})]$ , όπου  $z(\mathbf{x})$  η συνάρτηση που περιγράφει το κρυσταλλικό πλέγμα με μία τριπλή σειρά συναρτήσεων δέλτα  $z(\mathbf{x}) = \sum_p \sum_q \sum_r \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{pqr})$  και  $\sigma(\mathbf{x})$  ο παράγοντας δομής που περιγράφει το εξωτερικό σχήμα του κρυστάλλου, ως εξής [27]:

$$\rho_e(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) \otimes [z(\mathbf{x})\sigma(\mathbf{x})] \quad (2.15)$$

Ως εκ τούτου, η μαθηματική περιγραφή του κρυσταλλικού πλέγματος μπορεί να πραγματοποιηθεί θεωρώντας πως σε κάθε σημείο του πλέγματος, που περιγράφεται από τη συνάρτηση  $z(\mathbf{x})$ , τοποθετείται μία μοναδιαία κυψελίδα με πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου  $\rho(\mathbf{x})$ . Το τετράγωνο του μέτρου του μετασχηματισμού Fourier της σχέσης 2.15 δίνει μία ποσότητα ανάλογη της διαφορικής διατομής σκέδασης (ένταση σκέδασης) των ακτίνων  $X$  σε έναν κρύσταλλο. Με βάση το θεώρημα της συνέλιξης, ο μετασχηματισμός Fourier της συνέλιξης δύο συναρτήσεων ισούται με το γινόμενο των μετασχηματισμών Fourier των συναρτήσεων αυτών. Συνεπώς, η ένταση της περίθλασης δίνεται από τη σχέση:

$$I(\mathbf{s}) = F(\mathbf{s})R(\mathbf{s}) \quad (2.16)$$

όπου  $F(\mathbf{s})$  ο μετασχηματισμός Fourier της πυκνότητας ηλεκτρικού φορτίου της μοναδιαίας κυψελίδας, που δίνεται από τη σχέση:

$$F(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{x}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{x}) dV_x \quad (2.17)$$

με  $dv_x$  το στοιχείο του όγκου στον αντίστροφο χώρο, ενώ  $R(\mathbf{s})$  είναι ο μετασχηματισμός Fourier της ποσότητας  $[z(\mathbf{x})\sigma(\mathbf{x})]$  που δίνεται από τη σχέση:

$$R(\mathbf{s}) = \frac{1}{V_e} \sum \sum \sum [\delta(\mathbf{s} - \mathbf{r}_{\mathbf{hkl}}^*) \otimes \Sigma(\mathbf{s})] = \frac{1}{V_e} \sum \sum \sum \Sigma(\mathbf{s} - \mathbf{r}_{\mathbf{hkl}}^*) \quad (2.18)$$

όπου  $V_e$  ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας και  $\Sigma(\mathbf{s})$  ο μετασχηματισμός Fourier του παράγοντα δομής  $\sigma(\mathbf{x})$ .

### 2.1.4 Μέθοδος Rietveld

Η μέθοδος Rietveld είναι μία διαδικασία για την εκτίμηση των παραμέτρων που σχετίζονται με την κρυσταλλική δομή και τη μικροδομή πολυκρυσταλλικών δειγμάτων. Με αυτήν τη μέθοδο πραγματοποιείται η προσαρμογή ενός θεωρητικού προτύπου, το οποίο περιγράφει την ένταση των ακτίνων X που σχεδιάζονται από ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα, σε πειραματικές μετρήσεις που αποτυπώνονται στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Η προτυποποίηση των πειραματικών δεδομένων μπορεί να πραγματοποιηθεί με υπολογισμό της ποσότητας  $y_{c,i}$ , λαμβάνοντας υπόψη τη συνεισφορά των γειτονικών ανακλάσεων κατά Bragg και του υποβάθρου [28]:

$$y_{c,i} = \sum_j S_j \sum_{\mathbf{H}} [mLAPCF^2]_{\mathbf{H}} \Omega(T_i - T_{\phi, \mathbf{H}}) + b_i \quad (2.19)$$

όπου  $S_j$  ο παράγοντας κλίμακας της  $j$  κρυσταλλικής φάσης,  $m$  ο παράγοντας πολλαπλότητας,  $L$  ο παράγοντας πόλωσης Lorentz,  $A$  ο παράγοντας απορρόφησης ακτίνων X,  $P$  ο παράγοντας προτιμώμενου προσανατολισμού,  $C$  οι ειδικές διορθώσεις (μη γραμμικότητα, παράγοντας εξάλειψης κά),  $F$  ο παράγοντας δομής,  $\Omega_i$  οι συναρτήσεις που περιγράφουν τη γραμμή περίθλασης,  $T_i$  η μεταβλητή σκέδασης,  $b_i$  η ένταση υποβάθρου και  $\mathbf{H} \equiv \mathbf{H}_{\mathbf{hkl}}$  το διάνυσμα σκέδασης κατά Bragg.

Η μέθοδος Rietveld χρησιμοποιεί τη μη γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων για την ελαχιστοποίηση της σταθμισμένης τετραγωνικής διαφοράς μεταξύ πειραματικών δεδομένων και θεωρητικών τιμών, ως προς το διάνυσμα παραμέτρων  $\boldsymbol{\alpha} = (a_1, a_2, a_3, \dots, a_p)$ :

$$\left. \frac{\partial \chi^2}{\partial \boldsymbol{\alpha}} \right|_{\boldsymbol{\alpha}=\boldsymbol{\alpha}_{opt}} = \left. \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\alpha}} \sum_{i=1}^n w_i [y_i - y_{c,i}(\boldsymbol{\alpha})]^2 \right|_{\boldsymbol{\alpha}=\boldsymbol{\alpha}_{opt}} \quad (2.20)$$

όπου  $w_i = 1/\sigma_i^2$ , με  $\sigma_i^2$  τη διακύμανση της πειραματικής τιμής  $y_i$ , και  $\alpha_{opt}$  το διάνυσμα παραμέτρων με τις βέλτιστες τιμές [28].

### Παράγοντας κλίμακας

Ο παράγοντας κλίμακας είναι ένας συντελεστής που χρησιμοποιείται για την κανονικοποίηση της πειραματικής έντασης με τη θεωρητικώς υπολογιζόμενη τιμή της.

Μία άμεση σύγκριση πειραματικής - θεωρητικής έντασης προϋποθέτει την καταγραφή πολλών παραγόντων, όπως το ακριβές ποσοστό ανελαστικών και μη σύμφωνων σκεδάσεων, την ακριβή τιμή της απορρόφησης από το δείγμα, το δειγματοφορέα, τον αέρα και από τα άλλα εξαρτήματα του συστήματος, τη μέτρηση του ποσοστού της περιθλώμενης έντασης που περνά από τις εγχοπές και το μονοχρωμάτορα του συστήματος, την ακριβή απόδοση του ανιχνευτή κ.ά. [23][24]. Για λόγους πρακτικότητας, όλοι αυτοί οι παράγοντες δεν είναι δυνατό να ληφθούν αναλυτικά υπόψη και έτσι η πειραματική ένταση κανονικοποιείται ως προς τη θεωρητική, με χρήση του παράγοντα κλίμακας.

Ως εκ τούτου, ο παράγοντας κλίμακας, για μία δεδομένη φάση κρυστάλλωσης, είναι μία σταθερά που καθορίζεται από το πλήθος και τη χωρική κατανομή των ατόμων, που λειτουργούν ως κέντρα σκέδασης, στη μοναδιαία κυψελίδα και παίζει σημαντικό ρόλο κυρίως στην ποσοτική ανάλυση πολυφασικών δειγμάτων.

### Παράγοντας πολλαπλότητας

Ο παράγοντας πολλαπλότητας είναι εξαιρετικά σημαντικός σε κρυσταλλικά συστήματα με υψηλή συμμετρία [23]. Σε αυτά τα συστήματα, πολλαπλά πλεγματικά επίπεδα συνεισφέρουν στην ίδια ανάκλαση κατά Bragg. Για παράδειγμα, στο κυβικό σύστημα ( $a = b = c$  και  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), η σκέδαση σε κάθε ένα από τα επίπεδα (100), (010), (001), ( $\bar{1}00$ ), ( $0\bar{1}0$ ) και ( $00\bar{1}$ ) συνεισφέρει στην ίδια ανάκλαση. Πράγματι, από τη σχέση  $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$  και για κάθε ένα από τα παραπάνω έξι ισοδύναμα σημεία του αντιστρόφου χώρου (έξι ισοδύναμα διανύσματα σκέδασης  $\mathbf{H}_{hkl}$ ), προκύπτει η ίδια τιμή της αντίστροφης τετραγωνικής πλεγματικής απόστασης και κατά συνέπεια η ίδια εικόνα περίθλασης κατά Bragg. Οπότε, κατά τον υπολογισμό της έντασης, δεν είναι αναγκαίο να υπολογίζεται ξεχωριστά η ένταση που προκύπτει από τη σκέδαση σε κάθε ένα από τα πλεγματικά επίπεδα μίας οικογένειας πλεγματικών επιπέδων. Για αυτό το λόγο, εισάγεται ο παράγοντας πολλαπλότητας που εξαρτάται από τη συμμετρία του πλέγματος και τον συνδυασμό των δεικτών Miller. Για το παραπάνω παράδειγμα, ο παράγοντας πολλαπλότητας για την οικογένεια  $\{100\}$  των πλεγματικών επιπέδων του κυβικού συστήματος είναι 6.

## Παράγοντας πόλωσης Lorentz

Ο παράγοντας πόλωσης Lorentz ισούται με το γινόμενο των παραγόντων πόλωσης και Lorentz. Ο παράγοντας πόλωσης απορρέει από το γεγονός ότι οι ακτίνες X που παράγονται από τη λυχνία παραγωγής ακτίνων X είναι μη πολωμένα ηλεκτρομαγνητικά κύματα (το διάνυσμα της πόλωσης (ηλεκτρικό πεδίο) έχει τυχαίο προσανατολισμό στο κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης επίπεδο). Συνεπώς, για τον υπολογισμό της σκεδαζόμενης έντασης από πολυχρυσταλλικό δείγμα, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο μέσος όρος του παράγοντα  $(\hat{e}_s \cdot \hat{e}_i)^2$  ως προς όλες τις δυνατές διευθύνσεις του μοναδιαίου διανύσματος  $\hat{e}_i$ . Ο παράγοντας Lorentz σχετίζεται με τον υπολογισμό της ολοκληρωμένης έντασης. Συνολικά, ο παράγοντας πόλωσης Lorentz δίνεται από τη σχέση [28]:

$$L = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.21)$$

Ενώ, αν ληφθεί υπόψη και ο μονοχρωμάτορας (αποκόπτει την K $\beta$  ακτινοβολία και επιτρέπει τη διέλευση μόνο στις K $\alpha_1$  και K $\alpha_2$ ), ο παράγοντας πόλωσης Lorentz γίνεται:

$$L = \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.22)$$

όπου  $2\theta_M$  είναι η γωνία σκέδασης από το μονοχρωμάτορα, που είναι σταθερή για συγκεκριμένο μήκος κύματος, και  $K$  είναι ο συντελεστής μερικής πόλωσης της δέσμης.

## Παράγοντας απορρόφησης

Στην περίθλαση ακτίνων X, η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από παράγοντες, όπως οι φυσικές και κρυσταλλοχημικές ιδιότητες του δείγματος, η μέθοδος εστίασης της δέσμης, η γεωμετρία του περιθλασίμετρου κ.ά. Καθώς η δέσμη ακτίνων X διαπερνά το δείγμα υφίσταται μείωση της έντασής της, λόγω απορρόφησης, εξαιτίας της σκέδασής της στα πλεγματικά επίπεδα του δείγματος. Η συνολική απορρόφηση δίνεται από τη σχέση [23]:

$$A = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu l) dV \quad (2.23)$$

όπου  $\mu$  ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης,  $l$  το μήκος διαδρομής της δέσμης στο στοιχείο όγκου  $dV$  και  $V$  ο συνολικός όγκος του δείγματος.

Για γεωμετρία Bragg–Brentano και για δείγμα μικρού πάχους, ώστε η προσπίπτουσα δέσμη να το διαπερνά καθ' ολοκληρία, η διόρθωση  $T$  που εισάγεται, είναι συνάρτηση

της γωνίας  $\theta$  κατά Bragg και δίνεται από τη σχέση [28]:

$$T = \frac{1}{\cos \theta} \exp(-\mu R / \cos \theta) \quad (2.24)$$

όπου  $\mu$  ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης και  $R$  η ακτίνα του κυλινδρικού δείγματος.

### Παράγοντας προτιμώμενου προσανατολισμού

Ο παράγοντας προτιμώμενου προσανατολισμού είναι ένας συντελεστής που απαριθμεί όλες τις πιθανές αποκλίσεις εξαιτίας του τρόπου προσανατολισμού των κόκκων στους κρυσταλλίτες ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος.

Κατά τη σκέδαση των ακτίνων  $X$  στα πλεγματικά επίπεδα του δείγματος, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα θα πρέπει να διαπερνούν τον ίδιο όγκο δείγματος ανεξάρτητα από τη γωνία πρόσπτωσης τους. Αυτό, όμως, αποτελεί μία εξιδανίκευση. Στην πράξη, ακόμα και για πολύ μεγάλο πλήθος κρυσταλλιτών στο δείγμα ( $\sim 10^7$ ), ο προσανατολισμός τους στο χώρο δεν είναι εντελώς τυχαίος. Υπάρχουν προτιμώμενες διευθύνσεις προσανατολισμού τους, οι οποίες καθορίζονται κυρίως από το εξωτερικό σχήμα των κρυσταλλιτών. Οι συνήθεις παράγοντες προτιμώμενου προσανατολισμού δίνονται από τις σχέσεις [28]:

$$P = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 a^2) \quad (2.25)$$

και

$$P = G_2 + (1 - G_2) \left( (G_1 \cos a)^2 + \frac{\sin^2 a}{G_1} \right)^{-3/2} \quad (2.26)$$

όπου  $G_1$  και  $G_2$  προσαρμόσιμες παράμετροι και  $a$  η οξεία γωνία μεταξύ του διανύσματος σκέδασης και της διεύθυνσης προτιμώμενου προσανατολισμού.

### Παράγοντας δομής

Ο παράγοντας δομής είναι ο παράγοντας με την κυριότερη και μεγαλύτερη επίδραση στην ένταση της σχεδαζόμενης δέσμης. Περιγράφει την επίδραση της χωρικής κατανομής των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας και άλλων κρυσταλλοδομικών χαρακτηριστικών της κρυσταλλικής δομής στην ένταση της δέσμης και δίνεται από τη

σχέση [28]:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{p=1}^n O_p f_p(\mathbf{H}) T_p(\mathbf{H}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_p) \quad (2.27)$$

όπου  $n$  το πλήθος των ατόμων που συμμετέχουν στη μοναδιαία κυψελίδα,  $O_p$  ο παράγοντας κατάληψης,  $f_p(\mathbf{H})$  ο παράγοντας ατομικής σκέδασης,  $\mathbf{r}_p$  το διάνυσμα θέσης του  $p$ -ατόμου και  $T_p(\mathbf{H})$  ο παράγοντας θερμοκρασίας.

**Παράγοντας κατάληψης:** Εξαιτίας των ατελειών του κρυστάλλου, κάθε μία από τις ατομικές θέσεις σε μία μοναδιαία κυψελίδα, με διάνυσμα θέσης  $\mathbf{r}_p$ , μπορεί να είναι είτε κατειλημμένη ( $O_p = 1$ ), είτε όχι ( $O_p = 0$ ). Δεδομένου του πολύ μεγάλου πλήθους μοναδιαίων κυψελίδων που συγκροτούν το δείγμα (η πυκνότητα ύλης στα στερεά σώματα είναι της τάξης του  $\sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$ , οπότε ο όγκος ενός δείγματος που μελετάται με περίθλαση ακτίνων  $X$  ( $\sim 1 \text{cm}^3$ ) περιέχει  $\sim 10^{10}$  μοναδιαίες κυψελίδες) και οι οποίες συνεισφέρουν στην ένταση της δέσμης, είναι απαραίτητη η κανονικοποίηση της έντασης σε μία συγκεκριμένη τιμή που θα αντιπροσωπεύει τη μέση χωρική κατανομή των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, για όλο τον όγκο του δείγματος. Αυτή η κανονικοποίηση επιτυγχάνεται με χρήση του παράγοντα κατάληψης  $O_p$ , ο οποίος παίρνει τιμές μεταξύ του μηδενός και της μονάδας. Ένας γενικός κανόνας, ώστε να ληφθούν υπόψη τυχόν ατέλειες, κενά ή επικαλύψεις ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, είναι η χρήση της σχέσης  $O_p = m/M$ , όπου  $m$  η πολλαπλότητα που εμφανίζει η συγκεκριμένη θέση και  $M$  η γενική πολλαπλότητα της ομάδας συμμετρίας χώρου που περιγράφει τη δομή κρυστάλλωσης.

**Παράγοντας ατομικής σκέδασης:** Κάθε ένα από τα άτομα που συγκροτούν τα πλεγματικά επίπεδα ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος λειτουργεί ως κέντρο σκέδασης. Η σκέδαση της δέσμης εξαρτάται κυρίως από το είδος του ατόμου και συγκεκριμένα από τις ενεργειακές του στάθμες, καθώς αυτή επιτυγχάνεται μέσω της ενεργειακής μετάβασης των ηλεκτρονίων από μία στάθμη σε μία άλλη (διέγερση - αποδιέγερση), καθώς και από την κατεύθυνση της δέσμης. Ως εκ τούτου, ο παράγοντας σκέδασης στις ακτίνες  $X$  σχετίζεται με τη χωρική κατανομή της πυκνότητας ηλεκτρονιακής ύλης γύρω από τον ατομικό πυρήνα και είναι συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης.

**Παράγοντας θερμοκρασίας:** Ο παράγοντας θερμοκρασίας λαμβάνει υπόψη τη θερμική κίνηση των ατόμων. Στον παράγοντα θερμοκρασίας συμπεριλαμβάνονται επίσης και άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμική κίνηση, όπως οι διακυμάνσεις της πυκνότητας ηλεκτρονιακής ύλης εξαιτίας των χημικών δεσμών μεταξύ των

ατόμων, η προτιμώμενη διεύθυνση προσανατολισμού των κόκκων κά. Επειδή οι ταλαντώσεις των ατόμων γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, λόγω θερμικής κίνησης, είναι περίπλοκες, η πιο απλή έκφραση (ισοτροπική προσέγγιση) που δίνει προσεγγιστικά τον παράγοντα θερμοκρασίας είναι η [23][28]:

$$T_p = \exp\left(-B_p \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.28)$$

όπου  $B_p$  η ισοτροπική παράμετρος θερμοκρασίας,  $\theta$  η γωνία σκέδασης και  $\lambda$  το μήκος κύματος της σχεδαζόμενης δέσμης. Με βάση την ισοτροπική προσέγγιση, ο άξονας ταλάντωσης του κάθε ατόμου, λόγω θερμικής κίνησης, έχει τυχαίο προσανατολισμό στο χώρο. Για ανόργανες ιοντικές κρυσταλλικές ενώσεις, ο παράγοντας θερμοκρασίας κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 3 Å, ενώ για οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις παίρνει τιμές έως και  $\sim 10$  Å [23].

### Συναρτήσεις γραμμής περίθλασης

Οι συναρτήσεις  $\Omega_i$  περιγράφουν τη γραμμή περίθλασης (προφίλ), κανονικοποιούνται στη μονάδα  $\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega_i(x) dx = 1$  και ορίζονται ως εξής [28]:

Για  $i = 0$ , η συνάρτηση  $\Omega_0$  έχει μορφή γκαουσιανής:

$$\Omega_0(x) = G(x) = a_G \exp(-b_G x^2) \quad (2.29)$$

όπου  $a_G = (2/H)\sqrt{\ln 2/\pi}$ ,  $b_G = 4\ln 2/H^2$  σταθερές κανονικοποίησης και  $H$  η διαφορά των τιμών της ανεξάρτητης μεταβλητής στην κατανομή όταν η εξαρτημένη μεταβλητή ισούται με το μισό της μέγιστης τιμής της (FWHM - Full Width at Half Maximum). Για γκαουσιανή κατανομή, η συνάρτηση  $H$  δίνεται από τη σχέση:

$$H \equiv H_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}} \quad (2.30)$$

όπου  $U, V, W$  και  $I_G$  μεταβλητές παραμετροποίησης του σχήματος της κορυφής περίθλασης.

Για  $i = 1$ , η συνάρτηση  $\Omega_1$  έχει μορφή λορεντζιανής:

$$\Omega_1(x) = L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2} \quad (2.31)$$

όπου  $a_L = 2/\pi H$  και  $b_L = 4/H^2$  σταθερές κανονικοποίησης. Για λορεντζιανή



κατανομή, η συνάρτηση  $H$  δίνεται από τη σχέση:

$$H \equiv H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2.32)$$

όπου  $X$  και  $Y$  μεταβλητές παραμετροποίησης του σχήματος της κορυφής περίθλασης.

Για  $i = 5$ , η συνάρτηση  $\Omega_5$  έχει μορφή συνάρτησης pseudo-Voigt, που είναι ένας γραμμικός συνδυασμός μίας λορεντζιανής  $L'(x)$  και μίας γκαουσιανής  $G'(x)$  με ίδιο  $H^2$ :

$$\Omega_5(x) = pV(x) = nL'(x) + (1 - n)G'(x), \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (2.33)$$

Για  $i = 7$ , η συνάρτηση  $\Omega_7$  έχει, όπως και η  $\Omega_5$ , μορφή pseudo-Voigt, με τη διαφορά ότι στην  $\Omega_7$  η παράμετρος  $n$  εκτιμάται έμμεσα από τις παραμέτρους  $H_G$  και  $H_L$ , μέσω των σχέσεων [28]:

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928n + 0.19289n^2 + 0.07783n^3 \quad (2.34)$$

και

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.74417n - 0.24781n^2 - 0.00810n^3)^{1/2} \quad (2.35)$$

Η συνάρτηση pseudo-Voigt αποτελεί μία προσέγγιση της συνάρτησης Voigt, για απλούστευση των υπολογισμών, η οποία ορίζεται ως η συνέλιξη μίας λορεντζιανής  $L(x)$  και μίας γκαουσιανής  $G(x)$ , με εν γένει διαφορετικό  $H$ :

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x - u)G(u)du \quad (2.36)$$

Για  $i = 4$ , η συνάρτηση  $\Omega_4$  δίνεται από την υπέρθεση τριών συναρτήσεων pseudo-Voigt:

$$\Omega_4(x) = X\Omega_5(x - D) + (1 - X - Y)\Omega_5(x) + Y\Omega_5(x + D) \quad (2.37)$$

όπου  $D = S_{h1}/d \cos \theta$  σταθερά κανονικοποίησης και  $X, Y$  και  $S_{h1}$  μεταβλητές παραμετροποίησης του σχήματος της γραμμής περίθλασης, ενώ για  $i = 6$ , η συνάρτηση  $\Omega_6$  λέγεται συνάρτηση Pearson-VII και δίνεται από τη σχέση:

$$\Omega_6(x) = \text{PVII}(x) = \frac{a_{\text{VII}}}{(1 + b_{\text{VII}}x^2)^m} \quad (2.38)$$

όπου  $a_{\text{VII}} = 2\Gamma(m)\sqrt{2^{1/m} - 1}/[(\Gamma(m) - 1/2)\sqrt{\pi}H]$  και  $b_{\text{VII}} = 4(2^{1/m} - 1)/H^2$  στα-

θερές κανονικοποίησης.

Στην πράξη, η προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα δεν είναι δυνατό να προσεγγιστεί χρησιμοποιώντας μόνο απλές συναρτήσεις, όπως γκαουσιανές (2.29) ή λορεντζιανές (2.31). Η επίλυση του ρεαλιστικού προβλήματος περιλαμβάνει συνέλιξη πολλαπλών συναρτήσεων  $\Omega_i$ , καθώς οι κατανομές των κορυφών περίθλασης είναι συχνά αρκετά σύνθετες. Ιδανικά, η προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης μπορεί να γίνει με χρήση της συνάρτησης Voigt (2.36) που, όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, είναι συνέλιξη μίας λορεντζιανής και μίας γκαουσιανής σε διαφορετική αναλογία. Επειδή, ωστόσο, η συνέλιξη απαιτεί αριθμητικές ολοκληρώσεις κάθε φορά που οι παράμετροι της γραμμής περίθλασης αλλάζουν και οι οποίες καταναλώνουν σημαντικούς πόρους από το υπολογιστικό σύστημα, έχει καθιερωθεί η χρήση της συνάρτησης pseudo-Voigt (2.33) που κάνει τη διαδικασία προσαρμογής να εκτελείται γρηγορότερα.

## 2.2 Φασματοσκοπία Mössbauer

Η φασματοσκοπία Mössbauer είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη συστημάτων που περιέχουν σίδηρο. Βασίζεται στην εκπομπή και την απορρόφηση συντονισμού χωρίς ανάκρουση της πυρηνικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το ισότοπο κοβάλτιο-57 και καταγράφει τις υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις του πυρήνα με το περιβάλλον του.

Η πηγή της πυρηνικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία Mössbauer είναι, συνήθως, το ραδιοϊσότοπο κοβάλτιο-57 που μεταπίπτει σε πυρήνα σιδήρου-57, στην πρώτη του διεγερμένη στάθμη, και ο οποίος αποδιεγείρεται αυθόρμητα εκπέμποντας ένα φωτόνιο  $\gamma$ , ενέργειας 14.4 keV. Η πυρηνική ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή διαπερνά τον απορροφητή, όπου απορροφάται μερικώς, και έπειτα κατευθύνεται προς τον ανιχνευτή. Προκειμένου να μελετηθούν οι πυρηνικές στάθμες του απορροφητή, οι ενέργειες των εκπεμπόμενων φωτονίων  $\gamma$  πρέπει να ακολουθούν μία κατανομή ώστε να μπορεί να επιτευχθεί απορρόφηση συντονισμού. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σχετική κίνηση της πηγής ως προς τον απορροφητή, έτσι ώστε να υπάρξει η απαιτούμενη ενεργειακή μετατόπιση, εξαιτίας του σχετικιστικού φαινομένου Doppler πρώτης τάξης [29].

Η απορρόφηση συντονισμού πραγματοποιείται όταν η ενέργεια της πυρηνικής ακτινοβολίας συμπίπτει με την ενέργεια που απαιτείται για την πυρηνική μετάβαση του πυρήνα σιδήρου από τη θεμελιώδη στην πρώτη διεγερμένη στάθμη, στον απορροφητή. Το φάσμα Mössbauer που συλλέγεται αποτελείται από την ένταση της απορρόφησης

συντονισμού ως προς την ταχύτητα της πηγής, μετρημένη συνήθως σε mm/s ( $1 \text{ mm/s} \equiv 4.80766 \times 10^{-8} \text{ eV}$ ). Στην πλέον απλή περίπτωση, που πηγή και απορροφητής αποτελούνται από το ίδιο ισότοπο, στην ίδια δομή κρυστάλλωσης, το φάσμα Mössbauer αποτελείται μόνο από μία κορυφή απορρόφησης που περνά από το σημείο μηδενικής ταχύτητας.

### 2.2.1 Φαινόμενο Mössbauer

Όταν ένας ελεύθερος πυρήνας αποδιεγείρεται, το φωτόνιο  $\gamma$  που εκπέμπεται έχει μικρότερη ενέργεια σε σύγκριση με την ενεργειακή διαφορά των δύο πυρηνικών σταθμών μεταξύ των οποίων έγινε η πυρηνική μετάβαση. Αυτό, στην κλασική προσέγγιση, οφείλεται στην ενέργεια ανάκρουσης που αποκτά ο πυρήνας, εξαιτίας της εκπομπής του φωτονίου, για λόγους διατήρησης ορμής και ενέργειας. Αυτό σημαίνει πως το φωτόνιο αυτό δεν μπορεί να διεγείρει έναν άλλο, όμοιο με τον αρχικό, πυρήνα, καθώς προκειμένου να πραγματοποιηθεί η απορρόφηση πρέπει η ενέργεια του φωτονίου να είναι μεγαλύτερη από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των πυρηνικών σταθμών μεταξύ των οποίων θα γίνει η μετάβαση, αφού και πάλι θα παρατηρηθεί ανάκρουση.

Στα στερεά, ωστόσο, η ανάκρουση των πυρήνων που συγκροτούν το κρυσταλλικό πλέγμα γίνεται μόνο με εκπομπή διακριτών πακέτων ενέργειας που λέγονται φωνόνια. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα να επιτρέπεται η εκπομπή χωρίς ανάκρουση καθώς, στην ουσία, η μάζα του πυρήνα που ανακρούει ισοδυναμεί με τη μάζα ολόκληρου του κρυστάλλου. Με αυτόν τον τρόπο διατηρείται η ορμή του συστήματος και πρακτικά δεν υπάρχουν απώλειες ενέργειας. Ο R. Mössbauer έδειξε ότι η πλειονότητα των γεγονότων εκπομπής - απορρόφησης, στο στερεό σώμα, γίνονται χωρίς ανάκρουση και ως εκ τούτου μπορεί να πραγματοποιηθεί απορρόφηση συντονισμού [30].

Το φωτόνιο  $\gamma$  που εκπέμπει ένας πυρήνας κατά τη μετάβασή του από τη διεγερμένη στάθμη  $E_e$  στη θεμελιώδη στάθμη  $E_g$  έχει ενέργεια  $E_0 = E_e - E_g = \omega\hbar$ , όπου  $\hbar = h/2\pi$  και  $h$  η σταθερά του Planck. Για μεγάλο πλήθος όμοιων πυρήνων που αποδιεγείρονται, παρατηρείται μία κατανομή γύρω από την τιμή  $E_0$ , ενώ η τιμή  $E_0$  αποτελεί τη μέση και ταυτόχρονα τη πιθανότερη μετρήσιμη τιμή της κατανομής αυτής. Η καμπύλη της έντασης εκπομπής που περιγράφει αυτήν την κατανομή έχει μορφή λορεντζιανής και περιγράφεται από την εξίσωση Breit-Wigner:

$$I(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.39)$$

όπου  $\Gamma$  το πλάτος της καμπύλης εκπομπής στο μέσο του ύψους της, που λέγεται επίσης και φυσικό πλάτος της διεγερμένης στάθμης [32]. Το πλάτος  $\Gamma$  σχετίζεται με

την απροσδιοριστία στην ενέργεια της διεγερμένης στάθμης του πυρήνα και συνδέεται με τους χρόνους ζωής  $\tau$  και ημιζωής  $\tau_{1/2}$  της διεγερμένης πυρηνικής στάθμης με τις σχέσεις:

$$\Gamma = \hbar\tau \quad (2.40)$$

και

$$\Gamma = \frac{\hbar \ln 2}{\tau_{1/2}} \quad (2.41)$$

Όσον αφορά στην καμπύλη απορρόφησης, αυτή ταυτίζεται με την καμπύλη εκπομπής και περιγράφεται και αυτή από τη σχέση 2.39, ενώ το φαινόμενο της συντονισμένης απορρόφησης παρατηρείται μόνο όταν οι κατανομές εκπομπής και απορρόφησης επικαλύπτονται και μόνο για πυρήνες ατόμων που καταλαμβάνουν θέσεις ισορροπίας σε κρυσταλλικό πλέγμα.

Το φαινόμενο Mössbauer μπορεί να εξηγηθεί ποιοτικά με βάση το μοντέλο Einstein [31]. Με βάση το μοντέλο αυτό, ένας κρύσταλλος που αποτελείται από  $N$  άτομα μπορεί να περιγραφεί από  $3N$  αρμονικούς ταλαντωτές με την ίδια συχνότητα ταλάντωσης  $\omega = \omega_E$ .

Η δομή του στερεού σώματος περιγράφεται από τους κβαντικούς αριθμούς  $n_i$ , με  $i = 1, \dots, 3N$ , ενώ οι ενέργειες ταλάντωσης των ταλαντωτών είναι  $E_i = \hbar\omega(n_i + 1/2)$ , με  $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Όταν ένα άτομο είναι «πακτωμένο» στο κρυσταλλικό πλέγμα και η ενέργεια ανάκρουσης του πυρήνα είναι μικρότερη από το έργο εξαγωγής του ατόμου από το πλέγμα, τότε η ενέργεια ανάκρουσης διαδίδεται μέσω φωνονίων σε ολόκληρο τον κρύσταλλο (κβαντικές ταλαντώσεις πλέγματος) και ο κρύσταλλος, στο σύνολό του, λειτουργεί ως ένα ενιαίο κβαντικό σύστημα με αμελητέα ενέργεια ανάκρουσης ( $E_R = p^2/2M \rightarrow 0$ , για  $M \rightarrow \infty$ ).

## 2.2.2 Πειραματική μέτρηση

Προκειμένου να γίνει η συλλογή του φάσματος Mössbauer πρέπει τα φωτόνια  $\gamma$  που εκπέμπονται από την πηγή να έχουν ενέργειες που να κατανέμονται γύρω από τη μέση τιμή  $E_0$ . Για το λόγο αυτό, η πηγή τίθεται σε περιοδική κίνηση ως προς τον απορροφητή [31][32]. Ως εκ τούτου, η ενέργεια των φωτονίων  $\gamma$  μεταβάλλεται εξαιτίας του φαινομένου Doppler ως εξής:

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_0 \cos \theta \quad (2.42)$$

όπου  $v$  η σχετική ταχύτητα της πηγής ως προς τον απορροφητή,  $c$  η ταχύτητα διάδοσης του φωτός στο κενό και  $\theta$  η γωνία που σχηματίζουν τα εκπεμπόμενα φωτόνια με τη διεύθυνση ταλάντωσης της πηγής.

Το φάσμα Mössbauer (η ενεργός διατομή συντονισμένης απορρόφησης  $\sigma(E)$ ) δίνεται από τη σχέση [32]:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0 - \Delta E)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.43)$$

όπου  $\sigma_0$  η μέγιστη ενεργός διατομή συντονισμού που εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου  $\gamma$  και τα σπιν  $I_e$  και  $I_g$  της διεγερμένης και της θεμελιώδους στάθμης, αντίστοιχα.

Ο αριθμός φωτονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή ανά μονάδα χρόνου δίνεται από το ολοκλήρωμα:

$$T_M(v) = f_s N_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma/2\pi}{[E - E_0(1 + v/c)]^2 + (\Gamma/2)^2} \exp\{-[\sigma(E)f_a n_M + \mu]t'\} dE \quad (2.44)$$

όπου  $f_s$  και  $f_a$  τα ποσοστά εκπομπής και απορρόφησης χωρίς ανάκρουση,  $N_0$  το πλήθος των φωτονίων  $\gamma$  που εκπέμπονται ανά μονάδα χρόνου από την πηγή,  $n_M$  το πλήθος των πυρήνων που περιέχονται ανά γραμμάριο του απορροφητή και  $t'$  το πάχος του απορροφητή.

Στην πράξη, από την πηγή εκπέμπονται και φωτόνια τα οποία οδηγούν σε ανάκρουση τους πυρήνες της πηγής από τους οποίους εκπέμπονται. Τα φωτόνια αυτά, σε ποσοστό  $1 - f_s$ , δεν απορροφώνται από το δείγμα και συνεισφέρουν στο υπόβαθρο. Ο αριθμός των φωτονίων που προέρχονται από πυρήνες που ανακρούουν δίνεται από τη σχέση:

$$T_{NR} = (1 - f_s)N_0 \exp(-\mu t') \quad (2.45)$$

Συνεπώς, ο συνολικός αριθμός των φωτονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή δίνεται

από το άθροισμα των σχέσεων 2.44 και 2.45:

$$C(\nu) = N_0 \exp(-\mu t') \left[ (1 - f_s) + f_s \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma/2\pi}{[E - E_0(1 + \nu/c)]^2 + (\Gamma/2)^2} \exp\{-\sigma(E)f_a n_M t'\} dE \right] \quad (2.46)$$

Το φάσμα Mössbauer καθορίζεται εν τέλει από την κατανομή των φωνονίων (φάσμα φωνονίων) στον κρύσταλλο, η οποία σχετίζεται με τη θερμοκρασία του κρυστάλλου, με βάση το μοντέλο Debye. Αυτό το μοντέλο βασίζεται στην παραδοχή ότι η κατανομή των φωνονίων ως προς τις συχνότητες  $\omega$ , με  $0 < \omega < \omega_D$  και  $\omega_D$  η συχνότητα Debye, είναι συνεχής. Το φάσμα φωνονίων με βάση το μοντέλο Debye δίνεται από τη σχέση:

$$f(T) = \exp \left\{ \frac{-3E_R}{k_B \Theta} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta} \right)^2 \int_0^{\Theta/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad (2.47)$$

όπου  $\Theta$  η θερμοκρασία Debye, με  $\Theta = \hbar\omega_D/k_B$ , και  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann.

### 2.2.3 Παράμετροι του φάσματος Mössbauer

Οι παράμετροι που καθορίζουν τη μορφή του φάσματος Mössbauer σχετίζονται με τις υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις του πυρήνα με το χημικό περιβάλλον του. Η ένταση του φάσματος Mössbauer είναι η συνολική ένταση απορρόφησης της πυρηνικής ακτινοβολίας από τον απορροφητή και εξαρτάται από τη συγκέντρωση των πυρήνων στον απορροφητή και από την ενεργό διατομή που εμφανίζουν αυτοί στην προσπίπτουσα ακτινοβολία των 14.4 keV. Η ένταση απορρόφησης συντονισμού μαζί με τον ηλεκτρονικό θόρυβο της συσκευής δίνουν τη συνολική ένταση του φάσματος και καθορίζουν την ακρίβεια με την οποία μπορούν να μετρηθούν οι παράμετροι του φάσματος.

### Ισομερής μετατόπιση

Η ισομερής μετατόπιση  $\delta$  στο φάσμα Mössbauer σχετίζεται με τις διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες του υπό μελέτη χημικού στοιχείου και προκύπτει από το μονοπολικό όρο της ηλεκτρικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της κατανομής της ηλεκτρονιακής ύλης στον όγκο του πυρήνα και της πυρηνικής κατανομής ηλεκτρικού φορτίου. Σε ένα σύστημα που η μοναδική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση, που επηρεάζει τις ενεργειακές

στάθμες του πυρήνα, είναι ο μονοπολικός όρος της ηλεκτρικής αλληλεπίδρασης, δεν υπάρχει εκφυλισμός στις πυρηνικές ενεργειακές στάθμες. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μόνο μία ενεργειακή μετάβαση από τη θεμελιώδη στην πρώτη διεγερμένη στάθμη και, κατά συνέπεια, μόνο μία κορυφή στο φάσμα Mössbauer. Αυτή η κορυφή στο φάσμα, όμως, είναι κατανομημένη ως προς τον οριζόντιο άξονα εξαιτίας των διακυμάνσεων της πυκνότητας ηλεκτρονιακής ύλης που «βλέπουν» οι πυρήνες στην πηγή και τον απορροφητή. Συγκεκριμένα, η ενέργεια του φωτονίου  $\gamma$  που εκπέμπεται από την πηγή, δίνεται από τη σχέση [32]:

$$E_S = E_0 - [(\delta E)_e - (\delta E)_g]_S = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|_S^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (2.48)$$

όπου  $|\psi(0)|_S^2$  η πυκνότητα ηλεκτρονιακής ύλης της πηγής και  $R_g, R_e$  οι μέσες πυρηνικές ακτίνες της θεμελιώδους και της διεγερμένης στάθμης. Από την άλλη πλευρά, η ενέργεια του φωτονίου  $\gamma$  που απορροφάται από τον απορροφητή είναι:

$$E_A = E_0 - [(\delta E)_e - (\delta E)_g]_A = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|_A^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (2.49)$$

όπου  $|\psi(0)|_A^2$  η πυκνότητα ηλεκτρονιακής ύλης του απορροφητή.

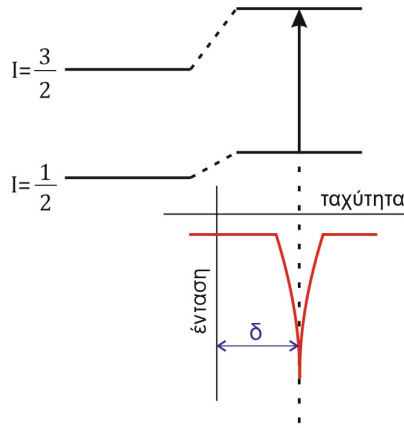
Επειδή οι ποσότητες  $|\psi(0)|_S^2$  και  $|\psi(0)|_A^2$  εν γένει διαφέρουν, εξαιτίας του διαφορετικού χημικού περιβάλλοντος που «βλέπει» ο κάθε πυρήνας, οι ενέργειες  $E_S$  και  $E_A$  είναι διαφορετικές. Για αυτό το λόγο, η σχετική κίνηση της πηγής (σχετικιστικό φαινόμενο Doppler πρώτης τάξης) είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί συντονισμός. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η κορυφή της απορρόφησης συντονισμού να μην εμφανίζεται στο μηδέν του άξονα των ταχυτήτων, αλλά να είναι μετατοπισμένη κατά την ποσότητα  $\delta$ :

$$\delta = E_A - E_S = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \} (R_e^2 - R_g^2) \quad (2.50)$$

Συνεπώς, η ισομερής μετατόπιση  $\delta$  προσδιορίζεται από τη μέτρηση της απόστασης μεταξύ της κορυφής απορρόφησης συντονισμού και του σημείου μηδενικής ταχύτητας (βλ. σχήμα 2.1). Στην περίπτωση που στο σύστημα υπάρχουν περισσότερες από μία υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις, τότε η ισομερής μετατόπιση προκύπτει από τη μέτρηση της απόστασης μεταξύ του κεντροβαρικού σημείου του φάσματος Mössbauer και του σημείου μηδενικής ταχύτητας.

### Τετραπολική διάσπαση

Η κατανομή του πυρηνικού ηλεκτρικού φορτίου σε πυρήνες με σπιν  $I \leq 1/2$  είναι σφαιρική. Από την άλλη πλευρά, σε πυρήνες με σπιν  $I > 1/2$  το ηλεκτρικό φορτίο



**Σχήμα 2.1:** Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της ισομερούς μετατόπισης  $\delta$  στις ενεργειακές στάθμες του πυρήνα  $^{57}\text{Fe}$ , καθώς και του φάσματος Mössbauer για τη συγκεκριμένη πυρηνική μετάβαση.

δεν κατανέμεται σφαιρικά και, εκτός του μονοπολικού όρου, είναι μη μηδενικός και ο τανυστής της τετραπολικής ροπής, ένας τανυστής δεύτερης τάξης που περιγράφει την πυρηνική ροπή, η οποία δίνεται από τη σχέση [32]:

$$\int \rho(\mathbf{x}) x_i x_j d^3x = \frac{1}{3} \int \rho(\mathbf{x}) |\mathbf{x}|^2 d^3x + \frac{1}{3} \int \rho(\mathbf{x}) (3x_i x_j - \delta_{ij} |\mathbf{x}|^2) d^3x, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.51)$$

όπου  $\rho(\mathbf{x})$  η πυρηνική πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου στη θέση που καταδεικνύει το διάνυσμα θέσης  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ . Ο πρώτος όρος  $\int \rho(\mathbf{x}) |\mathbf{x}|^2 d^3x$  σχετίζεται με τη σφαιρική κατανομή του πυρηνικού ηλεκτρικού φορτίου και λέγεται *μονοπολική ροπή*. Ο δεύτερος όρος  $\int \rho(\mathbf{x}) (3x_i x_j - \delta_{ij} |\mathbf{x}|^2) d^3x$  είναι η *τετραπολική ροπή*  $Q_{ij}$  και σχετίζεται με μη συμμετρικές κατανομές ηλεκτρικού φορτίου.

Στην προσέγγιση της κβαντικής μηχανικής, η τετραπολική ροπή γράφεται:

$$\hat{Q}_{ij} = \int \hat{\rho}(\mathbf{x}) (3x_i x_j - \delta_{ij} |\mathbf{x}|^2) d^3x \quad (2.52)$$

όπου  $\hat{\rho}(\mathbf{x}) = q_e \sum_k \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)$  ο τελεστής της πυκνότητας ηλεκτρικού φορτίου και  $q_e$  το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο.



Συνεπώς, η τετραπολική ροπή παίρνει τη μορφή:

$$\hat{Q}_{ij} = q_e \sum_k \int (3x_i x_j - \delta_{ij} |\mathbf{x}|^2) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) d^3x \quad (2.53)$$

όπου η άθροιση γίνεται στο πλήθος των πρωτονίων του πυρήνα.

Όταν η τετραπολική ροπή «βλέπει» την ανισότροπη κατανομή ηλεκτρικού φορτίου του κρυστάλλου, αναπτύσσεται τετραπολική αλληλεπίδραση που διαχωρίζει την πρώτη διεγερμένη πυρηνική στάθμη σε δύο υποστάθμες. Ο τελεστής της χαμιλτονιανής που περιγράφει την τετραπολική αλληλεπίδραση δίνεται από τη σχέση:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} \hat{Q}_{ij} \quad (2.54)$$

Στη φασματοσκοπία Mössbauer παρουσιάζουν ενδιαφέρον οι ιδιοκαταστάσεις του πυρήνα που περιγράφονται από συνολικό σπιν  $I$ . Η τετραπολική αλληλεπίδραση μπορεί να γραφεί συναρτήσει των τελεστών  $\hat{I}^2, \hat{I}_z, \hat{I}_x, \hat{I}_y$  του συνολικού σπιν, χάρη στο θεώρημα Wigner-Eckart και τους συντελεστές Clebsch-Gordon [32], ως εξής:

$$\hat{H}_Q = \frac{q_e Q}{6I(2I+1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left[ \frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) + \delta_{ij} \hat{I}^2 \right] \quad (2.55)$$

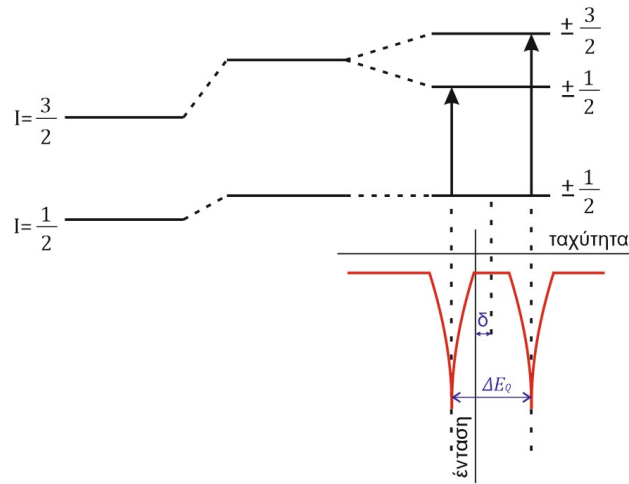
Η βαθμίδα του ηλεκτρικού πεδίου του κρυστάλλου (Electric Field Gradient - EFG) στον ατομικό πυρήνα του σιδήρου, εξαιτίας της κατανομής ηλεκτρικού φορτίου του κρυστάλλου, περιγράφεται από τον ταυιστή  $V_{ij}$ , με  $i, j = x, y, z$ :

$$V_{ij} = -\nabla \mathbf{E}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

όπου  $V(\mathbf{x})$  η συνάρτηση ηλεκτρικού δυναμικού που οφείλεται στην κατανομή ηλεκτρικού φορτίου του κρυστάλλου. Η χαμιλτονιανή που περιγράφει την αλληλεπίδραση της βαθμίδας του ηλεκτρικού πεδίου με την τετραπολική ροπή του πυρήνα μπορεί να γραφτεί εναλλακτικά στη μορφή:

$$\hat{H}_Q = \frac{q_e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (2.57)$$

όπου  $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$  οι τελεστές μετατόπισης και  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  οι τελεστές της προβολής του σπιν στους αντίστοιχους άξονες. Η παράμετρος  $\eta$  λέγεται παράμετρος ασυμμε-



**Σχήμα 2.2:** Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της ισομερούς μετατόπισης  $\delta$  και της τετραπολικής αλληλεπίδρασης στις ενεργειακές στάθμες του πυρήνα  $^{57}\text{Fe}$ , καθώς και του φάσματος Mössbauer για τις συγκεκριμένες πυρηνικές μεταβάσεις.

τρία, σχετίζεται με τη μερική κατάληψη των ατομικών τροχιακών, των ατόμων του πλέγματος, από τα ηλεκτρόνια σθένους τους, και ορίζεται με βάση τα στοιχεία  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  και  $V_{zz}$  ως εξής:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.58)$$

Μετά από διαγωνιοποίηση του πίνακα της χαμιλτονιανής και για μηδενική παράμετρο ασυμμετρίας, οι ιδιοτιμές της ενέργειας δίνονται από τη σχέση:

$$E_Q(m_I) = \frac{q_e Q V_{zz}}{4I(2I - 1)} [3m_I^2 - I(I + 1)] \quad (2.59)$$

όπου  $m_I = -I, \dots, +I$  ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός. Είναι προφανές, πως η ηλεκτρική τετραπολική αλληλεπίδραση επιφέρει διαχωρισμό της στάθμης  $(2I + 1)$  σε υποστάθμες. Για τον ατομικό πυρήνα του σιδήρου-57, η βασική στάθμη δεν διαχωρίζεται, καθώς δεν έχει τετραπολική ροπή για  $I = 1/2$ . Η διεγερμένη στάθμη, όμως, με  $I = 3/2$ , διαχωρίζεται σε δύο υποστάθμες με  $I = \pm 3/2$  και  $I = \pm 1/2$ , αντίστοιχα, εξαιτίας της τετραγωνικής εξάρτησης των ιδιοτιμών της ενέργειας από το μαγνητικό κβαντικό αριθμό. Στο σχήμα 2.2 φαίνεται ο εκφυλισμός της διεγερμένης στάθμης του πυρήνα σιδήρου-57 εξαιτίας της τετραπολικής αλληλεπίδρασης, οι δύο πυρηνικές μεταβάσεις που προκύπτουν, καθώς και το αντίστοιχο φάσμα Mössbauer που αποτελείται από δύο κορυφές απορρόφησης συντονισμού. Η ισομερής μετατόπιση προκύπτει από την απόσταση του κεντροβαρικού σημείου του φάσματος από το σημείο μηδενικής ταχύτητας, ενώ η απόσταση μεταξύ των δύο κορυφών του φάσματος δίνει την παράμετρο της τετραπολικής διάσπασης  $\Delta E_Q$ , που για συμμετρικό ταχυστή

ως προς τα διαγώνιά του στοιχεία ( $\eta = 0$ ) δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{3q_e Q V_{zz}}{12} + \frac{3q_e Q V_{zz}}{12} = \frac{q_e Q V_{zz}}{2} \quad (2.60)$$

Στην περίπτωση που ο τανυστής δεν είναι συμμετρικός ως προς τα διαγώνιά του στοιχεία ( $\eta \neq 0$ ), η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης γίνεται:

$$\Delta E_Q = \frac{q_e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (2.61)$$

Η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης μπορεί να πάρει θετικές ή αρνητικές τιμές ανάλογα με τα πρόσημα της τετραπολικής ροπής  $Q$  και του στοιχείου  $V_{zz}$  του τανυστή EFG, ενώ παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες των χημικών δεσμών που αναπτύσσονται, καθώς και για τις συμμετρίες της θέσης που καταλαμβάνει ο σίδηρος.

### Υπέρλεπτο πεδίο και μαγνητικός εκφυλισμός

Με βάση το πυρηνικό φαινόμενο Zeeman, η χαμιλτονιανή που περιγράφει τη μαγνητική διπολική αλληλεπίδραση μεταξύ της πυρηνικής μαγνητικής ροπής και του μαγνητικού πεδίου που δημιουργούν τα ηλεκτρόνια (δέσμια και ελεύθερα) στη θέση του πυρήνα, δίνεται από τη σχέση:

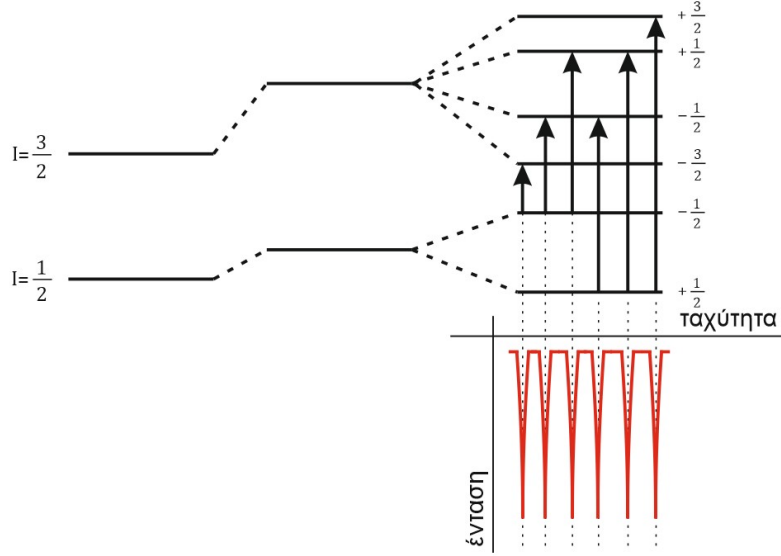
$$\hat{H}_m = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \hat{\vec{B}} = -g_N \mu_N \hat{I} \cdot \hat{\vec{B}} \quad (2.62)$$

όπου  $g_N$  ο πυρηνικός παράγοντας Landé,  $\mu_N = q_e \hbar / 2M_p c$  η πυρηνική μαγνητόνη,  $M_p$  η μάζα του πρωτονίου και  $\vec{B}$  η μαγνητική επαγωγή.

Οι ιδιοτιμές της ενέργειας προκύπτουν από τη διαγωνιοποίηση του πίνακα της χαμιλτονιανής [32]:

$$E_M = -g_N \mu_N B m_I, \quad m_I = -I, \dots, +I \quad (2.63)$$

Η μαγνητική διπολική αλληλεπίδραση επιδρά στις μαγνητικές ροπές του πυρήνα, όταν αυτός βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο. Αυτή η αλληλεπίδραση οδηγεί σε διαχωρισμό των σταθμών του πυρήνα που έχουν σπιν  $I > 0$ . Συγκεκριμένα για τον ατομικό πυρήνα του σιδήρου-57, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3, η θεμελιώδης στάθμη με  $I = 1/2$  διαχωρίζεται σε δύο υποστάθμες με  $I = \pm 1/2$ , ενώ η πρώτη διεγερμένη στάθμη με  $I = 3/2$  διαχωρίζεται σε τέσσερις υποστάθμες με  $\pm 1/2, \pm 3/2$ . Αυτό οδηγεί σε έξι πυρηνικές μεταβάσεις και κατά συνέπεια σε έξι γραμμές απορρόφησης συντονισμού στο φάσμα Mössbauer (βλ. σχήμα 2.3). Σε αυτήν την περίπτωση είναι δυνατό να



**Σχήμα 2.3:** Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης του υπέρλεπτου πεδίου στις ενεργειακές στάθμες του πυρήνα  $^{57}\text{Fe}$ , καθώς και του φάσματος Mössbauer για τις συγκεκριμένες πυρηνικές μεταβάσεις.

μετρηθούν η ισομερής μετατόπιση, η τετραπολική διάσπαση και το υπέρλεπτο πεδίο. Το υπέρλεπτο πεδίο, στη  $z$  προβολή του, δίνεται από τη σχέση [25][33][34]:

$$B_{eff} = -2\mu_B \left[ \frac{8\pi}{3} |\Psi(0)|^2 \langle S_z \rangle + \left\langle \frac{L_z}{r^3} \right\rangle + \left\langle \frac{3zS_z - r^2 S_z}{r^5} \right\rangle \right] \quad (2.64)$$

όπου  $\mu_B$  η μαγνητόνη του Bohr,  $\langle S_z \rangle$  το μέσο σπιν στον  $z$  άξονα και  $L_z$  η τροχιακή στροφορμή στον  $z$  άξονα. Ο πρώτος όρος έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο υπέρλεπτο πεδίο, λέγεται «όρος “επαφής” του Fermi» και περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ πυρηνικού και ηλεκτρονιακού σπιν. Συγκεκριμένα, σχετίζεται με το γεγονός ότι τα ασύζευκτα  $d$  ηλεκτρόνια του σιδήρου-57 πολώνουν τα  $s$  ηλεκτρόνιά του. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ της μαγνητικής ροπής του πυρήνα και της τροχιακής στροφορμής των  $d$  ηλεκτρονίων του σιδήρου-57, ενώ ο τρίτος όρος το διπολικό μαγνητικό πεδίο που δημιουργούν οι διπολικές ροπές γύρω από τον πυρήνα.

Υπέρλεπτα πεδία μπορούν να παρατηρηθούν στα φάσματα Mössbauer συστημάτων με μαγνητική τάξη ή σε παραμαγνητικά συστήματα με μεγάλους χρόνους αποκατάστασης. Κατά συνέπεια, η φασματοσκοπία Mössbauer μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της δομής των συστημάτων με μαγνητική τάξη, των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, του μεγέθους των μαγνητικών ροπών σε συγκεκριμένα άτομα, καθώς και στην εξαγωγή λεπτομερών συμπερασμάτων που αφορούν στην ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων και σχετίζονται με την επίδραση του υπέρλεπτου πεδίου [29][32].

## 2.3 Διαφορική θερμική ανάλυση

Η διαφορική θερμική ανάλυση (Differential thermal analysis - DTA) είναι μία τεχνική που καταγράφει τις θερμοκρασιακές αποκλίσεις του δείγματος ως προς τη θερμοκρασία ενός υλικού αναφοράς και χρησιμοποιείται για τη μελέτη των εξώθερμων και ενδόθερμων διεργασιών που πραγματοποιούνται στο υπό μελέτη δείγμα. Πραγματοποιείται με τη μέτρηση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται συνήθως κάποιο υλικό που δεν εμφανίζει μεταβάσεις και αλλαγές φάσεων στο θερμοκρασιακό εύρος της μέτρησης, ενώ η μάζα του είναι παραπλήσια με αυτή του δείγματος [35][36].

Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται ένα διαφορικό θερμοζεύγος, με το ένα στοιχείο του σε επαφή με το κελί του πυρίμαχου σκεύους, στο οποίο βρίσκεται το δείγμα, και το άλλο στοιχείο του σε επαφή με το κελί του υλικού αναφοράς. Η θερμοκρασία του δείγματος προκύπτει από τη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ των δύο στοιχείων του θερμοζεύγους. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται ισόποσα και οι αντίστοιχες διαφορές δυναμικού καταγράφονται. Όταν υπάρξει κάποια αλλαγή φάσης στο δείγμα, η θερμοκρασία του αποκλίνει σε σύγκριση με τη θερμοκρασία του υλικού αναφοράς. Η συσκευή ανιχνεύει αυτή την απόκλιση και τροφοδοτεί με θερμότητα το ένα κελί, ενώ αφαιρεί θερμότητα από το άλλο, έτσι ώστε η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς να παραμείνει μηδενική. Η ηλεκτρική ενέργεια με την οποία τροφοδοτούνται τα θερμαντικά στοιχεία ανά μονάδα χρόνου  $dQ/dt$  (ηλεκτρική ισχύς), για τη διατήρηση της διαφοράς θερμοκρασίας σε μηδενικό επίπεδο, είναι ανάλογη της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται ανά μονάδα χρόνου από το δείγμα. Αυτή η θερμότητα που απορροφά ή εκλύει το δείγμα είναι λανθάνουσα θερμότητα και η αντίστοιχη μετάβαση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη, αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα της ηλεκτρικής ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο, η λανθάνουσα θερμότητα που απορροφά ή εκλύει το δείγμα κατά την αλλαγή φάσης του, προκύπτει από το εμβαδό της επιφάνειας που περικλύεται από την ενδόθερμη ή εξώθερμη καμπύλη και δίνεται από τη σχέση [35][36][37][38]:

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{dQ}{dt} \right) dt \quad (2.65)$$

Η ενθαλπία που περιγράφει το σύστημα ορίζεται ως:

$$H = U + pV \quad (2.66)$$

όπου  $U$  η εσωτερική ενέργεια του συστήματος,  $p$  η πίεσή του και  $V$  ο όγκος του. Το ολικό διαφορικό της ενθαλπίας είναι:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (2.67)$$

όπου, λαμβάνοντας υπόψη τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο  $dU = dQ - pdV$ , προκύπτει:

$$dH = dQ + Vdp \quad (2.68)$$

Κάνοντας την παραδοχή ότι οι συνθήκες πίεσης παραμένουν σταθερές (ατμοσφαιρική πίεση), η σχέση 2.68 γίνεται:

$$dH = dQ \quad (2.69)$$

Κατά συνέπεια, η λανθάνουσα θερμότητα ταυτίζεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος εξαιτίας της αλλαγής φάσης του.

Με βάση τα παραπάνω, η θερμοχωρητικότητα του συστήματος, που εκφράζει τη θερμική του αδράνεια, ως προς σταθερό όγκο και ως προς σταθερή πίεση, αντίστοιχα, παίρνει τις ακόλουθες μορφές:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{dQ_V}{dT} \quad (2.70)$$

και

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = \frac{dQ_p}{dT} \quad (2.71)$$

Σε αυτό το σημείο να αναφερθεί πως η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας καλε-  
ίται *ειδική θερμότητα*.

Από τις σχέσεις 2.69, 2.70, 2.71, η ενθαλπία του συστήματος παίρνει τη μορφή:

$$\frac{dH_{s,r}}{dt} = C_{p_{s,r}} \frac{dT_{s,r}}{dt} + \frac{dQ_{s,r}}{dt} \quad (2.72)$$

όπου οι δείκτες  $s, r$  αναφέρονται στο υπό μελέτη δείγμα και στο δείγμα αναφοράς, αντίστοιχα. Η βαθμίδα της ενθαλπίας οφείλεται αφενός στον πρώτο όρο, που σχε-

τίζεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, και αφετέρου στο δεύτερο, που σχετίζεται με τη ροή θερμότητας και ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dQ_{s,r}}{dt} = \frac{kA(T_f - T_{s,r})}{L} \quad (2.73)$$

όπου ο δείκτης  $f$  σχετίζεται με την τροφοδοσία θερμότητας από τη συσκευή θέρμανσης,  $L$  το πάχος του κελιού στο κάθε στοιχείο του θερμοζεύγους,  $A$  το εμβαδό της επιφάνειας του κελιού και  $k$  η θερμική του αγωγιμότητα.

Αφαιρώντας από τη χρονική βαθμίδα της ενθαλπίας του υπό μελέτη δείγματος τη χρονική βαθμίδα της ενθαλπίας του δείγματος αναφοράς, απαλείφονται οι μεταβολές της ενθαλπίας που οφείλονται στις μεταβολές θερμοκρασίας και απομένουν μόνο οι όροι που σχετίζονται με τις μεταβάσεις που υφίσταται το δείγμα [36][37]:

$$\frac{dH_{transform}}{dt} = \frac{dH_s}{dt} - \frac{dH_r}{dt} = C_p \left( \frac{dT_s}{dt} - \frac{dT_r}{dt} \right) + \frac{kA}{L}(T_r - T_s) \quad (2.74)$$

Θέτοντας  $\Delta T = T_s - T_r$ , η σχέση 2.74 γίνεται:

$$\frac{dH_{transform}}{dt} = C_p \frac{d\Delta T}{dt} - \frac{kA}{L}\Delta T \quad (2.75)$$

Ο πρώτος όρος της σχέσης 2.75 προσεγγιστικά μηδενίζεται, για κελί με μεγάλη θερμική αγωγιμότητα  $k$ , οπότε:

$$\frac{dH_{transform}}{dt} \simeq -\frac{kA}{L}\Delta T \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta T dt \quad (2.76)$$

Από τη σχέση 2.76 προκύπτει πως το εμβαδό που περικλείεται από την καμπύλη στη γραφική παράσταση της διαφορικής θερμικής ανάλυσης είναι ανάλογο της μεταβολής της ενθαλπίας του δείγματος κατά τη μετάβασή του από μία κατάσταση σε μία άλλη [35][36][37][38].

### 2.3.1 Μεταβάσεις πρώτης, δεύτερης και ανωτέρων τάξεων

Οι ενδόθερμες ή εξώθερμες κορυφές στην καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης δύναται να οφείλονται σε μεταβάσεις πρώτης ή ανώτερης τάξης. Αυτός ο διαχωρισμός σχετίζεται με τις θερμοδυναμικές μεταβλητές του συστήματος και συγκεκριμένα με την εντροπία, τη θερμοκρασία, την πίεση και την ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs. Εάν αυτές οι θερμοδυναμικές μεταβλητές είναι ασυνεχείς συναρτήσεις στο θερμο-

κρασιακό εύρος στο οποίο πραγματοποιείται η μετάβαση, τότε η μετάβαση καλείται μετάβαση πρώτης τάξης. Σε αντίθετη περίπτωση, οι μεταβάσεις λέγονται μεταβάσεις δεύτερης ή και ανωτέρων τάξεων.

Παραδείγματα μεταβάσεων πρώτης τάξης είναι η εξάχνωση, η κρυσταλλοποίηση και οι πολυμορφικές αλλαγές φάσης σε δείγματα στερεάς κατάστασης. Τέτοιου είδους μεταβάσεις πραγματοποιούνται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου πραγματοποιείται θραύση των χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων και αναδιάταξη της κρυσταλλικής δομής της ύλης. Σε αυτές τις μεταβάσεις τα άτομα καταλαμβάνουν νέες θέσεις ισορροπίας και σχηματίζονται νέες φάσεις, που αποτελούν πολυμορφικές εκδοχές της αρχικής φάσης, ενώ σε πολλές περιπτώσεις, αυτές, είναι μετασταθείς. Κατά τις αλλαγές φάσης στις μεταβάσεις πρώτης τάξης, η θερμοχωρητικότητα του συστήματος  $C_p = (\partial H/\partial T)_p$  γίνεται πρακτικά άπειρη, καθώς όλη η παρεχόμενη θερμότητα μετατρέπεται σε λανθάνουσα θερμότητα, χωρίς να συνεισφέρει στη μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μαρτενιτικός μετασχηματισμός ορισμένων κραμάτων, μέσω απότομης ψύξης (βαφής), κατά τον οποίο δεν υπάρχει διάχυση παρά μόνο μεταβολές στις γωνίες που σχηματίζουν οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων [36][37].

Στις μεταβάσεις δεύτερης και ανωτέρων τάξεων οι συναρτήσεις των θερμοδυναμικών μεταβλητών είναι συνεχείς και οι μετασχηματισμοί πραγματοποιούνται ομαλά. Σε αυτές τις μεταβάσεις δεν μεταφέρεται λανθάνουσα θερμότητα, με δεδομένο ότι η θερμοχωρητικότητα του συστήματος είναι πεπερασμένη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μαγνητική μετάβαση σιδηρομαγνητικού υλικού από τη σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική περιοχή.

## 2.4 Θερμοβαρυτική ανάλυση

Η θερμοβαρυτική ανάλυση είναι μία τεχνική για τη μέτρηση των αλλαγών που υφίσταται η μάζα του υπό μελέτη δείγματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Εφαρμόζεται κυρίως σε δείγματα που βρίσκονται σε στερεά κατάσταση, οι μετασχηματισμοί των οποίων συνοδεύονται από έκλυση ή απορρόφηση ενώσεων αέριας φάσης. Για τη συλλογή των δεδομένων χρησιμοποιείται θερμοζυγός και η γραφική παράσταση που εξάγεται περιλαμβάνει τη μάζα του δείγματος, καθώς και το ρυθμό μεταβολής της μάζας  $dm/dt$  – την παράγωγο του θερμοβαρυτικού ίχνους (Derivative Thermogravimetric Trace - DTG) – του δείγματος, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Ο θερμοζυγός που χρησιμοποιείται στη θερμοβαρυτική ανάλυση έχει διακριτική ικανότητα της τάξης του 1  $\mu\text{g}$  και αποτελείται από τον ηλεκτρονικό μικροζυγό ακριβείας



και τον ελεγκτή του (controller), το φούρνο και τους αισθητήρες θερμοκρασίας (θερμοζεύγη) και τον υπολογιστή που εκτελεί τον κώδικα και καταγράφει τα δεδομένα [35][37]. Το δείγμα, είτε σε μορφή σκόνης είτε σε συμπιεσμένη μορφή, δύναται να ζυγίζεται από μερικά मिलिग्रामμάρια έως και λίγες δεκάδες γραμμάρια και τοποθετείται στο πυρίμαχο κελί που συνδέεται με βραχίονα με το μικροζυγό. Σε κοντινή απόσταση βρίσκεται το θερμοστοιχείο για την καταγραφή της θερμοκρασίας. Η θέση του πυρίμαχου κελιού καταγράφεται από οπτικό αισθητήρα, προκειμένου ο ελεγκτής να ρυθμίζει το ύψος στο οποίο συγκρατείται ο βραχίονας, ώστε το δείγμα να παραμένει συνεχώς στη ίδια θέση. Ο θάλαμος στον οποίο βρίσκεται το πυρίμαχο κελί δεν είναι ερμητικά κλειστός, προκειμένου να υπάρχει διαφυγή ενώσεων σε αέρια μορφή που δυνητικά παράγονται κατά τη θέρμανση του δείγματος, ενώ διατηρείται σε περιβάλλον «θετικής πίεσης» με την παροχή πεπιεσμένου αέρα ή συγκεκριμένου αερίου υψηλής καθαρότητας.

Σε πολλές περιπτώσεις, για την εκτίμηση της θερμοκρασίας Curie μαγνητικών δειγμάτων, εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο στο χώρο του πυρίμαχου κελιού όπου βρίσκεται το δείγμα. Η μαγνητική δύναμη που ασκείται στο δείγμα, για θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας Curie, ελαττώνει την ένδειξη που καταγράφει ο θερμοζυγός, ενώ όταν πραγματοποιείται η μαγνητική μετάβαση στην παραμαγνητική κατάσταση, η μαγνητική δύναμη μηδενίζεται και ο θερμοζυγός καταγράφει μία απότομη μεταβολή. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η απότομη μεταβολή της ένδειξης του θερμοζυγού είναι η θερμοκρασία Curie του δείγματος [35].



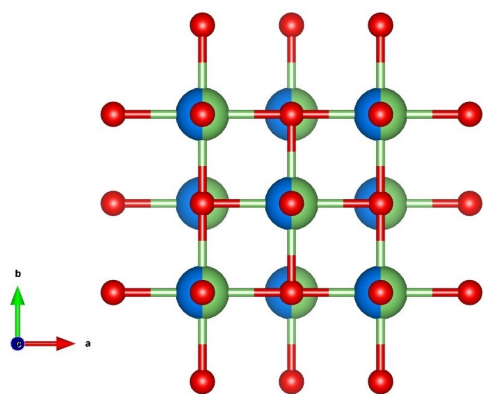
## Κεφάλαιο 3

### Μελέτη της φάσης $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>

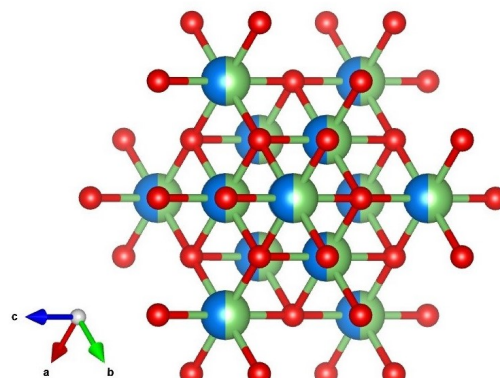
Η φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> κρυσταλλώνεται στην κυβική εδροκεντρωμένη δομή (*fcc*), τύπου χλωριούχου νατρίου, με πλεγματική σταθερά  $a = 4.1555(1)$  Å. Τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου καταλαμβάνουν τη θέση των ιόντων νατρίου, ενώ τα ανιόντα οξυγόνου τη θέση των ιόντων χλωρίου. Η ομάδα συμμετρίας χώρου στην οποία γίνεται η κρυστάλλωση είναι η  $Fm\bar{3}m$  (No. 225), με τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου να καταλαμβάνουν με τυχαίο τρόπο την ειδική θέση  $(4a)(0, 0, 0)$ , ενώ τα ανιόντα οξυγόνου την ειδική θέση  $(4b)(1/2, 1/2, 1/2)$ . Οι παραπάνω κατιοντικές θέσεις ανήκουν στα πλάγια επίπεδα (111) της διαγωνίου του κυβικού κρυστάλλου και εναλλάσσονται στο χώρο με τα αντίστοιχα ανιοντικά πλάγια επίπεδα.

Στο σχήμα 3.1 φαίνεται η αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας, (η σχεδίαση έγινε με το πρόγραμμα Vesta), σε δύο τομές, (α) σε  $z$  επίπεδο και (β) στο πλάγιο (111) επίπεδο της διαγωνίου του κυβικού κρυστάλλου. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται τα ανιόντα (οξυγόνο), ενώ με πράσινο και γαλάζιο χρώμα τα κατιόντα (λίθιο/σίδηρος). Η μερική χρωματική επικάλυψη των κατιόντων υποδηλώνει το ποσοστό κατάληψής τους: με βάση το χρωματικό κώδικα που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα Vesta, τα κατιόντα αναπαρίστανται κατά το ήμισυ με πράσινο και κατά το υπόλοιπο ήμισυ με γαλάζιο, υποδηλώνοντας την πιθανότητα κατάληψης της συγκεκριμένης θέσης κατά 50% – 50% για τα ιόντα λιθίου και σιδήρου, αντίστοιχα.

Στο σχήμα 3.2 αναπαρίστανται τα πολύεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις οκταεδρικές κατιοντικές θέσεις στη μοναδιαία κυψελίδα της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, όπου φαίνεται (α) μία τομή σε  $z$  επίπεδο και (β) μία τομή στο πλάγιο (111) επίπεδο της διαγωνίου του κύβου.

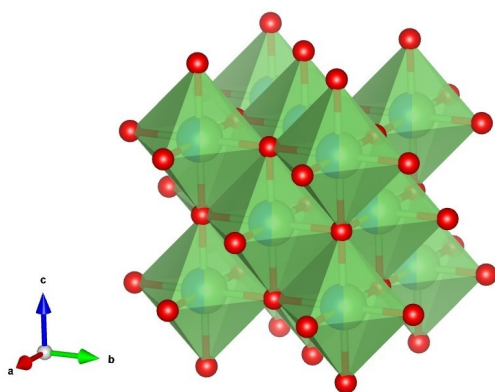


(α) Αναπαράσταση σε z επίπεδο.

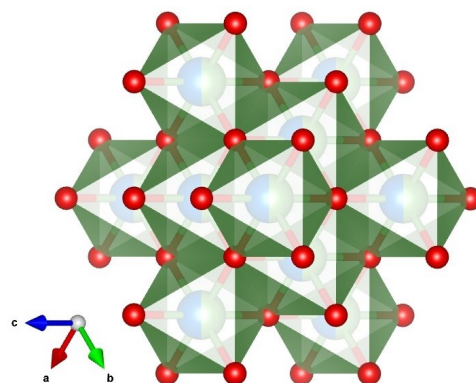


(β) Αναπαράσταση στο πλάγιο (111) επίπεδο της διαγωνίου του κυβικού κρυστάλλου.

**Σχήμα 3.1:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, με χρήση του προγράμματος Vesta. Η μερική χρωματική επικάλυψη των κατιόντων υποδηλώνει το ποσοστό κατάληψής τους.



(α) Αναπαράσταση με τυχαίο προσανατολισμό.



(β) Αναπαράσταση στο πλάγιο (111) επίπεδο της διαγωνίου του κυβικού κρυστάλλου.

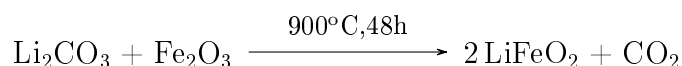
**Σχήμα 3.2:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, με χρήση του προγράμματος Vesta, όπου φαίνονται τα πολύεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις κατιοντικές θέσεις.

### 3.1 Σύνθεση

Συνθέσαμε τα δείγματα BP001, BP002, BP004–6, BP060–62 της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης. Η μεθοδολογία που ακολουθήσαμε περιλαμβάνει την επιλογή των πρώτων υλών, το στοιχειομετρικό υπολογισμό των μαζών τους και τη σωστή ζύγισή τους, την ανάμειξή τους για το σχηματισμό ομογενών μειγμάτων, τη συμπίεσή τους με χρήση της υδραυλικής πρέσας ώστε να σχηματιστούν παστίλιες και την έψηση των παστίλιων για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης και την πυροσυσσωμάτωσή τους.

Τα αντιδραστήρια που επιλέξαμε για τη σύνθεση της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> είναι το ανθρακικό λίθιο υψηλής καθαρότητας (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και το τριοξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ενδεικτικά, για την παρασκευή 2.5 g τελικού προϊόντος υπολογίσαμε στοιχειομετρικά και ζυγίσαμε σε ζυγό ακριβείας 1.4711(1) g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 3.1792(1) g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι πρώτες ύλες αναμείχθηκαν σε γουδί από αχάτη, για το σχηματισμό ομογενούς μείγματος. Το μείγμα συμπίεστηκε σε πρέσα (180 kg/cm<sup>2</sup>) ώστε να σχηματιστεί κυλινδρική παστίλια και έπειτα ακολούθησε η θερμική κατεργασία της. Στο σχήμα 3.3 φαίνονται εικόνες από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων και την υδραυλική πρέσα με την οποία γίνεται η συμπίεση.

Η θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε με έψηση στους 900°C για 48 ώρες, στο φούρνο Nabertherm P330, ενώ η ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έγινε με αργό ρυθμό, στον αέρα. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η ακόλουθη:

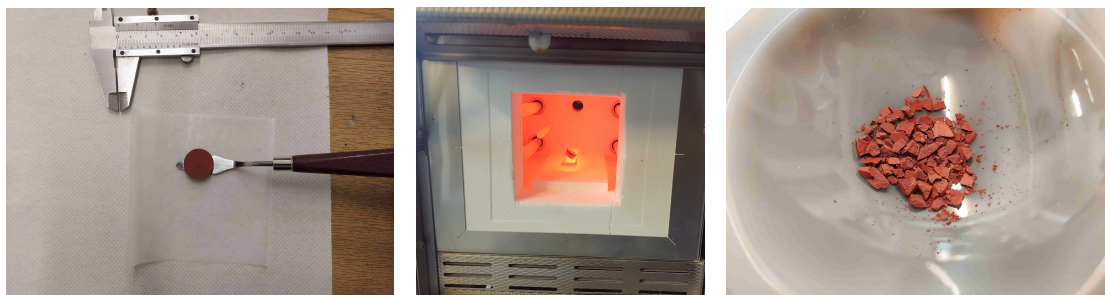


Στο σχήμα 3.4 φαίνονται εικόνες από τη θερμική κατεργασία στο φούρνο Nabertherm



**Σχήμα 3.3:** Πριν πραγματοποιηθεί η θερμική κατεργασία των δειγμάτων, τα αντιδραστήρια αναμειγνύονται και συμπιέζονται.

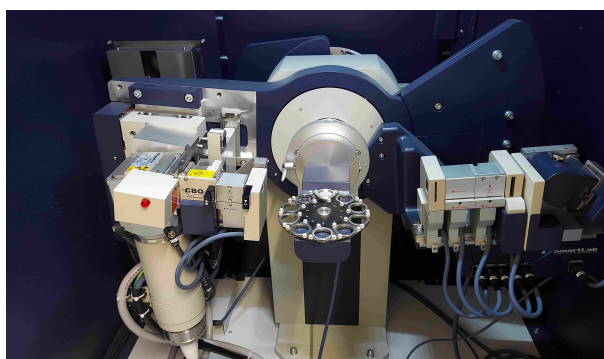
P330 και το θρυμματισμό δείγματος, μετά την πυροσυσσωμάτωσή του, ώστε να ακολουθήσει ο χαρακτηρισμός του.



**Σχήμα 3.4:** Μετά την πυροσυσσωμάτωση, τα δείγματα θρυμματίζονται ώστε να ακολουθήσει η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός τους.

## 3.2 Περίθλαση ακτίνων X

Η ταυτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής και την εξαγωγή των μικροδομικών και κρυσταλλογραφικών παραμέτρων. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν με τα περιθλασίμετρα Siemens-Bruker D5000 10kW και Rigaku RU300 Smartlab 10kW (βλ. σχήμα 3.5) που χρησιμοποιούν ακτινοβολία CuK $\alpha$  μήκους κύματος  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , σε γεωμετρία Bragg-Brentano.



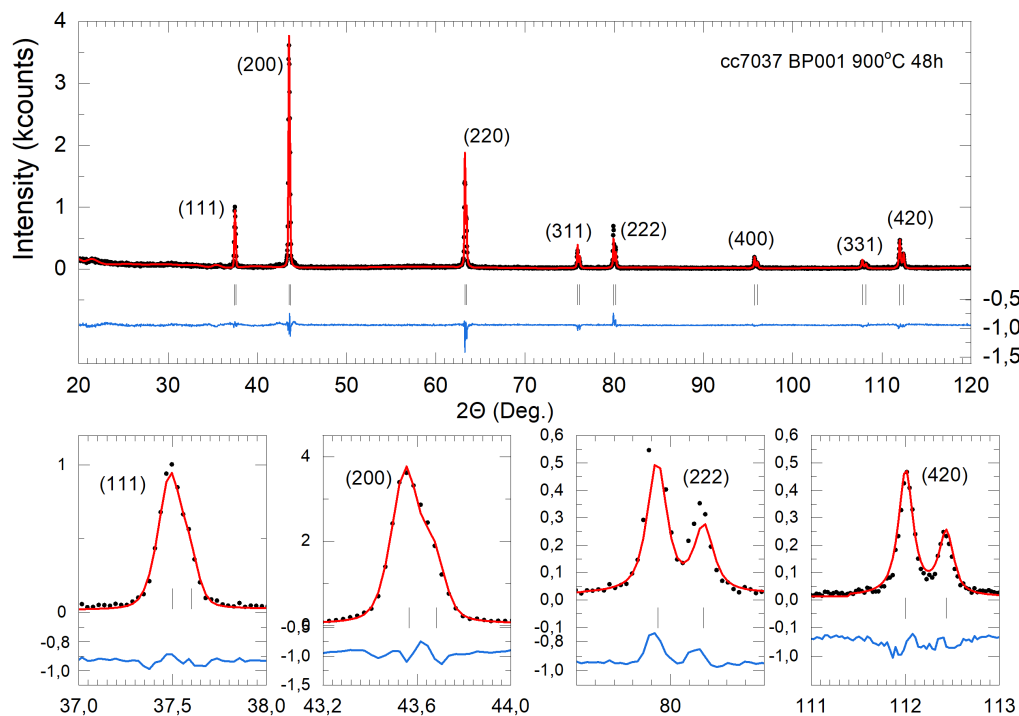
**Σχήμα 3.5:** Περιθλασίμετρο Rigaku RU300 Smartlab 10kW.

Η βέλτιστη θεωρητική καμπύλη προσαρμόστηκε στο διάγραμμα περίθλασης, με χρήση της μεθόδου Rietveld. Το υπόβαθρο εκτιμήθηκε με γραμμική παρεμβολή μεταξύ 32 σημείων, τα οποία δεν ανήκουν στις κορυφές περίθλασης. Η συνάρτηση που περιγράφει τις κορυφές περίθλασης είναι η συνάρτηση T-C-H Pseudo-Voigt (No. 7). Αυτή η συνάρτηση συνελίχθηκε με ασυμμετρική και αξονική απόκλιση, όπως διατυπώθηκε από τους Van Laar et al. [39], με χρήση της μεθόδου των Finger et al. [40], ενώ η ασυμμετρία των κορυφών περίθλασης, εξαιτίας της αξονικής απόκλισης, διορθώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Berar et al.

[41]. Για την ανάλυση του διαγράμματος περίθλασης, χρησιμοποιήσαμε ως μοντέλο δομής, τη δομή που περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου  $Fm\bar{3}m$  (No. 225) (συμβολισμός Hermann-Mauguin), σε κυβικό κρυσταλλογραφικό σύστημα, με πλέγμα Bravais F, σημειακή συμμετρία Laue  $m\bar{3}m$  και πολλαπλότητα γενικής θέσης 192.

Στο σχήμα 3.6 φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος BP001 - cc7037, προσαρμοσμένο με τη μέθοδο Rietveld. Στον οριζόντιο άξονα φαίνεται η γωνία περίθλασης  $2\theta$  κατά Bragg, ενώ στον κατακόρυφο η ένταση περίθλασης, που σχετίζεται με την πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου του δείγματος. Με τις μαύρες κουκίδες αναπαρίστανται τα πειραματικά σημεία, ενώ με την κόκκινη συνεχή γραμμή η βέλτιστη θεωρητική κατά Rietveld καμπύλη. Με την καμπύλη γαλάζιου χρώματος φαίνεται η διαφορά πειραματικής από θεωρητική τιμή. Η προσαρμογή έχει επιτευχθεί σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό και οι δομικές ανακλάσεις κατά Bragg είναι λεπτές κορυφές (υψηλός βαθμός κρυστάλλωσης). Το κύριωμα που διακρίνεται στις  $20^\circ$  οφείλεται στη διάχυτη σκέδαση (diffuse scattering) που εμφανίζει η φάση  $\alpha$  και η οποία σχετίζεται με την τάξη μικρής εμβέλειας (short range order) που παρατηρείται στις κατιοντικές θέσεις του πλέγματος.

Στον πίνακα του σχήματος 3.7 φαίνονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής κατά



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα Rietveld της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, δείγμα BP001 - cc7037.

Rietveld (Rietveld refinement). Επαληθεύσαμε τη σωστή στοιχειομετρία του δείγματος, ενώ, στον πίνακα, φαίνονται ακόμα οι ειδικές θέσεις που καταλαμβάνουν τα ιόντα στο κρυσταλλικό πλέγμα, η πλεγματική σταθερά, καθώς και οι παράμετροι που προσδιορίζουν την πιστότητα της προσαρμογής. Η προσαρμογή του διαγράμματος περίθλασης με μία μόνο κρυσταλλική φάση και η μικρή τιμή του παράγοντα  $R_B = 10.5\%$ , φανερώνει καλής κρυσταλλικότητας μονοφασικό<sup>1</sup> δείγμα, όσον αφορά στις κρυσταλλικές φάσεις.

```

-----
Phase No.   1 LiFeO2 cubic           F M -3 M
-----
Atom parameters:
Name        x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Li          0.00000(1) 0.00000(1) 0.00000(1) 0.00000(1) 0.510(1) 0.011(1) 4
Fe          0.00000(1) 0.00000(1) 0.00000(1) 0.00000(1) 0.310(1) 0.010(1) 4
O           0.50000(1) 0.50000(1) 0.50000(1) 0.50000(1) 0.800(1) 0.021(1) 4

Cell parameters:           4.15548  0.00004

Overall scale factor:      0.00471  0.00007
Asymmetry parameters:    -0.03838  0.00000
                          -0.00981  0.00000
X and Y parameters:       0.10259  0.00259
                          0.00000  0.00000
-----
Global parameters:
Zero-point:                0.0169  0.0012
Cos(theta)-shift:         0.0000  0.0000
Sin(2theta)-shift:       0.0000  0.0000

RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN:  1
N-P+C:  2188
R-factors (not corrected for background) for Pattern:  1
Rp: 13.9   Rwp: 19.3   Rexp: 13.71  Chi2: 1.97   L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern:  1
Rp: 24.4   Rwp: 27.0   Rexp: 19.20  Chi2: 1.97
Deviance: 0.472E+04   Dev*   : 2.143
DW-Stat.:  1.9370   DW-exp:  1.8727
N-sigma of the GoF:      32.127
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  2.91
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern #  1
-----
Phase:  1   LiFeO2 cubic
Bragg R-factor:10.5  Rf-factor=7.70  Vol:71.757(1)

```

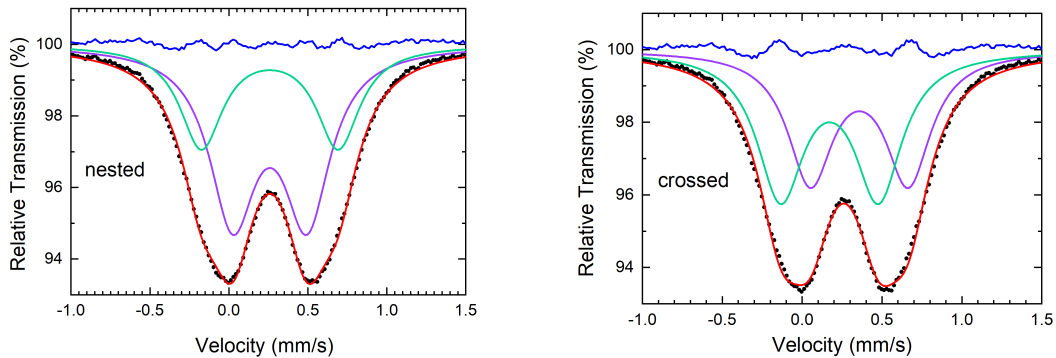
**Σχήμα 3.7:** Αποτελέσματα προσαρμογής κατά Rietveld πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος περίθλασης της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, δείγμα BP001 - cc7037.

<sup>1</sup>Αξίζει να αναφέρουμε ότι με την ανάλυση Rietveld μπορούμε να αποφανθούμε για το περιεχόμενο του δείγματος σε κρυσταλλικές φάσεις. Τυχούσες άμορφες ενώσεις ή ενώσεις με τάξη μικρής εμβέλειας, δίνουν ένταση που περιέχεται στο υπόβαθρο.



### 3.3 Φασματοσκοπία Mössbauer

Η φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, βρίσκεται στην παραμαγνητική κατάσταση, ενώ, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 90 K, στην αντισιδηρομαγνητική. Το φάσμα Mössbauer της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αποτελείται από δύο γραμμές απορρόφησης (διπλέτα). Αρχικά, προσπαθήσαμε να πραγματοποιήσουμε την προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης στο πειραματικό φάσμα με χρήση μόνο μίας διπλέτας, με πλάτος FWHM  $\Gamma/2 = 0.3$  mm/s, ισομερή μετατόπιση  $\delta = 0.4$  mm/s και τετραπολική διάσπαση  $\Delta E_Q = 0.7$  mm/s. Η καμπύλη που προέκυψε από αυτήν την προσαρμογή, όμως, δεν αναπαρήγαγε σωστά τα πειραματικά δεδομένα. Για το λόγο αυτό, προσθέσαμε και μία δεύτερη διπλέτα και η προσαρμογή βελτιώθηκε σημαντικά. Η προσαρμογή με δύο διπλέτες πραγματοποιήθηκε με δύο ξεχωριστά μοντέλα, τα «nested» και «crossed», βλ. σχήμα 3.8(α) και (β), αντίστοιχα. Και τα δύο μοντέλα προβλέπουν ότι ο σίδηρος καταλαμβάνει δύο ειδικές θέσεις στον κρύσταλλο, η μία αποτυπώνεται με την πράσινη καμπύλη και η δεύτερη με την ιώδη. Με τη μπλε καμπύλη φαίνεται η διαφορά πειραματικού – θεωρητικού φάσματος. Η προσαρμογή με το μοντέλο «nested» δίνει τιμές ισομερούς μετατόπισης  $\delta_1 = 0.365(1)$  mm/s και  $\delta_2 = 0.358(1)$  mm/s και τιμές παραμέτρου τετραπολικής διάσπασης  $\Delta E_{Q_1} = 0.470(2)$  mm/s και  $\Delta E_{Q_2} = 0.866(1)$  mm/s, για τις δύο ειδικές θέσεις του σιδήρου. Από την άλλη πλευρά, οι αντίστοιχες υπέρλεπτες παράμετροι του μοντέλου «crossed» είναι  $\delta_1 = 0.453(2)$  mm/s,  $\delta_2 = 0.277(2)$  mm/s και  $\Delta E_{Q_1} = 0.612(1)$  mm/s,  $\Delta E_{Q_2} = 0.612(2)$  mm/s.



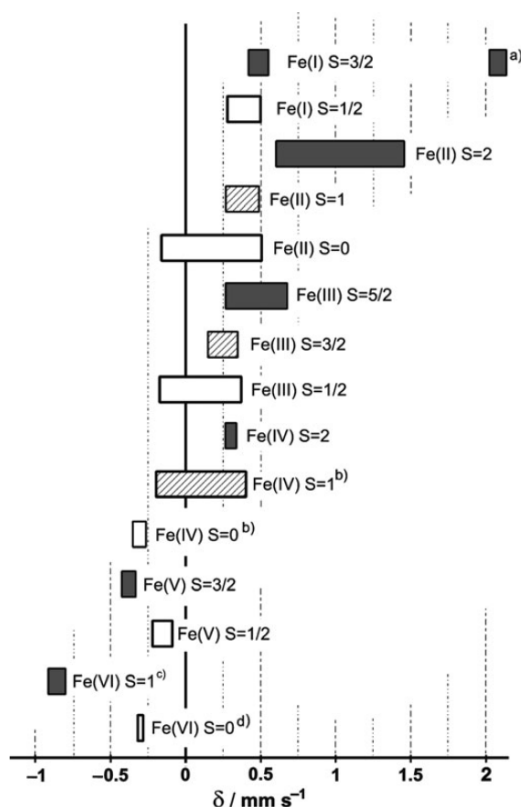
(α) Προσαρμογή με το μοντέλο «nested».

(β) Προσαρμογή με το μοντέλο «crossed».

**Σχήμα 3.8:** Φάσμα Mössbauer της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 290K.

Με βάση τις τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων που δίνουν τα δύο μοντέλα, παρατηρούμε πως στο μοντέλο «nested» η ισομερής μετατόπιση για τις δύο θέσεις του σιδήρου είναι σχεδόν η ίδια, ενώ η τετραπολική αλληλεπίδραση είναι αρκετά διαφορετι-

κή. Το αντίθετο συμβαίνει στο μοντέλο «crossed». Οι αρκετά διαφορετικές τιμές της ισομερούς μετατόπισης των δύο θέσεων του σιδήρου που δίνει το μοντέλο «crossed» φανερώνουν δραστικές διαφοροποιήσεις στις ηλεκτρονικές καταστάσεις του στοιχείου, όπως για παράδειγμα ο αριθμός των γειτόνων, που δεν δικαιολογούνται από την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής. Με βάση το μοντέλο «crossed», δηλαδή, ο σίδηρος που συμμετέχει στη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> θα έπρεπε να καταλαμβάνει τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις, κάτι που δεν ισχύει αφού οι κατιοντικές θέσεις στον κρύσταλλο είναι μόνο οκταεδρικές. Κατά συνέπεια, η καλύτερη προσαρμογή πραγματοποιείται με το μοντέλο «nested», σύμφωνα με το οποίο οι δύο θέσεις του σιδήρου έχουν ισομερή μετατόπιση  $\sim 0.36$  mm/s. Με βάση τη βιβλιογραφία (βλ. σχήμα 3.9), αυτή η τιμή της ισομερούς μετατόπισης αντιστοιχεί σε ιόν σιδήρου με οξειδωτική βαθμίδα 3+, σε κατάσταση υψηλού spin και σε οκταεδρικό περιβάλλον, με γείτονες ιόντα οξυγόνου. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής.



**Σχήμα 3.9:** Οι οξειδωτικές βαθμίδες του σιδήρου ως προς τις τιμές της ισομερούς μετατόπισης του μεταλλικού ιόντος σιδήρου-57, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [32].

Με βάση την κρυσταλλική δομή της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, ο σίδηρος καταλαμβάνει μία θέση στο πλέγμα. Αυτό έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τις δύο θέσεις του σιδήρου που προβλέπουν τα παραπάνω δύο μοντέλα. Αυτή η αντίφαση μπορεί να ερμηνευτεί με

την ύπαρξη τάξης μικρής εμβέλειας (short range order clustering) στον κρύσταλλο της φάσης  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , για τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου. Θεωρούμε ότι υπάρχουν περιοχές στο πλέγμα όπου τα κατιόντα σιδήρου υπερτερούν αριθμητικά έναντι των κατιόντων λιθίου και άλλες περιοχές όπου συμβαίνει το αντίθετο, για λόγους ηλεκτρικής ουδετερότητας του κρυστάλλου. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι περιοχές στις οποίες υπερτερούν αριθμητικά τα κατιόντα σιδήρου περιγράφονται με την ιώδη καμπύλη (μεγαλύτερη ένταση Mössbauer) στο σχήμα 3.8, ενώ οι περιοχές όπου υπερτερεί αριθμητικά το λίθιο περιγράφονται με την πράσινη (χαμηλότερη ένταση Mössbauer). Παρόμοια φάσματα Mössbauer αναφέρονται για την φάση  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  στη βιβλιογραφία [42][43].

Μια διαφορετική προσέγγιση στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων είναι η μεθοδολογία Le Caer - Dubois [44]. Σύμφωνα με αυτή τη μεθοδολογία, εάν κάποια υπέρλεπτη παράμετρος  $x = \{H, \Delta E_Q\}$ , όπου  $H$  το υπέρλεπτο πεδίο και  $\Delta E_Q$  η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης, κατανέμεται τυχαία και περιγράφεται από μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας  $p(x)$ , τότε το θεωρητικό φάσμα Mössbauer για το κανάλι  $i$  δίνεται από τη σχέση:

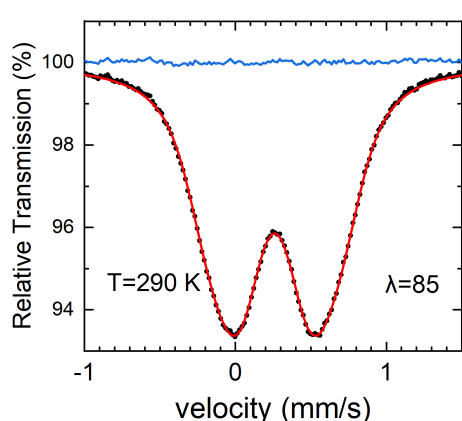
$$Y(i) = Y_\infty - \int_{x_{min}}^{x_{max}} p(x)F(i, x)dx \quad (3.1)$$

όπου  $Y_\infty$  η ένταση υποβάθρου και  $F(i, x)$  η συνεισφορά του καναλιού  $i$  στον απορροφητή με υπέρλεπτη παράμετρο  $x$ . Η κατανομή της υπέρλεπτης παραμέτρου υπολογίζεται με ελαχιστοποίηση της ποσότητας:

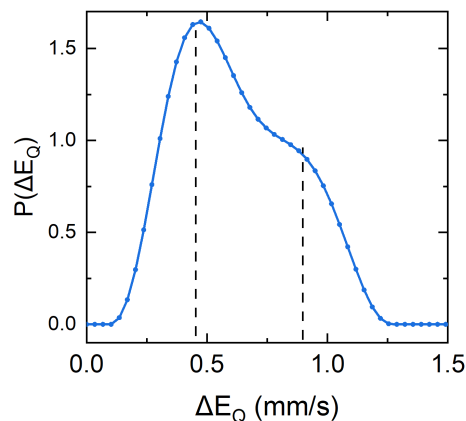
$$\tilde{\chi}^2 = \chi^2 + \lambda \int_0^\infty \left( \frac{d^2p(x)}{dx^2} \right)^2 dx \quad (3.2)$$

όπου  $\lambda$  η παράμετρος εξομάλυνσης (smoothing parameter) και  $\chi^2 = \sum_{i=1}^N w_i [Y_e(i) - Y(i)]^2$  η σταθμισμένη τετραγωνική διαφορά πειραματικού - θεωρητικού φάσματος. Η μορφή της υπολογιζόμενης κατανομής εξαρτάται από την παράμετρο εξομάλυνσης και το πλάτος γραμμής FWHM (Full Width at Half Maximum). Επιλέξαμε τις τιμές  $\lambda = 85$  και  $\Gamma = 0.28$  mm/s για την παράμετρο εξομάλυνσης και το πλάτος FWHM, αντίστοιχα. Στο σχήμα 3.10(α) φαίνεται το φάσμα Mössbauer που συλλέχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με τις μαύρες κουκίδες αποτυπώνεται το πειραματικό φάσμα και με την κόκκινη συνεχή γραμμή η προσαρμογή της βέλτιστης θεωρητικής καμπύλης που έχει πραγματοποιηθεί με χρήση της μεθοδολογίας Le Caer - Dubois. Ο κώδικας [44] παράγει ένα σύνολο λορεντζιανών, οι οποίες υπερθέτουν προκει-

μένου να γίνει η προσαρμογή. Στο σχήμα 3.10(β) απεικονίζεται η κατανομή της παραμέτρου της τετραπολικής διάσπασης, όπως υπολογίστηκε με τη μεθοδολογία Le Caer - Dubois.



(α) Φάσμα Mössbauer.

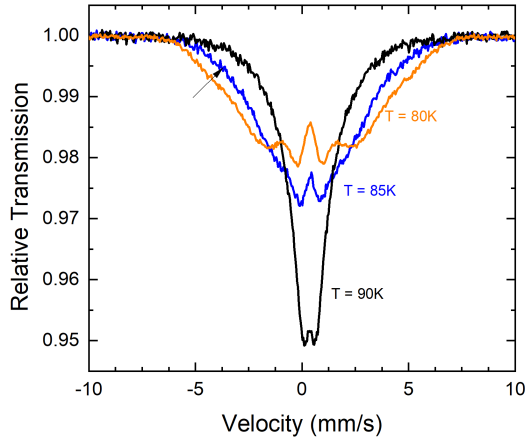


(β) Κατανομή παραμέτρου τετραπολικής διάσπασης.

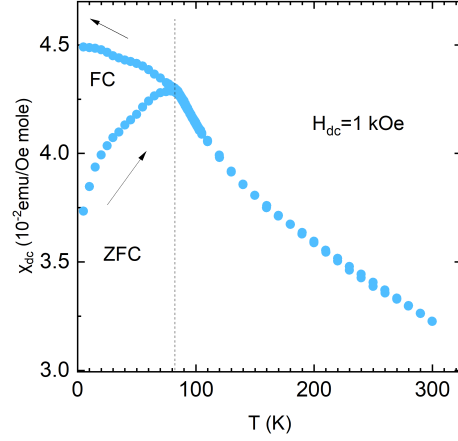
**Σχήμα 3.10:** Η συλλογή του φάσματος Mössbauer πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία  $T = 290$  K. Η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με τη μεθοδολογία Le Caer - Dubois.

Συλλέξαμε φάσματα Mössbauer της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> σε χαμηλές θερμοκρασίες, στους 90 K, 85 K, 80 K, 60 K, 40 K, 20 K και 4.2 K. Στο σχήμα 3.11(α) φαίνονται τα φάσματα Mössbauer για τους 90 K, 85 K και 80 K. Παρατηρούμε πως για θερμοκρασία μεταξύ 90 K και 80 K ξεκινά διαπλάτυση του φάσματος και το δείγμα μεταβαίνει από την παραμαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Αυτό επαληθεύεται και από τη μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας ανά mole, για θερμοκρασίες από 2 K έως και 300 K, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.11(β). Αρχικά, το δείγμα ψύχθηκε και σταθεροποιήθηκε η θερμοκρασία του στους 2 K, απουσία μαγνητικού πεδίου (ZFC – Zero Field Cooled). Έπειτα, και αφού εφαρμόσαμε μαγνητικό πεδίο 1 kOe, η συλλογή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε θερμαίνοντας το δείγμα από 2 K έως 300 K (κλάδος ZFC) και έπειτα ψύχοντας από 300 K έως 2 K (κλάδος FC – Field Cooled).

Στο σχήμα 3.12(α) φαίνονται συγκεντρωτικά τα φάσματα Mössbauer για θερμοκρασίες από 4.2 K έως και 85 K. Παρατηρούμε πως, σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα φάσματα αποτελούνται από έξι κορυφές απορρόφησης, με μη αμελητέα διαπλάτυση. Καθώς η θερμοκρασία συλλογής των φασμάτων αυξάνεται, οι κορυφές απορρόφησης διαπλάτυνονται και «συγκεντρώνονται», μειώνοντας το διαχωρισμό τους και δίνοντας μικρότερες τιμές των τετραπολικών παραμέτρων. Αυτό σηματοδοτεί την καταστροφή της μαγνητικής τάξης. Από την ασυμμετρία των κορυφών απορρόφησης 1 και 6, σε



(α) Σε θερμοκρασία 90 K ξεκινά η διαπλάτυνση του φάσματος.



(β) Μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητας ανά mole.

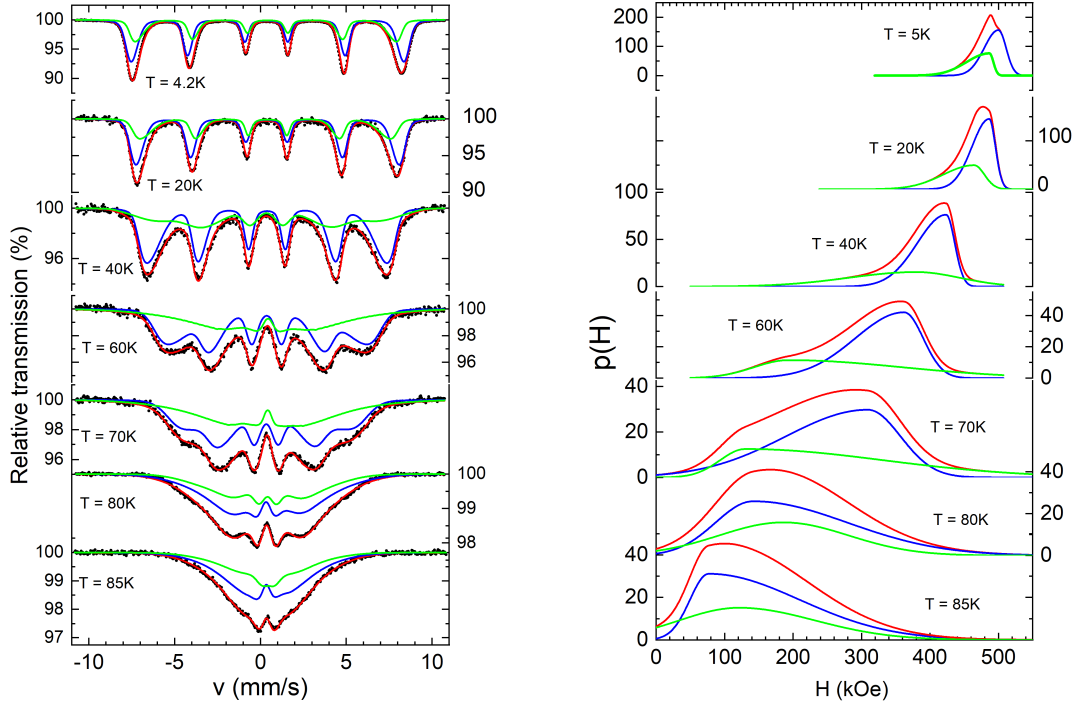
**Σχήμα 3.11:** Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασίες 80 K, 85 K και 90 K και μαγνητική μέτρηση ZFC - FC για τη φάση α-LiFeO<sub>2</sub>.

συνδυασμό με τα μικρά πλάτη των κορυφών 3 και 4, μπορούμε να συμπεράνουμε πως το φάσμα αποτελείται από τουλάχιστον δύο μαγνητικές συνιστώσες, με διαφορετικές παραμέτρους τετραπολικής διάσπασης. Αυτό σημαίνει πως σε τοπικό επίπεδο το κατιόν του σιδήρου βρίσκεται σε τουλάχιστον δύο διακριτά περιβάλλοντα, όσον αφορά στις υπέρλεπτες παραμέτρους που το χαρακτηρίζουν, στη φάση α-LiFeO<sub>2</sub>. Ως εκ τούτου, οδηγηθήκαμε στην προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης χρησιμοποιώντας δύο εξάδες, που περιγράφονται, αμφότερες, με κατανομές της τετραπολικής παραμέτρου και του υπέρλεπτου πεδίου. Οι δύο ειδικές θέσεις αναπαρίστανται με τις πράσινες και μπλε καμπύλες, ενώ η υπέρθεσή τους δίνει τις κόκκινες συνεχείς καμπύλες που αποτελούν και τις βέλτιστες καμπύλες για την προσαρμογή των φασμάτων. Για τον προσδιορισμό των κεντροειδών των κορυφών απορρόφησης χρησιμοποιήσαμε θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης:

$$v_i = \gamma_i H + \delta + \beta_i u \quad (3.3)$$

όπου  $v_i$  οι θέσεις των κεντροειδών των λορεντζιανών που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό των μαγνητικών εξάδων,  $H$  το υπέρλεπτο πεδίο,  $\delta$  η ισομερής μετατόπιση,  $u = (3/2)[3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi](q_e^2 Q q / 12)$  η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης, και  $\beta_i$  και  $\gamma_i$  οι συντελεστές των υπέρλεπτων παραμέτρων. Συγκεκριμένα,  $\beta_1 = \beta_6 = 1$ ,  $\beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = -1$ ,  $\gamma_1 = -\gamma_6 = [(3/2)g_e - (1/2)g_g]\mu_N c / E_\gamma = -0.016035$  (mm/s)/kG,  $\gamma_2 = -\gamma_5 = [(1/2)g_e - g_g]\mu_N c / E_\gamma = -0.00928$  (mm/s)/kG και  $\gamma_3 = -\gamma_4 = [-(1/2)g_e - (1/2)g_g]\mu_N c / E_\gamma = -0.002535$  (mm/s)/kG, όπου  $g_e = -0.1030$ ,  $g_g = 0.1805$  οι g-factors της θεμελιώδους και διεγερμένης πυρηνικής στάθμης, αντίστοιχα,  $\mu_N = 5.0508 \times 10^{-24}$  erg/G η πυρηνική μαγνητόνη του Bohr,

$c$  η ταχύτητα του φωτός στο κενό και  $E_\gamma = 14.4$  keV.



(α) Με πράσινες και μπλε καμπύλες παριστάνονται οι δύο μαγνητικές συνιστώσες, ενώ με την κόκκινη, η προσαρμογή στο πειραματικό φάσμα.

(β) Με πράσινο και μπλε χρώμα φαίνεται η συνεισφορά των αντίστοιχων μαγνητικών συνιστωσών στην κατανομή του υπέρλεπτου πεδίου, ενώ με κόκκινο, ο συνδυασμός τους.

**Σχήμα 3.12:** Φάσματα Mössbauer και κατανομές του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου  $H$ , για τη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, σε θερμοκρασίες από 4.2 K έως και 85 K.

Τα φάσματα Mössbauer προκύπτουν με συνέλιξη του προαναφερθέντος συνόλου λορεντζιανών, με συμμετρικές γκαουσιανές κατανομές της παραμέτρου  $u$  της τετραπολικής διάσπασης, που περιγράφονται από την εξίσωση:

$$p(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_u} \exp\left\{-\frac{(u - \bar{u})^2}{2\sigma_u^2}\right\} \quad (3.4)$$

όπου  $\sigma_u$  η τυπική απόκλιση της παραμέτρου της τετραπολικής διάσπασης και  $\bar{u}$  η μέση τιμή της, και ασύμμετρες γκαουσιανές κατανομές του υπέρλεπτου πεδίου  $H$ , βλ. σχήμα 3.12(β), που περιγράφονται από την εξίσωση:

$$p(H) = \frac{2/\sqrt{2\pi}}{\sigma_l + \sigma_h} \begin{cases} \exp\left\{-\frac{(H - \bar{H})^2}{2\sigma_l^2}\right\}, & \text{για } H \leq \bar{H} \\ \exp\left\{-\frac{(H - \bar{H})^2}{2\sigma_h^2}\right\}, & \text{για } H \geq \bar{H} \end{cases} \quad (3.5)$$

όπου  $\sigma_l$  και  $\sigma_h$  οι τυπικές αποκλίσεις του υπέρλεπτου πεδίου για χαμηλό και υψηλό πεδίο και  $\bar{H}$  η μέση τιμή του.

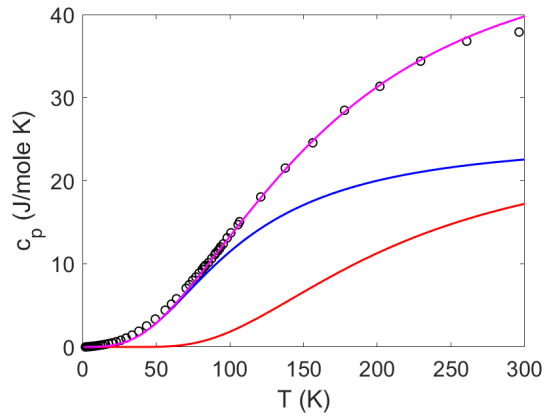
Πρακτικά, το υπέρλεπτο πεδίο παίρνει τιμές σε ένα πεπερασμένο διάστημα και κατά συνέπεια ο κώδικας που χρησιμοποιείται για την προσαρμογή περικόπτει τις ασύμμετρες κατανομές του στο διάστημα τιμών  $\bar{H} - n_l \sigma_l \leq H \leq \bar{H} + n_h \sigma_h$ , με  $n_l = n_h = 5$ . Επειδή αυτές οι δύο ποσότητες δεν είναι απολύτως ευδιάκριτες, οδηγούμαστε σε δύο παραδοχές προκειμένου να μειωθούν οι άγνωστες παράμετροι. Καταρχάς, μπορούμε να υποθέσουμε ότι και οι δύο μαγνητικές συνιστώσες έχουν την ίδια ισομερή μετατόπιση. Πρόκειται για μία βασίμη παραδοχή, αφού στη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> η οξειδωτική βαθμίδα του σιδήρου είναι 3+. Η δεύτερη παραδοχή σχετίζεται με τις παραμέτρους της τετραπολικής αλληλεπίδρασης. Υποθέτουμε ότι στα μαγνητικά φάσματα οι τιμές της σταθεράς της τετραπολικής ζεύξης συμπίπτουν με τις αντίστοιχες τιμές των παραμαγνητικών φασμάτων.

Οι τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων που εκτιμήθηκαν για το φάσμα σε θερμοκρασία 4.2 K είναι οι εξής:  $\Gamma/2 = 0.135$  mm/s (και για τις δύο ειδικές θέσεις του σιδήρου),  $\delta_1 = 0.487(1)$  mm/s,  $H_1 = 500(1)$  kOe,  $u_1 = 0.035(1)$  mm/s,  $\sigma_{u,1} = 0.125(1)$  mm/s,  $\sigma_{l,1} = 20(1)$  kOe,  $\sigma_{h,1} = 11(1)$  kOe,  $A_1 = 63\%$  και  $\delta_2 = 0.470(1)$  mm/s,  $H_2 = 487(1)$  kOe,  $u_2 = -0.0565(2)$  mm/s,  $\sigma_{u,2} = 0.125(1)$  mm/s,  $\sigma_{l,2} = 33(1)$  kOe,  $\sigma_{h,2} = 6(1)$  kOe,  $A_2 = 37\%$ .

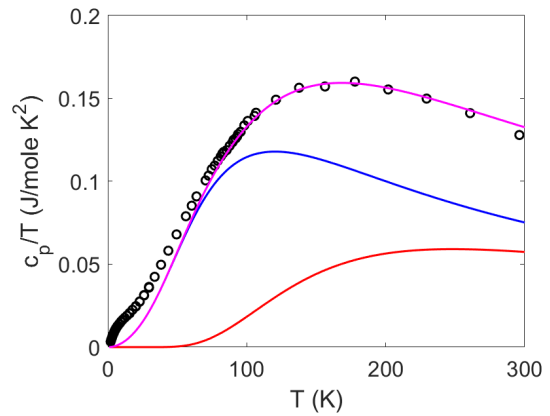
### 3.4 Μετρήσεις ειδικής θερμότητας

Είναι δόκιμο να αντιπαραβάλουμε τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer με τις μετρήσεις ειδικής θερμότητας. Για τη μέτρηση της ειδικής θερμότητας χρησιμοποιήσαμε το σύστημα μέτρησης ειδικής θερμότητας της συσκευής PPMS (Physical Properties Measurement System) της Quantum Design, για θερμοκρασίες από 2 K έως και 300 K. Σε αυτού του τύπου τα θερμοδόμετρα, η ειδική θερμότητα υπολογίζεται από μετρήσεις της χρονικής μεταβολής της θερμοκρασίας του δείγματος και του θερμοδόμετρου, σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης.

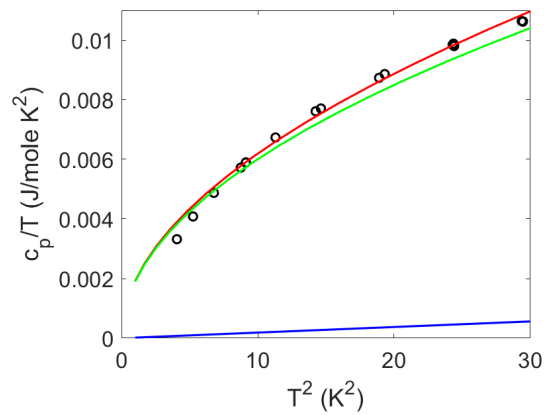
Η ειδική θερμότητα είναι μία από τις παραμέτρους του θεωρητικού προτύπου που περιγράφει τη χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος και του δειγματοφορέα και προκύπτει με κατάλληλη προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης στο πειραματικό φάσμα. Στα σχήματα 3.13(α) και (β) φαίνονται οι πειραματικές μετρήσεις ειδικής θερμότητας, υπό σταθερή πίεση, για την φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, με άξονες  $C_p-T$  και  $C_p/T-T$ , αντίστοιχα. Τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα βιβλιογραφικά πειραματικά δεδομένα [45]. Στο 3.13(δ) φαίνεται η διαφορά πειραματικών - θεωρητικών τιμών, σε διάγραμμα  $\Delta C_p/T-T$ .



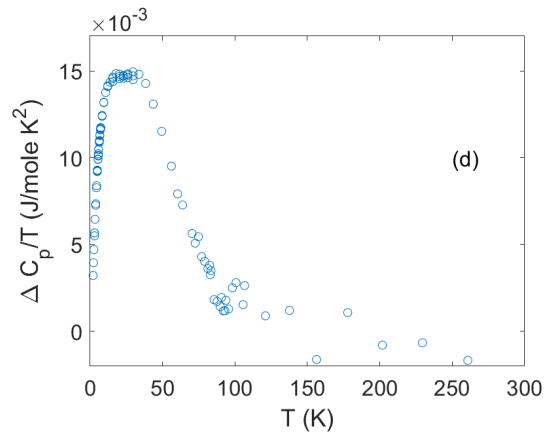
(α) Εξάρτηση της ειδικής θερμότητας από τη θερμοκρασία του δείγματος, υπό σταθερή πίεση. Οι ακουστικοί τρόποι ταλάντωσης παριστάνονται με τη μπλε καμπύλη, ενώ οι οπτικοί με την κόκκινη.



(β) Πειραματικό φάσμα, όπως το (α), αλλά με άξονες  $C_p/T-T$ .



(γ) Πειραματικό φάσμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, με άξονες  $C_p/T-T^2$ . Η κόκκινη καμπύλη περιγράφεται από την εξίσωση  $C_p = b_2T^2 + b_3T^3$ . Η πράσινη καμπύλη προκύπτει από τον τετραγωνικό όρο, ενώ η μπλε από τον κυβικό.



(δ) Διαφορά πειραματικής - θεωρητικής ειδικής θερμότητας, με άξονες  $\Delta C_p/T-T$ .

**Σχήμα 3.13:** Μετρήσεις ειδικής θερμότητας για τη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>.



Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, η τιμή της ειδικής θερμότητας,  $C_p \sim 40 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , είναι χαμηλότερη από το όριο Dulong Petit  $C_{DP} \approx 3nR \approx 49.4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , όπου  $R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  η σταθερά των ιδανικών αερίων και  $n = 2$  το πλήθος των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, υποδηλώνοντας πως η θερμοκρασία Debye (η μέγιστη θερμοκρασία του υλικού για το συνδυασμένο τρόπο ταλάντωσης του πλέγματος - χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της φωνονικής συνεισφοράς στην ειδική θερμότητα) είναι αρκετά υψηλότερη από τους 300 K. Η ποσότητα  $C_p/T$ , σε θερμοκρασία 300 K, παίρνει την τιμή  $C_p/T \approx 75 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ , η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στη βιβλιογραφική τιμή  $\sim 72 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  [46].

Στη θερμοκρασία όπου παρατηρείται μαγνητική μετάβαση του δείγματος από την παραμαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση (στο φάσμα Mössbauer εμφανίζεται μαγνητικός διαχωρισμός, ενώ η μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi(T)$  αλλάζει απότομα), αναμένεται μία αιχμή «τύπου λάμδα» στις μετρήσεις ειδικής θερμότητας  $C_p(T)$ . Αυτή η αιχμή απουσιάζει από τις πειραματικές μας μετρήσεις. Αυτή η συμπεριφορά της ειδικής θερμότητας μπορεί να αποδοθεί σε μαγνητική τάξη μικρής εμβέλειας, ενώ η τάξη μεγάλης εμβέλειας λόγω της μαγνητικής μετάβασης απουσιάζει.

Σχετικά με τη δυναμική του πλέγματος, η ειδική θερμότητα μπορεί να μοντελοποιηθεί με το υβριδικό πρότυπο Debye-Einstein [47], σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος:

$$C_{DE} = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + 3R \sum_{i=1}^3 \frac{(\Theta_{E,i}/T)^2 e^{\Theta_{E,i}/T}}{(e^{\Theta_{E,i}/T} - 1)} \quad (3.6)$$

όπου  $\Theta_D$  η θερμοκρασία Debye και  $\Theta_{E,i}$  οι θερμοκρασίες Einstein (οι θερμοκρασίες για τις οποίες οι ταλαντώσεις πλέγματος έχουν μέση ενέργεια  $k_B T$ , με  $k_B$  τη σταθερά Boltzmann). Σε αυτό το πρότυπο θεωρούμε ότι οι ταλαντώσεις πλέγματος περιγράφονται με τρεις ιστροπικούς ακουστικούς και τρεις ανιστροπικούς οπτικούς τρόπους ταλάντωσης. Οι ακουστικοί τρόποι περιγράφονται με το πρότυπο Debye, ενώ οι οπτικοί με το πρότυπο Einstein. Στο πρότυπο Einstein θεωρούμε ότι οι συχνότητες ταλάντωσης είναι ανεξάρτητες του κυματάρθμου. Συγκεκριμένα, ο πρώτος όρος της εξίσωσης 3.6 αναπαριστά τη συνεισφορά στην ειδική θερμότητα των τριών ιστροπικών ακουστικών τρόπων ταλάντωσης. Ο δεύτερος όρος αναπαριστά, κατά προσέγγιση, το οπτικό φάσμα φωνονίων, με τρεις ανιστροπικές συνιστώσες με θερμοκρασίες Einstein  $\Theta_{E,1} = 550 \text{ K}$  και  $\Theta_{E,2} = \Theta_{E,3} = 690 \text{ K}$ .

Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση του πειραματικού φάσματος με τα δε-

δομένα που παρατίθενται στη βιβλιογραφία [46][48]. Η ύπαρξη, πρακτικά, ενός μόνο κυβικού όρου στις χαμηλές θερμοκρασίες [46] ερμηνεύτηκε ως «ταυτότητα» της στοιχειομετρικής ένωσης  $\text{LiCoO}_2$ . Συγκεκριμένα, για χαμηλές θερμοκρασίες, αναφέρεται θερμοκρασία Debye ίση με  $\Theta_D = 834(28)$  K, που ανάγεται σε  $834 \times (2/4)^{1/3} = 589$  K/γραμμομόριο  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ . Αυτή η τιμή είναι αρκετά υψηλότερη από την αντίστοιχη της ένωσης  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$ . Η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές δομές κρυστάλλωσης των δύο ενώσεων. Από την άλλη πλευρά, για τη μη στοιχειομετρική ένωση  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , παρατηρείται [48] ένα κύρτωμα στο διάγραμμα  $C_p/T-T^2$ , στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό το κύρτωμα αποδίδεται σε μαγνητικές διακυμάνσεις. Στο σχήμα 3.13(γ) φαίνεται το πειραματικό φάσμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, με άξονες  $C_p/T-T^2$ . Σύμφωνα με τους Cracknell et al. [49], ένα φάσμα της μορφής  $E = Dk^a$ , για χαμηλές διεγέρσεις, δίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες ειδική θερμότητα της μορφής  $C = B_n T^{n/a}$ , όπου  $n = 1, 2, 3$  οι διαστάσεις του συστήματος. Κατά συνέπεια, το πειραματικό φάσμα μπορεί να αναπαρασταθεί (κόκκινη καμπύλη) με το γραμμικό συνδυασμό ενός τετραγωνικού (πράσινη καμπύλη) και ενός κυβικού όρου (μπλε καμπύλη)  $C_p = B_2 T^2 + B_3 T^3$ , με  $B_2 = 1.91 \times 10^{-3} \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^3$  και  $B_3 = 1.872 \times 10^{-5} \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-4}$ .

Σύμφωνα με τον Gopal [50], η ειδική θερμότητα χαμηλών θερμοκρασιών για μαγνητικό μονωτή μπορεί να περιγραφεί, κατά προσέγγιση, από τη σχέση:

$$C_p = C_{ph} + C_{sw} \quad (3.7)$$

Ο πρώτος όρος της σχέσης 3.7 έχει τη μορφή  $C_{ph} = B_3 T^3$ , όπου  $B_3 = 12\pi^4 n R / 5\Theta_D^3$ , με  $R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  τη σταθερά των ιδανικών αερίων,  $n = 2$  το πλήθος των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα και  $\Theta_D$  τη θερμοκρασία Debye. Λαμβάνοντας υπόψη τους τρεις ανισοτροπικούς ακουστικούς τρόπους ταλάντωσης, προκύπτει θερμοκρασία Debye ίση με  $\Theta_D = 470$  K, ενώ η ανηγμένη ανά γραμμομόριο θερμοκρασία Debye προκύπτει  $n^{1/3}\Theta_D = 592$  K. Ο δεύτερος όρος της σχέσης 3.7 σχετίζεται με τις διεγέρσεις μαγνονίων της διατεταγμένης θεμελιώδους στάθμης.

### 3.5 Διάχυτη σκέδαση

Σε έναν κρύσταλλο πεπερασμένων διαστάσεων, η πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου  $\rho_e(\mathbf{x})$  μπορεί να γραφεί ως προϊόν συνέλιξης της πυκνότητας ηλεκτρικού φορτίου της μοναδιαίας κυψελίδας  $\rho(\mathbf{x})$  και της ποσότητας  $[z(\mathbf{x})\sigma(\mathbf{x})]$ , όπου  $z(\mathbf{x})$  η περιγραφή του κρυσταλλικού πλέγματος με σειρές συναρτήσεων δέλτα  $z(\mathbf{x}) = \sum_p \sum_q \sum_r \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{pqr})$  και  $\sigma(\mathbf{x})$  ο παράγοντας δομής που περιγράφει το εξωτερικό σχήμα του κρυ-

στάλλου, ως εξής [27]:

$$\rho_e(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) \otimes [z(\mathbf{x})\sigma(\mathbf{x})] \quad (3.8)$$

Ως εκ τούτου, η μαθηματική περιγραφή του κρυσταλλικού πλέγματος μπορεί να πραγματοποιηθεί θεωρώντας πως σε κάθε σημείο του πλέγματος, που περιγράφεται από τη συνάρτηση  $z(\mathbf{x})$ , τοποθετείται μία μοναδιαία κυψελίδα με πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου  $\rho(\mathbf{x})$ . Ο μετασχηματισμός Fourier της σχέσης 3.8 αποτελεί την ένταση  $I(\mathbf{s})$  του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X του κρυστάλλου. Με βάση το θεώρημα συνέλιξης, ο μετασχηματισμός Fourier της συνέλιξης δύο συναρτήσεων ισούται με το γινόμενο των μετασχηματισμών Fourier των συναρτήσεων αυτών. Συνεπώς, η ένταση του φάσματος περίθλασης δίνεται από τη σχέση:

$$I(\mathbf{s}) = F(\mathbf{s})R(\mathbf{s}) \quad (3.9)$$

όπου  $F(\mathbf{s})$  ο μετασχηματισμός Fourier της πυκνότητας ηλεκτρικού φορτίου της μοναδιαίας κυψελίδας που δίνεται από τη σχέση:

$$F(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{x}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.10)$$

με  $d\mathbf{x}$  το στοιχείο του όγκου στον αντίστροφο χώρο, ενώ  $R(\mathbf{s})$  είναι ο μετασχηματισμός Fourier της ποσότητας  $[z(\mathbf{x})\sigma(\mathbf{x})]$  που δίνεται από τη σχέση:

$$R(\mathbf{s}) = \frac{1}{V_e} \sum \sum \sum [\delta(\mathbf{s} - \mathbf{r}_{\mathbf{hkl}}^*) \otimes \Sigma(\mathbf{s})] = \frac{1}{V_e} \sum \sum \sum \Sigma(\mathbf{s} - \mathbf{r}_{\mathbf{hkl}}^*) \quad (3.11)$$

όπου  $V_e$  ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας και  $\Sigma(\mathbf{s})$  ο μετασχηματισμός Fourier του παράγοντα δομής  $\sigma(\mathbf{x})$  [51].

Για κρυστάλλους όπου επικρατεί τάξη μικρής εμβέλειας, η ένταση του φάσματος περίθλασης ακτίνων X παίρνει τη μορφή [11][52]:

$$I(\mathbf{s}) = \sum_m \sum_{m'} f_m f_{m'} \exp[(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})] \quad (3.12)$$

όπου  $\mathbf{R}_m$  τα διανύσματα θέσης των ατόμων που συγκροτούν το πλέγμα και  $m$  και  $m'$  οι μήτρες με τις ατομικές θέσεις.

Υποθέτοντας ότι το κατιοντικό πλέγμα συγκροτείται από δύο είδη ατόμων, A και B, με πλήθος ατόμων  $N_A = x_A N$  και  $N_B = x_B N$ , αντίστοιχα, όπου  $N$  το συνολικό πλήθος των ατόμων, τα ποσοστά κατάληψης των ατόμων είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, με δεδομένο πως οι ατομικές θέσεις  $m$  και  $m'$  δεν αποτελούν θέσεις κοντινών γειτόνων:

$$\langle f_m f_{m'} \rangle = \langle f_m \rangle \langle f_{m'} \rangle = (x_A f_A + x_B f_B)^2 \quad (3.13)$$

Ως εκ τούτου, προσθαφαιρώντας την ποσότητα  $(x_A f_A + x_B f_B)^2$ , η σχέση 3.12 γίνεται [11][52]:

$$I(\mathbf{s}) = \sum_m \sum_{m'} [f_m f_{m'} - (x_A f_A + x_B f_B)^2] \exp[(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})] \\ + \sum_m \sum_{m'} (x_A f_A + x_B f_B)^2 \exp[(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})] \quad (3.14)$$

όπου ο δεύτερος όρος της σχέσης 3.14 περιγράφει την ένταση των θεμελιωδών ανακλάσεων κατά Bragg στο διάγραμμα περίθλασης, ενώ ο πρώτος όρος την ένταση διάχυτης σκέδασης λόγω της τάξης μικρής εμβέλειας (short range order - SRO) στον κρύσταλλο, αφού η ποσότητα  $[f_m f_{m'} - (x_A f_A + x_B f_B)^2]$  μηδενίζεται για κάθε ατομική θέση, με εξαίρεση τις ατομικές θέσεις  $m$  και  $m'$  που αποτελούν θέσεις κοντινών γειτόνων [52]. Συνεπώς, η ένταση της διάχυτης σκέδασης  $I_{SRO}$  γράφεται ως εξής:

$$I_{SRO} = \sum_m \sum_{m'} (x_A f_A + x_B f_B)^2 \exp[(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_{mm'}] \quad (3.15)$$

Η σχέση 3.15 μπορεί να απλοποιηθεί, λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους  $a(n)$ , κατά Cowley, για την τάξη μικρής εμβέλειας:

$$a(n) = 1 - \frac{p_A(n)}{x_A} = 1 - \frac{p_B(n)}{x_B} \quad (3.16)$$

όπου  $p_A(n)$  και  $p_B(n)$  οι πιθανότητες εύρεσης ενός ατόμου A σε γειτονική θέση του ατόμου B και ενός ατόμου B σε γειτονική θέση του ατόμου A, αντίστοιχα.

Είναι φανερό πως εάν το πλήθος των ανόμοιων γειτόνων είναι μεγαλύτερο από εκείνο των όμοιων η παράμετρος  $a(n)$  παίρνει αρνητικές τιμές, αφού  $p_A(n) > x_A$ . Εάν το πλήθος των όμοιων γειτόνων είναι μεγαλύτερο από εκείνο των ανόμοιων η παράμετρος  $a(n)$  είναι θετική, ενώ για την απόλυτη τυχειότητα στις θέσεις κατάληψης

η παράμετρος  $a(n)$  μηδενίζεται. Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση 3.16, η σχέση 3.15 παίρνει τη μορφή:

$$I_{SRO} = N x_A x_B (f_B - f_A)^2 \sum_n a(n) \cos \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_n \right] \quad (3.17)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέση τιμή του συνημιτόνου  $\cos \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_n \right]$  υπολογίζεται ως εξής [11][52]:

$$\left\langle \cos \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_n \right] \right\rangle = \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^\pi \cos(kr \cos \phi) 2\pi r^2 \sin \phi \, d\phi = \frac{\sin kr}{kr} \quad (3.18)$$

όπου  $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$  και  $\phi$  η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων  $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$  και  $\mathbf{r}_n$ , η σχέση 3.17 παίρνει τη μορφή:

$$I_{SRO} = N x_A x_B (f_B - f_A)^2 \sum_{i=0}^{\infty} c_i a_i \frac{\sin kr_i}{kr_i} \quad (3.19)$$

Συνοπώς:

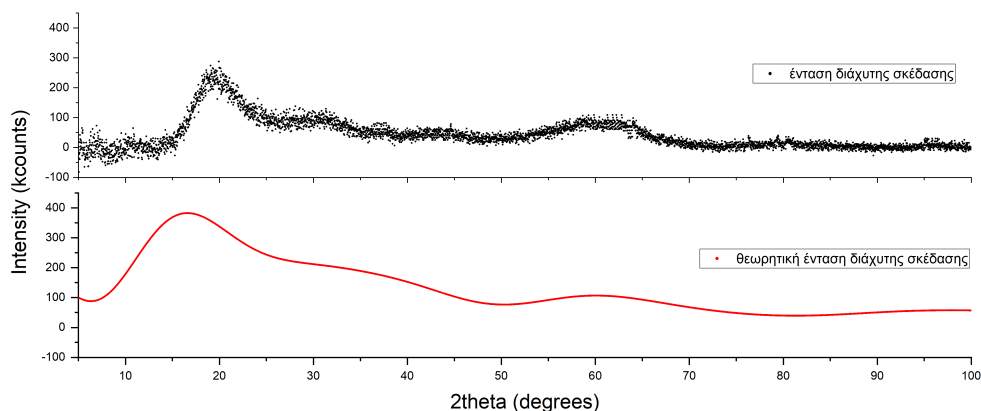
$$\frac{I_{SRO}}{N x_A x_B (f_B - f_A)^2} = 1 + c_1 a_1 \frac{\sin kr_1}{kr_1} + c_2 a_2 \frac{\sin kr_2}{kr_2} + c_3 a_3 \frac{\sin kr_3}{kr_3} + \dots \quad (3.20)$$

όπου το πρώτο μέρος της σχέσης 3.20 είναι η ένταση λόγω τάξης μικρής εμβέλειας που σχετίζεται με τη σκέδαση Laue.

Για τη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, οι παράμετροι Cowley παίρνουν τις τιμές [11]:

$$a_1 = -0.015, \quad a_2 = -0.228, \quad a_3 = 0.0385, \quad a_4 = -0.01, \quad a_5 = 0.064 \quad (3.21)$$

Κάνοντας χρήση της σχέσης 3.20 και λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους Cowley των σχέσεων 3.21, υπολογίσαμε την ένταση της διάχυτης σκέδασης για τη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>. Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για τη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> αφαιρέσαμε τις κορυφές Bragg που αντιστοιχούν στην ομάδα συμμετρίας χώρου αυτής της φάσης, με αποτέλεσμα να απομείνει η ένταση υποβάθρου και η ένταση διάχυτης σκέδασης, βλ. σχήμα 3.14 (πάνω). Στο σχήμα 3.14 (κάτω) παρουσιάζεται η θεωρητικά υπολογισμένη, μέσω της σχέσης 3.20, καμπύλη της έντασης της διάχυτης σκέδασης. Αυτή η καμπύλη δεν αποτελεί προσαρμογή στην πειραματική μέτρηση, αλλά προσομοίωση, και αναπαραγάγει σε ικανοποιητικό βαθμό τα κυρτώματα της πειραματικής έντασης. Ο υπολογισμός έγινε σε Python 3.10 και ο κώδικας που συντάξαμε φαίνεται στο



**Σχήμα 3.14:** Πειραματική μέτρηση διάχυτης σκέδασης και υποβάθρου (πάνω) και θεωρητικά υπολογισμένη ένταση διάχυτης σκέδασης (κάτω) για τη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>.

σχήμα 3.15.

### 3.6 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Δείγματα της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> αναλύθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning transmission electron microscopy - STEM). Στο σχήμα 3.16(α) φαίνεται μία αναπαράσταση του αντιστρόφου χώρου. Η κατεύθυνση της δέσμης των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο προσδιορίζεται από τους δείκτες [011]. Οι λευκές κουκίδες αναπαριστούν τις ανακλάσεις κατά Bragg και υποδηλώνουν την εδροκεντρωμένη δομή κρυστάλλωσης (τύπου NaCl) του δείγματος (ομάδα συμμετρίας χώρου  $Fm\bar{3}m$ ). Από την ανάλυση προκύπτει η πλεγματική σταθερά της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $a = 4.16 \text{ \AA}$ . Επιπλέον, στην εικόνα, φαίνεται με αχνές ημιτονοειδείς καμπύλες, που διακρίνονται μεταξύ των λευκών κουκίδων, η διάχυτη σκέδαση που απορρέει από τη μη-κανονική θέση ορισμένων ατόμων στο χώρο ή από την άτακτη κατανομή κενών (vacancies) στον κρύσταλλο. Αυτού του είδους η διάχυτη σκέδαση μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα υπέρθεσης της επιφάνειας  $\cos ph + \cos pk + \cos pl = 0$  με τα επίπεδα (011) και (001) [53]. Στο σχήμα 3.16(β) φαίνεται μία εικόνα του ορθού χώρου. Διακρίνονται τα ατομικά επίπεδα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

### 3.7 Φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους

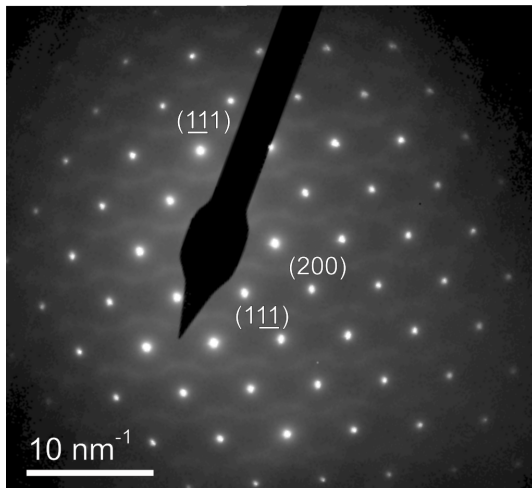
Μελετήσαμε μία σειρά δειγμάτων της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> με φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους. Τα δείγματα αυτά τα χαρακτηρίσαμε με τη μέθοδο Rietveld. Όλα κρυσταλλώνονται στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $Fm\bar{3}m$  της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>. Η διαφορά μεταξύ τους έγκειται στη διαφορετική θερμική κατεργασία τους, με τη θερμοκρασία έψησης να κυμαίνεται μεταξύ 700°C και 1000°C. Το φασματόμετρο χρησι-

```

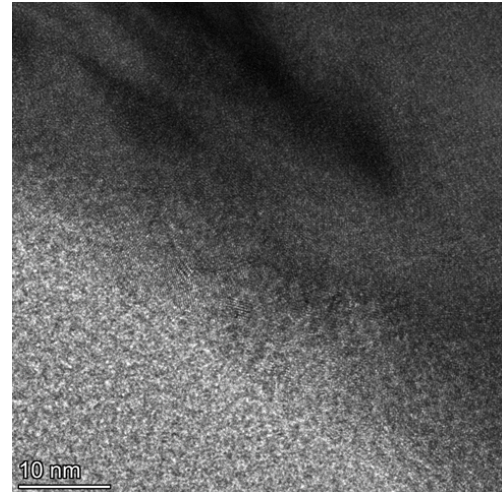
import math
import matplotlib.pyplot as plt
import csv
# Atomic scattering factor of Li
def asfLi(x):
    cm1, cm2, cm3, cm4, cm5 = 0.696800, 0.788800, 0.341400, 0.156300, 4.623700
    cm6, cm7, cm8, cm9 = 1.955700, 0.631600, 10.09530, 0.016700
    return cm1*math.e**(-cm5*x) + cm2*math.e**(-cm6*x) + cm3*math.e**(-cm7*x) +
    cm4*math.e**(-cm8*x) + cm9
# Atomic scattering factor of O
def asfO(x):
    cm1, cm2, cm3, cm4, cm5 = 0.5621701, 4.9986261, 2.5653310, 1.4156862, 33.4763523
    cm6, cm7, cm8, cm9 = 9.0426655, 32.9177365, 0.4320429, 0.456290
    return cm1*math.e**(-cm5*x) + cm2*math.e**(-cm6*x) + cm3*math.e**(-cm7*x) +
    cm4*math.e**(-cm8*x) + cm9
# Atomic scattering factor of Fe
def asfFe(x):
    cm1, cm2, cm3, cm4, cm5 = 11.176400, 7.386300, 3.394800, 0.072400, 4.614700
    cm6, cm7, cm8, cm9 = 0.300500, 11.672900, 38.556600, 0.970700
    return cm1*math.e**(-cm5*x) + cm2*math.e**(-cm6*x) + cm3*math.e**(-cm7*x) +
    cm4*math.e**(-cm8*x) + cm9
l = 1.540600 # wavelength cca = 4.159585 # cell constant
I0 = 1.5 # scale factor ttmin = 0 # 2 theta miin ttmax = 100 # 2 theta max
ttstep = 0.02 # 2 theta step
nsteps = int((ttmax - ttmin)/ttstep)
li_tt, li_I_Laue, li_I_s, li_I_t = [], [], [], []
c1, c2, c3, c4, c5, c6 = 12, 6, 12, 8, 8, 0
a1, a2, a3, a4, a5 = -0.15*0.1, -0.19*1.2, 0.07*0.55, -0.01, 0.08*0.8
b1, b2 = 0.025*0.7, 0.012
r1, r2, r3, r4, r5 = 2**0.5*cca/2 # 2.92, cca # 4.14, (3/2)**0.5*cca # 5.1,
2**0.5*cca # 5.89, 10**0.5*cca/2 # 6.58
LP, q, s, I_Laue, ys = 0, 0, 0, 0, 0
for i in range(1, nsteps):
    tt = ttmin + i*ttstep # 2 theta
    LP = (1 + (math.cos(tt*math.pi/180))**2)/2
    q = math.sin(tt*math.pi/360)/l
    s = 4*math.pi*math.sin(tt*math.pi/360)/l
    I_Laue = I0*LP*(asfFe(q) - asfLi(q))**2
    ys = 1 + c1*a1*math.sin(s*r1)/(s*r1) + c2*a2*math.sin(s*r2)/(s*r2) +
    c3*a3*math.sin(s*r3)/(s*r3) + \
    c4*a4*math.sin(s*r4)/(s*r4) + c5*a5*math.sin(s*r5)/(s*r5) - \
    c1*b1*(math.sin(s*r1)/(s*r1) - math.cos(s*r1)) -
    c2*b2*(math.sin(s*r2)/(s*r2) - math.cos(s*r2))
    I_t = I_Laue*ys
    li_tt.append(tt)
    li_I_Laue.append(I_Laue)
    li_I_t.append(I_t)
# Plot experimental data
li_tte, li_I_e = [], []
with open('slr1420-only-diffuse-scattering-90units.csv','r') as csvfile:
    plots = csv.reader(csvfile, delimiter = ',')
    for row in plots:
        li_tte.append(float(row[0]))
        li_I_e.append(float(row[1]))
plt.subplot(2, 1, 1)
plt.scatter(li_tte, li_I_e, s = 1, c = 'black')
plt.subplot(2, 1, 2) #plt.scatter(li_tt, li_I_Laue, s = 4, c = 'orange')
plt.scatter(li_tt, li_I_t, s = 1, c = 'r')
# write to text file
j = 0
file = open('for_origin_plot.txt','w')
for i in li_tt:
    # file.writelines("%s\n" % i)
    file.writelines(str(i))
    file.writelines(' ')
    file.writelines(str(li_I_t[j]))
    file.writelines('\n')
    j = j + 1
file.close()

```

**Σχήμα 3.15:** Κώδικας σε Python 3.10 για τον υπολογισμό της έντασης της διάχυτης σκέδασης για τη φάση α-LiFeO<sub>2</sub>.



(α) Αναπαράσταση στον αντίστροφο χώρο. Με τις λευκές κουκίδες παριστάνονται οι ανακλάσεις κατά Bragg, ενώ με τις ημιτονοειδείς καμπύλες, ανάμεσα στις λευκές κουκίδες, η διάχυτη σκέδαση.



(β) Εικόνα στον ορθό χώρο. Με προσεκτική παρατήρηση, διακρίνονται τα ατομικά επίπεδα.

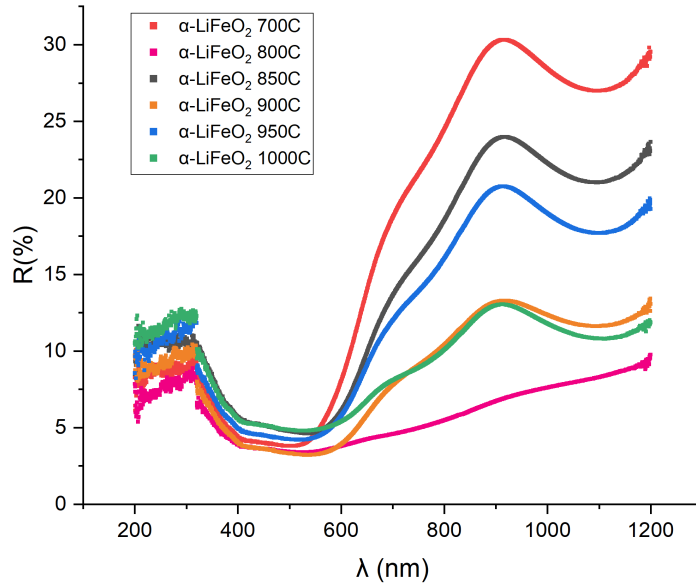
**Σχήμα 3.16:** Αναπαραστάσεις από το μικροσκόπιο ηλεκτρονίων για τη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>.

μπορεί ακτινοβολία μεταξύ 200 nm έως και 1200 nm.

Στο σχήμα 3.17 φαίνεται το φάσμα ανακλαστικότητας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η απορρόφηση  $A$ , η ανακλαστικότητα  $R$  και η διαπερατότητα  $T$  της ακτινοβολίας συνδέονται με τη σχέση  $A + R + T = 1$ . Παρατηρούμε πως η απορρόφηση των δειγμάτων στα μικρά μήκη κύματος, από 200 nm έως και 500 nm είναι μεγάλη, της τάξης του 95%. Για μήκη κύματος μεγαλύτερα των 500 nm υπάρχει σαφής διάκριση στο φάσμα ανακλαστικότητας των δειγμάτων, με τα δείγματα με χαμηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης να εμφανίζουν τη μικρότερη απορρόφηση. Παρατηρούμε, επίσης, πως η μέγιστη ανακλαστικότητα εμφανίζεται σε χαμηλότερα μήκη κύματος, όσο η θερμοκρασία ανόπτησης αυξάνεται.

Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις, απορρόφησης ή εκπομπής, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: στις μεταβάσεις άμεσου ενεργειακού χάσματος (direct band gap) και τις μεταβάσεις έμμεσου ενεργειακού χάσματος (indirect band gap). Στις μεταβάσεις άμεσου ενεργειακού χάσματος, η ελάχιστη τιμή ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας συμπίπτει με τη μέγιστη τιμή ενέργειας της ζώνης σθένους. Ως εκ τούτου, οι μεταβάσεις από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους (εκπομπή) πραγματοποιούνται με τα εκπεμπόμενα φωτόνια να έχουν ενέργεια ίση με το ενεργειακό χάσμα και οι μεταβάσεις από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτούν απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια λίγο μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος. Τα υλικά στα οποία πραγματοποιούνται μεταβάσεις άμεσου ενεργειακού χάσματος έχουν συνήθως





**Σχήμα 3.17:** Φάσμα ανακλαστικότητας δειγμάτων της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>

μεγάλους συντελεστές απορρόφησης. Από την άλλη πλευρά, στις μεταβάσεις έμμεσου ενεργειακού χάσματος, είναι απαραίτητη η συμμετοχή φωνονίων για τη μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, και αντίστροφα, για λόγους διατήρησης ορμής και ενέργειας. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας έχουν συνήθως μικρότερους συντελεστές απορρόφησης.

Προκειμένου να γίνει η εκτίμηση των ενεργειακών χάσμάτων, το φάσμα ανακλαστικότητας πρέπει, αρχικά, να μετασχηματιστεί με βάση το μοντέλο Kubelka-Munk, το οποίο περιγράφεται από τη σχέση [54]:

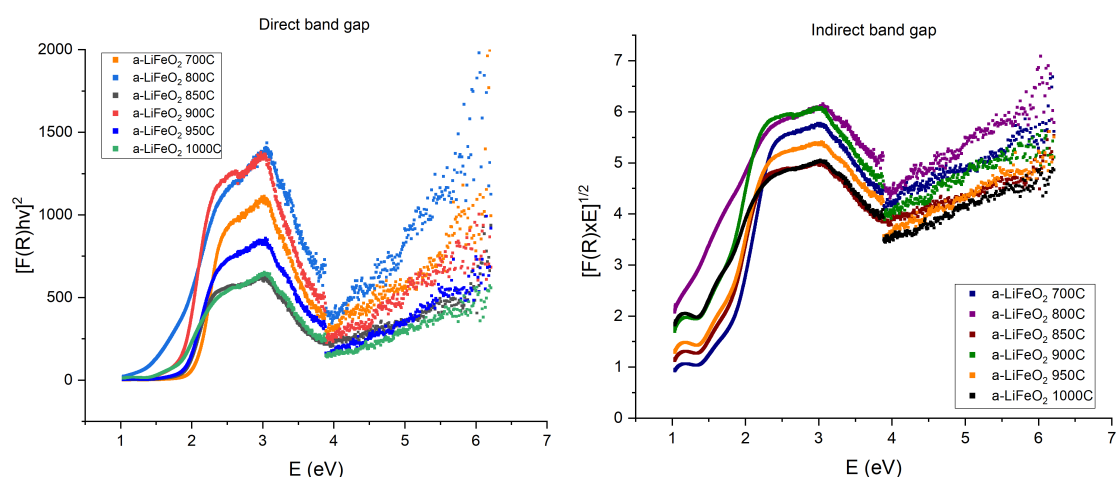
$$f(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.22)$$

όπου  $K$  και  $S$  οι συντελεστές απορρόφησης και σκέδασης κατά Kubelka-Munk και  $R$  ο συντελεστής ανακλαστικότητας. Η συνάρτηση Kubelka-Munk  $f(R)$  είναι αδιάστατη καθώς ορίζεται ως το πηλίκο μεγεθών που έχουν διαστάσεις αντιστρόφου μήκους. Η εκτίμηση των ενεργειακών χάσμάτων πραγματοποιείται με γραμμική προσαρμογή του γραμμικού μέρους των συναρτήσεων  $[f(R) \times E]^n(E)$ , με  $n = 2$  για άμεσο και  $n = 1/2$  για έμμεσο χάσμα (όπου απαιτείται η συνεισφορά φωνονίου), στα διαγράμματα  $[f(R) \times E]^n - E$ . Η γραμμική προσαρμογή οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα  $[f(R) \times E]^n$  παίρνει τη μορφή [55]:

$$[f(R) \times E]^n = A(E - E_g), \quad n = 2, 1/2 \quad (3.23)$$

όπου  $A$  σταθερά αναλογίας και  $E_g$  το ενεργειακό χάσμα. Ως εκ τούτου, τα ενεργειακά χάσματα  $E_g$  εκτιμήθηκαν από την τομή της προέκτασης του γραμμικού τμήματος του φάσματος με τον οριζόντιο άξονα.

Στο σχήμα 3.18 παρουσιάζεται το φάσμα ανακλαστικότητας, όπως αυτό μετασχηματίστηκε με χρήση του μοντέλου Kubelka-Munk για μεταβάσεις (α) άμεσου και (β) έμμεσου ενεργειακού χάσματος.



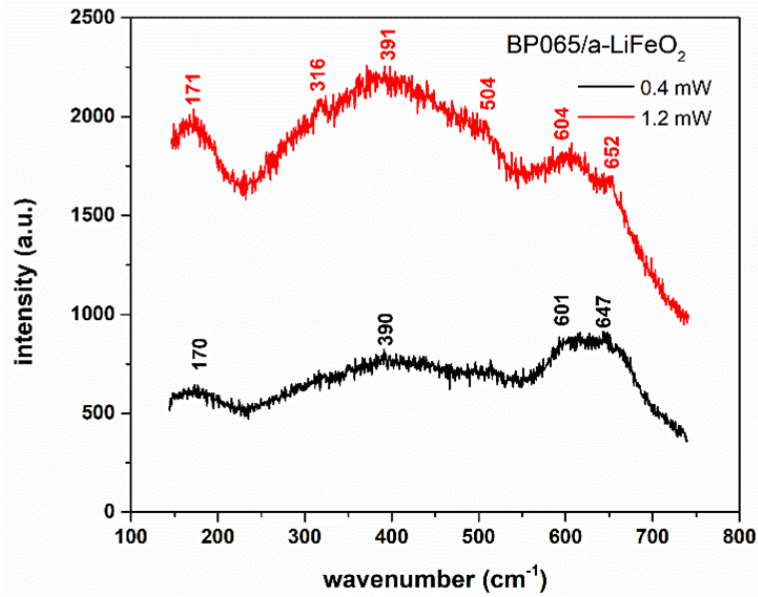
(α) Μεταβάσεις άμεσου ενεργειακού χάσματος. (β) Μεταβάσεις έμμεσου ενεργειακού χάσματος.

**Σχήμα 3.18:** Μετασχηματισμένο φάσμα ανακλαστικότητας, με βάση το μοντέλο Kubelka-Munk.

Στις μεταβάσεις άμεσου ενεργειακού χάσματος, το ενεργειακό χάσμα εκτιμήθηκε στα 2.0 eV για το δείγμα με θερμοκρασία ανόπτησης 700°C και μειώνεται έως την τιμή των 1.4 eV για το δείγμα με θερμοκρασία ανόπτησης 1000°C. Από την άλλη πλευρά, στις μεταβάσεις έμμεσου ενεργειακού χάσματος, το ενεργειακό χάσμα εκτιμήθηκε στα 1.6 eV για το δείγμα με θερμοκρασία ανόπτησης 700°C και μειώνεται έως την τιμή των 1.1 eV για το δείγμα με θερμοκρασία ανόπτησης 1000°C.

### 3.8 Φασματοσκοπία Raman

Σχήμα 3.19 φαίνεται το φάσμα Raman της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>. Η φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> κρυσταλλώνεται στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $Fm\bar{3}m$ . Σύμφωνα με τη θεωρία ομάδων, δεν προβλέπονται φωνόνια, σε προσέγγιση πρώτης τάξης, που να ανιχνεύονται με τη φασματοσκοπία Raman (βλ. <https://www.cryst.ehu.es>). Η παρατηρούμενη φασματική ένταση πιθανώς οφείλεται σε συνεχές φάσμα δευτέρας τάξης, όπως έχει παρατηρηθεί σε μεικτές ενώσεις, όπως η ένωση Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Cl [56]. Αυτού του είδους τα φάσματα παρατηρούνται σε άτακτα συστήματα όπως είναι η φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με την εργασία των Ghany et al. [57] και του Julien [58], το τμήμα του



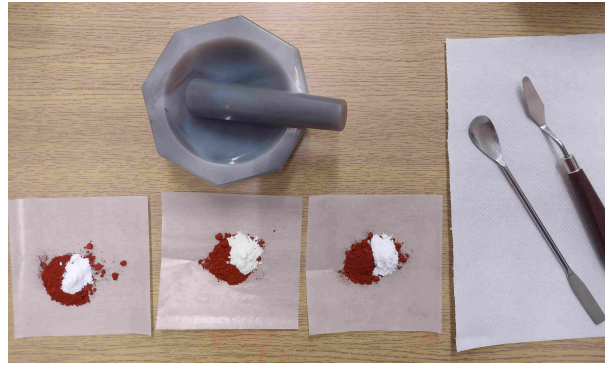
Σχήμα 3.19: Φάσμα Raman της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>.

φάσματος μεταξύ  $500\text{ cm}^{-1}$  -  $700\text{ cm}^{-1}$  είναι πιθανό να σχετίζεται με τρόπους κάμψης των δεσμών O-Fe-O και διάταξης των δεσμών Fe-O των οκτάεδρων FeO<sub>6</sub>. Η ένταση σε χαμηλότερες τιμές της μετατόπισης Raman θα μπορούσε να αποδοθεί σε τρόπους ταλάντωσης που σχετίζονται με το οκτάεδρο LiO<sub>6</sub>.

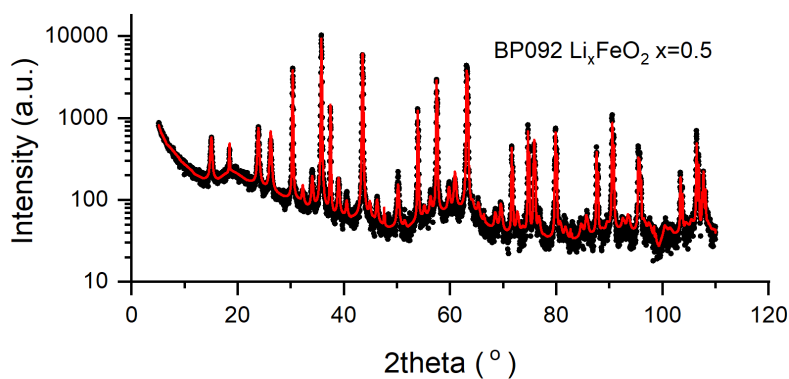
### 3.9 Δείγματα με μεταβλητό λίθιο, της μορφής Li<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub>

Προκειμένου να επαληθεύσουμε το φασικό διάγραμμα του διμερούς συστήματος Li<sub>2</sub>O-FeO<sub>x</sub> [59], παρασκευάσαμε δείγματα με μεταβλητό ποσό λιθίου, που δεν ακολουθούν τη στοιχειομετρία της ένωσης LiFeO<sub>2</sub>. Συνθέσαμε τα δείγματα BP084B, BP088, BP085, BP086, BP058B, BP087 και BP059B της ένωσης Li<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub>, με μεταβλητό ποσό λιθίου  $x = 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.5$ . Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήσαμε ήταν ανθρακικό λίθιο υψηλής καθαρότητας (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και τριοξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), βλ. σχήμα 3.20.

Έπειτα από την ανάμειξη των αντιδραστηρίων και τη συμπίεσή τους σε παστίλιες, ακολούθησε η θερμική κατεργασία με έψηση στους  $950^\circ\text{C}$  για 48 ώρες και ψύξη με αργό ρυθμό, στον αέρα. Στο σχήμα 3.21 φαίνεται το διάγραμμα Rietveld του δείγματος BP092, με στοιχειομετρικό έλλειμμα λιθίου,  $x = 0.5$ , όπου ο κατακόρυφος άξονας είναι λογαριθμικός. Παρατηρούμε ότι το δείγμα είναι διφασικό και, με βάση την ανάλυση Rietveld, αποτελείται κατά 58.19% κατά βάρος από τη φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> και κατά 41.81% από τη διατεταγμένη φάση του πενταφερρίτη λιθίου LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>.



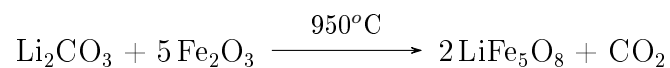
**Σχήμα 3.20:** Τα αντιδραστήρια, για τρία δείγματα της ένωσης  $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ , ύστερα από το στοιχειομετρικό υπολογισμό της μάζας τους και τη ζύγισή τους.



**Σχήμα 3.21:** Διάγραμμα Rietveld δείγματος με στοιχειομετρικό έλλειμμα λιθίου.

Στον πίνακα του σχήματος 3.22 φαίνονται όλες οι κρυσταλλοδομικές παράμετροι, όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Rietveld. Σχετικά με τη δεύτερη δομή, η προσαρμογή έγινε θεωρώντας ένα μοντέλο επιλεκτικής διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης (size broadening parameters).

Διφασικά δείγματα προκύπτουν και στα υπόλοιπα δείγματα με στοιχειομετρικό έλλειμμα λιθίου. Είναι προφανές πως το στοιχειομετρικό έλλειμμα λιθίου ευνοεί θερμοδυναμικά τη χημική αντίδραση:



Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα με στοιχειομετρική περίσσεια λιθίου είναι μονοφασικά και έχουν τυπική εικόνα κρυστάλλωσης στη φάση  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ . Στο σχήμα 3.23 παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld του δείγματος BP059B, ενώ τα αποτελέσματα της προσαρμογής φαίνονται στον πίνακα του σχήματος 3.24.

```

-----
Phase No.  1 LiFeO2 cubic          F M -3 M
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y sy      z  sz      B  sB  occ.  socc.  Mult
Li        0.00000(0)  0.00000(0)  0.00000(0)  0.916(0)  0.010(0)  4
Fe        0.00000(0)  0.00000(0)  0.00000(0)  0.836(0)  0.010(0)  4
O         0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  1.439(0)  0.021(0)  4

Cell parameters:          4.15934  0.00002

Overall scale factor:    0.00736  0.00000
X and Y parameters:     0.04000  0.00000
                        0.00000  0.00000
-----
Phase No.  2 LiFe5O8 ordered spinel structure          P 43 3 2
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y sy      z  sz      B  sB  occ.  socc.  Mult
4b        0.62500(0)  0.62500(0)  0.62500(0)  1.510(0)  0.100(0)  4
8c        0.99840(0)  0.99840(0)  0.99840(0)  0.800(0)  0.333(0)  8
12d       0.12500(0)  0.36760(0)  0.89000(0)  0.800(0)  0.500(0)  24
24e       0.11221(0)  0.13243(0)  0.39799(0)  1.900(0)  1.100(0)  24
8c        0.38480(0)  0.38480(0)  0.38480(0)  1.900(0)  0.333(0)  8

Cell parameters:          8.33201  0.00003

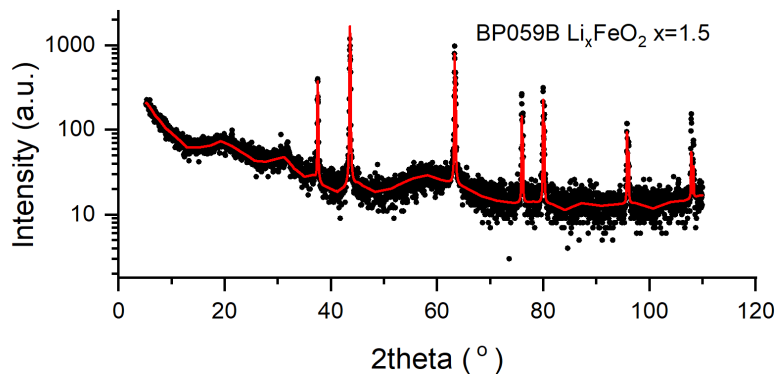
Overall scale factor:    0.00012  0.00000
X and Y parameters:     0.04000  0.00000
                        0.00000  0.00000

Size broadening parameters + hkl-conditions:
1.00 H + 1.00 K + 0.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param:4.02775  0.09567
0.00 H + 1.00 K + 1.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param:4.02775  0.09567
1.00 H + 0.00 K + 1.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param:4.02775  0.09567
-----
Global parameters:
Zero-point:              0.0500  0.0000
Cos(theta)-shift:       0.0000  0.0000
Sin(2theta)-shift:     0.0000  0.0000

Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C: 5022
R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
Rp: 12.9  Rwp: 16.8  Rexp: 7.80  Chi2: 4.65  L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
Rp: 24.2  Rwp: 24.5  Rexp: 11.36  Chi2: 4.65
Deviance: 0.233E+05  Dev* : 4.626
DW-Stat.: 0.5480  DW-exp: 1.9140
N-sigma of the GoF: 182.977
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 4.72
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
Phase: 1  a- LiFeO2 cubic
Bragg R-factor:8.24  Rf-factor= 4.52  Vol:71.957(1)  Fract(%) :58.19(1)
Phase: 2  LiFe5O8 ordered spinel structure
Bragg R-factor:19.3  Rf-factor= 20.1  Vol:578.427(3)  Fract(%) :41.81(1)

```

**Σχήμα 3.22:** Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος περίθλασης της ένωσης  $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ ,  $x = 0.5$ , δείγμα BP092 - slr2197\_1, με χρήση της μεθόδου Rietveld.



Σχήμα 3.23: Διάγραμμα Rietveld δείγματος με στοιχειομετρική περίσσεια λιθίου.

```

-----
Phase No.  1 LiFeO2 cubic          F M -3 M
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Li        0.00000(0)  0.00000(0)  0.00000(0)  1.300(0)  0.027(0)  4
Fe        0.00000(0)  0.00000(0)  0.00000(0)  1.300(0)  0.014(0)  4
O         0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.400(0)  0.026(0)  4

Cell parameters:          4.15549  0.00002

Overall scale factor:     0.00091  0.00001
X and Y parameters:      0.00755  0.00000
                          0.00000  0.00000

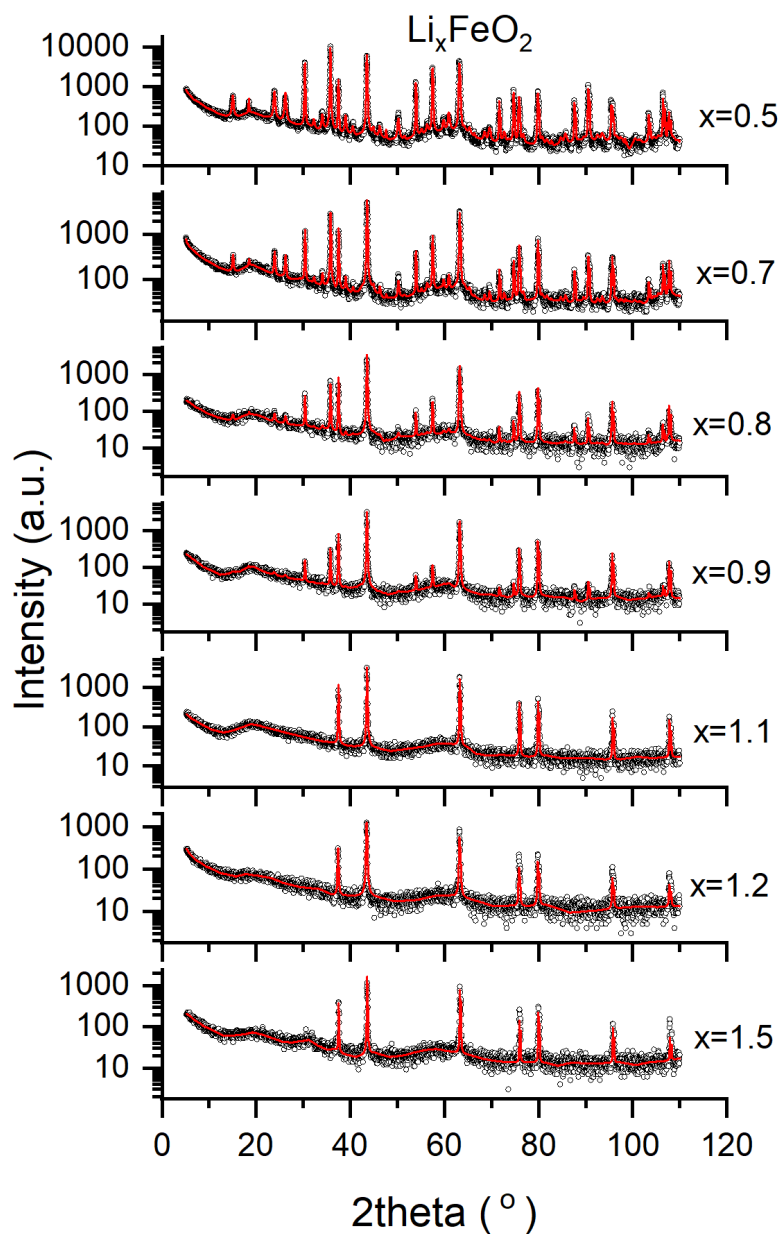
Global parameters:
Zero-point:              0.0700  0.0000

Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C: 2703
R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
Rp: 20.1   Rwp: 25.9   Rexp: 18.02 Chi2: 2.06   L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
Rp: 70.7   Rwp: 50.5   Rexp: 35.22 Chi2: 2.06
Deviance: 0.644E+04   Dev* : 2.362
DW-Stat.: 1.3828   DW-exp: 1.8820
N-sigma of the GoF: 38.948
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 2.06
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
Phase: 1   a- LiFeO2 cubic
Bragg R-factor:33.4  Rf-factor=22.0  Vol:71.757(1)

```

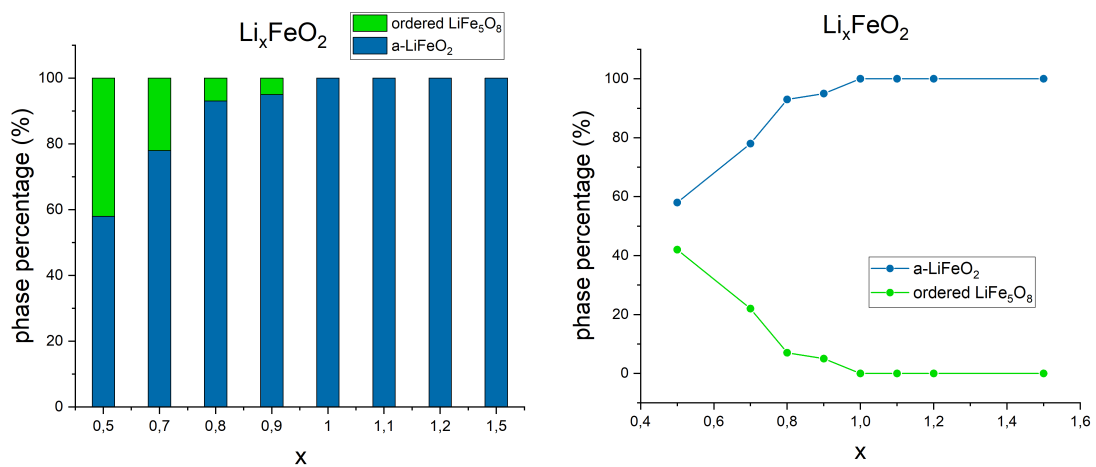
Σχήμα 3.24: Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος περίθλασης της ένωσης  $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ ,  $x = 1.5$ , δείγμα BP059B - slr1984\_7, με χρήση της μεθόδου Rietveld.

Στο σχήμα 3.25 φαίνονται, συγκεντρωτικά, τα διαγράμματα Rietveld όλων των δειγμάτων της ένωσης  $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ . Η ανάλυση δείχνει πως στα δείγματα με στοιχειομετρικό έλλειμμα λιθίου, όσο μειώνεται το ποσό του λιθίου τόσο μειώνεται το ποσοστό κρυστάλλωσης της φάσης  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  και αυξάνεται το αντίστοιχο ποσό της διατεταγμένης φάσης του πενταφερρίτη λιθίου.



**Σχήμα 3.25:** Συγκεντρωτικά διαγράμματα Rietveld της ένωσης  $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ . Τα δείγματα για  $x < 1$  είναι διφασικά.

Η εξάρτηση των δομών κρυστάλλωσης των δειγμάτων από το στοιχειομετρικό ποσό του λιθίου φαίνεται στο σχήμα 3.26.



(α) Τα ποσοστά κρυστάλλωσης στη διατεταγμένη φάση του πενταφερρίτη λιθίου και στη φάση  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , με πράσινο και μπλε χρώμα.

(β) Μεταβολή των ποσοστών κρυστάλλωσης της διατεταγμένης φάσης του πενταφερρίτη λιθίου και της φάσης  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , με πράσινο και μπλε χρώμα.

Σχήμα 3.26: Μεταβολή των ποσοστών κρυστάλλωσης των φάσεων στην ένωση  $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ .



## Κεφάλαιο 4

### Μελέτη της φάσης $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>

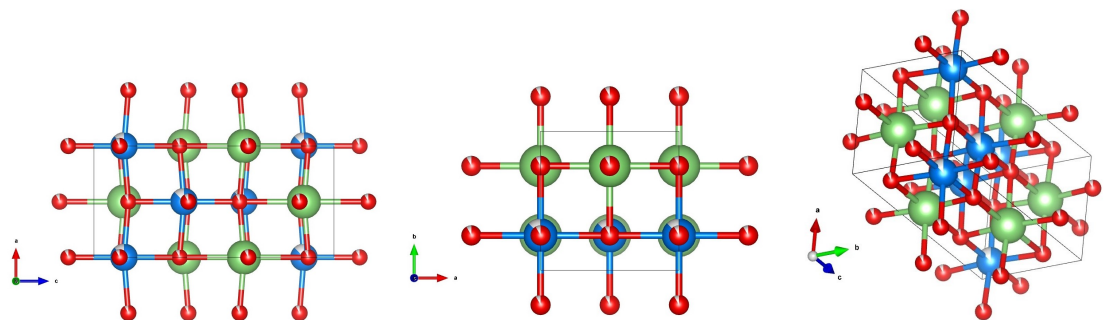
Η φάση  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> αποτελεί τη διατεταγμένη πολυμορφική εκδοχή της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>. Η δομή κρυστάλλωσής της περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου  $I4_1/amd$  (No. 141), με πλεγματικές σταθερές  $a = b = 4.0480(1)$  Å και  $c = 8.7485(1)$  Å. Τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα και συγκεκριμένα τις ειδικές θέσεις Li(4b)(0, 0.25, 0.375) και Fe(4a)(0, 0.75, 0.125), ενώ τα ανιόντα οξυγόνου την ειδική θέση O(8e)(0, 0.25, 0.10687).

Στο σχήμα 4.1 φαίνεται η αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας, με το πρόγραμμα Vesta, (α) σε τομή στο y επίπεδο, (β) σε τομή στο z επίπεδο και (γ) με τυχαίο προσανατολισμό στο χώρο. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται τα ανιόντα (οξυγόνο), ενώ με πράσινο και γαλάζιο χρώμα τα κατιόντα (λίθιο/σίδηρος). Η μερική χρωματική επικάλυψη των κατιόντων υποδηλώνει το ποσοστό κατάληψής τους. Παρατηρούμε ότι η επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας στο χώρο οδηγεί στη συγκρότηση κρυστάλλου με εναλλασσόμενες κατιοντικές συστοιχίες λιθίου - σιδήρου. Αυτού του είδους η τακτοποίηση (ordering) προκαλεί υπερδομικές ανακλάσεις στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (βλ. παράγραφο 4.3).

Στο σχήμα 4.2 φαίνονται τα οκτάεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις κατιοντικές θέσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, (α) των κατιόντων λιθίου, (β) των κατιόντων σιδήρου και (γ) και των δύο κατιόντων.

#### 4.1 Σύνθεση

Συνθέσαμε με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης τα δείγματα BP003 και BP008 της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>. Οι πρώτες ύλες που επιλέξαμε είναι το ανθρακικό λίθιο υψηλής καθαρότητας (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και το τριοξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Για την παρασκευή 2.5 g τελικού προϊόντος του δείγματος BP003, υπολογίσαμε στοιχειομετρικά και ζυ-

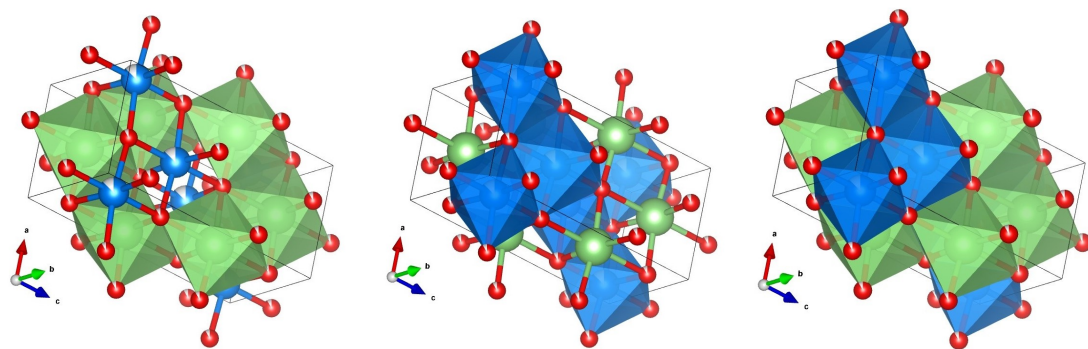


(α) Τομή σε y επίπεδο.

(β) Τομή σε z επίπεδο.

(γ) Τυχαίος προσανατολισμός στο χώρο.

**Σχήμα 4.1:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, με χρήση του προγράμματος Vesta. Η μερική χρωματική επικάλυψη των ιόντων υποδηλώνει το ποσοστό κατάληψής τους.



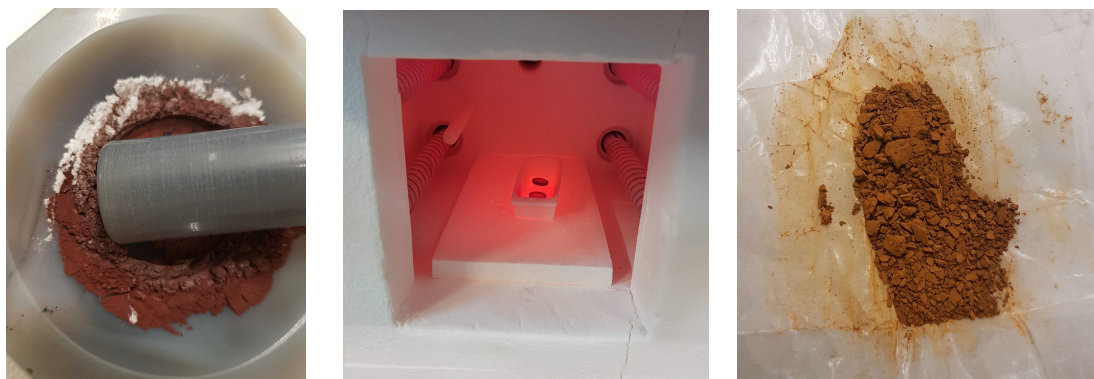
(α) Οι οκταεδρικές θέσεις των κατιόντων λιθίου.

(β) Οι οκταεδρικές θέσεις των κατιόντων σιδήρου.

(γ) Οι οκταεδρικές θέσεις και των δύο κατιόντων.

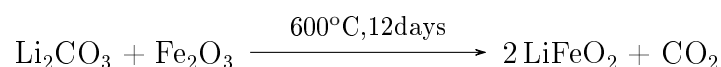
**Σχήμα 4.2:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, με χρήση του προγράμματος Vesta, όπου φαίνονται τα πολύεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις κατιοντικές θέσεις.

γίσαμε σε ζυγό ακριβείας 1.4711(1) g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  και 3.1792(1) g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Αναμείξαμε τις πρώτες ύλες γουδί από αχάτη, προκειμένου να σχηματιστεί ομογενές μείγμα. Συμπιέσαμε το μείγμα σε παστίλια, με χρήση πρέσας ( $180\text{kg}/\text{cm}^2$ ) και έπειτα ακολούθησε η θερμική κατεργασία της, για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης και την πυροσυσσωμάτωσή της, βλ. σχήμα 4.3.



**Σχήμα 4.3:** Φωτογραφίες από την ανάμειξη των αντιδραστηρίων, τη θερμική κατεργασία και το θρυμματισμό του δείγματος.

Η θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε με ανόπτηση στους  $600^\circ\text{C}$  για 12 ημέρες, στο φούρνο Nabertherm P330. Κατά τη διάρκεια των 12 ημερών, τα δείγματα αποσύρθηκαν από το φούρνο τρεις φορές, στις 24, τις 120 και τις 192 ώρες, για ενδιάμεσο θρυμματισμό και κονιορτοποίηση. Ο ενδιάμεσος θρυμματισμός επιτρέπει την «επαφή» των κόκκων σε διαφορετικά σημεία, με αποτέλεσμα η χημική αντίδραση να πραγματοποιείται στο βέλτιστο βαθμό, σχηματίζοντας δείγματα μεγάλης καθαρότητας. Η ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έγινε με αργό ρυθμό, στον αέρα. Για το σχηματισμό της φάσης  $\gamma\text{-LiFeO}_2$ , η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η ακόλουθη:



## 4.2 Διαφορική θερμική και θερμοβαρυτική ανάλυση

Μελετήσαμε με διαφορική θερμική ανάλυση και θερμοβαρυτική ανάλυση τη φάση  $\gamma\text{-LiFeO}_2$ . Η συλλογή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με τη διάταξη Perkin-Elmer (Pyris Diamond TG/TDA). Τόσο κατά τη θέρμανση, όσο και κατά τη ψύξη των δειγμάτων, η θερμοκρασία μεταβάλλεται με ρυθμό  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Στο σχήμα 4.4 φαίνονται φωτογραφίες από την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε. Στο σχήμα 4.5 φαίνονται τα θερμογράμματα της διαφορικής θερμικής μέτρησης, με μπλε χρώμα, και

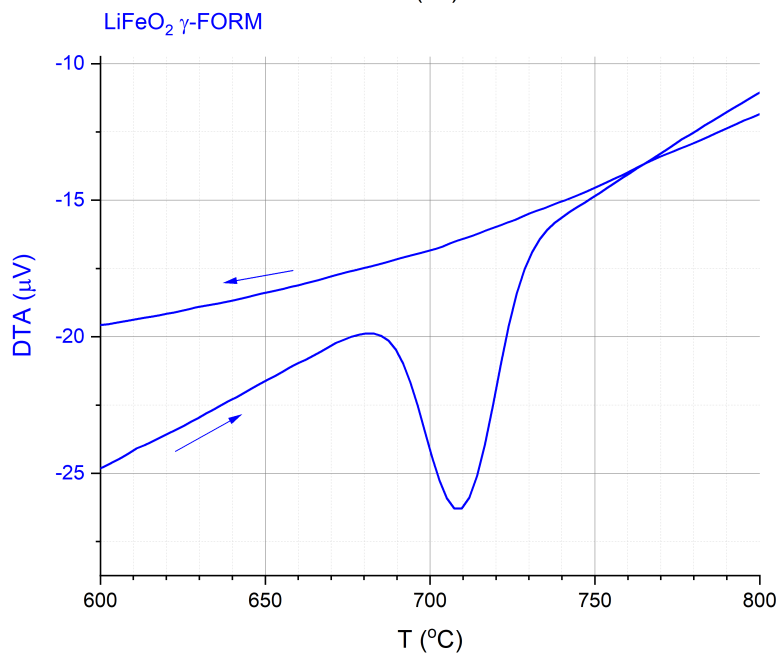
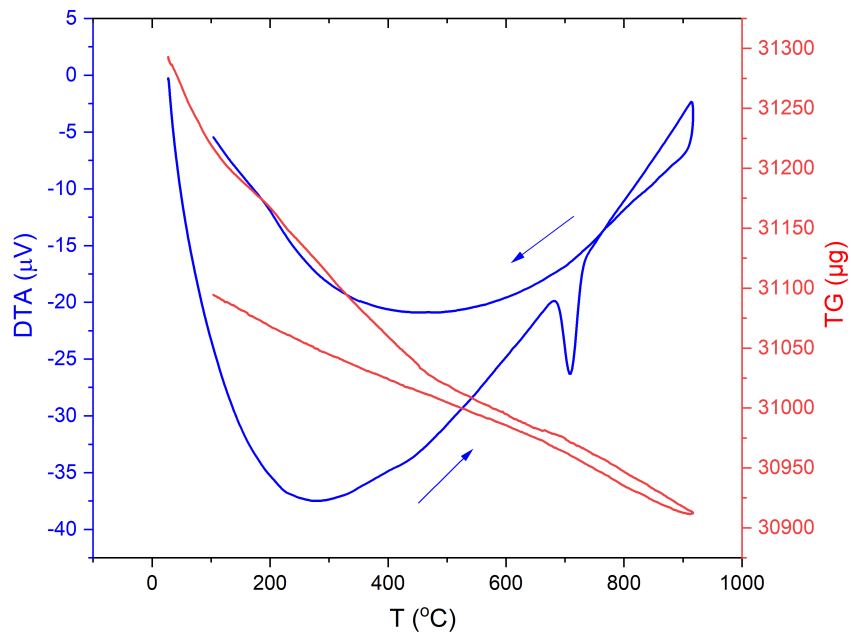


**Σχήμα 4.4:** Φωτογραφίες από την πειραματική διάταξη. Αριστερά, φαίνεται ο δακτυλιοειδής μαγνήτης που δημιουργεί το εξωτερικό πεδίο.

της θερμοβαρυτικής μέτρησης, με κόκκινο. Στο θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης, η διαφορά θερμοκρασίας δείγματος και υλικού αναφοράς αναπαριστάται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται, εμφανίζεται μία ενδόθερμη κορυφή στους  $710^{\circ}\text{C}$  που αντιπροσωπεύει την αλλαγή κρυσταλλικής δομής που υφίσταται το δείγμα, από τη φάση  $\gamma$  στην  $\alpha$ . Κατά την ψύξη του δείγματος η εξώθερμη κορυφή απουσιάζει καθώς στη χρονική διάρκεια της μέτρησης δεν είναι εφικτό τα ιόντα που συγκροτούν το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης να τακτοποιηθούν στις θέσεις της φάσης  $\gamma$ . Η θερμοβαρυτική μέτρηση δείχνει ότι η «μαγνητική μάζα» του δείγματος μένει, πρακτικά, σταθερή κατά τη διαδικασία θέρμανσης και ψύξης. Οι όποιες αποκλίσεις είναι της τάξης του 1 mg και μπορούν να αποδοθούν στο drift της πειραματικής διάταξης.

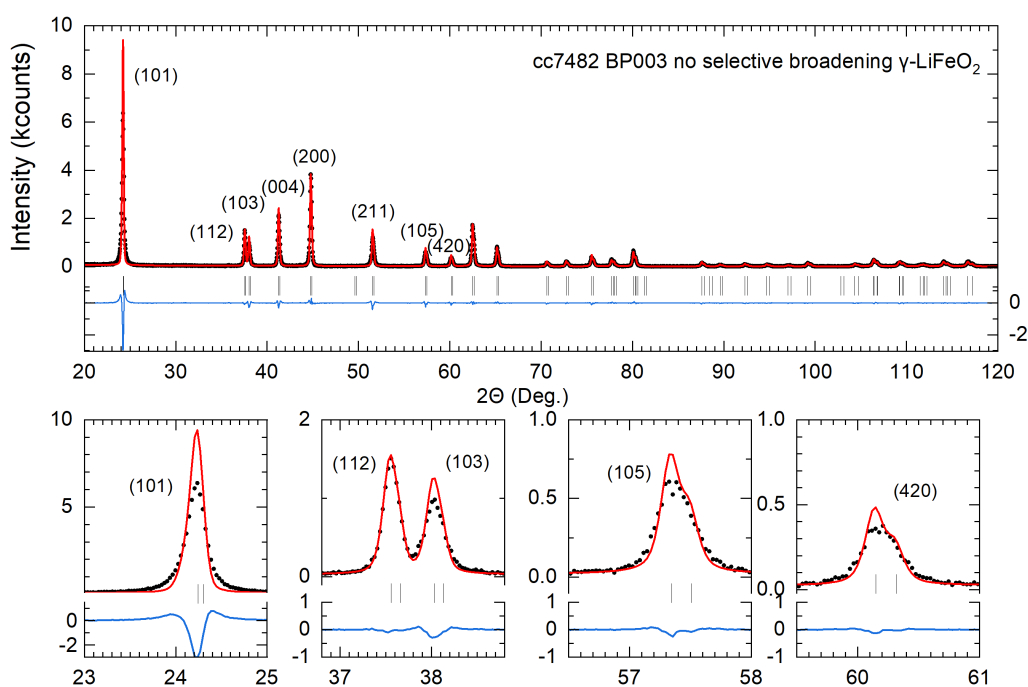
### 4.3 Περίθλαση ακτίνων X

Ταυτοποιήσαμε τα δείγματα με περίθλαση ακτίνων X, βελτιώσαμε τις παραμέτρους της κρυσταλλικής δομής και εκτιμήσαμε τις μικροδομικές παραμέτρους με τη μέθοδο Rietveld. Το υπόβαθρο εκτιμήθηκε με γραμμική παρεμβολή μεταξύ 26 σημείων, τα οποία δεν ανήκουν στις κορυφές περίθλασης. Η συνάρτηση που περιγράφει τις κορυφές περίθλασης είναι η συνάρτηση T-C-H Pseudo-Voigt (No. 7). Αυτή η συνάρτηση συνελίχθηκε με ασυμμετρική και αξονική απόκλιση, όπως διατυπώθηκε από τους Van Laar et al. [39], με χρήση της μεθόδου των Finger et al. [40], ενώ η ασυμμετρία των κορυφών περίθλασης, εξαιτίας της αξονικής απόκλισης, διορθώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Berar et al. [41]. Η κρυσταλλική δομή περιγράφηκε από την ομάδα συμμετρίας χώρου  $I4_1/amd$  (No. 141) (συμβολισμός Hermann-Mauguin), του τετραγωνικού κρυσταλλογραφικού συστήματος, με χωροκεντρομένο πλέγμα Bravais I, και σημειακή συμμετρία Laue  $4/mmm$ . Η πολ-



**Σχήμα 4.5:** Θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής (μπλε καμπύλη) και θερμοβαρτυτικής μέτρησης (κόκκινη καμπύλη).

λαπλότητα της γενικής θέσης είναι 32. Όπως αναφέραμε στην εισαγωγή, η φάση  $\gamma$  είναι μία διατεταγμένη εκδοχή της κυβικής φάσης  $\alpha$ . Αν αγνοήσουμε την τετραγωνική παραμόρφωση του πλέγματος, το διάγραμμα περίθλασης θα αποτελείται από τις κορυφές της φάσης  $\alpha$  και ένα σύνολο επιπρόσθετων κορυφών (υπερδομικές κορυφές) που σχετίζονται με την τάξη του σιδήρου και του λιθίου. Αρχικά, η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε χωρίς επιλεκτική διαπλάτυνση των υπερδομικών κορυφών περίθλασης, επιλέγοντας τις παραμέτρους  $X, Y$ , που καθορίζουν το λορεντζιανό μέρος της γραμμής περίθλασης (isotropic global strain -  $X$  και isotropic global size -  $Y$ ) να είναι ελεύθερες για προσαρμογή. Το διάγραμμα περίθλασης για αυτό το μοντέλο δομής φαίνεται στο σχήμα 4.6 και η ανάλυση Rietveld δίνει δείκτη  $R_B = 3.27\%$ .



**Σχήμα 4.6:** Διάγραμμα Rietveld της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, χωρίς επιλεκτική διαπλάτυνση των υπερδομικών κορυφών περίθλασης.

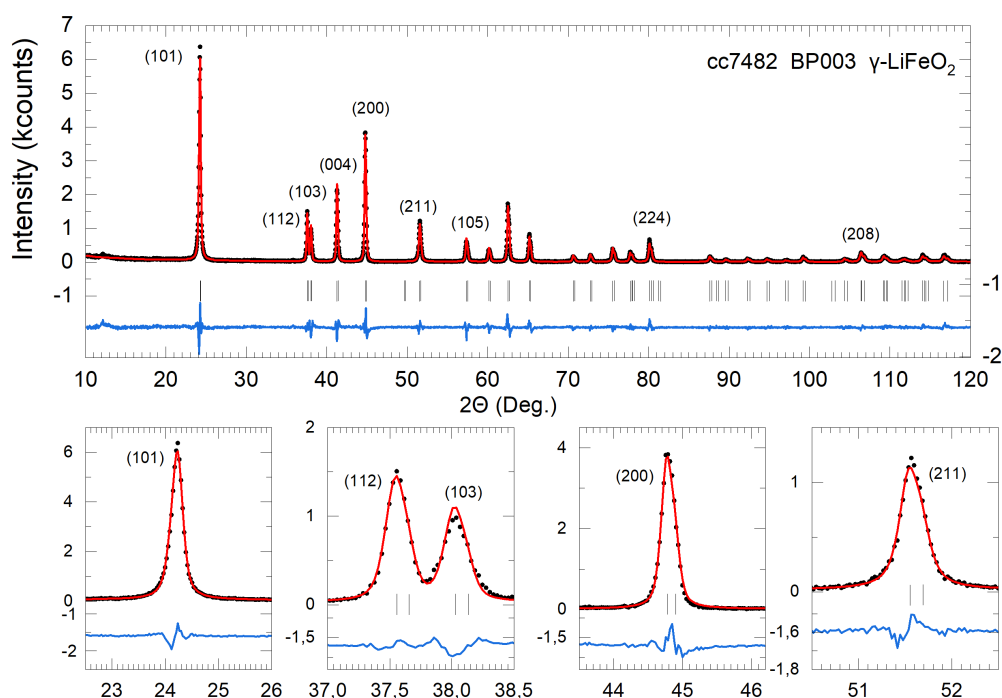
Με απλή παρατήρηση του σχήματος 4.6 διαπιστώνουμε ότι το πλάτος των υπερδομικών κορυφών (π.χ. της κορυφής (101)) είναι μεγαλύτερο από αυτό του θεωρητικού διαγράμματος. Αυτή η διαπλάτυνση είναι μία ένδειξη ότι το μήκος συσχέτισης που συνδέεται με τις υπερδομικές κορυφές είναι μικρότερο από αυτό που προκύπτει από τις κορυφές που απορρέουν από την άτακτη δομή της φάσης  $\alpha$ .

Για να αντιμετωπίσουμε το ζήτημα της επιλεκτικής διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης, επαναλάβαμε την προσαρμογή τροποποιώντας το αρχικό μοντέλο και εισάγοντας επιλεκτική διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης που ικανοποιούν τη συν-

θήκη  $l = 2n \pm 1$ . Τις παραμέτρους  $U, V, W$  (βλ. σχέση 2.30), που αφορούν στο γκαουσιανό μέρος της γραμμής περίθλασης, τις μηδενίσαμε, ενώ τις παραμέτρους  $X, Y$  (βλ. σχέση 2.32), που καθορίζουν το λορεντζιανό μέρος, τις αφήσαμε ελεύθερες για προσαρμογή. Επιπρόσθετα, για τις υπερδομικές κορυφές περίθλασης εισαγάγαμε μία παράμετρο μεγέθους κρυσταλλιτών (selective size broadening parameter), για να ληφθεί υπόψη το αυξημένο πλάτος τους. Αυτή η παράμετρος ενσωματώνεται στο λορεντζιανό μέρος του FWHM σύμφωνα με τη σχέση:

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y + S_\ell}{\cos \theta} \quad (4.1)$$

Η παράμετρος  $S_\ell$  συμμετέχει μόνο στις κορυφές για τις οποίες ο τρίτος δείκτης Miller είναι περιττός ακέραιος,  $\ell = 2n + 1$ . Με βάση αυτό το μοντέλο, πετύχαμε καλύτερη προσαρμογή, όπως αντικατοπτρίζεται από το χαμηλότερο δείκτη  $R_B = 4.08\%$  αλλά και από τους δείκτες  $R_p$  και  $R_{wp}$ . Το διάγραμμα περίθλασης για αυτό το μοντέλο δομής φαίνεται στο σχήμα 4.7, ενώ τα αποτελέσματα της προσαρμογής φαίνονται στον πίνακα του σχήματος 4.8.



**Σχήμα 4.7:** Διάγραμμα Rietveld της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, με επιλεκτική διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης.

```

-----
Phase No.  1 LiFeO2 gamma phase      I 41/A M D
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Li1       0.00000(0)  0.25000(0)  0.37500(0)  0.417(171)  0.245(0)  4
Fe1       0.00000(0)  0.25000(0)  0.37500(0)  0.417(171)  0.005(0)  4
Fe2       0.00000(0)  0.75000(0)  0.12500(0)  0.268( 24)  0.245(0)  4
Li2       0.00000(0)  0.75000(0)  0.12500(0)  0.268( 24)  0.005(0)  4
O         0.00000(0)  0.25000(0)  0.10491(0)  0.358( 59)  0.500(0)  8

Cell parameters:          4.04711  0.00004
                          4.04711  0.00004
                          8.74958  0.00013
                          90.00000  0.00000

Overall scale factor:    0.000684832  0.000003764
X and Y parameters:     0.02103  0.00583
                          0.10000  0.00254

Global parameters:
Zero-point:             -0.0100  0.0011
Cos(theta)-shift:      0.0456  0.0000
Sin(2theta)-shift:     0.0000  0.0000

Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C:  2691
R-factors (not corrected for background) for Pattern:  1
Rp:  12.0   Rwp:  15.8   Rexp:   9.03  Chi2:  3.05  M.L. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern:  1
Rp:  14.2   Rwp:  18.0   Rexp:  10.32  Chi2:  3.05
Deviance:  0.830E+04   Dev*   :   3.069
DW-Stat.:   0.9590   DW-exp:   1.8870
N-sigma of the GoF:           75.018
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  3.05
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern #  1
-----
Phase:  1      LiFeO2 gamma phase
Bragg R-factor:3.27  Rf-factor=2.47  Vol:143.310(3)

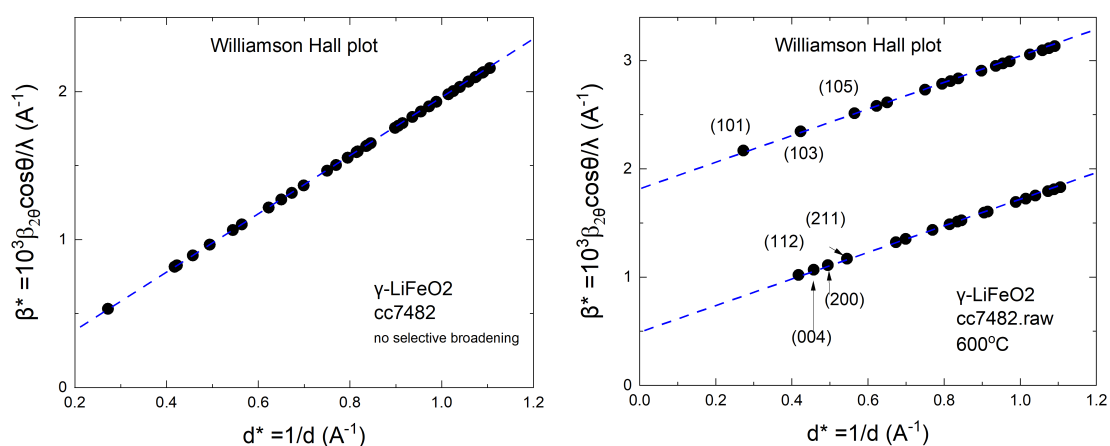
```

**Σχήμα 4.8:** Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος περίθλασης της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, δείγμα BP003 - cc7482, με χρήση της μεθόδου Rietveld.



Το κριτήριο επιλογής του καταλληλότερου μοντέλου δομής οφείλει να είναι αυτό με το χαμηλότερο δείκτη  $R_B$ . Συνεπώς, το πλέον κατάλληλο μοντέλο για την περιγραφή της δομής αυτής της ένωσης είναι το μοντέλο με την επιλεκτική διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης.

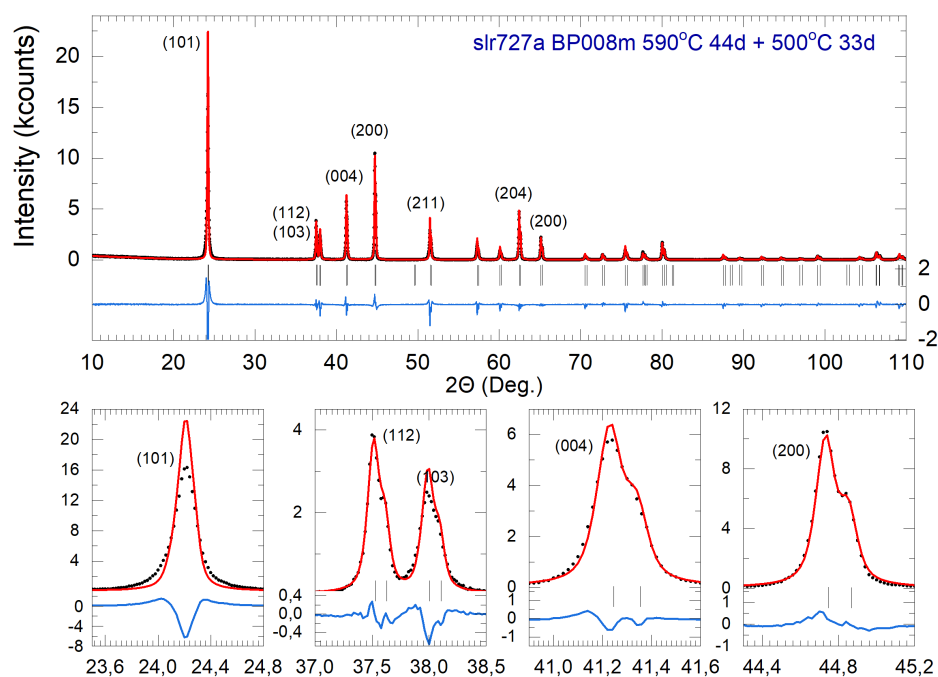
Στο σχήμα 4.9 φαίνεται το διάγραμμα Williamson - Hall για το δείγμα BP003, (α) χωρίς επιλεκτική διαπλάτυνση και (β) με επιλεκτική διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης. Με κουκίδες αναπαρίστανται οι κορυφές Bragg του διαγράμματος περίθλασης. Με βάση την εξίσωση των Williamson - Hall,  $\beta^* = 2\langle e \rangle d^* + 1/\langle L \rangle$ , όπου  $\beta^*$  το ολοκληρωμένο πλάτος στον αντίστροφο χώρο,  $\langle e \rangle$  η μέση τιμή της μέγιστης μηχανικής παραμόρφωσης,  $d^*$  το αντίστροφο μήκος και  $\langle L \rangle$  το μέσο μέγεθος των περιοχών που δίνουν σύμφωνη σκέδαση, είναι προφανές, πως η κλίση της ευθείας σχετίζεται με την παράμετρο της μέσης μηχανικής παραμόρφωσης, ενώ ο σταθερός όρος με το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών. Στο 4.9(β), παρατηρούμε πως η βέλτιστη ευθεία που διέρχεται από τις κορυφές Bragg που σχετίζονται με το άτακτο κρυσταλλικό πλέγμα – (112), (004), (200), (201) κά – έχει μικρότερο σταθερό όρο, από όπου προκύπτει  $\langle L \rangle = 540(10) \text{ \AA}$ , σε σύγκριση με τη βέλτιστη ευθεία που διέρχεται από τις υπερδομικές κορυφές Bragg – (101), (103), (105) κά –, από όπου  $\langle L \rangle = 1880(10) \text{ \AA}$ . Κατά συνέπεια, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών που εμφανίζουν τακτοποίηση λιθίου/σιδήρου είναι μικρότερο από εκείνο των περιοχών που σχετίζονται με το άτακτο σύστημα και, ως εκ τούτου, η εμβέλεια της τάξης στη φάση  $\gamma$  δεν εκτείνεται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο, αλλά είναι πεπερασμένη. Η μέση τιμή της μέγιστης μηχανικής παραμόρφωσης προσδιορίζεται μέσω της κλίσης των ευθειών στην τιμή  $\langle e \rangle = 5.88(4) \times 10^{-4}$ .



(α) Διάγραμμα χωρίς επιλεκτική διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης. (β) Διάγραμμα με επιλεκτική διαπλάτυνση κορυφών περίθλασης.

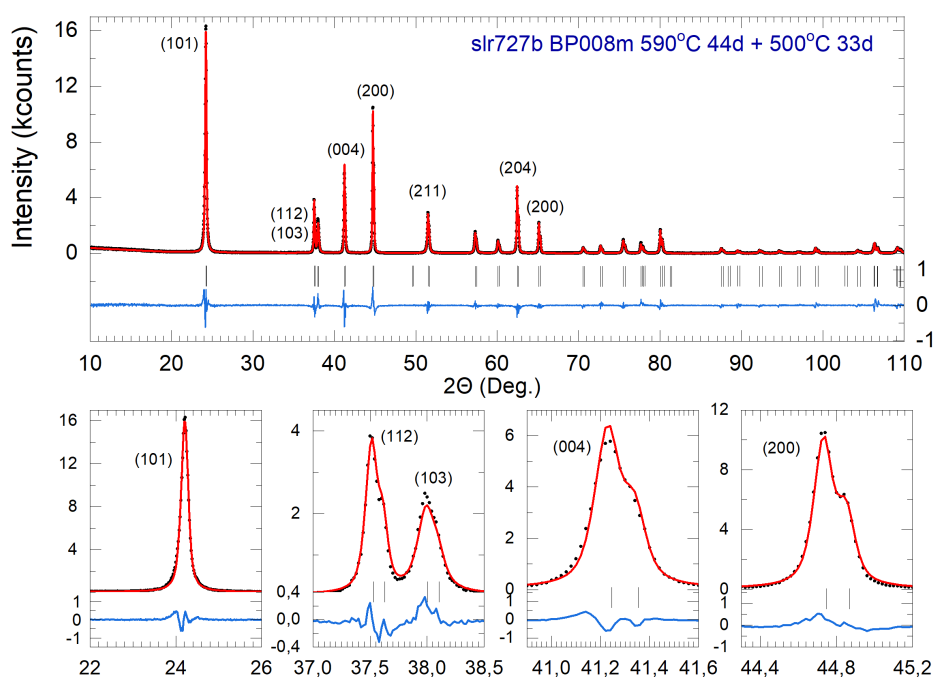
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα Williamson - Hall της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>.

Προκειμένου να αποδείξουμε την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, συνθέσαμε ένα νέο δείγμα της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> και αναλύσαμε το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X με τη μέθοδο Rietveld. Όπως και στο πρώτο δείγμα, κάναμε προσαρμογή χωρίς επιλεκτική διαπλάτυνση των υπερδομικών κορυφών περίθλασης (βλ. σχήμα 4.10). Διαπιστώσαμε όμως ότι τα αποτελέσματα της προσαρμογής δεν ήταν ικανοποιητικά. Για το λόγο αυτό, εισαγάγαμε επιλεκτική διαπλάτυνση και η προσαρμογή βελτιώθηκε δραστηρικά (βλ. σχήμα 4.11), με μία μόνο κρυσταλλική φάση και η μικρή τιμή του παράγοντα  $R_B = 4.09\%$ .



**Σχήμα 4.10:** Διάγραμμα Rietveld δεύτερου δείγματος της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, χωρίς επιλεκτική διαπλάτυνση των υπερδομικών κορυφών περίθλασης, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων.

Συμπερασματικά, το γεγονός ότι οι υπερδομικές κορυφές, που είναι χαρακτηριστικές της φάσης  $\gamma$ , είναι διαπλατυσμένες σε σύγκριση με τις υπόλοιπες, υποδηλώνει ένα είδος πεπερασμένης κρυσταλλικής τακτοποίησης (ordering), η οποία, όμως, δεν περιορίζεται μόνο σε λίγες κυψελίδες και ως εκ τούτου δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως «τάξη μικρής εμβέλειας». Η ανάλυση Rietveld φανερώνει πως η πεπερασμένη αυτή τακτοποίηση εκτείνεται στο χώρο με διαστάσεις της τάξης των 400 - 500 Å. Αυτού του είδους η κρυσταλλική τακτοποίηση της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> μπορεί να αποδοθεί στις εναλλασσόμενες κατιοντικές συστοιχίες λιθίου - σιδήρου, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή της παραγράφου 4.

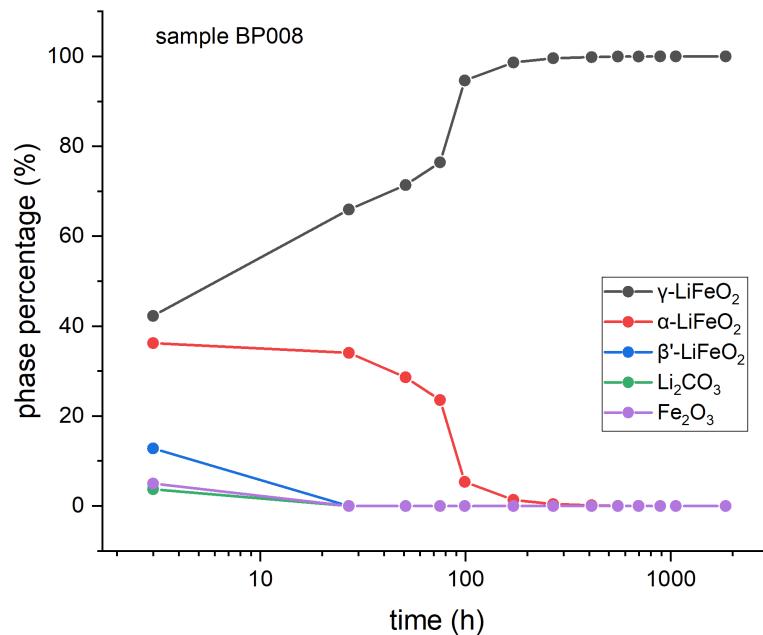


**Σχήμα 4.11:** Διάγραμμα Rietveld δεύτερου δείγματος της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, με επιλεκτική διαπλάτυνση των υπερδομικών κορυφών περίθλασης, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων.

## 4.4 Κινητική της αντίδρασης σχηματισμού

Όπως έχουμε προαναφέρει, ο σχηματισμός της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> είναι μία αργή διαδικασία. Η οδηγούσα δύναμη του μετασχηματισμού είναι η μικρότερη ελεύθερη ενθαλπία της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> σε σύγκριση με αυτή της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>. Αυτό συμβαίνει σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία μετάβασης από την  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> στη  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> φάση. Σε ένα δομικό μετασχηματισμό αυτού του είδους, θα πρέπει να γίνει ένας συμβιβασμός μεταξύ ταχύτητας αντίδρασης και οδηγούσας δύναμης. Αν η θερμοκρασία αντίδρασης είναι κοντά στη θερμοκρασία μετασχηματισμού, η κινητική της αντίδρασης αναμένεται να είναι γρήγορη, ενώ η οδηγούσα δύναμη μικρή, με συνέπεια οι θερμικές διακυμάνσεις να οδηγούν στο σχηματισμό της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>.

Στο σχήμα 4.12 φαίνεται η χρονική εξέλιξη των ποσοστών κατά βάρος των φάσεων που συμμετέχουν στο δείγμα BP008, όπως αυτά προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Rietveld. Με μαύρο, κόκκινο και μπλε χρώμα παριστάνονται τα ποσοστά κατά βάρος των φάσεων  $\gamma$ ,  $\alpha$  και  $\beta'$  που υπάρχουν στο δείγμα, ενώ με πράσινο και μωβ χρώμα τα ποσοστά κατά βάρος των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήσαμε. Η έψηση στους 600°C ξεκίνησε με όλο το δείγμα να αποτελείται από πρώτες ύλες. Με την πάροδο του χρόνου, τα άτομα λιθίου και σιδήρου αλλάζουν θέσεις, δημιουργώντας περιοχές



**Σχήμα 4.12:** Χρονική εξέλιξη του μετασχηματισμού από  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> σε  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, με έψηση στους 600°C. Με μαύρο, κόκκινο και μπλε χρώμα παριστάνονται τα ποσοστά κατά βάρος των φάσεων  $\gamma$ ,  $\alpha$  και  $\beta'$  που υπάρχουν στο δείγμα, ενώ με πράσινο και μωβ χρώμα τα ποσοστά κατά βάρος των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήσαμε.

με τακτοποίηση, σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>. Παράλληλα, με την αύξηση του ποσοστού της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> έχουμε μείωση της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> και προφανώς και μείωση και των αντιδραστηρίων.

Από το σχήμα 4.12 διαπιστώνουμε ότι ο μετασχηματισμός προχωρά σε ποσοστό 80% μετά την πάροδο 100 ωρών. Για να μετασχηματιστεί το υπόλοιπο 20% απαιτούνται άλλες 1000 ώρες. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με τις μεγάλες διαδρομές που πρέπει να διανύσουν τα άτομα για να τακτοποιηθούν στις θέσεις της διατεταγμένης φάσης.

## 4.5 Φασματοσκοπία Mössbauer

Μελετήσαμε με φασματοσκοπία Mössbauer το δείγμα BP003 της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>. Η συλλογή των φασμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες από 4.2 K έως και 312 K. Αρχικά, επιχειρήσαμε να προσαρμόσουμε στα πειραματικά φάσματα ένα θεωρητικό πρότυπο που αποτελείται από δύο μαγνητικές συνιστώσες (δύο εξάδες). Από τη στιγμή, όμως, που τα ύψη και τα FWHM πλάτη των κορυφών 1 και 6 είναι πρακτικά ίσα μεταξύ τους, είναι δύσκολο να επιλεγούν δύο μαγνητικές συνιστώσες που όταν προστεθούν να δίνουν το πειραματικό φάσμα. Ως εκ τούτου, είναι δόκιμη η χρήση της μεθοδολογίας Le Caer - Dubois για την προσαρμογή (fitting) των πειραματικών φασμάτων και την εκτίμηση των κατανομών του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου. Στον

κώδικα του προγράμματος των Le Caer - Dubois [44], τα κεντροειδή των κορυφών απορρόφησης υπολογίζονται από τη θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης, ως προς την τετραπολική αλληλεπίδραση, σύμφωνα με τον τύπο:

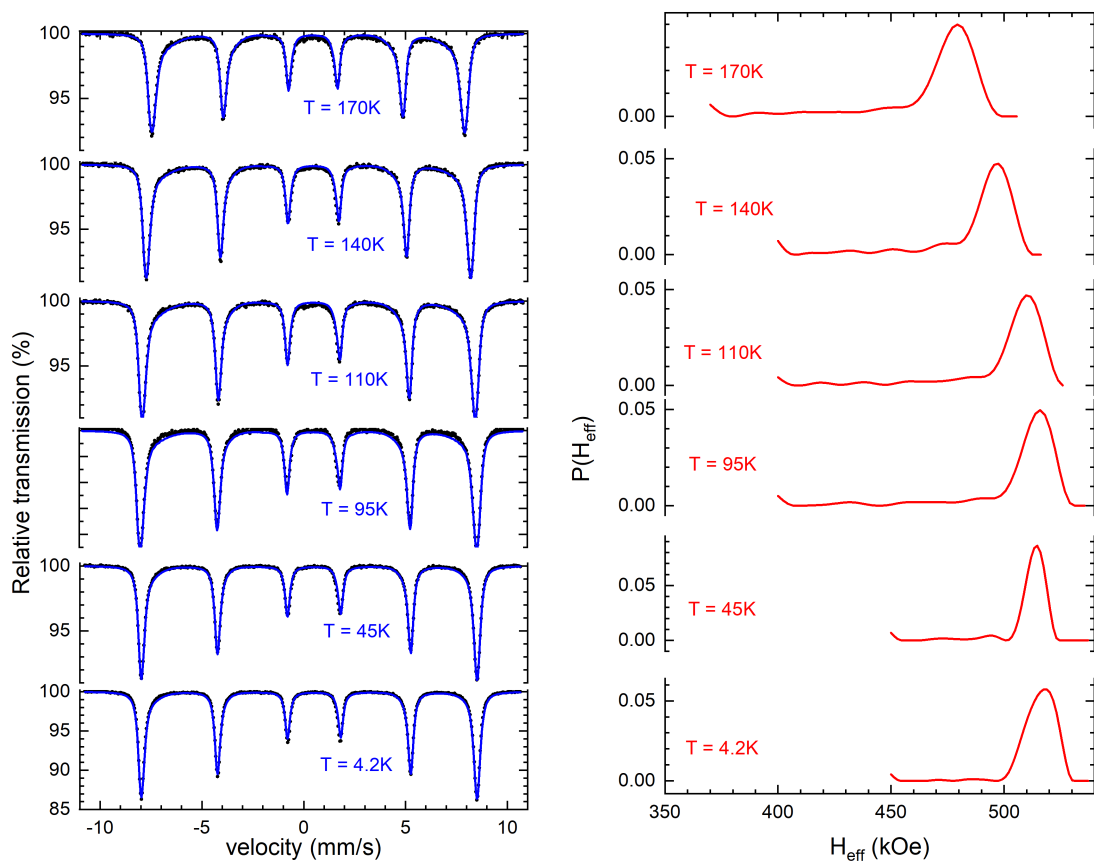
$$v_i = \gamma_i H + \delta + \beta_i u, \quad (4.2)$$

όπου  $\delta$  η ισομερής μετατόπιση και  $u$  η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης. Στον κώδικα αυτό, οι παράμετροι  $\delta$  και  $u$ , καθώς και το FWHM πλάτος  $\Gamma/2$  εισάγονται με δοκιμή και σφάλμα προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η σταθμισμένη τετραγωνική διαφορά  $\chi^2$ . Στα σχήματα 4.13, 4.14 και 4.15 φαίνονται τα φάσματα Mössbauer για θερμοκρασίες από 4.2 K έως και 312 K, καθώς και οι κατανομές των υπέρλεπτων πεδίων όπως υπολογίστηκαν από την διαδικασία προσαρμογής.

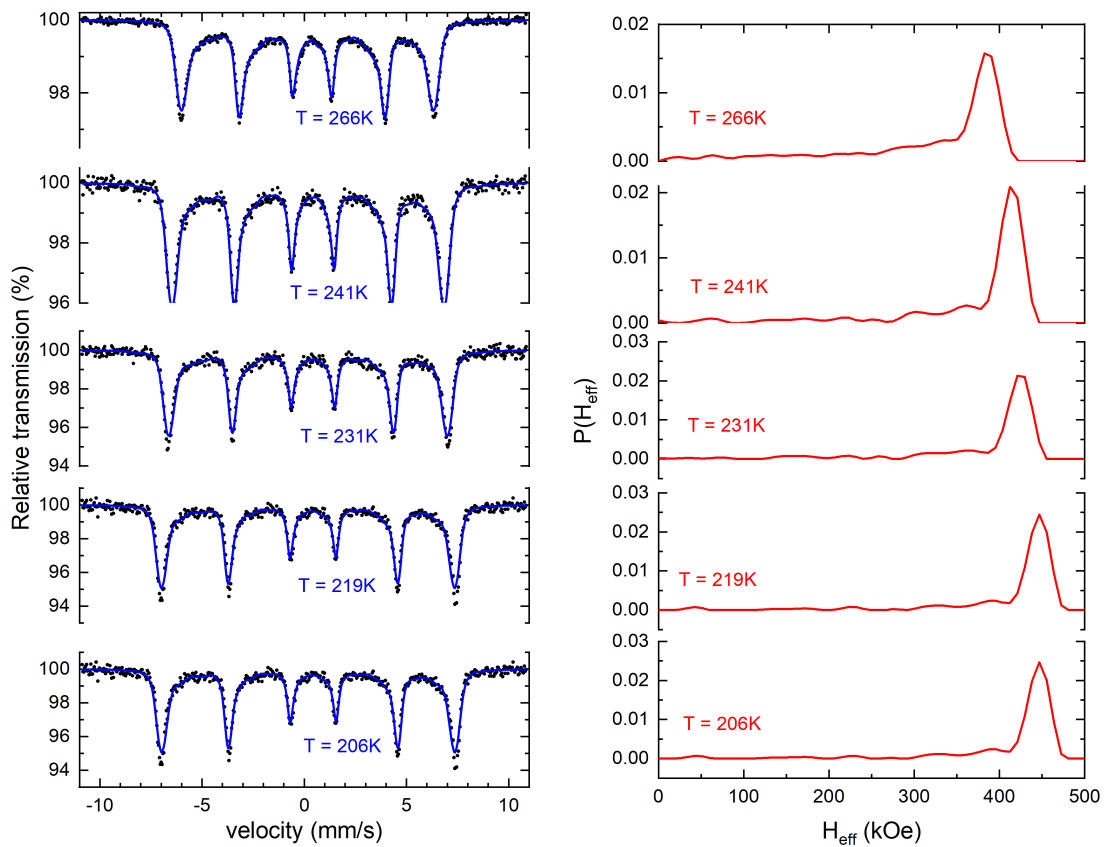
Για όλα τα φάσματα, η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης έχει την τιμή  $u = -0.115$  mm/s. Επειδή η πολική γωνία και η παράμετρος ασυμμετρίας λαμβάνουν μηδενικές τιμές ( $\theta = 0$ ,  $\eta = 0$ ), εξαιτίας της τετραγωνικής συμμετρίας, η τιμή της σταθεράς της τετραπολικής ζεύξης ισούται με  $eQV_{zz} = 4u = -0.48$  mm/s. Αυτή η τιμή είναι σε καλή συμφωνία με την τιμή που είχε υπολογίσει ο Cox [43]. Η μέση τιμή του υπέρλεπτου πεδίου, με βάση τις κατανομές του υπέρλεπτου πεδίου, είναι  $\langle H \rangle = 525$  kOe, με τυπική απόκλιση 8 kOe. Η ισομερής μετατόπιση, η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης και η μέση τιμή του υπέρλεπτου πεδίου είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές που προσδιόρισαν οι Tabuchi et al. [60] σε θερμοκρασία 4.2 K, για ένα δείγμα που παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο.

Με βάση την κρυσταλλική δομή, το φάσμα Mössbauer θα έπρεπε να αποτελείται από μία εξάδα. Η παρουσία κατανομής στο υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο, σε συνδυασμό με τη θερμική εξάρτηση του σχήματος της κατανομής και τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πολυπλοκότητα των φασμάτων Mössbauer προέρχεται από τις εκτεταμένες ατέλειες στην τάξη λιθίου - σιδήρου (αντιφασικές περιοχές - antiphase domains).

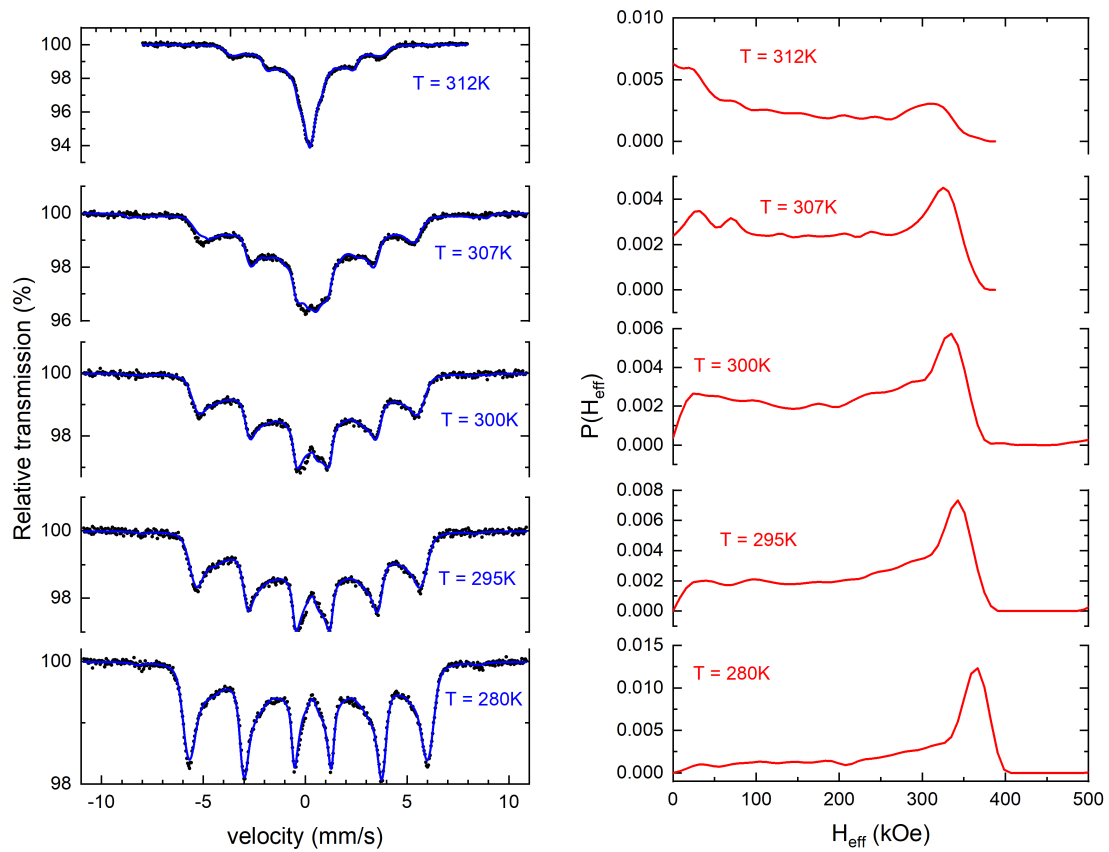
Μια διαφορετική ερμηνεία των αποτελεσμάτων θα μπορούσε γίνει θεωρώντας ότι ένα μικρό ποσοστό ιόντων σιδήρου καταλαμβάνει θέσεις λιθίου, και αντιστρόφως. Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld, αυτό το ποσοστό είναι της τάξης του 2%. Από την άλλη πλευρά, με βάση την αρχική μας προσπάθεια για προσαρμογή των φασμάτων Mössbauer με χρήση δύο μαγνητικών συνιστωσών, όπως αναφέρθηκε στην αρχή αυτής της παραγράφου, το ποσοστό της δεύτερης μαγνητικής συνιστώσας (δεύτερη εξάδα) είναι πολύ μεγαλύτερο του 2%, της τάξης του 16%. Η διαφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στα ιόντα σιδήρου που βρίσκονται στα σύνορα των



**Σχήμα 4.13:** Φάσματα Mössbauer και κατανομές υπέρλεπτου πεδίου για τη φάση  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, σε θερμοκρασίες από 4.2 K έως και 170 K. Η εκτίμηση των κατανομών του υπέρλεπτου πεδίου έγινε με τη μεθοδολογία Le Caer - Dubois.



**Σχήμα 4.14:** Φάσματα Mössbauer και κατανομές υπέρλεπτου πεδίου για τη φάση  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, σε θερμοκρασίες από 206 K έως και 266 K. Η εκτίμηση των κατανομών του υπέρλεπτου πεδίου έγινε με τη μεθοδολογία Le Caer - Dubois.



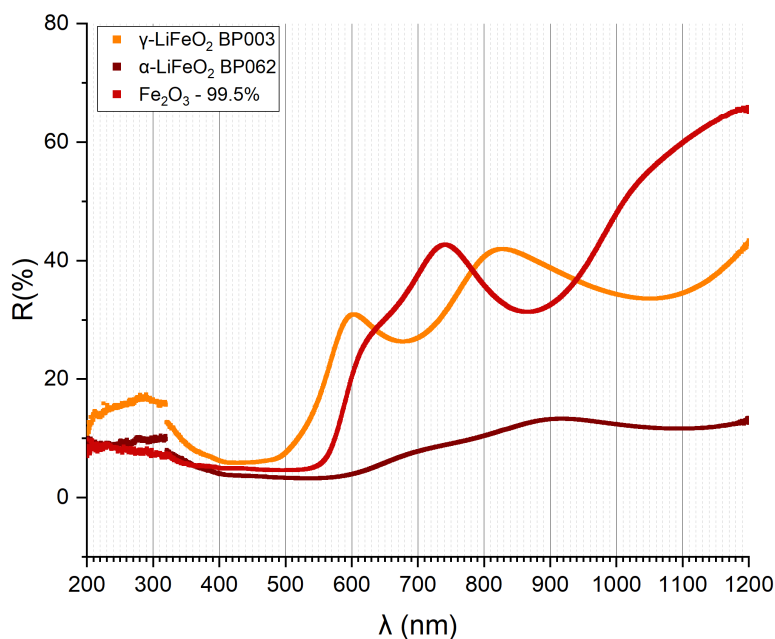
**Σχήμα 4.15:** Φάσματα Mössbauer και κατανομές υπέρλεπτου πεδίου για τη φάση  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, σε θερμοκρασίες από 280 K έως και 312 K. Η εκτίμηση των κατανομών του υπέρλεπτου πεδίου έγινε με τη μεθοδολογία Le Caer - Dubois.



περιοχών εκείνων που δίνουν σύμφωνη σκέδαση. Με βάση την ανάλυση Rietveld και εξαιτίας της επιλεκτικής διαπλάτυνσης των υπερδομικών κορυφών Bragg, το μέγεθος των περιοχών που δίνουν σύμφωνη σκέδαση εκτιμάται σε  $\sim 54$  nm ( $\sim 62$  μοναδιαίες κυψελίδες). Με δεδομένο ότι κάθε κυψελίδα περιέχει τέσσερα ιόντα σιδήρου, κάθε μία από τις περιοχές που δίνουν σύμφωνη σκέδαση περιέχει  $62 \times 4 \simeq 250$  ιόντα σιδήρου. Επιπλέον, αν λάβουμε υπόψη πως τα σύνορα συναποτελούνται από ένα μικρό αριθμό μοναδιαίων κυψελίδων, μπορούμε να εκτιμήσουμε το πλήθος των ιόντων σιδήρου, σε εκείνες τις θέσεις, σε λίγες δεκάδες ιόντα ( $\sim 20$ ). Κατά συνέπεια, το ποσοστό των ιόντων σιδήρου που καταλαμβάνουν θέσεις στα σύνορα των περιοχών είναι της τάξης του  $\sim 20/250 = 8\%$ . Ως εκ τούτου, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η δεύτερη μαγνητική συνιστώσα απορρέει από την ύπαρξη ιόντων σιδήρου στα σύνορα των περιοχών που σχεδιάζουν με σύμφωνη σκέδαση (antiphase boundary).

## 4.6 Φάσματα ανακλαστικότητας ορατού - υπεριώδους

Στο σχήμα 4.16 φαίνονται τα φάσματα ανακλαστικότητας ορατού - υπεριώδους των φάσεων  $\alpha, \gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> και του τριοξειδίου του σιδήρου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

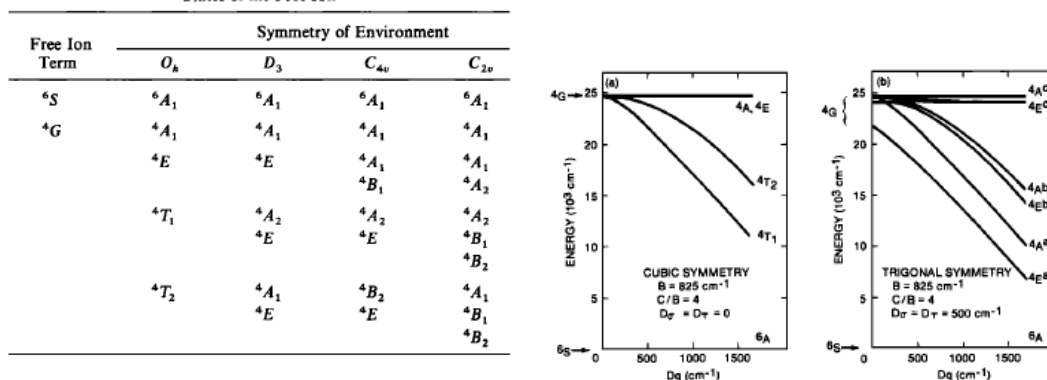


**Σχήμα 4.16:** Φάσματα ανακλαστικότητας ορατού - υπεριώδους των φάσεων  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> και του τριοξειδίου του σιδήρου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ο χαρακτηρισμός του φάσματος ανακλαστικότητας θα γίνει με βάση το φάσμα του τριοξειδίου του σιδήρου  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και την εργασία των Morris et al. [61]. Στην ένωση  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  παρατηρείται ένα γόνατο (knee) κοντά στα 1000 nm, ένα τοπικό ελάχιστο (band minimum) στα 850 nm, ένα τοπικό μέγιστο (local reflectivity maximum) κοντά στα 750 nm, ένας ώμος (shoulder) κοντά στα 620 nm και χαμηλή ανακλαστικότητα μεταξύ 350-550 nm.

Ο τρισθενής σίδηρος είναι ένα ιόν με πέντε ηλεκτρόνια τύπου  $3d$ . Η βασική κατάσταση του τρισθενούς σιδήρου συμβολίζεται ως  ${}^6S$  και η πρώτη διεγερμένη ως  ${}^4G$ . Σε οκταεδρικό περιβάλλον, το κρυσταλλικό πεδίο διαχωρίζει τα ενεργειακά επίπεδα του ελεύθερου ιόντος σύμφωνα με τον πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1:** Καταστάσεις τρισθενούς σιδήρου σε οκταεδρικό περιβάλλον, με κυβική ( $O_h$ ), τριγωνική ( $D_3$ ), τετραγωνική ( $C_{4v}$ ) και ορθορομβική ( $C_{2v}$ ), συμμετρία. Ο πίνακας προέρχεται από την εργασία του Morris και των συνεργατών του [61].



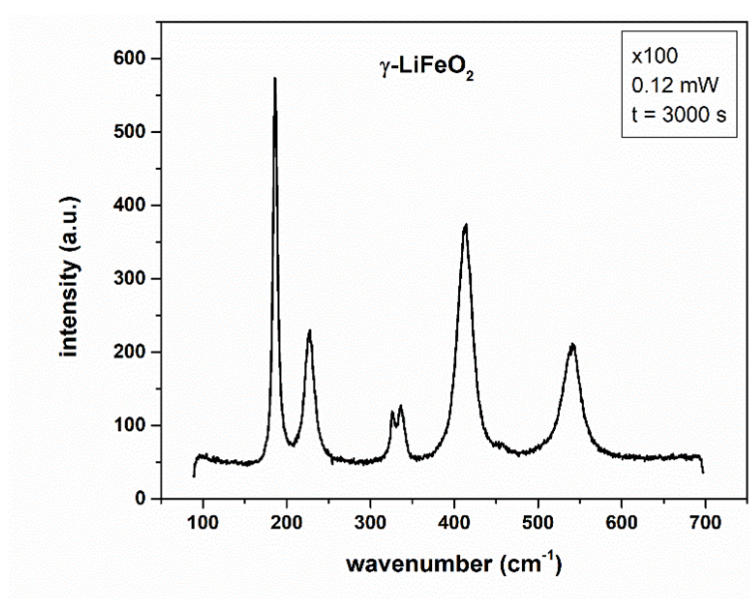
Η κατάσταση  ${}^6S$  δεν διαχωρίζεται, ενώ η κατάσταση  ${}^4G$  διαχωρίζεται σε 4 καταστάσεις σε κυβικό περιβάλλον, σε 6 καταστάσεις σε τριγωνικό και τετραγωνικό περιβάλλον και σε 9 καταστάσεις σε ορθορομβικό. Σε τριγωνικό και τετραγωνικό περιβάλλον υπάρχουν 6 μεταβάσεις (βλ. πίνακα 4.1). Στην ένωση  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , η μετάβαση στο τοπικό ελάχιστο και στον ώμο κοντά στα 860 nm και 630 nm αποδίδονται στις μεταβάσεις  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  και  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ , αντίστοιχα. Η ακμή απορρόφησης (absorption edge) στα 550 nm περίπου αποδίδεται στις μεταβάσεις  ${}^6A_1 \rightarrow ({}^4E, {}^4A_1)$  (αυτή η απορρόφηση σχηματίζει ένα ελάχιστο), στην έντονη απορρόφηση στα 450 nm και στην έντονη απορρόφηση λόγω μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου στο κοντινό υπεριώδες. Η παρουσία τετραγωνικού κρυσταλλικού πεδίου υποθέτουμε ότι απλώς διαπλατύνει τα χαρακτηριστικά του φάσματος.

Με βάση το φάσμα της ένωσης  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και το γεγονός ότι η φάση  $\gamma\text{-LiFeO}_2$  περιέχει τρισθενή σίδηρο σε οκταεδρικό περιβάλλον και σε μαγνητική τάξη, αποδίδουμε τις μεταβάσεις που παρατηρήσαμε στο φάσμα της φάσης  $\gamma\text{-LiFeO}_2$  στα δύο τοπικά ελάχι-

στα, κοντά στα 1050 nm και 650 nm, στις μεταβάσεις  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  και  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ , αντίστοιχα. Η ακμή απορρόφησης κοντά στα 550 nm αποδίδεται στις μεταβάσεις  ${}^6A_1 \rightarrow ({}^4E, {}^4A_1)$ .

## 4.7 Φασματοσκοπία Raman

Στο σχήμα 4.17 φαίνεται το φάσμα Raman της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>. Η φάση αυτή κρυσταλλώνεται στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $I4_1/amd$  (No. 141). Ο σίδηρος, το λίθιο και το οξυγόνο καταλαμβάνουν τις ειδικές θέσεις 4b, 4a και 8e, με συμμετρίες σημείου  $-4m2$ ,  $-4m2$  και  $2mm$ , αντίστοιχα.



Σχήμα 4.17: Φάσμα Raman της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα ενεργά κατά Raman φωνόνια όπως αυτά προσδιορίστηκαν με χρήση της θεωρίας ομάδων. Ο υπολογισμός έγινε με χρήση του ελεύθερου λογισμικού IR Raman and Hyper-Raman Modes που βρίσκεται στην ηλεκτρονική διεύθυνση <https://www.cryst.ehu.es/#ramantop>. Για την αντιστοίχιση των κορυφών στο φάσμα Raman με αυτά που φαίνονται στον Πίνακα 4.2 χρειάζομαστε μετρήσεις με τη βοήθεια πολωτή και αναλυτή σε μονοκρύσταλλο, καθώς και θεωρητικούς υπολογισμούς. Κατά συνέπεια, δεν μπορούμε να αντιστοιχίσουμε με ασφάλεια τις κορυφές του πειραματικού φάσματος στα προβλεπόμενα φωνόνια.

**Πίνακας 4.2:** Τα ενεργά κατά Raman φωνόνια προσδιορίστηκαν με χρήση του ελεύθερου λογισμικού IR Raman and Hyper-Raman Modes που βρίσκεται στην ηλεκτρονική διεύθυνση <https://www.cryst.ehu.es/#ramantop>.

○ **Raman Active Modes**

WP	A <sub>1g</sub>	A <sub>1u</sub>	A <sub>2g</sub>	A <sub>2u</sub>	B <sub>1g</sub>	B <sub>1u</sub>	B <sub>2g</sub>	B <sub>2u</sub>	E <sub>u</sub>	E <sub>g</sub>
4a	·	·	·	·	1	·	·	·	·	1
4b	·	·	·	·	1	·	·	·	·	1
8e	1	·	·	·	1	·	·	·	·	2

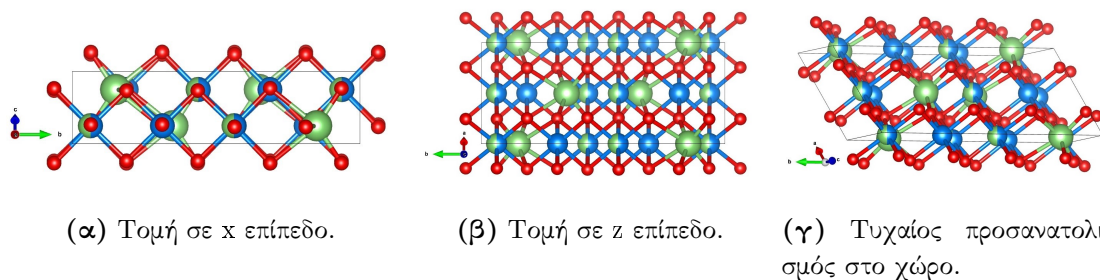
# Κεφάλαιο 5

## Μελέτη της φάσης $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>

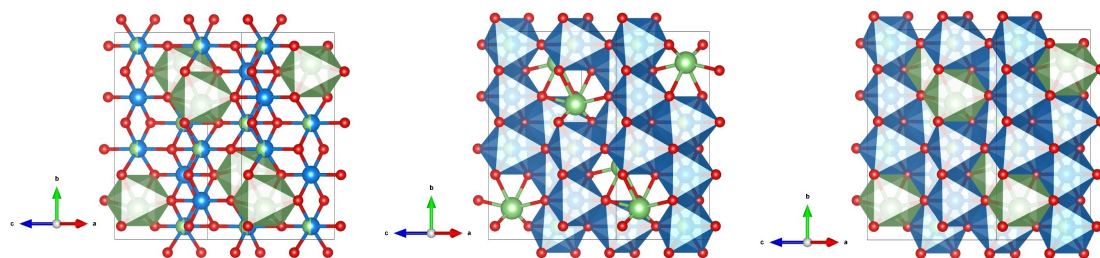
Η φάση  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub> αποτελεί μία μετασταθή διατεταγμένη αλλοτροπική εκδοχή της ένωσης LiFeO<sub>2</sub>. Η φάση αυτή κρυσταλλώνεται στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου  $C2/c$  (No. 15), με πλεγματικές σταθερές  $a = 8.5705(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.5984(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1976(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$  και  $\beta = 145.9^\circ$ . Τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα και συγκεκριμένα τις ειδικές θέσεις Li(4e)(0, 0.063, 0.250), Li(4e)(0, 0.85, 0.25), Li(4e)(0, 0.56, 0.25), Fe(4e)(0, 0.063, 0.25), Fe(4e)(0, 0.56, 0.25) και Fe(4e)(0, 0.31, 0.25), ενώ τα ανιόντα οξυγόνου στις ειδικές θέσεις O(8f)(0.244, 0.064, 0.265) και O(8f)(0.249, 0.312, 0.267).

Στο σχήμα 5.1 φαίνεται η αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας, που σχεδιάστηκε με το πρόγραμμα Vesta, (α) σε τομή στο  $x$  επίπεδο, (β) σε τομή στο  $z$  επίπεδο και (γ) με τυχαίο προσανατολισμό στο χώρο. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται τα ανιόντα (οξυγόνο), ενώ με πράσινο και γαλάζιο χρώμα τα κατιόντα (λίθιο/σίδηρος). Η μερική χρωματική επικάλυψη των κατιόντων υποδηλώνει το ποσοστό κατάληψής τους.

Στο σχήμα 5.2 φαίνονται τα οκτάεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις κατιοντι-



**Σχήμα 5.1:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της φάσης  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>. Η μερική χρωματική επικάλυψη των ιόντων υποδηλώνει το ποσοστό κατάληψής τους. Τα σχήματα σχεδιάστηκαν με το πρόγραμμα Vesta.



(α) Οι οκταεδρικές θέσεις των κατιόντων λιθίου. (β) Οι οκταεδρικές θέσεις των κατιόντων σιδήρου. (γ) Οι οκταεδρικές θέσεις και των δύο κατιόντων.

**Σχήμα 5.2:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της φάσης  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>, με χρήση του προγράμματος Vesta, όπου φαίνονται τα πολύεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις κατιοντικές θέσεις.

κές θέσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, (α) των κατιόντων λιθίου, (β) των κατιόντων σιδήρου και (γ) και των δύο κατιόντων.

## 5.1 Σύνθεση

Η φάση  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub> εμφανίζει αυξημένη δυσκολία στην παρασκευή της, με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης. Στην προσπάθειά μας να συνθέσουμε δείγματα της φάσης  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>, δεν έγινε δυνατή η σύνθεση μονοφασικού δείγματος. Για τα δείγματα BP002G και BP012 που συνθέσαμε, τα αντιδραστήρια που επιλέξαμε είναι το ανθρακικό λίθιο υψηλής καθαρότητας (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και το τριοξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Για την παρασκευή 1.0 g τελικού προϊόντος υπολογίσαμε στοιχειομετρικά και ζυγίσαμε σε ζυγό ακριβείας 0.3902(1) g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 0.8405(1) g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αναμείξαμε τα αντιδραστήρια σε γουδί από αχάτη, ώστε να σχηματιστεί ομογενές μείγμα. Έπειτα, συμπιέσαμε το μείγμα σε πρέσα (180kg/cm<sup>2</sup>) ώστε να σχηματιστεί κυλινδρική παστίλια και έπειτα ακολούθησε έψηση του δείγματος, για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης και την πυροσυσσωμάτωσή του.

Για το σχηματισμό της φάσης  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>, απαιτείται αρχικά ο σχηματισμός της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> και έπειτα η ανόπτηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ώστε να επιτραπεί θερμοδυναμικά ο σχηματισμός της φάσης  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub> [10]. Για την παρασκευή του δείγματος BP002G, θερμάναμε αρχικά το δείγμα στους 950°C για 24 ώρες, ώστε να σχηματιστεί η φάση  $\alpha$ , και έπειτα συνεχίσαμε την ανόπτηση στους 385°C για 10 ημέρες, με ένα ενδιάμεσο θρυμματισμό στις 3 ημέρες, στους 395°C για 2.5 ημέρες και στη συνέχεια στους 400°C για 7 ημέρες. Πριν από κάθε αλλαγή στη θερμοκρασία έψησης, το δείγμα θρυμματιζόταν και γινόταν η ταυτοποίησή του με περίθλαση ακτίνων X ώστε να γίνει καταγραφή της εξέλιξης των φάσεων που σχηματίζονταν κατά τη θερμική κατεργασία του. Τα αποτελέσματα από αυτή την ανάλυση φαίνονται

στην ενότητα 5.2. Για το δείγμα BP012, η θερμική του κατεργασία περιελάμβανε, αρχικά, θέρμανση στους 700°C για 12.5 ώρες, με έναν ενδιάμεσο θρυμματισμό, έπειτα ανόπτηση στους 400°C για 10.5 ώρες και στη συνέχεια ανόπτηση στους 380°C για 290 ώρες.

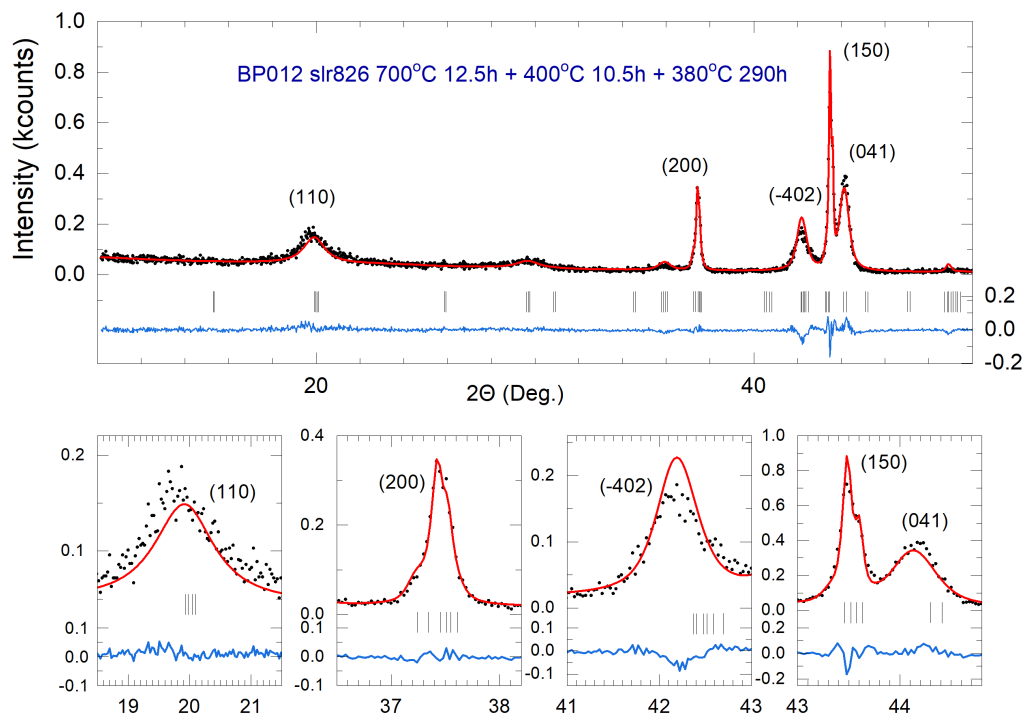
## 5.2 Περίθλαση ακτίνων X

Για την ταυτοποίηση του δείγματος BP012, χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο Rietveld. Το υπόβαθρο εκτιμήθηκε με γραμμική παρεμβολή μεταξύ 9 σημείων, τα οποία δεν ανήκουν στις κορυφές περίθλασης. Η συνάρτηση που περιγράφει τις κορυφές περίθλασης είναι η συνάρτηση T-C-H Pseudo-Voigt (No. 7). Αυτή η συνάρτηση συνελίχθηκε με ασυμμετρική και αξονική απόκλιση, όπως διατυπώθηκε από τους Van Laar et al. [39], με χρήση της μεθόδου των Finger et al. [40], ενώ η ασυμμετρία των κορυφών περίθλασης, εξαιτίας της αξονικής απόκλισης, διορθώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Berar et al. [41]. Για την περιγραφή των κρυσταλλικών δομών χρησιμοποιήσαμε τις ομάδες συμμετρίας χώρου  $C2/c$  (No. 15) (φάση  $\beta'$ ) και  $Fm\bar{3}m$  (No. 225) (φάση  $\alpha$ ) (συμβολισμός Hermann-Mauguin).

Η ομάδα συμμετρίας χώρου  $C2/c$ , ανήκει στο μονοκλινές κρυσταλλογραφικό σύστημα, με πλέγμα Bravais C, σημειακή συμμετρία Laue  $2/m$  και πολλαπλότητα γενικής θέσης 8, ενώ για την  $Fm\bar{3}m$  η περιγραφή έχει γίνει στην ενότητα 3.2. Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld του δείγματος BP012. Το δείγμα αυτό είναι διφασικό, αποτελούμενο κατά 69.76% κατά βάρος από τη φάση  $\beta'$  και κατά 30.24% από τη φάση  $\alpha$ , σύμφωνα με την ανάλυση Rietveld, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στον πίνακα του σχήματος 5.4.

Το δείγμα BP002G ταυτοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X τέσσερις φορές κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας του. Το μοντέλο δομής που χρησιμοποιήσαμε περιγράφεται από τις ομάδες συμμετρίας χώρου  $C2/c$  (No. 15) (φάση  $\beta'$ ),  $I4_1/amd$  (No. 141) (φάση  $\gamma$ ) και  $Fm\bar{3}m$  (No. 225) (φάση  $\alpha$ ). Στο σχήμα 5.5 φαίνονται τα διαγράμματα Rietveld του δείγματος έπειτα από έψηση 24 ωρών στους 950°C και 3 ημερών στους 385°C. Στο πρώτο (πάνω) διάγραμμα, ο άξονας της έντασης περίθλασης αποτυπώνεται σε λογαριθμική κλίμακα. Με μπλε χρώμα αποτυπώνονται οι κορυφές Bragg της φάσης  $\beta'$ , ενώ με κόκκινο οι κορυφές που ανήκουν στη φάση  $\alpha$ . Σύμφωνα με την ανάλυση Rietveld, η φάση  $\beta'$  έχει σχηματιστεί κατά 41.40% κατά βάρος, έναντι της φάσης  $\alpha$  που κατέχει το 58.60%. Στον πίνακα του σχήματος 5.6 φαίνονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής.

Η θερμική κατεργασία του δείγματος συνεχίστηκε, με ανόπτηση στους 385°C για



**Σχήμα 5.3:** Διάγραμμα Rietveld του διφασικού δείγματος BP012.

7 ημέρες ακόμη. Το δείγμα ταυτοποιήθηκε και το διάγραμμα Rietveld φαίνεται στο σχήμα 5.7. Σύμφωνα με την ανάλυση, το ποσοστό της φάσης  $\beta'$  αυξήθηκε στο 83.42% κατά βάρος, έναντι του 16.58% της φάσης  $\alpha$ . Είναι προφανές πως η έψηση για μεγάλα χρονικά διαστήματα ευνοεί θερμοδυναμικά το σχηματισμό της μετασταθούς φάσης  $\beta'$ , επιτρέποντας στην ενέργεια του κρυστάλλου να ελαχιστοποιηθεί (τοπικό ελάχιστο).

Ανεβάσαμε τη θερμοκρασία του δείγματος στους 395°C για 2.5 ημέρες, προκειμένου να επιταχυνθεί η κινητική της αντίδρασης, βλ. διάγραμμα Rietveld του σχήματος 5.8. Παρατηρούμε πως τα ποσοστά της φάσης  $\beta'$  και της φάσης  $\alpha$  μειώθηκαν σε 76.22% και 11.80% κατά βάρος, αντίστοιχα, ενώ σχηματίστηκε σε ποσοστό 11.98% κατά βάρος η φάση  $\gamma$ . Η μικρή αύξηση της θερμοκρασίας έψησης οδηγεί το δείγμα στην ενεργειακά προτιμότερη κατάσταση του, τη φάση  $\gamma$  (ολικό ελάχιστο). Στον πίνακα του σχήματος 5.9 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για το δείγμα αυτό.

Αυξήσαμε περαιτέρω τη θερμοκρασία έψησης του δείγματος, στους 400°C για 7 ημέρες. Στο σχήμα 5.10 φαίνεται το διάγραμμα Rietveld του δείγματος, με λογαριθμική ένταση περίθλασης (πάνω) και γραμμική ένταση (κάτω). Η ανάλυση φανερώνει την αύξηση του ποσοστού της φάσης  $\gamma$ , στο 16.43% κατά βάρος, με τις φάσεις  $\beta'$  και  $\alpha$



```

-----
Phase No.  1 b'-LiFeO2          C 2/c
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y sy      z  sz      B  sB  occ.  socc.  Mult
4e1a     0.00000(0)  0.06300(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.250(0)  4
4e1b     0.00000(0)  0.06300(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.250(0)  4
4e2a     0.00000(0)  0.56200(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.250(0)  4
4e2b     0.00000(0)  0.56200(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.250(0)  4
4e3a     0.00000(0)  0.31300(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.500(0)  4
4e3b     0.00000(0)  0.85000(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.500(0)  4
8f1      0.24400(0)  0.06400(0)  0.26500(0)  0.800(0)  1.000(0)  8
8f2      0.24900(0)  0.31200(0)  0.26700(0)  0.800(0)  1.000(0)  8

```

```

Cell parameters:          8.56879  0.00068
                          11.59111  0.00163
                          5.19479  0.00075
                          90.00000  0.00000
                          145.98596  0.00731
                          90.00000  0.00000

```

```

Overall scale factor:    0.000145423  0.000001756
X and Y parameters:     0.02777  0.00000
                          0.08090  0.00000

```

```

-----
Phase No.  2 a- LiFeO2 cubic      F M -3 M
-----

```

```

Atom parameters:
Name      x      sx      y sy      z  sz      B  sB  occ.  socc.  Mult
Li        0.00000(0)  0.00000(0)  0.00000(0)  0.510(0)  0.010(0)  4
Fe        0.00000(0)  0.00000(0)  0.00000(0)  0.310(0)  0.010(0)  4
O         0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.800(0)  0.021(0)  4

```

```

Cell parameters:          4.15900  0.00000

```

```

Overall scale factor:    0.00101  0.00002
X and Y parameters:     0.11010  0.00000
                          0.00000  0.00000

```

```

-----
Global parameters:
Zero-point:              0.0396  0.0000
Cos(theta)-shift:       -0.0212  0.0000
Sin(2theta)-shift:     -0.0031  0.0000

```

```

Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C: 1305
R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
Rp: 14.1  Rwp: 17.8  Rexp: 2.39  Chi2: 55.9  M.L. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
Rp: 32.3  Rwp: 30.2  Rexp: 4.04  Chi2: 55.9
Deviance: 0.246E+04  Dev* : 1.873
DW-Stat.: 1.2009  DW-exp: 1.8451
N-sigma of the GoF: 1401.428
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 55.9

```

```

-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----

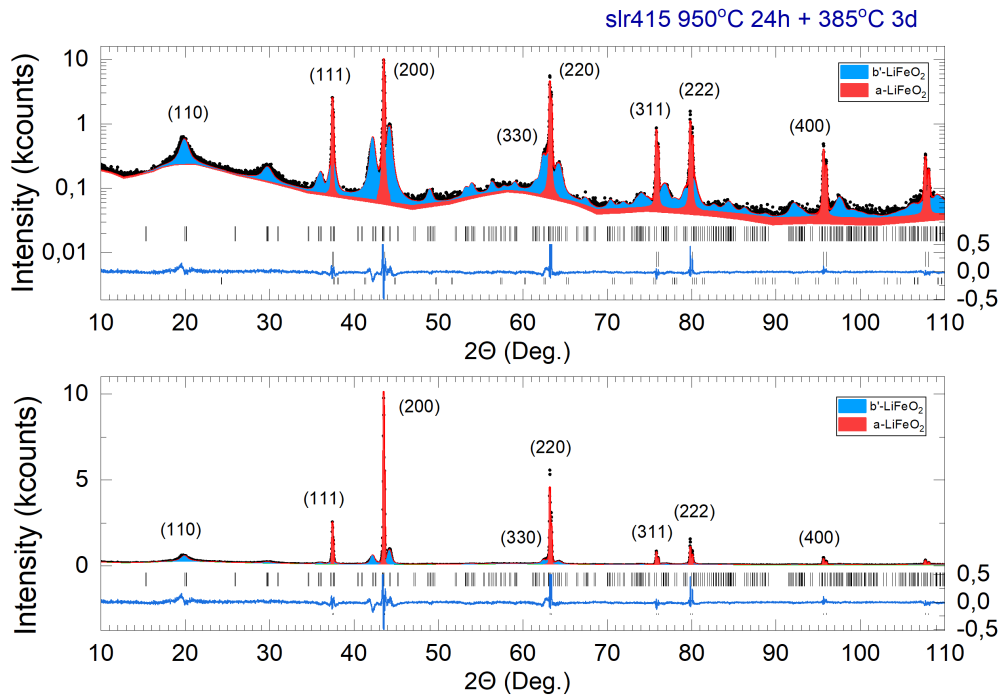
```

```

Phase: 1  b'-LiFeO2
Bragg R-factor:58.2  Rf-factor=19.4  Vol:288.624(1)  Fract(%) :69.76(1)
Phase: 2  a- LiFeO2 cubic
Bragg R-factor:2.14  Rf-factor=1.04  Vol:71.939(1)  Fract(%) :30.24(1)

```

**Σχήμα 5.4:** Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος περιθλάσεως της φάσης β'-LiFeO<sub>2</sub>, δείγμα BP012 - slr826\_1, με χρήση της μεθόδου Rietveld.



**Σχήμα 5.5:** Διαγράμματα Rietveld με λογαριθμικό και γραμμικό άξονα έντασης, του δείγματος BP002G, έπειτα από ανόπτηση 3 ημερών στους 385°C. Με μπλε χρώμα διακρίνονται οι κορυφές περίθλασης της φάσης β', ενώ με κόκκινο οι αντίστοιχες κορυφές της φάσης α.

να κατέχουν το 73.22% και 10.35% κατά βάρος, αντίστοιχα.

Στο ιστόγραμμα του σχήματος 5.11 φαίνονται τα ποσοστά των φάσεων β' (μπλε χρώμα), α (πορτοκαλί χρώμα) και γ (πράσινο χρώμα), αντίστοιχα, του δείγματος BP002G και η μεταβολή τους με τη θερμική κατεργασία.

Από τη μελέτη της χρονικής εξέλιξης της αντίδρασης μετατροπής της φάσης α σε β' και γ μπορούμε να εξαγάγουμε ένα σημαντικό συμπέρασμα που αφορά στην τάξη μικρής εμβέλειας που παρατηρήσαμε κατά τη μελέτη της φάσης α: Στο σχήμα 5.12 φαίνεται η χρονική εξέλιξη της μετατροπής της φάσης α σε β' και γ, όπως αυτή αποτυπώνεται στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X. Με το κόκκινο χρώμα (καμπύλη (a)) φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης του αρχικού (μονοφασικού) δείγματος που κρυσταλλώνεται στη δομή της φάσης α. Με το μωβ, μπλε και μαύρο χρώμα (καμπύλες (b), (c), (d)) παριστάνονται τα διαγράμματα περίθλασης του πολυφασικού δείγματος, όπως αυτά παρουσιάστηκαν στα σχήματα 5.5, 5.7 και 5.8. Με την καμπύλη (e) παριστάνεται το διάγραμμα Rietveld του δείγματος BP002G - slr464, όπως αυτό παρουσιάστηκε στο σχήμα 5.10. Εύκολα μπορεί κάποιος να παρατηρήσει ότι η κυρίαρχη κορυφή της διάχυτης έντασης που παρατηρείται σε όλα τα διαγράμματα Rietveld της φάσης α, και εν προκειμένω στις ~ 20° της καμπύλης (a), σχετίζεται

-----  
Phase No. 1 b'-LiFeO2 C 2/c  
-----

Atom parameters:

Name	x	sx	y	sy	z	sz	B	sB	occ.	socc.	Mult
4e1a	0.00000(0)		0.06300(0)		0.25000(0)		0.510(0)		0.250(0)		4
4e1b	0.00000(0)		0.06300(0)		0.25000(0)		0.510(0)		0.250(0)		4
4e2a	0.00000(0)		0.56200(0)		0.25000(0)		0.510(0)		0.250(0)		4
4e2b	0.00000(0)		0.56200(0)		0.25000(0)		0.510(0)		0.250(0)		4
4e3a	0.00000(0)		0.31300(0)		0.25000(0)		0.510(0)		0.500(0)		4
4e3b	0.00000(0)		0.85000(0)		0.25000(0)		0.510(0)		0.500(0)		4
8f1	0.24400(0)		0.06400(0)		0.26500(0)		0.800(0)		1.000(0)		8
8f2	0.24900(0)		0.31200(0)		0.26700(0)		0.800(0)		1.000(0)		8

Cell parameters:            8.56936    0.00058  
                              11.57243    0.00201  
                              5.20474    0.00057  
                              90.00000    0.00000  
                              146.08128    0.00628  
                              90.00000    0.00000

Overall scale factor:        0.00041    0.00001  
X and Y parameters:         0.01000    0.00000  
                              0.42632    0.00759

-----  
Phase No. 2 a- LiFeO2 cubic        F M -3 M  
-----

Atom parameters:

Name	x	sx	y	sy	z	sz	B	sB	occ.	socc.	Mult
Li	0.00000(0)		0.00000(0)		0.00000(0)		0.510(0)		0.010(0)		4
Fe	0.00000(0)		0.00000(0)		0.00000(0)		0.310(0)		0.010(0)		4
O	0.50000(0)		0.50000(0)		0.50000(0)		0.800(0)		0.021(0)		4

Cell parameters:            4.15917    0.00002

Overall scale factor:        0.00951    0.00002  
X and Y parameters:         0.00930    0.00068  
                              0.00000    0.00000

-----  
Global parameters:

Zero-point:                 0.0223    0.0000  
Cos(theta)-shift:           0.0164    0.0005  
Sin(2theta)-shift:         0.0000    0.0000

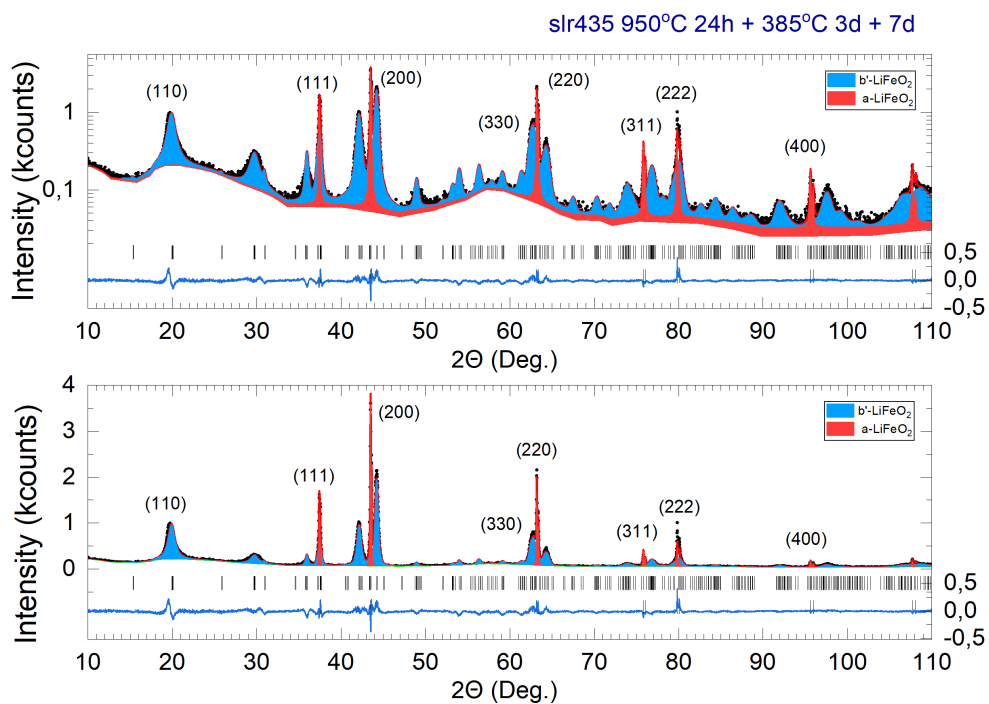
Reliability factors for points with Bragg contributions:

N-P+C: 4961  
R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1  
Rp: 11.4    Rwp: 10.2    Rexp: 0.26    Chi2: 0.159E+04    L.S. refinement  
Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1  
Rp: 26.0    Rwp: 11.0    Rexp: 0.27    Chi2: 0.159E+04  
Deviance: 0.163E+05    Dev\* : 3.279  
DW-Stat.: 0.5362    DW-exp: 1.9168  
N-sigma of the GoF: 79333.328  
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 0.159E+04

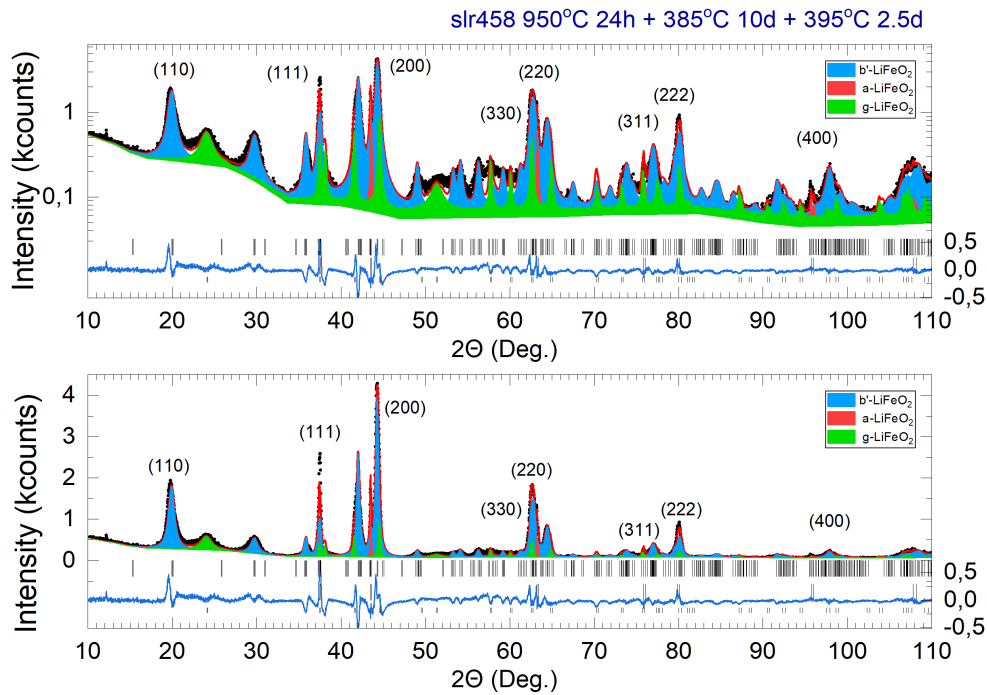
-----  
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1  
-----

Phase: 1    b'-LiFeO2  
Bragg R-factor:34.1    Rf-factor=26.2    Vol:288.017(1)    Fract(%) :41.40(1)  
Phase: 2    a- LiFeO2 cubic  
Bragg R-factor:4.81    Rf-factor=3.61    Vol:71.948(1)    Fract(%) :58.60(1)

**Σχήμα 5.6:** Αποτελέσματα προσαρμογής του δείγματος BP002G, με χρήση της μεθόδου Rietveld, έπειτα από ανόπτηση 3 ημερών στους 385°C.



**Σχήμα 5.7:** Διαγράμματα Rietveld με λογαριθμικό και γραμμικό άξονα έντασης, του δείγματος BP002G, έπειτα από ανόπτηση 10 ημερών στους 385°C. Με μπλε χρώμα διακρίνονται οι κορυφές περίθλασης της φάσης β', ενώ με κόκκινο οι αντίστοιχες κορυφές της φάσης α.



**Σχήμα 5.8:** Διαγράμματα Rietveld με λογαριθμικό και γραμμικό άξονα έντασης, του δείγματος BP002G, έπειτα από αύξηση της θερμοκρασίας έψησης στους 395°C για 2.5 ημέρες. Παρατηρούμε την εμφάνιση κορυφών περίθλασης της φάσης γ (πράσινο χρώμα).

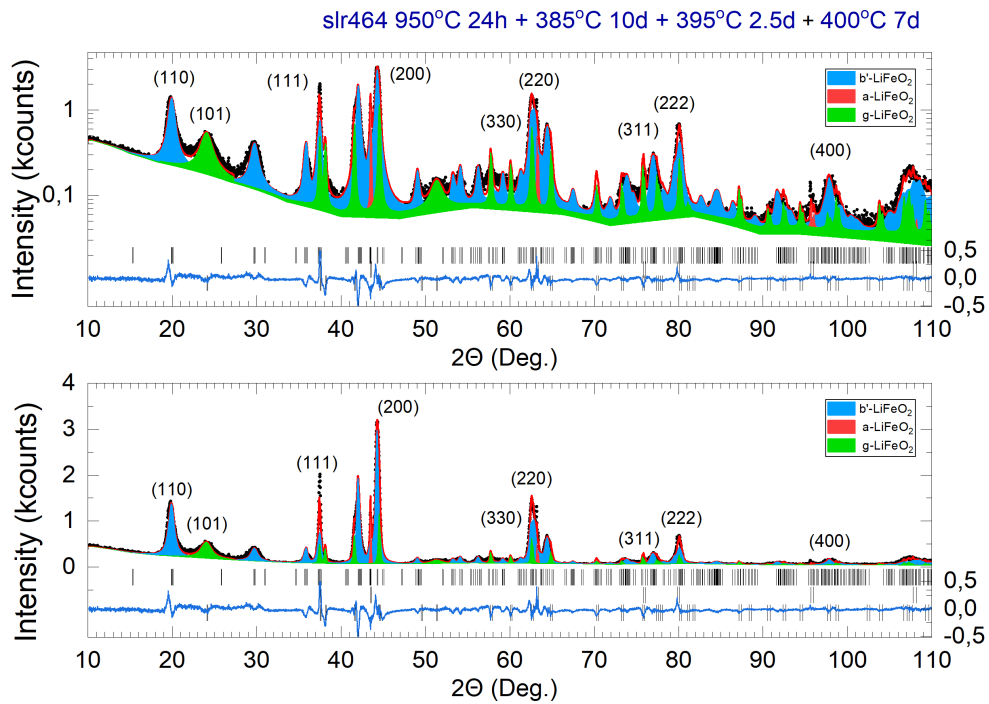
άμεσα με την ανάπτυξη μίας χαρακτηριστικής κορυφής της φάσης  $\beta'$ . Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η τάξη μικρής εμβέλειας που συναντήσαμε στη μελέτη της φάσης α σχετίζεται με την ανάπτυξη νανοπεριοχών με κρυσταλλογραφικές συσχετίσεις που συνδέονται με τη φάση  $\beta'$  και όχι με τη φάση γ. Αυτό είναι ένα συμπέρασμα που προέκυψε από τη συστηματική μελέτη των διαγραμμάτων Rietveld της ένωσης  $\text{LiFeO}_2$ , κατά τη διάρκεια του κρυσταλλογραφικού μετασχηματισμού από τη φάση α στη  $\beta'$ .

```

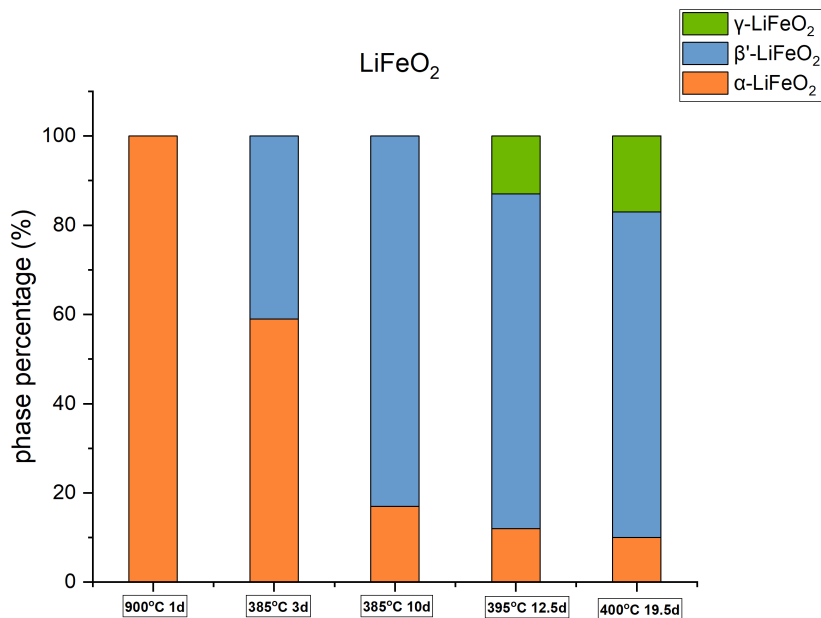
-----
Phase No.  1 b'-LiFeO2          C 2/c
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
4e1a     0.00000(0)  0.06300(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.250(0)  4
4e1b     0.00000(0)  0.06300(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.250(0)  4
4e2a     0.00000(0)  0.56200(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.250(0)  4
4e2b     0.00000(0)  0.56200(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.250(0)  4
4e3a     0.00000(0)  0.31300(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.500(0)  4
4e3b     0.00000(0)  0.85000(0)  0.25000(0)  0.510(0)  0.500(0)  4
8f1      0.24400(0)  0.06400(0)  0.26500(0)  0.800(0)  1.000(0)  8
8f2      0.24900(0)  0.31200(0)  0.26700(0)  0.800(0)  1.000(0)  8
Cell parameters:
              8.59271  0.00021
              11.54310  0.00080
              5.19705  0.00023
              90.00000  0.00000
              146.14931  0.00256
              90.00000  0.00000
X and Y parameters:
              0.01000  0.00000
              0.33685  0.00304
-----
Phase No.  2 a- LiFeO2 cubic      F M -3 M
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Li       0.00000(0)  0.00000(0)  0.00000(0)  0.510(0)  0.010(0)  4
Fe       0.00000(0)  0.00000(0)  0.00000(0)  0.310(0)  0.010(0)  4
O        0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.800(0)  0.021(0)  4
Cell parameters:
              4.15506  0.00007
X and Y parameters:
              0.09727  0.01079
              0.00102  0.00000
-----
Phase No.  3 LiFeO2 gamma phase  I 41/A M D
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Li       0.00000(0)  0.25000(0)  0.37500(0)  0.710(0)  0.250(0)  4
Fe       0.00000(0)  0.75000(0)  0.12500(0)  0.210(0)  0.250(0)  4
O        0.00000(0)  0.25000(0)  0.10460(0)  0.800(0)  0.500(0)  8
Cell parameters:
              4.06278  0.00022
              8.67501  0.00070
              90.00000  0.00000
X and Y parameters:
              0.00000  0.00000
              0.16685  0.01001
-----
Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C:  4985
R-factors (not corrected for background) for Pattern:  1
Rp:  14.3  Rwp:  15.0  Rexp:  0.20  Chi2:  0.533E+04  L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern:  1
Rp:  24.8  Rwp:  17.5  Rexp:  0.24  Chi2:  0.533E+04
Deviance:  0.548E+05  Dev* :  10.97
DW-Stat.:  0.1241  DW-exp:  1.9182
N-sigma of the GoF:  266187.750
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  0.533E+04
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern #  1
-----
Ph.1(b'-LiFeO2)  Bragg R-factor:67.6, Rf-factor=22.2, Vol:287.136(1), Fract(%) :76.22(1)
Ph.2(a-LiFeO2)  Bragg R-factor:14.4, Rf-factor=7.08, Vol:71.735(1), Fract(%) :11.80(1)
Ph.3(g-LiFeO2)  Bragg R-factor:75.6, Rf-factor=25.0, Vol:143.191(1), Fract(%) :11.98(1)

```

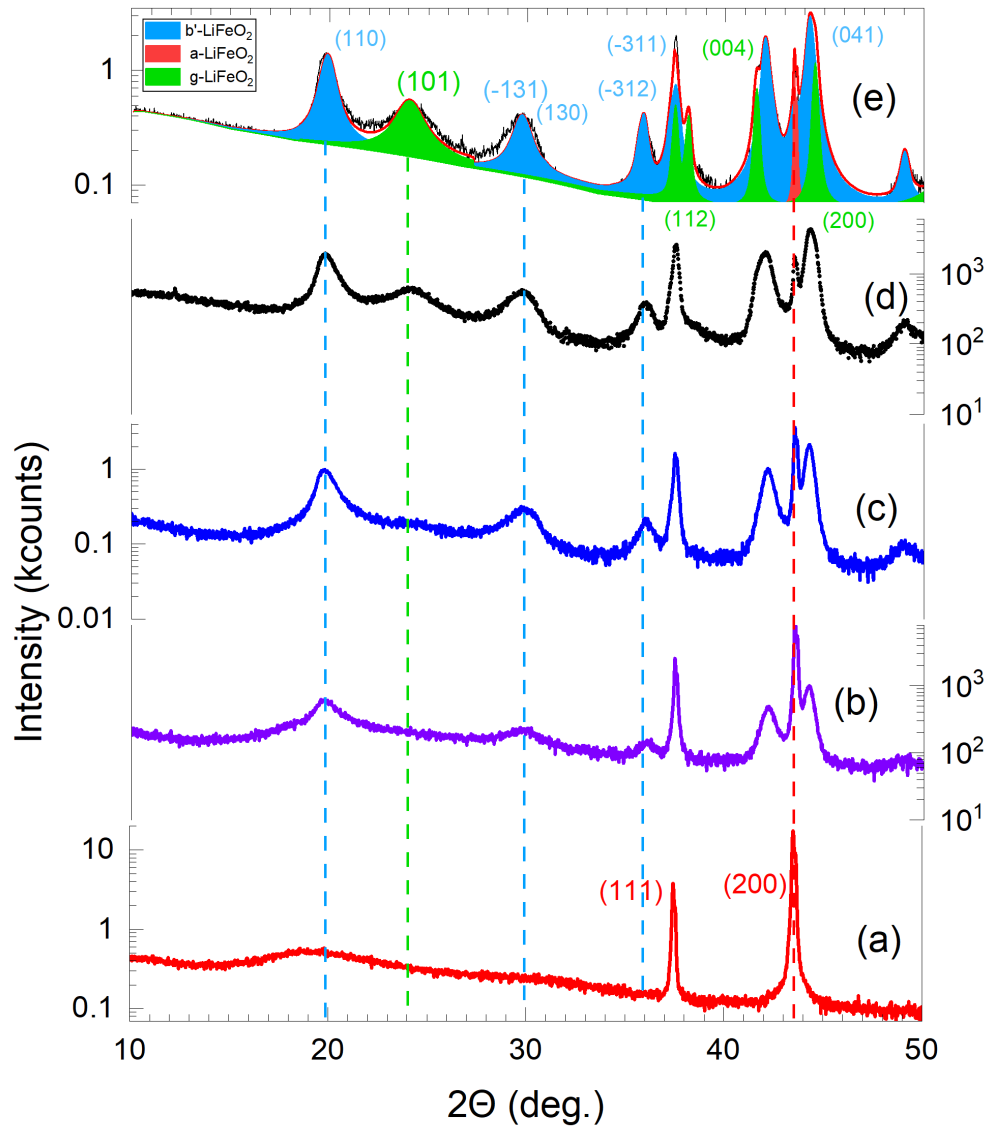
**Σχήμα 5.9:** Αποτελέσματα προσαρμογής του δείγματος BP002G, με χρήση της μεθόδου Rietveld, έπειτα από αύξηση της θερμοκρασίας έψησης στους 395°C για 2.5 ημέρες.



**Σχήμα 5.10:** Διαγράμματα Rietveld του δείγματος BP002G, έπειτα από αύξηση της θερμοκρασίας έψησης στους 400°C για 7 ημέρες. Η φάση γ αυξάνεται στο 16.43% κατά βάρος.



**Σχήμα 5.11:** Ποσοστά των φάσεων β' (μπλε χρώμα), α (πορτοκαλί χρώμα) και γ (πράσινο χρώμα), ως προς τη θερμική κατεργασία του δείγματος.



**Σχήμα 5.12:** Συγκεντρωτικά, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X κατά τον μετασχηματισμό της φάσης α σε β' και γ. Με το κόκκινο χρώμα (καμπύλη (a)) φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης του αρχικού (μονοφασικού) δείγματος που κρυσταλλώνεται στη δομή της φάσης α. Με το μωβ, μπλε και μαύρο χρώμα (καμπύλες (b), (c), (d)) παριστάνονται τα διαγράμματα περίθλασης του πολυφασικού δείγματος, όπως αυτά παρουσιάστηκαν στα σχήματα 5.5, 5.7 και 5.8. Με την καμπύλη (e) παριστάνεται το διάγραμμα Rietveld του δείγματος BP002G - slr464, όπως αυτό παρουσιάστηκε στο σχήμα 5.10.

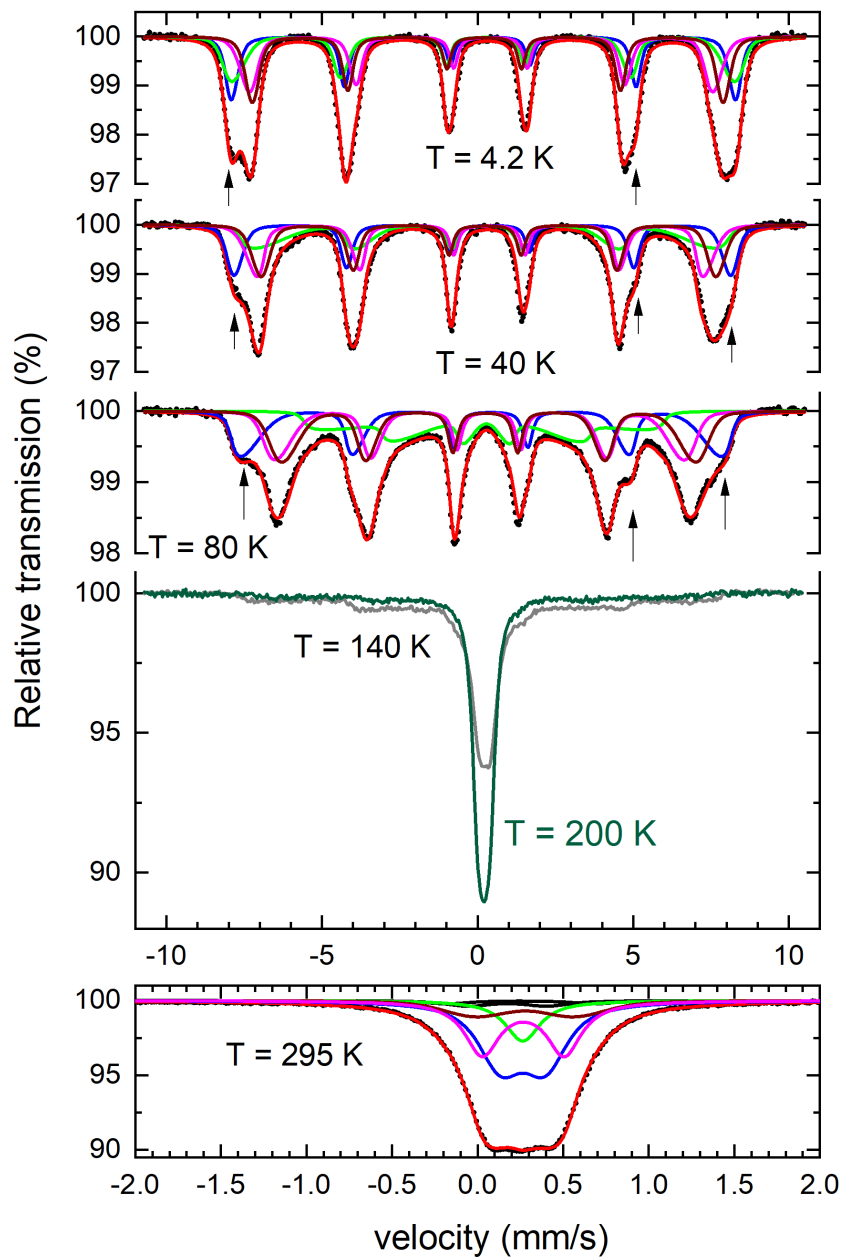


### 5.3 Φασματοσκοπία Mössbauer

Στο σχήμα 5.13 φαίνονται τα φάσματα Mössbauer για το πολυφασικό δείγμα BP002G - slr464. Το συγκεκριμένο δείγμα, σύμφωνα με την ανάλυση Rietveld του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X, είναι μείγμα φάσεων συναποτελούμενο από τις φάσεις  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> και  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>. Ως εκ τούτου, το φάσμα Mössbauer αυτού του δείγματος οφείλει να αποτελείται από την υπέρθεση των φασμάτων Mössbauer των επιμέρους φάσεων. Μπορούμε, ωστόσο, να παραλείψουμε τη συνιστώσα της φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, καθότι το ποσοστό της στο δείγμα είναι μικρότερο του 4% κατά βάρος.

Το φάσμα σε θερμοκρασία 4.2 K θα πρέπει να αποτελείται από μία μαγνητική συνιστώσα (εξάδα) που θα αντιπροσωπεύει τη μία ειδική θέση που καταλαμβάνουν τα ιόντα σιδήρου της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> και τρεις μαγνητικές συνιστώσες που θα αντιπροσωπεύουν τις τρεις ειδικές θέσεις των ιόντων σιδήρου στη μονοκλινή φάση  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>. Πράγματι, με προσεκτική παρατήρηση των κορυφών απορρόφησης 1 και 6 του φάσματος σε θερμοκρασία 4.2 K, αποκαλύπτεται πως το φάσμα έχει σύνθετη δομή: το εξωτερικό μέρος των κορυφών απορρόφησης 1 και 6 μπορεί να αναπαρσταθεί με μία μαγνητική συνιστώσα, η οποία θα περιγράφεται από τις υπέρλεπτες παραμέτρους της φάσης  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, ενώ το υπόλοιπο μέρος του φάσματος μπορεί να αποδοθεί στη φάση  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub>. Με βάση αυτό το μοντέλο, προσαρμόσαμε τα φάσματα στις θερμοκρασίες 4.2 K, 40 K και 80 K.

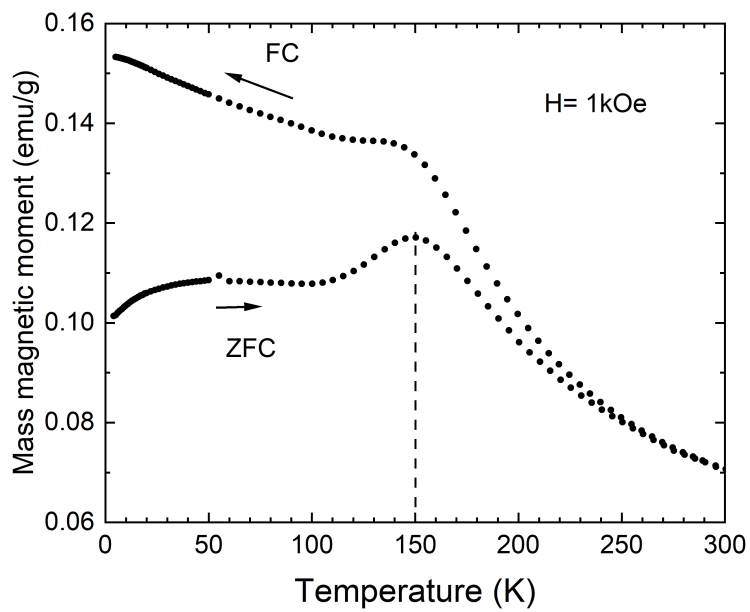
Προκειμένου η προσαρμογή να γίνει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο, θεωρήσαμε μία περικομμένη ασύμμετρη κατανομή του υπέρλεπτου πεδίου για τις μαγνητικές συνιστώσες και σταθερή τιμή για το πλάτος FWHM,  $\Gamma/2 = 0.15$  mm/s για όλες τις συνιστώσες. Οι υπέρλεπτες παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τη μαγνητική συνιστώσα που αντιστοιχεί στη φάση  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> είναι:  $\delta_1 = 0.56(1)$  mm/s,  $H_1 = 520(1)$  kOe,  $u_1 = -0.11(1)$  mm/s,  $\sigma_{l,1} = 10(1)$  kOe,  $\sigma_{h,1} = 5(1)$  kOe και  $A_1 = 23\%$ . Οι υπόλοιπες τρεις μαγνητικές συνιστώσες που αντιστοιχούν στη φάση  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub> περιγράφονται από τις υπέρλεπτες παραμέτρους:  $\delta_2 = 0.43(1)$  mm/s,  $H_2 = 517(1)$  kOe,  $u_2 = -0.04(1)$  mm/s,  $\sigma_{l,2} = 23(1)$  kOe,  $\sigma_{h,2} = 11(1)$  kOe,  $A_2 = 25\%$ ,  $\delta_3 = 0.51(1)$  mm/s,  $H_3 = 473(1)$  kOe,  $u_3 = -0.15(1)$  mm/s,  $\sigma_{l,3} = 9(1)$  kOe,  $\sigma_{h,3} = 16(1)$  kOe,  $A_3 = 26\%$  και  $\delta_4 = 0.51(1)$  mm/s,  $H_4 = 482(1)$  kOe,  $u_4 = 0.05(1)$  mm/s,  $\sigma_{l,4} = 8(1)$  kOe,  $\sigma_{h,4} = 9(1)$  kOe,  $A_4 = 26\%$ . Από τις τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων συμπεραίνουμε ότι ο σίδηρος στη φάση  $\beta'$  είναι τρισηνής στην κατάσταση υψηλού spin  $S = 5/2$ . Οι παρουσία κατανομών στα υπέρλεπτα μαγνητικά πεδία της φάσης  $\beta'$  σχετίζεται άμεσα με την αταξία που τη χαρακτηρίζει, σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος των περιοχών που δίνουν σύμφωνη σκέδαση, όπως διαπιστώσαμε κατά την ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X. Η θερμοκρασιακή με-



Σχήμα 5.13: Φάσματα Mössbauer του δείγματος BP002G - slr464, σε διάφορες θερμοκρασίες.

ταβολή που εμφανίζουν τα φάσματα Mössbauer μοιάζει με αυτή που παρατηρούμε σε δείγματα μαγνητικών νανοσωματιδίων (φαρδιές κατανομές του υπέρλεπτου πεδίου σε συνδυασμό με μικρό μέσο μέγεθος νανοπεριοχών).

Στο σχήμα 5.14 παρουσιάζουμε τη μεταβολή της μαγνητικής ροπής του δείγματος BP002G - slr464. Η μαγνητική μέτρηση έγινε με το ακόλουθο πρωτόκολλο: Αρχικά, το δείγμα ψύχθηκε στους 5 K, σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Στη συνέχεια, επιβάλαμε μαγνητικό πεδίο  $H = 1$  kOe και συλλέξαμε τις μετρήσεις, κατά τη θέρμανση, από 5 K έως 300 K (κλάδος ZFC) και, κατά τη ψύξη, από 300 K έως 5 K (κλάδος FC). Η μεγάλη διαφορά για  $T < 150$  K, στους κλάδους ZFC και FC είναι πιθανό να σχετίζεται με το γεγονός ότι η φάση  $\beta'$  αποτελείται από περιοχές νανοδιαστάσεων. Η κορυφή στους 150 K μπορεί να αντιπροσωπεύει είτε τη θερμοκρασία Néel, όπου πραγματοποιείται η μετάβαση της φάσης  $\beta'$  από την αντισιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική κατάσταση, είτε τη θερμοκρασία εμπλοκής της μαγνητικής ροπής (blocking temperature). Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι το δείγμα αποτελείται από μία κατανομή μεγεθών της φάσης  $\beta'$ , γεγονός που περιπλέκει την ερμηνεία των μαγνητικών μετρήσεων. Η διαφοροποίηση των κλάδων ZFC και FC για  $T \approx 250$  K είναι πιθανό να σχετίζεται με τη θερμοκρασία εμπλοκής της μαγνήτισης των νανοσωματιδίων της φάσης  $\gamma$ . Υπενθυμίζουμε ότι για μεγαλύτερα μεγέθη κρυσταλλιτών της φάσης  $\gamma$ , η θερμοκρασία μετάβασης από την αντισιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική κατάσταση βρίσκεται στο διάστημα 310-350 K.



**Σχήμα 5.14:** Μεταβολή της μαγνητικής ροπής ανά γραμμάριο του πολυφασικού δείγματος BP002G - slr464. Η μαγνητική μέτρηση έγινε με το ακόλουθο πρωτόκολλο: Αρχικά, το δείγμα ψύχθηκε στους 5 K σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Στη συνέχεια, επιβάλαμε μαγνητικό πεδίο  $H = 1$  kOe και συλλέξαμε τις μετρήσεις, κατά τη θέρμανση, από 5 K έως 300 K (κλάδος ZFC), και, κατά τη ψύξη, από 300 K έως 5 K (κλάδος FC).

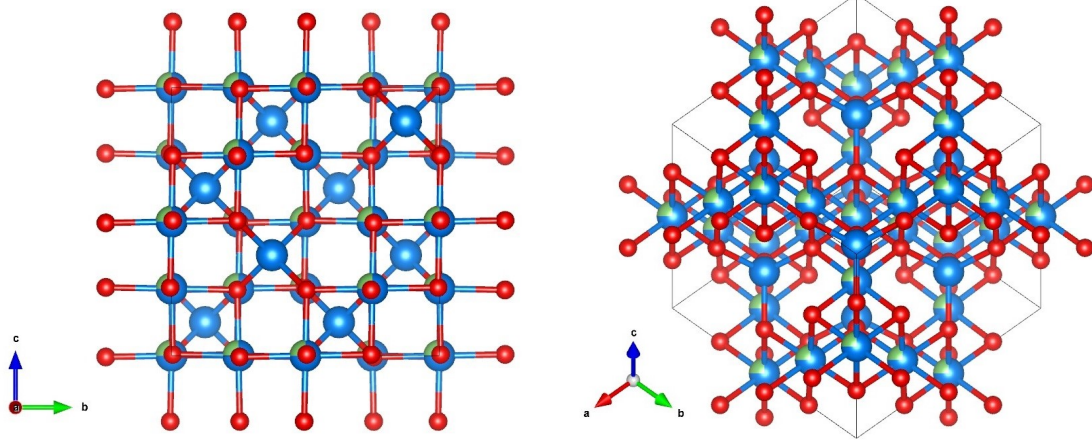
# Κεφάλαιο 6

## Μελέτη του πενταφερρίτη λιθίου

### $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

#### 6.1 Η άτακτη φάση του πενταφερρίτη λιθίου

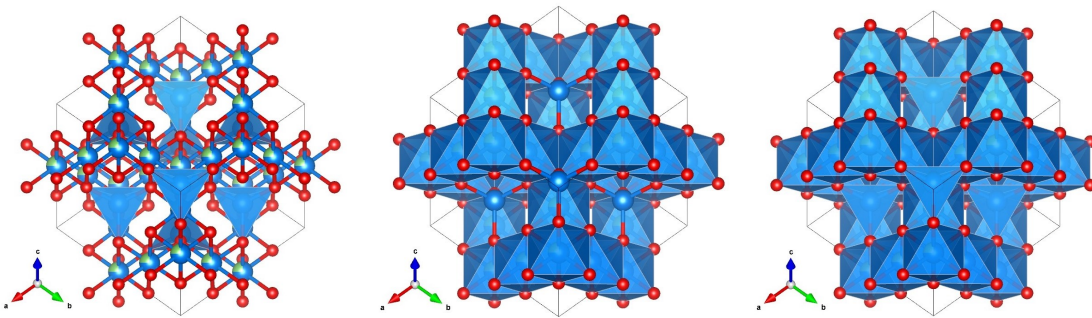
Η άτακτη φάση του πενταφερρίτη λιθίου κρυσταλλώνεται στην αντίστροφη δομή σπινελίου και περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου  $Fd\bar{3}m$  (No. 227). Στην τυπική δομή σπινελίου, με γενικό τύπο  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , τα κατιόντα B καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις 16c, τα κατιόντα A τις τετραεδρικές θέσεις 8a και τα ανιόντα οξυγόνου τις θέσεις 32e. Στην αντίστροφη δομή σπινελίου, εμφανίζεται ένα είδος ιοντικής διάχυσης από τις 8a τετραεδρικές θέσεις στις 16c οκταεδρικές θέσεις. Σύμφωνα με το γενικό χημικό τύπο των σπινελίων, η αντίστροφη δομή σπινελίου, για τον πενταφερρίτη λιθίου, παίρνει τη μορφή  $\text{Fe}[\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}]\text{O}_4$ . Τα ιόντα λιθίου και σιδήρου καταλαμβάνουν από κοινού τις οκταεδρικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, ενώ οι τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται αποκλειστικά από ιόντα σιδήρου. Η παρουσία σιδήρου και στις δύο κρυσταλλογραφικές θέσεις, καθιστά τον πενταφερρίτη λιθίου ένα σπινέλιο με αντίστροφη κρυσταλλική δομή. Συγκεκριμένα, οι συντεταγμένες των θέσεων των κατιόντων είναι  $\text{Li}(16d)(0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $\text{Fe}(16d)(0.5, 0.5, 0.5)$  και  $\text{Fe}(8a)(0.125, 0.125, 0.125)$ . Τα ανιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τη θέση O(32e) με συντεταγμένες  $(0.25472, 0.25472, 0.25472)$ . Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζονται δύο αναπαραστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, με χρήση του προγράμματος Vesta, (α) σε  $x$  επίπεδο και (β) σε τυχαίο επίπεδο, ενώ στο σχήμα 6.2 φαίνονται τα πολύεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις κατιοντικές θέσεις. Η άτακτη δομή του πενταφερρίτη λιθίου εμφανίζει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός τύπου n) και επαρκή κινητικότητα των ιόντων λιθίου στο κρυσταλλικό πλέγμα.



(α) Αναπαράσταση σε x επίπεδο.

(β) Αναπαράσταση σε τυχαίο επίπεδο.

**Σχήμα 6.1:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , με χρήση του προγράμματος Vesta. Η μερική χρωματική επικάλυψη των κατιόντων υποδηλώνει το ποσοστό κατάληψης της αντίστοιχης θέσης.



(α) Οι τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από ιόντα σιδήρου.

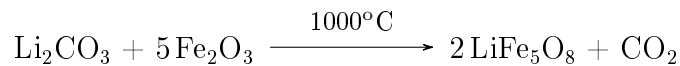
(β) Οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από ιόντα λιθίου και σιδήρου.

(γ) Το σύνολο των τετραεδρικών και οκταεδρικών θέσεων.

**Σχήμα 6.2:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , με χρήση του προγράμματος Vesta, όπου φαίνονται τα πολύεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις κατιοντικές θέσεις.

### 6.1.1 Σύνθεση

Συνθέσαμε τα δείγματα BP014A, BP015, BP016 και BP019 της άτακτης φάσης του πενταφερρίτη λιθίου. Όλα αυτά τα δείγματα κρυσταλλώνονται στη δομή που περιγράφεται από την ίδια ομάδα συμμετρίας χώρου, όπως παρουσιάζεται στην παράγραφο 6.1.2 για το δείγμα BP014A - slr1352. Οι πρώτες ύλες που επιλέξαμε είναι το ανθρακικό λίθιο υψηλής καθαρότητας ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) και το τριοξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Για την παρασκευή 2.5 g τελικού προϊόντος, υπολογίσαμε στοιχειομετρικά και ζυγίσαμε σε ζυγό ακριβείας 0.3228(1) g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  και 3.4877(1) g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Αναμείξαμε τα αντιδραστήρια σε γουδί από αχάτη, ώστε να σχηματιστεί ομογενές μείγμα. Συμπιέσαμε το μείγμα σε σχήμα κυλινδρικής παστίλιας, με χρήση πρέσας ( $180\text{kg}/\text{cm}^2$ ). Η παστίλια υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης και την πυροσυσσωμάτωσή της. Προκειμένου να σχηματιστεί η άτακτη φάση του πενταφερρίτη, η θερμική κατεργασία που ακολουθήσαμε περιλαμβάνει θέρμανση στους  $900 - 1000^\circ\text{C}$  για 24 ώρες και έπειτα απότομη ψύξη των δειγμάτων σε νερό θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η ακόλουθη:

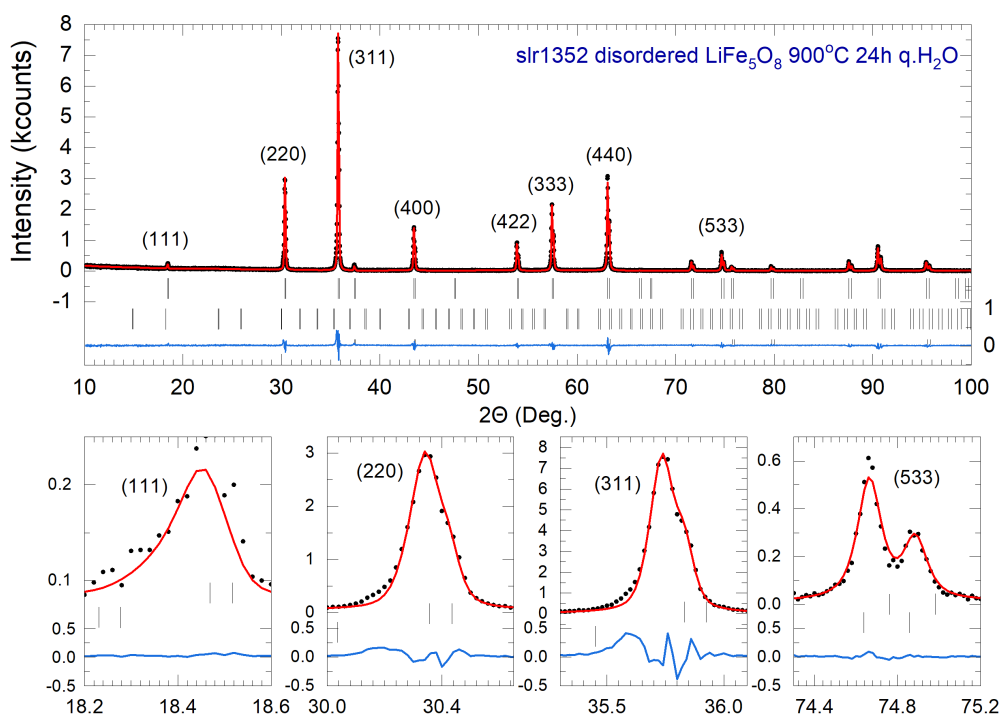


Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η ψύξη των δειγμάτων σε υγρό άζωτο δημιουργεί μείγμα άτακτου και διατεταγμένου πενταφερρίτη λιθίου. Πιθανόν η ψύξη με υγρό άζωτο να μην ελαττώνει τη θερμοκρασία του δείγματος [62] με το ρυθμό που απαιτείται, για το σχηματισμό του άτακτου πενταφερρίτη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

### 6.1.2 Περίθλαση ακτίνων X

Ταυτοποιήσαμε το δείγμα BP014A - slr1352 με περίθλαση ακτίνων X και αναλύσαμε την κρυσταλλική δομή του με τη μέθοδο Rietveld. Η εκτίμηση του υποβάθρου πραγματοποιήθηκε με γραμμική παρεμβολή μεταξύ 20 σημείων, τα οποία δεν ανήκουν στις κορυφές περίθλασης. Η συνάρτηση που περιγράφει τις κορυφές περίθλασης είναι η συνάρτηση T-C-H Pseudo-Voigt (No. 7). Αυτή η συνάρτηση συνελίχθηκε με ασυμμετρική και αξονική απόκλιση, όπως διατυπώθηκε από τους Van Laar et al. [39], με χρήση της μεθόδου των Finger et al. [40], ενώ η ασυμμετρία των κορυφών περίθλασης, εξαιτίας της αξονικής απόκλισης, διορθώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Berar et al. [41]. Για την ανάλυση του διαγράμματος περίθλασης, χρησιμοποιήσαμε ως μοντέλο δομής, τη δομή που περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου  $Fd\bar{3}m$  (No. 227) (συμβολισμός Hermann-Mauguin), του κυβικού κρυσταλλογραφικού συστήματος, με εδροκεντρωμένο πλέγμα Bravais F, σημειακή συμμετρία Laue  $m\bar{3}m$  και πολλαπλότητα γενικής θέσης 192. Στο σχήμα 6.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld του δείγματος BP014A-slr1352. Η κρυστάλλωση

του δείγματος είναι πολύ καλή και η προσαρμογή έχει επιτευχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Στον πίνακα του σχήματος 6.4 φαίνονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής κατά Rietveld.



**Σχήμα 6.3:** Διάγραμμα Rietveld του δείγματος BP014A - slr1352, της άτακτης φάσης της ένωσης  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

### 6.1.3 Διαφορική θερμική και θεροβαρυτική ανάλυση

Στο σχήμα 6.5 παρουσιάζονται (α) το θερμόγραμμα της διαφορικής θερμικής μέτρησης και (β) το θερμόγραμμα της θεροβαρυτικής μέτρησης, για το δείγμα BP014A - slr1352 της άτακτης φάσης του πενταφερρίτη. Στο θερμόγραμμα της διαφορικής θερμικής μέτρησης, τόσο κατά τη θέρμανση, όσο και κατά την ψύξη του δείγματος (ρυθμός μεταβολής θερμοκρασίας  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ), δεν παρατηρούνται μεγάλες ενδόθερμες ή εξώθερμες κορυφές, παρά μόνο μικρές διακυμάνσεις που πιθανόν να μπορούν να αποδοθούν στην κινητικότητα του λιθίου στο δείγμα. Από το θερμόγραμμα της θεροβαρυτικής μέτρησης, μπορεί να εξαχθεί η θερμοκρασία Curie του δείγματος, που εκτιμάται, από την «απώλεια μάζας» του δείγματος, στους  $625^\circ\text{C}$ .



```

-----
Phase No. 1 Disordered spinel structure (LiFe5O8) F d -3 M
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
16d1     0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.132(0)  0.063(0)  16
16d2     0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.700(0)  0.021(0)  16
8a1      0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.121(0)  0.042(0)   8
8a2      0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.700(0)  0.000(0)   8
32e      0.25472(18) 0.25472(18) 0.25472(18) 0.538(0)  0.167(0)  32

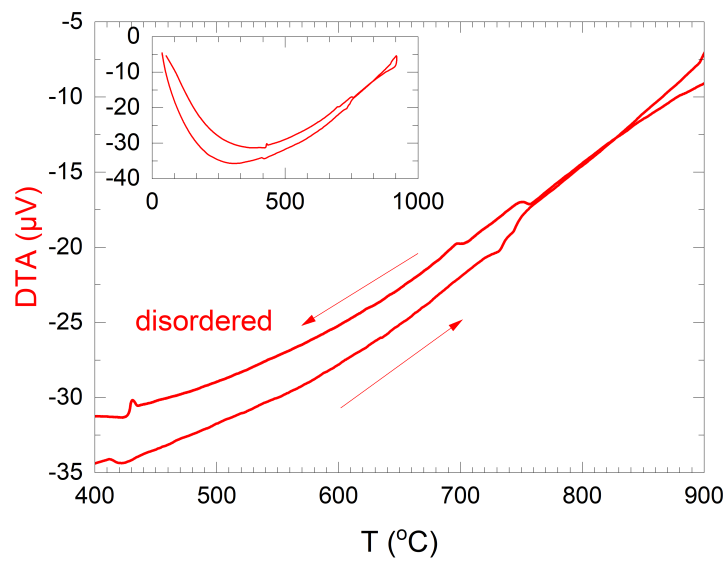
Cell parameters:          8.33277  0.00003

Overall scale factor:    0.00011  0.00001
X and Y parameters:     0.07799  0.00138
                        0.00000  0.00000
-----
Global parameters:
Zero-point:             0.0424  0.0004
Cos(theta)-shift:      0.0000  0.0000
Sin(2theta)-shift:     0.0000  0.0000

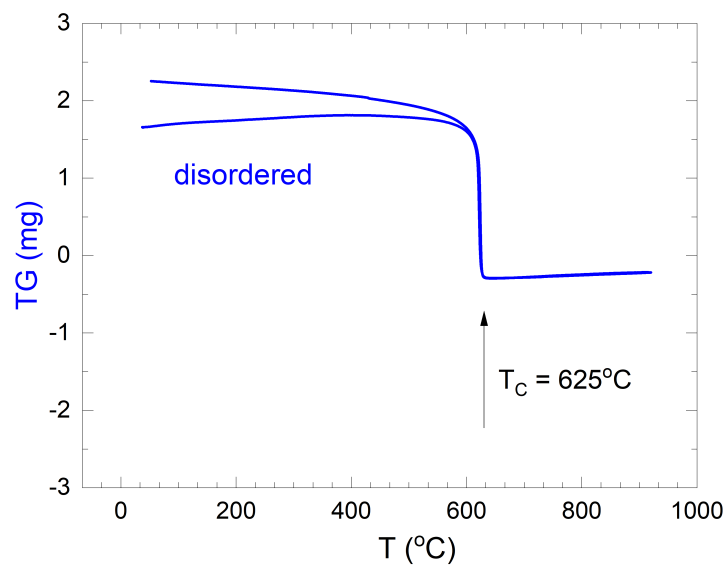
Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C: 3954
R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
Rp: 11.3 Rwp: 6.89 Rexp: 0.28 Chi2: 622. L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
Rp: 16.0 Rwp: 6.99 Rexp: 0.28 Chi2: 622.
Deviance: 0.108E+05 Dev* : 2.707
DW-Stat.: 0.7806 DW-exp: 1.9049
N-sigma of the GoF: 27594.545
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 622.
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
Phase 1 Disorder spinel structure (LiFe5O8) Wyckoff Positions Fd-3m (No. 227)
[origin choice 2] 192i (xyz), 16d (1/2 1/2 1/2) 8a (1/8,1/8,1/8) 32e(x,x,x)
Bragg R-factor:10.8 Rf-factor=10.4 Vol:578.587(1)

```

**Σχήμα 6.4:** Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος περίθλασης της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , δείγμα BP014A - slr1352.



(α) Θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής μέτρησης.



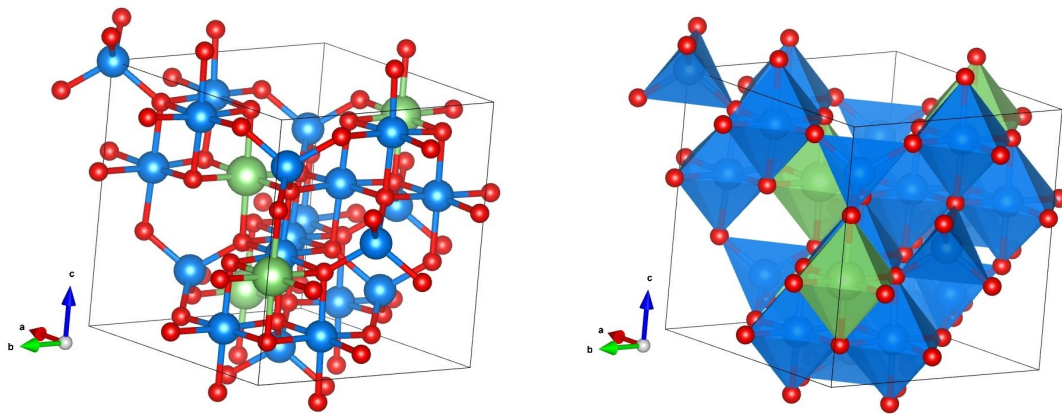
(β) Θερμόγραμμα θερμοβαρυντικής μέτρησης.

**Σχήμα 6.5:** Διαφορική θερμική και θερμοβαρυντική ανάλυση της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Δεν εμφανίζονται μεγάλες ενδόθερμες ή εξώθερμες κορυφές, ενώ η θερμοκρασία Curie εκτιμάται στους  $625^\circ\text{C}$ .

## 6.2 Η διατεταγμένη φάση του $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

Η διατεταγμένη φάση του πενταφερρίτη λιθίου κρυσταλλώνεται στην αντίστροφη δομή σπινελίου,  $\text{Fe}[\text{Li,Fe}]\text{O}_4$ , με ομάδα συμμετρίας χώρου  $P4_332$  (No. 212), πλεγματική σταθερά  $a = 8.3336(1)$  Å και αποτελεί την διατεταγμένη αλλοτροπική εκδοχή του πενταφερρίτη λιθίου. Η τακτοποίηση που εμφανίζει αυτή η φάση έγκειται στο γεγονός ότι οι θέσεις λιθίου και σιδήρου στο πλέγμα δεν προκύπτουν με τυχαιότητα, αλλά είναι συγκεκριμένες. Η θερμοκρασία Curie αυτής της φάσης είναι  $625^\circ\text{C}$ , έχει κυβική συμμετρία και εμφανίζει τάξη ιόντων λιθίου και σιδήρου τύπου 1:3, στις οκταεδρικές θέσεις της δομής σπινελίου. Συγκεκριμένα, τα ιόντα λιθίου και σιδήρου καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (4b) και (12d), αντίστοιχα, με συντεταγμένες  $\text{Li}(4b)(0.625, 0.625, 0.625)$  και  $\text{Fe}(12d)(0.125, 0.366, -0.116)$ , ενώ οι τετραεδρικές θέσεις (8c) καταλαμβάνονται αποκλειστικά από ιόντα σιδήρου, με συντεταγμένες  $\text{Fe}(8c)(-0.0017, -0.0017, -0.0017)$ . Τα ανιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις ειδικές θέσεις  $\text{O}(24e)(0.122, 0.124, 0.381)$  και  $\text{O}(8c)(0.386, 0.386, 0.386)$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετάπτωση του εδροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος της άτακτης φάσης σε απλό κυβικό πλέγμα.

Στο σχήμα 6.6 παρουσιάζεται η αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας, όπως σχεδιάστηκε με το πρόγραμμα Vesta. Στο 6.6(α) τα ανιόντα οξυγόνου αναπαρίστανται με κόκκινο χρώμα, ενώ τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου με πράσινο και γαλάζιο χρώμα, αντίστοιχα. Στο 6.6(β) αποτυπώνονται τα τετράεδρα και οκτάεδρα που σχηματίζονται γύρω από τις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις.



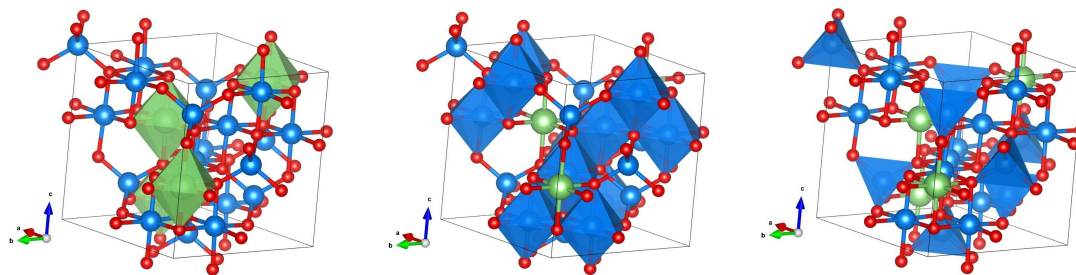
(α) Η μοναδιαία κυψελίδα με αποτύπωση των ιόντων.

(β) Η μοναδιαία κυψελίδα με αποτύπωση των πολυέδρων.

**Σχήμα 6.6:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της διατεταγμένης φάσης του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , με χρήση του προγράμματος Vesta.

Στο σχήμα 6.7 φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του διατεταγμένου πενταφερρίτη, όπου αποτυπώνονται οι οκταεδρικές θέσεις, οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα (α) λιθίου

και (β) σιδήρου, καθώς και οι τετραεδρικές θέσεις που καταλαμβάνονται από (γ) ιόντα σιδήρου.



(α) Οι οκταεδρικές θέσεις των ιόντων λιθίου.

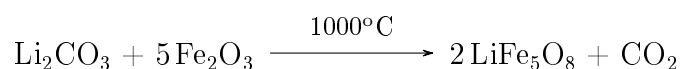
(β) Οι οκταεδρικές θέσεις των ιόντων σιδήρου.

(γ) Οι τετραεδρικές θέσεις των ιόντων σιδήρου.

**Σχήμα 6.7:** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της διατεταγμένης φάσης του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , με χρήση του προγράμματος Vesta. Αποτυπώνονται οι τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις των ιόντων.

## 6.2.1 Σύνθεση

Για τη διατεταγμένη φάση του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , συνθέσαμε τα δείγματα BP014B, BP017, BP018, BP021, BP022, BP023. Οι πρώτες ύλες που επιλέξαμε είναι το ανθρακικό λίθιο υψηλής καθαρότητας ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) και το τριοξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Για την παρασκευή 10.0 g τελικού προϊόντος υπολογίσαμε στοιχειομετρικά και ζυγίσαμε σε ζυγό ακριβείας 1.2910(1) g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  και 13.9507(1) g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Αναμείξαμε τις πρώτες ύλες σε γουδί από αχάτη, για το σχηματισμό ομογενούς μείγματος. Συμπιέσαμε το μείγμα σε πρέσα ( $180\text{kg}/\text{cm}^2$ ), ώστε να σχηματιστούν κυλινδρικές παστίλιες, και έπειτα ακολουθήσαμε την κατάλληλη θερμική κατεργασία για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης και την πυροσυσσωμάτωση του δείγματος. Η θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε με έψηση στους  $1000^\circ\text{C}$  για 24 ώρες και έπειτα ανόπτηση στους  $700^\circ\text{C}$  για 10 ημέρες. Η ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έγινε με αργό ρυθμό, στον αέρα. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η ακόλουθη:



## 6.2.2 Περίθλαση ακτίνων X

Ταυτοποιήσαμε το δείγμα BP018 - slr936 με περίθλαση ακτίνων X και αναλύσαμε την κρυσταλλική δομή του με τη μέθοδο Rietveld. Η εκτίμηση του υποβάθρου πραγματοποιήθηκε με γραμμική παρεμβολή μεταξύ 27 σημείων, τα οποία δεν ανήκουν στις κορυφές περίθλασης. Η συνάρτηση που περιγράφει τις κορυφές περίθλασης είναι η συνάρτηση T-C-H Pseudo-Voigt (No. 7). Αυτή η συνάρτηση συνελίχθηκε με ασυμμετρική και αξονική απόκλιση, όπως διατυπώθηκε από τους Van Laar et al. [39],

με χρήση της μεθόδου των Finger et al. [40], ενώ η ασυμμετρία των κορυφών περίθλασης, εξαιτίας της αξονικής απόκλισης, διορθώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Berar et al. [41]. Για την ανάλυση του διαγράμματος περίθλασης, χρησιμοποιήσαμε ως μοντέλο δομής, τη δομή που περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου  $P4_332$  (No. 212) (συμβολισμός Hermann-Mauguin), του κυβικού κρυσταλλογραφικού συστήματος, με πρωταρχικό πλέγμα Bravais P, σημειακή συμμετρία Laue  $m\bar{3}m$  και πολλαπλότητα της γενικής θέσης 24. Σε κάποια από τα δείγματα των οποίων η τάξη του λιθίου ήταν πλημμελής, οι υπερδομικές κορυφές εμφάνιζαν μεγαλύτερο πλάτος σε σύγκριση με το πλάτος των κορυφών της μέσης δομής. Προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική προσαρμογή κατά Rietveld, υιοθετήσαμε ένα πρότυπο επιλεκτικής διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης των οποίων οι δείκτες Miller ικανοποιούν τις συνθήκες:

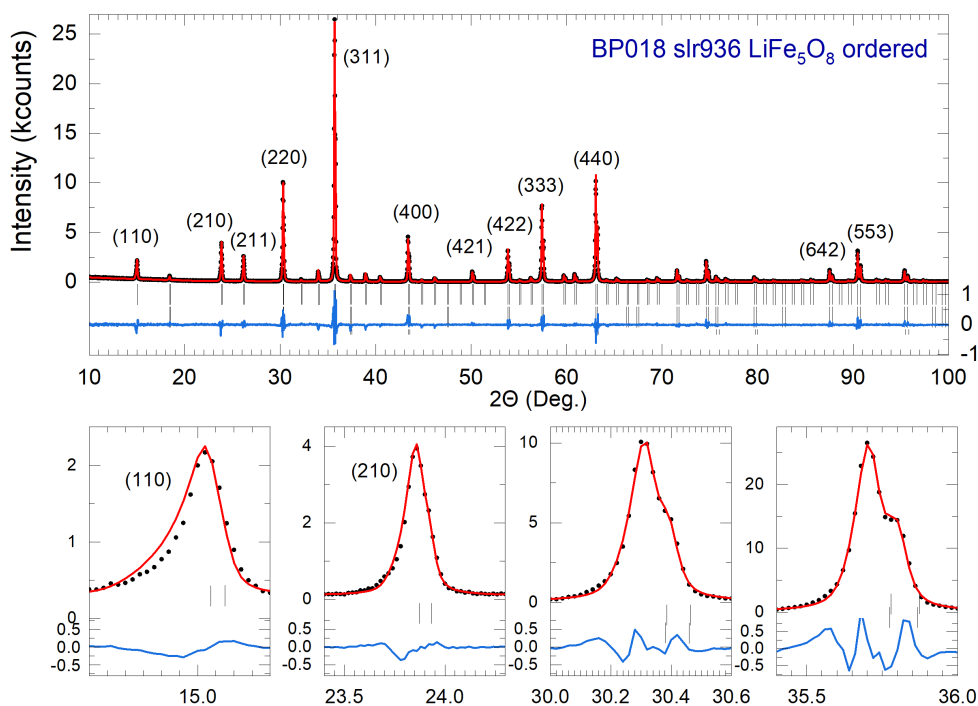
$$h + k = 2n_1 \pm 1 \quad (6.1)$$

$$h + \ell = 2n_2 \pm 1 \quad (6.2)$$

και

$$k + \ell = 2n_3 \pm 1 \quad (6.3)$$

όπου  $n_i$  ακέραιοι αριθμοί. Οι κορυφές που εμφανίζονται διαπλατυσμένες και έχουν δείκτες Miller που ικανοποιούν τις παραπάνω συνθήκες ονομάζονται υπερδομικές κορυφές. Για απλότητα, μηδενίσαμε τις παραμέτρους  $U, V, W$  του γκαουσιανού μέρους της γραμμής περίθλασης και αφήσαμε ελεύθερες για προσαρμογή τις παραμέτρους  $X, Y$  του λορεντζιανού μέρους. Στο σχήμα 6.8 φαίνεται το διάγραμμα Rietveld του δείγματος BP018 - slr936. Η προσαρμογή έχει επιτευχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό, με το δείκτη  $R_B$  να παίρνει την τιμή  $R_B = 2.95$ , ενώ στον πίνακα του σχήματος 6.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής.



Σχήμα 6.8: Διάγραμμα Rietveld της διατεταγμένης φάσης του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

### 6.2.3 Διαφορική θερμική και θεροβαρυτική ανάλυση

Στο θερμόγραμμα της διαφορικής θερμικής μέτρησης, σχήμα 6.10(α), παρατηρούμε πως εμφανίζεται μία πλατιά δίκορφη ενδόθερμη κορυφή κατά τη θέρμανση του δείγματος της διατεταγμένης φάσης του πενταφερρίτη λιθίου, σε θερμοκρασία 750°C, περίπου. Αυτή η κορυφή μπορεί να αποδοθεί στη δομική μετάβαση (αλλαγή φάσης) του δείγματος, από τη διατεταγμένη στην άτακτη φάση του πενταφερρίτη. Από την άλλη πλευρά, κατά την ψύξη του δείγματος, εμφανίζεται μία μεγάλη εξώθερμη κορυφή σε θερμοκρασία 710°C, περίπου. Αυτή η εξώθερμη κορυφή, καταδεικνύει και πάλι την αλλαγή φάσης που πραγματοποιείται στο δείγμα, αυτή τη φορά από την άτακτη φάση, στη διατεταγμένη. Στην ουσία, η ψύξη του δείγματος επιτρέπει στα ιόντα να τακτοποιηθούν σε νέες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, ελαχιστοποιώντας την ενέργεια του κρυστάλλου. Από το θερμόγραμμα της θεροβαρυτικής μέτρησης, σχήμα 6.10(β), εκτιμάται η θερμοκρασία Curie του δείγματος στους 625°C. Τόσο κατά τη θέρμανση, όσο και κατά τη ψύξη του δείγματος, η θερμοκρασία μεταβάλλεται με ρυθμό 20°C/min.

```

-----
Phase No. 1 Ordered spinel structure (LiFe5O8) P 43 3 2
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Li-o      0.62500(0)  0.62500(0)  0.62500(0)  0.500(0)  0.167(0)  4
Fe-t      -0.00163(15) -0.00163(15) -0.00163(15)  0.175(14)  0.333(0)  8
Fe-o      0.12500(0)  0.36626(11) -0.11626(11)  0.175(14)  0.500(0)  12
O1        0.12213(69)  0.12418(30)  0.38100(39)  0.776(36)  1.000(0)  24
O2        0.38558(69)  0.38558(69)  0.38558(69)  0.776(36)  0.333(0)  8

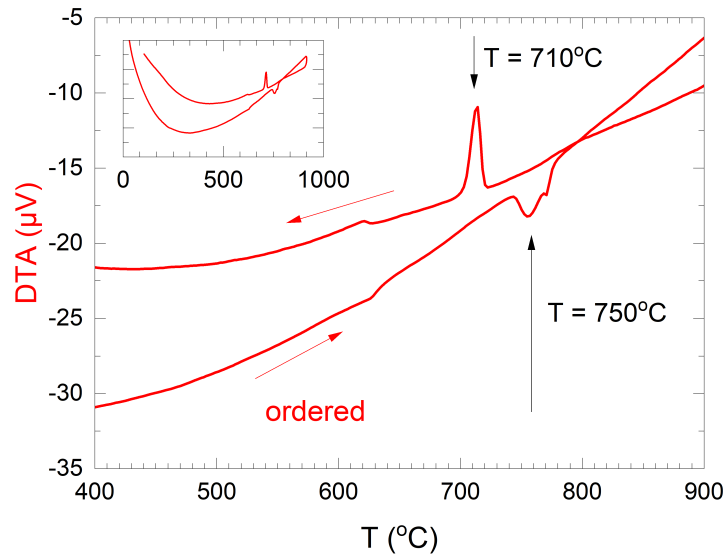
Cell parameters:          8.33363  0.00001

Overall scale factor:    0.00031  0.00001
X and Y parameters:     0.00000  0.00000
                        0.02600  0.00014
-----
Global parameters:
Zero-point:              0.0223  0.0000
Cos(theta)-shift:       -0.0078  0.0002
Sin(2theta)-shift:      0.0000  0.0000

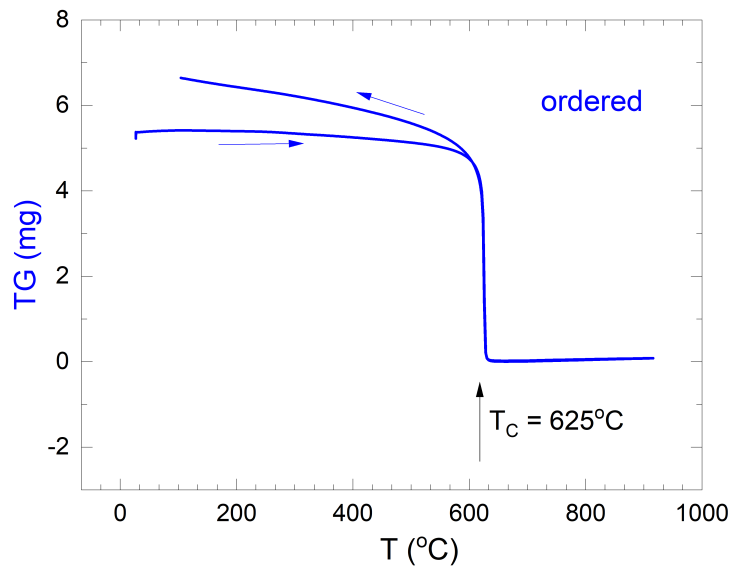
Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C: 4045
R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
Rp:7.15  Rwp:4.59  Rexp:0.09  Chi2: 0.275E+04 L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
Rp:9.22  Rwp:4.64  Rexp:0.09  Chi2:0.275E+04
Deviance:0.108E+05  Dev*:2.673
DW-Stat.:1.0124  DW-exp:1.9084
N-sigma of the GoF: 123617.133
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):0.275E+04
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
Phase 1 Ordered spinel structure (LiFe5O8)
Bragg R-factor:2.95  Rf-factor=3.73  Vol:578.765(1)

```

**Σχήμα 6.9:** Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος Rietveld της διατεταγμένης φάσης του  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , δείγμα BP018 - slr936.



(α) Θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής μέτρησης. Στους 750°C φαίνεται μία πλατιά ενδόθερμη κορυφή που φανερώνει τη μετάβαση του δείγματος από τη διατεταγμένη στην άτακτη φάση, κατά τη θέρμανσή του. Κατά τη ψύξη του δείγματος, στους 710°C, ξεκινά εκ νέου η τακτοποίηση των ιόντων στις θέσεις της διατεταγμένης φάσης.



(β) Θερμόγραμμα θερμοβαρυντικής μέτρησης. Η θερμοκρασία Curie εκτιμάται στους 625°C.

**Σχήμα 6.10:** Διαφορική θερμική και θερμοβαρυντική μέτρηση της διατεταγμένης φάσης του LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>.



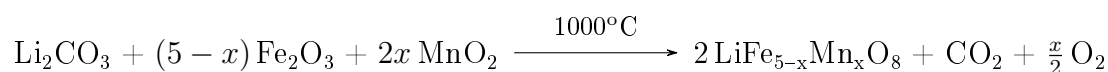
## Κεφάλαιο 7

### Μελέτη της άτακτης φάσης της ένωσης $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$

Συνθέσαμε δείγματα της ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$  (μεικτός φερρίτης),  $x = 0 - 1.2$ , με μερική υποκατάσταση του σιδήρου με μαγγάνιο, προκειμένου να εξετάσουμε την αλλαγή στις κρυσταλλοχημικές και μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων με αυτή την υποκατάσταση. Ταυτοποιήσαμε τα δείγματα αυτής της ένωσης με περίθλαση ακτίνων X και μελετήσαμε τις μαγνητικές ιδιότητές τους, σε ατομική κλίμακα, με φασματοσκοπία Mössbauer. Ο μεικτός φερρίτης κρυσταλλώνεται σε δύο δομές, την άτακτη και τη διατεταγμένη, όπως και ο πενταφερρίτης λιθίου  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

#### 7.1 Σύνθεση

Για την άτακτη δομή του μεικτού φερρίτη συνθέσαμε τα δείγματα BP095, BP098A, BP100A, BP101A, BP102A, BP103A, BP104A, BP105A, με διαφορετική πρόσμιξη σε μαγγάνιο,  $x = 0.05 - 1.2$  (βλ. σχήμα 7.1). Οι πρώτες ύλες ήταν υψηλής καθαρότητας ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), τριοξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και διοξείδιο του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ). Για την παρασκευή 6.0 g τελικού προϊόντος  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.05$ , υπολογίσαμε στοιχειομετρικά και ζυγίσαμε σε ζυγό ακριβείας 0.7748(1) g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 8.2880(1) g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και 0.0912(1) g  $\text{MnO}_2$ . Συμπιέσαμε το μείγμα των αντιδραστηρίων με χρήση πρέσας ( $180 \text{ kg/cm}^2$ ) ώστε να σχηματιστούν κυλινδρικές παστίλιες. Οι παστίλιες υπέστησαν θερμική κατεργασία με έψηση στους  $1000^\circ\text{C}$  για 48 ώρες και έπειτα ψύχθηκαν απότομα σε νερό θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε είναι η ακόλουθη:

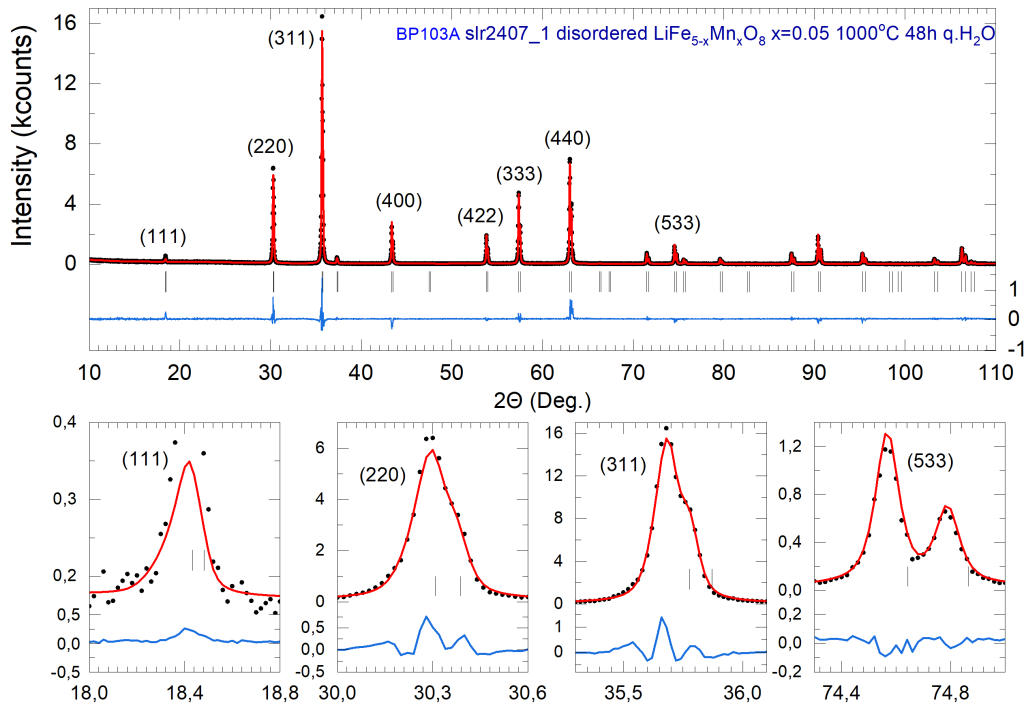




Σχήμα 7.1: Σύνθεση δειγμάτων της άτακτης φάσης του μεικτού φερρίτη,  $x = 0.05 - 1.2$ .

## 7.2 Περίθλαση ακτίνων X

Όλα τα δείγματα της άτακτης φάσης που παρασκευάσαμε είναι μονοφασικά και κρυσταλλώνονται στην αντίστροφη δομή σπινελίου. Η εκτίμηση του υποβάθρου πραγματοποιήθηκε με γραμμική παρεμβολή μεταξύ των σημείων επιλογής, τα οποία δεν ανήκουν στις κορυφές περίθλασης. Η συνάρτηση που περιγράφει τις κορυφές περίθλασης είναι η συνάρτηση T-C-H Pseudo-Voigt (No. 7). Αυτή η συνάρτηση συνελίχθηκε με ασυμμετρική και αξονική απόκλιση, όπως διατυπώθηκε από τους Van Laar et al. [39], με χρήση της μεθόδου των Finger et al. [40], ενώ η ασυμμετρία των κορυφών περίθλασης, εξαιτίας της αξονικής απόκλισης, διορθώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Berar et al. [41]. Το μοντέλο δομής που χρησιμοποιήσαμε περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου  $Fd\bar{3}m$  (No. 227) (συμβολισμός Hermann-Mauguin), σε κυβικό κρυσταλλογραφικό σύστημα, με πλέγμα Bravais F, σημεία συμμετρίας Laue  $m\bar{3}m$  και πολλαπλότητα γενικής θέσης 192, με τα ιόντα μαγγανίου να καταλαμβάνουν τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις. Η στρατηγική που ακολουθήσαμε για την προσαρμογή περιλαμβάνει το μηδενισμό του γκαουσιανού μέρους  $U, V, W = 0$  της γραμμής περίθλασης, ενώ όσον αφορά στο λορεντζιανό μέρος, μηδενίσαμε και αφήσαμε ελεύθερες για προσαρμογή εναλλάξ τις παραμέτρους  $X$  (isotropic strain parameter) και  $Y$  (isotropic size parameter) και καταγράψαμε τους δείκτες συμφωνίας, κατά Rietveld. Έπειτα, αφήσαμε και τις δύο παραμέτρους ελεύθερες για προσαρμογή. Η ανάλυση έδειξε πως οι χαμηλότεροι δείκτες συμφωνίας επιτυγχάνονται με αμφότερες τις παραμέτρους ελεύθερες. Στο σχήμα 7.2 φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος BP103A - slr2407\_1,  $x = 0.05$ . Η προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης στο πειραματικό φάσμα επιτεύχθηκε με τις παραμέτρους  $X$  και  $Y$  ελεύθερες. Παρατηρούμε ότι η κρυστάλλωση έχει επιτευχθεί σε μεγάλο βαθμό και η δομή περιγράφεται από λεπτές κορυφές περίθλασης. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής φαίνονται στον πίνακα του σχήματος 7.3.



**Σχήμα 7.2:** Διάγραμμα Rietveld της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.05$ , δείγμα BP103A - slr2407\_1.

Στο σχήμα 7.4 φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.2$ . Το δείγμα είναι μονοφασικό και η προσαρμογή έχει επιτευχθεί σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής φαίνονται στον πίνακα του σχήματος 7.5. Ο παράγοντας  $R_B$  παίρνει την τιμή  $R_B = 3.92$  καταδεικνύοντας την πολύ καλή προσαρμογή.

Παρόμοια εικόνα αποκομίζουμε και για τα υπόλοιπα δείγματα της άτακτης φάσης. Όλα κρυσταλλώνονται στην αντίστροφη δομή σπινελίου, με υψηλό βαθμό κρυστάλλωσης. Συγκεντρωτικά, στο σχήμα 7.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Rietveld όλων των δειγμάτων. Παρατηρούμε ότι, στις υψηλές γωνίες, η κορυφή (800) μετατοπίζεται προς χαμηλότερες τιμές καθώς η πρόσμιξη  $x$  σε μαγγάνιο αυξάνεται.

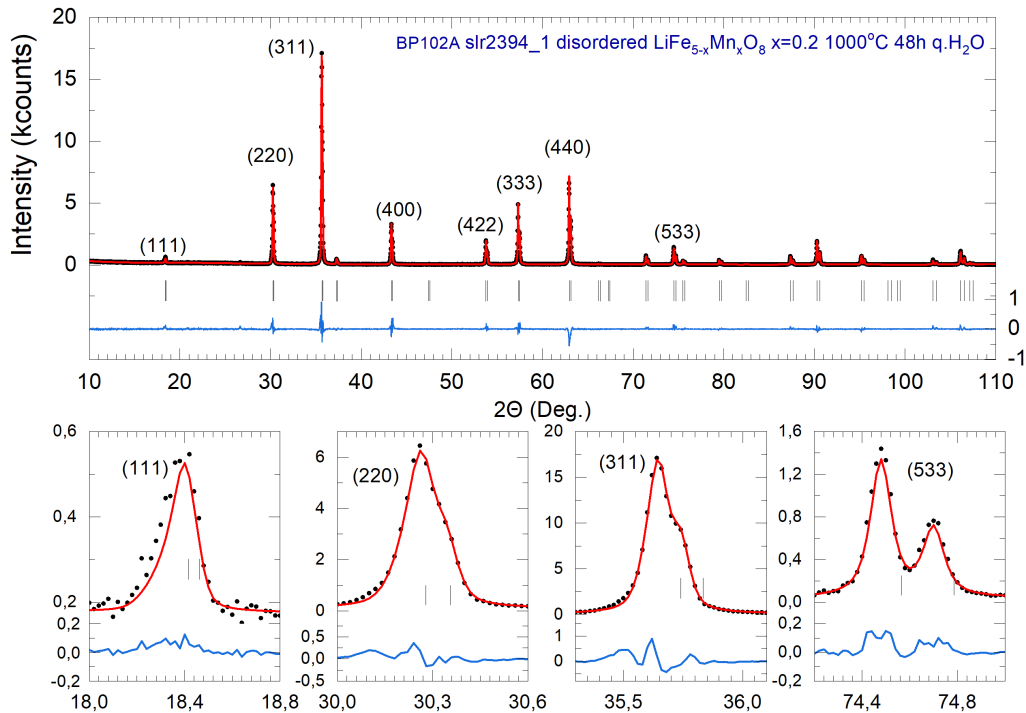
Στο σχήμα 7.7(α) φαίνεται η εξάρτηση της πλεγματικής σταθεράς από το ποσό του μαγγανίου στα δείγματα. Η γραμμική εξάρτηση των δύο μεγεθών θα μπορούσε να εξηγηθεί με βάση το νόμο του Vegard, με την παραδοχή ότι η ιοντική ακτίνα του μαγγανίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του τρισθενούς σιδήρου. Χρησιμοποιώντας δεδομένα από τη βιβλιογραφία [63], οι ιοντικές ακτίνες των ιόντων που μας ενδιαφέρουν, σε κατάσταση υψηλού σπιν (HS), είναι:  $R(\text{Fe}_{\text{IV}}^{3+}) = 0.63 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}) = 0.78 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Mn}_{\text{VI}}^{3+}) = 0.78 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Mn}_{\text{IV}}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Mn}_{\text{VI}}^{4+}) = 0.67 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Mn}_{\text{IV}}^{2+}) =$

```

-----
Phase No. 1 LiFe5-xMnxO8 x=0.05 F d -3 m
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Li        0.50000(0) 0.50000(0) 0.50000(0) 0.50000(0) 0.409(0) -0.006(1) 16
Fe-O     0.50000(0) 0.50000(0) 0.50000(0) 0.50000(0) 0.109(0) 0.032(0) 16
Mn       0.50000(0) 0.50000(0) 0.50000(0) 0.50000(0) 0.409(0) 0.029(0) 16
Fe-T     0.12500(0) 0.12500(0) 0.12500(0) 0.12500(0) 0.200(0) 0.022(0) 8
Mn       0.12500(0) 0.12500(0) 0.12500(0) 0.12500(0) 0.539(0) 0.016(0) 8
Li       0.12500(0) 0.12500(0) 0.12500(0) 0.12500(0) 0.539(0) 0.016(0) 8
O        0.25366(0) 0.25366(0) 0.25366(0) 0.25366(0) 0.800(0) 0.162(0) 32
Cell parameters:          8.34010  0.00001
Overall scale factor:    0.00023  0.00001
X and Y parameters:     0.02379  0.00000
                        0.01328  0.00000
-----
Global parameters:
Zero-point:              0.0394  0.0000
Cos(theta)-shift:       -0.0136  0.0000
Sin(2theta)-shift:     -0.0068  0.0000
Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C: 3622
R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
Rp: 8.48 Rwp: 12.0 Rexp: 7.60 Chi2: 2.50 L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
Rp: 11.6 Rwp: 14.5 Rexp: 9.18 Chi2: 2.50
Deviance: 0.896E+04 Dev* : 2.466
DW-Stat.: 1.3496 DW-exp: 1.8985
N-sigma of the GoF: 64.035
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 2.50
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
Phase 1 LiFe5-xMnxO8 x=0.05 Fd-3m #227 occupancy 0=0.08333 T=0.041666 0 0.1667
Bragg R-factor: 5.86 Rf-factor=5.49 Vol: 580.115(1) Fract(%): 100.00(1)

```

**Σχήμα 7.3:** Αποτελέσματα προσαρμογής Rietveld πειραματικού - θεωρητικού διαγράμματος περίθλασης της ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.05$ , δείγμα BP103A - slr2407\_1.



Σχήμα 7.4: Διάγραμμα Rietveld της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.2$ .

$0.80 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Mn}_{\text{VI,HS}}^{2+}) = 0.97 \text{ \AA}$  και  $R(\text{O}^{2-}) = 1.20 \text{ \AA}$ . Με βάση την ιοντική ακτίνα του τρισθενούς μαγγανίου, σε κατάσταση υψηλού σπιν, η αύξηση της πλεγματικής σταθεράς δεν μπορεί να εξηγηθεί. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και εάν υποθέσουμε ότι το μαγγάνιο βρίσκεται σε οξειδωτική βαθμίδα  $4+$ . Η περίπτωση του δισθενούς μαγγανίου θα μπορούσε να εξηγήσει την αύξηση της πλεγματικής σταθεράς, αλλά το γεγονός ότι η χημική αντίδραση πραγματοποιήθηκε στον αέρα, μας οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η παρουσία του δισθενούς μαγγανίου είναι μάλλον αδύνατη. Μία πιθανή εξήγηση που θα μπορούσε να δοθεί είναι να θεωρήσουμε ότι το τρισθενές μαγγάνιο προκαλεί, τοπικά, ασυσχέτιστες χωρικές παραμορφώσεις τύπου Jahn–Teller [65]<sub>(παρ. 13.4)</sub>, με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Η γραμμική προσαρμογή με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων δίνει βέλτιστη ευθεία της μορφής  $a(x) = c_1 + c_2x$ , με  $c_1 = 8.338(1) \text{ \AA}$  και  $c_2 = 0.046(1) \text{ \AA}$ .

Στο σχήμα 7.7(β) παρουσιάζεται η εξάρτηση της μέσης παραμέτρου της μέγιστης παραμόρφωσης, καθώς και τα μήκη των δεσμών στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις του κρυστάλλου, ως συνάρτηση της πρόσμιξης  $x$  σε μαγγάνιο.

```

-----
Phase No. 1      LiFe5-xMnxO8 x=0.2      F d -3 m
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Li        0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.409(0)  0.012(0)  16
Fe-O     0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.109(0)  0.033(0)  16
Mn       0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.409(0)  0.029(0)  16
Fe-T     0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.200(0)  0.021(0)   8
Mn       0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.539(0)  0.016(0)   8
Li       0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.539(0)  0.016(0)   8
O        0.25366(0)  0.25366(0)  0.25366(0)  0.25366(0)  0.800(0)  0.164(0)  32

Cell parameter          8.34838   0.00001

Overall scale factor:   0.00023   0.00001
X and Y parameters:    0.02000   0.00000
                      0.01056   0.00000

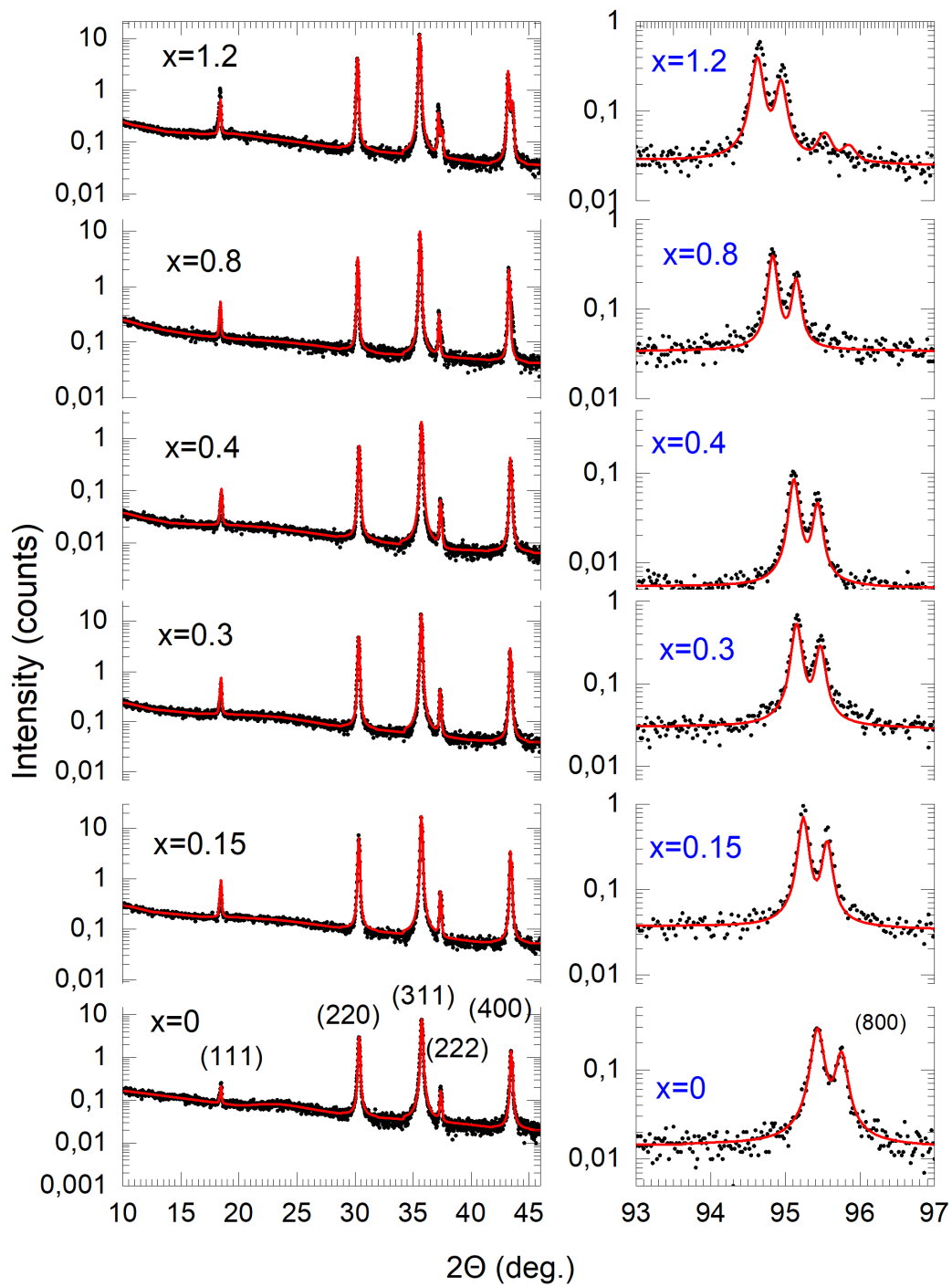
-----
Global parameters:
Zero-point:            0.0397   0.0000
Cos(theta)-shift:     -0.0134   0.0000
Sin(2theta)-shift:    -0.0089   0.0000

Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C: 3671
R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
Rp:7.72   Rwp:11.0   Rexp: 7.47  Chi2: 2.16   L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
Rp:10.7   Rwp:13.3   Rexp: 9.09  Chi2: 2.16
Deviance: 0.769E+04   Dev* : 2.088
DW-Stat.: 1.4354     DW-exp: 1.8992
N-sigma of the GoF: 49.546
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 2.16

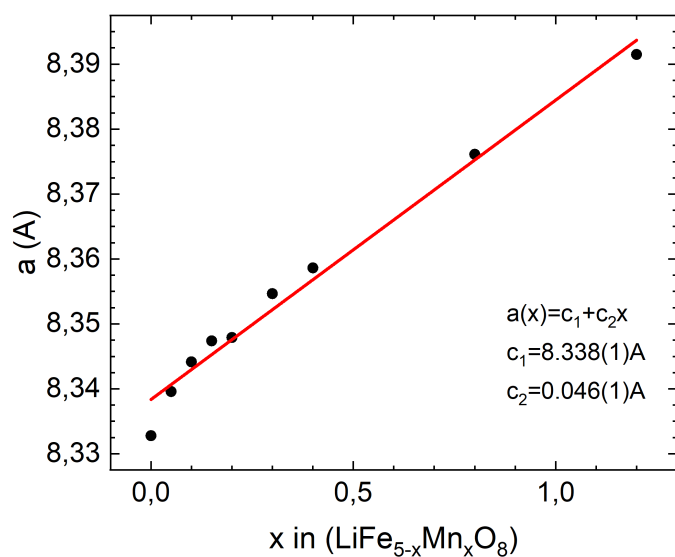
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
Phase 1  LiFe5-xMnxO8 x=0.2 F d -3 m #227 occupancy 0=0.08333 T=0.041667 0=0.1667
Bragg R-factor:3.92  Rf-factor=5.05  Vol:581.844(1)

```

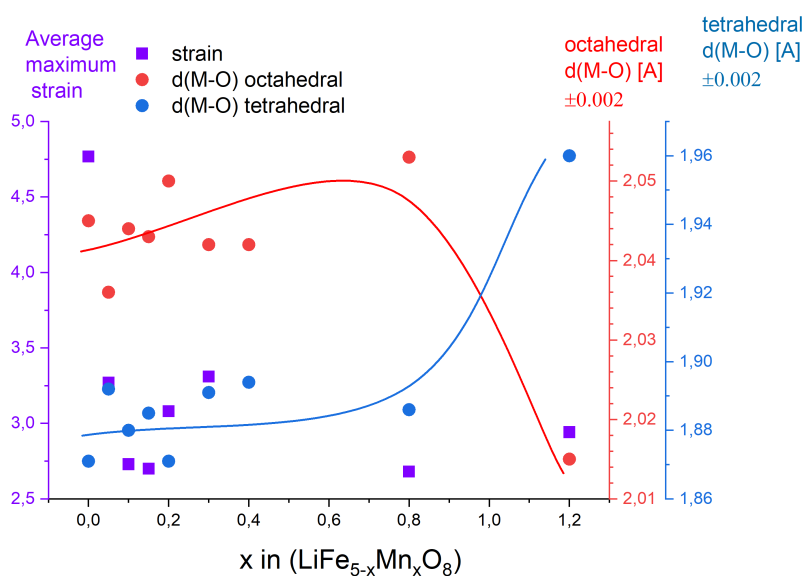
**Σχήμα 7.5:** Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος περίθλασης της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.2$ , δείγμα BP102A - slr2394\_1, με χρήση της μεθόδου Rietveld.



Σχήμα 7.6: Συγκεντρωτικά διαγράμματα Rietveld όλων των δειγμάτων της άτακτης φάσης του μεικτού φερρίτη.



(α) Εξάρτηση της πλεγματικής σταθεράς από το ποσό του μαγγανίου στα δείγματα.



(β) Η παράμετρος της μέσης τιμής της μέγιστης μηχανικής παραμόρφωσης και τα μήκη των δεσμών στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις.

**Σχήμα 7.7:** Κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση Rietveld των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X, της άτακτης φάσης του μεικτού φερριτή.

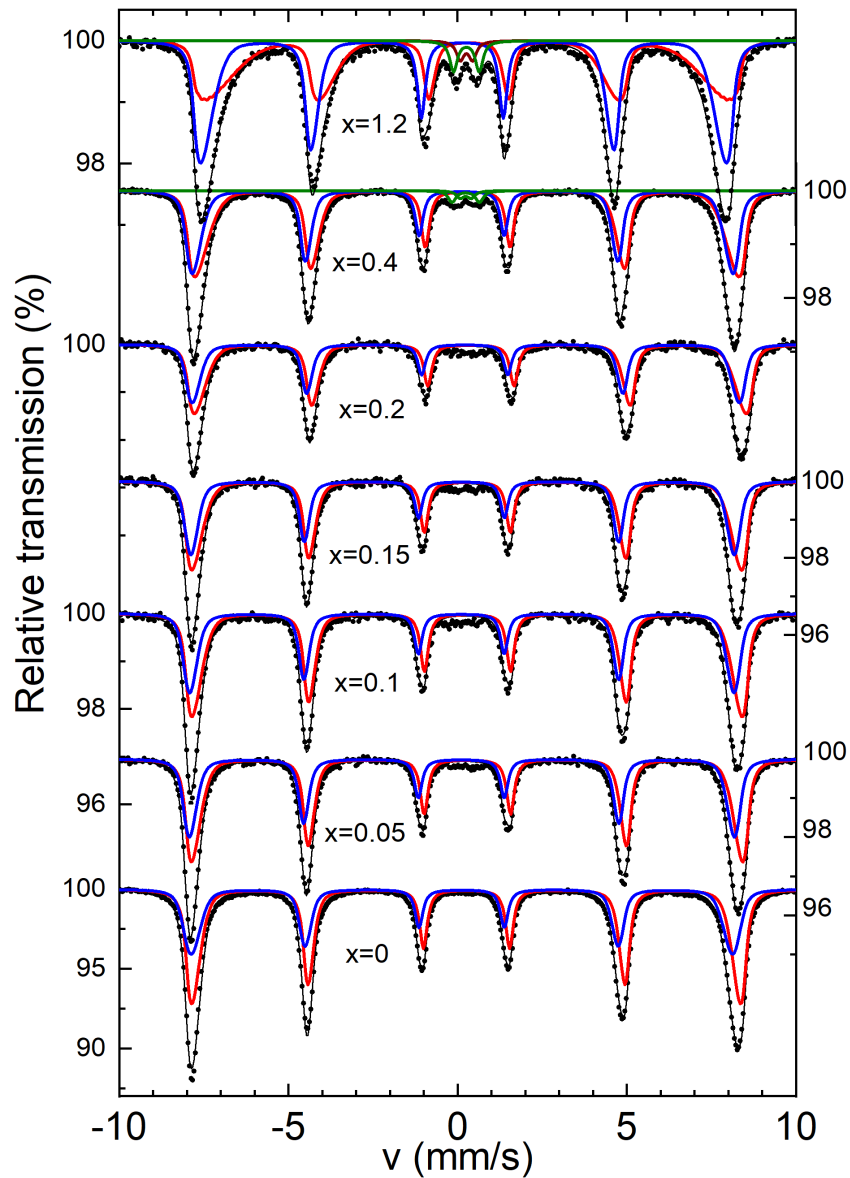


### 7.3 Φασματοσκοπία Mössbauer

Στο σχήμα 7.8 παρουσιάζονται, συγκεντρωτικά, τα φάσματα Mössbauer των δειγμάτων της άτακτης φάσης της ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με βάση την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων, ο σίδηρος καταλαμβάνει δύο θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Εάν ληφθούν υπόψη το διπολικό μαγνητικό πεδίο, η ανισοτροπία των υπέρλεπτων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων και το γεγονός ότι το διάνυσμα της μαγνήτισης είναι προσανατολισμένο στη διεύθυνση (111), τότε οι τετραεδρικές θέσεις θα πρέπει να περιγραφούν με δύο μαγνητικές συνιστώσες, ενώ οι οκταεδρικές με τρεις [64]. Παρόλο που αυτά τα ζητήματα μπορούν να προσεγγιστούν επιτυχώς με φασματοσκοπία NMR (Nuclear Magnetic Resonance), είναι πολύ δύσκολο να επιλυθούν με φασματοσκοπία Mössbauer [66], λόγω της περιορισμένης διακριτικής ικανότητας σε σχέση με τη φασματοσκοπία NMR. Για το λόγο αυτό, επιλέξαμε μία απλουστευμένη προσέγγιση: οι οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις μοντελοποιούνται με δύο μαγνητικές συνιστώσες, όπου τα κεντροειδή των λορεντζιανών υπολογίζονται με τη θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης (η τετραπολική αλληλεπίδραση είναι σημαντικά μικρότερη της μαγνητικής) και συνελίσσονται με ασύμμετρες γκαουσιανές κατανομές του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου και συμμετρικές κατανομές της τετραπολικής παραμέτρου.

Στην ουσία, η χρήση ασύμμετρων κατανομών για το υπέρλεπτο πεδίο σχετίζεται με το διπολικό μαγνητικό πεδίο και την ανισοτροπία των υπέρλεπτων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Να σημειωθεί, ότι η ύπαρξη μαγγανίου στο κρυσταλλικό πλέγμα καθιστά την επίλυση του προβλήματος ακόμα δυσκολότερη. Το πλάτος HWHM περιορίζεται από τη διακρίβωση της πειραματικής διάταξης στην τιμή  $\Gamma/2 = 0.14 \text{ mm/s}$ . Στους πρώτους δύο κύκλους της διαδικασίας προσαρμογής, η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης παραμένει ίση με το μηδέν, ενώ όλες οι άλλες παράμετροι (ισομερής μετατόπιση, πλάτος γραμμής, υπέρλεπτο πεδίο και τυπική απόκλιση της κατανομής του υπέρλεπτου πεδίου) μένουν ελεύθερες για προσαρμογή.

Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι υπέρλεπτες παράμετροι που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών φασμάτων με το προαναφερθέν πρότυπο.



**Σχήμα 7.8:** Φάσματα Mössbauer της άτακτης φάσης της ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ . Η προσαρμογή των φασμάτων έγινε με δύο εξάδες (magnetically split Mössbauer spectra - μαγνητικώς διαχωρισμένα φάσματα Mössbauer). Η εξάδα με μπλε χρώμα αντιστοιχεί στο σίδηρο που καταλαμβάνει τις τετραεδρικές θέσεις, ενώ αυτή με κόκκινο χρώμα στο σίδηρο που βρίσκεται στις οκταεδρικές. Σε αυτά τα δείγματα εμφανίζεται μικρή ποσότητα της φάσης  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  (διπλέτα), μικρότερης του 5% του συνολικού φασματικού εμβαδού.

**Πίνακας 7.1:** Βέλτιστες υπέρλεπτες παράμετροι της άτακτης φάσης της ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, που προσδιορίστηκαν με προσαρμογή των πειραματικών φασμάτων Mössbauer, με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων: Το πλάτος  $\Gamma/2$  (mm/s), η ισομερής μετατόπιση  $\delta$  (mm/s) – ως προς  $\alpha\text{-Fe}$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος –, το υπέρλεπτο μαγνητικό πείδο  $H$  (kOe), η τετραπολική παράμετρος  $u = (e^2qQ/8)(\cos^2\theta + n\sin^2\cos 2\phi - 1)$  ( $\theta$  και  $\phi$  η πολική και η αζιμουθιακή γωνία που σχηματίζει το υπέρλεπτο πεδίο με τον κύριο άξονα του ταυστή της βαθμίδας του ηλεκτρικού πεδίου (Electric Field Gradient - EFG)),  $n$  η παράμετρος ασυμμετρίας,  $\sigma_H(l)$  και  $\sigma_H(h)$  οι τυπικές αποκλίσεις της ασύμμετρης γκαουσιανής κατανομής του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου, σε χαμηλές και υψηλές τιμές, αντίστοιχα, και  $\sigma_u$  η τυπική απόκλιση της γκαουσιανής κατανομής της παραμέτρου  $u$ . Οι αριθμοί στις παρενθέσεις αποτελούν τα σφάλματα των μετρήσεων στο τελευταίο σημαντικό ψηφίο, χωρίς να έχουν ληφθεί υπόψη πιθανά συστηματικά σφάλματα. Οι παράμετροι που δεν συνοδεύονται από σφάλμα κρατήθηκαν σταθερές κατά την προσαρμογή.

i	$\Gamma/2$	$\delta$	$H$	$u$	$\sigma_H(l)$	$\sigma_H(h)$	$\sigma_u$	Area%
$x = 0$								
O	0.13	0.362(3)	514(3)	-0.004(2)	15(2)	0.3(2)	0	60(1)
T	0.13	0.226(5)	501(2)	0.005(4)	14(1)	9(1)	0	40(1)
$x = 0.05$ wc0293								
O	0.13	0.39(1)	517(5)	-0.01(1)	17(2)	0(5)	0	59(2)
T	0.13	0.22(1)	505(3)	0.01(1)	11(2)	5(3)	0	41(2)
$x = 0.1$ wc0290								
O	0.13	0.39(1)	517(8)	-0.01(1)	19(4)	0.05(4)	0	59(1)
T	0.13	0.22(1)	504(4)	0.01(1)	10(2)	6(3)	0	41(1)
$x = 0.15$ wc0292								
O	0.13	0.38(1)	516(7)	-0.01(1)	20(3)	0(7)	0	59(1)
T	0.13	0.23(1)	502(3)	0.01(1)	10(2)	6(3)	0	41(1)
$x = 0.2$ wc0291								
O	0.13	0.39(1)	516(9)	-0.01(1)	24(5)	0(9)	0	58(2)
T	0.13	0.24(1)	503(5)	0.01(1)	11(3)	5(3)	0	42(2)
$x = 0.4$ wc0289								
O	0.13	0.39(1)	514(5)	-0.01(1)	28(2)	0(4)	0	55(2)
T	0.13	0.24(1)	505(2)	0.01(1)	15(1)	3(2)	0	42(2)
$x = 1.2$ wc0294								
O	0.13	0.41(1)	504(3)	-0.03(1)	60(2)	0(3)	0	45(2)
T	0	0.27(1)	496(7)	0.02(1)	24(3)	0.03(2)	0	50(2)

Από τις τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

(α) Η τιμή της ισομερούς μετατόπισης για τα ιόντα σιδήρου στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις αποκαλύπτει, σε συνδυασμό με τις τιμές του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου, ότι ο σίδηρος είναι τρισθενής σε κατάσταση υψηλού σπιν ( $S = 5/2$ ). Η μικρότερη τιμή της ισομερούς μετατόπισης της τετραεδρικής θέσης σχετίζεται με τη διαφορά στο είδος του χημικού δεσμού σιδήρου - οξυγόνου, στις τετραεδρικές και τις οκταεδρικές θέσεις.

(β) Το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο αντιστοιχεί σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου στην κατάσταση υψηλού σπιν ( $S = 5/2$ ). Σε αυτή την περίπτωση η διαφορά στο είδος του χημικού δεσμού μεταξύ τετραεδρικού και οκταεδρικού σιδήρου προκαλεί διαφορετικές τιμές στο υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο. Η μικρότερη τιμή στην τετραεδρική θέση σχετίζεται με τη μεγαλύτερη ομοιοπολικότητα του δεσμού Fe-O.

(γ) Οι τιμές της τετραπολικής παραμέτρου είναι πολύ μικρές. Αυτό είναι αναμενόμενο εξαιτίας του γεγονότος ότι οι φάσεις που μελετήσαμε κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα και η τοπική συμμετρία τους είναι μεγάλη. Η ύπαρξη μη μηδενικής τετραπολικής διάσπασης μπορεί να σχετίζεται με το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε μαγνητική τάξη. Επίσης, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η ύπαρξη ισχυρής αταξίας, εξαιτίας της παρουσίας του μαγγανίου στο πλέγμα, ενδέχεται να αποτελεί πιθανή αιτία για τη μη μηδενική τετραπολική παράμετρο.

(δ) Η παρουσία ασύμμετρης κατανομής του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου είναι πιθανό να σχετίζεται με το διπολικό πεδίο, που είναι μη μηδενικό στις τετραεδρικές και τις οκταεδρικές θέσεις. Η αύξηση των τυπικών αποκλίσεων των κατανομών του μαγνητικού πεδίου, με την αύξηση του ποσού του μαγγανίου, είναι πιθανό να προέρχεται από την αύξηση της μαγνητικής αταξίας των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

(ε) Η σημαντική πληροφορία που λαμβάνουμε από την προσαρμογή των φασμάτων Mössbauer σε αυτή τη μελέτη, είναι οι τιμές των σχετικών φασματικών εμβαδών της τετραεδρικής και της οκταεδρικής θέσης. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι το ποσοστό του φασματικού εμβαδού της οκταεδρικής θέσης μειώνεται, με αντίστοιχη αύξηση του εμβαδού της τετραεδρικής. Η μεταβολή αυτή ακολουθεί τη μεταβολή της στοιχειομετρίας. Αυτό το αποτέλεσμα είναι μία ισχυρή, έμμεση πειραματική ένδειξη ότι το μαγγάνιο καταλαμβάνει τις οκταεδρικές κρυσταλλογραφικές θέσεις της δομής του σπινελίου.

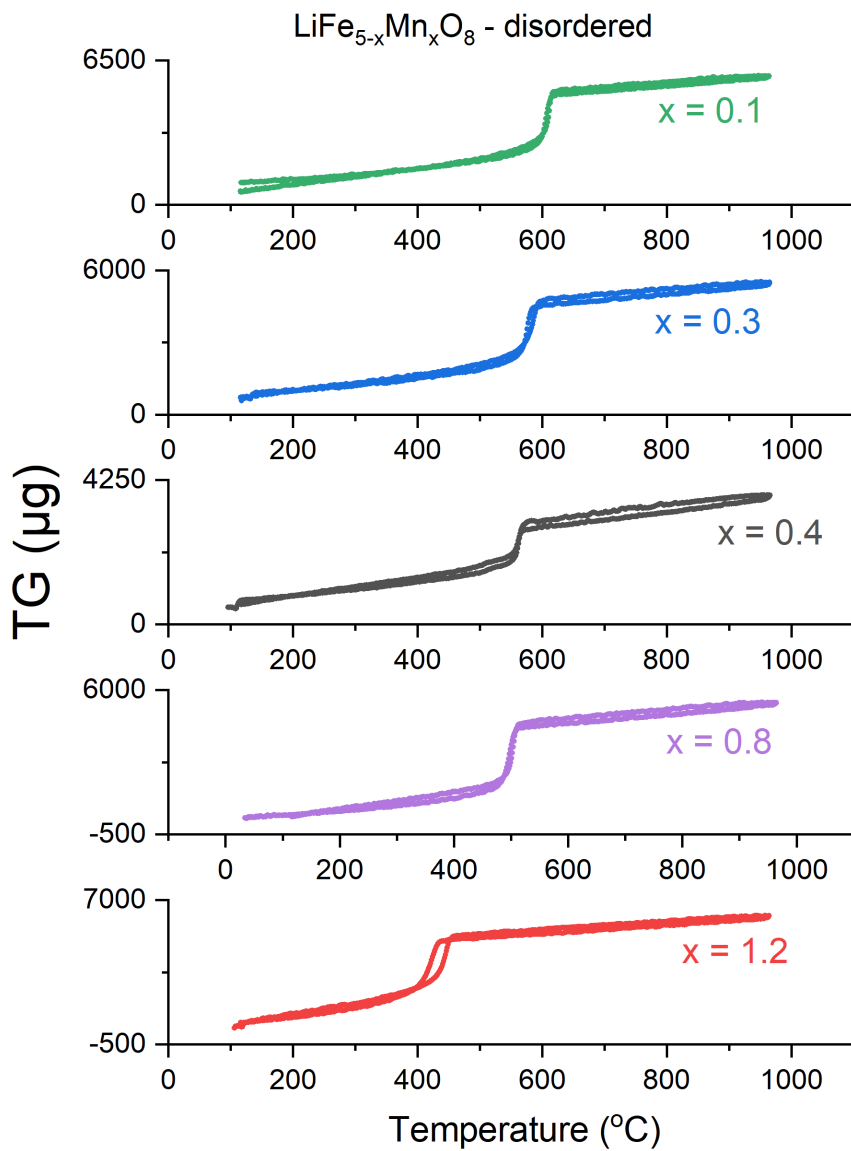
## 7.4 Δεδομένα Θερμοβαρυτικής ανάλυσης

Η θερμοκρασία μετάβασης από την αντισιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική κατάσταση, της άτακτης φάσης του  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ , εκτιμήθηκε με θερμοβαρυτικές μετρήσεις.

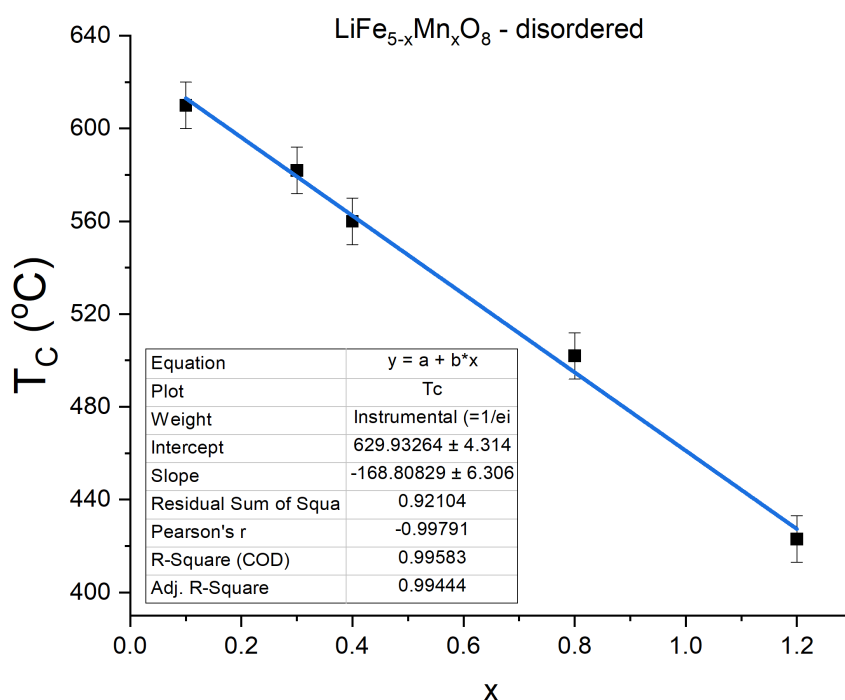
Η μετρητική διάταξη βρίσκεται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Σε αυτή την περίπτωση, η ένδειξη της μάζας που καταγράφει ο μικροζυγός αντιστοιχεί στο βάρος του δείγματος μείον τη μαγνητική δύναμη που ασκεί ο εξωτερικός μαγνήτης στο σιδηριμαγνητικό δείγμα. Καθώς το δείγμα θερμαίνεται, μεταβαίνει στην παραμαγνητική κατάσταση όταν η θερμοκρασία του φούρνου εξισωθεί με τη θερμοκρασία Curie του δείγματος. Εκείνη τη στιγμή μηδενίζεται η μαγνητική δύναμη και ο μικροζυγός καταγράφει μία πλασματική «απώλεια μάζας».

Στο σχήμα 7.9 φαίνονται, συγκεντρωτικά, τα θερμογράμματα των θερμοβαρυτικών μετρήσεων για τα δείγματα της άτακτης φάσης. Στο σχήμα 7.10 παρουσιάζεται η γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας Curie των δειγμάτων από το ποσό του μαγγανίου.

Με χρήση της γραμμικής μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, προσδιορίσαμε τη βέλτιστη ευθεία, της μορφής  $y = a + bx$ , με  $a = 630(4)^\circ\text{C}$  και  $b = -169(6)^\circ\text{C}$ . Η μείωση της θερμοκρασίας Curie με την αύξηση της πρόσμιξης σε μαγγάνιο, στα δείγματα της άτακτης φάσης του μεικτού φερρίτη θα μπορούσε να αποδοθεί στη διαφορετική σταθερά υπερανταλλαγής στους αντισιδηρομαγνητικούς δεσμούς Fe–O–Mn (μεταξύ τετραεδρικού  $\text{Fe}^{3+}$  και οκταεδρικού  $\text{Mn}^{3+}$ ) των μεικτών φερριτών, σε σύγκριση με αυτή που έχουμε στον καθαρό άτακτο πενταφερρίτη (Fe–O–Fe).



**Σχήμα 7.9:** Συγκεντρωτικά θερμογράμματα θερμοβαρυντικών μετρήσεων της άτακτης φάσης της ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ . Η θερμοκρασία Curie μειώνεται με την αύξηση της πρόσμιξης σε μαγγάνιο.

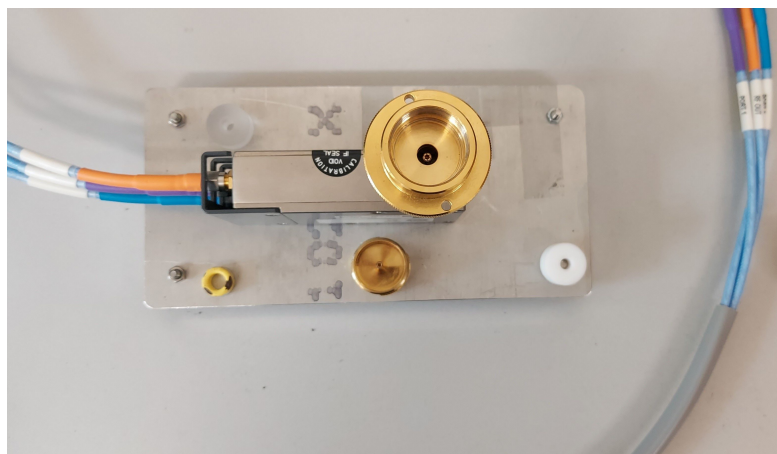
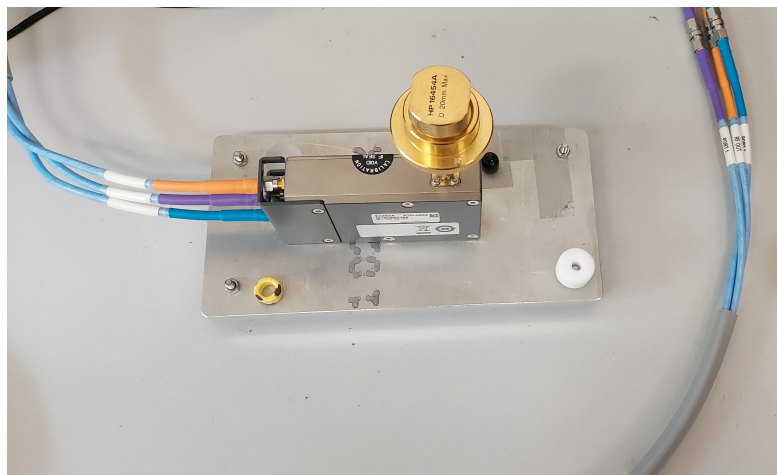


**Σχήμα 7.10:** Η γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας Curie των δειγμάτων από την πρόσμιξη σε μαγγάνιο.

## 7.5 Φασματοσκοπία εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας

Τα δείγματα της άτακτης φάσης του μεικτού φερρίτη εμφανίζουν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όσο και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, κρίνεται σκόπιμη η μέτρηση της μαγνητικής τους διαπερατότητας. Η συλλογή των φασμάτων εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας πραγματοποιήθηκε με τη διάταξη Keysight E4982A LCR Meter, με χρήση του δειγματοφορέα HP 16454A, βλ. σχήμα 7.11. Η διακρίβωση πραγματοποιήθηκε, με το κιτ διακρίβωσης GPC-7/3651, χρησιμοποιώντας τα πρότυπα SHORT 23A50 S/N 102014, OPEN 24A50 S/N 102016 και LOAD 50Ω TERMINATION 28A50 S/N 501009, ενώ αφαιρέθηκε η εμπέδηση του κενού δειγματοφορέα. Η συγκεκριμένη διάταξη καταγράφει την εμπέδηση δειγματοφορέα και δείγματος συναρτήσει της συχνότητας, καθώς εισάγονται μέσω ομοαξονικού κυματοδηγού ηλεκτρομαγνητικά κύματα στο δειγματοφορέα. Ο τελευταίος, εξαιτίας της γεωμετρίας του, συμπεριφέρεται ως επαγωγικό φορτίο (επαγωγική αντίσταση).

Το μαγνητικό πεδίο στον ομοαξονικό κυματοδηγό δίνεται από τη σχέση  $B_\phi(r) =$



Σχήμα 7.11: Η διάταξη Keysight E4982A LCR Meter και ο δειγματοφορέας HP 16454A.



$\mu I/2\pi r$ , όπου  $I$  το ρεύμα που διαρρέει τον κυματοδηγό. Εξαιτίας της ροής ρεύματος στον κυματοδηγό, παράγεται μαγνητική ροή που δίνεται από τη σχέση  $\Phi = LI$ , όπου  $L$  η αυτεπαγωγή δειγματοφορέα και δείγματος, ενώ η μαγνητική ροή ορίζεται μέσω του επιφανειακού ολοκληρώματος:

$$\Phi = \int \mathbf{B}d\mathbf{S} \quad (7.1)$$

Εύκολα αποδεικνύεται ότι:

$$L = \frac{1}{I} \int \mathbf{B}d\mathbf{S} = \int_a^d \int_0^h \frac{\mu}{2\pi r} dr dz = \frac{\mu_0}{2\pi} \left[ (\mu_r - 1)h \ln \frac{c}{b} + h \ln \frac{d}{a} \right] \quad (7.2)$$

όπου  $h$  το ύψος του δείγματος και  $a, b$  οι εσωτερικές και  $d, c$  οι εξωτερικές ακτίνες δειγματοφορέα και δείγματος, αντίστοιχα. Η σχετική μαγνητική διαπερατότητα παίρνει τη μορφή:

$$\mu_r = \frac{2\pi L - L_0}{\mu_0 F} + 1 \quad (7.3)$$

όπου  $L_0 = \mu/(2\pi)h \ln(b/a)$  η αυτεπαγωγή του κενού δειγματοφορέα και  $F = h \ln(a/b)$  η συνάρτηση σχήματος του δείγματος.

Ξεκινώντας από την εξίσωση κίνησης (εξίσωση Lifshitz-Landau [68](παρ. 23.2)) που περιγράφει τη δυναμική της μαγνήτισης  $\mathbf{M}$ :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} - \frac{\lambda}{M^2} [\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H})] \quad (7.4)$$

όπου  $\gamma = g|q_e|/2m_e = 1.760 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{Oe}^{-1}$  ο γυρομαγνητικός λόγος και  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp(i\omega_0 t)$  το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, έχει αποδειχθεί [67], ότι η εξίσωση κίνησης ενός μαγνητικού τοιχώματος  $180^\circ$  που υπόκειται σε ένα μικρού πλάτους μαγνητικό πεδίο  $h(t)$ , περιγράφεται από τη διαφορική εξίσωση:

$$m_w \ddot{x} + \beta \dot{x} + \alpha_G x = 2\mu_0 M_s h, \quad (7.5)$$

όπου  $x$  η απομάκρυνση του μαγνητικού τοιχώματος από τη θέση ισορροπίας του,  $m_w$  η ανηγμένη μάζα Döring [69] ανά μονάδα επιφάνειας,  $\beta$  η σταθερά απόσβεσης,  $\alpha$  η σταθερά επαναφοράς (σταθερά Gilbert) και  $M_s$  η μαγνήτιση κόρου. Οι παράμετροι που υπεισέρχονται στην εξίσωση 7.5 σχετίζονται με τις μικροσκοπικές παραμέτρους, ως εξής: Η ανηγμένη μάζα Döring, η σταθερά απόσβεσης και η σταθερά Gilbert δίνονται από τις σχέσεις [70]:  $m_w = 2/\mu_0 \gamma^2 \delta$ ,  $\beta = 2M_s \alpha_G / \sigma_{w,v} \delta$  ( $\sigma_{w,v} \approx \sigma_w$ , όπου

$\sigma_w$  η επιφανειακή ενέργεια των μαγνητικών τοιχωμάτων σε κατάσταση ηρεμίας) και  $\alpha_G = 16\sigma_w/D^2$  ( $D$  η μέση διάμετρος των κόκκων). Από την άλλη πλευρά, το πάχος των μαγνητικών τοιχωμάτων περιγράφεται από την παράμετρο  $\delta = \sqrt{A/K}$ , όπου  $A$  η σταθερά ανταλλαγής και  $K$  η ομοαξονική ανισοτροπική παράμετρος πρώτης τάξης.

Το μιγαδικό πλάτος προκύπτει ως λύση της εξίσωσης 7.5:

$$X = \frac{2M_s H_0}{-m_w \omega^2 + i\omega\beta + \alpha} = \frac{2M_s H_0 / \alpha}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\omega\omega_\beta/\omega_0^2} \quad (7.6)$$

όπου  $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m_w}$  η συχνότητα συντονισμού των μαγνητικών τοιχωμάτων και  $\omega_\beta = \beta/m_w$ . Γενικά, αυτή η λύση περιγράφει καταστάσεις συντονισμού. Εάν η ανηγμένη μάζα θεωρηθεί αμελητέα ( $m_w \rightarrow 0$ ), μπορούμε να αγνοήσουμε τον «αδρανειακό όρο», οπότε, σε αυτήν την περίπτωση, η δυναμική εξίσωση μετατρέπεται σε εξίσωση «τύπου αποκατάστασης» με λύση:

$$X(m_w \rightarrow \infty) = \frac{2M_s H}{\alpha} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (7.7)$$

όπου  $\tau = \beta/\alpha$  ο χρόνος μαγνητικής αποκατάστασης.

Στην περίπτωση που η μαγνήτιση, η μαγνητική επαγωγή και το μαγνητικό πεδίο περιγράφονται από φάσορες της μορφής  $M(t) = M_0 \exp(i\omega t)$ ,  $B(t) = B_0 \exp(i\omega t)$  και  $H(t) = H_0 \exp(i\omega t)$ , η μιγαδική μαγνητική επιδεκτικότητα και η μιγαδική μαγνητική διαπερατότητα δίνονται, αντίστοιχα, από τις σχέσεις  $\chi = dM/dH$  ( $\chi = \chi' - i\chi''$ ) και  $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ . Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μαγνήτιση είναι ανάλογη της απομάκρυνσης των μαγνητικών τοιχωμάτων από τη θέση ισορροπίας τους:

$$M(t) = 2M_s \sigma_w x(t) \quad (7.8)$$

το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας περιγράφονται από τις σχέσεις:

$$\mu'_r = 1 + C \frac{1 - \omega^2/\omega_0^2}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + (\omega\omega_\beta/\omega_0^2)^2} \quad (7.9)$$

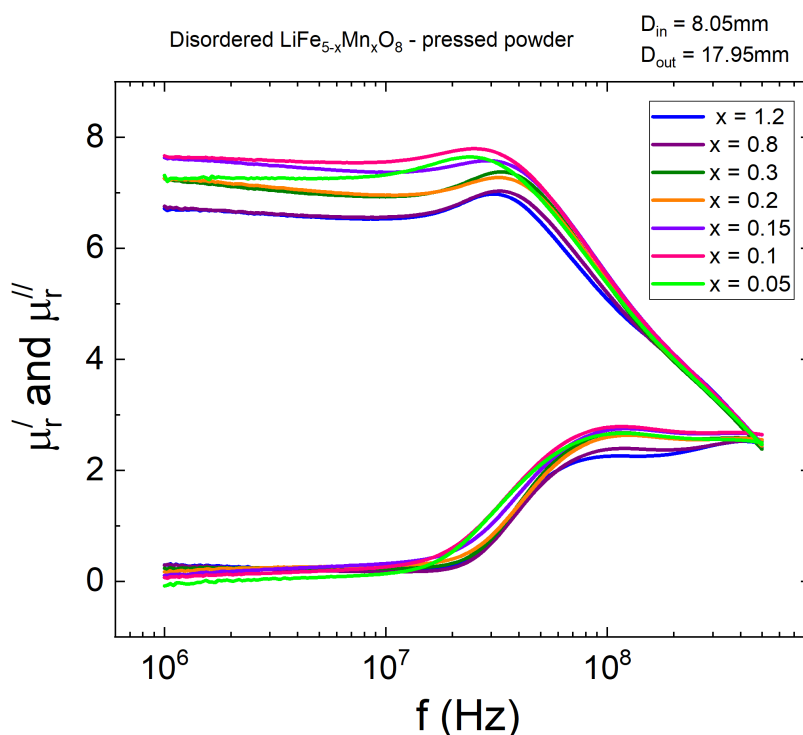
και

$$\mu''_r = C \frac{\omega\omega_\beta/\omega_0^2}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + (\omega\omega_\beta/\omega_0^2)^2} \quad (7.10)$$

όπου  $S$  η συνολική επιφάνεια των μαγνητικών τοιχωμάτων ανά μονάδα όγκου και

$C$  μία σταθερά ανάλογη της επιδεκτικότητας, εξαιτίας της κίνησης των μαγνητικών τοιχωμάτων σε μηδενική συχνότητα ( $C \sim 6\pi M_s^2/|K_1|$ , όπου  $|K_1|$  η σταθερά μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας).

Για να αποφύγουμε την επίδραση των ορίων των κόκκων (κρυσταλλιτών) αποφασίσαμε να πραγματοποιήσουμε τις μετρήσεις σε συμπιεσμένα δείγματα σκόνης. Στο σχήμα 7.12 παρουσιάζεται το φάσμα της σχετικής μαγνητικής διαπερατότητας για πρόσμιξη με μαγγάνιο  $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.8$  και  $1.2$ , της άτακτης φάσης του μεικτού φερρίτη  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ , σε συνάρτηση με τη συχνότητα του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου. Η μαγνητική διαπερατότητα είναι εν γένει μιγαδική ποσότητα, της μορφής  $\mu(f) = \mu'(f) - i\mu''(f)$ . Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες  $\mu'(f)$ , μετά από ένα οριζόντιο τμήμα, εμφανίζουν τοπικό μέγιστο στην συχνότητα  $f_r'$ . Μετά το μέγιστο, η  $\mu'(f)$  είναι μονότονα φθίνουσα μέχρι το ανώτερο όριο συχνοτήτων της πειραματικής διάταξης. Από την άλλη πλευρά, η καμπύλη  $\mu''(f)$  εμφανίζει τοπικό μέγιστο στη συχνότητα  $f_r''$ . Στο σημείο του μεγίστου, η αντίστοιχη καμπύλη  $\mu'(f)$  λαμβάνει προσεγγιστικά το μισό της τιμής που παίρνει στο οριζόντιο τμήμα της. Εύκολα μπορεί κάποιος να διαπιστώσει, ότι μετά το μέγιστο στη συχνότητα  $f_r''$ , η καμπύλη  $\mu''(f)$  φαίνεται ότι σχηματίζει ένα δεύτερο μέγιστο, το οποίο δεν μπορούμε να διακρίνουμε λόγω περιορισμού στη συχνότητα της μετρητικής διάταξης.



**Σχήμα 7.12:** Εξάρτηση της σχετικής μαγνητικής διαπερατότητας από τη συχνότητα σε δείγματα της άτακτης φάσης του μεικτού φερρίτη  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ .

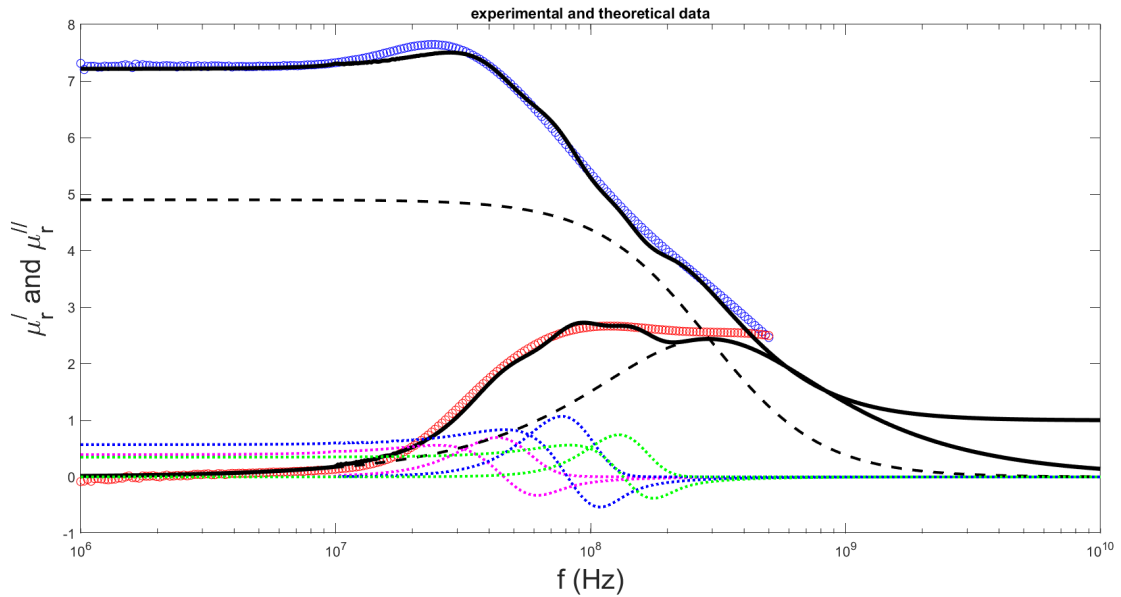
Στη βιβλιογραφία, η διασπορά της μαγνητικής διαπερατότητας έχει αποδοθεί στη δυναμική των μαγνητικών τοιχωμάτων (Bloch walls, magnetic domain wall motion), υπό την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου. Σε χαμηλές συχνότητες και πλάτη μαγνητικού πεδίου, η μεταβολή της μαγνητίσης ενός σιδηρομαγνητικού υλικού οφείλεται στην κίνηση των μαγνητικών τοιχωμάτων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η μαγνητική διαπερατότητα, ιδιαίτερα σε μαλακά σιδηρομαγνητικά υλικά, να λαμβάνει πολύ μεγάλες τιμές. Καθώς η συχνότητα του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου αυξάνεται, τα μαγνητικά τοιχώματα δεν μπορούν να ακολουθήσουν αυτή τη μεταβολή, με αποτέλεσμα η μαγνητική διαπερατότητα να μειώνεται συγκλίνοντας στην τιμή που λαμβάνει στο κενό.

Στο σχήμα 7.13 παρουσιάζονται το πειραματικό και το θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα της μαγνητικής διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, για το δείγμα με μαγγάνιο  $x = 0.05$ . Το πειραματικό φάσμα αναπαρίστανται με γαλάζιες και κόκκινες κουκίδες, για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μαγνητικής διαπερατότητας, αντίστοιχα, ενώ οι καμπύλες που προέκυψαν από το θεωρητικό υπολογισμό αναπαρίστανται με συνεχείς γραμμές μαύρου χρώματος. Οι διακεκομμένες καμπύλες με σχήμα κορυφής αναπαριστούν το φανταστικό μέρος της μιγαδικής μαγνητικής επιδεκτικότητας,  $\chi_i''$ . Οι διακεκομμένες καμπύλες με σχήμα δύο κορυφών αντιστοιχούν στο πραγματικό μέρος της μιγαδικής μαγνητικής επιδεκτικότητας,  $\chi_i'$ , τύπου συντονισμού. Η μαύρη σιγμοειδής καμπύλη αντιστοιχεί στο πραγματικό μέρος της εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας τύπου μαγνητικής αποκατάστασης.

Για την αναπαραγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήσαμε τρεις συνιστώσες με μαγνητική επιδεκτικότητα  $A_i$ , τύπου μαγνητικού συντονισμού, με συχνότητα συντονισμού  $f_i$ , και χρόνο αποκατάστασης  $\tau_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήσαμε και μια τέταρτη συνιστώσα, τύπου μαγνητικής αποκατάστασης, με χρόνο αποκατάστασης  $\tau_4$  και μαγνητική επιδεκτικότητα  $A_4$ . Μετά από αρκετές δοκιμές, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι για να καταστεί πειστικότερη η προσομοίωση, θα πρέπει να θεωρήσουμε ότι οι συχνότητες συντονισμού, στις τρεις συνιστώσες τύπου μαγνητικού συντονισμού, ακολουθούν κανονική κατανομή με μέση συχνότητα συντονισμού  $\bar{f}_i$  και τυπική απόκλιση  $\sigma_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ):

$$p_i(f_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp \left[ -\frac{(f_i - \bar{f}_i)^2}{2\sigma_i^2} \right] \quad (7.11)$$

Όμοια, για το χρόνο αποκατάστασης της τέταρτης συνιστώσας (τύπου μαγνητικής αποκατάστασης), θεωρήσαμε ότι και αυτός ακολουθεί κανονική κατανομή, με μέση τιμή  $\bar{\tau}_4$ , και τυπική απόκλιση  $\sigma_4$ .



**Σχήμα 7.13:** Θεωρητική προσομοίωση της μιγαδικής μαγνητικής διαπερατότητας του δείγματος  $x = 0.05$  της άτακτης φάσης του μεικτού φερρίτη  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ . Η προσομοίωση έγινε με τέσσερις συνιστώσες. Οι τρεις αφορούν στη δυναμική συμπεριφορά τύπου συντονισμού των μαγνητικών τοιχωμάτων, ενώ η τέταρτη, στη δυναμική συμπεριφορά των μαγνητικών τοιχωμάτων ή των μαγνητικών περιοχών, τύπου μαγνητικής αποκατάστασης. Με γαλάζιες και κόκκινες κουκίδες παριστάνονται, αντίστοιχα, το πραγματικό και το φανταστικό πειραματικό φάσμα. Οι διακεκομμένες καμπύλες με σχήμα κορυφής αναπαριστούν το φανταστικό μέρος της μιγαδικής μαγνητικής επιδεκτικότητας,  $\chi''_i$ . Οι διακεκομμένες καμπύλες με σχήμα δύο κορυφών αντιστοιχούν στο πραγματικό μέρος της μιγαδικής μαγνητικής επιδεκτικότητας,  $\chi'_i$ , τύπου συντονισμού. Η μαύρη σιγμοειδής καμπύλη αντιστοιχεί στο πραγματικό μέρος της εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας τύπου μαγνητικής αποκατάστασης. Υπενθυμίζουμε τη σχέση που συνδέει μαγνητική διαπερατότητα και μαγνητική επιδεκτικότητα, στο σύστημα μονάδων cgs,  $\mu = 1 + 4\pi\chi$ . Οι παράμετροι των τεσσάρων συνιστωσών δίνονται στο κείμενο.

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας θα ισούται με το άθροισμα τεσσάρων όρων, ο κάθε ένας εκ των οποίων θα δίνεται από τη συνέλιξη του πραγματικού (αντίστοιχα του φανταστικού) μέρους, με την κατανομή που περιγράφει τη συχνότητα συντονισμού ( $i = 1, 2, 3$ ) και του χρόνου αποκατάστασης ( $i = 4$ ). Οι σχέσεις που χρησιμοποιήσαμε για τον υπολογισμό του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της μαγνητικής διαπερατότητας είναι οι:

$$\begin{aligned} \mu'_r(f) = 1 + \sum_{i=1}^3 \int_0^{\infty} p_i(f_i) A_i \frac{1 - (f/f_i)^2}{[1 - (f/f_i)^2]^2 + [2\pi f \tau_i]^2} df_i \\ + \int_0^{\infty} p_4(\tau_4) A_4 \frac{1}{1 + 2\pi f \tau_4} d\tau_4 \end{aligned} \quad (7.12)$$

και

$$\begin{aligned} \mu''_r(f) = \sum_{i=1}^3 \int_0^{\infty} p_i(f_i) A_i \frac{2\pi f \tau_i}{[1 - (f/f_i)^2]^2 + [2\pi f \tau_i]^2} df_i \\ + \int_0^{\infty} p_4(\tau_4) A_4 \frac{2\pi f \tau_4}{1 + 2\pi f \tau_4} d\tau_4 \end{aligned} \quad (7.13)$$

Για την προσομοίωση, χρησιμοποιήσαμε τις ακόλουθες παραμέτρους για τις συνιστώσες τύπου μαγνητικού συντονισμού:  $A_1 = 0.4$ ,  $f_1 = 0.4 \times 10^8$  Hz,  $\sigma_1 = 0.35 f_1$ ,  $\tau_1 = 2.5 \times 10^{-10}$  sec,  $A_2 = 0.575$ ,  $f_2 = 0.7 \times 10^8$  Hz,  $\sigma_2 = 0.35 f_2$ ,  $\tau_2 = 1.25 \times 10^{-10}$  sec,  $A_3 = 4.9$ ,  $f_3 = 1.2 \times 10^8$  Hz,  $\sigma_3 = 0.3 f_3$ ,  $\tau_3 = 2 \times 10^{-11}$  sec και τις παραμέτρους  $A_4 = 0.35$ ,  $\tau_4 = 5.5 \times 10^{-10}$  sec και  $\sigma_4 = 0.1 \tau_4$ , για τη συνιστώσα τύπου μαγνητικής αποκατάστασης. Παρατηρούμε ότι θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ομοιάζουν ικανοποιητικά ως ένα βαθμό. Η χρήση τεσσάρων συνιστωσών πιθανόν σχετίζεται με την κατανομή των μεγεθών των κόκκων του δείγματος ή και την ύπαρξη ατελειών που επιδρούν στην δυναμική των μαγνητικών τοιχωμάτων.

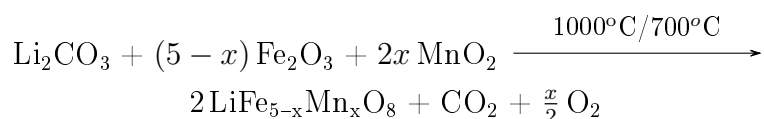
## Κεφάλαιο 8

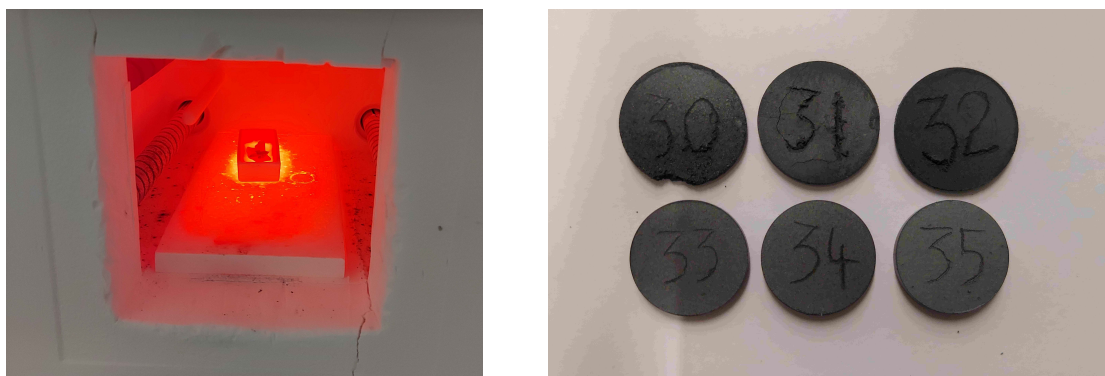
### Μελέτη της διατεταγμένης φάσης της ένωσης $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$

Η λεπτομερής κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτησης φανερώνει πως η διατεταγμένη φάση δεν μπορεί να υπάρξει, σε μονοφασικά δείγματα, για μεγάλες τιμές πρόσμιξης σε μαγγάνιο ( $x > 0.2$ ). Σύμφωνα με τη μελέτη Mössbauer, τα ιόντα μαγγανίου καταλαμβάνουν αποκλειστικά τις οκταεδρικές θέσεις, με ταυτόχρονη μετακίνηση των ιόντων λιθίου από τις οκταεδρικές στις τετραεδρικές θέσεις. Η μελέτη αυτών των δειγμάτων αποκάλυψε μία καινοτόμο μεθοδολογία για την ανάπτυξη νανοπεριοχών με ελεγχόμενο τρόπο, μέσω μίας χημικής αντικατάστασης.

#### 8.1 Σύνθεση

Στην προσπάθεια να παρασκευάσουμε τη διατεταγμένη φάση του μεικτού φερρίτη, συνθέσαμε τα δείγματα BP098B, BP100B, BP101B, BP102B, BP103B, BP104B, BP105B, BP106, βλ. σχήμα 8.1. Οι πρώτες ύλες ήταν υψηλής καθαρότητας ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), τριοξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και διοξείδιο του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ). Για την παρασκευή 6.0 g τελικού προϊόντος  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.1$ , υπολογίσαμε στοιχειομετρικά και ζυγίσαμε σε ζυγό ακριβείας 0.7749(1) g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 8.2056(1) g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και 0.1823(1) g  $\text{MnO}_2$ . Αναμείξαμε τα αντιδραστήρια και σχημάτισαμε κυλινδρικές παστίλιες, με χρήση πρέσας ( $180\text{kg}/\text{cm}^2$ ). Έπειτα, τοποθετήσαμε τις παστίλιες σε φούρνο για θερμική κατεργασία στους  $1000^\circ\text{C}$  για 48 ώρες και στη συνέχεια, ανόπτηση στους  $700^\circ\text{C}$  για 8 ημέρες. Η ψύξη των παστίλιων πραγματοποιήθηκε με αργό ρυθμό στον αέρα. Η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε είναι η ακόλουθη:





Σχήμα 8.1: Σύνθεση δειγμάτων της διατεταγμένης φάσης του μεικτού φερρίτη.

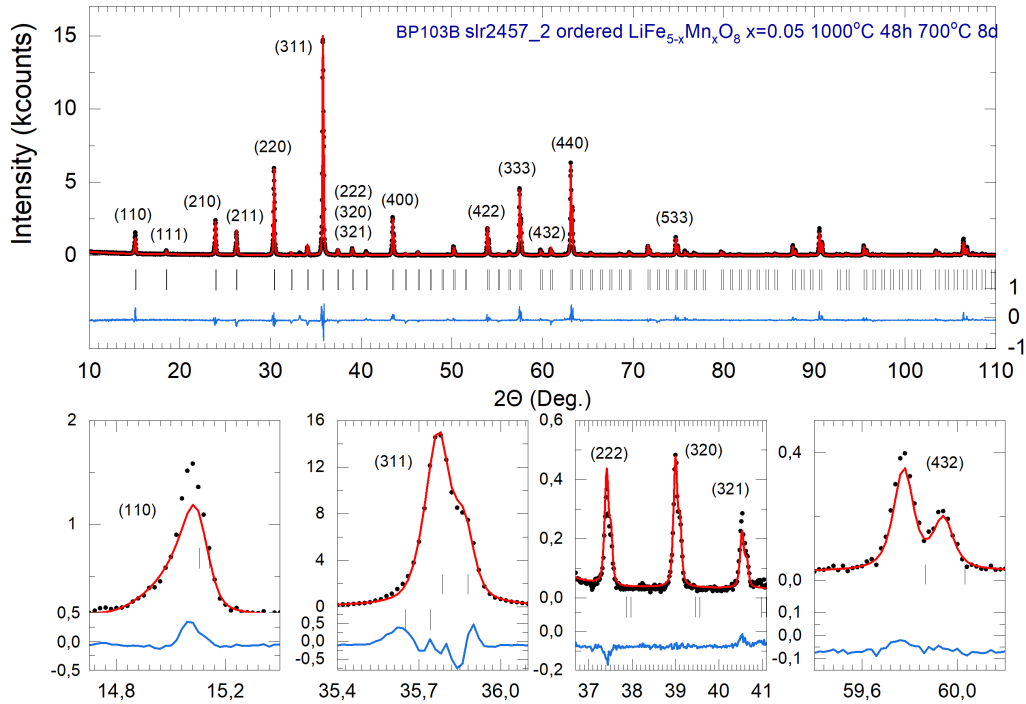
## 8.2 Περίθλαση ακτίνων X

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων της διατεταγμένης φάσης του μεικτού φερρίτη έγινε με τη μέθοδο Rietveld χρησιμοποιώντας δεδομένα περίθλασης ακτίνων X. Η εκτίμηση του υποβάθρου πραγματοποιήθηκε με γραμμική παρεμβολή μεταξύ των σημείων επιλογής, τα οποία δεν ανήκουν στις κορυφές περίθλασης. Η συνάρτηση που περιγράφει τις κορυφές περίθλασης είναι η συνάρτηση T-C-H Pseudo-Voigt (No. 7). Αυτή η συνάρτηση συνελίχθηκε με ασυμμετρική και αξονική απόκλιση, όπως διατυπώθηκε από τους Van Laar et al. [39], με χρήση της μεθόδου των Finger et al. [40], ενώ η ασυμμετρία των κορυφών περίθλασης, εξαιτίας της αξονικής απόκλισης, διορθώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Berar et al. [41]. Το μοντέλο δομής που χρησιμοποιήσαμε περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου  $P4_332$  (No. 212) (συμβολισμός Hermann-Mauguin). Το κρυσταλλογραφικό σύστημα είναι κυβικό, με πλέγμα Bravais P και σημειακή συμμετρία Laue  $m\bar{3}m$ . Η στρατηγική που ακολουθήσαμε για την προσαρμογή είναι όμοια με αυτή της άτακτης φάσης. Περιλαμβάνει το μηδενισμό των παραμέτρων  $U$ ,  $V$  και  $W$  του γκαουσιανού μέρους της γραμμής περίθλασης, ενώ όσον αφορά στο λορεντζιανό μέρος, μηδενίσαμε και αφήσαμε ελεύθερες για προσαρμογή εναλλάξ τις παραμέτρους  $X$  (isotropic strain parameter) και  $Y$  (isotropic size parameter) και καταγράψαμε τους δείκτες συμφωνίας, κατά Rietveld. Έπειτα, αφήσαμε και τις δύο παραμέτρους ελεύθερες για προσαρμογή. Η ανάλυση έδειξε πως οι χαμηλότεροι δείκτες συμφωνίας επιτυγχάνονται με αμφότερες τις παραμέτρους ελεύθερες.

Τα δείγματα με  $x \leq 0.2$  είναι μονοφασικά και κρυσταλλώνονται στη δομή της διατεταγμένης φάσης του πενταφερρίτη λιθίου  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Συγκεκριμένα, στο σχήμα 8.2 φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος BP103B - slr2457\_2,  $x = 0.05$ . Παρατηρούμε πως η προσαρμογή έχει επιτευχθεί σε πολύ καλό βαθμό, ενώ διακρίνονται οι υπερδομικές κορυφές που προέρχονται από την τάξη του λιθίου. Στον πίνακα του σχήματος 8.3 φαίνονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής. Ο πα-



ράγοντας  $R_B$  παίρνει την τιμή  $R_B = 9.17$ .



**Σχήμα 8.2:** Διάγραμμα Rietveld της διατεταγμένης φάσης του  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.05$ , δείγμα BP103B - slr2457\_2.

Καθώς η πρόσμιξη με μαγγάνιο στα δείγματα αυξάνεται, διαπιστώνουμε ότι οι υπερδομικές κορυφές εμφανίζουν μεγαλύτερο πλάτος, παρόλο που η ανόπτηση στους  $700^\circ\text{C}$  είναι ίδιας χρονικής διάρκειας για όλα τα δείγματα. Προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική προσαρμογή κατά Rietveld, εφαρμόσαμε το πρότυπο επιλεκτικής διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης των οποίων οι δείκτες Miller ικανοποιούν τις συνθήκες:

$$h + k = 2n_1 \pm 1 \quad (8.1)$$

$$h + \ell = 2n_2 \pm 1 \quad (8.2)$$

και

$$k + \ell = 2n_3 \pm 1 \quad (8.3)$$

όπου  $n_i$  ακέραιοι αριθμοί. Για απλότητα, θεωρήσαμε  $U = V = W = 0$  για το γραμμικό μέρος των γραμμών περίθλασης και αφήσαμε ελεύθερες για προσαρμογή τις

```

-----
Phase No. 1  LiFe5-xMnxO8 x=0.05 ordered spinel structure  P 43 3 2
-----
Atom parameters:
Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
4b      0.62500(0)  0.62500(0)  0.62500(0)  0.310(0)  0.167(0)  4
8c      0.99799(13)  0.99799(13)  0.99799(13)  0.400(0)  0.333(0)  8
8c      0.99799(13)  0.99799(13)  0.99799(13)  0.400(0)  0.000(0)  8
12d     0.12500(0)  0.36760(0)  0.89000(0)  0.250(0)  0.500(0)  24
12d     0.12500(0)  0.36760(0)  0.89000(0)  0.250(0)  0.000(0)  24
24e     0.11916(49)  0.12629(45)  0.38368(47)  0.700(0)  1.000(0)  24
8c      0.38524(51)  0.38524(51)  0.38524(51)  0.700(0)  0.333(0)  8

Cell parameters:          8.33261  0.00003

Overall scale factor:    0.00018  0.00001
X and Y parameters:     0.03997  0.00226
                        0.00026  0.00107

Size-broadening parameters + hkl-conditions:
1.00 H + 1.00 K + 0.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param: 0.06311  0.01879
0.00 H + 1.00 K + 1.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param: 0.06311  0.01879
1.00 H + 0.00 K + 1.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param: 0.06311  0.01879
-----
Global parameters:
Zero-point:              0.0259  0.0000
Cos(theta)-shift:        0.0534  0.0004
Sin(2theta)-shift:      0.0000  0.0000

Reliability factors for points with Bragg contributions:
N-P+C:  4659
R-factors (not corrected for background) for Pattern:  1
Rp:10.8  Rwp:16.4  Rexp:8.27  Chi2:3.94  L.S. refinement
Conventional Rietveld R-factors for Pattern:  1
Rp:14.1  Rwp:19.5  Rexp:9.81  Chi2:3.94
Deviance:0.174E+05  Dev*  :3.728
DW-Stat.:0.6966  DW-exp:1.9139
N-sigma of the GoF: 141.813
Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 3.94
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern #  1
-----
Phase: 1  LiFe5-xMnxO8 x=0.05 ordered spinel structure
Bragg R-factor:9.17  Rf-factor=8.91  Vol:578.552(1)

```

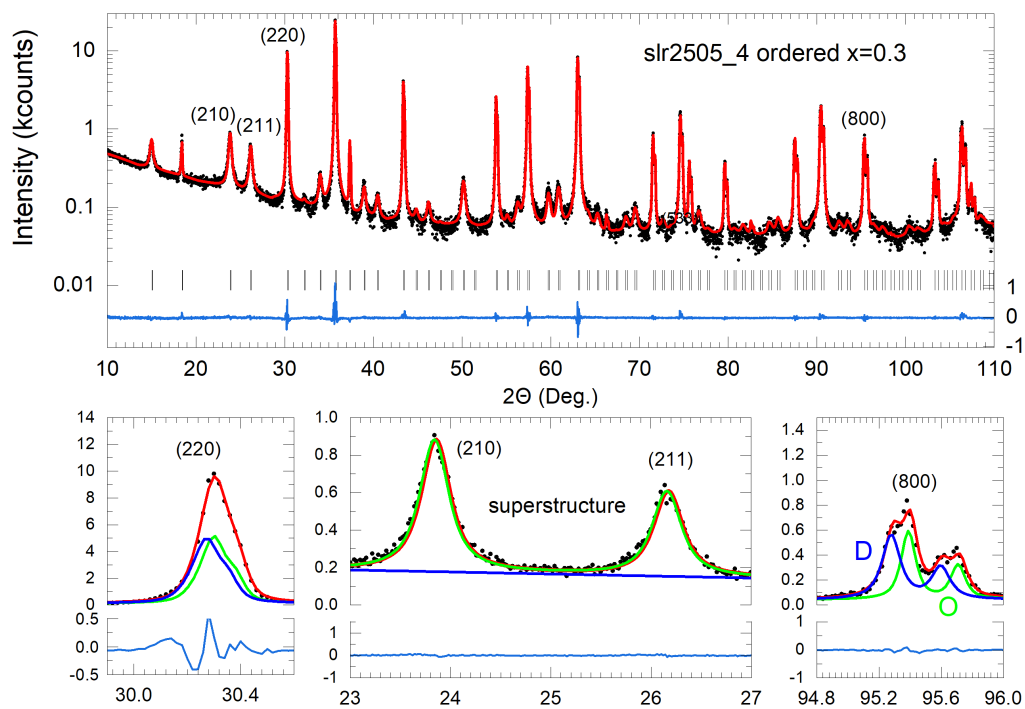
**Σχήμα 8.3:** Αποτελέσματα προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος περίθλασης της διατεταγμένης φάσης του  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.05$ , δείγμα BP103B - slr2457\_2, με χρήση της μεθόδου Rietveld.

παραμέτρους  $X, Y$  του λορεντζιανού μέρους. Για ποσοστά μαγγανίου,  $x > 0.2$ , τα δείγματα είναι διφασικά. Το μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε για την προσαρμογή, περιλαμβάνει δύο φάσεις που περιγράφονται από τις ομάδες συμμετρίας χώρου  $P4_332$  (No. 212) και  $Fd\bar{3}m$  (No. 227).

Στο σχήμα 8.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld για το δείγμα BP105B - slr2505\_4,  $x = 0.3$ . Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αναλύθηκε με δύο κυβικές φάσεις, με κρυσταλλικές σταθερές που διαφέρουν πολύ λίγο. Η μία φάση συνδέεται με το διατεταγμένο πενταφερρίτη (πράσινη καμπύλη), ενώ η δεύτερη με μία φάση που έχει τη δομή του άτακτου πενταφερρίτη (μπλε καμπύλη). Στον πίνακα του σχήματος 8.5 φαίνονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής κατά Rietveld.

Στο σχήμα 8.6 παρουσιάζονται, συγκεντρωτικά, τα διαγράμματα Rietveld για όλα τα δείγματα της διατεταγμένης φάσης. Από την επιλεκτική διαπλάτυνση των υπερδομικών κορυφών περίθλασης, η ανάλυση Rietveld δίνει μέσο μέγεθος περιοχών με τακτοποίηση του λιθίου 1100 nm περίπου, για το δείγμα  $x = 0$ . Η παράμετρος παραμόρφωσης Lorentz εκτιμήθηκε στην τιμή  $X = 0.0154(1)$  deg., δίνοντας μέση τιμή της μέγιστης μηχανικής παραμόρφωσης ίση με  $\langle e \rangle = 2.654(2)$ . Με βάση αυτή τη μεθοδολογία, προσαρμόστηκαν τα μονοφασικά δείγματα (έως και  $x = 0.2$ ). Καθώς, όμως, η πρόσμιξη με μαγγάνιο αυξάνεται, το μέσο μέγεθος των περιοχών με τακτοποίηση του λιθίου μειώνεται. Για τα διφασικά δείγματα, με μαγγάνιο  $0.2 < x \leq 0.5$ , εύκολα μπορεί κανείς να διαπιστώσει την ύπαρξη των δύο φάσεων στις υψηλές γωνίες των διαγραμμάτων περίθλασης, όπως φαίνεται από την κορυφή (800), στη δεξιά στήλη του σχήματος 8.6. Η πρώτη φάση σχετίζεται με τη διατεταγμένη φάση του πενταφερρίτη, με νανοπεριοχές όπου υπάρχει τακτοποίηση του λιθίου, ενώ η δεύτερη είναι μια άτακτη δομή σπινελίου, με ελαφρώς μικρότερη πλεγματική σταθερά. Για ακόμη μεγαλύτερα ποσά μαγγανίου, παρατηρούμε πως οι κορυφές διαπλάτνονται σε μεγαλύτερο βαθμό. Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις, δεν παρατηρήσαμε την ύπαρξη της ένωσης  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα [71].

Στο σχήμα 8.7 παρουσιάζεται η πλεγματική σταθερά, το μέσο μέγεθος κόκκων και η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση των δειγμάτων σε συνάρτηση με την πρόσμιξη  $x$  σε μαγγάνιο. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [72][73][74].



**Σχήμα 8.4:** Διάγραμμα Rietveld δείγματος παρατεταμένης ανόπτησης της ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.3$ . Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αναλύθηκε με δύο κυβικές φάσεις με κρυσταλλικές σταθερές που διαφέρουν πολύ λίγο. Η μία φάση συνδέεται με το διατεταγμένο πενταφερρίτη (πράσινη καμπύλη), ενώ η δεύτερη με μία φάση που έχει τη δομή του άτακτου πενταφερρίτη (μπλε καμπύλη). Από το πλάτος των υπερδομικών κορυφών προέκυψε ότι το μέγεθος των περιοχών με τακτοποίηση του λιθίου είναι 21 nm.

```

-----
Phase No. 1 LiFe508 ordered spinel structure      P 43 3 2
-----
Name      x    sx      y    sy      z    sz      B  sB  occ.  socc.  Mult
4b        0.62500(0)  0.62500(0)  0.62500(0)  0.310(0)  0.167(0)  4
8c        0.99846(21)  0.99846(21)  0.99846(21)  0.400(0)  0.300(0)  8
8c        0.99846(21)  0.99846(21)  0.99846(21)  0.400(0)  0.034(0)  8
12d       0.12500(0)  0.37000(16)  0.88524(16)  0.250(0)  0.500(0)  24
12d       0.12500(0)  0.37000(16)  0.88524(16)  0.250(0)  0.000(0)  24
24e       0.11998(12)  0.13198(9)  0.38320(9)  0.700(0)  1.000(0)  24
8c        0.38994(9)  0.38994(9)  0.38994(9)  0.700(0)  0.333(0)  8

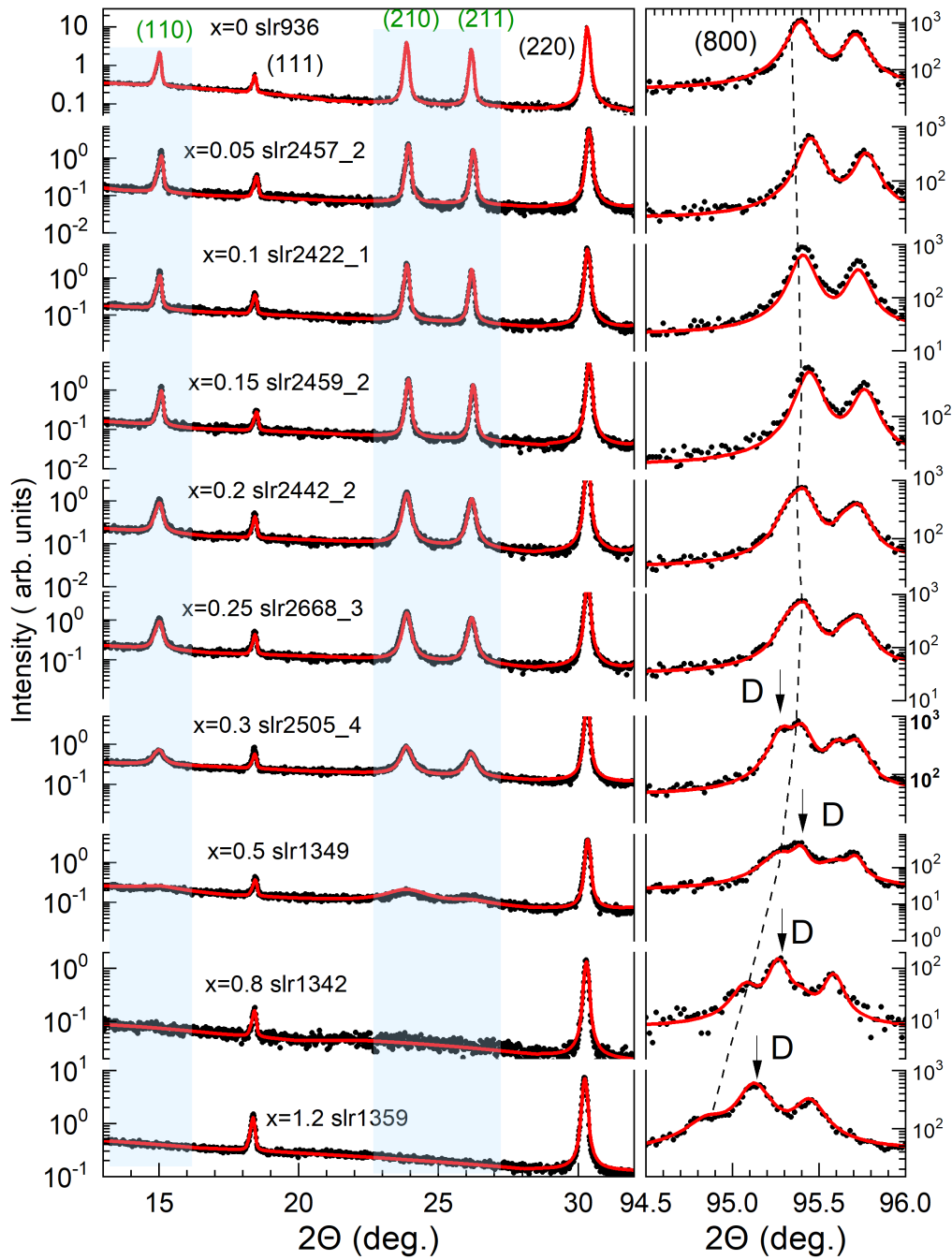
Cell parameters:          8.33262  0.00003
X and y parameters      :  0.03429  0.00134
Size parameters (G,L):  0.00000  0.00000
                        4.50222  0.09123
Size-broadening parameters + hkl-conditions:
1.00 H + 1.00 K + 0.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param:4.50222  0.09123
0.00 H + 1.00 K + 1.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param:4.50222  0.09123
1.00 H + 0.00 K + 1.00 L = 2.00 n +/- 1.00  Size-param:4.50222  0.09123
-----
Phase No. 2 disorder spinel structure (LiFe508)  F d -3 M
-----
Name      x    sx      y    sy      z    sz      B  sB  occ.  socc.  Mult
Fe        0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.232(0)  0.060(0)  16
LI        0.50000(0)  0.50000(0)  0.50000(0)  0.232(0)  0.027(3)  16
Fe        0.12500(0)  0.12500(0)  0.12500(0)  0.221(0)  0.040(0)  8
O         0.25555(5)  0.25555(5)  0.25555(5)  0.338(0)  0.167(0)  32

Cell parameters      :  8.33993  0.00004
X and y parameters  :  0.06608  0.00371

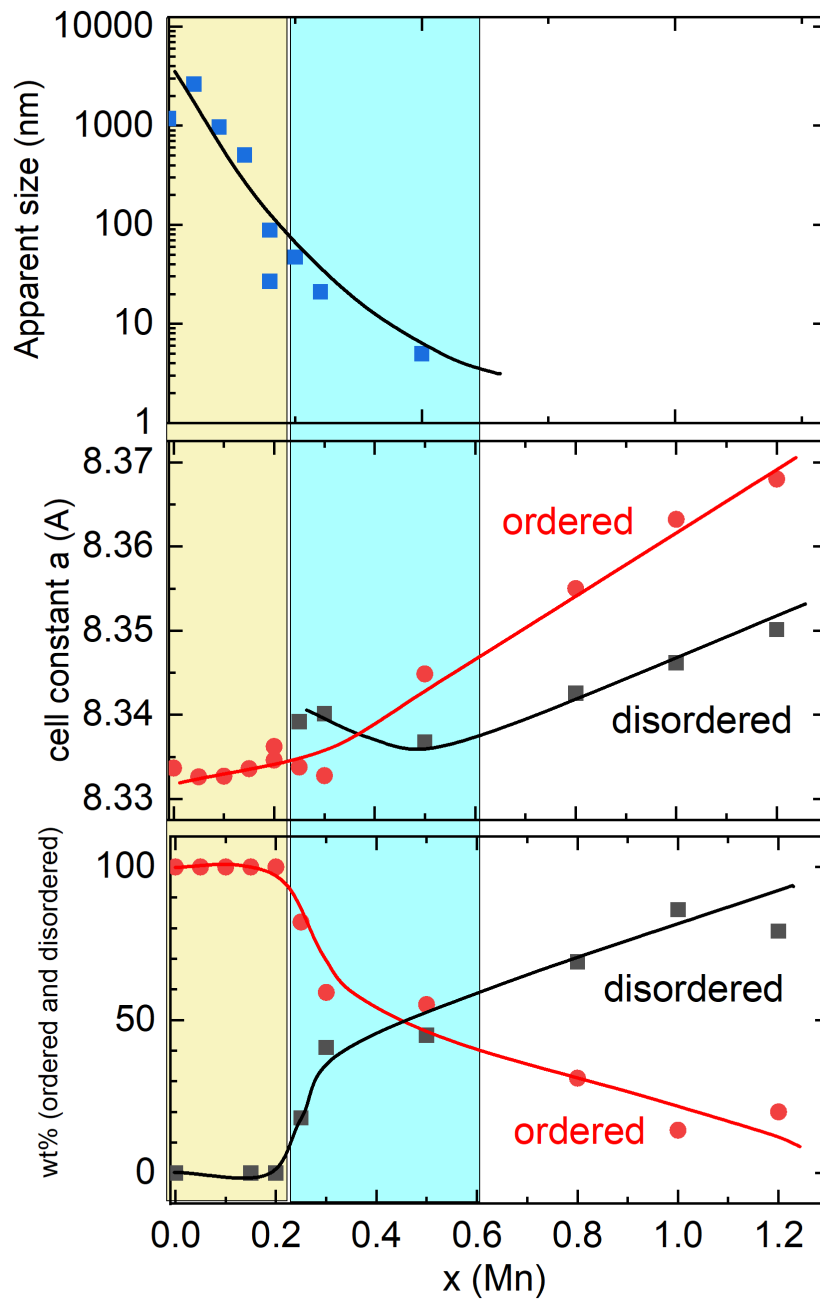
RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN:  1
Cycle: 40 => MaxCycle: 40
N-P+C: 5226
R-factors (not corrected for background) for Pattern:  1
Rp:6.34  Rwp:9.53  Rexp:5.96  Chi2:2.56  L.S. refinement
-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern #  1
-----
Phase 1  LiFe508 ordered spinel structure
Bragg R-factor:5.74  Rf-factor=8.48  Vol:578.554(1)  Fract(%) :46.97(1)
Phase 2  disorder spinel structure
Bragg R-factor:2.72  Rf-factor=3.34  Vol:580.080(1)  Fract(%) :53.03(1)

```

**Σχήμα 8.5:** Αποτελέσματα προσαρμογής κατά Rietveld για το δείγμα διατεταγμένης φάσης του  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ ,  $x = 0.3$ , δείγμα BP105B - slr2505\_4.



Σχήμα 8.6: Διαγράμματα Rietveld δειγμάτων παρατεταμένης απόπτωσης (700°C για 7 ημέρες) του μεικτού φερριτή  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ . Δεξιά, φαίνονται οι κορυφές με δείκτες Miller (800).



**Σχήμα 8.7:** Το μέσο μέγεθος των κόκκων που σχετίζονται με τις υπερδομικές κορυφές περίθλασης, η κρυσταλλική σταθερά (με κόκκινο και μαύρο χρώμα οι σταθερές της διατεταγμένης και της άτακτης φάσης) και η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση των δειγμάτων σε συνάρτηση με την πρόσμιξη  $x$  σε μαγγάνιο (με κόκκινο και μαύρο χρώμα το ποσοστό της διατεταγμένης και της άτακτης φάσης).

### 8.3 Φασματοσκοπία Mössbauer

Για την προσαρμογή των φασμάτων Mössbauer των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτησης του μεικτού φερρίτη, ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία με τη διαδικασία που εφαρμόσαμε για τα δείγματα της άτακτης φάσης. Όπως αναφέρθηκε λεπτομερώς στην παράγραφο 7.3, μοντελοποιήσαμε τα φάσματα με δύο μαγνητικές συνιστώσες: μία που αντιστοιχεί στην τετραεδρική θέση του σιδήρου και μία άλλη που αντιστοιχεί στην οκταεδρική. Τα κεντροειδή των λορεντζιανών υπολογίζονται με τη θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης και συνελίσσονται με ασύμμετρες γκαουσιανές κατανομές του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου και συμμετρικές κατανομές της τετραπολικής παραμέτρου. Το πλάτος HWHM περιορίζεται από τη διακρίβωση της πειραματικής διάταξης στην τιμή  $\Gamma/2 = 0.14 \text{ mm/s}$ . Στους πρώτους δύο κύκλους της διαδικασίας προσαρμογής, η παράμετρος της τετραπολικής διάσπασης παραμένει ίση με το μηδέν, ενώ όλες οι άλλες παράμετροι (ισομερής μετατόπιση, πλάτος γραμμής, υπέρλεπτο πεδίο και τυπική απόκλιση της κατανομής του υπέρλεπτου πεδίου) μεταβάλλονται ελεύθερα. Στο σχήμα 8.8 παρουσιάζονται, συγκεντρωτικά, τα φάσματα Mössbauer των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτησης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στον πίνακα 8.1 παρουσιάζονται οι υπέρλεπτες παράμετροι που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών φασμάτων με το πρότυπο που αναφέραμε προηγουμένως.

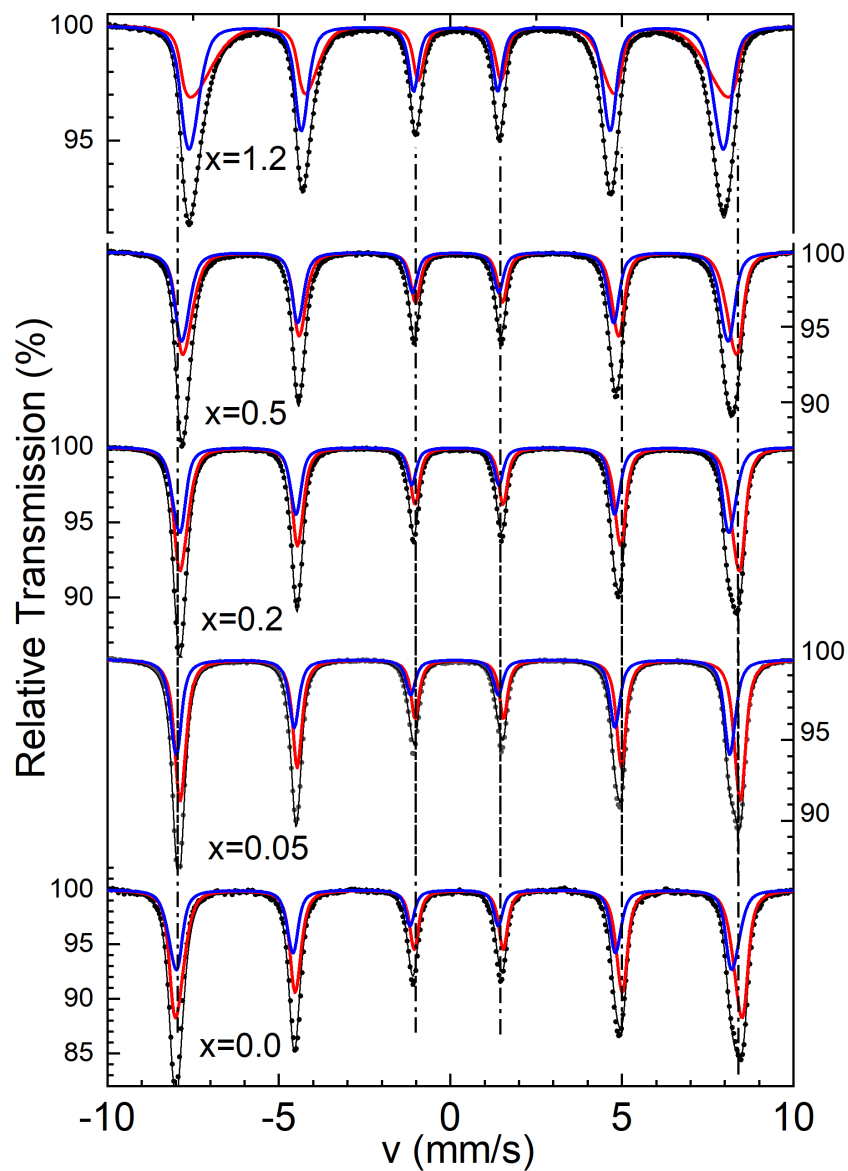
Από τις τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

(α) Οι τιμές των ισομερών μετατοπίσεων για τα ιόντα σιδήρου, στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις, αποκαλύπτουν, σε συνδυασμό με τις τιμές του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου, ότι ο σίδηρος είναι τρισθενής σε κατάσταση υψηλού σπιν ( $S = 5/2$ ). Η μικρότερη τιμή της ισομερούς μετατόπισης της τετραεδρικής θέσης σχετίζεται με τη διαφορά στο είδος του χημικού δεσμού σιδήρου - οξυγόνου, στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις.

(β) Το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο αντιστοιχεί σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου σε κατάσταση υψηλού σπιν ( $S = 5/2$ ). Σε αυτήν την περίπτωση, η διαφορά του είδους του χημικού δεσμού μεταξύ τετραεδρικού και οκταεδρικού σιδήρου προκαλεί διαφορετικές τιμές στο υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο. Η μικρότερη τιμή στην τετραεδρική θέση σχετίζεται με τη μεγαλύτερη ομοιοπολικότητα του δεσμού Fe-O.

(γ) Οι τιμές της τετραπολικής παραμέτρου είναι πολύ μικρές. Αυτό είναι αναμενόμενο εξαιτίας του γεγονότος ότι οι φάσεις που μελετήσαμε κρυσταλλώνονται στο κυβικό





**Σχήμα 8.8:** Συγκεντρωτικά φάσματα Mössbauer για τα δείγματα παρατεταμένης απόπτωσης. Η προσαρμογή της βέλτιστης καμπύλης στα φάσματα πραγματοποιήθηκε με χρήση ενός μοντέλου που αποτελείται από δύο μαγνητικές συνιστώσες.

σύστημα και η τοπική συμμετρία τους είναι μεγάλη. Η ύπαρξη μη μηδενικής τετραπολικής διάσπασης μπορεί να σχετίζεται με το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε μαγνητική τάξη. Επίσης, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η ύπαρξη ισχυρής αταξίας λόγω της παρουσίας του μαγγανίου στο πλέγμα μπορεί να είναι μία πιθανή αιτία της μη μηδενικής τετραπολικής παραμέτρου.

(δ) Η παρουσία ασύμμετρης κατανομής του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου, ακόμα και στο διατεταγμένο δείγμα με μηδενική ποσότητα μαγγανίου, σχετίζεται άμεσα με το διπολικό πεδίο, που είναι μη μηδενικό στις τετραεδρικές και τις οκταεδρικές θέσεις. Η παρουσία του, μπορεί να αποκαλυφθεί σε φάσματα NMR. Αυτό όμως δεν μπορεί να γίνει στα φάσματα Mössbauer, εξαιτίας της χαμηλής διακριτικής ικανότητας. Η αύξηση των τυπικών αποκλίσεων των κατανομών του μαγνητικού πεδίου, με την αύξηση του ποσού του μαγγανίου, είναι πιθανό να προέρχεται από την αύξηση της μαγνητικής αταξίας των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

(ε) Η σημαντική πληροφορία που λαμβάνουμε από την προσαρμογή των φασμάτων Mössbauer σε αυτήν τη μελέτη είναι τα σχετικά φασματικά εμβαδά της τετραεδρικής και της οκταεδρικής θέσης. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι το ποσοστό του φασματικού εμβαδού της οκταεδρικής θέσης μειώνεται, με αντίστοιχη αύξηση του εμβαδού της τετραεδρικής. Η μεταβολή αυτή, ακολουθεί τη μεταβολή της στοιχειομετρίας. Αυτό το αποτέλεσμα είναι μία ισχυρή, έμμεση πειραματική ένδειξη ότι το μαγγάνιο καταλαμβάνει τις οκταεδρικές κρυσταλλογραφικές θέσεις της δομής του σπινελίου.

**Πίνακας 8.1:** Βέλτιστες υπέρλεπτες παράμετροι των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτησης της ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, που προσδιορίστηκαν με προσαρμογή των πειραματικών φασμάτων Mössbauer με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων: Το πλάτος  $\Gamma/2$  (mm/s), η ισομερής μετατόπιση  $\delta$  (mm/s) – ως προς  $\alpha\text{-Fe}$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος –, το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο  $H$  (kOe), η τετραπολική παράμετρος  $u = (e^2qQ/8)(\cos^2\theta + n\sin^2\cos 2\phi - 1)$  ( $\theta$  και  $\phi$  η πολική και η αξιμουθιακή γωνία που σχηματίζει το υπέρλεπτο πεδίο με τον κύριο άξονα του τανυστή της βαθμίδας του ηλεκτρικού πεδίου (Electric Field Gradient - EFG) ),  $n$  η παράμετρος ασυμμετρίας,  $\sigma_H(l)$  και  $\sigma_H(h)$  οι τυπικές αποκλίσεις της ασύμμετρης γκαουσιανής κατανομής του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου, σε χαμηλές και υψηλές τιμές, αντίστοιχα, και  $\sigma_u$  η τυπική απόκλιση της γκαουσιανής κατανομής της παραμέτρου  $u$ . Τα θεωρητικά φάσματα Mössbauer προέκυψαν με συνέλιξη των λορεντζιανών γραμμών απορρόφησης με τις συμμετρικές και τις ασύμμετρες γκαουσιανές κατανομές. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις αποτελούν τα σφάλματα των μετρήσεων στο τελευταίο σημαντικό ψηφίο, χωρίς να έχουν ληφθεί υπόψη πιθανά συστηματικά σφάλματα. Οι παράμετροι που δεν συνοδεύονται από σφάλμα κρατήθηκαν σταθερές κατά την προσαρμογή.

$i$	$\Gamma/2$	$\delta$	$H$	$u$	$\sigma_H(l)$	$\sigma_H(h)$	$\sigma_u$	Area%
$x = 0$ wc0045.new								
O	0.13	0.377(2)	508(2)	0.003(2)	6(1)	3(1)	0	60(1)
T	0.13	0.204(1)	497(4)	-0.018(3)	1(3)	7(2)	0	40(1)
$x = 0.05$ wc0134								
O	0.13	0.381(1)	513(1)	0.008(1)	8(1)	3(1)	0	60(1)
T	0.13	0.204(1)	500(1)	-0.018(1)	4(1)	8(1)	0	40(1)
$x = 0.2$ wc0135								
O	0.13	0.377(2)	517(2)	0.007(1)	15(1)	0.04(1)	0	58(1)
T	0.13	0.220(2)	498(1)	-0.012(2)	6(1)	10(1)	0	42(1)
$x = 0.5$ wc0132								
O	0.14	0.364(5)	513(3)	0.011(3)	17(1)	0.04(1)	0.05	55(1)
T	0.14	0.247(6)	500(1)	-0.012(3)	11(1)	4(1)	0.05	45(1)
$x = 1.2$ wc0129								
O	0.14	0.373(5)	506(6)	-0.004(4)	43(2)	0.05(1)	0.05	47(1)
T	0.14	0.268(3)	489(1)	0.007(2)	15(1)	7(1)	0.05	53(1)

## 8.4 Υπολογισμός της κρίσιμης θερμοκρασίας

Όπως και στην άτακτη φάση του μεικτού φερρίτη, προσδιορίσαμε τη θερμοκρασία μετάβασης των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτησης, από την αντισιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική κατάσταση, με τη βοήθεια μετρήσεων θερμοβαρυτικής ανάλυσης.

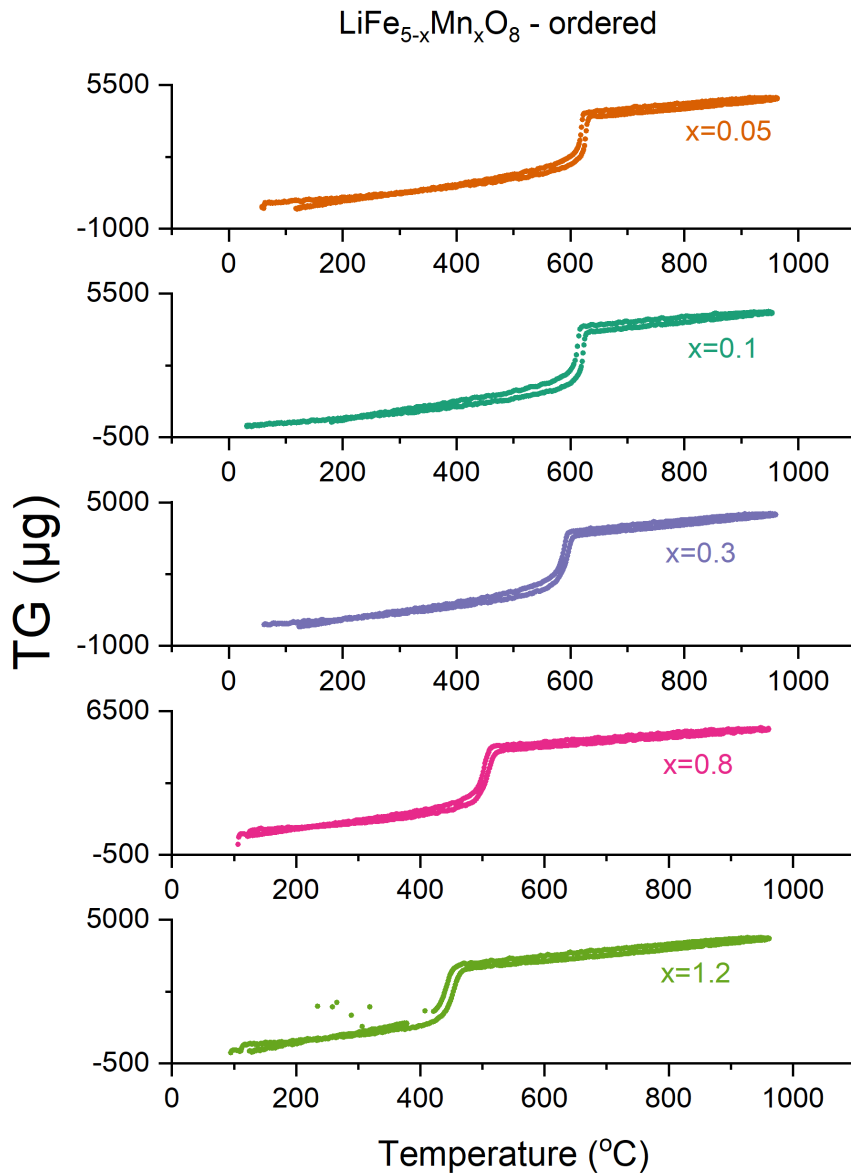
Στο σχήμα 8.9 φαίνονται, συγκεντρωτικά, τα θερμογράμματα των θερμοβαρυτικών μετρήσεων για αυτά τα δείγματα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δείγματα με πρόσμιξη  $x > 0.2$  είναι διφασικά. Ως εκ τούτου, μετά την πρώτη ασυνέχεια - «σκαλοπατι» - στο θερμογράμμα, θα έπρεπε να ακολουθεί και μία δεύτερη που θα αντιπροσώπευε τη δεύτερη «απώλεια μάζας» που θα έπρεπε να πραγματοποιηθεί στο δείγμα. Η πρώτη ασυνέχεια θα σχετιζόταν με τη θερμοκρασία Curie της μίας φάσης και η δεύτερη με τη θερμοκρασία Curie της δεύτερης φάσης. Παρόλα αυτά, η δεύτερη ασυνέχεια απουσιάζει από τις πειραματικές μετρήσεις.

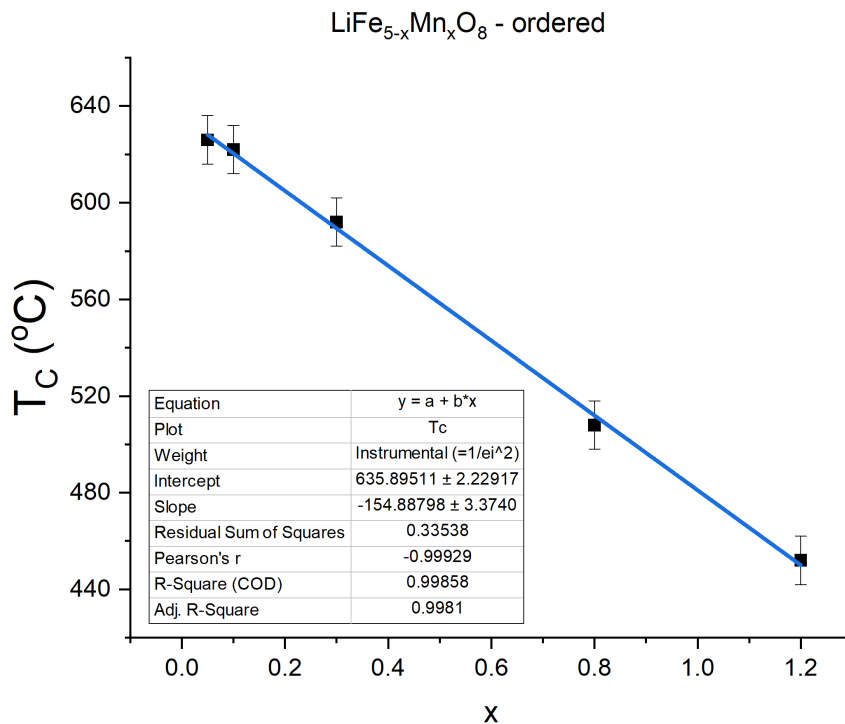
Κατά συνέπεια, μπορούμε να υποθέσουμε ότι και οι δύο φάσεις που συναποτελούν κάθε δείγμα έχουν την ίδια θερμοκρασία Curie. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μαγγάνιο κατανέμεται ισόποσα σε αυτές τις δύο φάσεις.

Στο σχήμα 8.10 φαίνεται η γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας Curie των δειγμάτων από το ποσό μαγγανίου. Με χρήση της γραμμικής μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, προσδιορίσαμε τη βέλτιστη ευθεία, της μορφής  $y = a + bx$ , με  $a = 636(2)^\circ\text{C}$  και  $b = -155(3)^\circ\text{C}$ .

Όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων της άτακτης φάσης του μεικτού φερρίτη, η μείωση της θερμοκρασίας Curie με την αύξηση του ποσού μαγγανίου θα μπορούσε να αποδοθεί στη διαφορετική σταθερά υπερανταλλαγής στους αντισιδηρομαγνητικούς δεσμούς Fe–O–Mn (μεταξύ τετραεδρικού  $\text{Fe}^{3+}$  και οκταεδρικού  $\text{Mn}^{3+}$ ) των μεικτών φερριτών, σε σύγκριση με αυτή του καθαρού διατεταγμένου πενταφερρίτη (Fe–O–Fe).



**Σχήμα 8.9:** Συγκεντρωτικά θερμογράμματα θερμοβαρυτικών μετρήσεων δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτησης του μεικτού φερρίτη  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ . Η θερμοκρασία Curie μειώνεται με την αύξηση της πρόσμιξης σε μαγγάνιο. Από τα θερμογράμματα των δειγμάτων με πρόσμιξη  $x > 0.2$  απουσιάζει η αναμενόμενη δεύτερη ασυνέχεια στη μέτρηση, γεγονός που αποδίδεται στην ισόποση κατανομή του μαγγανίου στις δύο φάσεις που συναποτελούν κάθε ένα από αυτά τα δείγματα.



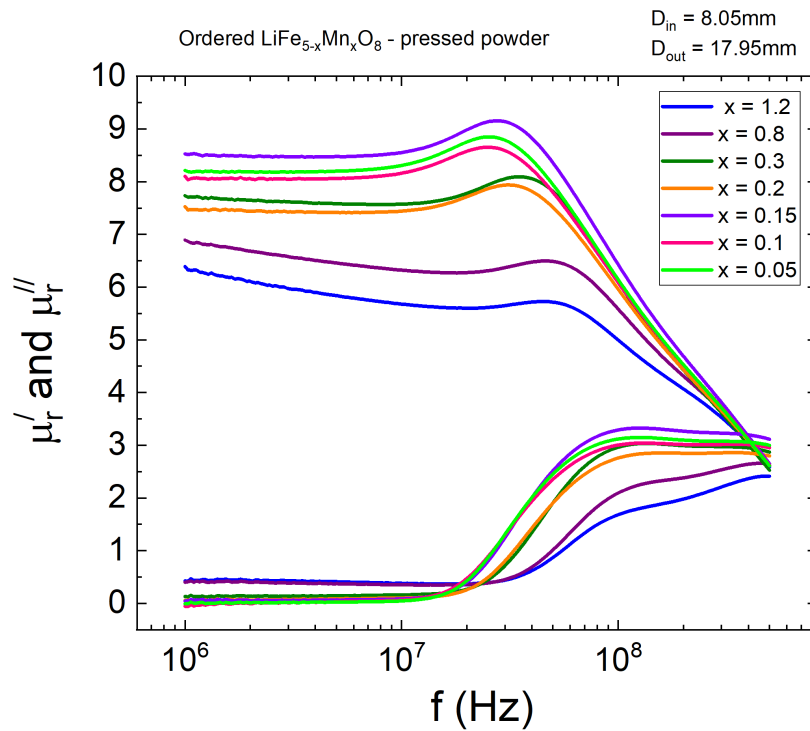
**Σχήμα 8.10:** Η γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας Curie των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτησης από το ποσό του μαγγανίου.

## 8.5 Φασματοσκοπία εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας

Τα δείγματα παρατεταμένης ανόπτησης του μεικτού φερρίτη εμφανίζουν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από χαμηλές θερμοκρασίες έως και θερμοκρασία περιβάλλοντος, όμοια με τα δείγματα της άτακτης φάσης. Κατά συνέπεια, είναι σκόπιμο να μετρήσουμε τη μαγνητική τους διαπερατότητα.

Η συλλογή των φασμάτων εναλλασσόμενης μαγνητικής διαπερατότητας πραγματοποιήθηκε με τη διάταξη Keysight E4982A LCR Meter, με χρήση του δειγματοφορέα HP 16454A, όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο 7.5.

Στο σχήμα 8.11 παρουσιάζεται το φάσμα της σχετικής μαγνητικής διαπερατότητας (πραγματικό και φανταστικό μέρος) των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτησης του μεικτού φερρίτη  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ , για πρόσμιξη με μαγγάνιο  $x = 0.05 - 1.2$ , σε συνάρτηση με τη συχνότητα του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου. Παρατηρούμε ότι στις χαμηλές συχνότητες το πραγματικό μέρος της μαγνητικής διαπερατότητας  $\mu'(f)$  είναι, πρακτικά, ανεξάρτητο της συχνότητας, ενώ εξαρτάται από την κίνηση των μα-



**Σχήμα 8.11:** Εξάρτηση της μαγνητικής διαπερατότητας από τη συχνότητα, σε δείγματα παρατεταμένης ανόπτησης του μεικτού φερρίτη  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ .

γνητικών τοιχωμάτων. Από την άλλη πλευρά, το φανταστικό μέρος, που σχετίζεται με τις απώλειες, είναι πρακτικά μηδενικό στις χαμηλές συχνότητες. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι στην περιοχή των MHz, τα μαγνητικά τοιχώματα αδυνατούν να ακολουθήσουν το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, με αποτέλεσμα, η μαγνητική διαπερατότητα να εμφανίζει χαρακτηριστικά μαγνητικής αποκατάστασης. Σε μεγαλύτερες συχνότητες, πραγματικό και φανταστικό μέρος εμφανίζουν τοπικά μέγιστα στις συχνότητες  $f'_r$  και  $f''_r$ , αντίστοιχα. Μετά από το τοπικό μέγιστο, η  $\mu'(f)$  είναι μονότονα φθίνουσα μέχρι το ανώτερο όριο συχνοτήτων της πειραματικής διάταξης.





# Κεφάλαιο 9

## Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο εκπόνησης της Διδακτορικής Διατριβής, πραγματοποιήσαμε τη σύνθεση των φάσεων  $\alpha$ ,  $\beta'$  και  $\gamma$  του οξειδίου λιθίου - σιδήρου  $\text{LiFeO}_2$ , καθώς και των δύο φάσεων (άτακτη και διατεταγμένη) του πενταφερρίτη λιθίου  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  και του μεικτού φερρίτη λιθίου  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ , με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης. Οι ενώσεις αυτές μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν ως καθοδικά ηλεκτρόδια σε συσσωρευτές ιόντων λιθίου.

Προχωρήσαμε στη λεπτομερή μελέτη και κατανόηση της κρυσταλλικής δομής των ανωτέρω ενώσεων από κρυσταλλογραφικά και μικροκρυσταλλοδομικά δεδομένα με χρήση των τεχνικών περίθλασης ακτίνων X και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης σάρωσης. Τα διαγράμματα περίθλασης αναλύθηκαν με τη μέθοδο Rietveld για την ποσοτικοποίηση της πληροφορίας και την εξαγωγή των αντίστοιχων κρυσταλλογραφικών και μικροδομικών παραμέτρων. Η μέθοδος Rietveld παρέχει πληροφορίες σε επίπεδο μέσης δομής και οι όποιες ατέλειες (defects) στην κρυσταλλική μικροδομή του υλικού γίνονται αντιληπτές εμμέσως μέσω διαπλάτυσεων των κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης. Η κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη ενώσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση φασματοσκοπίας Mössbauer και φασματοσκοπίας Raman. Η φασματοσκοπία Mössbauer μας παρέχει πληροφορίες για τις κρυσταλλοδομικές και μαγνητικές ιδιότητες των υλικών σε ατομική κλίμακα, ενώ η φασματοσκοπία Raman μπορεί να μας δώσει απαντήσεις σε ζητήματα που αφορούν στη δυναμική του κρυσταλλικού πλέγματος. Από την άλλη πλευρά, με τις μετρήσεις ειδικής θερμότητας, προχωρήσαμε στην κατανόηση των διεγερμένων καταστάσεων που βρίσκονται κοντά στη βασική κατάσταση (φωνόνια, μαγνόνια), ενώ με τη φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους προσδιορίσαμε τα ενεργειακά χάσματα των υπό μελέτη υλικών. Οι δομικές μεταβάσεις και η θερμοκρασία Curie των δειγμάτων προσδιορίζονται με θερμοβαρυτική ανάλυση.

Τα κύρια ευρήματα της έρευνας που πραγματοποιήσαμε συνοψίζονται ως ακολο-

ύθως: Η φάση  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> κρυσταλλώνεται στην κυβική εδροκεντρωμένη δομή (*fcc*) κρυσταλλικού άλατος, τύπου χλωριούχου νατρίου, με πλεγματική σταθερά  $a = 4.15548(1)$  Å, με τα ιόντα λιθίου και σιδήρου να καταλαμβάνουν τη θέση των ιόντων νατρίου. Η ομάδα συμμετρίας χώρου στην οποία γίνεται η κρυστάλλωση είναι η  $Fm\bar{3}m$  (No. 225), με τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου να καταλαμβάνουν τις ειδικές θέσεις Li(4a)(0, 0, 0) και Fe(4a)(0, 0, 0), ενώ τα ανιόντα οξυγόνου την ειδική θέση O(4b)(0.5, 0.5, 0.5). Τα φάσματα Mössbauer, που συλλέξαμε σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για τα δείγματα της άτακτης κυβικής φάσης  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, εμφανίζουν σημαντικές διαπλάτυνσεις στις γραμμές απορρόφησης, τόσο στην παραμαγνητική, όσο και στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Αυτό υποδηλώνει πως οι υπέρλεπτες παράμετροι για το παραμαγνητικό και το αντισιδηρομαγνητικό φάσμα κατανομούνται με νομοτέλεια. Την προσαρμογή των φασμάτων Mössbauer στη παραμαγνητική κατάσταση την πραγματοποιήσαμε με εφαρμογή της μεθόδου LeCaer - Dubois, και υπολογίσαμε την κατανομή της τετραπολικής διάσπασης. Η κατανομή αυτή αποτελείται από δύο κορυφές, σε αντίθεση με ό,τι θα περίμενε κάποιος για ένα σύστημα που κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Αυτό το αποτέλεσμα αναδεικνύει την ύπαρξη δομής σε νανοσκοπική κλίμακα (τάξη μικρής εμβέλειας). Για την ανάλυση των διαχωρισμένων κατά Zeeman φασμάτων Mössbauer, χρησιμοποιήσαμε ένα μοντέλο που αποτελείται από δύο μαγνητικές συνιστώσες (δύο εξάδες), με τη συνέλιξη να πραγματοποιείται μεταξύ της εξαρτώμενης από τη θερμοκρασία ασύμμετρης κατανομής του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου  $p_i(H)$ ,  $i = 1, 2$  και της ανεξάρτητης της θερμοκρασίας συμμετρικής κατανομής της τετραπολικής παραμέτρου  $p_i(u)$ ,  $i = 1, 2$ . Οι φαρδιές θερμοκρασιακά εξαρτώμενες κατανομές του υπέρλεπτου πεδίου, σχετίζονται με την ύπαρξη δομής σε νανοσκοπική κλίμακα (όπως διαπιστώσαμε και από τα φάσματα στην παραμαγνητική κατάσταση), η οποία δημιουργεί κατανομή της θερμοκρασίας Néel. Τα πειραματικά ευρήματα για τη φάση  $\alpha$  είναι σε συμφωνία με αυτά που παρατηρούνται σε άτακτα συστήματα με τάξη μικρής εμβέλειας.

Τα δείγματα που παρασκευάσαμε με ονομαστικό χημικό τύπο Li<sub>*x*</sub>FeO<sub>2</sub> εμφανίζουν μόνο την κρυσταλλική φάση  $\alpha$ , στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, για στοιχειομετρική περίσσεια λιθίου ( $x \geq 1$ ), ενώ για στοιχειομετρικό έλλειμμα λιθίου ( $x < 1$ ) είναι διφασικά, αποτελούμενα από τη φάση  $\alpha$  και τη διατεταγμένη φάση του πενταφερρίτη λιθίου. Είναι πιθανό, στα δείγματα με στοιχειομετρική περίσσεια λιθίου, το οξειδίο του λιθίου να μην ανιχνεύεται με περίθλαση ακτίνων X ή να μεταβαίνει στην αέρια κατάσταση και να απομακρύνεται.

Η φάση  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, αποτελεί μία από τις πολυμορφικές εκδοχές της φάσης  $\alpha$ . Κρυσταλλώνεται στην ομάδα συμμετρίας χώρου του τετραγωνικού συστήματος  $I4_1/amd$  (No. 141), με τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου να καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές

θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα  $\text{Li}(4b)(0, 0.25, 0.375)$  και  $\text{Fe}(4a)(0, 0.75, 0.125)$ , ενώ τα ανιόντα οξυγόνου τη θέση  $\text{O}(8e)(0, 0.25, 0.10687)$ . Προκειμένου να παραχθεί, απαιτείται παρατεταμένη έψηση σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας όπου γίνεται η δομική μετάβαση,  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Ωστόσο, παρά την παρατεταμένη ανόπτηση των δειγμάτων, η ανάλυση Rietveld φανερώνει επιλεκτική διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης που περιγράφονται από τη σχέση  $l = 2n + 1$ . Είναι πιθανό, αυτή η διαπλάτυνση να απορρέει από την ύπαρξη αντιφασικών περιοχών (antiphase domains) που επηρεάζουν το διαχωρισμό των φασμάτων Mössbauer από την θερμοκρασία υγρού ηλίου έως και τη θερμοκρασία Néel. Για τα φάσματα Mössbauer, υπολογίσαμε τις κατανομές του υπέρλεπτου πεδίου  $p(H)$ , με χρήση της μεθοδολογίας LeCaer - Dubois. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση αυτών των κατανομών, κυρίως για θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας μαγνητικής μετάβασης, σχετίζεται με φαρδιές κατανομές της θερμοκρασίας Néel, εξαιτίας της ύπαρξης αντιφασικών περιοχών. Οι υπέρλεπτες παράμετροι που προσδιορίζονται από τα φάσματα Mössbauer υποδηλώνουν την ύπαρξη σιδήρου στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ (τρισθενής σίδηρος), σε κατάσταση υψηλού σπιν ( $S = 5/2$ ).

Προσπαθήσαμε να συνθέσουμε τη δεύτερη πολυμορφική και μετασταθή εκδοχή της φάσης  $\alpha$ , τη φάση  $\beta'$ - $\text{LiFeO}_2$ , χωρίς να γίνει εφικτός ο σχηματισμός μονοφασικού δείγματος. Η φάση  $\beta'$ - $\text{LiFeO}_2$  κρυσταλλώνεται στην ομάδα συμμετρίας χώρου του μονοκλινούς συστήματος  $C2/c$  (No. 15), με τα κατιόντα λιθίου και σιδήρου να καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα  $\text{Li}(4e)(0, 0.063, 0.250)$ ,  $\text{Li}(4e)(0, 0.85, 0.25)$ ,  $\text{Li}(4e)(0, 0.56, 0.25)$ ,  $\text{Fe}(4e)(0, 0.063, 0.25)$ ,  $\text{Fe}(4e)(0, 0.56, 0.25)$  και  $\text{Fe}(4e)(0, 0.31, 0.25)$ , ενώ τα ανιόντα οξυγόνου τις θέσεις  $\text{O}(8f)(0.244, 0.064, 0.265)$  και  $\text{O}(8f)(0.249, 0.312, 0.267)$ . Όλα τα δείγματα που παρασκευάσαμε είναι πολυφασικά και περιέχουν νανοπεριοχές των φάσεων  $\alpha$  και  $\gamma$ . Σύμφωνα με τη φασματοσκοπία Mössbauer και τις μαγνητικές μετρήσεις, η μαγνητική μετάβαση εμφανίζεται σε θερμοκρασία 150 K. Από τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X και συγκεκριμένα της χρονικής εξέλιξης της δομικής μετατροπής της φάσης  $\alpha$  σε  $\beta'$  και  $\gamma$ , συμπεράναμε ότι η τάξη μικρής εμβέλειας που συναντήσαμε στη μελέτη της φάσης  $\alpha$ , σχετίζεται με την ανάπτυξη νανοπεριοχών με κρυσταλλογραφικές συσχετίσεις που συνδέονται με τη φάση  $\beta'$  και όχι με τη φάση  $\gamma$ .

Η άτακτη φάση της μεικτής ένωσης  $\text{LiFe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$  κρυσταλλώνεται στην αντίστροφη δομή σπινελίου που περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου του κυβικού συστήματος  $Fd\bar{3}m$  (No. 227). Για την προσαρμογή των φασμάτων Mössbauer των δειγμάτων, χρησιμοποιήσαμε θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης για τη μοντελοποίηση των οκταεδρικών και τετραεδρικών μαγνητικών συνιστωσών. Οι λορεντζιανές που συνθέτουν τις μαγνητικές συνιστώσες συνελίσσονται με ασύμμετρες γκαουσια-

νές κατανομές του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου και συμμετρικές κατανομές της τετραπολικής παραμέτρου.

Οι διατεταγμένες φάσεις του πενταφερρίτη λιθίου και του μεικτού φερρίτη κρυσταλλώνονται στην αντίστροφη δομή σπινελίου, με ομάδα συμμετρίας χώρου του κυβικού συστήματος  $P4_332$  (No. 212) και αποτελούν τις αλλοτροπικές εκδοχές του πενταφερρίτη λιθίου, με κατιοντική τάξη. Τα δείγματα παρατεταμένης ανόπτωσης με  $x \leq 0.2$  είναι μονοφασικά και κρυσταλλώνονται στη δομή κρυστάλλωσης της διατεταγμένης φάσης του πενταφερρίτη λιθίου. Για μεγαλύτερα ποσά μαγγανίου,  $x > 0.2$ , τα δείγματα είναι διφασικά. Το πρότυπο δομής που χρησιμοποιήσαμε για την προσαρμογή, συνίσταται από δύο φάσεις των ομάδων συμμετρίας χώρου  $P4_332$  (No. 212) και  $Fd\bar{3}m$  (No. 227).

Για την προσαρμογή των φασμάτων Mössbauer των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτωσης του μεικτού φερρίτη, μοντελοποιήσαμε τα φάσματα με δύο μαγνητικές συνιστώσες: μία που αντιστοιχεί στην τετραεδρική θέση του σιδήρου και μία που αντιστοιχεί στην οκταεδρική. Τα κεντροειδή των λορεντζιανών υπολογίζονται με θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης και συνελίσσονται με ασύμμετρες γκαουσιανές κατανομές του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου και συμμετρικές κατανομές της τετραπολικής παραμέτρου.

Από τα αποτελέσματα της προσαρμογής των φασμάτων Mössbauer για τη διατεταγμένη και την άτακτη φάση του μεικτού φερρίτη, εξαγάγαμε χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την οξειδωτική βαθμίδα και το σπιν του σιδήρου, καθώς και τη θέση που καταλαμβάνει το μαγγάνιο. Οι τιμές των ισομερών μετατοπίσεων, για τα ιόντα σιδήρου στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις, αποκαλύπτουν (σε συνδυασμό και με τις τιμές του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου) ότι ο σίδηρος βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα  $3+$ , σε κατάσταση υψηλού σπιν ( $S = 5/2$ ). Το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο αντιστοιχεί, επίσης, σε ιόντα σιδήρου στην οξειδωτική βαθμίδα  $3+$ , σε κατάσταση υψηλού σπιν ( $S = 5/2$ ). Η παρουσία ασύμμετρης κατανομής του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου είναι πιθανό να σχετίζεται με το διπολικό πεδίο, που είναι μη μηδενικό στις τετραεδρικές και τις οκταεδρικές θέσεις. Η αύξηση των τυπικών αποκλίσεων των κατανομών του μαγνητικού πεδίου, με την αύξηση του ποσού του μαγγανίου, είναι πιθανό να προέρχεται από την αύξηση της μαγνητικής αταξίας των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Από τα σχετικά φασματικά εμβαδά της τετραεδρικής και της οκταεδρικής θέσης παρατηρήσαμε ότι το ποσοστό του φασματικού εμβαδού της οκταεδρικής θέσης μειώνεται, με αντίστοιχη αύξηση του εμβαδού της τετραεδρικής. Η μεταβολή αυτή, ακολουθεί τη μεταβολή της στοιχειομετρίας. Αυτό το αποτέλεσμα είναι μία ισχυρή, έμμεση πειραματική ένδειξη, ότι το μαγγάνιο καταλαμ-

βάνει τις οκταεδρικές χρυσταλλογραφικές θέσεις της δομής του σπινελίου.

Από τα θερμογράμματα θερμοβαρυτικής μέτρησης του άτακτου και του διατεταγμένου καθαρού πενταφερρίτη, προσδιορίσαμε τη θερμοκρασία Curie και για τις δύο φάσεις στους 625°C.

Από τα θερμογράμματα θερμοβαρυτικής μέτρησης των δειγμάτων παρατεταμένης ανόπτωσης του μεικτού φερρίτη με πρόσμιξη μαγγανίου  $x > 0.2$  απουσιάζει η αναμενόμενη δεύτερη ασυνέχεια στη μέτρηση, γεγονός που ερμηνεύεται με την ίδια θερμοκρασία Curie για τις δύο φάσεις που συναποτελούν κάθε ένα από αυτά τα δείγματα και αποδίδεται στην ισόποση κατανομή του μαγγανίου στις φάσεις αυτές.

Η μείωση της θερμοκρασίας Curie με την αύξηση του ποσού του μαγγανίου, στα δείγματα διατεταγμένου και άτακτου πενταφερρίτη θεωρούμε ότι οφείλεται στη διαφορετική σταθερά υπερανταλλαγής στους σιδηρομαγνητικούς δεσμούς Fe–O–Mn των μεικτών φερριτών, σε σύγκριση με αυτή των καθαρών πενταφερριτών (Fe–O–Fe).



## Βιβλιογραφία

- [1] M.S. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, 1976, 192, 1126–1127.
- [2] J.B. Goodenough, How we made the Li-ion rechargeable battery, *Nature Electronics*, 2018, 1, 204.
- [3] G.A. Nazri and G. Pistoia, Lithium Batteries: Science and Technology, Springer, 2009.
- [4] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu and B. Guo, An Overview on the Advances of LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Lithium - Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2020, 11, 2000982.
- [5] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, *Nature*, 2001, 414, 359–367.
- [6] Y. Shao-Horn, S.A Hackney, C.S Johnson, A.J Kahaian and M.M Thackeray, Structural Features of Low – Temperature LiCoO<sub>2</sub> and Acid – Delithiated Products, *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 140, 116–127.
- [7] J.N. Reimers and J.R. Dahn, Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, 139, 2091–2097.
- [8] Pier Paolo Prosini, Maria Carewska, Stefano Loreti, Carla Minarini and Stefano Passerini, Lithium iron oxide as alternative anode for li-ion batteries, *International Journal of Inorganic Materials*, Elsevier Science, 2000, 2(4), 365–370.
- [9] A.E. Abdel-Ghany, A. Mauger, H. Groult, K. Zaghbi and C.M. Julien, Structural properties and electrochemistry of α – LiFeO<sub>2</sub>, *Journal of Power Sources*, Elsevier Science, 2012, 197, 285–291.

- [10] Maud Barré and Michele Catti, Neutron diffraction study of the  $\beta'$  and  $\gamma$  phases of  $\text{LiFeO}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier Science, 2009, 182, 2549–2554.
- [11] M. Brunel and F. de Bergevin, Structure de la phase QII(OU  $\beta$ ) du ferrite de lithium  $\text{FeLiO}_2$ : Exemple d'antiphase periodique, *Solid State Communications*, Elsevier Science, 1967, 5(9), 163–169.
- [12] T. Shirane, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, T. Kamiyama and F. Izumi, Structure and physical properties of lithium iron oxide,  $\text{LiFeO}_2$ , synthesized by ionic exchange reaction, *Solid State Ionics*, Elsevier Science, 1995, 79, 227–233.
- [13] Julián Morales and Jesús Santos – Peña, Highly electroactive nanosized  $\alpha$  –  $\text{LiFeO}_2$ , *Electrochemistry Communications*, 2007, 9, 2116–2120.
- [14] M.M. Rahman, Jia-Zhao Wang, Mohd Faiz Hassan, Zhixin Chen and Hua-Kun Liu, Synthesis of carbon coated nanocrystalline porous  $\alpha$  –  $\text{LiFeO}_2$  composite and its application as anode for the lithium ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier Science, 2011, 509, 5408–5413.
- [15] J. Morales, J. Santos–Peña, R. Trócoli, S. Franger and E. Rodríguez–Castellón, Insights into the electrochemical activity of nanosized  $\alpha$  –  $\text{LiFeO}_2$ , *Electrochimica Acta*, Elsevier Science, 2008, 53(22), 6366–6371.
- [16] Masaaki Hirayama, Hiroki Tomita, Kei Kubota, Hidekazu Ido and Ryoji Kanno, Synthesis and electrochemical properties of nanosized  $\text{LiFeO}_2$  particles with a layered rocksalt structure for lithium batteries, *Materials Research Bulletin*, Elsevier Science, 2012, 47(1), 79–84.
- [17] Y.S. Lee, S. Sato, Y.K. Sun, K. Kobayakawa and Y. Sato, A new type of orthorhombic  $\text{LiFeO}_2$  with advanced battery performance and its structural change during cycling, *Journal of Power Sources*, Elsevier Science, 2003, 119–121, 285–289.
- [18] She-Huang Wu and Hsin-Yen Liu, Preparation of  $\alpha$  –  $\text{LiFeO}_2$  based cathode materials by an ionic exchange method, *Journal of Power Sources*, Elsevier Science, 2007, 174, 789–794.
- [19] P.B. Braun, A Superstructure in Spinels, *Nature*, 1952, 170, 1123.
- [20] A.P. Surzhikov, T.S. Frangulyan, S.A. Ghyngazov and E.N. Lysenko, Investigation of structural states and oxidation processes in  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4-\delta}$  using TG



- analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 108, 1207—1212.
- [21] S.W. Hyun and C.S. Kima, Crystallographic and Mössbauer studies of  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  prepared by high temperature thermal decomposition and sol-gel methods, *Journal of applied physics*, 2007, 101, 09M513.
- [22] Roberto Köferstein, Thermoanalytical, optical, and magnetic investigations on nanocrystalline  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  and resulting ceramics prepared by a starch-based soft-chemistry synthesis, *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 287, 121380.
- [23] Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer, 2003.
- [24] C. Suryanarayana and M. Grant Norton *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, Springer, 1998.
- [25] Μ. Πίσσας, *Ηλεκτρομαγνητισμός*, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, 2021.
- [26] J. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, New York, NY, 3rd ed. edition, 1999.
- [27] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, W.H. Freeman and Company, 1963.
- [28] Juan Rodriguez-Carvajal *An introduction to the program FullProf 2000*, Laboratoire Leon Brillouin, 2001.
- [29] D.P.E. Dickson, F.J. Berry, *Mössbauer spectroscopy*, Cambridge University Press, 1986.
- [30] Rudolf L. Mössbauer, Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in  $\text{Ir}^{191}$ , *Zeitschrift für Physik*, 1958, 151, 124–143.
- [31] V.V. Ovchinnikov, *Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys*, Cambridge International Science Publishing, 2002.
- [32] Philipp Gütlich, Eckhard Bill, Alfred X. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: Fundamentals and applications*, Springer, 2011.
- [33] F.A. Bovey, L.Jelinski, P.A. Mirau, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press Inc., Second Edition, 1988.

- [34] P.J. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, 1995.
- [35] P.J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Springer, 1995.
- [36] T. Hatakeyama and L. Zhenhai, *Handbook of Thermal Analysis*, Wiley, 1998.
- [37] Robert Speyer, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker—Materials engineering 5, 1994.
- [38] Matthias Wagner, *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*, Hanser, 2017.
- [39] B. van Laar and W.B. Yelon, The peak in neutron powder diffraction, *Journal of Applied Crystallography* 1984, 17, 47–54.
- [40] L.W. Finger, D.E. Cox and A.P. Jephcoat, A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *Journal of Applied Crystallography* 1994, 27, 892–900.
- [41] J.F. Bézar and G. Baldinozzi, Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction, *Journal of Applied Crystallography* 1993, 26, 128–129.
- [42] O. Knop, C. Ayasse, J. Carlow, W. Barker, F. Woodhams, R. Meads and W. Parker, Origin of the quadrupole splitting in the Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  spectrum of cubic (disordered)  $\text{LiFeO}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, 25, 329.
- [43] D.E. Cox, G. Shirane, P.A. Flinn, S.L. Ruby and W.J. Takei, Neutron Diffraction and Mössbauer Study of Ordered and Disordered  $\text{LiFeO}_2$ , *Physical Review (Series I)*, The American Physical Society, 1963, 132(4), 1547–1553.
- [44] G.L. Caer and J.M. Dubois, Evaluation of hyperfine parameter distributions from overlapped mossbauer spectra of amorphous alloys, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1979, 12, 1083.
- [45] E.G. King, Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.16K. of Aluminates and Ferrites of Lithium and Sodium, *Journal of American Chemical Society*, 1955, 77, 12, 3189—3190.
- [46] M. Ménétrier, D. Carlier, M. Blangero and C. Delmas, On "Really" Stoichiometric  $\text{LiCoO}_2$ , *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11, A179.
- [47] M. Born, *Dynamik der kristallgitter*, B.G. Teubner, 1915.

- [48] J.T. Hertz, Q. Huang, T. McQueen, T. Klimczuk, J.W.G. Bos, L. Viciu and R.J. Cava, Magnetism and structure of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  and comparison to  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , *Physical Review B*, 2008, 77, 075119.
- [49] A.P. Cracknell and A.O. Tooke, The specific heats of magnetically – ordered materials, *Contemporary Physics*, 1979, 20, 55.
- [50] E.S.R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures*, Plenum New York, 1966.
- [51] John M. Cowley, *Diffraction Physics*, Elsevier, 1995.
- [52] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover, 1990.
- [53] M. Mitome, S. Kohiki, Y. Murakawa, K. Hori, K. Kurashima and Y. Bando, Transmission electron microscopy and electron diffraction study of short-range ordering structure of  $\alpha$  –  $\text{LiFeO}_2$ , *Acta Crystallographica*, 2004, B60, 698–704.
- [54] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Z. Tech. Phys. (Leipzig)*, 1931, 12, 593—601.
- [55] S. Landi, I.R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro and C.J. Tavares, Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, *Solid State Communications*, 2022, 341, 114573.
- [56] C. Hilbert, D. Strauch, T. Miyanaga and F. Luty, Raman scattering of mixed  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ , *J. Phys. Condens. Matter*, 1989, 1, 1381–1394.
- [57] A.E. Abdel-Ghany, A. Mauger, H. Groult, K. Zaghbi and C.M. Julien, Structural properties and electrochemistry of  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$ , *Journal of Power Sources*, 2012, 197, 295–291.
- [58] C.M. Julien, Local cationic environment in lithium nickel–cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries, *Solid State Ionics*, 2000, 136, 887–896.
- [59] C. Wende, Kh. Olimov, H. Modrow, F.E. Wagner, H. Langbein, Cation distribution, structure and magnetic properties of lithium manganese iron oxide spinel solid solutions, *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(8), 1530–1542.
- [60] M. Tabuchi, S. Tsutsui, C. Masquelier, R. Kanno, K. Ado, I. Matsubara, S. Nasu, and H. Kageyama, Effect of cation arrangement on the magnetic properties of lithium ferrites ( $\text{LiFeO}_2$ ) prepared by hydrothermal reaction

- and post-annealing method, *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 140, 159.
- [61] R.V. Morris, H.V. Lauer Jr, C.A. Lawson, E.K. Gibson Jr, G.A. Nace and C. Stewart, Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), goethite ( $\alpha$ -FeOOH), and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH), *Journal of geophysical research*, 1985, 90, 3126–3144.
- [62] J.G. Leidenfrost, On the fixation of water in diverse fire, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1966, 9, 1153–1166.
- [63] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallographica*, 1976, A32, 7511.
- [64] V.D. Doroshev, V.A. Klochan, N.M. Kovtun and V.N. Seleznev, The effect of dipole and anisotropic hyperfine fields on NMR of <sup>57</sup>Fe in lithium ferrite Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>. *Physica Status Solidi (a)*, 1972, 9, 679.
- [65] P.R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy (2nd ed.)*, NRC Research Press, Ottawa, 1998.
- [66] J.L. Dorman, A. Tomas and M. Noguesm, Cation ordering in LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray crystallography, *Physica Status Solidi (a)*, 1983, 77, 611.
- [67] J.K. Galt, Motion of a Ferromagnetic Domain Wall in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Physical Review*, 1952, 85, 664.
- [68] J. Smit, H.P.J. Wijn, Ferrites: Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications, *Philips research laboratories*, 1959.
- [69] W. Döring, Z. Naturforsch, Zeitschrift für Naturforschung A, *A Journal of Physical Sciences*, 1948, 3A, 373.
- [70] E. Du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, *Magnetism Fundamentals*, New York: Springer Science Business Media, 2005.
- [71] P. Strobel and B. Lambert-Andron, Crystallographic and magnetic structure of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 75, 90.
- [72] A. Tomas, P. Laruelle, J.L. Dormann and M. Nogues, Affinement de la structure des formes ordonnée et désordonnée de l' octaoxopentaferrate de lithium, LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, *Acta Crystallographica*, 1983, C39, 1615.

- [73] S.J. Marin, M. O' Keeffe and D.E. Partin, Chemistry of Ordered Spinels:  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{LiZnNbO}_4$  and  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 113, 413.
- [74] A.I. Smolentsev, N.V. Podberezskaya, A.B. Meshalkin and A.B. Kaplun, Refinement of  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  crystal structure, *Journal of Structural Chemistry*, 2008, 49, 953–956.

