

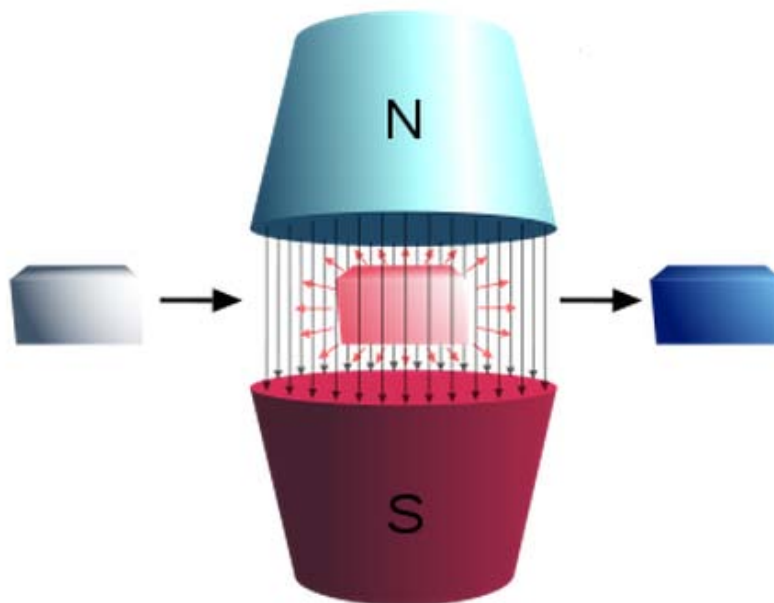
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΨΕΥΔΟΔΥΑΔΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (Ce-La):Ni₅ ΤΥΠΟΥ



ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΓΚΟΥΝΙΔΗΣ

A.E.M. 693



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΣΟΦΟΚΛΗΣ ΜΑΚΡΙΔΗΣ, ΛΕΚΤΟΡΑΣ

ΚΟΖΑΝΗ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας καθώς επίσης και στο τμήμα Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν για τη διεκπεραίωσή της. Πιο συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ.Βουρλιά, κ.Παυλίδου, κ.Ευθυμιάδη του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για την υποστήριξή τους και τη βοήθειά τους για την διεκπαιρέωση των μετρήσεων περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και μαγνητομέτρου δονούμενου δείγματος (VSM), αντίστοιχα.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Σοφοκλή Μακρίδη για την καθοδήγηση του, την υποστήριξη και τις γνώσεις που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Θέλω να τον ευχαριστήσω επίσης και για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετέχω στο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών στη Πάτρα.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον κ.Γκάνα, υποψήφιο διδάκτωρα του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, και την Δρ.Αλεξάνδρα Ιωαννίδου, καθώς επίσης και την οικογένειά μου, τους συμφοιτητές και φίλους για την ηθική υποστήριξη και τη βοήθεια τους όποτε τη χρειαζόμουν.

Περιεχόμενα

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1	Ανάλυση μαγνητοθερμικού φαινομένου	11
1.2	Εναλλακτικός προσδιορισμός των μαγνητοθερμικών δυναμικών.....	13
1.3	Υπολογισμός του ΔS_{iso}	16
1.4	Εναλλακτικές διαδικασίες για την μεταβολή εντροπίας	19
1.5	Συνολική εντροπία και μαγνητοθερμικό φαινόμενο.....	22
2	Μαγνητοθερμικό φαινόμενο με δύο μεταβατικές φάσεις ενέργειας	23
3	Μαγνητική ψύξη	32
3.1	Εφαρμογή της μαγνητικής ψύξης.....	34
4	Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενώσεις	43
4.1	Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο στα σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά υλικά.....	43
4.1.1	Αποτελέσματα από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί	43
4.2	Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε πραγματικές ενώσεις (real compounds).....	51
4.3	Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενώσεις σπάνιων γαιών.....	54
4.3.1	Θεωρητική ανάπτυξη- Υπολογισμός δυναμικών	54
4.4	Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενισχυμένες ενώσεις σπάνιων γαιών (rare earth doped compounds)	56
4.5	Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενώσεις RNi_5	57
5	Διαμεταλλική ένωση $Ce_xLa_{1-x}Ni_5$	60
6	Υδρογόνο ως πηγή ενέργειας	63
6.1	Γενικά χαρακτηριστικά υδρογόνου	63
6.2	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδρογόνου ως πηγή ενέργειας.....	63
6.3	Αποθήκευση υδρογόνου.....	65
6.3.1	Μεταλλικά υδρίδια	67
7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	69
7.1	Διεργασίες παρασκευής.....	69
7.2	Διεργασίες μελέτης.....	71
7.2.1	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	71
7.2.2	Φωτογραφίες από τη διεξαγωγή τους.....	76
7.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	76
7.3.1	Φωτογραφίες από τη διεξαγωγής τους.....	79
7.4	Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος- Vibrating Sample Magnetometry (VSM).....	81
7.4.1	Μαγνητικές ιδιότητες.....	81

7.4.2	Διάταξη μετρήσεων.....	82
7.4.3	Διεξαγωγή μέτρησης.....	83
7.4.4	Φωτογραφίες από τη διεξαγωγή τους.....	84
8	Αποτελέσματα μετρήσεων	86
8.1	XRD.....	86
8.2	SEM.....	88
8.2.1	Δείγμα LN603-3.....	88
8.2.2	Δείγμα LN603-5.....	96
8.2.3	Δείγμα LN603-6.....	104
8.3	VSM	112
8.3.1	Δείγμα LN603-3 powder.....	112
8.3.2	Δείγμα LN603-5 powder.....	118
8.3.3	Δείγμα LN603-6 powder.....	123
8.4	Μελέτη μαγνητοθερμικού φαινομένου	128
9	Συμπεράσματα.....	129
10	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	131

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Διάγραμμα συνολικής εντροπίας-θερμοκρασίας ενός σιδηρομαγνήτη για δύο τιμές εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.....	11
Σχήμα 1.2. Οι δύο βασικές διαδικασίες του μαγνητοθερμικού φαινομένου, λόγω της επίδραση ή απομάκρυνσης του μαγνητικού πεδίου.....	12
Σχήμα 1.3. Διάγραμμα συνολικής εντροπίας-θερμοκρασίας ενός σιδηρομαγνήτη για δύο τιμές εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. ΔT_{ad}^{ani} και ΔS_{iso}^{ani} είναι οι μαγνητοθερμικές δυνατότητες.....	19
Σχήμα 1.4. Διάγραμμα συνολικής εντροπίας-θερμοκρασίας ενός σιδηρομαγνήτη για δύο τιμές εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. ΔT_{iso}^{bar} και ΔS_{ad}^{bar} είναι τα Barocaloric δυναμικά.....	20
Σχήμα 2.1. Μαγνητική εντροπία για $B=0$ (πλήρης σύμβολα) και $B=5$ (κενά σύμβολα) για δύο επίπεδα ενέργειας με $J_0=10$ meV.....	23
Σχήμα 2.2. Ο μαγνητισμός ως συνάρτηση του ασκούμενου μαγνητικού πεδίου για $J_0= 10$ meV και $J_1= 40$ meV. Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις ισόθερμες διαδικασίες από 31 μέχρι 34.43 K.....	24
Σχήμα 2.3. Η μαγνητική εντροπία ως συνάρτηση του ασκούμενου μαγνητικού πεδίου για $J_0= 10$ meV και $J_1= 40$ meV. Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις ισόθερμες διαδικασίες από 31 μέχρι 34.43 K.....	25
Σχήμα 2.4. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.....	26
Σχήμα 2.5. Αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.....	26
Σχήμα 2.6. Ο μαγνητισμός ως συνάρτηση του ασκούμενου μαγνητικού πεδίου για $J_0= 10$ meV και $J_1= 40$ meV για θερμοκρασίες 35.81 και 36.49 K.....	28
Σχήμα 2.7. Κρίσιμο μαγνητικό πεδίο B_c ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για $J_0= 10$ meV και $J_1= 40$ meV (κενοί κύκλοι).....	29
Σχήμα 2.8. Αλλαγή εντροπίας για πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης για $B=0$, $J_0= 10$ meV και $J_1= 40$ meV. Οι πλήρης κύκλοι αντιπροσωπεύουν το ΔS που υπολογίζεται από $\frac{1}{2}(dB_c/dT)\delta M$ και τα κενά τρίγωνα το ΔS	30
Σχήμα 2.9. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας για $J_0= 10$ meV και $J_1= 40$ meV υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.....	31
Σχήμα 3.1. Κύκλος Carnot με δύο (AB και CD) ισόθερμες και δύο (DA και BC) αδιαβατικές διαδικασίες.....	32
Σχήμα 3.2. Κύκλος Ericsson με δύο (AB και CD) ισόθερμες και δύο (DA και BC) αδιαβατικές διαδικασίες.....	33
Σχήμα 3.3. Κύκλος Brayton με δύο (BC και DA) ίσου πεδίου και δύο (AB και CD).....	34
Σχήμα 3.4. Σχηματική αναπαράσταση της μαγνητικής ψύξης.....	35

Σχήμα 3.5. Διάγραμμα εντροπίας της διεργασίας μαγνητικής ψύξης (S =εντροπία, T =θερμοκρασία). Η καμπύλη S_0 δείχνει τη μεταβολή της εντροπίας της ενεργού ουσίας ως προς τη θερμοκρασία χωρίς μαγνητικό πεδίο.....	38
Σχήμα 3.6. Διαγράμματα συσκευών μαγνητικής ψύξης: α) συσκευή μίας βαθμίδας (N και S είναι οι πόλοι του ηλεκτρομαγνήτη), β) συσκευή δύο βαθμίδων.....	40
Σχήμα 3.7. Μαγνητική συσκευή από τους ερευνητές του Πανεπιστημίου της Victoria	41
Σχήμα 4.1. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας (α) και αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας (β) για το σιδηρομαγνητικό σχηματισμό $sp\dot{r}in$ υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.....	44
Σχήμα 4.2. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας για αντισιδηρομαγνητικό σχηματισμό $sp\dot{r}ins$ με ΔB από 0 έως 5 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 10 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 15 T (διακεκομμένη γραμμή).....	45
Σχήμα 4.3. Αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας για αντισιδηρομαγνητικό σχηματισμό $sp\dot{r}ins$ με ΔB από 0 έως 5 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 10 Tα (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 15 T (διακεκομμένη γραμμή)..	45
Σχήμα 4.4. Εξάρτηση της θερμοκρασίας από τη μαγνήτιση για τις σιδηρομαγνητικές καταστάσεις A και B, χρησιμοποιώντας τις τιμές παραμέτρων του πίνακα 2.....	47
Σχήμα 4.5. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας για σιδηρομαγνητική κατάσταση A υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 2 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 5 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 10 T (διακεκομμένη γραμμή).....	48
Σχήμα 4.6. Εξάρτηση της θερμοκρασίας από τη μαγνητική εντροπία για τη σιδηρομαγνητική κατάσταση B για $B=0$ (γραμμή με τελείες) και για $B=7$ T συνεχής γραμμή.....	49
Σχήμα 4.7. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας για το σιδηρομαγνητική κατάσταση B υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 3 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 5 T (συνεχής γραμμή) και για 0 έως 7 T.....	50
Σχήμα 4.8. Αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας για το σιδηρομαγνητική κατάσταση B υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 3 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 5 T (συνεχής γραμμή) και για 0 έως 7 Tα (διακεκομμένη γραμμή).....	50
Σχήμα 4.9. Συνολική εντροπία σε MnAs που υπολογίζεται για $B=0$ (συνεχής γραμμή), $B=2$ T (διακεκομμένη γραμμή) και $B=5$ T (με τελείες).....	52
Σχήμα 4.10. ΔS_{iso} σε MnAs υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 2 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 5 T (διακεκομμένη γραμμή). Οι κενοί κύκλοι και τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα.....	53
Σχήμα 4.11. ΔT_{ad} σε MnAs υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 2 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 5 T (διακεκομμένη γραμμή). Οι κενοί κύκλοι και τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα.....	53

Σχήμα 4.12. Ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας (α) και αδιαβατική μεταβολή της θερμοκρασίας (β) για $GdNi_5$ υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.....	58
Σχήμα 4.13 Ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας (α) και αδιαβατική μεταβολή της θερμοκρασίας (β) για $PrNi_5$ υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.....	59
Σχήμα 5.1. Δομή του $LaNi_5$ (εξαγωνική).....	61
Σχήμα 5.2 Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν προς μελέτη.....	62
Σχήμα 7.1.1 Πλανητικός σφαιρόμυλος υψηλής ενέργειας.....	70
Σχήμα 7.1.2. Ειδικός κλίβανος ανόπτυσης.....	71
Σχήμα 7.2.1. Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων X στο πλέγμα.....	72
Σχήμα 7.2.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	76
Σχήμα 7.3.1.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	79
Σχήμα 7.3.1.2. Μηχανήματα ανάλυσης αποτελεσμάτων.....	80
Σχήμα 7.4.4.1. Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος.....	84
Σχήμα 7.4.4.2. Διάταξη μαγνητομέτρου.....	85
Σχήμα 8.1.1. Φάσμα XRD.....	86
Σχήμα 8.1.2. Φάσμα XRD.....	87
Σχήμα 8.2.1.1. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-3 (1 ^η μέτρηση).....	88
Σχήμα 8.2.1.2. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-3 (2 ^η μέτρηση).....	90
Σχήμα 8.2.1.3. Εικόνα SEM-δείγμα LN603-3 (3 ^η μέτρηση).....	92
Σχήμα 8.2.1.4. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος.....	93
Σχήμα 8.2.1.5. Φάσμα SEM.....	94
Σχήμα 8.2.2.1. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-5 (1 ^η μέτρηση).....	95
Σχήμα 8.2.2.2. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-5 (2 ^η μέτρηση).....	97
Σχήμα 8.2.2.3. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-5. (3 ^η μέτρηση).....	99
Σχήμα 8.2.2.4. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος.....	101
Σχήμα 8.2.2.5. Φάσμα SEM.....	102
Σχήμα 8.2.3.1. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-6 (1 ^η μέτρηση).....	103
Σχήμα 8.2.3.2. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-6 (2 ^η μέτρηση).....	105
Σχήμα 8.2.3.3. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-5. (3 ^η μέτρηση).....	107

Σχήμα 8.2.3.4. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος.....	109
Σχήμα 8.3.1.1. Διάγραμμα μαγνήτισης-μαγνητικού πεδίου (MvsH) σε θερμοκρασία δωματίου 25 C.....	111
Σχήμα 8.3.1.2. Βρόχος υστέρησης (MvsH) στους 23 °C.....	112
Σχήμα 8.3.1.3. Βρόχος υστέρησης (MvsH) στους 50 °C.....	113
Σχήμα 8.3.1.4. Βρόχος υστέρησης (MvsH) στους 100 °C.....	114
Σχήμα 8.3.1.5. Βρόχος υστέρησης (MvsH) στους 150 °C.....	115
Σχήμα 8.3.1.6. Διάγραμμα μαγνήτισης-θερμοκρασίας (MvsT) σε μαγνητικό πεδίο 1 T.....	115
Σχήμα 8.3.2.1. Διάγραμμα μαγνήτισης-μαγνητικού πεδίου (MvsH) σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C.....	116
Σχήμα 8.3.2.2. Βρόχος υστέρησης (MvsH) στους 23 °C.....	117
Σχήμα 8.3.2.3. Βρόχος υστέρησης (MvsH) στους 50 °C.....	118
Σχήμα 8.3.2.4. Βρόχος υστέρησης (MvsH) στους 100 °C.....	119
Σχήμα 8.3.2.5. Βρόχος υστέρησης (MvsH) στους 150 °C.....	120
Σχήμα 8.3.2.6. Διάγραμμα μαγνήτισης- θερμοκρασίας (MvsT) σε μαγνητικό πεδίο 1 T.....	120
Σχήμα 8.3.3.1. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου (MvsH) σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C....	121
Σχήμα 8.3.3.2. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου (MvsH) στους 23 °C.....	122
Σχήμα 8.3.3.3. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου (MvsH) στους 50 °C.....	123
Σχήμα 8.3.3.4. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου (MvsH) στους 100 °C.....	124
Σχήμα 8.3.3.5. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου (MvsH) στους 150 °C.....	125
Σχήμα 8.3.3.6. Διάγραμμα μαγνήτισης- θερμοκρασίας (MvsT) σε μαγνητικό πεδίο 1 T.....	125

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Παράμετροι για τη διαμόρφωση του μαγνητισμού. Η τελευταία στήλη δείχνει την κρίσιμη θερμοκρασία.....	44
Πίνακας 2. Παράμετροι κρυσταλλικού ηλεκτρικού πεδίου και αλληλεπίδρασης σύζευξης για την ομάδα RNi5.....	57
Πίνακας 3. Διάφοροι τύποι μεταλλικών υβριδίων.....	67
Πίνακας 8.2.1.1. Αποτελέσματα 1 ^{ης} μέτρησης.....	89
Πίνακας 8.2.1.2. Αποτελέσματα 2 ^{ης} μέτρησης.....	91
Πίνακας 8.2.1.3. Αποτελέσματα 3 ^{ης} μέτρησης.....	92
Πίνακας 8.2.2.1. Αποτελέσματα 1 ^{ης} μέτρησης.....	96
Πίνακας 8.2.2.2. Αποτελέσματα 2 ^{ης} μέτρησης.....	98
Πίνακας 8.2.2.3. Αποτελέσματα 3 ^{ης} μέτρησης.....	100
Πίνακας 8.2.3.1. Αποτελέσματα 1 ^{ης} μέτρησης.....	104
Πίνακας 8.2.3.2. Αποτελέσματα 2 ^{ης} μέτρησης.....	106
Πίνακας 8.2.3.3. Αποτελέσματα 3 ^{ης} μέτρησης.....	108

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο (magnetocaloric effect), ανακαλύφθηκε το 1881 από τον Warburg. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη θέρμανση ή την ψύξη μαγνητικών υλικών με την παρουσία μαγνητικού πεδίου και δημιουργείται όταν ένα φερρομαγνητικό υλικό τοποθετηθεί αδιαβατικά μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο με αποτέλεσμα οι μαγνητικές τους ροπές να τείνουν να ευθυγραμμιστούν μέχρις ότου το μαγνητικό μέρος της εντροπίας να μειωθεί. Για να διατηρηθεί η συνολική εντροπία σταθερή στην αδιαβατική διαδικασία, η εντροπία του κρυσταλλικού πλέγματος αυξάνεται, με αποτέλεσμα το υλικό να θερμαίνεται. Με την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή με απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου το υλικό ψύχεται. Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο χαρακτηρίζεται από την αλλαγή εντροπίας σε μία ισόθερμη διαδικασία (ΔS_{iso}) και από την αλλαγή της θερμοκρασίας σε μια αδιαβατική διαδικασία (ΔT_{ad}) υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου. Η μαγνητοθερμική αλλαγή θερμοκρασίας (ΔT_{ad}) μπορεί να μετρηθεί με χρήση θερμομέτρου, ενώ για την αλλαγή εντροπίας (ΔS_{iso}) απαιτούνται συγκεκριμένα δεδομένα για τη θερμότητα και το μαγνητικό πεδίο.

Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές όπως για τη θεραπεία κάποιων μορφών καρκίνου, λόγω της ύπαρξης βιοσυμβατών μαγνητικών νανοσωματιδίων τα οποία εισάγονται στον οργανισμό και οδηγούνται μέσω μαγνήτη στην περιοχή που υπάρχουν καρκινικά κύτταρα. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια θερμαίνονται με την παρουσία μαγνητικού πεδίου και μπορούν να καταστρέψουν τα καρκινικά κύτταρα (τα υγιή κύτταρα μπορούν να επιβιώσουν μέχρι θερμοκρασία 45-46 °C). Για να μπορέσει όμως να χρησιμοποιηθεί σε ανθρώπους απαιτείται περαιτέρω έρευνα και προσπάθεια. Στις μέρες μας η κύρια εφαρμογή του φαινομένου είναι η μαγνητική ψύξη. Η μαγνητική ψύξη αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία, καθώς οι μαγνητικές ενώσεις χρησιμοποιούνται για την ψύξη και νερό ή μη επιβλαβή υγρά χρησιμοποιούνται σαν εναλλάκτες θερμότητας. Με χρήση αυτής της τεχνολογίας αναμένεται να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας κατά 30% σε σχέση με τα συμβατικά ψυγεία. Η χρήση μαγνητικού πεδίου για την ψύξη προτάθηκε το 1926 από τους Debye και Giaume μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται αδιαβατική απομαγνήτιση. Αυτή η διαδικασία αποδείχτηκε για πρώτη φορά μερικά χρόνια αργότερα το 1933 από τους Giaume και MacDougall οι οποίοι κατάφεραν να φτάσουν θερμοκρασία ίση με 0.25 K σε ένα πείραμα κρυογενετικής. Ωστόσο, το μεγάλο βήμα για μαγνητική ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου έγινε από τον Brown το 1976, όταν κατασκεύασε ένα μαγνητικό ψυγείο χρησιμοποιώντας γαδολίνιο. Στο πρωτότυπο μαγνητικό ψυγείο του ο Brown παρατήρησε πτώση θερμοκρασίας από 319 K σε 272 K με χρήση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 7

Τ. Μετά τον Brown, πολύ προσπάθεια έχει γίνει ώστε η μαγνητική ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου να γίνει εφικτή.

Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο ερευνάται τα τελευταία χρόνια κυρίως στα μέταλλα σπανίων γαιών και στα κράματά τους. Το πιο χαρακτηριστικό μέταλλο είναι το γαδολίνιο (Gd) στο οποίο οι μαγνητοθερμικές αλλαγές ΔS_{iso} και ΔT_{ad} σε θερμοκρασία 292 K με μαγνητικό πεδίο από 0 έως 5 T είναι 10 J/kg K και 10 K αντίστοιχα. Το 1997, οι Pecharsky και Gschneidner ανακάλυψαν μία πολύ μεγάλη μαγνητοθερμική επίδραση (ΔS_{iso}) στη χημική ένωση $Gd_5Si_2Ge_2$ και απέδειξαν ότι η ισόθερμη αλλαγή εντροπίας στους 273 K με μαγνητικό πεδίο 0 έως 5 T είναι περίπου 20 J/kg K. Εξαιτίας της μεγάλης αλλαγής της εντροπίας σε σύγκριση με αυτή του γαδολινίου, το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε «τεράστιο μαγνητοθερμικό φαινόμενο» (giant magnetocaloric effect). Από την ανακάλυψη αυτή, ξεκίνησε μια αναζήτηση από τους επιστήμονες σε όλο τον κόσμο για νέα μαγνητικά υλικά με παρόμοιες δυνατότητες. Οι Pecharsky και Gschneidner απέδειξαν ότι μια σειρά ενώσεων, $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ για $x < 0.5$, έχουν αντίστοιχες δυνατότητες τεράστιου μαγνητοθερμικού φαινομένου. Για μαγνητοθερμική επίδραση έχει επίσης γίνει έρευνα στα σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων, τα άμορφα υλικά και τα μοριακά σύμπλοκα. Υπάρχουν αποτελέσματα από διάφορες επιστημονικές έρευνες για το μαγνητοθερμικό φαινόμενο στα Fe, Co, Ni καθώς και στις ενώσεις MnAs, $MnFeP_{1-x}As_x$, $La(Fe_xM_{1-x})_{13}$, στα κράματα Heusler και στους μαγγανίτες. Αξίζει να σημειωθεί ότι τεράστιο μαγνητοθερμικό φαινόμενο έχει παρατηρηθεί στις ενώσεις MnAs, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$, $La(FeSi_{1-x})_{13}$ και στα κράματα Heusler [2].

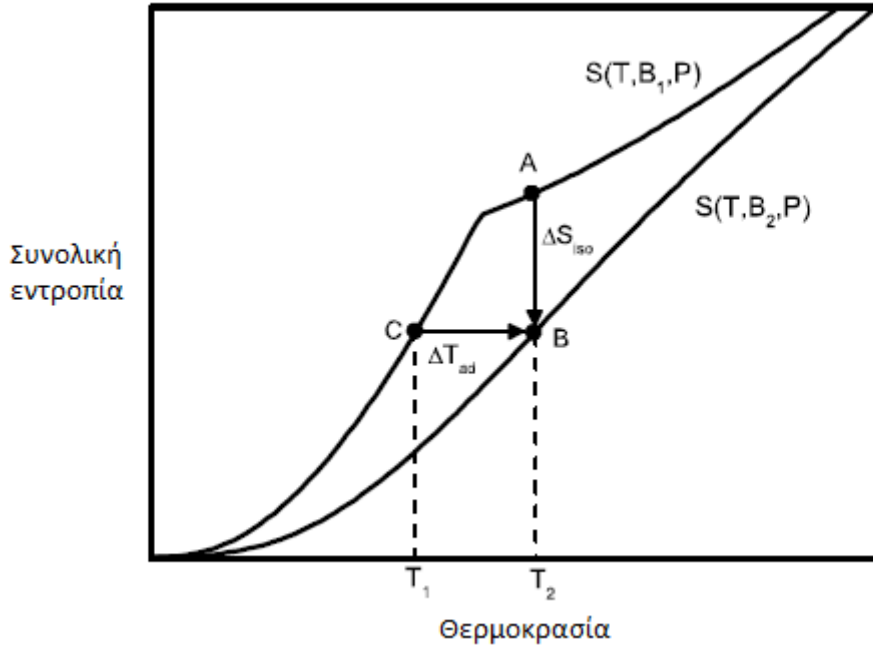
Πολλοί επιστήμονες σε όλο τον κόσμο έχουν ασχοληθεί με το μαγνητοθερμικό φαινόμενο και έχουν καταλήξει σε πολύ χρήσιμα συμπεράσματα όπως το κρυσταλλικό ηλεκτρικό πεδίο (crystalline electrical field), η μαγνητοελαστική σύζευξη (magnetoelastic coupling), οι περιστροφικές διακυμάνσεις (spins fluctuations) και η συσχέτιση των ηλεκτρονίων (electron correlations). Ωστόσο, το φαινόμενο δεν έχει εξηγηθεί πλήρως, παρά την μεγάλη προσπάθεια που γίνεται τα τελευταία χρόνια.

1.1 Ανάλυση μαγνητοθερμικού φαινομένου

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η λειτουργία του μαγνητοθερμικού φαινομένου στα στερεά σώματα, θα πρέπει να είναι γνωστή η συνολική εντροπία του μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται. Η συνολική εντροπία ενός μαγνητικού υλικού είναι το άθροισμα τριών παραμέτρων: της εντροπίας του κρυσταλλικού πλέγματος (S_{lat}), της εντροπίας της αγωγιμότητας των ηλεκτρονίων (S_{el}), της εντροπίας των μαγνητικών ροπών των ατόμων (S_{mag}) και της εντροπίας του πυρήνα του ατόμου (S_{nuc}). Η εντροπία του πυρήνα του ατόμου μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, αφού έχει σημαντικές τιμές μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως, η συνολική εντροπία ενός μαγνητικού υλικού είναι [1]:

$$(1) \quad S_{tot} = S_{el} + S_{mag} + S_{lat}$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις οι παράμετροι S_{el} , S_{mag} και S_{lat} εξαρτώνται από την αύξηση της θερμοκρασίας, του μαγνητικού πεδίου και της πίεσης. Ωστόσο, προσεγγιστικά θεωρείται ότι η εντροπία του κρυσταλλικού πλέγματος (S_{lat}) και της αγωγιμότητας των ηλεκτρονίων δεν εξαρτάται από το μαγνητικό πεδίο και την πίεση. Όταν ένας συνήθης σιδηρομαγνήτης βρίσκεται υπό την επίδραση κάποιου μαγνητικού πεδίου, η συνολική εντροπία του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για την αντίστροφη περίπτωση, δηλαδή η εντροπία του σιδηρομαγνήτη με σταθερή τη θερμοκρασία, μειώνεται καθώς αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο. Στο Σχήμα 1.1 παρίσταται σχηματικά η συνολική εντροπία ενός σιδηρομαγνήτη σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για δύο τιμές μαγνητικού πεδίου (B_1 και B_2 , με $B_2 > B_1$) επίσης καθώς και τα μαγνητικά δυναμικά ΔS_{iso} και ΔT_{ad} [1].



Σχήμα 1.1. Διάγραμμα συνολικής εντροπίας-θερμοκρασίας ενός σιδηρομαγνήτη για δύο τιμές εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

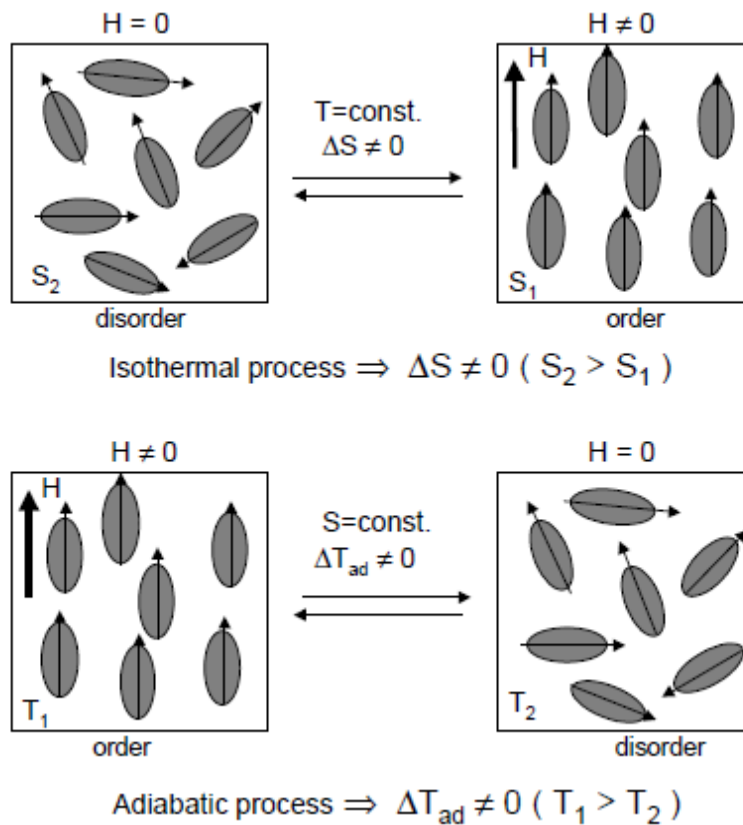
Η μεταβολή εντροπίας ΔS_{iso} είναι η διαφορά εντροπίας της τελικής από την αρχική κατάσταση στην ισόθερμη διαδικασία. Στο Σχήμα 1.1 η διαφορά αυτή είναι το τμήμα AB, $\Delta S_{iso} = S_B - S_A < 0$ αφού $S_B < S_A$ και φαίνεται πώς επηρεάζεται η μεταβολή εντροπίας ΔS_{iso} από την μεταβολή του μαγνητικού πεδίου από μια τιμή B_1 σε μια άλλη B_2 . Η τιμή του ΔS_{iso} είναι αντίθετη αν από την κατάσταση B αφαιρεθεί ισοθερμικά το μαγνητικό πεδίο μέχρι την κατάσταση A.

$$(2) \quad \Delta S_{iso} (B_2 - B_1) = S(B_2) - S(B_1)$$

Η μαγνητοθερμική μεταβολή θερμοκρασίας ΔT_{ad} είναι η διαφορά θερμοκρασίας από την τελική κατάσταση στην αρχική κατά την αδιαβατική διαδικασία. Για παράδειγμα, όταν ένα μαγνητικό πεδίο επιδρά αδιαβατικά, στο Σχήμα 1.1 παρίσταται με το τμήμα CB, τότε η διαφορά θερμοκρασίας είναι θετική ($\Delta T_{ad} > 0$) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το υλικό να θερμαίνεται. Στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν το μαγνητικό πεδίο αφαιρείται αδιαβατικά, η διαφορά θερμοκρασίας είναι αρνητική ($\Delta T_{ad} < 0$) και το υλικό ψύχεται. Η διαδικασία αυτή παρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 1.1, όπου η αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από το B_1 στο B_2 είναι [1]:

$$(3) \quad \Delta T_{ad} = T_2 (B_2) - T_1 (B_1)$$

με την προϋπόθεση ότι $S(T_2, B_2) = S(T_1, B_1)$.



Σχήμα 1.2. Οι δύο βασικές διαδικασίες του μαγνητοθερμικού φαινομένου, λόγω της επίδραση ή απομάκρυνσης του μαγνητικού πεδίου.

1.2 Εναλλακτικός προσδιορισμός των μαγνητοθερμικών δυναμικών

Στην προηγούμενη ενότητα, τα μαγνητοθερμικά δυναμικά ΔS_{iso} και ΔT_{ad} ορίστηκαν με βάση το διάγραμμα συνολικής εντροπίας. Ωστόσο, υπάρχουν αναλυτικές μαθηματικές παραστάσεις για τα μαγνητοθερμικά δυναμικά σε σχέση με τη συνολική εντροπία και την ειδική θερμοχωρητικότητα. Επιπρόσθετα, τα μαγνητοθερμικά δυναμικά ΔS_{iso} και ΔT_{ad} μπορούν επίσης να οριστούν έμμεσα με τη χρήση δεδομένων μαγνήτισης. Για να αποδειχτεί αυτό, θεωρείται ότι η εντροπία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και το μαγνητικό πεδίο, δηλαδή, $S(T, B)$. Η αύξηση της θερμοκρασίας (δT) και του μαγνητικού πεδίου (δB) αποφέρει την ακόλουθη μεταβολή στην εντροπία [2]:

$$(4) \quad \delta S(T, B) = S(T + \delta T, B + \delta B) - S(T, B)$$

Χρησιμοποιώντας το θεώρημα μέσης τιμής από τον ολοκληρωτικό λογισμό, μπορεί να ξαναγραφτεί η προηγούμενη εξίσωση ως εξής:

$$(5) \quad \delta S(T, B) = \left[\frac{\partial S(T_C, B)}{\partial T} \right]_B \delta T + \left[\frac{\partial S(T, B_C)}{\partial B} \right]_T \delta B$$

Η μερική παράγωγος $\delta S(T_C, B) / \delta T$ μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$(6) \quad \left[\frac{\partial S(T_C, B)}{\partial T} \right]_B = \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B + \left[\frac{\partial S(T_C, B)}{\partial T} \right]_B$$

όπου $[\delta S(T_C, B) / \delta T]_B$ είναι η διαφορά ανάμεσα στις παραγώγους στα σημεία T_C και T . Μία παρόμοια σχέση ισχύει και για το $[\delta S(T, B_C) / \delta B]_T$. Για το λόγο αυτό, στο απειροελάχιστο όριο, μπορεί να γραφεί η εξίσωση (5) με τη μορφή [2]:

$$(7) \quad dS(T, B) = \left\{ \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B + \left[\frac{\delta S(T_C, B)}{\delta T} \right]_B \right\} dT + \left\{ \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T + \left[\frac{\delta S(T, B_C)}{\delta T} \right]_T \right\} dB$$

Για τις ενώσεις που υφίστανται δεύτερης τάξης μεταβατική φάση, η εντροπία είναι μια συνεχής συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου. Σε αυτή την περίπτωση, οι όροι $[\delta S(T_C, B) / \delta T]_B$ και $[\delta S(T, B_C) / \delta B]_T$ καταλήγουν στο μηδέν, έτσι ώστε το ολικό διαφορικό της εντροπίας να δίνεται από:

$$(8) \quad dS(T, B) = \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB$$

Σε μια ισόθερμη διαδικασία, η μεταβολή της εντροπίας κατά τη διακύμανση του μαγνητικού πεδίου από B_1 σε B_2 σε ενώσεις που υφίστανται δεύτερης τάξης μεταβατική φάση, υπολογίζεται με χρήση της εξίσωσης (8) από B_1 σε B_2 , δηλαδή,

$$(9) \quad \Delta S_{iso}(T, \Delta B) = \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB$$

όπου $\Delta S_{iso}(T, \Delta B) = S(T, B_2) - S(T, B_1)$. Για μια αδιαβατική διαδικασία, η εξίσωση (8) γίνεται:

$$(10) \quad \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB = 0$$

Από αυτή την εξίσωση, μπορούμε να λάβουμε το εξής:

$$(11) \quad \Delta T_{ad}(T, \Delta B) = - \int_{B_1}^{B_2} \frac{T}{C_B(T, B)} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB$$

όπου $\Delta T_{ad}(T, \Delta B) = [T(B_2) - T(B_1)]$ και $C_B(T, B) = T[\partial S(T, B) / \partial T]_B$ είναι η θερμοχωρητικότητα σε ένα συνεχές μαγνητικό πεδίο [2].

Για τις ενώσεις που υφίστανται πρώτης τάξης μεταβατική φάση, οι όροι $[\delta S(T_c, B) / \delta T]_B$ και $[\delta S(T, B_c) / \delta B]_T$ θα πρέπει να διατηρηθούν στην εξίσωση (7), έτσι ώστε το ολικό διαφορικό της εντροπίας να γραφεί λαμβάνοντας υπ' όψιν αν η θερμοκρασία και το μαγνητικό πεδίο είναι μέσα ή έξω από την περιοχή της μεταβατικής φάσης. Για το εύρος των θερμοκρασιών και των μαγνητικών πεδίων που είναι μακριά από τη πρώτη τάξης μεταβατικής φάσης, οι όροι $[\delta S(T_c, B) / \delta T]_B$ και $[\delta S(T, B_c) / \delta B]_T$ επίσης καταλήγουν στο μηδέν, έτσι ώστε το ολικό διαφορικό της εντροπίας να δίνεται από μια σχέση όμοια με την εξίσωση (8), δηλαδή [5]:

$$(12) \quad dS_{out}^{f_0} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB$$

Εδώ, χρησιμοποιείται ο συμβολισμός $S_{out}^{f_0}$ για να χαρακτηριστεί η εντροπία έξω από την περιοχή της πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης, όπου η εντροπία είναι μια συνεχής συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου. Συνεπώς, η μεταβολή της εντροπίας σε μια ισόθερμη διαδικασία, μακριά από την περιοχή της θερμοκρασίας της πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης, υπολογίζεται με την ενσωμάτωση της εξίσωσης (12) από B_1 σε B_2 , δηλαδή:

$$(13) \quad [\Delta S_{iso}^{f_0}]_{out}(T, \Delta B) = \left\{ \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB \right\}_{out}$$

Από την άλλη πλευρά, μέσα στο εύρος θερμοκρασίας της πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης, η ισόθερμη μεταβολή εντροπίας υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου από B_1 σε B_2 , που υπολογίστηκε από την εξίσωση (7) δίνεται από [5]:

$$(14) \quad \int_{B_1}^{B_2} dS_{in}^{f_0}(T, B) = \int_{B_1}^{B_2} \left\{ \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T + \left[\frac{\delta S(T, B_c)}{\delta B} \right]_T \right\} dB$$

Εδώ, χρησιμοποιείται ο συμβολισμός $S_{in}^{f_0}$ για να χαρακτηριστεί η εντροπία μέσα στην περιοχή της πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης. Ο πρώτος όρος που περιλαμβάνει τη μερική παράγωγο $[\partial S(T, B) / \partial B]_T$ ορίζεται μόνο στα διαστήματα του μαγνητικού πεδίου $[B_1, B_c]$ και $[B_c + \delta B, B_2]$. Εδώ το B_c είναι το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο, όπου λαμβάνει χώρα η πρώτη τάξης μεταβατική φάση. Από την άλλη πλευρά, ο δεύτερος όρος ορίζεται μόνο στο διάστημα του μαγνητικού πεδίου $[B_c, B_c + \delta B]$ με $\delta B \rightarrow 0$. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας αυτή την εκτίμηση η παραπάνω παράσταση μπορεί να γραφτεί αναλυτικά ως εξής:

$$(15) \quad [\Delta S_{iso}^{f_0}]_{in}(T, \Delta B) = \int_{B_1}^{B_c} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB + \int_{B_c + \delta B}^{B_2} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB + [\delta S(T, B_c)]_T$$

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι εάν δεν υπάρχει πρώτης τάξης μεταβατική φάση, ο τελευταίος όρος χάνεται, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ισόθερμη μεταβολή εντροπίας στην εξίσωση (9). Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι εντός του εύρους θερμοκρασίας της πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης, ο ορισμός του ΔS_{iso} με τη χρήση της εξίσωσης (9) δεν είναι έγκυρος [5].

1.3 Υπολογισμός του ΔS_{iso}

Προκειμένου να γίνει αυτός ο υπολογισμός, θεωρείται χάριν απλότητας, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ως μια συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου, δηλαδή, $G(T, B)$. Η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια καθώς η θερμοκρασία πηγαίνει από T σε $T + \delta T$ και το μαγνητικό πεδίο πηγαίνει από B σε $B + \delta B$ δίνεται από: $\delta G(T, B) = G(T + \delta T, B + \delta B) - G(T, B)$. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε και προηγουμένως, μπορεί να γραφτεί στο απειροελάχιστο όριο ότι [2]:

$$(16) \quad dG(T, B) = \left\{ \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial T} \right]_B + \left[\frac{\delta G(T_c, B)}{\delta T} \right]_B \right\} dT + \left\{ \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial B} \right]_T + \left[\frac{\delta G(T, B_c)}{\delta B} \right]_T \right\} dB$$

Για τις ενώσεις που υφίστανται δεύτερης τάξης μεταβατική φάση, οι όροι $[\delta G(T_c, B) / \delta T]_B$ και $[\delta G(T, B_c) / \delta B]_T$ πηγαίνουν προς το μηδέν, έτσι ώστε το διαφορικό “ dG ” γίνεται:

$$(17) \quad dG(T, B) = \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial B} \right]_T dB$$

Χρησιμοποιώντας τις θερμοδυναμικές σχέσεις $S = -[\partial G(T, B) / \partial T]_B$ και $M = -[\partial G(T, B) / \partial B]_T$ μπορεί να γραφτεί: $dG(T, B) = -S(T, B)dT - M(T, B)dB$. Καθώς η ελεύθερη ενέργεια $G(T, B)$ είναι ένα ακριβές διαφορικό, έχει ως αποτέλεσμα την ακόλουθη σχέση Maxwell $[\partial S(T, B) / \partial B]_T = -[\partial M(T, B) / \partial T]_B$. Χρησιμοποιώντας αυτή τη σχέση του Maxwell, μπορεί να αντικατασταθεί στην εξίσωση (9) από την παράγωγο $[\partial S(T, B) / \partial B]_T$ με $[\partial M(T, B) / \partial T]_B$, έτσι ώστε η ισόθερμη μεταβολή εντροπίας για τις ενώσεις που υφίστανται δεύτερης τάξης μεταβατική φάση να μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$(18) \quad \Delta S_{iso}(T, \Delta B) = \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB$$

Αυτή η εξίσωση δίνει τη δυνατότητα να οριστεί το μαγνητοθερμικό δυναμικό ΔS_{iso} με τη χρήση $MvsT$ καμπυλών. Επιπρόσθετα, αυτή η εξίσωση δείχνει ότι η ισόθερμη μεταβολή εντροπίας αναμένεται να είναι μέγιστη γύρω από τη μαγνητική θερμοκρασία, εφόσον το $(\partial M / \partial T)$ είναι μέγιστο εκεί. Για πρακτικούς λόγους, η προηγούμενη εξίσωση μπορεί να γραφτεί με τη μορφή [2]:

$$(19) \quad \Delta S_{iso}(T, \Delta B) = \frac{1}{\delta T} \int_{B_1}^{B_2} [M(T + \delta T, B) - M(T, B) dB]$$

Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι το ΔS_{iso} μπορεί επίσης να εξαχθεί με τη χρήση των M vs B καμπυλών. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση (18) [ή η εξίσωση (19)], έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για να προσδιορίσουν την ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας γύρω από τη πρώτη τάξης μεταβατική φάση. Ωστόσο αυτές οι εξισώσεις δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για να προσδιορίζουν την ισόθερμη μεταβολή εντροπίας γύρω από τη πρώτη τάξης μεταβατική φάση, όπου η παράμετρος τάξης (μαγνήτιση) γίνεται ασυνεχής.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση Maxwell $(\partial S / \partial B)_T = \Phi M / \partial T)_B$, η αδιαβατική μεταβολή θερμοκρασίας που δόθηκε στην εξίσωση (11) αποδεικνύεται ως εξής:

$$(20) \quad \Delta T_{ad}(T, \Delta B) = - \int_{B_1}^{B_2} \frac{T}{C_B(T, B)} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB$$

Η εξίσωση (20) δίνει τη δυνατότητα να αναλυθεί η διακύμανση της θερμοκρασίας του μαγνητικού υλικού σε μια αδιαβατική διαδικασία. Για τους συνήθεις σιδηρομαγνήτες, η παράγωγος της καμπύλης μαγνήτισης $\partial M / \partial T$ είναι πάντα αρνητική, έτσι ώστε η αδιαβατική μεταβολή θερμοκρασίας να έχει την ίδια διακύμανση του μαγνητικού πεδίου, δηλαδή, $\Delta T_{ad} > 0$ για $dB > 0$ και $\Delta T_{ad} < 0$ για $dB < 0$ [2].

Για τις ενώσεις που υφίστανται πρώτη τάξης μεταβατική φάση πρέπει να χρησιμοποιείται η εξίσωση (16) πολύ προσεκτικά. Η προηγούμενη ανάλυση μπορεί να διαχωριστεί σε δύο διακριτές περιοχές, δηλαδή: το εύρος των θερμοκρασιών και των μαγνητικών πεδίων έξω και μέσα στην περιοχή της πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης. Έξω από το εύρος των θερμοκρασιών και των μαγνητικών πεδίων της πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης το $[\delta G(T_c, B) / \delta T]_B = [\delta G(T, B_c) / \delta B]_T = 0$, επομένως οδηγεί την εξίσωση (16) στη μορφή:

$$(21) \quad dG_{out}^{fo}(T, B) = \left\{ \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial B} \right]_T dB \right\}_{out}$$

Να σημειωθεί ότι η παραπάνω εξίσωση είναι όμοια με την εξίσωση (17) για ενώσεις με δεύτερης τάξης μεταβατική φάση. Καθώς η ελεύθερη ενέργεια G_{out}^{fo} είναι επίσης ένα ακριβές διαφορικό, η σχέση Maxwell $[\partial S(T, B) / \partial B]_T = [\partial M(T, B) / \partial T]_B$ ισχύει για ενώσεις που υφίστανται πρώτη τάξης φάση μετάβασης σε ένα εύρος θερμοκρασιών μακριά από τη φάση μετάβασης, όπου η μαγνήτιση είναι μια συνεχής συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου. Συνεπώς, οδηγεί την εξίσωση (13) στη μορφή:

$$(22) \quad \left[\Delta S_{iso}^{f_0} \right]_{out} (T, \Delta B) = \left\{ \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB \right\}_{out}$$

Στο εύρος των θερμοκρασιών και των μαγνητικών πεδίων μέσα στην περιοχή πρώτης τάξης φάση μετάβασης, η εξίσωση (16) γράφεται ως εξής:

$$(23) \quad dG_{in}^{f_0} (T, B) = \left\{ \left[\frac{\delta G(T_C, B)}{\delta T} \right]_B \right\}_{in} dT + \left\{ \left[\frac{\delta G(T, B_C)}{\delta B} \right]_T \right\}_{in} dB$$

Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, στη πρώτης τάξης μεταβατική φάση, θα πρέπει να τηρεί τη συνθήκη $(G_p - G_f) = W_m$, όπου W_m είναι η προσπάθεια που γίνεται κατά τη διακύμανση του μαγνητικού πεδίου για να μεταβεί το σύστημα από την παραμαγνητική κατάσταση στη σιδηρομαγνητική. Από την εξίσωση (23) το διαφορικό της ελεύθερης ενέργειας στις παραμαγνητικές και σιδηρομαγνητικές φάσεις, γύρω από τη πρώτης τάξης μεταβατική φάση, θα πρέπει να είναι [2]:

$$(24) \quad dG_p(T, B) = \frac{\delta G_p(T_C, B)}{\delta T} dT_c + \frac{\delta G_p(T, B_C)}{\delta B} dB_C$$

$$(25) \quad dG_f(T, B) = \frac{\delta G_f(T_C, B)}{\delta T} dT_c + \frac{\delta G_f(T, B_C)}{\delta B} dB_C$$

Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (24) και (25), και τη συνθήκη $dG_p = dG_f + dW_m$, ισχύει:

$$(26) \quad (S_f - S_p) dT_c = -(M_f - M_p) dB_C + dW_m$$

όπου τα $S_f = -\delta G_f(T_c, B)/\delta T$ και $S_p = -\delta G_p(T_c, B)/\delta T$ αντιπροσωπεύουν την εντροπία στις σιδηρομαγνητικές και παραμαγνητικές φάσεις αντίστοιχα. Με τον ίδιο τρόπο τα $M_f = -\delta G_f(T, B)/\delta T$ και $M_p = -\delta G_p(T, B)/\delta T$ αντιπροσωπεύουν τη μαγνήτιση στις σιδηρομαγνητικές και παραμαγνητικές φάσεις αντίστοιχα. Από την προηγούμενη εξίσωση μπορούμε να γράψουμε το εξής:

$$(27) \quad \delta S(T, B) = -\delta M(T, B) \left(\frac{dB_C}{dT_c} \right) + \frac{dW_m}{dT_c}$$

όπου $\delta S = (S_f - S_p)$ και $\delta M = (M_f - M_p)$.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση Maxwell $[\partial S(T, B) / \partial B]_T = [\partial M(T, B) / \partial T]_B$ και θέτοντας το $\delta S(T, B_C)$ που δόθηκε πριν στην εξίσωση (15), η ισοθερμική μεταβολή της εντροπίας στο εύρος των θερμοκρασιών μέσα στην περιοχή της μετάβασης φάσης πρώτης τάξης θα πρέπει να οριστεί με τη χρήση δεδομένων μαγνήτισης ως εξής:

$$(28) \quad [\Delta S_{iso}^{fo}]_{in}(T, \Delta B) \cong \int_{B_1}^{B_C} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB + \int_{B_C + \delta B}^{B_2} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB - \frac{1}{2} \left(\frac{dB_C}{dT_C} \right) \delta M(T, B_C)$$

Αυτή η εξίσωση δείχνει ότι ο ορισμός του ΔS_{iso} μέσω της χρήσης δεδομένων μαγνήτισης, στο εύρος της θερμοκρασίας μέσα στην περιοχή της μετάβασης φάσης πρώτης τάξης, περιλαμβάνει τρεις όρους. Ο πρώτος και δεύτερος όρος με την ενσωμάτωση της παραγώγου της μαγνήτισης, είναι έγκυροι μόνο στα διαστήματα του μαγνητικού πεδίου $[B_1, B_C]$ και $[B_C + \delta B, B_2]$. Ο τρίτος όρος που περιλαμβάνει τη μεταβολή της μαγνήτισης (δM) γύρω από το T_C , θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσουμε τη συνεισφορά στο διάστημα του μαγνητικού πεδίου μεταξύ B_C και $B_C + \delta B$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλη η συζήτηση που έχει γίνει μέχρι τώρα, μελετά την ασυνέχεια στην παράμετρο τάξης ως τη μοναδική ένδειξη της μετάβασης φάσης πρώτης τάξης. Η παρούσα συζήτηση δεν μελετά το φαινόμενο της υστέρησης, το οποίο είναι επίσης μια ένδειξη της μετάβασης φάσης πρώτης τάξης. Στις παραπομπές περιλαμβάνεται μια συζήτηση για τον ορισμό της ισοθερμικής μεταβολής της εντροπίας που περιλαμβάνει το φαινόμενο της υστέρησης, με τη χρήση φαινομενολογικών μοντέλων που βασίζονται στη διαστολή της ελεύθερης ενέργειας γύρω από τη μαγνητική θερμοκρασία ταξινόμησης. Μέχρι στιγμής δεν έχει γίνει μια μικροσκοπική περιγραφή του φαινομένου της υστέρησης στις μαγνητοθερμικές ιδιότητες [4].

1.4 Εναλλακτικές διαδικασίες για την μεταβολή εντροπίας

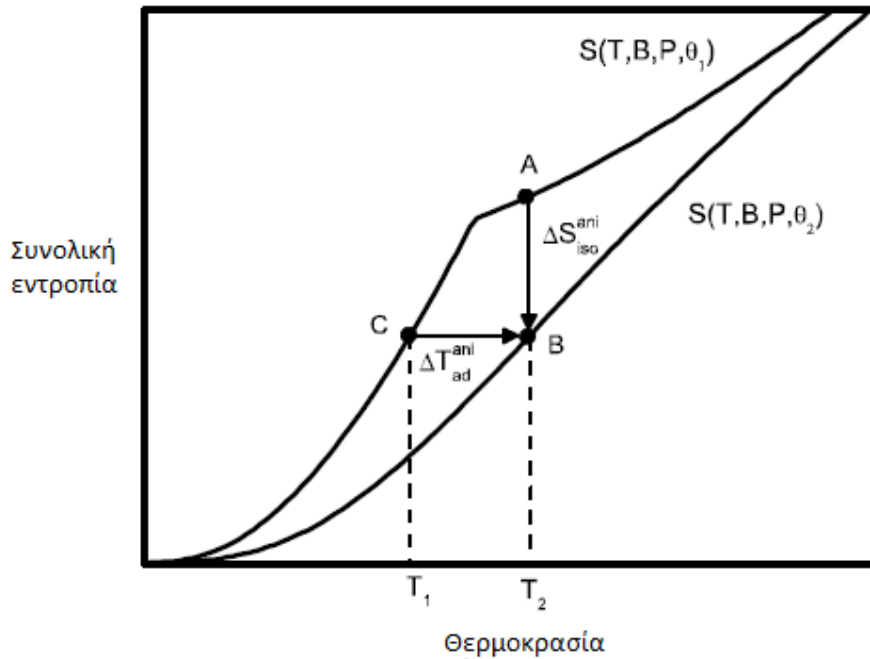
Υπάρχουν και άλλοι φυσικοί μηχανισμοί εκτός του μαγνητικού πεδίου που μπορούν να αλλάζουν την εντροπία ενός στερεού. Για παράδειγμα η εντροπία των ανισοτροπικών μαγνητικών υλικών, στα οποία η μαγνήτιση εξαρτάται από την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου μπορεί να αλλάξει περιστρέφοντας το υλικό σε ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο. Παρόμοια μπορεί να αλλάξει η εντροπία έχοντας σταθερό το δείγμα και μεταβάλλοντας την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου που επιδρά. Ο μηχανισμός Θέρμανσης/Ψύξης μέσω αυτής της διαδικασίας, ονομάζεται ανισότροπικό μαγνητοθερμικό φαινόμενο (anisotropic magnitocaloric effect). Το ανισότροπο μαγνητοθερμικό φαινόμενο μπορεί να μετρηθεί από την ισόθερμη αλλαγή εντροπίας $\Delta S_{ani.iso}$ και από την αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας $\Delta T_{ani.ad}$ με μεταβολή της κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου. Η επιγραφή *ani* χρησιμοποιείται για να ξεχωρίσουμε τις ανισότροπες μαγνητοθερμικές αλλαγές $\Delta S_{ani.iso}$ και $\Delta T_{ani.ad}$ από τις συνήθεις μαγνητοθερμικές αλλαγές ΔS_{iso} και ΔT_{ad} . Στο Σχήμα 1.3 παρίσταται σχηματικά η εντροπία σε σχέση με τη θερμοκρασία με σταθερό μαγνητικό πεδίο αλλά με δυο διαφορετικές κατευθύνσεις του μαγνητικού πεδίου με γωνίες θ_1 και θ_2 . Η ανισότροπη ισόθερμη αλλαγή εντροπίας με μεταβολή της κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου από θ_1 σε θ_2 δίνεται από τον τύπο [2]:

$$(29) \quad \Delta S_{\text{ani.iso}} = S(\theta_2) - S(\theta_1)$$

Αντίστοιχα η αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασία με μεταβολή του μαγνητικού πεδίου από θ_1 σε θ_2 δίνεται από τον τύπο:

$$(30) \quad \Delta T_{\text{ani.ad}} = T(\theta_2) - T(\theta_1)$$

με την προϋπόθεση ότι $S(\theta_2) = S(\theta_1)$



Σχήμα 1.3. Διάγραμμα συνολικής εντροπίας-θερμοκρασίας ενός σιδηρομαγνήτη για δύο τιμές εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{ani}}$ και $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{ani}}$ είναι οι μαγνητοθερμικές δυνατότητες.

Η εντροπία ενός στερεού μπορεί επίσης να αλλάξει με την άσκηση εξωτερικής πίεσης. Στην περίπτωση αυτή, ο μηχανισμός θέρμανσης/ψύξης λέγεται Πιεζοθερμικό φαινόμενο (barocaloric effect). Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται από την ισόθερμη αλλαγή εντροπίας $\Delta S_{\text{bar.iso}}$ και από την αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας $\Delta T_{\text{bar.ad}}$ με την επίδραση της ασκούμενης πίεσης. Ο όρος bar χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τις Πιεζοθερμικές αλλαγές της θερμοκρασίας και της εντροπίας από τις συνήθεις αλλαγές του μαγνητοθερμικού φαινομένου. Για να κατανοηθεί το φαινόμενο, θεωρώντας μαγνητικά υλικά στα οποία η άσκηση πίεσης συμβάλλει στην εμφάνιση της μαγνητικής ροπής. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η ασκούμενη πίεση αυξάνει τη μαγνητική ροπή με αποτέλεσμα η μαγνητική εντροπία για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία να μειωθεί. Στο Σχήμα 1.4, παριστάνεται σχηματικά η συνολική εντροπία σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για δυο τιμές ασκούμενης πίεσης P_1 και P_2 . Όπως φαίνεται και στο

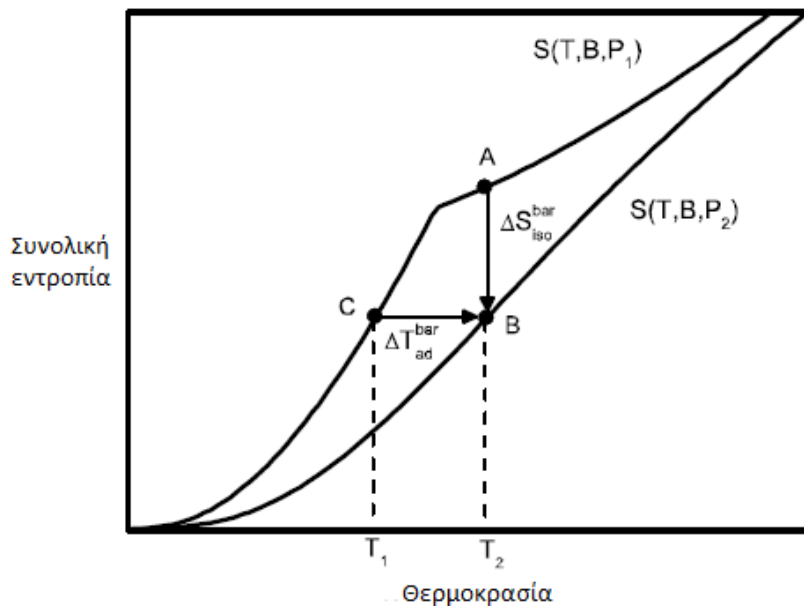
διάγραμμα του σχήματος η ισόθερμη αλλαγή της εντροπίας $\Delta S_{bar.iso}$ υπό της άσκηση πίεσης από P_1 σε P_2 δίνεται από τη σχέση [6]:

$$(31) \quad \Delta S_{bar.iso} = S(P_2) - S(P_1)$$

Η αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας $\Delta T_{bar.ad}$ υπό την άσκηση πίεσης από P_1 σε P_2 δίνεται από τη σχέση:

$$(32) \quad \Delta T_{bar.ad} = T(P_2) - T(P_1)$$

με την προϋπόθεση ότι $S(P_2) = S(P_1)$



Σχήμα 1.4. Διάγραμμα συνολικής εντροπίας-θερμοκρασίας ενός σιδηρομαγνήτη για δύο τιμές εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. ΔT_{iso}^{bar} και ΔS_{ad}^{bar} είναι τα Barocaloric δυναμικά.

Μέχρι στιγμής έχει γίνει αναφορά στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο με σταθερή πίεση και στο πιεζοθερμικό φαινόμενο με σταθερό μαγνητικό πεδίο. Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο μπορεί επίσης να μελετηθεί σε μια γενική περίπτωση, όπου τόσο το μαγνητικό πεδίο όσο και η πίεση μεταβάλλονται. Στην περίπτωση αυτή, η ισόθερμη αλλαγή εντροπίας μεταβάλλεται με την αλλαγή του μαγνητικού πεδίου από B_1 σε B_2 και της ασκούμενης πίεσης από P_1 σε P_2 . Η σχέση που αντιπροσωπεύει αυτή την μεταβολή είναι [6]:

$$(33) \quad \Delta T_{iso} = S(B_2, P_2) - S(B_1, P_1)$$

Αντίστοιχα, η αδιαβατική μεταβολή θερμοκρασίας μεταβάλλεται με την αλλαγή του μαγνητικού πεδίου από B_1 σε B_2 και της ασκούμενης πίεσης από P_1 σε P_2 . Η σχέση που αντιπροσωπεύει αυτή τη μεταβολή είναι:

$$(34) \quad \Delta T_{ad} = T(B_2, P_2) - T(B_1, P_1)$$

με την προϋπόθεση ότι $S(B_2, P_2) = S(B_1, P_1)$.

Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου μπορεί επίσης να μεταβάλλει την εντροπία ενός στερεού υλικού. Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να αλλάξει την πόλωση του υλικού και τελικά την εντροπία του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η θερμοκρασία του υλικού να αυξάνεται ή να μειώνεται μεταβάλλοντας το ασκούμενο ηλεκτρικό πεδίο. Αυτός ο μηχανισμός ψύξης, γνωστός ως ηλεκτροθερμικό φαινόμενο (electrocaloric effect), δεν είναι τόσο αποτελεσματικός αφού η μεταβολή θερμοκρασίας είναι πολύ μικρή. Η μεταβολή της θερμοκρασίας (ΔT) που παρατηρείται εξαιτίας του ηλεκτροθερμικού φαινομένου είναι της τάξης των 2.5 K. Ωστόσο, σε μία πρόσφατη έρευνα παρουσιάζεται ότι λεπτά στρώματα $Pb(Zr,Ti)O_3$ έχουν μία τεράστια ηλεκτροθερμική δυνατότητα (giant electrocaloric effect), στην οποία παρατηρήθηκε διαφορά θερμοκρασίας έως και 12 K για ηλεκτρικό πεδίο 480 kV/cm. Το γεγονός αυτό θα δημιουργήσει νέο ενδιαφέρον για την χρήση του ηλεκτροθερμικού φαινομένου ως μηχανισμός ψύξης. Η διαδικασία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε μαγνητικά συστήματα στα οποία τα ηλεκτρικά πεδία μπορούν να δημιουργήσουν μεγάλες αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή, τέτοιες ώστε να μεταβάλλει τη μαγνητισή τους και επομένως τη μαγνητική εντροπία τους [6].

1.5 Συνολική εντροπία και μαγνητοθερμικό φαινόμενο

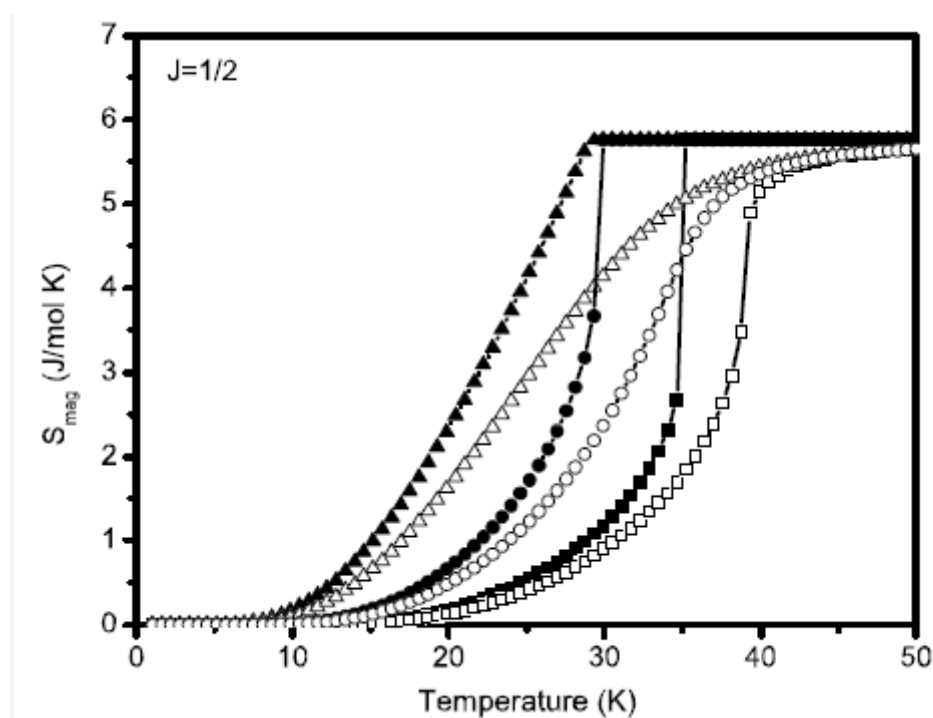
Η συνολική εντροπία δίνεται από $S = S_{el}^{sp} + S_{mag}^d + S_{lat}$, όπου S_{mag}^d είναι η μαγνητική εντροπία, $S_{el}^{sp} = \gamma T$ είναι η ηλεκτρονική εντροπία και S_{lat} είναι η εντροπία του κρυσταλλικού πλέγματος. Για το λόγο αυτό, η συνολική εντροπία δίνεται από:

$$(35) \quad S(T, B, P) = N_i \left[-3R \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] + N_m R \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \{ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)] \} \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{k_B T} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu) f(\varepsilon) \rho_{\sigma}^{nd}(\varepsilon) d\varepsilon \right\} + \gamma T$$

όπου N_i είναι ο αριθμός των ιόντων ανά τύπο μονάδας. Εδώ το $\Theta_D = \Theta_0 \alpha^{ph} (1 - \xi_0^{ph} M^2)$ είναι η κανονικοποιημένη θερμοκρασία Debye, όπου Θ_0 είναι η βασική τιμή της θερμοκρασίας Debye, το α^{ph} προσομοιώνει την επίδραση της πίεσης και το ξ_0^{ph} είναι η παράμετρος της μαγνητοελαστικής σύζευξης. Χρησιμοποιώντας τη συνολική εντροπία, η ισοθερμική εντροπία και οι αδιαβατικές μεταβολές της θερμοκρασίας κατά τη διακύμανση του μαγνητικού πεδίου υπολογίζονται από τις εξισώσεις (2) και (3) αντίστοιχα [7].

2 Μαγνητοθερμικό φαινόμενο με δύο μεταβατικές φάσεις ενέργειας

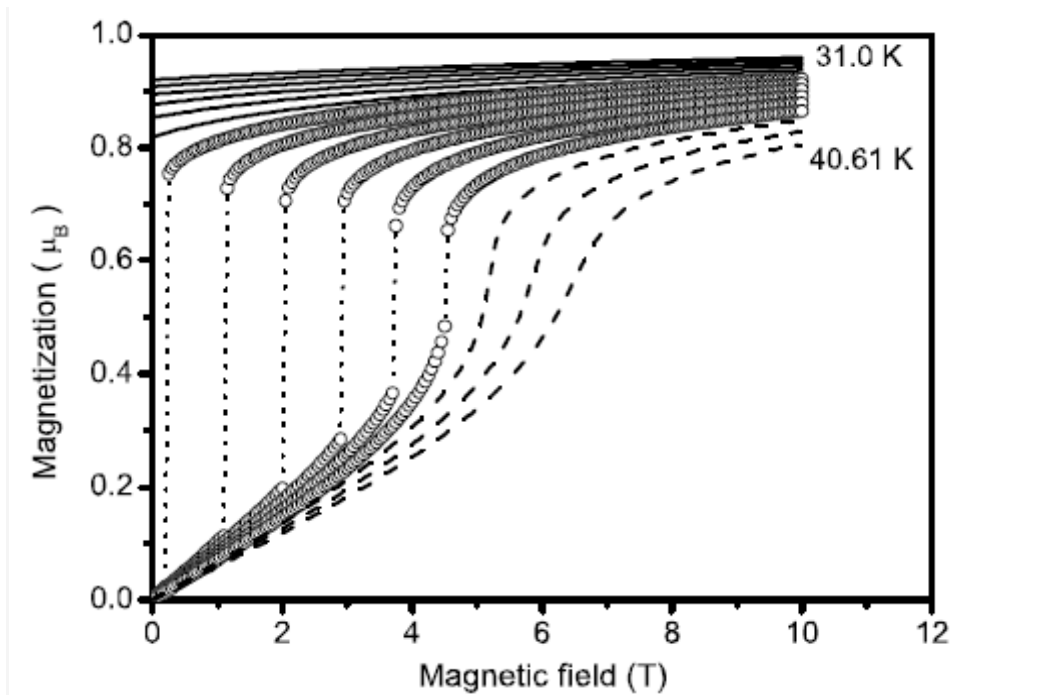
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται η λειτουργία του μαγνητοθερμικού μοντέλου σε μία απλή περίπτωση ενός μοντέλου δύο φάσεων ενέργειας, χωρίς την επίδραση του κρυσταλλικού ηλεκτρικού πεδίου. Χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες τιμές των παραμέτρων: $J = 1/2$, $\theta_D = 150$ K, $f_0 = 10$ MeV, $g = 2$, $f_1 = 0, 20, 40$ και 60 MeV. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι αγνοείται η επίδραση του μαγνητοελαστικού φαινομένου (magnetoelastic effect), έτσι ώστε η εντροπία κρυσταλλικό πλέγματος δεν εξαρτάται από το μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση αυτή, η μεταβολή της εντροπίας σε ισοθερμικές διαδικασίες υπό διάφορες τιμές μαγνητικού πεδίου είναι μόνο η μαγνητική αλλαγή εντροπίας. Στο Σχήμα 2.1, παρίσταται σχηματικά η μαγνητική εντροπία για $B = 0$ (πλήρη σύμβολα) και για $B = 5$ T (κενά σύμβολα) για $f_1 = 0$ (τρίγωνα), 20 (κύκλους) και 40 (τετράγωνα) [2].



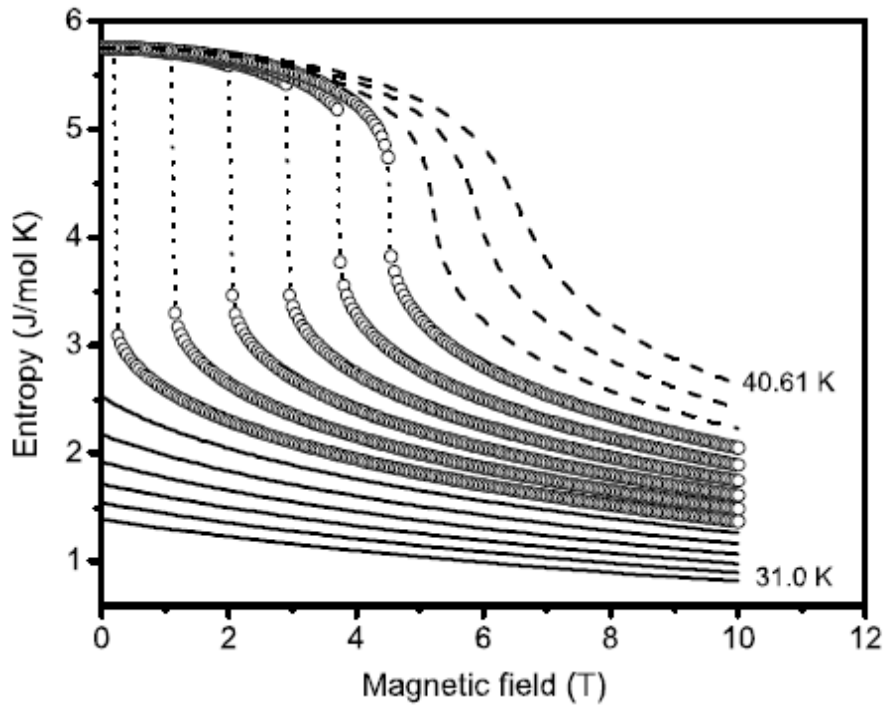
Σχήμα 2.1. Μαγνητική εντροπία για $B=0$ (πλήρης σύμβολα) και $B=5$ (κενά σύμβολα) για δύο επίπεδα ενέργειας με $J_0=10$ meV.

Από το σχήμα αυτό, μπορεί να παρατηρηθεί ότι για $f_1 = 0$ η μαγνητική εντροπία είναι μια συνεχής συνάρτηση της θερμοκρασίας, έτσι ώστε η φάση μετάβασης είναι δεύτερης τάξης για περίπου 29 K. Για $f_1 = 20$ meV το σύστημα βρίσκεται στα πρόθυρα της πρώτης φάσης. Για $f_1 = 40$ MeV η μαγνητική εντροπία παρουσιάζει ασυνέχεια στους 35.2 K, έτσι ώστε το σύστημα υποβάλλεται σε μια πρώτη μεταβατική φάση. Στα Σχήματα 2.2 και 2.3, παρουσιάζεται η μαγνήτιση και η μαγνητική εντροπία, για $f_1 = 40$ MeV, ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου που

εφαρμόζεται για θερμοκρασίες 31.0 έως 40.61 K. Από τα στοιχεία αυτά, μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι καμπύλες της μαγνήτισης και της εντροπίας είναι ασυνεχής για το εύρος των θερμοκρασιών μεταξύ 35.12 και 38.55 K, (διακεκομμένη γραμμή με κενούς κύκλους) που χαρακτηρίζει την πρώτη μεταβατική φάση. Για τις θερμοκρασίες έξω από αυτό το διάστημα, (πλήρης κύκλοι και διακεκομμένες γραμμές), οι καμπύλες της μαγνήτισης και της εντροπίας είναι συνεχείς, που αντιπροσωπεύει ότι η μεταβατική φάση είναι δεύτερης τάξης [2].



Σχήμα 2.2. Ο μαγνητισμός ως συνάρτηση του ασκούμενου μαγνητικού πεδίου για $J_0 = 10 \text{ meV}$ και $J_1 = 40 \text{ meV}$. Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις ισόθερμες διαδικασίες από 31 μέχρι 34.43 K.

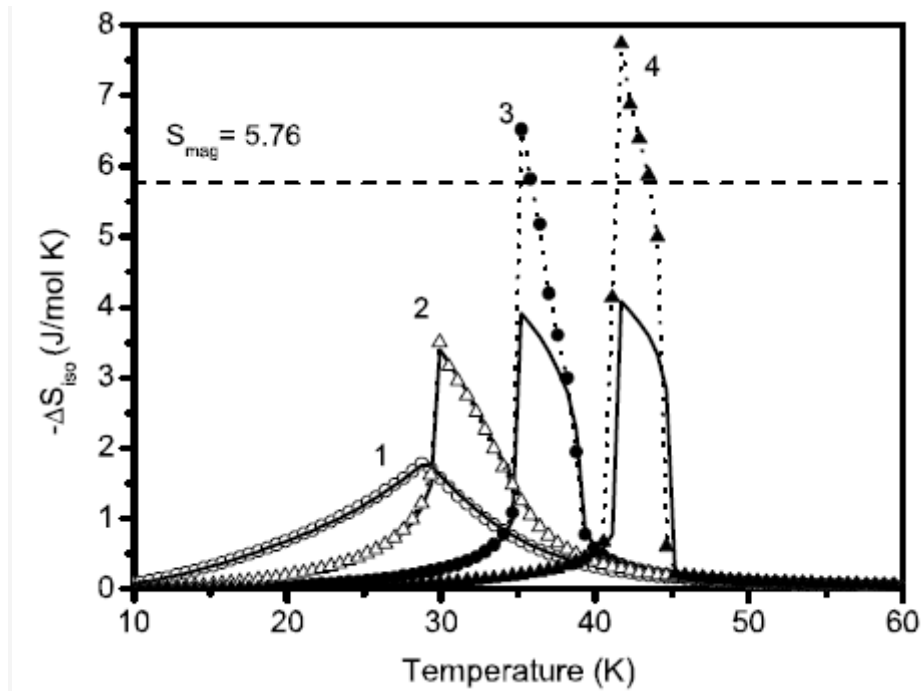


Σχήμα 2.3. Η μαγνητική εντροπία ως συνάρτηση του ασκούμενου μαγνητικού πεδίου για $J_0=10$ meV και $J_1=40$ meV. Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις ισόθερμες διαδικασίες από 31 μέχρι 34.43 K.

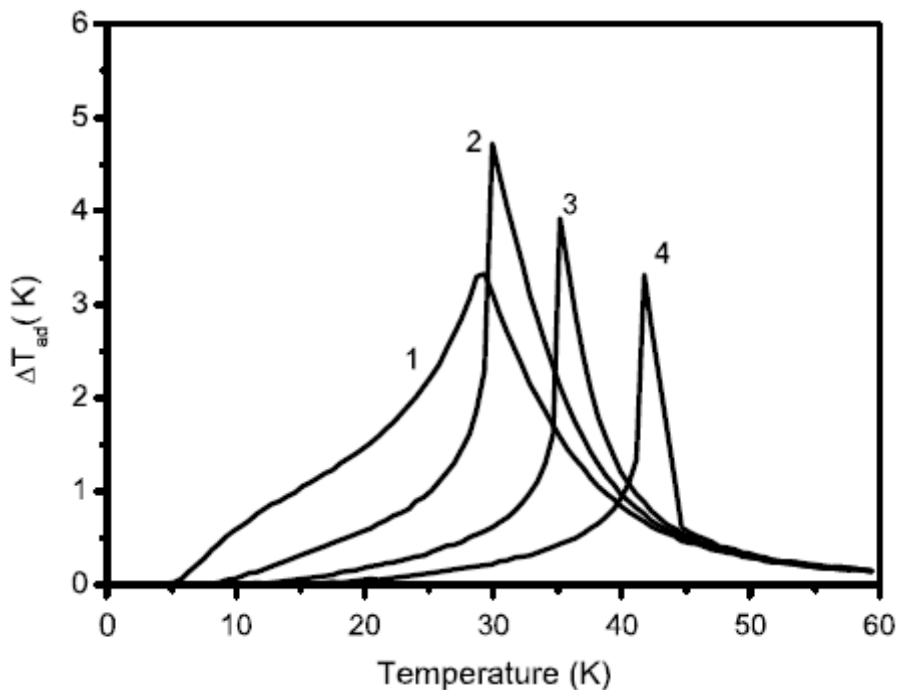
Χρησιμοποιώντας τις καμπύλες συνολικής εντροπίας (δεν περιλαμβάνονται σε κάποιο σχήμα) μπορούν να υπολογιστούν οι μαγνητοθερμικές δυνατότητες ΔS_{iso} και ΔT_{ad} υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου 0 έως 5 T για τέσσερις διαφορετικούς παραμέτρους του μοντέλου, δηλαδή: (1) $f_0=10$ MeV, $f_1=0$ meV], (2) $f_0=10$ meV, $f_1=20$ meV, (3) $f_0=10$ meV, $f_1=40$ MeV] και $f_0=10$ meV, $f_1=60$ meV. Οι καμπύλες που αναφέρονται στο ΔS_{iso} απεικονίζονται από τις πλήρεις γραμμές στην εικόνα 8. Οι αντίστοιχες καμπύλες για το ΔT_{ad} απεικονίζονται στο σχήμα 2.5. Για λόγους σύγκρισης, υπολογίζεται επίσης το ΔS_{iso} χρησιμοποιώντας δεδομένα μαγνήτισης, το οποίο παρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 2.4 από τα σύμβολα με τη διακεκομμένη γραμμή. Η οριζόντια διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα αντιπροσωπεύει την τιμή κορεσμού της μαγνητικής εντροπίας δίνεται από [2]:

$$S_{mag,max}=R \ln(2j+1),$$

το οποίο για την περίπτωση που το $j=1/2$ τότε $S_{mag,max}=5.76$ j/(mol K).



Σχήμα 2.4. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.



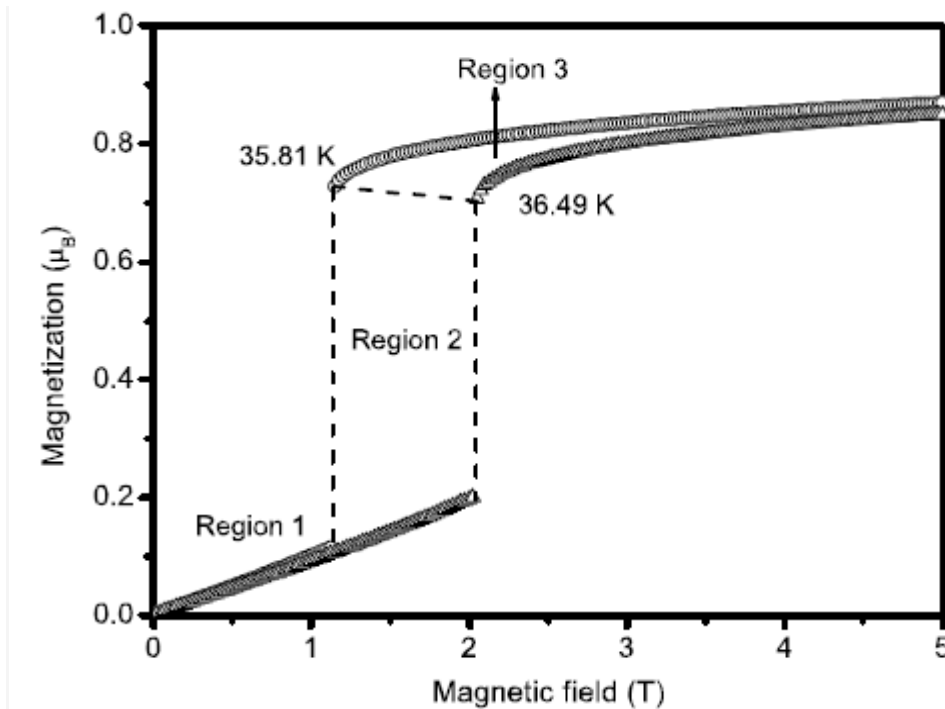
Σχήμα 2.5. Αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.

Για τις τιμές των παραμέτρων, $f_0 = 10$ meV και $f_1 = 0$ meV, όπου το σύστημα υπόκειται σε δεύτερης φάσης μετάβαση, η ισόθερμη αλλαγή εντροπίας υπολογίζεται με χρήση των καμπυλών εντροπίας, δηλαδή τις καμπύλες (συνεχής με κενούς κύκλους) του σχήματος. Για τις τιμές των παραμέτρων, $f_0 = 10$ meV και $f_1 = 20$ meV, η ισόθερμη αλλαγή εντροπίας που υπολογίζεται και

από τις δύο μεθόδους είναι παρόμοια, όπως διαπιστώνεται από τις καμπύλες (συνεχής καμπύλη με κενά τρίγωνα) του σχήματος 2.4. Ωστόσο για τις τιμές των παραμέτρων, $f_0=10\text{ meV}$, $f_1=40\text{ meV}$ και $f_0=10\text{ meV}$, $f_1=60\text{ meV}$, όπου το σύστημα υπόκειται σε πρώτη μεταβατική μαγνητική φάση, η ισόθερμη αλλαγή εντροπίας υπολογίζεται από τις καμπύλες εντροπίας (συνεχής καμπύλη και διακεκομμένη καμπύλη με πλήρης κύκλους) και επίσης από αυτές με τα πλήρη τρίγωνα (διακεκομμένη και πλήρης καμπύλη) όπως φαίνεται στην εικόνα. Ωστόσο, για της πρώτης φάσης μετάβαση, οι υπολογίσιμες τιμές του ΔS_{iso} από την εξίσωση (18) είναι μεγαλύτερες από αυτές που παρατηρούνται από τις καμπύλες εντροπίας. Επίσης, οι τιμές του ΔS_{iso} που υπολογίζονται από την εξίσωση (18) είναι μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες για τη μαγνητική εντροπία, όπως φαίνεται από τη διακεκομμένη καμπύλη του σχήματος 2.4. Αυτό το αποτέλεσμα δεν είναι φυσιολογικό αφού το ΔS_{iso} , το οποίο στην περίπτωση αυτή αναφέρεται μόνο στη μαγνητική αλλαγή εντροπίας, μπορεί να μην είναι μεγαλύτερο από άνω όριο της μαγνητικής εντροπίας. Οπότε, αυτό το μη αναμενόμενο αποτέλεσμα των υπολογισμών του ΔS_{iso} , μέσω της εξίσωσης (18) χρησιμοποιώντας μαγνητικά δεδομένα, στην πραγματικότητα δεν περιλαμβάνει τις θερμοκρασίες της πρώτης μεταβατικής φάσης [2].

Για να κατανοηθεί ο υπολογισμός του ΔS_{iso} με χρήση των μαγνητικών δεδομένων με την εξίσωση 18, στην οποία χρησιμοποιείται η σχέση του Maxwell $(dM/dT)_B=(dS/dB)_T$, πρέπει να γίνει αναφορά στις μαγνητικές καμπύλες του σχήματος. Από το σχήμα παρατηρείται ότι το εύρος θερμοκρασιών από 31 έως 34.45 K, για τις συνεχείς γραμμές, οι μαγνητικές καμπύλες είναι εξαρτώμενες από το μαγνητικό πεδίο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ισόθερμες μεταβολές της εντροπίας που υπολογίζονται από την εξίσωση 18 και αυτές που παρατηρούνται από τις καμπύλες εντροπίας να είναι ίσες, όπως εύκολα παρατηρείται από τις καμπύλες (3) του Σχήματος 2.4. Το ίδιο ισχύει για το εύρος της θερμοκρασίας που ξεπερνά τη μαγνητική θερμοκρασία, από 39.23 έως 40.61 K, που παρίσταται σχηματικά από τις διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 2.4. Ωστόσο, στο θερμοκρασιακό εύρος 35.12 με 38.55 K, όπου η πρώτη μεταβατική φάση λαμβάνει χώρα, οι καμπύλες μαγνήτισης που παριστάνονται από τους κενούς κύκλους στο Σχήμα 2.2, παρατηρούνται απότομες αυξήσεις υπό την επίδραση ενός «κρίσιμου» μαγνητικού πεδίου. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, οι μερικές παράγωγοι $(dM/dT)_B$ και $(dS/dB)_T$ δεν ορίζονται, με αποτέλεσμα η σχέση Maxwell να μην ισχύει πλέον. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας να μην μπορεί να υπολογιστεί με την εξίσωση (18) χρησιμοποιώντας μαγνητικά δεδομένα. Ένας τέτοιος υπολογισμός, ο οποίος είναι ουσιαστικά η διαφορά της επιφάνειας κάτω από τις καμπύλες μαγνήτισης για δύο διαδοχικές τιμές της θερμοκρασίας είναι ένα αποτέλεσμα της αριθμητικής διαδικασίας και δεν έχει καμία φυσική έννοια.

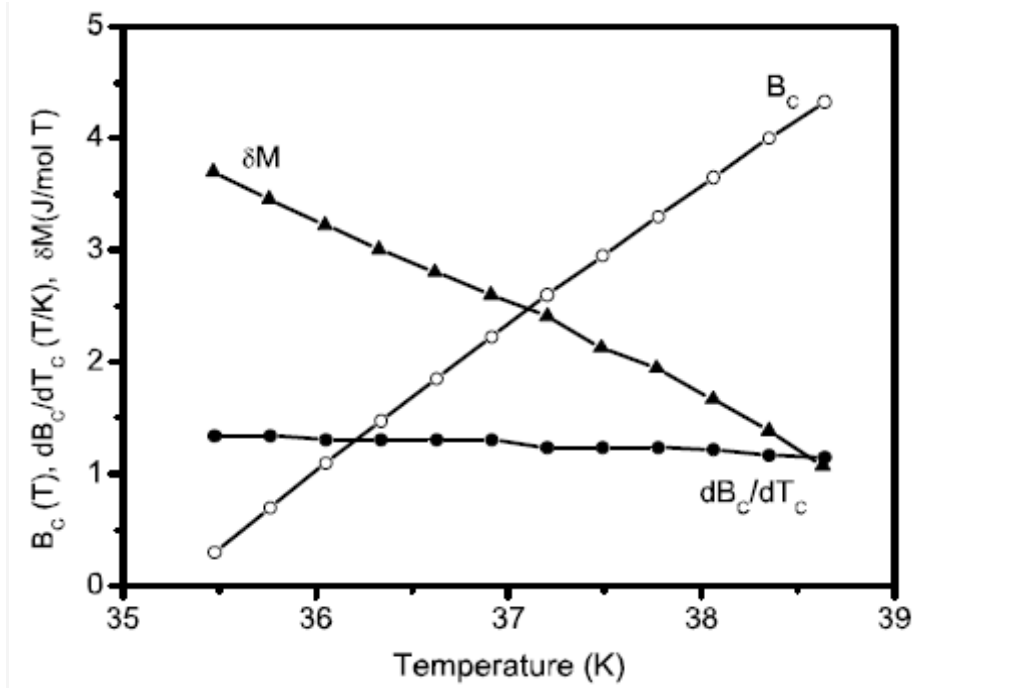
Μέσα στο εύρος θερμοκρασιών, στο οποίο λαμβάνει χώρα η πρώτη μεταβατική φάση, οι υπολογισμοί της ισόθερμης μεταβολής της εντροπίας χρησιμοποιώντας μαγνητικά δεδομένα πρέπει να γίνει μέσω της εξίσωσης (35). Για να επαληθευθεί η διαδικασία του υπολογισμού των ΔS_{iso} σχεδιάζονται στο Σχήμα 2.6 μόνο δύο ισόθερμες καμπύλες μαγνήτισης, για τις θερμοκρασίες 35.81 K και 36.49 K με τιμές για τις παραμέτρους του μοντέλου $f_0 = 10$ meV και $f_1 = 40$ meV. Στο εύρος του μαγνητικού πεδίου των περιοχών 1 και 3, η μεταβολή της εντροπίας υπολογίζεται από τον πρώτο και το δεύτερο όρο της εξίσωσης (35), οι οποίοι αντιπροσωπεύουν τη διαφορά της περιοχής κάτω από τις καμπύλες μαγνητισμού ανά διαφορά θερμοκρασίας ΔT . Στο εύρος μαγνητικού πεδίου της περιοχής 2, όπου η πρώτη μεταβατική φάση λαμβάνει χώρα, η μεταβολή της εντροπίας δεν είναι η περιοχή κάτω από την καμπύλη. Η συνολική μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας είναι το άθροισμα αυτών των τριών παραγόντων [2].



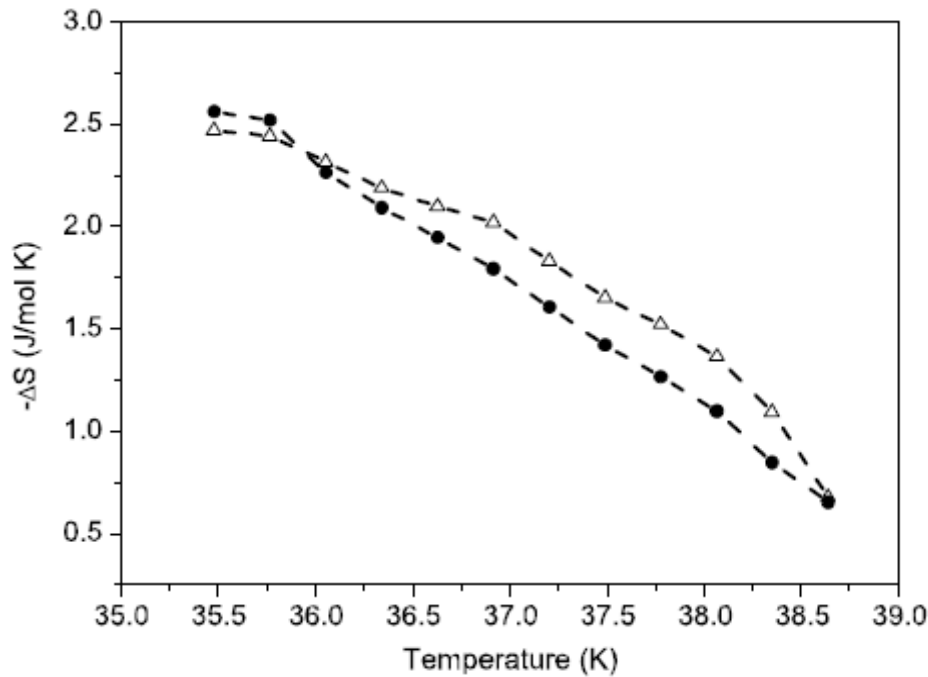
Σχήμα 2.6. Ο μαγνητισμός ως συνάρτηση του ασκούμενου μαγνητικού πεδίου για $J_0 = 10$ meV και $J_1 = 40$ meV για θερμοκρασίες 35.81 και 36.49 K. Η περιοχή (region) 2 καθορίζει το μαγνητικό πεδίο της πρώτης μεταβατικής φάσης.

Για τον καθορισμό της βαρύτητας του τρίτου όρου στην εξίσωση (35), χρησιμοποιούνται οι ισόθερμες καμπύλες μαγνήτισης του Σχήματος 2.7 για να βρεθεί η θερμοκρασία που εξαρτάται από το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο (B_c), όπου η πρώτη μεταβατική φάση λαμβάνει χώρα. Στη συνέχεια, σχεδιάζετε η καμπύλη B_c vs T και καθορίζεται η τιμή της παράγωγου dB_c/dT_c . Οι καμπύλες αυτές παριστάνονται στο Σχήμα 2.7. Στο σχήμα αυτό, παρίσταται επίσης η δM που λαμβάνεται απευθείας από το σχήμα. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι για τη μετατροπή του δM από

(μB) σε ($\text{J}/\text{mol T}$), τα δεδομένα μαγνητισμού στην εικόνα έχουν πολλαπλασιαστεί με ένα συντελεστή μετατροπής που ισούται με 5.5823. Για λόγους σύγκρισης, απεικονίζεται επίσης σε αυτό το σχήμα το ΔS (κενά τρίγωνα) που προκύπτει άμεσα από τις καμπύλες εντροπίας του Σχήματος 2.8. Από το σχήμα αυτό, μια λογική διαφορά μπορεί να παρατηρηθεί μεταξύ των δύο αυτών καμπύλων.

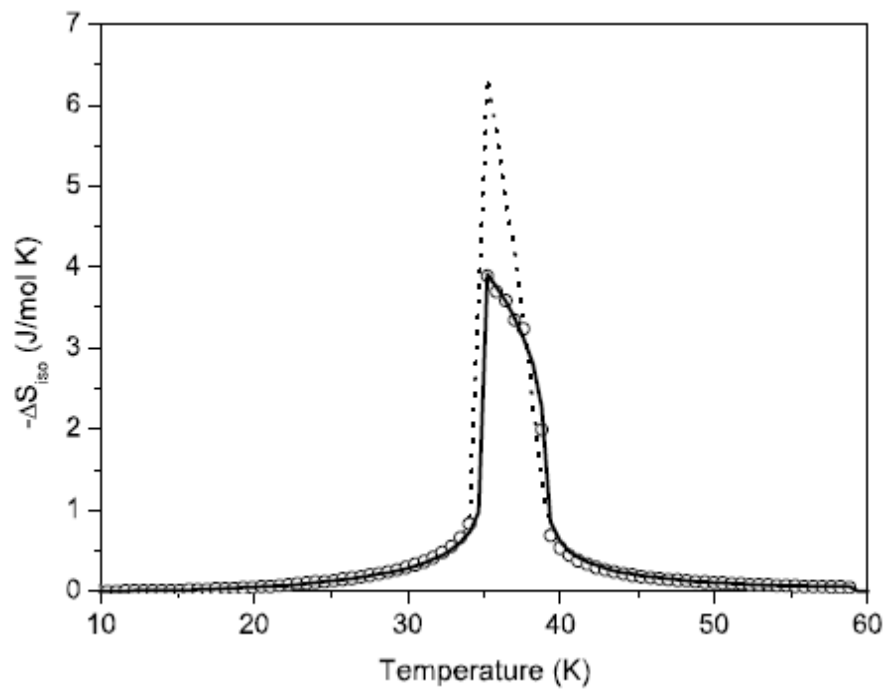


Σχήμα 2.7. Κρίσιμο μαγνητικό πεδίο B_c ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για $J_0= 10 \text{ meV}$ και $J_1= 40 \text{ meV}$ (κενοί κύκλοι). Οι πλήρης κύκλοι και τα τρίγωνα αντιπροσωπεύουν τα dB_c/dT και δM αντίστοιχα.



Σχήμα 2.8. Αλλαγή εντροπίας για πρώτης τάξης μεταβατικής φάσης για $B=0$, $J_0=10\text{ meV}$ και $J_1=40\text{ meV}$. Οι πλήρεις κύκλοι αντιπροσωπεύουν το ΔS που υπολογίζεται από $\frac{1}{2}(dB_c/dT)\delta M$ και τα κενά τρίγωνα το ΔS .

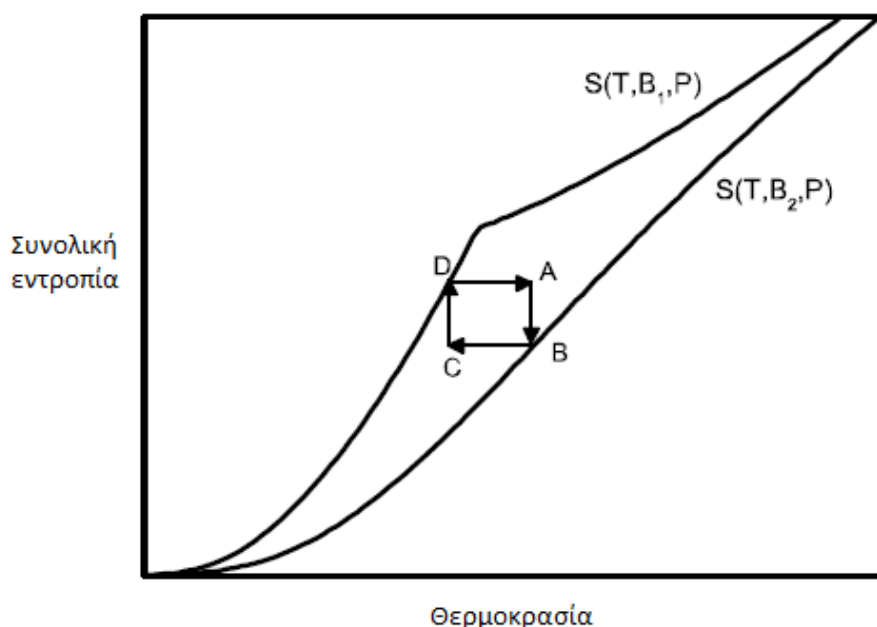
Στο Σχήμα 2.9, παρίσταται σχηματικά η ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας για τις τιμές των παραμέτρων: $f_0=10\text{ meV}$, $f_1=40\text{ meV}$, υπολογίζοντας μέσω της εξίσωσης (18) (διακεκομμένες γραμμές) και της εξίσωσης (35) (κενοί κύκλοι) χρησιμοποιώντας δεδομένα μαγνητισμού. Οι υπολογισμοί του ΔS_{iso} από την εξίσωση (2), χρησιμοποιώντας μαγνητικά δεδομένα, παριστάνονται από τις συνεχείς καμπύλες. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι οι θερμοκρασίες εκτός του εύρους της πρώτης μεταβατικής φάσης, το ΔS_{iso} υπολογίζεται από διαφορετικές μεθόδους. Ωστόσο, στο θερμοκρασιακό εύρος της πρώτης μεταβατικής φάσης, τόσο το ΔS_{iso} που υπολογίζεται από τις καμπύλες της εντροπίας (συνεχείς γραμμές) όσο και εκείνο που υπολογίζεται από την εξίσωση (35) (κενά σύμβολα) είναι κοντά στο αποτέλεσμα που καταλήγουν, σχεδόν συμπίπτουν. Αντίθετα η τιμή του ΔS_{iso} που υπολογίζεται από την εξίσωση (18) (διακεκομμένη γραμμή στο Σχήμα 2.9) έχει υπερεκτιμηθεί και δεν ανταποκρίνεται στην φυσική πραγματικότητα [2].



Σχήμα 2.9. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας για $J_0 = 10$ meV και $J_1 = 40$ meV υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T

3 Μαγνητική ψύξη

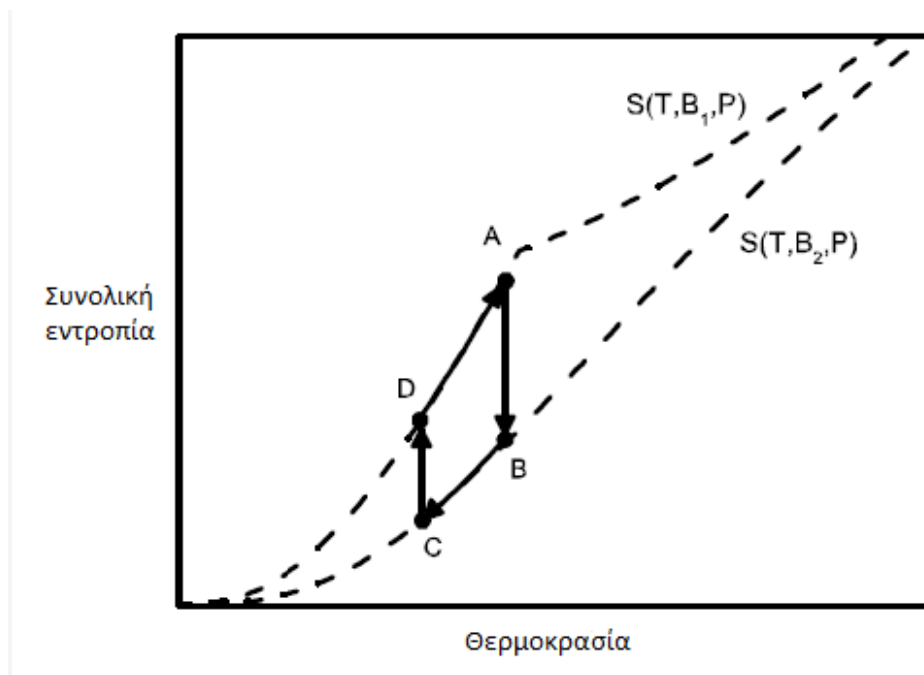
Σε ένα συμβατικό ψυκτικό κύκλο ατμού, η διαδικασία ψύξης συμβαίνει λόγω της συμπίεσης/αποσυμπίεσης ενός υγρού. Τα υγρά που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτόν τον τύπο του ψυγείου είναι επιβλαβή για το περιβάλλον και προκαλούν την καταστροφή του στρώματος του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Σε ένα μαγνητικό ψυγείο, η διαδικασία ψύξης συμβαίνει λόγω της εφαρμογής/απομάκρυνσης του μαγνητικού πεδίου σε ένα μαγνητικό υλικό, που ονομάζεται μαγνητικό ψυκτικό μέσο. Σε μαγνητική ψυγεία, νερό ή υγρά που δεν είναι επιβλαβή για το περιβάλλον χρησιμοποιούνται ως εναλλάκτες θερμότητας. Για την εξαγωγή θερμότητας από μια κρύα δεξαμενή και να διοχετευθεί σε μία ζεστή δεξαμενή, το μαγνητικό ψυκτικό πρέπει να λειτουργήσει σε ένα θερμοδυναμικό κύκλο. Οι κύριοι θερμοδυναμικοί κύκλοι που είναι κατάλληλοι για την εφαρμογή της μαγνητικής ψύξης είναι: ο κύκλος του Carnot, ο κύκλος του Ericsson και ο κύκλος του Brayton. Ο κύκλος Carnot, που αποτελείται από δύο ισόθερμες και δύο αδιαβατικές μεταβολές, φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Σε αυτόν τον κύκλο, το μαγνητικό υλικό απορροφά θερμότητα στην ισόθερμη διαδικασία CD, ενώ απελευθερώνει θερμότητα στην ισόθερμη διαδικασία AB [11].



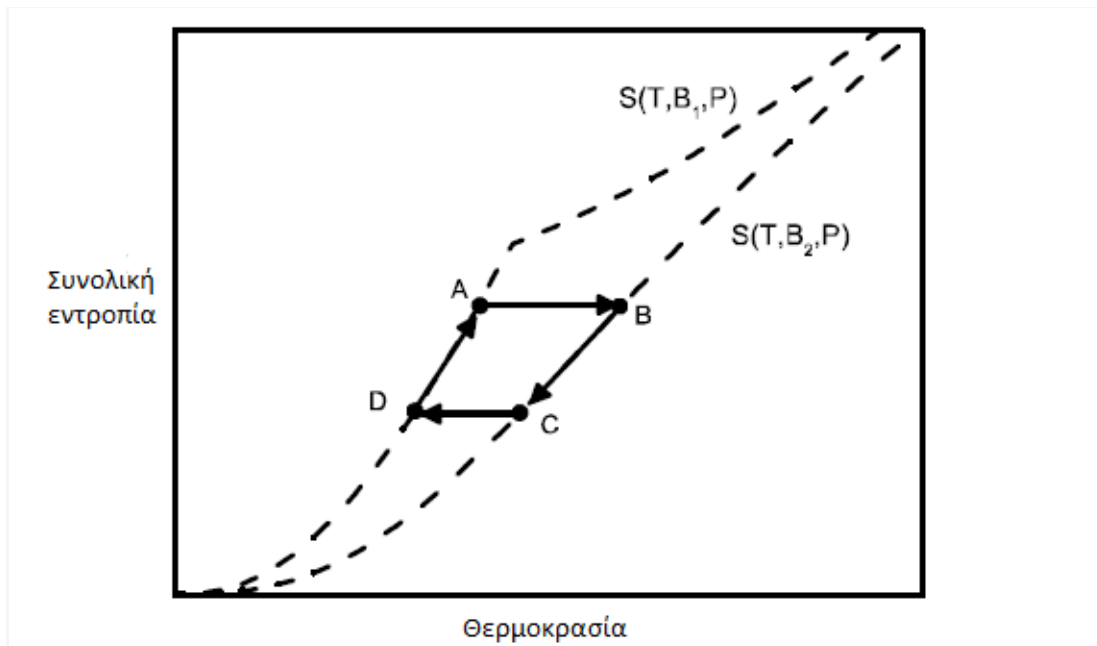
Σχήμα 3.1. Κύκλος Carnot με δύο (AB και CD) ισόθερμες και δύο (DA και BC) αδιαβατικές διαδικασίες.

Ο κύκλος Ericsson αποτελείται από δύο ισόθερμες και δύο ίσου μαγνητικού πεδίου διαδικασίες. Σχηματικά ο κύκλος αυτός φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Στην ίσου μαγνητικού πεδίου διαδικασία BC με σταθερό μαγνητικό πεδίο B_2 , το μαγνητικό ψυκτικό μέσο απελευθερώνει

θερμότητα, ενώ στην ίσου μαγνητικού πεδίου διαδικασία DA με σταθερό μαγνητικό πεδίο B_1 , το μαγνητικό ψυκτικό μέσο απορροφά θερμότητα. Ο κύκλος Ericsson παρουσιάζει τη βέλτιστη απόδοση όταν η καμπύλη της εντροπίας του μαγνητικού ψυκτικού μέσου στη διαδικασία ίσου μαγνητικού πεδίου BC είναι παράλληλη με τη καμπύλη της εντροπίας στη διαδικασία ίσου μαγνητικού πεδίου DA. Ο κύκλος Brayton, αποτελείται από δύο αδιαβατικές και δύο ίσου μαγνητικού πεδίου διαδικασίες, σχηματικά φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Παρόμοια με ότι αναφέρθηκε παραπάνω σχετικά με τις διαδικασίες ίσου μαγνητικού πεδίου στον κύκλο του Ericsson ισχύει και στον κύκλο του Brayton.



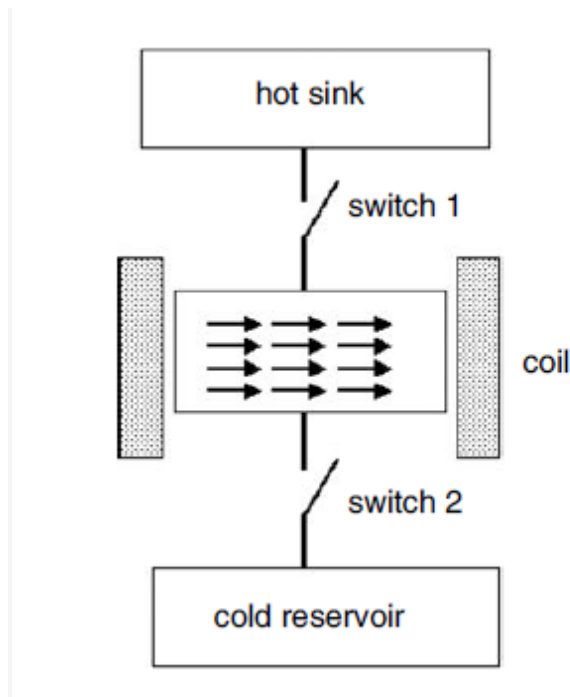
Σχήμα 3.2. Κύκλος Ericsson με δύο (AB και CD) ισόθερμες και δύο (DA και BC) αδιαβατικές διαδικασίες.



Σχήμα 3.3. Κύκλος Brayton με δύο (BC και DA) ίσου πεδίου και δύο (AB και CD) αδιαβατικές διαδικασίες

3.1 Εφαρμογή της μαγνητικής ψύξης

Για να γίνει περισσότερο κατανοητή η λειτουργία της μαγνητικής ψύξης, θεωρείται το σύστημα που φαίνεται στο Σχήμα 3.4, το οποίο περιέχει ένα μαγνητικό υλικό που χρησιμοποιείται ως μαγνητικό ψυκτικό μέσο, ένα πηνίο για να παρέχει το μαγνητικό πεδίο και δύο θερμικούς διακόπτες για να συνδέεται και να αποσυνδέεται το μαγνητικό ψυκτικό μέσο με την κρύα δεξαμενή (που πρέπει να ψυχθεί) και τη ζεστή δεξαμενή. Εδώ, έχει υποτεθεί για λόγους ευκολίας, ένα μαγνητικό ψυγείο που λειτουργεί στον κύκλο του Carnot όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1 [11].



Σχήμα 3.4. Σχηματική αναπαράσταση της μαγνητικής ψύξης.

Στο πρώτο βήμα της διαδικασίας, ο θερμικός διακόπτης 1 είναι κλειστός για να είναι συνδεδεμένο το μαγνητικό υλικό με τη ζεστή δεξαμενή και το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται ισόθερμα. Σε αυτή την ισόθερμη διαδικασία, η οποία μπορεί να παρασταθεί σχηματικά από το τμήμα AB στο Σχήμα 3.1, η εντροπία του μαγνητικού υλικού μειώνεται, έτσι ώστε η μεταβολή της εντροπίας είναι μικρότερη από 0, δηλαδή, $dS < 0$. Έτσι, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική σχέση $dQ = T \times dS$ το $dQ < 0$, με αποτέλεσμα μία ποσότητα θερμότητας που εκλύεται από το μαγνητικό υλικό να μεταφέρεται στη ζεστή δεξαμενή. Στο δεύτερο βήμα, ο θερμικός διακόπτης 1 είναι ανοικτός για να είναι αποσυνδεδεμένο το μαγνητικό υλικό από τη ζεστή δεξαμενή και το μαγνητικό πεδίο είναι μειώνεται αδιαβατικά. Σε αυτή την αδιαβατική διαδικασία, η οποία μπορεί να παρασταθεί σχηματικά από το τμήμα BC στο σχήμα, η θερμοκρασία του μαγνητικού υλικού μειώνεται. Στο τρίτο βήμα, ο θερμικός διακόπτης 2 είναι κλειστός για να είναι συνδεδεμένο το μαγνητικό υλικό με τη ψυχρή δεξαμενή και το μαγνητικό πεδίο είναι μειώνεται ισόθερμα. Σε αυτή την ισόθερμη διαδικασία, η οποία μπορεί να παρασταθεί σχηματικά από το τμήμα CD σχήμα, η εντροπία του μαγνητικού υλικού αυξάνεται με αποτέλεσμα η μεταβολή της εντροπίας να είναι μεγαλύτερη από το 0, δηλαδή, $dS > 0$. Έτσι, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική σχέση $dQ = T dS$ το $dQ > 0$, με αποτέλεσμα ένα ποσό της θερμότητας να απορροφάται από το μαγνητικό υλικό από τη κρύα δεξαμενή. Συνεπώς, η θερμοκρασία της ψυχρής δεξαμενής μειώνεται. Στο τέταρτο βήμα, ο θερμικός διακόπτης 2 είναι ανοικτός με αποτέλεσμα να αποσυνδέετε το μαγνητικό υλικό από τη κρύα δεξαμενή και το μαγνητικό πεδίο αυξάνεται αδιαβατικά. Αυτή η αδιαβατική

διαδικασία παριστάνεται σχηματικά από το τμήμα DA στο Σχήμα 3.1, η τελική θερμοκρασία του μαγνητικού υλικού αυξάνεται και ο θερμοδυναμικός κύκλος έχει ολοκληρωθεί. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι η παραπάνω ανάπτυξη της λειτουργίας της μαγνητικής ψύξης έχει απλώς ενδεικτικό χαρακτήρα και δεν αποτελεί πραγματικό πρότυπο της λειτουργίας της μαγνητικής ψύξης στον κύκλο Carnot.

Τα μαγνητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη μαγνητική ψύξη είναι παραμαγνητικά και συνήθως είναι άλατα σπάνιων γαιών (όπως λ.χ. θειϊκό γαδολίνιο) καθώς και στυπτηρία χρωματικού καλίου, σιδηρούχου αμμωνίου, χρωμομεθυλαμμωνίου κ.α. Παρουσία μαγνητικού πεδίου η ύλη μαγνητίζεται, αυτό σημαίνει ότι σε ατομική κλίμακα η ύλη περιέχει πολλά μικρά δίπολα τα οποία παρουσιάζουν μια συνισταμένη ευθυγράμμιση προς κάποια κατεύθυνση. Στα παραμαγνητικά υλικά, αυτή η ευθυγράμμιση είναι παράλληλη προς την διεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Σ' αυτή την περίπτωση τα μαγνητικά δίπολα (τα οποία συνήθως οφείλονται στο spin των ασύζευκτων ηλεκτρονίων, στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και τέλος σπανιότερα στην μαγνητική ροπή των πυρήνων του ατόμου) υφίστανται μια ροπή που τείνει να τα ευθυγραμμίσει παράλληλα με το πεδίο. Απουσία μαγνητικού τα δίπολα έχουν τυχαίες διευθύνσεις αφού θερμικές συγκρούσεις τείνουν να καταστρέψουν αυτήν την ευθυγράμμιση.

Γενικά παραγωγή χαμηλών θερμοκρασιών μπορεί να επιτευχθεί αν δημιουργηθούν καταστάσεις στις οποίες μια ουσία έχει χαμηλές τιμές εντροπίας. Η εντροπία ως γνωστό αποτελεί μέτρο της αταξίας του συστήματος και η αύξηση της σ' ένα σύστημα συνδέεται άμεσα με την απώλεια της ικανότητας του συστήματος να παράγει έργο. Σ' ένα παραμαγνητικό υλικό η εντροπία του $S_{ολ}$ αταξία της δομής οφείλεται στις ταλαντώσεις του πλέγματος των ατόμων, δηλ «θερμική αταξία» $S_{πλ}$ και στον τυχαίο προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών, «μαγνητική αταξία», $S_{μαγν}$ έτσι ώστε

$$S_{ολ} = S_{πλ} + S_{μαγν}$$

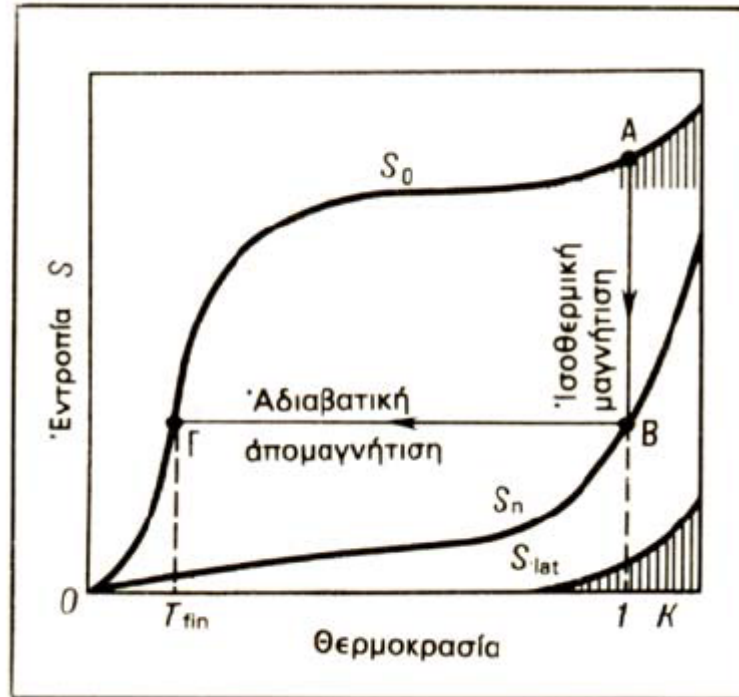
Καθώς η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν $T \rightarrow 0$ η εντροπία του πλέγματος φθίνει πιο γρήγορα από ότι η εντροπία των μαγνητικών ροπών. Εφόσον η ολική εντροπία είναι άθροισμα της εντροπίας πλέγματος και τις εντροπίας των μαγνητικών ροπών για να μειώσουμε την ολική εντροπία πρέπει κατά κύριο λόγο να μειωθεί η $S_{μαγν}$. Αυτό είναι και το πρώτο ζητούμενο κατά την εφαρμογή της μαγνητικής ψύξης.

Η μαγνητική ψύξη έχει δύο στάδια:

A) Το παραμαγνητικό υλικό βρίσκεται σε δεξαμενή θερμοκρασίας $T \sim 1$ K και παρουσία ισχυρού μαγνητικού πεδίου μαγνητίζεται ισόθερμα. Αποτέλεσμα αυτής της ισόθερμης μαγνήτισης είναι η

μείωση της εντροπίας των μαγνητικών ροπών αλλά και της ολικής εντροπίας του συστήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εντροπία του πλέγματος παραμένει σταθερή εφόσον η θερμοκρασία είναι σταθερή. Κατά αυτήν την μεταβολή προσδόθηκε έργο στο σύστημα κρατώντας σταθερή θερμοκρασία άρα σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, εκλύεται θερμότητα από το σύστημα.

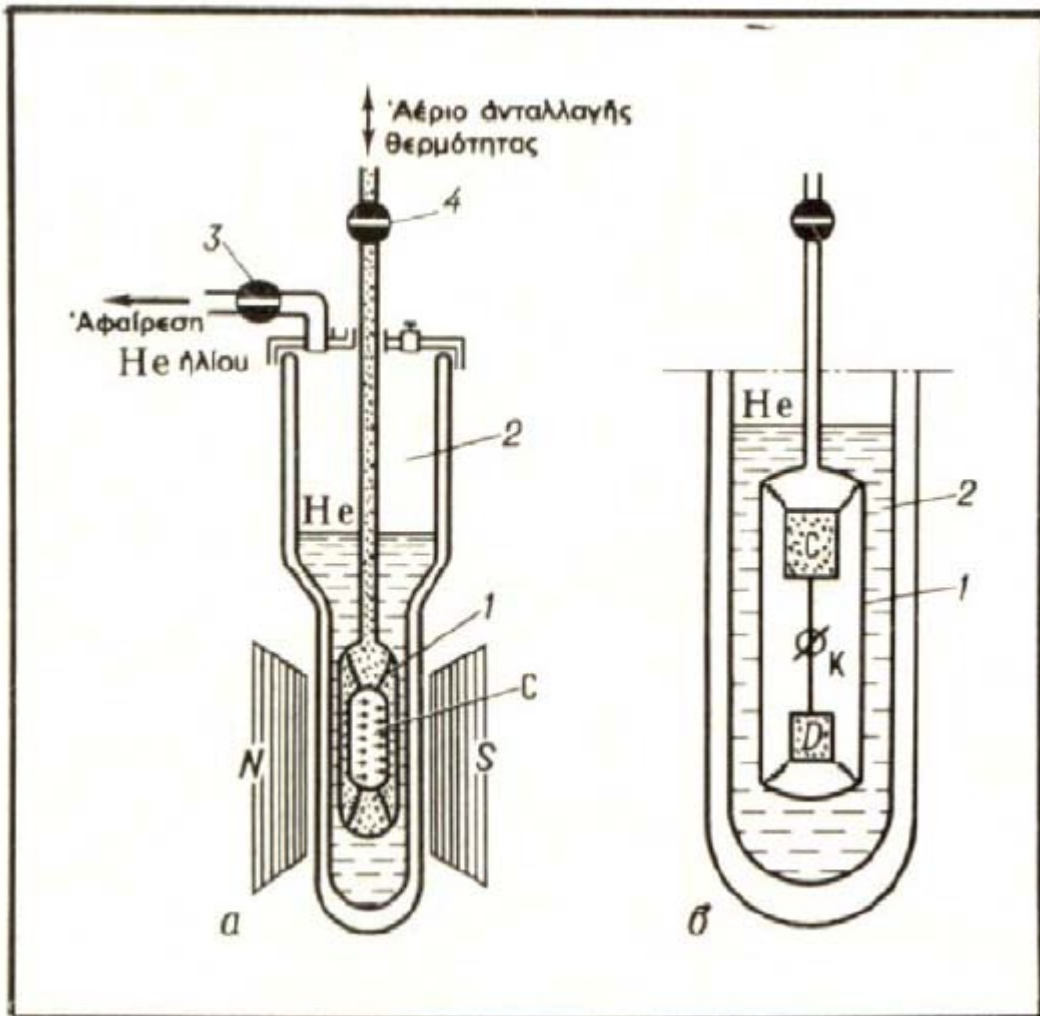
Β) Το υλικό τώρα μειώνεται από την δεξαμενή θερμοκρασίας – το σύστημα δεν ανταλλάσσει ενέργεια μέσω του μηχανισμού της θερμότητας – και το πεδίο σβήνει. Συνεπώς το υλικό απομαγνητίζεται αδιαβατικά. Κατά αυτήν την αδιαβατική μεταβολή η ολική εντροπία του συστήματος παραμένει σταθερή. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της εντροπίας των μαγνητικών ροπών συντελείται εις βάρος της εντροπίας του πλέγματος. Αυτό που συμβαίνει ουσιαστικά στο δεύτερο μέρος της μαγνητικής ψύξης είναι ότι τα μαγνητικά δίπολα απορροφούν ενέργεια από την εσωτερική-θερμική ενέργεια του πλέγματος για να προσανατολιστούν από την θέση ελάχιστης δυναμικής ενέργειας, (ενέργεια που έχουν αυτά προσανατολισμένα παράλληλα με το πεδίο) σε τυχαία θέση με μεγαλύτερη δυναμική ενέργεια. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι το υλικό να χάνει εσωτερική-θερμική ενέργεια, άρα να ψύχεται. Στο Σχήμα 3.5 παρίσταται το εντροπικό διάγραμμα διεργασίας μαγνητικής ψύξης.



Σχήμα 3.5. Διάγραμμα εντροπίας της διεργασίας μαγνητικής ψύξης (S =εντροπία, T =θερμοκρασία). Η καμπύλη S_0 δείχνει τη μεταβολή της εντροπίας της ενεργού ουσίας ως προς τη θερμοκρασία χωρίς μαγνητικό πεδίο.

Η αλληλεπίδραση των διπόλων μεταξύ τους και με το κρυσταλλικό πλέγμα καθορίζει την θερμοκρασία κατά την οποία αρχίζει έντονη πτώση της καμπύλης S_{mag} καθώς $T \rightarrow 0$ και γίνεται δυνατή η μαγνητική ψύξη. Όσο πιο αδύνατη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών διπόλων, τόσο χαμηλότερες οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται με την μαγνητική ψύξη. Τα παραμαγνητικά άλατα που χρησιμοποιούνται στην μαγνητική ψύξη επιτρέπουν την δημιουργία θερμοκρασιών της τάξης των 10^{-3} K. Ακόμη πιο χαμηλές θερμοκρασίες έχουν παραχθεί με την χρήση του παραμαγνητισμού των ατομικών πυρήνων. Οι μαγνητικές ροπές των πυρήνων είναι περίπου 1000 φορές μικρότερες από τις μαγνητικές ροπές των ηλεκτρονίων που καθορίζουν τις μαγνητικές ροπές των παραμαγνητικών ιόντων-ατόμων. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιούνται αρχική θερμοκρασία δεξαμενής περίπου 0,01 K και πολύ ισχυρό μαγνητικό πεδίο και έχουν επιτευχθεί θερμοκρασίες της τάξης των 10^{-5} έως 10^{-6} K. Έχοντας αναπτύξει το θεωρητικό πλαίσιο πάνω στο οποίο βασίζεται η μαγνητική ψύξη μπορούν να παρουσιαστούν διατάξεις που χρησιμοποιούνται στην πράξη για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών μέσω της μαγνητικής ψύξης. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: ένα κομμάτι παραμαγνητικού άλατος αναρτάται σε θάλαμο από στηρίγματα κατασκευασμένα με υλικό χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας. Ο θάλαμος τοποθετείται σε κρυστάτη που περιέχει υγρό ^4He . Αφαιρώντας τους

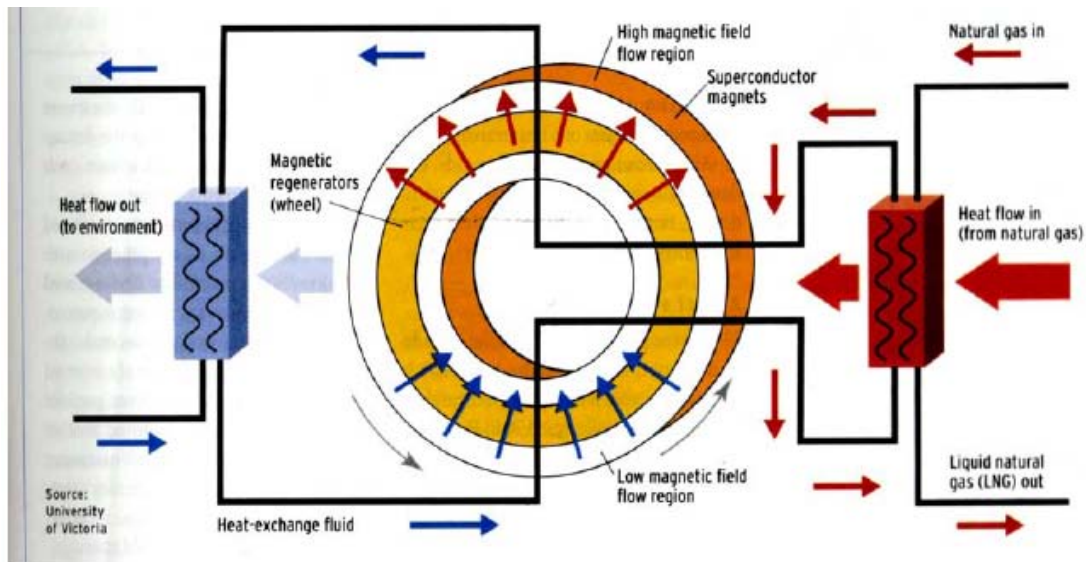
ατμούς του ήλιου, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 1.0-1.20 K. Η θερμότητα που εκλύεται από το άλας κατά την μαγνήτιση, μεταφέρεται στο υγρό ήλιο από το αέριο του θαλάμου. Το αέριο μέσα στο θάλαμο αποτελεί το μέσο στην ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ άλατος και κρυστάτη. Πριν την διακοπή του μαγνητικού πεδίου το αέριο αυτό αντλείται από το θάλαμο με βαλβίδα και το κομμάτι άλατος είναι θερμικά μονωμένο από το υγρό ήλιο. Κατά την απομαγνήτιση η θερμοκρασία του άλατος μειώνεται και μπορεί να φτάσει μερικά χιλιοστά του βαθμού. Εάν κάποια ουσία πιεσθεί στο κομμάτι του άλατος ή συνδεθεί με αυτό με δέσμη λεπτών συρμάτων, μπορεί ουσιαστικά να ψυχθεί στην ίδια θερμοκρασία. Η συσκευή που μόλις περιγράψαμε ονομάζεται συσκευή μιας βαθμίδας και το διάγραμμά της φαίνεται στο Σχήμα 3.6α. Ακόμα πιο χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να επιτευχθούν αν χρησιμοποιήσουμε συσκευή 2 βαθμίδων (Σχήμα 3.6β). Αρχικά το άλας C απομαγνητίζεται αδιαβατικά και ένα προηγούμενο μαγνητισμένο άλας D, ψύχεται μέσω ενός θερμικού διακόπτη που συνήθως αποτελείται από μικρό σύρμα υπεραγωγικού υλικού. Ανοίγοντας τον διακόπτη και σβήνοντας το πεδίο το άλας D ψύχεται σε θερμοκρασία σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν που επιτεύχθηκε για το άλας C. Με συσκευή τύπου 2 βαθμίδων συντελείται επίσης πυρηνική απομαγνήτιση. Σ' αυτήν την περίπτωση το πεδίο είναι πολύ πιο ισχυρό και το μαγνητισμένο άλας αντικαθίσταται από δείγμα χαλκού ή άλλων υλικών.



Σχήμα 3.6. Διαγράμματα συσκευών μαγνητικής ψύξης: α) συσκευή μίας βαθμίδας (N και S είναι οι πόλοι του ηλεκτρομαγνήτη), β) συσκευή δύο βαθμίδων.

Η μαγνητική ψύξη χρησιμοποιείται ευρύτατα στην μελέτη των ιδιοτήτων του υγρού ήλιου (όπως η υπερρευστότητα των χαμηλών θερμοκρασιών των κβαντικών φαινομένων στα στερεά π.χ. υπεραγωγιμότητα) και στα φαινόμενα της πυρηνικής φυσικής. Από όλα τα παραπάνω δεδομένα γίνεται φανερό ότι όλη η διαδικασία της μαγνητικής ψύξης γίνεται πραγματικότητα χάρη στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο που παρουσιάζουν τα παραμαγνητικά και σιδηρομαγνητικά υλικά, δηλ. την ιδιότητα αυτών των υλικών να ψύχονται κατά την αδιαβατική τους απομαγνήτιση σύμφωνα με τον τρόπο που περιγράφηκε, και αντίστροφα, να θερμαίνονται κατά την αδιαβατική μαγνήτιση τους. Για τα σιδηρομαγνητικά υλικά το φαινόμενο είναι έντονο στα όρια της θερμοκρασίας Curie του υλικού, στην θερμοκρασία δηλαδή που το υλικό δεν έχει πια μόνιμη μαγνήτιση, απουσία μαγνητικού πεδίου και συμπεριφέρεται σαν παραμαγνητικό. Για τα παραμαγνητικά υλικά αυτό το φαινόμενο είναι έντονο για χαμηλές θερμοκρασίες [4].

Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για την δημιουργία πρακτικών μαγνητικών συσκευών. Στο Σχήμα 3.7 φαίνεται μια από αυτές που επινοήθηκε από ερευνητές στο Πανεπιστήμιο της Victoria για να υγροποιηθεί το φυσικό αέριο και βασίζεται στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο. Σε πολλές από αυτές τις μηχανές χρησιμοποιούνται Γαδολίνιο στον ρόλο του ψυκτικού υγρού.



Σχήμα 3.7. Μαγνητική συσκευή από τους ερευνητές του Πανεπιστημίου της Victoria.

Το γαδολίνιο είναι σιδηρομαγνητικό υλικό με θερμοκρασία Curie $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ που σημαίνει ότι μπορεί να αποδώσει το θερμομαγνητικό φαινόμενο σε θερμοκρασίες δωματίου. Για διάφορα κράματα γαδολίνιου το μαγνητοθερμικό φαινόμενο μπορεί να λάβει από τους -243 ως $179\text{ }^{\circ}\text{C}$. Παρ' όλα αυτά, η διαφορά θερμοκρασίας πριν και μετά της μαγνήτισης είναι γύρω στους $14\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Για να βελτιώσουν την απόδοση των μηχανών χρησιμοποιούν νερά σαν ενδιάμεσο ψυκτικό μέσο. Το νερό περνώντας από την απομαγνητισμένη περιοχή ψύχεται και μπορεί να μεταφέρει αυτή την ψύξη στο ψυκτικό διαμέρισμα. Το νερό σε πολλές περιπτώσεις ενδέχεται να περιέχει αντιψυκτικό [4].

Στις πρώτες μαγνητικές ψυκτικές συσκευές υπήρχαν έμβολα τα οποία μετέφεραν το γαδολίνιο μέσα και έξω από το πεδίο. Σε μια από αυτές πραγματοποιήθηκε 600 W ψύξης και απόδοση 50% (το οικιακό ψυγείο έχει ισχύ 200 W και απόδοση 30%). Στις τελευταίες τύπου συσκευές δεν χρησιμοποιούνται έμβολα αλλά περιστροφικού τύπου συσκευή για να μεταφέρεται το γαδολίνιο εντός και εκτός μαγνητικού πεδίου περιοδικά. Η χρήση τέτοιων

μαγνητικών ψυκτικών μηχανών είναι πολλές και ποικίλες τόσο για βιομηχανική όσο για οικιακή χρήση, και με βάση την ταχεία πρόοδο της τεχνολογίας είναι πολύ πιθανό στο μέλλον ψυγεία και κλιματιστικά να λειτουργούν βάση του μαγνητοθερμικού φαινομένου.

4 Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενώσεις

4.1 Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο στα σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά υλικά

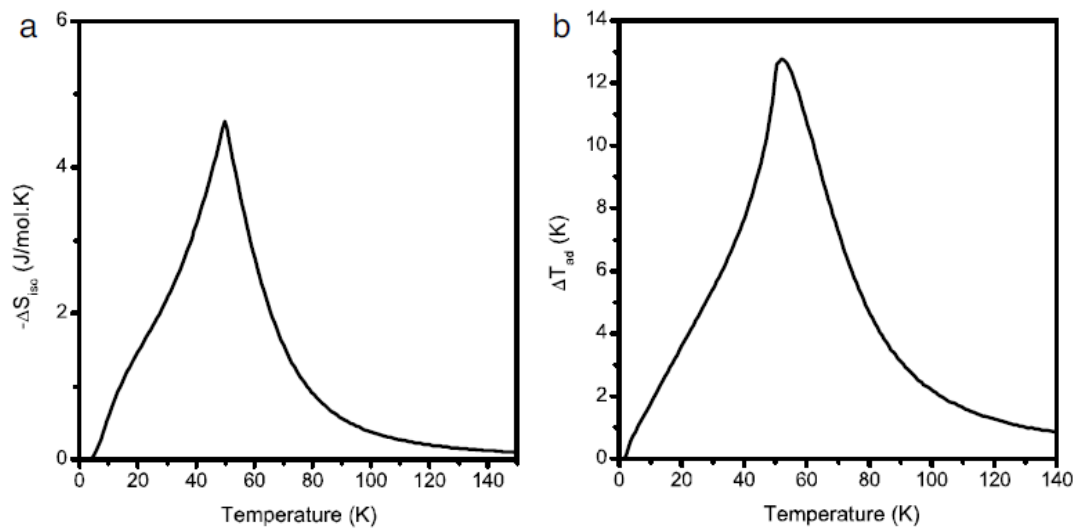
Τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά σχηματίζονται από δύο μαγνητικά υποπλέγματα με μαγνητικές ροπές ίδιας έντασης, αλλά ευθυγραμμισμένα αντιπαράλληλα το ένα με το άλλο. Για αυτό, με την απουσία ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, ο καθαρός μαγνητισμός των αντισιδηρομαγνητικών υλικών πρέπει να είναι μηδενικός. Μετά από μελέτες, η έννοια των αντισιδηρομαγνητικών υλικών επεκτάθηκε ώστε να περιλαμβάνει υλικά με παραπάνω από δύο μαγνητικά υποπλέγματα και πιο πολύπλοκες δομές, όπως τριγωνικές, σπироειδείς και κεκλιμένες περιστρεφόμενες διατάξεις. Όταν οι μαγνητισμοί υποπλέγματος δεν είναι ίσοι, ένας αυθόρμητος μαγνητισμός εμφανίζεται αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την σιδηρομαγνητική κατάσταση. Η θεωρητική περιγραφή του μαγνητοθερμικού φαινομένου σε αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές ενώσεις είναι πολύπλοκη σε σχέση με αυτή που χρησιμοποιείται για τις σιδηρομαγνητικές ενώσεις. Αυτό συμβαίνει επειδή είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη στους υπολογισμούς τουλάχιστον δύο μαγνητικά υποπλέγματα [2].

4.1.1 Αποτελέσματα από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί

Σε αυτή την ενότητα, θα γίνει αναφορά στους υπολογισμούς για τις μαγνητοθερμικές δυνατότητες για σιδηρομαγνητικούς, αντισιδηρομαγνητικούς και σιδηρομαγνητικούς σχηματισμούς. Αρχικά, χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες τιμές των παραμέτρων $J_a=J_b=7/2$ και $g_a=g_b=2$ που είναι κοινές σε όλους τους προσδιορισμούς περιστροφής (spin configuration). Ο τύπος του προσδιορισμού του spin καθορίζεται από τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης γ_{aa} , γ_{bb} , γ_{ab} και από τους αριθμούς p και q που δίνουν το κλάσμα των ιόντων στα 'α' και 'β' υποπλέγματα. Προκειμένου να προσομοιωθεί ένας σιδηρομαγνητικός προσδιορισμός spin, λαμβάνονται οι ακόλουθες τιμές παραμέτρων: $\gamma_{aa}=\gamma_{bb}=\gamma_{ab}= 61.1 \text{ T}^2/\text{meV}$ και $p=q=1/2$. Με χρήση των παραπάνω παραμέτρων δημιουργείται μια σιδηρομαγνητική διάταξη με θερμοκρασία Curie 50 K (βλ. Πίνακα 2). Τα αποτελέσματα για τις μαγνητοθερμικές δυνατότητες ΔS_{iso} και ΔT_{ad} για αυτό το σιδηρομαγνητικό σχηματισμό spin υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 σε 5 T απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1. Η καμπύλη ΔT_{ad} προέκυψε χρησιμοποιώντας της θερμοκρασία Debye $\Theta_D= 300\text{K}$. Από αυτό το σχήμα μπορεί να παρατηρηθεί η συνήθη συμπεριφορά των μαγνητοθερμικών δυνατοτήτων, που έχει ήδη συζητηθεί σε προηγούμενη ενότητα [2].

Πίνακας 1. Παράμετροι για τη διαμόρφωση του μαγνητισμού. Η τελευταία στήλη δείχνει την κρίσιμη θερμοκρασία.

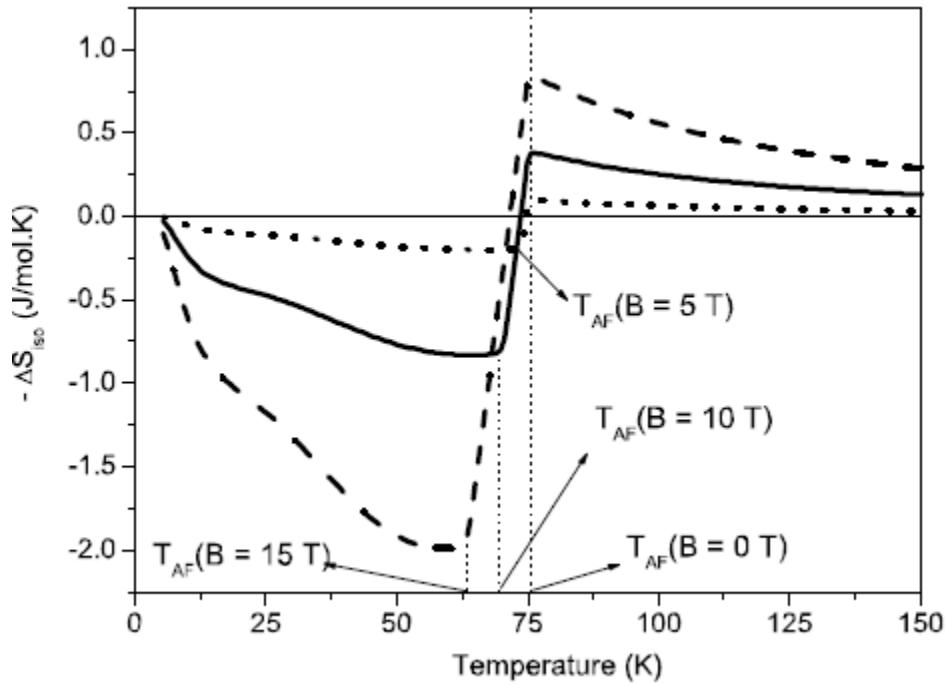
Μαγνητική φάση	$\gamma_{ab}(T^2/\text{meV})$	$\gamma_{aa}(T^2/\text{meV})$	$\gamma_{bb}(T^2/\text{meV})$	ρ	q	$T_{\text{crit}}(\text{K})$
Αντισιδηρομαγνήτης	-122.2	61.1	61.1	1/2	1/2	75
Σιδηρομαγνήτης	61.1	61.1	61.1	1/2	1/2	50
Σιδηρομαγνήτης(A)	-200	150	230	2/3	1/3	194.3
Σιδηρομαγνήτης(B)	-80	10	400	2/3	1/3	117.6



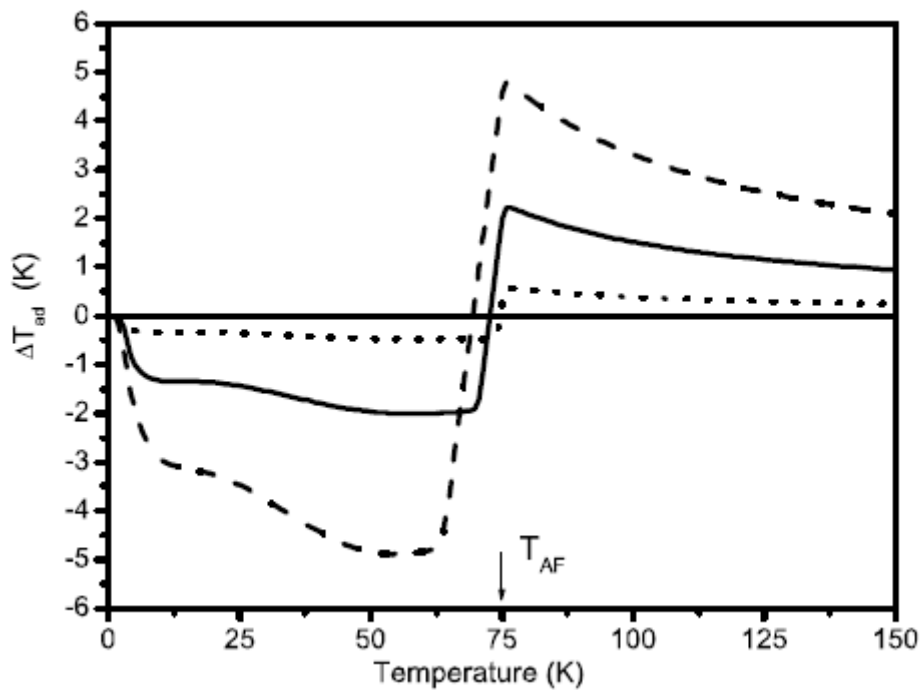
Σχήμα 4.1. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας (a) και αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας (b) για το σιδηρομαγνητικό σχηματισμό spin υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.

Προκειμένου να προσομοιωθεί ένας αντισιδηρομαγνητικός προσδιορισμός spin χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες τιμές παραμέτρων $\gamma_{aa}=\gamma_{bb}= 61.1 T^2/\text{meV}$, $\gamma_{ab}= -122.2 T^2/\text{meV}$ και $\rho=q=1/2$. Αυτοί οι παράμετροι οδηγούν σε ένα αντισιδηρομαγνητικό σχηματισμό με θερμοκρασία Néel 75 K (βλ. Πίνακα 2).

Το Σχήμα 4.2 δείχνει την εξάρτηση της θερμοκρασίας από την αλλαγή της ισόθερμης εντροπίας για αυτό τον αντισιδηρομαγνητικό σχηματισμό υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 σε 5 T (διακεκομμένη γραμμή-τελείες), από 0 σε 10 T (συνεχής γραμμή) και από 0 σε 15 T (διακεκομμένη γραμμή). Οι αντίστοιχες καμπύλες για τη μεταβολή της αδιαβατικής θερμοκρασίας, αναπαριστώνται στο Σχήμα 4.3 [2].



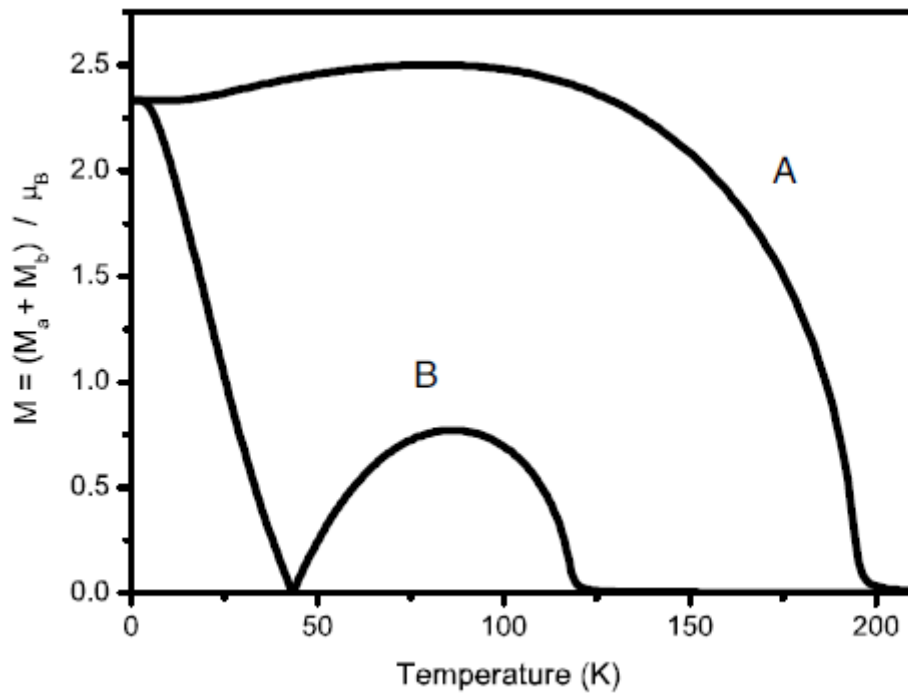
Σχήμα 4.2. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας για αντισιδηρομαγνητικό σχηματισμό spins με ΔB από 0 έως 5 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 10 Tα (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 15 T (διακεκομμένη γραμμή).



Σχήμα 4.3. Αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας για αντισιδηρομαγνητικό σχηματισμό spins με ΔB από 0 έως 5 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 10 Tα (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 15 T (διακεκομμένη γραμμή).

Από αυτά τα σχήματα, μπορεί να παρατηρηθεί ότι υπάρχουν αρνητικές τιμές για τις μαγνητοθερμικές δυνατότητες ΔS_{iso} και ΔT_{ad} κάτω από τη θερμοκρασία Néel. Αυτή η συμπεριφορά, που ονομάζεται αντίστροφο μαγνητοθερμικό φαινόμενο και μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε αντισιδηρομαγνητικό υλικό. Πάνω από τη θερμοκρασία Néel, παρατηρείται η συνήθης συμπεριφορά των μαγνητοθερμικών δυνατοτήτων. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ο συντελεστής της μαγνητοθερμικής δυνατότητας ΔS_{iso} αυξάνεται με μη γραμμικό τρόπο με τη θερμοκρασία Néel υπό την παρουσία ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, $T_{AF}(B)$. Στο διάστημα θερμοκρασιών $T_{AF}(B) < T < T_{AF}(B=0)$, η ΔS_{iso} συμπεριφέρεται γραμμικά με τη θερμοκρασία και αλλάζει σχήμα σε αυτό το διάστημα. Συγκρίνοντας τις καμπύλες ΔS_{iso} σε σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά συστήματα παρατηρείται ότι αναπτύσσεται πολύ πιο έντονο μαγνητοθερμικό φαινόμενο στην σιδηρομαγνητική-παραμαγνητική φάση μετάβασης από ότι στην αντισιδηρομαγνητική-παραμαγνητική φάση. Ωστόσο, για τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά το μαγνητοθερμικό φαινόμενο συμβαίνει σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα το οποίο μπορεί να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμο για τη μαγνητική ψύξη [2].

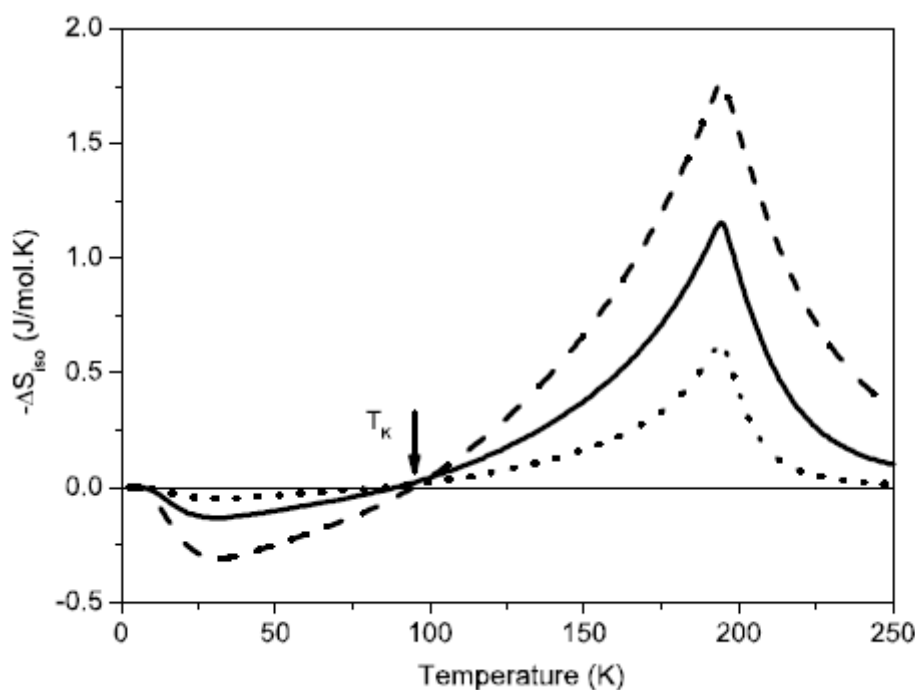
Στο συνέχεια θα αναφερθεί το μαγνητοθερμικό φαινόμενο στις σιδηρομαγνητικές ενώσεις. Στα δύο μοντέλα υποπλεγμάτων που συζητήθηκαν υπάρχουν διάφορα συστήματα που μπορούν να οδηγήσουν σε σιδηρομαγνητικές διατάξεις. Στις σιδηρομαγνητικές διατάξεις θεωρείται ότι οι μαγνητικές ροπές των ιόντων στο 'α' υποπλέγμα με άνω περιστροφές έχουν το ίδιο μέγεθος με τις μαγνητικές ροπές των ιόντων στο 'β' υπόπλεγμα με τις κάτω περιστροφές, αλλά με διαφορετικό κλάσμα, π.χ., $p \neq q$. Προκειμένου να προσομοιωθούν οι σιδηρομαγνητικοί σχηματισμοί spin, χρησιμοποιούνται δύο σετ παραμέτρων που φαίνονται στον πίνακα 2. Για το πρώτο σετ παραμέτρων, δημιουργείται μια σιδηρομαγνητική κατάσταση με μια μεταβατική θερμοκρασία $T_{FI}=194.36$ K και χωρίς θερμοκρασία αντιστάθμισης. Αυτή η σιδηρομαγνητική διάταξη καλείται κατάσταση A. Για το δεύτερο σετ παραμέτρων, δημιουργείται μια σιδηρομαγνητική κατάσταση με μια μεταβατική θερμοκρασία $T_{FI}=117.6$ K και μια θερμοκρασία αντιστάθμισης $T_{COMP}=43$ K. Αυτή η σιδηρομαγνητική διάταξη καλείται κατάσταση B. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας από το μαγνητισμό σε αυτές τις δύο σιδηρομαγνητικές διατάξεις φαίνεται στο Σχήμα 4.4 [2].



Σχήμα 4.4. Εξάρτηση της θερμοκρασίας από το μαγνήτιση για τις σιδηρομαγνητικές καταστάσεις A και B, χρησιμοποιώντας τις τιμές παραμέτρων του πίνακα 2.

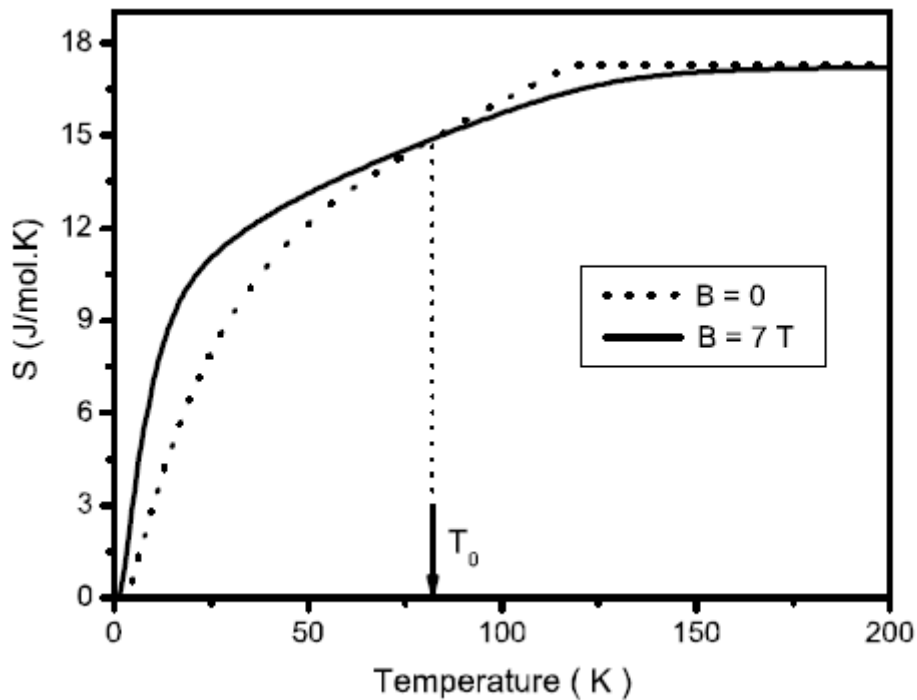
Να σημειωθεί ότι η καμπύλη μαγνήτισης στην σιδηρομαγνητική κατάσταση A αυξάνεται με τη θερμοκρασία μέχρι την $T=90$ K. Αυτή η ασυνήθιστη συμπεριφορά της καμπύλης μαγνήτισης συμβαίνει όταν το μοριακό πεδίο στο 'b' υποπλέγμα είναι μικρότερο από αυτό στο 'α' υποπλέγμα. Σε αυτή την περίπτωση, ο μαγνήτιση M_b σε μια δοθείσα θερμοκρασία μειώνεται γρηγορότερα από τη μαγνήτιση M_a , έτσι ώστε ο καθαρός μαγνητισμός $M = M_a + M_b = |M_a| - |M_b|$ να αυξάνεται. Η καμπύλη μαγνήτισης της σιδηρομαγνητικής κατάστασης B υποδεικνύει τη λεγόμενη σιδηρομαγνητική θερμοκρασία αντιστάθμισης (T_{COMP}), στην οποία η καθαρή μαγνήτιση εξαφανίζεται εξαιτίας του γεγονότος ότι τα μεγέθη του μαγνητισμού και στα δύο υποπλέγματα είναι ίσα, π.χ., $|M_a| = |M_b|$. Η καμπύλη μαγνήτισης της σιδηρομαγνητικής κατάστασης B παρουσιάζει $T_{COMP}=43$ K και $T_{FI}=117.6$ K και μέγιστη τιμή μαγνήτισης περίπου $0.8\mu_B$ μεταξύ T_{COMP} και T_{FI} . Το Σχήμα 4.5 δείχνει την μεταβολή της ισόθερμης εντροπίας για τη σιδηρομαγνητική κατάσταση A υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 2 T (διακεκομμένη γραμμή-τελείες), από 0 σε 5 T (συνεχής γραμμή) και από 0 σε 10 T (διακεκομμένη γραμμή). Αξίζει να σημειωθεί ότι το αντίστροφο μαγνητοθερμικό φαινόμενο, π.χ., αρνητικές τιμές της μαγνητοθερμικής δυνατότητας ΔS_{iso} , συμβαίνει κάτω από τη θερμοκρασία $T_k = 95$ K που υποδεικνύεται με το βέλος στο Σχήμα 4.5. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 95 K, η μαγνητοθερμική δυνατότητα ΔS_{iso} δίνει θετικές τιμές που αυξάνονται πάνω από την κρίσιμη

θερμοκρασία $T_{F1}=194.3$ K. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, παρατηρείται μια ομαλή μείωση της ΔS_{iso} . Οι αρνητικές τιμές της μαγνητοθερμικής δυνατότητας ΔS_{iso} , που υπολογίζονται με την εξίσωση (18), συμβαίνουν επειδή η παράγωγος της θερμοκρασίας της μαγνήτισης κάτω από την $T_k=95$ K είναι θετική (βλ. Σχήμα 4.4). Πάνω από την θερμοκρασία των 95 K η παράγωγος του μαγνητισμού είναι αρνητική οδηγώντας σε θετικές τιμές της μαγνητοθερμικής δυνατότητας ΔS_{iso} . Οι ελάχιστες τιμές της καμπύλης ΔS_{iso} γύρω από τη θερμοκρασία $T=30.3$ K, συμβαίνουν επειδή η παράγωγος της θερμοκρασίας της μαγνήτισης στο διάστημα της θερμοκρασίας μεταξύ $T=0$ K και $T_k=95$ K είναι η μέγιστη. Αυτές οι ελάχιστες τιμές της ΔS_{iso} , οι οποίες εξαρτώνται από την επίδραση του μαγνητικού πεδίου, είναι $\Delta S_{iso}=-0.05$, -0.13 και -0.3 J/mol K για ΔB από 0 έως 2 T, 0 έως 5 T και 0 έως 10 T, αντίστοιχα.



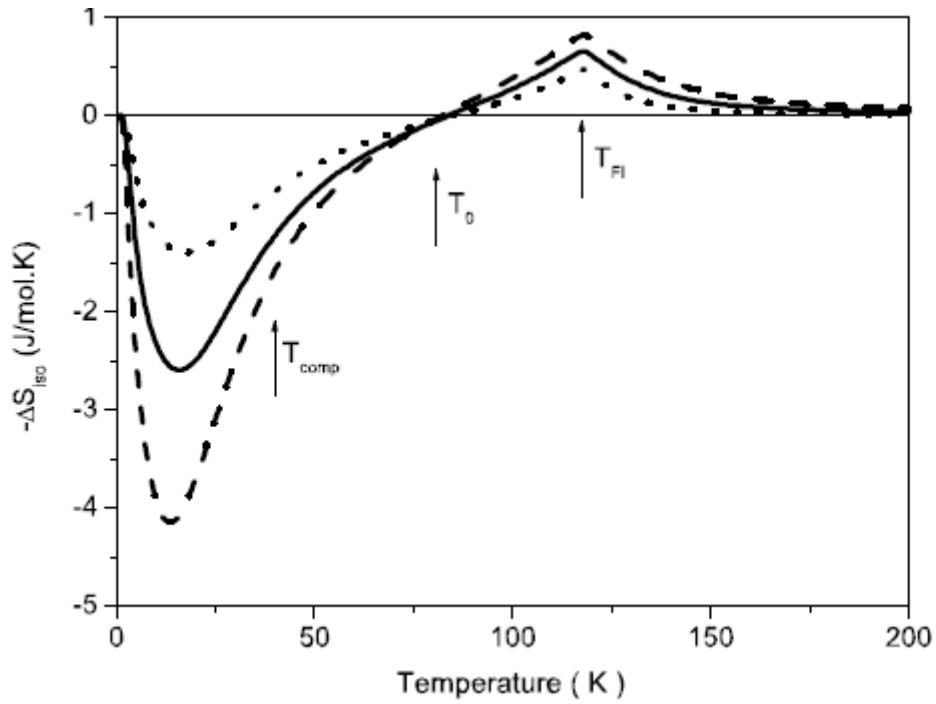
Σχήμα 4.5. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας για σιδηρομαγνητική κατάσταση A υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 2 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 5 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 10 T (διακεκομμένη γραμμή).

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί για τη δεύτερη ομάδα παραμέτρων, το οποίο οδηγεί στη σιδηρομαγνητική κατάσταση B με θερμοκρασία αντιστάθμισης. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας από τη μαγνητική εντροπία σε αυτή την σιδηρομαγνητική διάταξη χωρίς μαγνητικό πεδίο (διακεκομμένη γραμμή-τελείες) και με μαγνητικό πεδίο 7 T (συνεχής γραμμή), απεικονίζεται στο Σχήμα 4.6 [2].

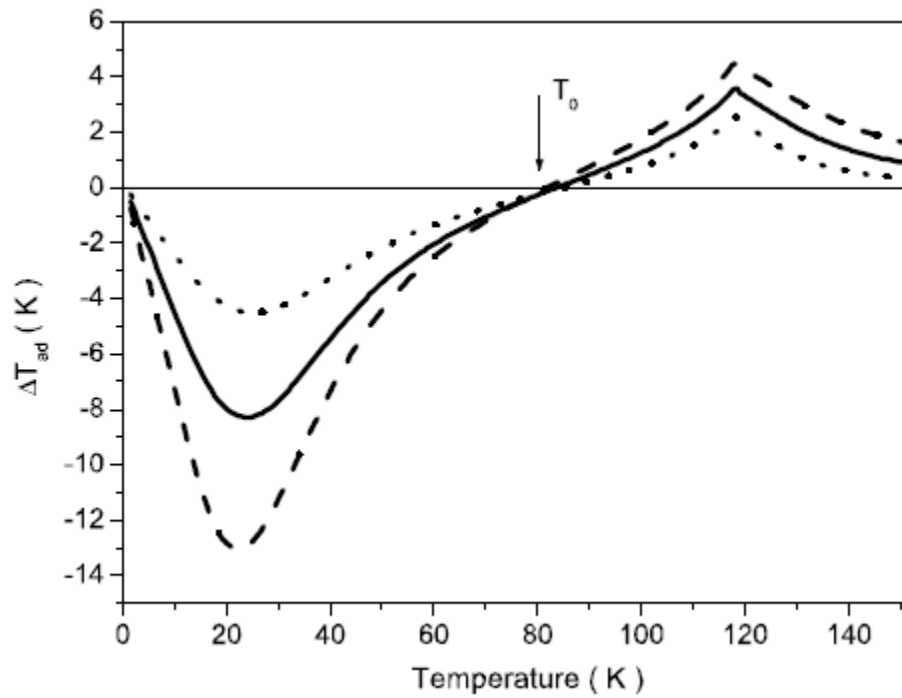


Σχήμα 4.6. Εξάρτηση της θερμοκρασίας από τη μαγνητική εντροπία για τη σιδηρομαγνητική κατάσταση B για $B=0$ (γραμμή με τελείες) και για $B=7\text{ T}$ συνεχής γραμμή.

Το Σχήμα 4.7 δείχνει την αλλαγή της ισόθερμης εντροπίας από την σιδηρομαγνητική κατάσταση B υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 3 T (διακεκομμένη γραμμή-τελείες), από 0 έως 5 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 7 T (διακεκομμένη γραμμή). Από αυτό το σχήμα, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η καμπύλη ΔS_{iso} παρουσιάζει δύο κορυφές: η πρώτη συμβαίνει σε χαμηλή θερμοκρασία περίπου 13 K, η οποία οδηγεί σε μεγάλες αλλαγές μαγνητισμού περίπου $2.4 \mu_B$, κάτω από τη θερμοκρασία αντιστάθμισης. Η δεύτερη και μικρότερη κορυφή παρατηρείται στην σιδηρομαγνητική-παραμαγνητική μεταβατική φάση $T_{\text{FI}}=117.6\text{ K}$. Τα μεγέθη των κορυφών στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτά στις υψηλότερες θερμοκρασίες, για τις αντίστοιχες αλλαγές του μαγνητικού πεδίου. Επιπρόσθετα, οι καμπύλες της ΔS_{iso} εξαφανίζονται σε θερμοκρασία $T_0=82\text{ K}$ μεταξύ T_{COMP} και T_{FI} , όπου εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές μαγνητισμού, (βλ. Καμπύλη B στο Σχήμα 4.4). Αυτή η θερμοκρασία T_0 διαχωρίζει το κανονικό μαγνητοθερμικό φαινόμενο από το αντίστροφο. Οι αλλαγές της αντίστοιχης αδιαβατικής θερμοκρασίας για το ίδιο εύρος εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου υπολογίζονται χρησιμοποιώντας $\Theta_D=300\text{ K}$ και φαίνονται στο Σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.7. Ισόθερμη αλλαγή εντροπίας για το σιδηρομαγνητική κατάσταση B υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 3 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 5 T (συνεχής γραμμή) και για 0 έως 7 T (διακεκομμένη γραμμή).

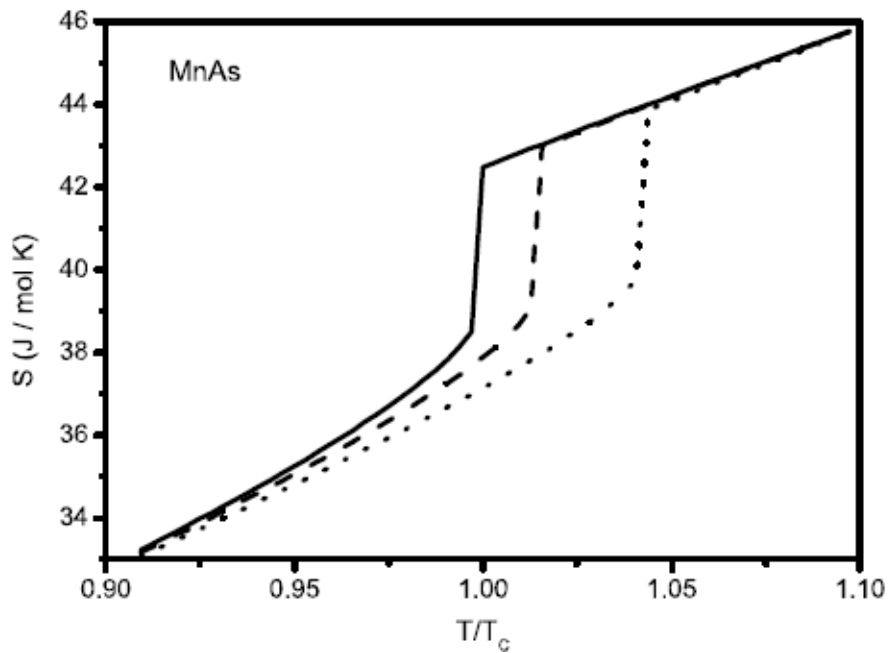


Σχήμα 4.8. Αδιαβατική αλλαγή θερμοκρασίας για το σιδηρομαγνητική κατάσταση B υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 3 T (γραμμή με τελείες), από 0 έως 5 T (συνεχής γραμμή) και για 0 έως 7 T (διακεκομμένη γραμμή).

Τα δύο μοντέλα υποπλεγμάτων που συζητήθηκαν σε αυτή την ενότητα δίνουν τη δυνατότητα να υπολογιστεί το μαγνητοθερμικό φαινόμενο στα μεταλλικά συστήματα των μαγνητικών ροπών με σιδηρομαγνητικούς και αντισιδηρομαγνητικούς σχηματισμούς spin. Προκειμένου να περιγραφεί το μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε πραγματικές ενώσεις, πρέπει να δημιουργηθεί ένα σταθερό μοντέλο παραμέτρων χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα της μαγνητικής θερμοκρασίας. Ένα παρόμοιο μοντέλο, μπορεί επίσης να αναπτυχθεί για το μαγνητοθερμικό φαινόμενο στις αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές ενώσεις, στις οποίες η μαγνήτιση έχει έναν ασταθή χαρακτήρα. Ωστόσο, αυτού του είδους ο υπολογισμός είναι κάπως περίπλοκος και απαιτεί περαιτέρω έρευνα [2].

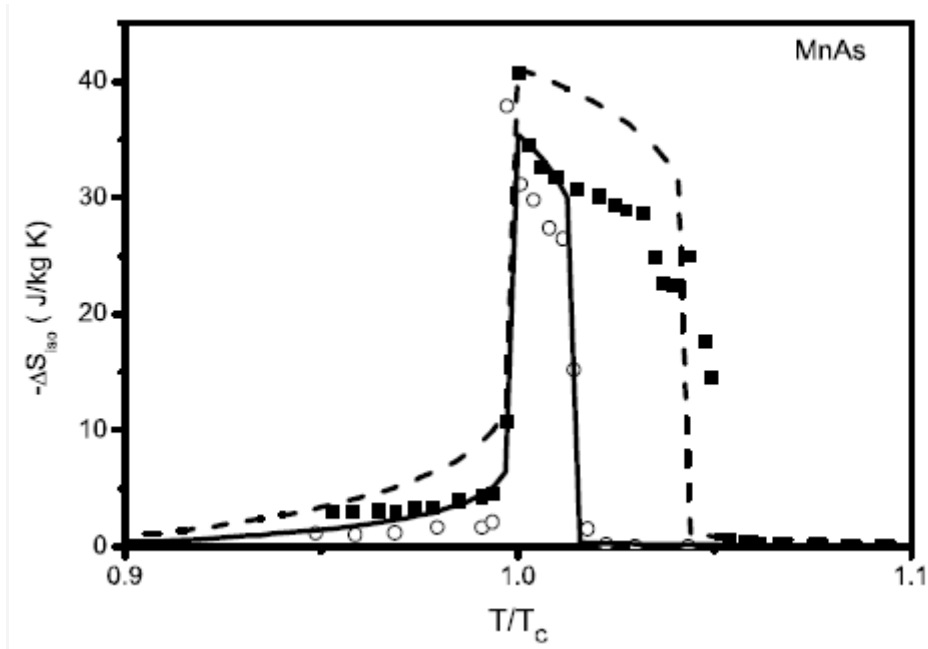
4.2 Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε πραγματικές ενώσεις (*real compounds*).

Σε αυτή την ενότητα θα γίνει αναφορά σε ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μαγνητοθερμικού φαινομένου, αυτό της ένωσης MnAs. Η ένωση MnAs κρυσταλλώνεται σε δομή τύπου NiAs και υποβάλλεται σε μια πρώτης τάξης μεταβατική φάση κατά τη μετατροπή από τη σιδηρομαγνητική στη παραμαγνητική φάση. Για τον υπολογισμό του μαγνητοθερμικού φαινομένου στο MnAs θεωρείται η πυκνότητα ηλεκτρονιακής κατάστασης σε θερμοκρασία $T=0$ K. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης Coulomb, έχει υπολογιστεί ως $Ud=0,477$ σε μονάδες του εύρους ζώνης (units of bandwidth). Επίσης, το $\xi_{rh}=0$ καθώς και η μαγνητοελαστική παράμετρος (magnetoelastic parameter) πρέπει να έχει κατάλληλη τιμή ώστε να αναπαραχθούν τα πειραματικά δεδομένα της μαγνήτισης γύρω από τη μαγνητική θερμοκρασία (magnetic ordering temperature) [7].

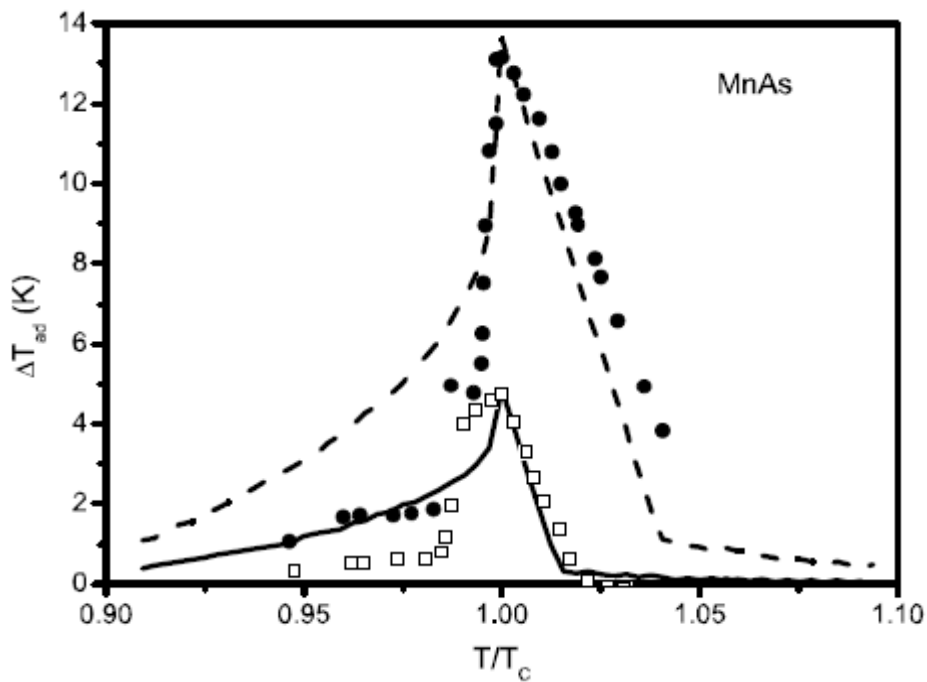


Σχήμα 4.9. Συνολική εντροπία σε MnAs που υπολογίζεται για $B=0$ (συνεχής γραμμή), $B=2\text{ T}$ (διακεκομμένη γραμμή) και $B=5\text{ T}$ (με τελείες).

Η τιμή της θερμοκρασίας Debye ελήφθη ως $\theta_D = 400\text{ K}$. Για να μπορέσει να γίνει άμεση σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των υπολογισμών και των πειραματικών δεδομένων δημιουργήθηκαν γραφικές παραστάσεις χρησιμοποιώντας την επαναπροσδιορισμένη θερμοκρασία T/T_c . Αυτό συμβαίνει διότι η κρίσιμη θερμοκρασία που υπολογίζεται με βάση το μέσο πεδίο που εφαρμόζεται είναι μεγαλύτερη από την τιμή που παρατηρήθηκε πειραματικά. Στο Σχήμα 4.9, απεικονίζεται η εξάρτηση της θερμοκρασίας από τη συνολική εντροπία για πεδίο $B=0$ (συνεχής γραμμή), για $B=2\text{ T}$ (διακεκομμένη γραμμή) και για $B=5\text{ T}$ (διακεκομμένη γραμμή-τελείες). Από το σχήμα, μπορούμε να παρατηρήσουμε ένα άλμα της συνολικής εντροπίας σε σε υψηλότερη θερμοκρασία όσο η ένταση του μαγνητικού πεδίου αυξάνεται. Στα Σχήματα 4.10 και 4.11, απεικονίζονται αντίστοιχα η ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας και η αδιαβατική μεταβολή της θερμοκρασίας με επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 2 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 5 T (διακεκομμένη γραμμή). Από τα σχήματα αυτά, μπορούμε να παρατηρήσουμε κάποιες αποκλίσεις μεταξύ των υπολογισμών και πειραματικών δεδομένων, αν και οι θεωρητικές καμπύλες δείχνουν να συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα [7].



Σχήμα 4.10. ΔS_{iso} σε MnAs υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 2 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 5 T (διακεκομμένη γραμμή). Οι κενοί κύκλοι και τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 4.11. ΔT_{ad} σε MnAs υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 2 T (συνεχής γραμμή) και από 0 έως 5 T (διακεκομμένη γραμμή). Οι κενοί κύκλοι και τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα.

Η παραπάνω διαδικασία μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για τον υπολογισμό του μαγνητοθερμικού δυναμικού και σε άλλες ενώσεις μετάλλων, όπως το $MnFeP1-cAsc$, το $La(Fe1-cSic)13$ καθώς και τα κράματα Heusler. Ωστόσο, πρέπει να γίνουν βελτιώσεις στη διαδικασία για να μπορέσει να εφαρμοστεί για τον υπολογισμό της μαγνητοθερμικής ικανότητας σε μαγγανήτες (manganites) [7].

4.3 Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενώσεις σπανίων γαιών

Σε σπάνιες γαίες, η μαγνήτιση προέρχεται κυρίως από τα ηλεκτρόνια 4f, τα οποία έχουν τοπικό χαρακτήρα, αν και μια μικρή συνεισφορά προέρχεται από τα ηλεκτρόνια 5d. Τα στοιχεία σπανίων γαιών σε συνδυασμό με πολλά άλλα στοιχεία από τον περιοδικό πίνακα σχηματίζουν μια μεγάλη ομάδα ενώσεων σπανίων γαιών, η οποία μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες: (i) σπάνιων γαιών ενώσεις με μη μαγνητικά στοιχεία, όπως RAI_2 , RNi_2 , RNi_5 , RZn , RCd και $R_5(Si_{1-x}Gex)_4$, όπου ο μαγνητισμός προέρχεται εξ ολοκλήρου από τα ιόντα σπανίων γαιών, (ii) ενώσεις σπανίων γαιών με στοιχεία μετάβασης όπως RFe_2 και RCO_2 , όπου η μαγνήτιση προέρχεται από τόσο από τα ιόντα σπανίων γαιών και από τα στοιχεία μετάβασης. Σε αυτή την ενότητα, θα γίνει αναφορά μόνο στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενώσεις σπανίων γαιών χωρίς μαγνήτιση από στοιχεία μετάβασης [8].

4.3.1 Θεωρητική ανάπτυξη- Υπολογισμός δυναμικών

Για να κατανοηθεί καλύτερα το μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενώσεις σπανίων γαιών, είναι απαραίτητο να αναπτυχθεί η επίδραση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου. Πολύ σημαντικοί τομείς είναι η αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων και το κρυσταλλικό πλέγμα. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σε ιόντα σπανίων γαιών χάνουν τον ατομικό προσανατολισμό θέσης τους και μεταφέρονται στη ζώνη αγώγιμων ηλεκτρονίων. Ο ρόλος των αγώγιμων ηλεκτρονίων σε ενώσεις σπανίων γαιών είναι πολύ σημαντικός για την δημιουργία των διαφόρων τύπων της μαγνητικής τάξης, όπως σιδηρομαγνητικά, αντι-σιδηρομαγνητικά και σιδηρομαγνητικά. Τα αγώγιμα ηλεκτρόνια θα διασκορπιστούν από τις τοπικές μαγνητικές ροπές από την j-κατάσταση στη i-κατάσταση και ο προσανατολισμός της μαγνητικής ροπής της i-κατάστασης θα μετατραπεί σε j-κατάσταση. Με αυτόν τον τρόπο, μια έμμεση αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ μαγνητικών ιόντων σπανίων γαιών, συμβαίνει μέσω των αγώγιμων ηλεκτρονίων. Αυτός ο τύπος αλληλεπίδρασης, που είναι γνωστός ως αλληλεπίδραση Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), περιγράφεται με τον όρο $\sum_{ij} f_{ij}$ όπου το f_{ij} είναι μία παράμετρος αλληλεπίδρασης και J είναι η συνολική στροφορμή των ιόντων των σπανίων γαιών. Εκτός από την αλληλεπίδραση ανταλλαγής,

οι μαγνητικές ροπές αλληλεπιδρούν με το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται μέσω της αλληλεπίδρασης Zeeman. Η ενέργεια της αλληλεπίδρασης Zeeman δίνεται από: μ_B , όπου $\mu = g\mu_B$ είναι η διπολική μαγνητική ροπή που δημιουργείται από το μαγνητικό ιόν i -κατάστασης, g είναι ο συντελεστής λ και το μ_B είναι η μαγνητόνη του Bohr. Εκτός από την αλληλεπίδραση Zeeman και της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής των μαγνητικών ροπών, η επίδραση του κρυσταλλικού ηλεκτρικού πεδίου θα πρέπει να ληφθεί υπόψη για να περιγραφεί πλήρως οι μαγνητικές ιδιότητες που σχετίζονται με τα ηλεκτρόνια $4f$. Στην πραγματικότητα, το ηλεκτροστατικό πεδίο λόγω των ιόντων, τροποποιεί τις κυματοσυναρτήσεις των ελεύθερων ιόντων και τα επίπεδα ενέργειας. Ως εκ τούτου, αναμένεται ότι το κρυσταλλικό ηλεκτρικό πεδίο καταργεί εν μέρει την $(2j + 1)$ αλληλεπίδραση της κάθε $4f$ -ένωσης. Επομένως, το μοντέλο Hamiltonian είναι κατάλληλο για να περιγράψει την μαγνήτιση σε ενώσεις σπανίων γαιών θα πρέπει να περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών ροπών, την αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται με το κρυσταλλικό ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι, το μαγνητικό Χαμιλτονιανό μοντέλο (Hamiltonian) είναι [8]:

$$(36) \quad H_{\text{mag}}^{4f} = - \sum_{i,j} f_{ij}(r) J_i J_j - \sum_i g \mu_B B J_i + \sum_i H_i^{\text{CF}}$$

όπου οι δείκτες " i " και " j " αναφέρονται στις μαγνητικές καταστάσεις. Η συνολική Χαμιλτονιανή περιλαμβάνει τα μαγνητικά ιόντα, τα αγωγά ηλεκτρόνια και την κρυσταλλικής δομή. Επομένως είναι:

$$(37) \quad H = H_{\text{el}}^{\text{spd}} + H_{\text{mag}}^{4f} + H_{\text{lat}}$$

όπου H_{mag}^{4f} είναι το Χαμιλτονιανό μαγνητικό μοντέλο. Η παράμετρος $H_{\text{el}}^{\text{spd}}$ δίνεται από:

$$(38) \quad H_{\text{el}}^{\text{spd}} = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k$$

περιγράφει τα "SPD" αγωγά ηλεκτρόνια. Η παράμετρος H_{lat} δίνεται από:

$$(39) \quad H_{\text{lat}} = \sum_q \hbar \omega_q a_q^\dagger a_q$$

περιγράφει τις δονήσεις των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Η συνεισφορά των αγωγίμων ηλεκτρονίων στη συνολική μαγνήτιση μπορεί να αγνοηθεί. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτρονική θερμοχωρητικότητα και η εντροπία που συνδέονται με τα αγωγά ηλεκτρόνια Hamiltonian δίνεται από:

$$(40) \quad C_{\text{el}}^{\text{spd}}(T) = \gamma T$$

Και

$$(41) \quad S_{\text{el}}^{\text{spd}}(T) = \gamma T$$

Όπου το $\gamma = \pi^2 k_B^2 \rho(\epsilon_f)/3$, είναι ο συντελεστής Sommerfeld, όπου $\rho(\epsilon_f)$ είναι η πυκνότητα της ηλεκτρονικής καταστάσης στο ενεργειακό επίπεδο Fermi [8].

4.4 Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενισχυμένες ενώσεις σπάνιων γαιών (rare earth doped compounds)

Το μέγεθος των μαγνητοθερμικών ιδιοτήτων (ΔS_{iso} και ΔT_{ad}) κάποιων ενώσεων μπορεί να αυξηθεί με διάφορες προσμίξεις στις ενώσεις αυτές. Στην πραγματικότητα, οι προσμίξεις τροποποιούν τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στις ενώσεις και κατά συνέπεια τις μαγνητοθερμικές ιδιότητές τους. Η θεωρητική περιγραφή του μαγνητοθερμικού αποτελέσματος σε ενισχυμένες ενώσεις είναι πιο σύνθετη από εκείνη στις καθарές ενώσεις. Μάλιστα, για τη θεωρητική διατύπωση σε αυτή τη περίπτωση, η φύση των ιόντων υποδοχής και το είδος των προσμίξεων που εισάγονται θα πρέπει να εξετάζονται. Ο μαγνητισμός και οι μαγνητοθερμικές ιδιότητες αυτού του τύπου ενισχυμένων ενώσεων μπορεί να περιγραφεί από τα στοιχεία που περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες, με μια αποτελεσματική αλλαγή των παραμέτρων, έτσι ώστε να προσδιορίζονται οι προσμίξεις. Η θεωρητική περιγραφή του μαγνητοθερμικού αποτελέσματος σε ενισχυμένες ενώσεις με στοιχεία μετάβασης (transition elements), όπως η $R(Ni_{1-c} Fe_c)_2$, είναι πολύ πιο περίπλοκες και δεν παρουσιάζονται στοιχεία στην παρούσα έρευνα. Στην ενότητα αυτή, αναφερόμαστε μόνο σε ενισχυμένες ενώσεις σπάνιων γαιών, στις οποίες οι προσμίξεις (μαγνητικές ή μη) εισάγονται στις σπάνιες γαίες. Ο απλούστερος τρόπος για να αναπτυχθεί το μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε αυτόν τον τύπο ενισχυμένων ενώσεων, είναι μέσα από την εικονική κρυσταλλική προσέγγιση (virtual crystal approximation). Σε αυτή την προσέγγιση, η ενισχυμένη ένωση ($R_{\lambda c} R_{n1-c}$) αντικαθίσταται από έναν εικονικό κρύσταλλο (virtual crystal), που δίνει μια αποτελεσματική στροφορμή με τιμή $J_{eff} = (1-c)j_{\lambda} + c j_n$, όπου η J_{λ} και j_n είναι οι στιγμιαίες γωνιακές ορμές των ιόντων των σπάνιων γαιών R_{λ} και R_n αντίστοιχα. Αυτή η προσέγγιση δίνει τις μέσες τιμές των φυσικών ποσοτήτων που είναι συμβατές με αυτές των πειραμάτων. Ωστόσο, δεν είναι σε θέση να παρέχει τις τοπικές τιμές (local values) του μαγνητισμού. Ένας άλλος τρόπος για να αναπτυχθεί το μαγνητοθερμικό αποτέλεσμα σε ενισχυμένες ενώσεις είναι μέσα από την κλασική προσομοίωση Monte Carlo. Στη μέθοδο Monte Carlo, λαμβάνεται υπόψη η ατομικότητα των ιόντων των σπάνιων γαιών, έτσι ώστε τόσο οι μέσες και οι τοπικές τιμές (average and local values) των φυσικών ποσοτήτων να μπορούν να υπολογιστούν. Ωστόσο, το μειονέκτημα της προσομοίωσης Monte Carlo, είναι ότι η αλληλεπίδραση του κρυσταλλικού ηλεκτρικού πεδίου, που μερικές φορές είναι πολύ σημαντική σε ενώσεις σπάνιων γαιών, δεν είναι δυνατό να συμπεριληφθεί. Ένα άλλο πρόβλημα της

προσομοίωσης Monte Carlo είναι το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται από τον υπολογιστή για να υπολογίσετε τους μέσους όρους των φυσικών ποσοτήτων [10]

4.5 Μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε ενώσεις RNi₅

Οι ενώσεις της ομάδας RNi₅, συγκλίνουν στο εξαγωνιο δομής τύπου CaCu₅ και ο μαγνητισμός τους οφείλεται κυρίως στα ιόντα R³⁺. Οι μαγνητικές ιδιότητές τους μπορούν να υπολογιστούν με βάση το μαγνητισμό Hamiltonian με τον όρο κρυσταλλικό ηλεκτρικό πεδίο στην εξαγωνική συμμετρία όπως αναφέρεται στην εξίσωση (60) [9].

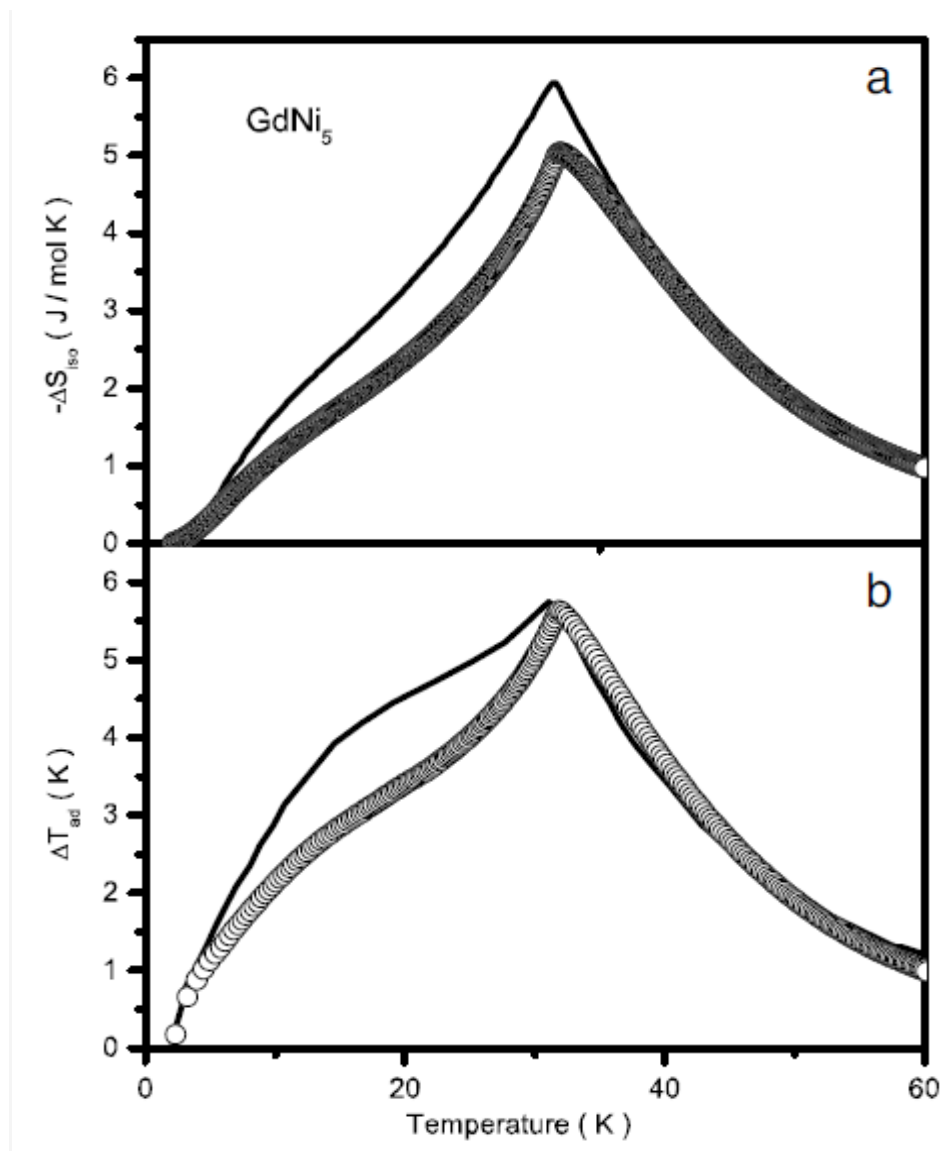
Οι παράμετροι του κρυσταλλικού ηλεκτρικού πεδίου (B_{20} , B_{40} , B_{60} , B_{66}) και οι παράμετροι της αλληλεπίδρασης σύζευξης για την ομάδα RNi₅ που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 είναι σε meV και σε (T²/ meV), αντίστοιχα. Η μαγνητοελαστική παράμετρος $\lambda_1 = f_1/(g_4\mu_4)$ λαμβάνεται ως μηδέν, δεδομένου ότι όλες οι ενώσεις της ομάδας RNi₅ υπόκεινται σε μια δεύτερη φάση μετάβασης τάξης. Ο συντελεστής Sommerfeld που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ηλεκτρονικής εντροπίας ισούται με $\gamma = 36 \text{ MJ/molK}^2$, λαμβάνεται από τη μη-μαγνητική ένωση LaNi₅.

Πίνακας 2. Παράμετροι κρυσταλλικού ηλεκτρικού πεδίου και αλληλεπίδρασης σύζευξης για την ομάδα RNi₅.

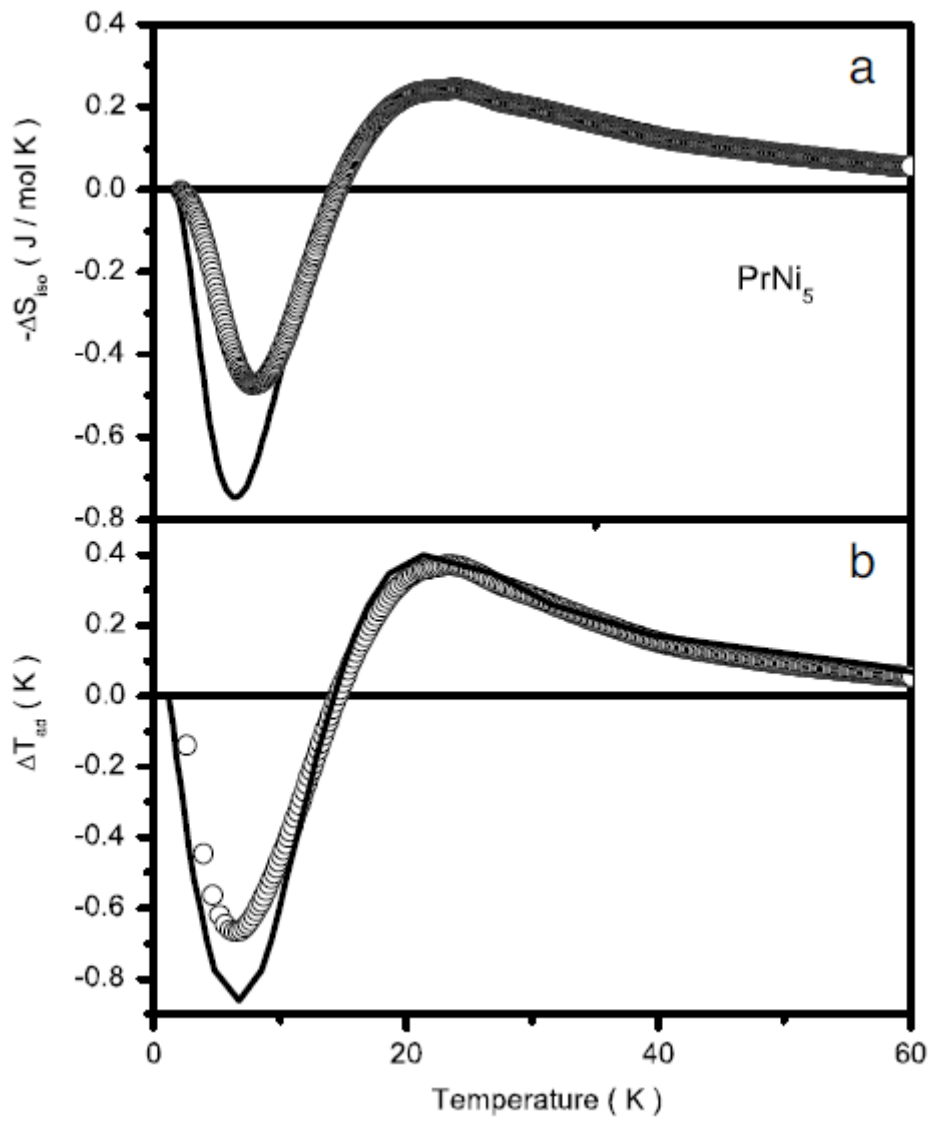
Ενώσεις	B_{20}	$B_{20} \times 10^2$	$B_{60} \times 10^4$	$B_{66} \times 10^2$	λ_0	T_c (K)
GdNi ₅	-	-	-	-	-	32
DyNi ₅	0.198	0.019	0.0095	0.0024	-	11.6
HoNi ₅	0.0991	0.0164	-0.0017	-0.0026	3.09	5
NdNi ₅	0.289	0.125	-0.302	-0.116	63.8	8
TdNi ₅	0.331	-0.0034	-0.0345	-0.0034	13.9	23
ErNi ₅	-0.073	-0.0092	0.00124	0.0028	-	9
PrNi ₅	0.61	0.496	1.01	0.27	29.9	-

Στα Σχήματα 4.12 και 4.13 απεικονίζονται η ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας και η αδιαβατική μεταβολή της θερμοκρασίας υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου 0 έως 5 Tα στις ενώσεις GdNi₅ και PrNi₅. Από τα στοιχεία αυτά, μπορεί να επιβεβαιωθεί ότι οι θεωρητικοί

υπολογισμοί επαληθεύονται από τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, μπορεί επίσης να παρατηρηθεί από το Σχήμα 4.12 ότι το PrNi_5 που εκτίθεται σε χαμηλή θερμοκρασία, το αντίστροφο μαγνητοθερμικό φαινόμενο (magnetocaloric effect), δηλαδή ($\Delta S_{\text{iso}} < 0$) για θετική αλλαγή μαγνητικού πεδίου ($B > 0$). Το αντίστροφο μαγνητοθερμικό φαινόμενο σε PrNi_5 οφείλεται στην υπέρβαση των ενεργειακών κβαντικών επιπέδων εξαιτίας του κρυσταλλικού ηλεκτρικού πεδίου [9].



Σχήμα 4.12. Ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας (a) και αδιαβατική μεταβολή της θερμοκρασίας (b) για GdNi_5 υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.

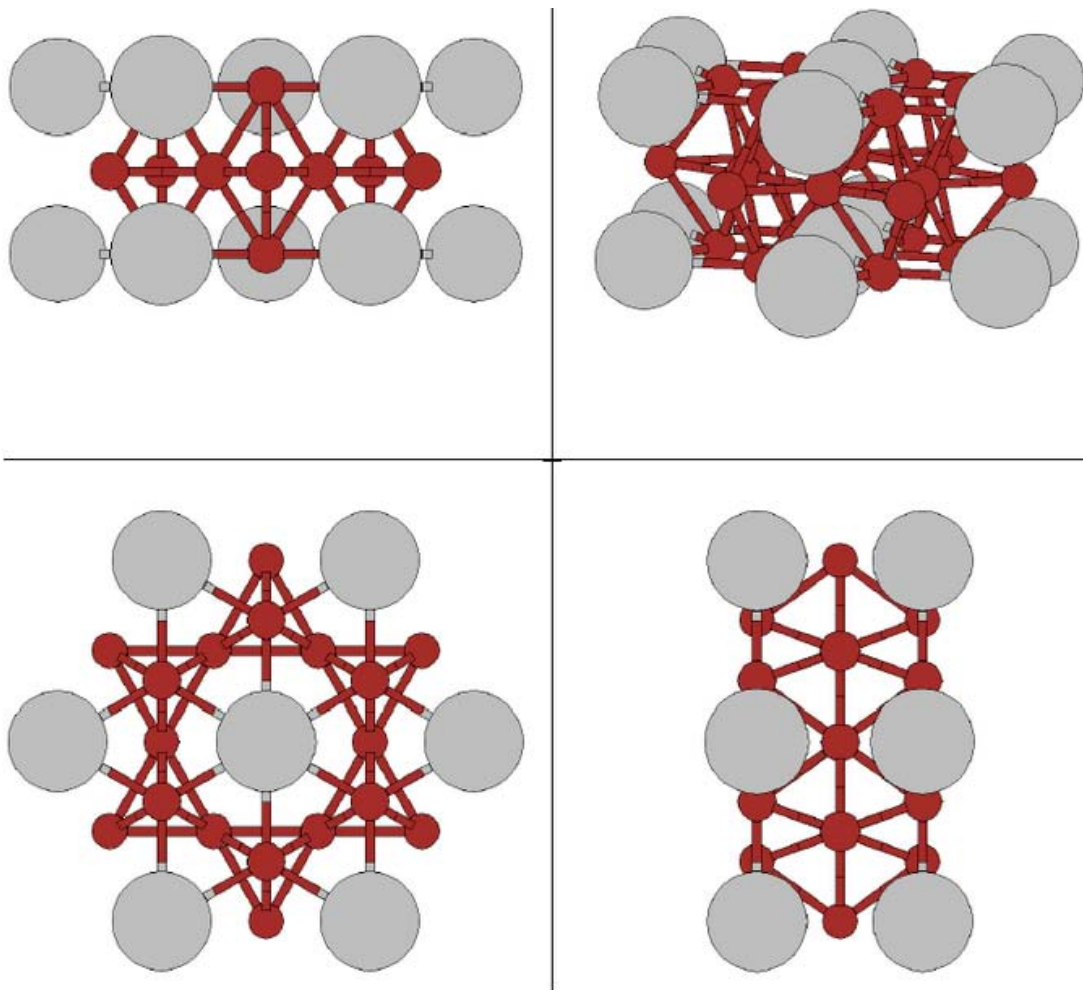


Σχήμα 4.13 Ισόθερμη μεταβολή της εντροπίας (a) και αδιαβατική μεταβολή της θερμοκρασίας (b) για PrNi₅ υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου από 0 έως 5 T.

5 Διαμεταλλική ένωση $Ce_xLa_{1-x}Ni_5$

Το $LaNi_5$ και οι ενώσεις $Ce_xLa_{1-x}Ni_5$ όπως παρατηρείται από το Σχήμα 5.1 είναι εξαγωνικής δομής και είναι ένωση των στοιχείων:

- I. La (Λανθάνιο), το χημικό στοιχείο Λανθάνιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 57 και ατομικό βάρος 138.9055. Έχει θερμοκρασία τήξης 920 °C και θερμοκρασία βρασμού 3469 °C. Στον περιοδικό πίνακα είναι το πρώτο μέλος της σειράς των Λανθανιδών, που ονομάζονται αλλιώς σπανίων γαιών λόγω της γαιώδους μορφής και της εξαιρετικής σπανιότητάς τους.
- II. Ni (Νικέλιο), το χημικό στοιχείο Νικέλιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58.71. Έχει θερμοκρασία τήξης 1453 °C και θερμοκρασία βρασμού 2732 °C. Ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού πίνακα.
- III. Ce(Δημήτριο), το χημικό στοιχείο Δημήτριο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 58 και ατομικό βάρος 140.12. Έχει θερμοκρασία τήξης 795 °C και θερμοκρασία βρασμού 3257 °C. Ανήκει στις λανθανίδες ή σπάνιες γαίες και στον Περιοδικό πίνακα κατατάσσεται στη πρώτη ομάδα αυτών.



Σχήμα 5.1. Δομή του LaNi_5 (εξαγωνική).

Παρά το σχετικά υψηλό κόστος της, η διαμεταλλική ένωση $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_5$ έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον, ως ένας πολύ καλός τρόπος αποθήκευσης υδρογόνου λόγω των πολλών επιθυμητών χαρακτηριστικών που διαθέτει. Ενεργοποιείται εύκολα σχηματίζοντας μικρά σωματίδια τα οποία πολύ εύκολα απορροφούν και εκροφούν το υδρογόνο, ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτή η ικανότητα του υλικού για αποθήκευση του υδρογόνου δεν μεταβάλλεται υπό την παρουσία των αέριων ρύπων. Απορροφά μέχρι 6 άτομα υδρογόνου ανά μονάδα του LaNi_5 , με πίεση ισορροπίας πάνω από αυτή του κορεσμού του υδρογόνου. Η υβριδική του φάση είναι βολική για την αξιοποίηση της ενέργειας, π.χ., 1.5 atm στους 300 °K. Τα τελευταία χρόνια διάφορα θερμοδυναμικά στοιχεία της ένωσης είναι υπό συζήτηση. Η κατανόηση της απορρόφησης και εκρόφησης του υδρογόνου από την παρούσα διαμεταλλική ένωση μπορεί να είναι χρήσιμη για την ανάπτυξη άλλων, λιγότερο ακριβών και ελαφρύτερων διαμεταλλικών ενώσεων που μπορεί να είναι εξίσου κατάλληλα για την αποθήκευση του υδρογόνου όπως το LaNi_5 .

Κατά την διαδικασία των μετρήσεων παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα με αναλογίες (Ce, La):Ni και κωδικές ονομασίες:

1. LN603-3 με αναλογία (0.4, 0.6):5 με κωδική ονομασία LN603-3.
2. LN603-5 με αναλογία (0.6, 0.4):5 με κωδική ονομασία LN603-5.
3. LN603-6 με αναλογία (0.7, 0.3):5 με κωδική ονομασία LN603-6.



Σχήμα 5.2 Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν προς μελέτη.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται παρακάτω.

6 Υδρογόνο ως πηγή ενέργειας

6.1 Γενικά χαρακτηριστικά υδρογόνου

Η λέξη υδρογόνο προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ὑδωρ» + «γεννώ», δηλαδή δηλώνει την βασική χημική ιδιότητά του να καίγεται σχηματίζοντας ύδωρ, δηλαδή νερό. Το χημικό στοιχείο Υδρογόνο (H_2) (ή ακριβέστερα διυδρογόνο, στη συνηθισμένη διατομική στοιχειακή του μορφή) είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο, εξαιρετικά εύφλεκτο αμέταλλο διατομικό αέριο. Είναι επίσης, το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο [14].

Το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο και θεωρείται ότι αποτελεί το $\approx 75\%$ της μάζας του σύμπαντος. Τα άστρα της κύριας ακολουθίας αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο σε κατάσταση πλάσματος. Ωστόσο, το στοιχειακό υδρογόνο (H^2) είναι σχετικά σπάνιο στη Γη και βιομηχανικά παράγεται από υδρογονάνθρακες, όπως το μεθάνιο και συνήθως καταναλώνεται επιτόπου, δηλαδή κοντά στη μονάδα παραγωγής του, κυρίως στην αναβάθμιση των ορυκτών καυσίμων (π.χ. με υδροπυρόλυση), στην παραγωγή αμμωνίας, που κυρίως προορίζεται για παραγωγή αζωτούχων λιπασμάτων και στην παρασκευή μαργαρίνης. Το υδρογόνο επίσης μπορεί εναλλακτικά να παραχθεί και με ηλεκτρόλυση νερού, αλλά η μέθοδος αυτή γενικά αποφεύγεται ως σημαντικά λιγότερο οικονομική [14].

6.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδρογόνου ως πηγή ενέργειας.

I. Πλεονεκτήματα υδρογόνου

Το ότι υπάρχει ένας σαφής προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου δεν είναι τυχαίο [15]:

- *Από άποψη ρύπων, είναι το τέλειο καύσιμο.*

Εφόσον το CO_2 είναι το κύριο αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου και οι εκπομπές CO_2 και άλλων ρύπων κατά την καύση του είναι μηδενικές, δεν επιβαρύνει το περιβάλλον (επίτευξη του στόχου για αυτοκίνητο μηδενικών ρύπων).

- *Δυνατότητα αποθήκευσης της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές (ΑΠΕ).*

Η μετατροπή όλης ή της επιπλέον ενέργειας που θα παράγεται από αιολικές ή φωτοβολταϊκές πηγές σε υδρογόνο, μπορεί να εξομαλύνει την αστάθεια παροχής των πηγών αυτών και τον συγχρονισμό τους με τη ζήτηση.

- *Πλήρης εκμετάλλευση της θερμότητας του δύναμης.*

Αν χρησιμοποιείται για εφαρμογές θέρμανσης, μπορεί να γίνει πλήρης εκμετάλλευση της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση του (όπως μπορεί να γίνει και με το φυσικό αέριο) με συμπύκνωση του ατμού των καυσαερίων. Στους λέβητες πετρελαίου, αναγκαζόμαστε να κρατάμε την θερμοκρασία των αποβαλλόμενων καυσαερίων σε ψηλές τιμές (>200 °C) για να αποφύγουμε το σχηματισμό διαβρωτικού θειικού οξέος στα τοιχώματα από το θείο που περιέχει το πετρέλαιο [15].

- *Μεγάλη τιμή πυκνότητας ενέργειας ανά μονάδα βάρους.*

Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο (120,7 kJ/gr) και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, που τα κοιτάσματά τους είναι συγκεντρωμένα σε συγκεκριμένες περιοχές της γης [15].

- *Δεν είναι τοξικό σε περίπτωση διαρροής.*
- *Η παραγωγή του μπορεί να γίνει στη χώρα κατανάλωσης,*

II. Μειονεκτήματα υδρογόνου

Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου, τα περισσότερα από τα οποία σχετίζονται με την ελλειπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση [15].

- *Η αποθήκευση του.*

Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση.

- *Πρόελευση της ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή του.*

Αν, για παράδειγμα, χρησιμοποιηθεί ενέργεια προερχόμενη από ανθρακούχα ορυκτά, το συνολικό περιβαλλοντολογικό όφελος είναι πρακτικά αρνητικό (συνυπολογίζοντας και την ενέργεια συμπίεσης/διαχείρισης). Για να μη συμβάλλει όμως στο φαινόμενο του θερμοκηπίου το χρησιμοποιούμενο υδρογόνο πρέπει να παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ή πρώτες ύλες. Για παράδειγμα, από πλεονάζουσα ηλεκτρική ισχύ παραγόμενη από ανεμογεννήτριες ή φωτοβολταϊκά, από βιομάζα μέσω ενδιάμεσων προϊόντων όπως η βιο-αιθανόλη, το βιοαέριο, η μεθανόλη, κτλ. Κατάλληλες πηγές βιομάζας αποτελούν τα ενεργειακά φυτά και δένδρα, κατάλοιπα καλλιεργειών και αγροτοβιομηχανιών, κατάλοιπα δασικών εκμεταλλεύσεων, απόβλητα ζώων καθώς και αστικά και βιομηχανικά απόβλητα [15].

- *Η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του.*
- *Η τιμή του είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου.*

Η περισσότερο διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η μετατροπή του φυσικού αερίου. Όσο εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι, όπως η μετατροπή της αιολικής ενέργειας, το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται.

- *Ασφάλεια.*

Αν και στις περισσότερες των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο.

- *Η αυξημένη τιμή των κυψέλων καυσίμου με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο.*

Επιπλέον η τεχνολογία τους δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη αφού προς το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν αξιόπιστες λύσεις. Κυψέλες προσανατολισμένες για οικιακή και μεταφορική χρήση χαρακτηρίζονται από μικρή ανοχή σε καύσιμα μη υψηλής καθαρότητας. Αυτό με τη σειρά του αυξάνει το κόστος παραγωγής του καυσίμου. Κυψέλες καυσίμου προσανατολισμένες για βιομηχανική χρήση πάλι χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [15].

6.3 Αποθήκευση υδρογόνου

Η αποθήκευση του υδρογόνου μπορεί να γίνει είτε με την μορφή του αερίου υπό πίεση, είτε ως υγρό, που ουσιαστικά συνεπάγεται τη μείωση ενός πολύ μεγάλου όγκου αερίου υδρογόνου. Επίσης, το χαμηλό σημείο ζέσης του (-252 °C) καθιστά δύσκολη και επικίνδυνη την αποθήκευση, μεταφορά, διαχείριση και χρήση του. Αυτό συνεπάγεται αυξημένους κινδύνους και πολύ μεγάλο κόστος (κόστος ασφάλειας, συμπίεσης, δεξαμενών) [16].

Στις μέρες μας υπάρχουν δύο διαδεδομένοι τρόποι αποθήκευσης υδρογόνου. Αυτοί είναι:

- Δεξαμενές Αποθήκευσης Υδρογόνου υπό πίεση >200bar

Οι φιάλες αυτές ανάλογα με την κατασκευή τους μπορούν να φτάσουν έως και το 700 bar πίεση. Πιο διαδεδομένη πίεση είναι αυτή των 200 bar που οποιοσδήποτε μπορεί πολύ εύκολα να προμηθευτεί από το εμπόριο μέσω εταιρειών που εμπορεύονται χημικά αέρια. Βέβαια μην ξεχνάμε ότι μπορούμε και οι ίδιοι να παράγουμε υδρογόνο μόνο που σε αυτή την περίπτωση θα χρειαστεί είτε μονάδα ηλεκτρόλυσης η οποία αποδίδει το υδρογόνο σε υψηλές πιέσεις είτε

επιβάλλεται η χρησιμοποίηση συμπιεστών για να μπορέσουμε να φτάσουμε πιέσεις κοντά στα 200 bar [16].

Όσο για τις φιάλες των 500 bar ή ακόμα και των 700 bar αυτές είναι κατασκευασμένες από ειδικά κράματα μετάλλων και το εξωτερικό τους είναι καλυμμένο με ένα περίβλημα από ανθρακονήματα που έχουν την μορφή πλεκτού. Αυτές οι δεξαμενές είναι πολύ ελαφριές, μικρές σε όγκο, απολύτως ασφαλής αλλά βασικό μειονέκτημα τους είναι η υψηλή τιμή κτίσης τους μιας και δεν είναι σε μαζική παραγωγή.

- Δεξαμενές Αποθήκευσης Υδρογόνου Μεταλλικών Υδριδίων

Τα υδρίδια μετάλλων είναι συγκεκριμένοι συνδυασμοί μεταλλικών κραμάτων τα οποία δρουν σαν σε ένα σφουγγάρι που απορροφά νερό. Τα υδρίδια μετάλλων έχουν την μοναδική ικανότητα να απορροφούν υδρογόνο και να το απελευθερώνουν αργότερα, είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε μέσω θέρμανσης του δοχείου. Η συνολική ποσότητα του υδρογόνου που απορροφάται είναι γενικά 1%-2% του συνολικού βάρους του δοχείου. Μερικά μεταλλικά υδρίδια (τελευταίας γενιάς) είναι σε θέση να αποθηκεύουν 7%-10% του δικού τους βάρους αλλά μόνο όταν θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το ποσοστό του αερίου που απορροφάται στον βαθμό του μετάλλου είναι ακόμη σχετικά χαμηλό αλλά τα υδρίδια προσφέρουν μια αξιόπιστη λύση για την αποθήκευση υδρογόνου [16].

Τα υδρίδια μετάλλων προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της ασφαλούς μεταφοράς υδρογόνου κάτω από συνεχή πίεση. Η διάρκεια ζωής του δοχείου αποθήκευσης μεταλλικών υδριδίων είναι άμεσα συνδεδεμένο με την καθαρότητα του υδρογόνου όταν αποθηκεύεται. Τα κράματα δρουν σαν σφουγγάρι, τα οποία απορροφούν υδρογόνο, αλλά επίσης απορροφούν κάθε ρύπους που εισάγεται στο δοχείο μέσω του υδρογόνου. Το αποτέλεσμα είναι το υδρογόνο απελευθερώνεται από το δοχείο είναι εξαιρετικά καθαρό, αλλά η διάρκεια ζωής του δοχείου και η ικανότητα να αποθηκεύει υδρογόνο μειώνεται καθώς οι ρύποι μένουν και γεμίζουν τα κενά στο μέταλλο τα οποία κατείχε το υδρογόνο.

Πίνακας 3. Διάφοροι τύποι μεταλλικών υδριδίων.

M Ni _{4.5} Al _{1.5}	Ti (Fe _{0.9} Mn _{0.1})	Ca Ni ₅	La Ni ₅	M Ni _{4.15} Fe _{0.85}
M Ni ₅	Ti (Fe _{0.8} Mn _{0.2})	(Ca _{0.7} M _{0.3}) Ni ₅	La Ni _{4.7} Al _{0.3}	Mg ₂ Ni
Ti Fe	Zr (Ni _{0.95} M _{0.05})	(Ca _{0.2} M _{0.8}) Ni ₅	La Ni _{4.25} Al _{0.75}	Mg ₂ Cu

- Νέες Δομές Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοπαύρους–Νανοσωλήνες

Τα τελευταία χρόνια μια νέα κατηγορία πορωδών υλικών, οι νανοσωλήνες του άνθρακα, προτάθηκαν για να χρησιμοποιηθούν ως νάνο-δεξαμενές για την αποθήκευση υδρογόνου. Πολύ σύντομα όμως έγινε αντιληπτό ότι η απορρόφηση δεν ήταν τόσο μεγάλη ώστε να δικαιολογήσει την χρήση τους για αυτό το σκοπό. Έτσι η προσπάθεια μετατέθηκε στο να βρεθεί τρόπος να αυξηθεί η απορροφητική τους ικανότητα [16].

6.3.1 Μεταλλικά υδρίδια

Στο παρών κομμάτι θα αναφερθούν κάποια στοιχεία μόνο για την αποθήκευση σε μεταλλικά υδρίδια, καθώς αυτό το κομμάτι αναφέρεται στην διαμεταλλική ένωση $Ce_xLa_{1-x}Ni_5$, για την οποία πραγματοποιήθηκαν θερμομαγνητικές μετρήσεις καθώς στοιχειακή ανάλυση, όπως παρουσιάζονται σε παρακάτω κεφάλαιο [17].

Τα υδρίδια του μετάλλου αποτελούν μια εναλλακτική πρόταση ασφαλούς και πυκνής αποθήκευσης του υδρογόνου. Το μειονέκτημα που παρουσιάζει αυτή η μέθοδος είναι ότι το υδρογόνο προς αποθήκευση υπό μορφή υδριδίων του μετάλλου πρέπει να είναι πολύ υψηλής καθαρότητας. Οι τυχόν προσμείξεις, υπάρχει περίπτωση να αλλοιώσουν τη δομή της επιφάνειας των υδριδίων του μετάλλου με αποτέλεσμα την παύση της απορρόφησης του υδρογόνου. Η αποθήκευση υδρογόνου σε ένα μέταλλο γίνεται με την εισχώρηση του ατομικού υδρογόνου στο πλέγμα του μετάλλου. Η διαδικασία αυτή προκειμένου να έχει πρακτική αξία πρέπει να είναι αντιστρεπτή.

Τα υλικά αυτά έχουν την ιδιότητα να απορροφούν αέριο υδρογόνο κάτω από μικρές πιέσεις (0.1-10 bar) και να το ελευθερώνουν εύκολα με μείωση της πίεσης ή με αύξηση της θερμοκρασίας που κυμαίνεται κάτω από 100 °C. Η πυκνότητα του υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευτεί στα μεταλλικά υδρίδια μπορεί να ξεπεράσει κατά πολύ τη πυκνότητα αυτού του καθαρού υγρού υδρογόνου (0.07 g/cm³) [18].

Τα δοχεία αποθήκευσης του υδρογόνου υπό μορφή υδριδίων του μετάλλου είναι βαρύτερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποθήκευσης υδρογόνου στην υγρή κατάσταση. Ωστόσο, το επιπλέον αυτό βάρος των δοχείων αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα κυρίως σε εφαρμογές που αφορούν μέσα μεταφοράς. Δε συμβαίνει όμως το ίδιο όταν πρόκειται για σταθερές εφαρμογές όπου το βάρος δεν αποτελεί το πρωταρχικό κριτήριο επιλογής [17].

Η δυνατότητα αποθήκευσης του υδρογόνου σε μεταλλικά κράματα έγκειται στο γεγονός ότι το μέγεθος του ατόμου του υδρογόνου είναι μικρό (ατομικής ακτίνας 0.32 Å). Αυτό διεισδύει μέσα στις ενδόθετες θέσεις (interstitial sites) του κρυσταλλικού πλέγματος των διαμεταλλικών ενώσεων όπου παραμένει ή όχι, σύμφωνα με τη θερμοκρασία και πίεση του συστήματος. Η θερμοκρασία και η πίεση συγκράτησης και ελευθέρωσης του υδρογόνου, γενικά, εξαρτάται από

το μέγεθος της ενδόθετης θέσης (interstitial) και τη σταθερότητα των δεσμών του υδρογόνου με τα γειτονικά άτομα γύρω από αυτό.

Επίσης ο βαθμός καθαρότητας και η ενεργότητα της επιφάνειας των μεταλλικών υδριδίων αποτελούν πολύ σημαντικούς παράγοντες στη διεργασία απορρόφησης του υδρογόνου. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου διάφορα οξείδια ή λοιπές προσμίξεις έχουν σχηματιστεί πάνω σε αυτήν την επιφάνεια, η διαδικασία της απορρόφησης γίνεται πολυπλοκότερη. Σε αυτή τη περίπτωση χρειάζεται ενεργοποίηση (activation process) του μετάλλου, τη διάσπαση δηλαδή του στρώματος των προσμίξεων αυτών, τα οποία εμποδίζουν τόσο την εισχώρηση του υδρογόνου στο μέταλλο όσο και τη διαδικασία διάσπασης του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό. Ο καθαρισμός του επιφανειακού αυτού στρώματος απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις. Η ταχύτητα της όλης διαδικασίας επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως τη δομή του μετάλλου, την καθαρότητα της επιφάνειας, την παρουσία καταλυτών κ.α. Επίσης, σημαντικό παράγοντα αποτελεί η μεταφορά θερμότητας δεδομένου ότι ο σχηματισμός του υδριδίου είναι εξώθερμη διαδικασία. Επόμενο είναι πως σε περίπτωση που η θερμότητα αυτή δεν διοχετεύεται αρκετά γρήγορα μακριά από το υδρίδιο, να μειώνεται η ταχύτητα σχηματισμού του [17].

Τα κράματα υδριδίων του μετάλλου κατηγοριοποιούνται σε διάφορες ομάδες σύμφωνα με την αναλογία των κραματικών στοιχείων. Τα στοιχεία με ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ 1.35-1.82 δεν σχηματίζουν σταθερά υδρίδια. Εξαιρέσεις αποτελούν το Βανάδιο, V(1.45) και το Χρώμιο, Cr(1.56).

7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο τμήμα του Φυσικού του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης σε συνεργασία με τους καθηγητες: κ.Βουρλιά (XRD), κ.Παυλίδου (SEM) και κ.Ευθυμιάδη (SEM).

7.1 Διεργασίες παρασκευής

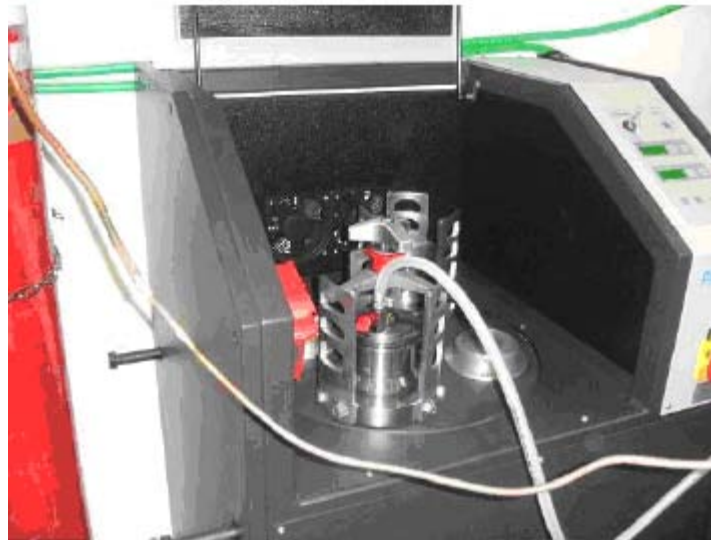
- **Τήξη με βολταϊκό τόξο- Arc melting**

Η τήξη γίνεται σε χωνευτήριο χαλκού, το οποίο ψύχεται με νερό σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου αργού.

Η διάταξη αποτελείται από την υποδοχή, που είναι αγωγίμη πλάκα χαλκού. Το άλλο ηλεκτρόδιο αποτελείται από δύστηκτο βολφράμιο. Η τήξη επιτυγχάνεται με την διέλευση ισχυρού ηλεκτρικού ρεύματος του βολταϊκού τόξου από την μάζα της ένωσης. Όταν η τήξη των ενώσεων γίνεται στην ατμόσφαιρα δημιουργείται ένα παχύ στρώμα οξειδίων, με αρνητικές συνέπειες στην επίτευξη ενός καλού μετάλλου, αλλά και με ανεπιθύμητες επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητές του. Η τήξη λυιτών των ενώσεων πρέπει να γίνεται σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου. Σαν καταλληλότερο αέριο έχει βρεθεί το Αργό. Σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι το υλικό να γίνει συμπαγές.

- **Μηχανική άλεση- Ball milling**

Η μηχανική άλεση (Ball milling) είναι μία διεργασία ανάμιξης/ κονιορτοποίησης. Με τη μηχανική άλεση γίνεται ανάμιξη, πετυχαίνοντας ομοιομορφία, και μείωση του μεγέθους των κόκκων χωρίς να επηρεαστεί η χημική σύσταση του μίγματος. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ειδική διάταξη η οποία ονομάζεται πλανητικός σφαιρόμυλος. Εντός του πλανητικού σφαιρόμυλου τοποθετείται ειδικά διαμορφωμένο δοχείο, το οποίο περιέχει τις πρώτες ύλες μαζί με μεταλλικές σφαίρες σε αναλογία 1:10 (δείγμα σε gr/σφαίρες σε gr). Το δοχείο περιστρέφεται στις 150-250 rpm με εναλλαγές στη φορά περιστροφής.



Σχήμα 7.1.1 Πλανητικός σφαιρόμυλος υψηλής ενέργειας

Το συμπαγές υλικό που δημιουργήθηκε μετά την τήξη τόξου τοποθετήθηκε στον πλανητικό σφαιρόμυλο σε ατμόσφαιρα αργού για περίπου μιάμιση με δύο 2 ώρες, με ταχύτητα 250 στροφές, με αντιστρεπτή κατεύθυνση.

- **Θερμική διεργασία ανόπτησης**

Η διαδικασία της θερμικής ανόπτησης είναι απαραίτητο βήμα για την βελτίωση της μικροδομής, της ομοιογένειας και της επιθυμητής κρυστάλλωσης του υλικού. Με την ανόπτηση δίνεται η δυνατότητα στα άτομα να διαχυθούν μέσα στη μάζα του κράμματος. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η βελτίωση της μικροδομής και οι καλύτερες μαγνητικές ιδιότητες. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ειδικό κλίβανο ανόπτησης σε υψηλή θερμοκρασία (500-900 °C) και στη συνέχεια ψύχεται αργά για αρκετές ώρες



Σχήμα 7.1.2. Ειδικός κλίβανος ανόπτησης

7.2 Διεργασίες μελέτης

7.2.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Για να γίνουν κατανοητές οι ιδιότητες των υλικών αλλά και για τη βελτίωσή τους, πρέπει να είναι γνωστή η ατομική δομή. Ένας αποτελεσματικός τρόπος για να γίνει αυτό, είναι μέσω των τεχνικών περίθλασης, με τη βοήθεια νετρονίων από πυρηνικούς αντιδραστήρες ή επιταχυντές σωματιδίων ή με ακτίνες X από ειδικές λυχνίες. Η ενιαία τεχνική περίθλασης ακτίνων από σχετικά μεγάλους κρυστάλλους του υλικού, δίνει μια σειρά ξεχωριστών στοιχείων από τα οποία η δομή μπορεί να αναγνωρισθεί.

Σε ένα κρύσταλλο τα άτομα είναι διατεταγμένα σε τρισδιάστατη περιοδική διάταξη από μετατόπιση και κατά συνέπεια η δομή του κρυστάλλου είναι πλεγματική διάταξη ενός βασικού συγκροτήματος ατόμων. Οι ακτίνες X είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία έχει υψηλές ενέργειες και μικρά μήκη κύματος – της τάξης των αποστάσεων μεταξύ ατόμων στα στερεά. Όταν μια δέσμη ακτίνων X εισχωρήσει σε ένα στερεό υλικό, ένα τμήμα αυτής της δέσμης θα σκεδαστεί προς όλες τις κατευθύνσεις από τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε κάθε άτομο ή ιόν που βρίσκεται στην πορεία της Έτσι, είναι χρήσιμες για την μελέτη και ανάλυση της δομής του.

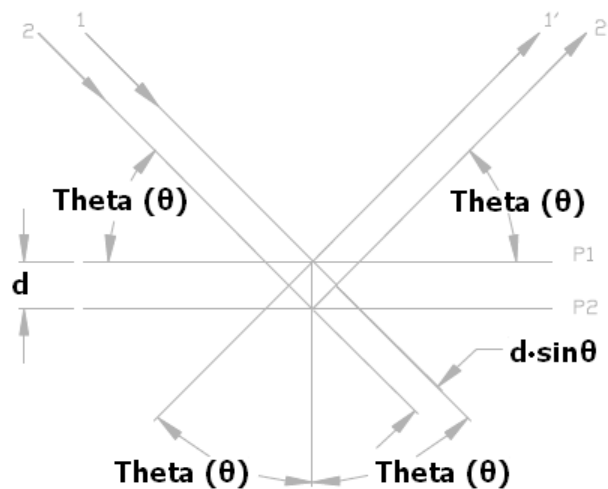
Η περίθλαση των ακτίνων X συμβαίνει οποτεδήποτε ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών και παράλληλων ατομικών επιπέδων (δηλαδή η απόσταση d_{hkl}) είναι συνάρτηση των δεικτών Miller (h , k και l) καθώς και των παραμέτρων του πλέγματος. Για παράδειγμα, στην περίπτωση κρυσταλλικών δομών οι οποίες έχουν κυβική συμμετρία, ισχύει:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

στις οποίες a είναι η παράμετρος πλέγματος.



Σχήμα 7.2.1. Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων Χ στο πλέγμα.

Μια κοινή τεχνική περίθλασης χρησιμοποιεί ένα κονιοποιημένο ή πολυκρυσταλλικό δείγμα που αποτελείται από πολλά λεπτά και τυχαία προσανατολισμένα σωματίδια που εκτίθενται σε μονοχρωματική ακτινοβολία Χ. Όταν η προσπίπτουσα δέσμη δεν είναι μονοχρωματική τότε για κάθε μήκος κύματος έχουμε ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες και έτσι μπορούμε να επιτύχουμε ανάλυση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, από κάθε άτομο του βασικού συγκροτήματος ατόμων προκύπτει, πλεγματική διάταξη όμοια με εκείνες των υπόλοιπων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων. Κάθε πλεγματική διάταξη ανακλά συγχρόνως τη δέσμη όταν πληρείται η συνθήκη Bragg και οι δύο ανακλώμενες συμπιπτουν κατά διεύθυνση, διαφέρουν όμως σε φάση. Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εξαρτάται από την διάταξη των ατόμων στο χώρο. Συνεπώς, με μέτρηση των γωνιών 2θ των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή.

Ωστόσο, τα περισσότερα υλικά που έχουν τεχνικό ενδιαφέρον, δεν μπορούν να αποτελούνται από μεγάλους κρυστάλλους, με αποτέλεσμα στη στροφή τεχνικών περίθλασης κόνεων, χρησιμοποιώντας υλικά με τη μορφή πολύ μικρών κρυσταλλιτών. Το μειονέκτημα αυτής της συμβατικής μεθόδου ανάλυσης κόνεων, είναι ότι τα δεδομένα αλληλεπικαλύπτονται, εμποδίζοντας έτσι την ομαλή αναγνώριση της δομής. Η μέθοδος Rietveld πραγματοποιεί διαχωρισμό αυτών των επικαλυπτόμενων δεδομένων, επιτρέποντας έτσι τον ακριβή προσδιορισμό της δομής.

Η μέθοδος αυτή, έχει τόση επιτυχία, ώστε σήμερα η δομή των υλικών με τη μορφή σκόνης, να προσδιορίζεται πολύ εύκολα.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης νετρονίων και ακτινών Χ των δειγμάτων σκόνης ενός υλικού, παράγουν ένα σχήμα που χαρακτηρίζεται από κορυφές (ανακλάσεις σε διάφορες εντάσεις) σε ορισμένες θέσεις. Το ύψος, το πλάτος και η θέση των κορυφών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό πολλών ιδιοτήτων της δομής των υλικών. Η μέθοδος Rietveld χρησιμοποιεί μια προσέγγιση ελαχίστων τετραγώνων για την τελειοποίηση ενός θεωρητικού προφίλ γραμμής, μέχρι να ταιριάζει με το πειραματικό προφίλ που μετρήθηκε. Η εισαγωγή αυτής της τεχνικής, ήταν ένα σημαντικό βήμα για την ανάλυση της περίθλασης ακτινών σε δείγματα σκόνης. Σε αντίθεση με άλλες τεχνικές, η μέθοδος Rietveld ήταν σε θέση να αντιμετωπίσει αξιόπιστα τις έντονες επικαλύψεις των αντανακλάσεων.

Το σχήμα της κορυφής της ανάκλασης, επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της δέσμης, τη πειραματική διάταξη, καθώς και από το μέγεθος και το σχήμα του δείγματος. Στην περίπτωση μονοχρωματικών πηγών νετρονίων, ο συνδυασμός των παραπάνω διαφόρων επιδράσεων, έχει βρεθεί ότι οδηγεί σε ένα σχεδόν Gaussian ανακλαστικό σχήμα. Εάν θεωρήσουμε ότι αυτή η κατανομή είναι σωστή, τότε η συμβολή μιας ανάκλασης στο προφίλ y_i στη θέση $2\theta_i$ είναι:

$$y_i = I_k \exp \left[-4 \ln \left(\frac{2}{H_k} \right) (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]$$

όπου H_k είναι το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής (FWHM), $2\theta_k$ είναι το κέντρο της ανάκλασης, και I_k είναι η υπολογιζόμενη ένταση της ανάκλασης. Σε πολύ μικρές γωνίες περίθλασης, η ανάκλαση μπορεί να αποκτήσει μια ασυμμετρία που οφείλεται στην κάθετη απόκλιση της δέσμης. Η μέθοδος Rietveld χρησιμοποιεί έναν ημι-εμπειρικό συντελεστή διόρθωσης A_s ώστε να αντισταθμίσει αυτή την ασυμμετρία

$$A_s = 1 - \left[\frac{sP (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan\theta_k} \right]$$

όπου P είναι ο συντελεστής ασυμμετρίας και το s παίρνει τις τιμές 1,0, -1, ανάλογα αν η διαφορά $2\theta_i - 2\theta_k$ είναι θετική, μηδενική ή αρνητική αντίστοιχα. Σε μια δεδομένη θέση, περισσότερες από μία κορυφές περίθλασης μπορούν να συμβάλουν στο προφίλ. Η ένταση είναι το άθροισμα όλων των ανακλάσεων που συμβάλλουν στο σημείο $2\theta_i$.

Το πλάτος των κορυφών περίθλασης έχει βρεθεί ότι διευρύνεται σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης. Αυτή η εξάρτηση από τη γωνία περίθλασης εκφράστηκε αρχικά από τη παρακάτω σχέση:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

όπου U, V και W είναι παράμετροι κορυφής (FWHM) και μπορούν να διορθωθούν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

Η αρχή της μεθόδου Rietveld είναι να ελαχιστοποιήσει μια συνάρτηση M, η οποία αναλύει τη διαφορά μεταξύ ενός υπολογιζόμενου προφίλ $y_i(\text{calc})$ και των δεδομένων $y_i(\text{obs})$ που παρατηρήθηκαν. Έτσι ορίζεται η εξίσωση

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{\text{obs}} - \frac{1}{c} y_i^{\text{calc}} \right\}^2$$

όπου W_i είναι το στατιστικό βάρος και γ είναι ένα συνολικό συντελεστή κλίμακας έτσι ώστε $\gamma^{\text{calc}} = \gamma^{\text{obs}}$.

Το πρόγραμμα ανάλυσης των ακτινών X μέσω της μεθόδου Rietveld, υπολογίζει κάποιες παραμέτρους συμφωνίας οι οποίοι υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

- Profile: $R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}}$

- Weighted profile: $R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}$

- Bragg factor: $R_p = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}}$
- Expected Bragg factor: $R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}$
- Goodness of fit: $\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2$

Όσο πιο μικρές είναι οι τιμές των παραμέτρων συμφωνίας τόσο καλύτερα το θεωρητικό χαρακτηρίζει το πειραματικό διάγραμμα ακτινών Χ, τηρώντας πάντα τους κανόνες της φυσικής σημασίας των αποτελεσμάτων

7.2.2 Φωτογραφίες από τη διεξαγωγή τους



Σχήμα 7.2.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD).

7.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η μικροσκοπία είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περικλείσει τις τεχνικές παρατήρησης μορφολογικών και δομικών ιδιοτήτων μικρών αντικειμένων. Η οπτική και η ηλεκτρονική μικροσκοπία, αποτελούν επέκταση της διακριτικής ικανότητας της όρασης και επεξεργάζονται ηλεκτρομαγνητικά κύματα και υλοκύματα αντίστοιχα. Η διακριτική ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων είναι περίπου 200 nm. Αυτή είναι κατάλληλη για την παρατήρηση ιστών, σαν ανθρωπομετρικό παράδειγμα, δεν μας επιτρέπει την παρατήρηση των κυττάρων και της εσωτερικής τους δομής, πολύ περισσότερο των ιών. Την αδυναμία αυτή του οπτικού

μικροσκοπίου, την κάλυψε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που με διακριτική ικανότητα που φτάνει το 1 μm δίνει μεγάλη ώθηση σε όλες τις επιστήμες. Η χρήση των ηλεκτρονίων, οδήγησε στην κατασκευή καινούργιων μικροσκοπίων, βοηθώντας στην εξερεύνηση του μικρόκοσμου. Με αυτόν τον τρόπο, η ηλεκτρονική μικροσκοπία έγινε απαραίτητο εργαλείο για επιστήμες όπως βιολογία, ιατρική, γεωλογία, φυσική, υλικών και χημεία, αλλά και για τις αντίστοιχες τεχνολογικές εφαρμογές.

Με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης μελετάται η επιφάνεια στερεού σώματος και γίνεται στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας που παρατηρείται. Αυτό επιτυγχάνεται με το βασικό οπτικό στοιχείο που περιλαμβάνει την πηγή των ηλεκτρονίων και το σύστημα των συμπυκνωτών φακών. Η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του παρατηρούμενου δείγματος με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης πηνίων σάρωσης. Ένας ανιχνευτής τοποθετημένος κοντά στο δείγμα συλλέγει ένα μεγάλο ποσοστό των δευτερευόντων και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος. Η πληροφορία που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο ενισχύεται από κατάλληλο σύστημα και διαβιβάζεται στην είσοδο του καθοδικού σωλήνα. Η δέσμη σαρώνει την οθόνη και σχηματίζει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος.

Η τάση λειτουργίας ενός σαρωτικού μικροσκοπίου κυμαίνεται από 2 kV μέχρι 40 kV και η διάμετρος της δέσμης των ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος είναι από 5 nm μέχρι 2 μm.

Καθώς ένα μόνο μέρος των φορτισμένων ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στο δείγμα είναι επανεκπεμπόμενο ως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, το επιπλέον φορτίο πρέπει να μεταφερθεί προς το μεταλλικό δειγματοφορέα. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για τα ηλεκτρικώς αγώγιμα δείγματα, αλλά τα μονωτικά και τα οξειδία, όπως τα κεραμικά πρέπει να καλυφθούν με ένα λεπτό αγώγιμο επιφανειακό στρώμα της τάξης των 1-10 nm. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι η επιχρύσωση και η επανθράκωση, με κατάλληλες συσκευές, με σκοπό τη δημιουργία ομογενούς αγώγιμης επικάλυψης, η οποία επίσης μειώνει την θέρμανση που προκαλεί η δέσμη ηλεκτρονίων. Το στρώμα αυτό είναι τόσο λεπτό ώστε να μην διακρίνεται στα μικρογραφήματα, αλλά συνεισφέρει στην εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, η οποία δεν ενοχλεί καθώς αντανακλά την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πραγματοποιείται ο χαρακτηρισμός των γεωμετρικών χαρακτηριστικών σε κλίμακα μικρομέτρων, και η στοιχειακή ανάλυση μέχρι την κλίμακα των μικρομέτρων μη καταστρεπτικά, για βιολογικά δείγματα και υλικά υψηλής τεχνολογίας. Με τον εφοδιασμό ενός κατάλληλου ανιχνευτή ακτίνων-X, παρέχεται η δυνατότητα

της στοιχειακής ανάλυσης του παρατηρούμενου δείγματος. Η παρατήρηση με το μικροσκόπιο μιας πολύ μικρής περιοχής του δείγματος και η ταυτόχρονη ανάλυση της, ονομάζεται μικροανάλυση. Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπει στο δείγμα, ο χώρος μέσα στον οποίο δημιουργούνται ακτίνες-Χ ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης και έχει τη μορφή αχλαδιού. Οι ακτίνες-Χ που παράγονται είναι είτε χαμηλής ενέργειας και απορροφούνται από το υλικό, είτε υψηλής ενέργειας οι οποίες συλλέγονται για ανάλυση. Ο όγκος αλληλεπίδρασης είναι της τάξης του $1\mu\text{m}^3$ που είναι και ο μικρότερος προς ανάλυση. Οι ακτίνες -Χ που συλλέγονται από τον ανιχνευτή είναι δεδομένης ενέργειας, χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχονται, οπότε μετά από τον ενεργειακό τους διαχωρισμό, δημιουργείται το διάγραμμα της έντασης συναρτήσει της ενέργειας, που είναι το φάσμα της ακτινοβολίας-Χ. Το φάσμα αποτελείται από περιοχές έντονων κορυφών οι οποίες αντιστοιχούν στις ενεργειακές γραμμές, χαρακτηριστικές του κάθε στοιχείου. Για την κατασκευή του φάσματος αυτού χρησιμοποιείται ο φασματογράφος ανάλυσης ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS). Το σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η δυνατότητα ταυτόχρονης συλλογής των ακτίνων-Χ όλου του ενεργειακού φάσματος, επομένως όλων των στοιχείων, πλην των πολύ ελαφριών.

Το βάθος διείσδυσης των ηλεκτρονίων στο δοκίμιο εξαρτάται από την ενέργεια της δέσμης, την πυκνότητα και την στοιχειομετρική σύσταση του δείγματος. Για τις συνήθεις συνθήκες είναι της τάξης μερικών μικρομέτρων. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που συνυπάρχουν στην μελετούμενη επιφάνεια με διακριτική ικανότητα κ.β. 0.1%, η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας, την γεωμετρία και το προερχόμενο υλικό. Το δυναμικό επιτάχυνσης πρέπει να είναι μεταξύ 15 και 30 kV για να επιτυγχάνεται συγχρόνως η ανίχνευση ελαφριών και βαρειών στοιχείων.

Για την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση απαιτείται η εξασθένηση της πρωταρχικής δέσμης στο στόχο και η απορρόφηση των ακτίνων-Χ από το δείγμα να ληφθούν υπόψη εκ των προτέρων, γεγονός που απαιτεί την ποιοτική πρώτα ανάλυση του δείγματος και επαναληπτικές μετρήσεις και υπολογισμούς. Το αναλυτικό πρόγραμμα των EDS συστημάτων χρησιμοποιεί την στατιστική επεξεργασία ZAF των ληφθέντων δεδομένων, αλλά στην πράξη ανομοιογένειες και πολύπλοκη τοπογραφία της επιφάνειας αυξάνουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων. Οι μεγάλες διακυμάνσεις των στοιχειακών συγκεντρώσεων επηρεάζουν επίσης, καθώς η αβεβαιότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση των στοιχείων των προτύπων που χρησιμοποιούνται στην στατιστική επεξεργασία.

Η ποσοτική ανάλυση επιτυγχάνεται με λήψη του εκπεμπομένου φάσματος, ταυτοποίηση των υπάρχοντων κορυφών, επιλογή των στοιχείων και σύγκριση τους με τα προφίλ των προτύπων που επιλέγονται από την βιβλιοθήκη του προγράμματος. Πριν από την έναρξη των μετρήσεων σημαντική είναι η βαθμονόμηση του ενεργειακού φάσματος με την ανάλυση πρότυπου στοιχείου επιλεγμένου γι' αυτό τον σκοπό.

7.3.1 Φωτογραφίες από τη διεξαγωγής τους



Σχήμα 7.3.1.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



Σχήμα 7.3.1.2. Μηχανήματα ανάλυσης αποτελεσμάτων.



Σχήμα 7.3.1.3. Μηχανήματα ανάλυσης αποτελεσμάτων.

7.4 Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος- *Vibrating Sample Magnetometry (VSM)*

7.4.1 Μαγνητικές ιδιότητες

Τα ηλεκτρόνια των ιόντων των ορυκτών, επειδή περιστρέφονται περί τον άξονά τους παράλληλα με την κίνησή τους επί τροχιών εντός ηλεκτρικού πεδίου, έχουν μαγνητικές στιγμές (magnetic moments). Ο μαγνητισμός ενός ορυκτού αποτελεί ατομική ιδιότητα η οποία εξαρτάται κυρίως από τον τύπο περιστροφής των ηλεκτρονίων περί τον άξονά τους (spin). Όταν οι περιστροφές δύο ηλεκτρονίων είναι αντίθετες, η καθαρή μαγνητική στιγμή είναι μηδενική αφού υπάρχει αλληλοαναίρεση των περιστροφών. Αντίθετα, όταν οι περιστροφές είναι παράλληλες οι μαγνητικές στιγμές προστίθενται. Τα ορυκτά όταν βρεθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο επηρεάζονται κατά διαφορετικό βαθμό, που εκφράζεται με τη καλούμενη μαγνητική επιδεκτικότητα αυτών, και με βάση αυτήν διακρίνονται σε [17]:

- I. Διαμαγνητικά
- II. Παραμαγνητικά
- III. Σιδηρομαγνητικά

Διαμαγνητικά είναι τα ορυκτά οι κρύσταλλοι των οποίων περιέχουν χημικά στοιχεία, που τα ηλεκτρόνια τους έχουν περιστροφές (spins) αντίθετες (ισορροπημένες). Εμφανίζονται με μικρή ή μηδενική μαγνητική ευαισθησία και απωθούνται ελαφρά από μαγνητικό πεδίο. Διαμαγνητικά σώματα είναι ο ασβεστίτης, το ορυκτό άλας ή αλίτης NaCl , ο χαλαζίας SiO_2 , ο αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, η γύψος $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ο απατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$, τα μέταλλα Au , Ag , Bi καθώς επίσης τα ορυκτά που οι κρύσταλλοί τους σχηματίζονται με δυνάμεις ομοιοπολικού δεσμού ή έχουν ιόντα με διαμόρφωση ίδια με εκείνη που έχουν τα ευγενή αέρια [17].

Παραμαγνητικά είναι τα ορυκτά οι κρύσταλλοι των οποίων περιέχουν ιόντα που χαρακτηρίζονται από παράλληλη ταξινόμηση ηλεκτρονικών περιστροφών (spins). Η δομή των ορυκτών αυτών χαρακτηρίζεται από τυχαία διευθέτηση των μαγνητικών διπόλων. Έχουν μικρή μαγνητική επιδεκτικότητα και έλκονται ελαφρά από μαγνητικό πεδίο. Ως παραδείγματα παραμαγνητικών ορυκτών αναφέρονται ο αυγίτης (πυρόξενος) $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Al,Si})_2\text{O}_6$, ο ολιβίνης $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$, ο βιοτίτης $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ [17].

Μεγάλη σημασία στο μαγνητισμό των ορυκτών έχει η παρουσία στη σύστασή τους ορισμένων μεταβατικών στοιχείων όπως Fe , Mn , Cr και Ti και σε λιγότερο βαθμό V , Ni , Co και Cu , τα οποία, λόγω της ηλεκτρονικής τους διαμόρφωσης, είναι από τα πιο μαγνητικά.

Τα περισσότερα μαγνητικά υλικά που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι παραμαγνητικά τα οποία έχουν υποβληθεί σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Τμήμα των μαγνητικών διπόλων

ευθυγραμμίζεται με το μαγνητικό πεδίο και έτσι καθίστανται μαγνητικά. Μετά, όμως, την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου χάνουν τον μαγνητισμό τους.

Σε αντίθεση με τα παραμαγνητικά, τα σιδηρομαγνητικά ορυκτά μαγνητίζονται έντονα όταν βρεθούν σε μαγνητικό πεδίο αλλά διατηρούν το μαγνητισμό τους και μετά την απομάκρυνσή του πεδίου. Με θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία Curie, την κρίσιμη θερμοκρασία μετατροπής ενός σιδηρομαγνητικού υλικού σε παραμαγνητικό, τα σιδηρομαγνητικά υλικά χάνουν το μόνιμο μαγνητισμό τους και μεταπίπτουν σε παραμαγνητικά. Η θερμοκρασία Curie για το μεταλλικό σίδηρο είναι 770 °C και για το μαγνητίτη 580 °C. Τα φυσικά σιδηρομαγνητικά σώματα είναι λίγα όπως ο μαγνητίτης, ο μαγνητοπυρίτης και ο μαγκεμίτης, ένα πολύμορφο του αιματίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Οι κοινοί μαγνήτες δεν είναι φυσικοί. Είναι κράματα τα οποία έχουν υποβληθεί σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Τα σιδηρομαγνητικά ορυκτά διακρίνονται στην πραγματικότητα σε δύο ομάδες, τα σιδηρο(Fe_{2+})μαγνητικά και τα σιδηρο(Fe_{3+})μαγνητικά με βάση τον παράλληλο ή αντιπαράλληλο ευθυγραμμισμένο προσανατολισμό των μαγνητικών διπόλων [17].

Οι μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών έχουν μεγάλη σημασία όχι μόνο για την μακροσκοπική αναγνώριση αυτών αλλά και για το διαχωρισμό από μείγμα, των διαμαγνητικών και παραμαγνητικών, όπως επίσης και των παραμαγνητικών ορυκτών μεταξύ τους με τη βοήθεια ειδικών μαγνητικών συσκευών (μαγνητικοί διαχωριστές). Ο μαγνητισμός των σιδηρομαγνητικών ορυκτών συστατικών των πετρωμάτων επιτρέπει τη μελέτη του γήινου μαγνητικού πεδίου παλαιότερων εποχών γνωστού ως παλαιομαγνητισμού [17].

7.4.2 Διάταξη μετρήσεων

Η διάταξη αποτελείται από μια λεπτή ράβδος από κεραμικό υλικό που αναρτάται σε οριζόντια βάση. Στο κάτω άκρο υπάρχει ο δειγματοφορέας, στον οποίο τοποθετούνται τα δείγματα των υλικών. Στο άνω άκρο υπάρχει η βάση που φέρει τον σιδηροπυρήνα του αισθητήρα μετατόπισης.

Ο αισθητήρας μετατόπισης είναι τοποθετημένος σε μία ρυθμιζόμενη κατ' ύψος βάση με την οποία πετυχαίνεται η ελεύθερη μετατόπιση του πυρήνα στο εσωτερικό του αισθητήρα. Στο πίσω μέρος της διάταξης, βρίσκεται το κυτίο που περιέχει την ενισχυτική βαθμίδα του σήματος του θερμοζεύγους και το τροφοδοτικό της, ενώ σε παρακείμενη θέση βρίσκεται το τροφοδοτικό του αισθητήρα μετατόπισης.

Ο έλεγχος και η καταγραφή των δεδομένων πραγματοποιείται μέσω προγράμματος το οποίο αποτελείται από δύο υποπρογράμματα, ένα υπεύθυνο για τον έλεγχο και την καταγραφή

της θερμοκρασίας όταν το δείγμα βρίσκεται στον φούρνο και ένα υπεύθυνο για την καταγραφή της θερμοκρασίας και της μετατόπισης της ράβδου, όταν έχει τοποθετηθεί ο μαγνήτης.

7.4.3 Διεξαγωγή μέτρησης

Γίνεται εισαγωγή του δείγματος στο δειγματοφορέα και τον τοποθετούμε στο μαγνήτη. Μέσου ενός μηχανισμού στη βάση, μετατοπίζουμε κατάλληλα τη ράβδο έτσι ώστε να βρεθεί στο πεδίο του μαγνήτη. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ασκηθεί μίας δύναμη, η οποία είναι ανάλογη της βαθμίδας του πεδίου και της επιδεκτικότητας του υλικού.

$$F = -\mu_0 \cdot M \cdot V \cdot \frac{dH}{dx} = -\mu_0 \cdot \chi \cdot H \cdot V \cdot \frac{dH}{dx}$$

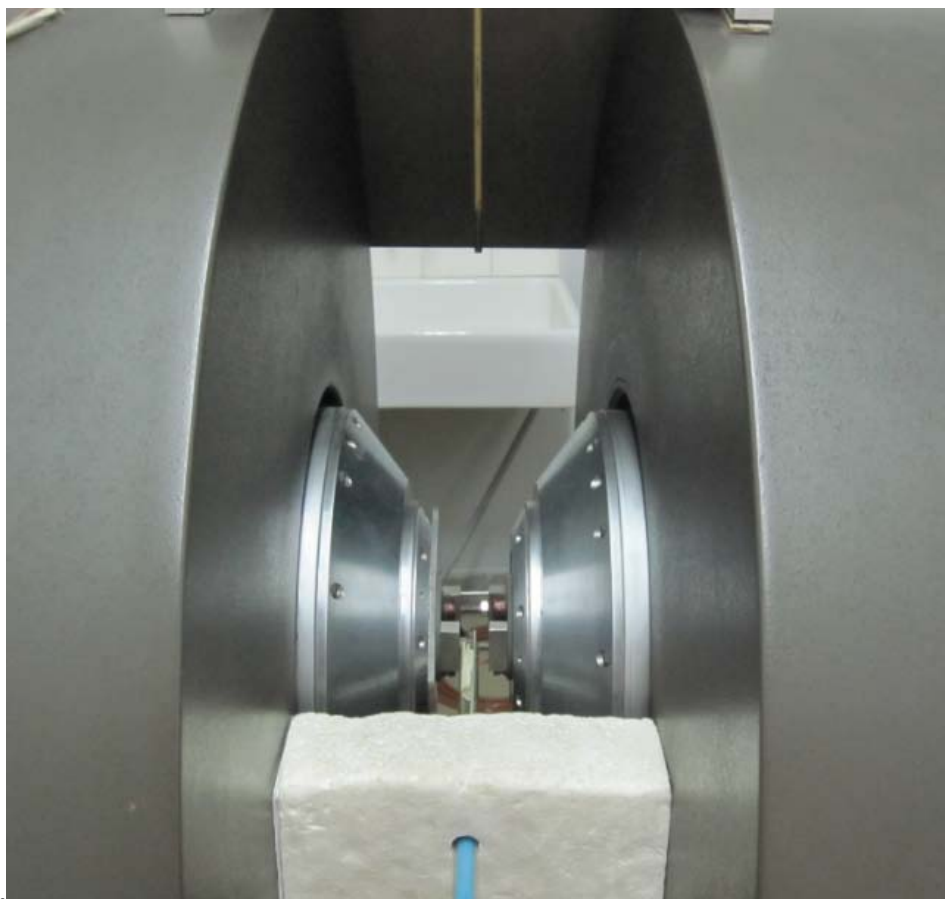
Η αλλαγή ισοροπίας της ράβδου γίνεται αντιληπτή από τον αισθητήρα μετατόπισης και το σήμα (τάση) που παράγει στην έξοδο καταγράφεται έτσι ώστε να είναι γνωστή η τελική θέση ισοροπίας της ράβδου για τη συγκεκριμένη μετατόπιση.

Για την αύξηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων, τα μεταφέρουμε σε κατάλληλο φούρνο. Μέσω προγράμματος επιλέγουμε την επιθυμητή τιμή της θερμοκρασίας. Η μέτρηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με θερμοζεύγος τύπου Β. Όταν η θερμοκρασία του δείγματος φθάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, γίνεται η μέτρηση με τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Αντίστοιχα για χαμηλότερες θερμοκρασίες γίνεται χρήση ενός κρυοστάτη ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία για τη μέτρηση.

7.4.4 Φωτογραφίες από τη διεξαγωγή τους



Σχήμα 7.4.4.1. Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος.



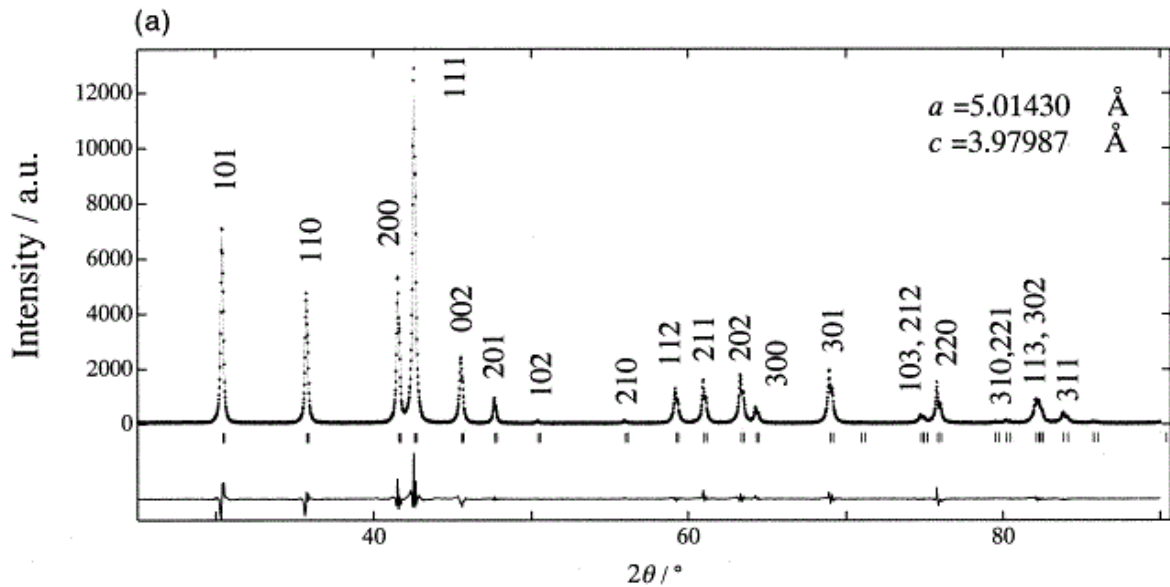
Σχήμα 7.4.4.2. Διάταξη μαγνητομέτρου.



Σχήμα 7.4.4.3. Μηχανήματα ανάλυσης αποτελεσμάτων.

8 Αποτελέσματα μετρήσεων

8.1 XRD



Σχήμα 8.1.1. Φάσμα XRD

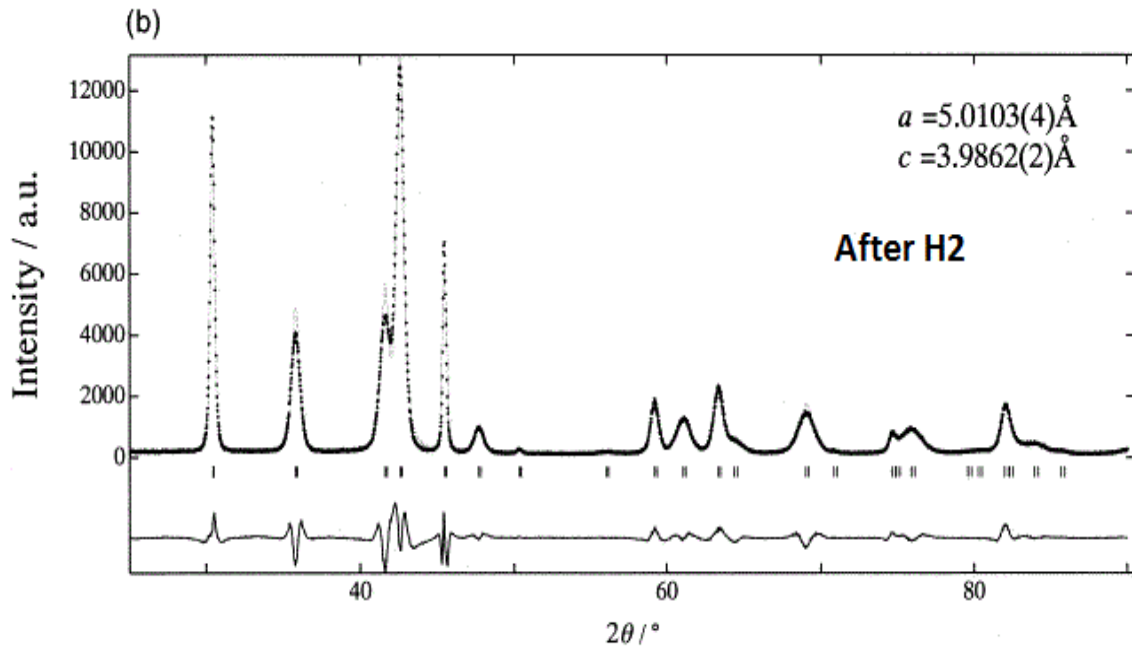
Με χρήση του προγράμματος Jade6 έγινε ταυτοποίηση των κορυφών.

- ✓ (101): La- Λανθάνιο
- ✓ (110): Ce-Δημήτριο
- ✓ (200): Ni-Νικέλιο
- ✓ (111): Ni-Νικέλιο

Μετά την ανάλυση Rietveld, με χρήση του προγράμματος Rietica, βρέθηκαν οι πλεγματικές σταθερές:

- ✓ $a = 5.01430 \text{ Angstrom}$
- ✓ $c = 3.97987 \text{ Angstrom}$

Για το LaNi_5 οι πλεγματικές σταθερές είναι: $a = 5,017 \text{ \AA}$ και $c = 3,986 \text{ \AA}$. Παρατηρείται ότι οι πλεγματικές σταθερές και επομένως ο όγκος της κυψελίδας μειώνεται με αντικατάσταση του Λανθανίου από Δημήτριο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα πειραματικά δεδομένα και οφείλεται στην ιοντική ακτίνα του Δημητρίου [12].



Σχήμα 8.1.2. Φάσμα XRD

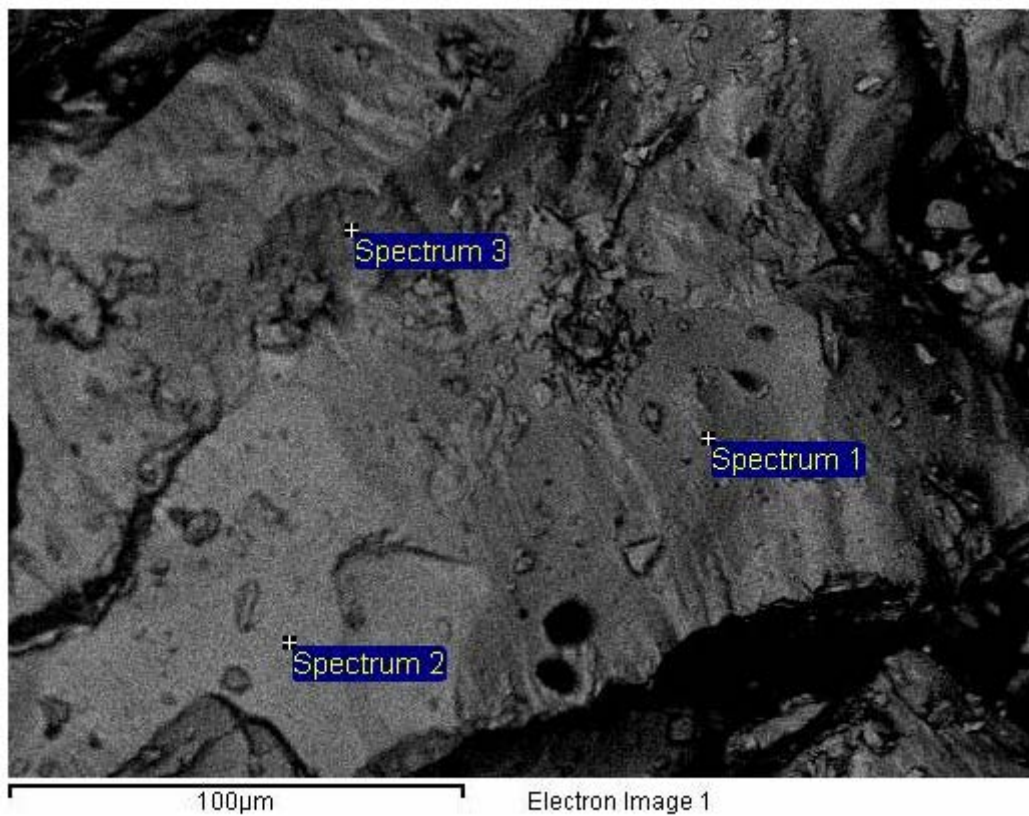
Το παραπάνω φάσμα είναι μετά την υδρογόνωση. Παρατηρούνται κάποιες αλλαγές στις κορυφές. Όπως για παράδειγμα η πρώτη του Λανθανίου γίνεται λίγο πιο ψηλή, αντίστοιχα παρατηρείται ότι του Δημητρίου χαμηλώνει ενώ οι δύο κορυφές του Νικελίου ενώνονται. Ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός ότι οι πλεγματικές μεταβλήθηκαν λόγω της απορρόφησης υδρογόνου: η a από $5.01430 \rightarrow 5.0103$ (μειώθηκε) ενώ η c από $3.97987 \rightarrow 3.9862$ (αυξήθηκε).

8.2 SEM

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας πραγματοποιήθηκαν πολλές μετρήσεις.

8.2.1 Δείγμα LN603-3

➤ 1^η Μέτρηση



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.1.1. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-3 (1^η μέτρηση).

Στο Σχήμα 8.2.1.1. φαίνεται η μορφολογία του μίγματος. Όπου Spectrum 1,2 και 3 είναι τα τρία σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος

Πίνακας 8.2.1.1. Αποτελέσματα 1^{ης} μέτρησης.

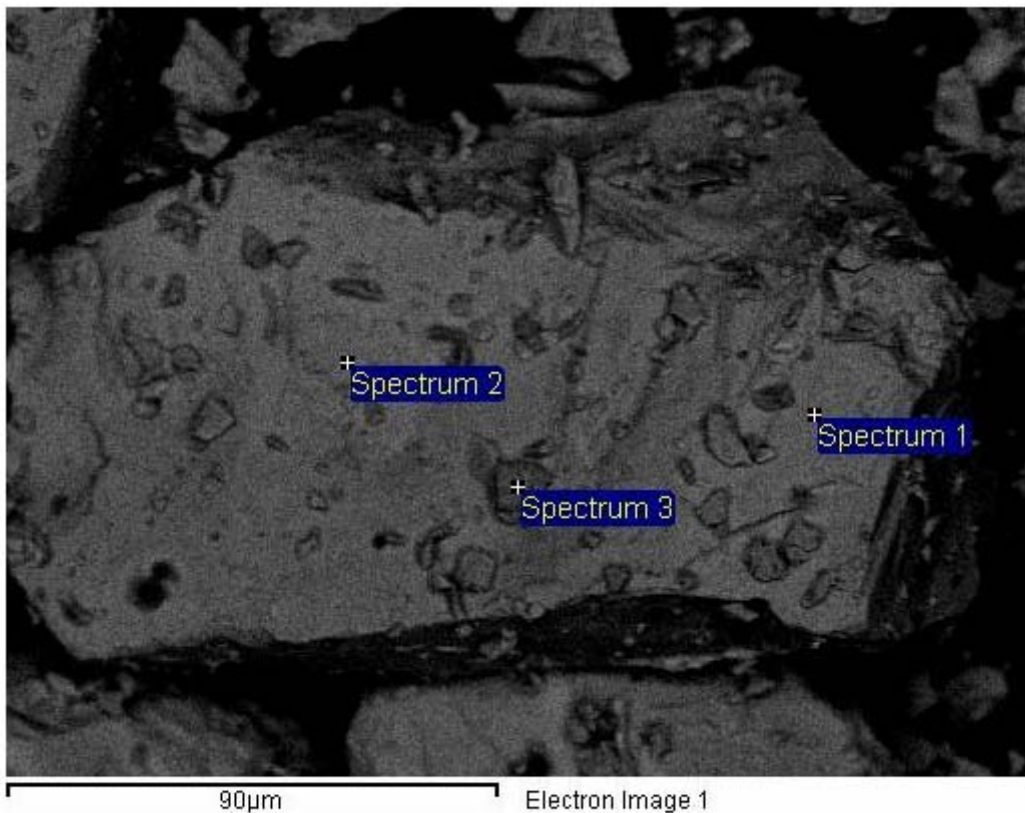
Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	63.60	22.71	13.69	100.00
Spectrum 2	Yes	65.48	21.20	13.32	100.00
Spectrum 3	Yes	60.29	28.66	11.06	100.00
Mean		63.12	24.19	12.69	100.00
Std. deviation		2.63	3.94	1.43	
Max.		65.48	28.66	13.69	
Min.		60.29	21.20	11.06	

All results in weight%

Από τα αποτελέσματα της 1^{ης} Μέτρησης του Πίνακα 8.2.1.1. παρατηρείται συμφωνία αποτελεσμάτων με του XRD. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η κατά βάρος σύσταση του μίγματος είναι:

- ✓ 63.60% Ni
- ✓ 22.71% La
- ✓ 13.69% Ce

➤ 2^η Μέτρηση



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.1.2. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-3 (2^η μέτρηση).

Στο Σχήμα 8.2.1.2. φαίνεται η μορφολογία του μίγματος. Όπου Spectrum 1,2 και 3 είναι τα τρία σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος

Πίνακας 8.2.1.2. Αποτελέσματα 2^{ης} μέτρησης.

Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	71.49	20.11	8.40	100.00
Spectrum 2	Yes	67.11	18.83	14.06	100.00
Spectrum 3	Yes	68.04	19.32	12.64	100.00
Mean		68.88	19.42	11.70	100.00
Std. deviation		2.31	0.65	2.94	
Max.		71.49	20.11	14.06	
Min.		67.11	18.83	8.40	

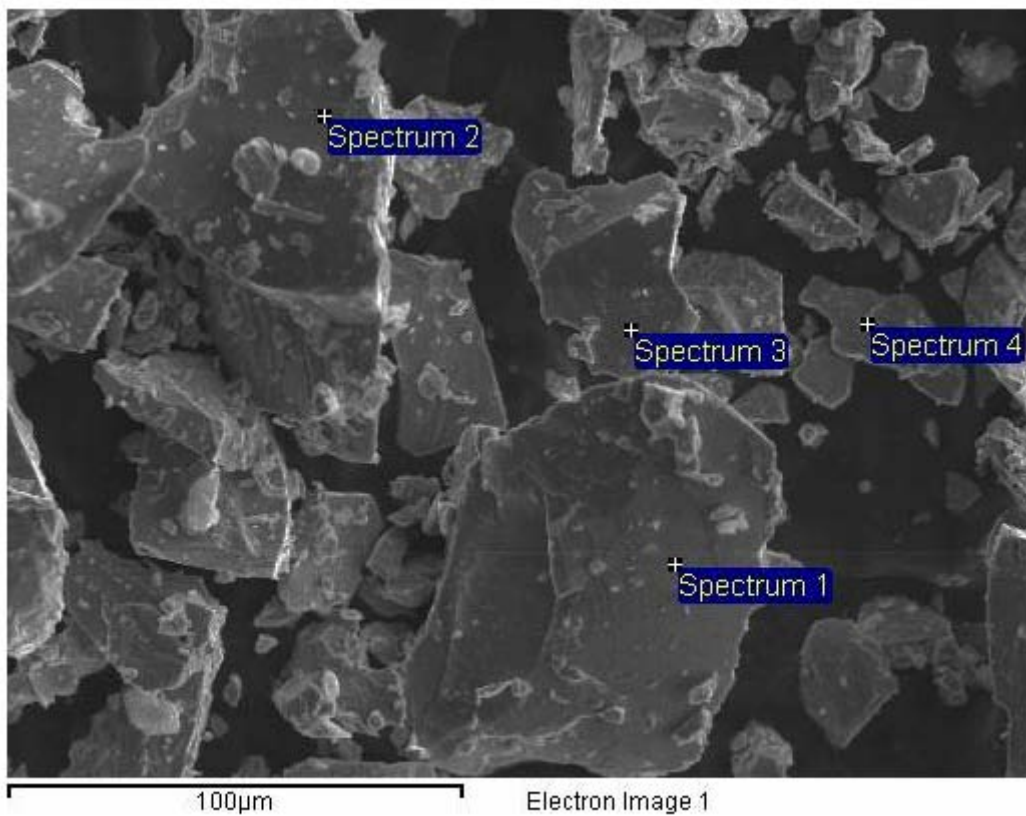
All results in weight%

Αντίστοιχα με την 1^η Μέτρηση, από τον Πίνακα 8.2.1.2. για τις τρεις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος, η κατά βάρος σύσταση του μίγματος είναι:

- ✓ 68.88% Ni
- ✓ 19.42% La
- ✓ 11.70% Ce

Σε σύγκριση με τη 1^η Μέτρηση οι διαφορές είναι πολύ μικρές. Υπάρχει μια αύξηση στο ποσοστό του Νικελίου και μια μείωση στα ποσοστά των άλλων δύο στοιχείων.

➤ 3^η Μέτρηση.



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.1.3. Εικόνα SEM-δείγμα LN603-3 (3^η μέτρηση).

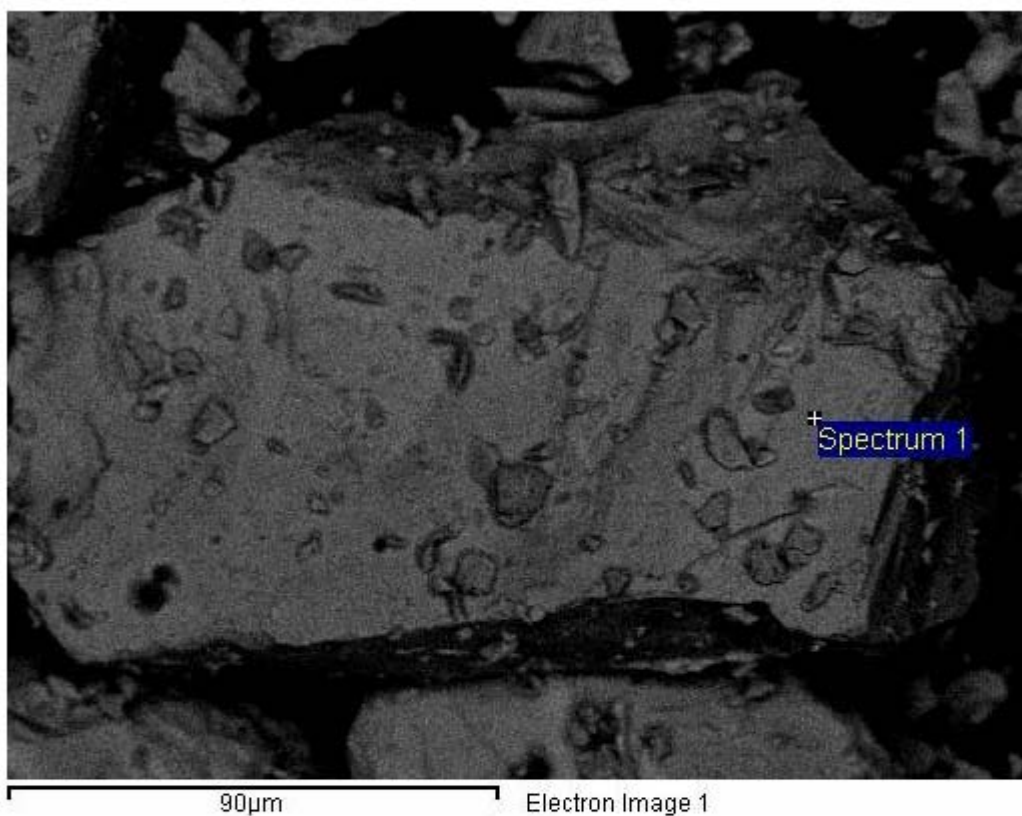
Πίνακας 8.2.1.3. Αποτελέσματα 3^{ης} μέτρησης.

Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	70.87	18.71	10.41	100.00
Spectrum 2	Yes	68.61	18.26	13.13	100.00
Spectrum 3	Yes	68.09	19.21	12.71	100.00
Spectrum 4	Yes	71.69	17.76	10.55	100.00
Mean		69.82	18.49	11.70	100.00
Std. deviation		1.74	0.62	1.42	
Max.		71.69	19.21	13.13	
Min.		68.09	17.76	10.41	

All results in weight%

Αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις είναι: 69.82% (Ni), 18.49% (La) και 11.70% (Ce), οι οποίες συμφωνούν με τα αποτελέσματα της 2^{ης} Μέτρησης.

➤ 4^η Μέτρηση και φάσμα SEM



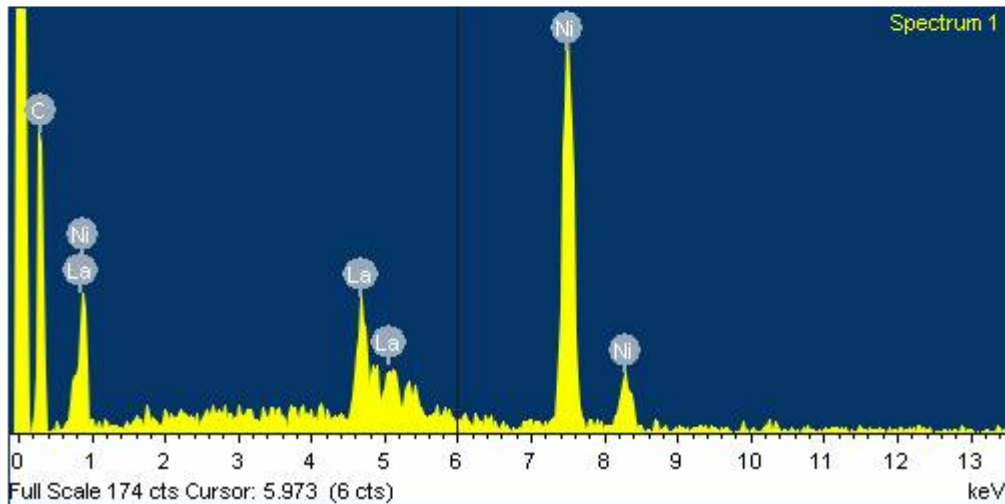
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 0.269 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
La LaB6 1-Jun-1999 12:00 AM
Ce CeO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Σχήμα 8.2.1.4. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος.

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	71.49	85.61
La L	20.11	10.18
Ce L	8.40	4.22
Totals	100.00	

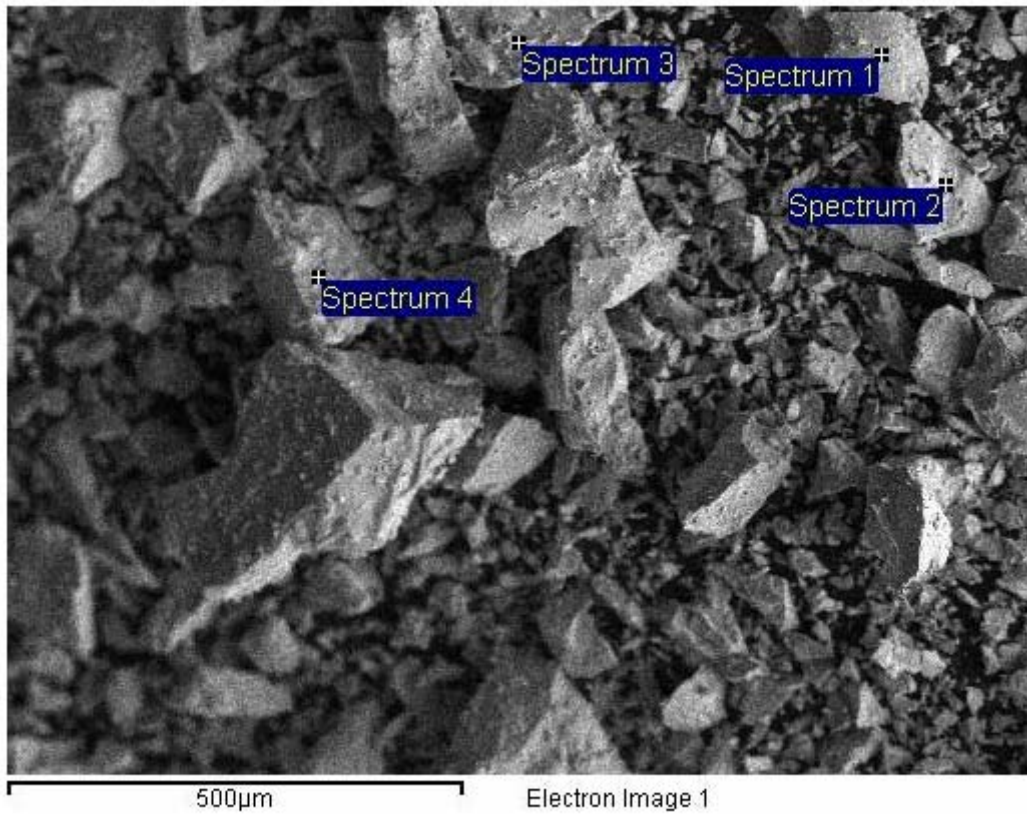


Σχήμα 8.2.1.5. Φάσμα SEM

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση στον λευκό Πίνακα του σχήματος 8.2.1.5. αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του δείγματος στη συγκεκριμένη περιοχή. Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. Για την κατασκευή του φάσματος χρησιμοποιήθηκε Φασματογράφος ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ- EDS. Το διάγραμμα έχει στον κάθετο άξονα την ένταση και στον οριζόντιο την ενέργεια των ακτίνων Χ. Οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές του κάθε στοιχείου όπως φαίνεται στο σχήμα. Το ποσοστό του Δημητρίου είναι πολύ μικρό και για αυτό δεν αναγνωρίζεται σε κάποια από τις έντονες κορυφές.

8.2.2 Δείγμα LN603-5

➤ 1^η Μέτρηση



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.2.1. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-5

Στο Σχήμα 8.2.2.1. φαίνεται η μορφολογία του μίγματος. Όπου Spectrum 1, 2, 3 και 4 είναι τα σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος.

Πίνακας 8.2.2.1. Αποτελέσματα 1^{ης} μέτρησης.

Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	69.54	11.20	19.26	100.00
Spectrum 2	Yes	60.81	16.22	22.98	100.00
Spectrum 3	Yes	65.02	15.58	19.39	100.00
Spectrum 4	Yes	105.83	-0.10	-5.73	100.00
Mean		75.30	10.73	13.97	100.00
Std. deviation		20.66	7.55	13.25	
Max.		105.83	16.22	22.98	
Min.		60.81	-0.10	-5.73	

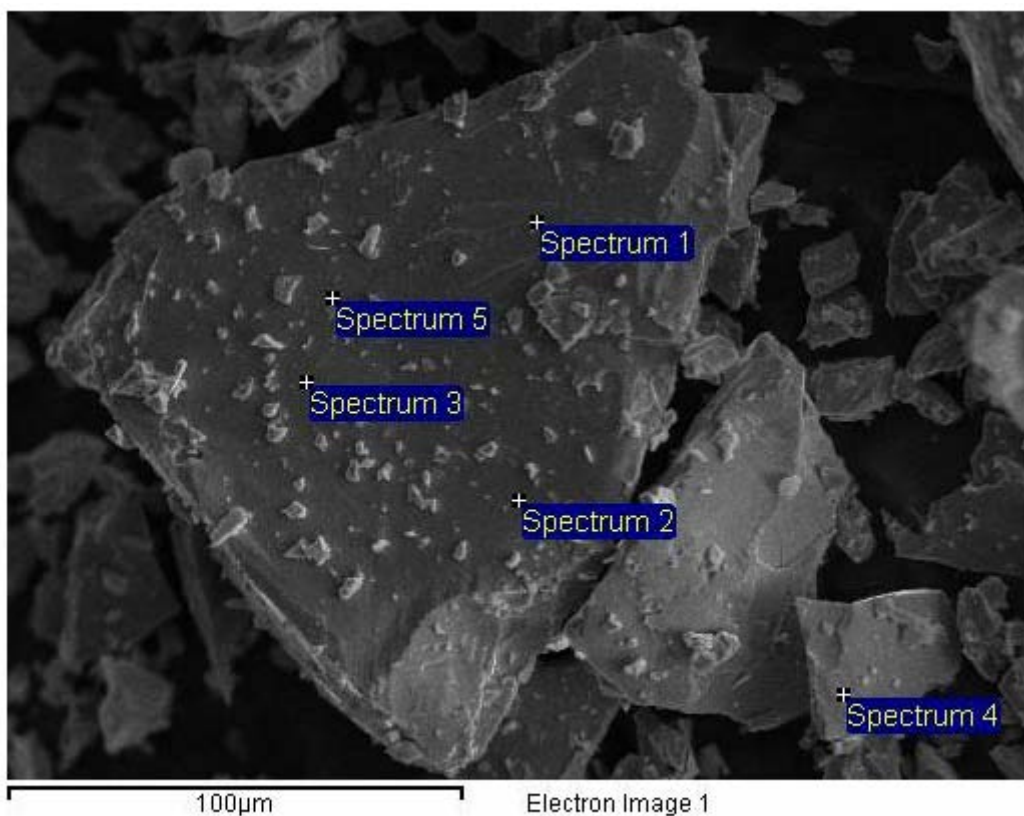
All results in weight%

Από τα αποτελέσματα της 1^{ης} Μέτρησης του Πίνακα 8.2.2.1. υπολογίζεται η κατά βάρος σύσταση του μίγματος:

- ✓ 75.30% Ni
- ✓ 10.73% La
- ✓ 13.97% Ce

Παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στη σύσταση σε σύγκριση με αυτή του δείγματος LN603-3. Το Νικέλιο έχει μεγαλύτερο ποσοστό (75.30%), ενώ το ποσοστό του Δημητρίου είναι μεγαλύτερο από του Λανθανίου.

➤ 2^η Μέτρηση



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.2.2. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-5 (2^η μέτρηση).

Στο Σχήμα 8.2.2.2. φαίνεται η μορφολογία του μίγματος. Όπου Spectrum 1, 2, 3, 4 και 5 είναι τα σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος.

Πίνακας 8.2.2.2. Αποτελέσματα 2^{ης} μέτρησης.

Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	68.45	13.04	18.50	100.00
Spectrum 2	Yes	68.05	13.07	18.89	100.00
Spectrum 3	Yes	66.39	13.65	19.96	100.00
Spectrum 4	Yes	66.16	14.90	18.93	100.00
Spectrum 5	Yes	77.18	5.69	17.13	100.00
Mean		69.25	12.07	18.68	100.00
Std. deviation		4.55	3.65	1.02	
Max.		77.18	14.90	19.96	
Min.		66.16	5.69	17.13	

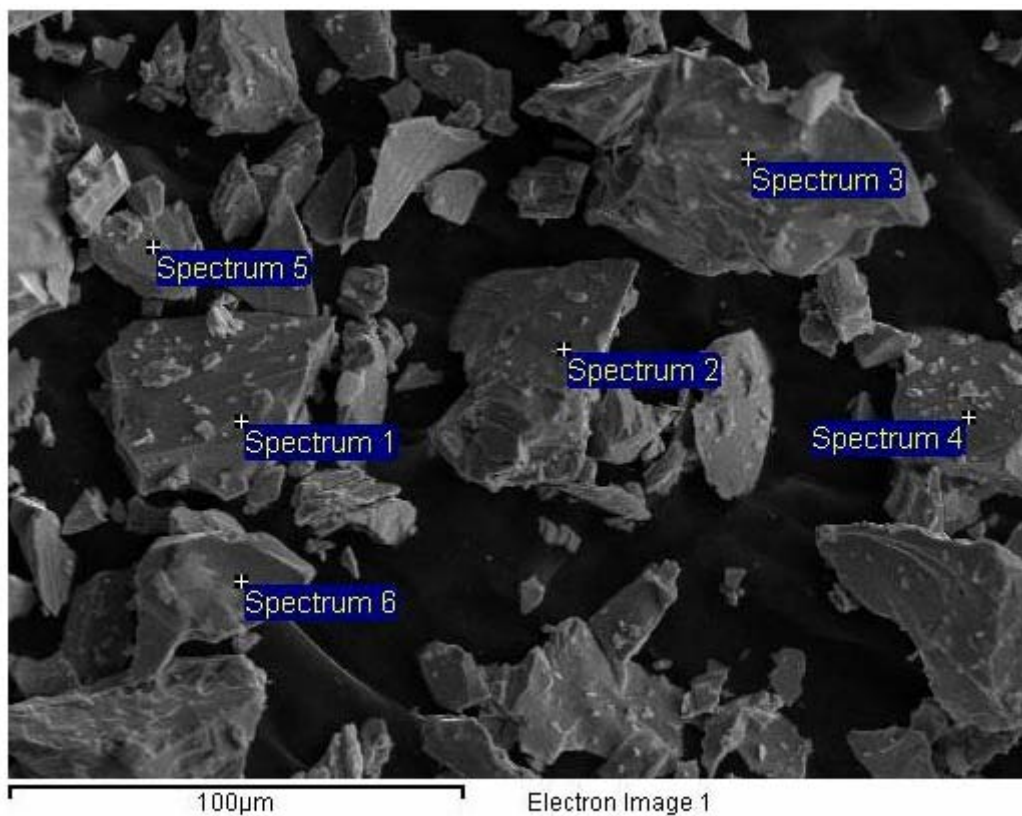
All results in weight%

Από τα αποτελέσματα της 2^{ης} Μέτρησης του Πίνακα 8.2.2.2. υπολογίζεται η κατά βάρος σύσταση του μίγματος:

- ✓ 69.25% Ni
- ✓ 12.07% La
- ✓ 18.68% Ce

Παρατηρούνται μικρές διαφορές στη σύσταση σε σύγκριση με αυτή της 1^{ης} Μέτρησης γεγονός που οφείλεται στη μη ομοιογένεια του μίγματος. Το ποσοστό του Νικελίου είναι λίγο μικρότερο, ενώ το ποσοστό του Δημητρίου και σε αυτή τη μέτρηση είναι μεγαλύτερο από αυτό του Λανθανίου

➤ 3^η Μέτρηση



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.2.3. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-5. (3^η μέτρηση).

Στο Σχήμα 8.2.2.3. φαίνεται η μορφολογία του μίγματος. Όπου Spectrum 1, 2, 3, 4, 5 και 6 είναι τα σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος.

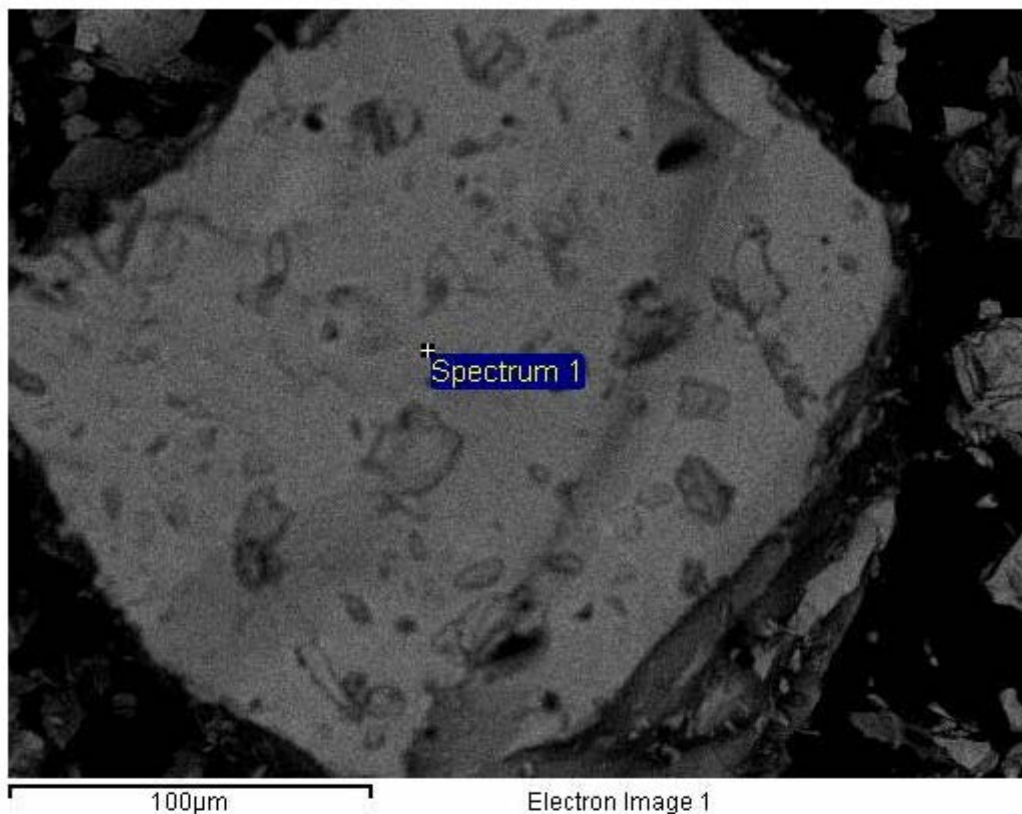
Πίνακας 8.2.2.3. Αποτελέσματα 3^{ος} μέτρησης.

Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	64.76	14.60	20.65	100.00
Spectrum 2	Yes	70.49	10.29	19.22	100.00
Spectrum 3	Yes	67.56	14.04	18.39	100.00
Spectrum 4	Yes	67.36	12.13	20.50	100.00
Spectrum 5	Yes	66.05	13.49	20.46	100.00
Spectrum 6	Yes	66.20	13.24	20.55	100.00
Mean		67.07	12.97	19.96	100.00
Std. deviation		1.96	1.55	0.93	
Max.		70.49	14.60	20.65	
Min.		64.76	10.29	18.39	

All results in weight%

Αντίστοιχα με τις παραπάνω δύο μετρήσεις υπάρχουν κάποιες μικρές διαφορές στη σύσταση του μίγματος. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση η κατά βάρος σύσταση είναι: 67.07% Νικέλιο, 12.67% Λανθάνιο και 19.96 % Δημήτριο.

➤ 4^η Μέτρηση και Φάσμα SEM



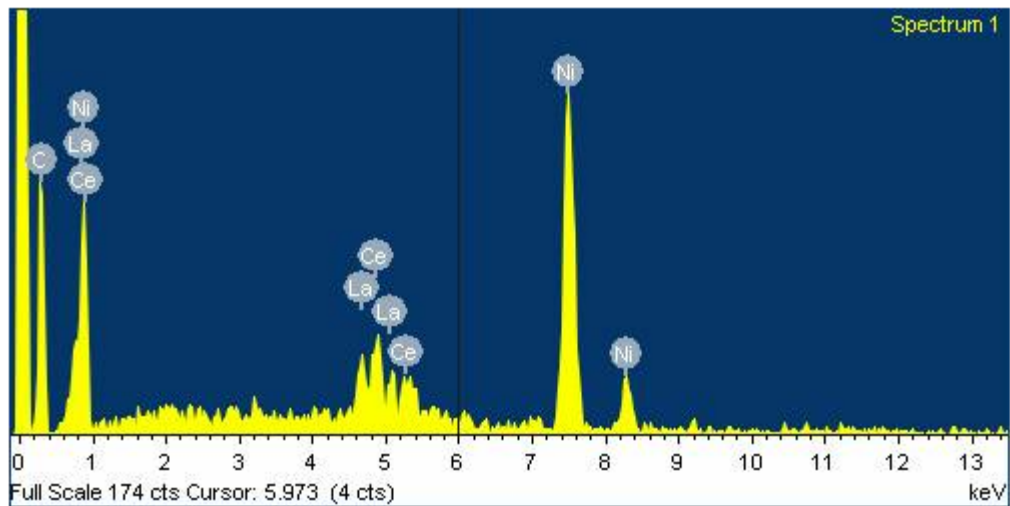
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 0.267 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
La LaB6 1-Jun-1999 12:00 AM
Ce CeO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Σχήμα 8.2.2.4. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος.

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	67.56	83.20
La L	13.47	7.01
Ce L	18.97	9.79
Totals	100.00	

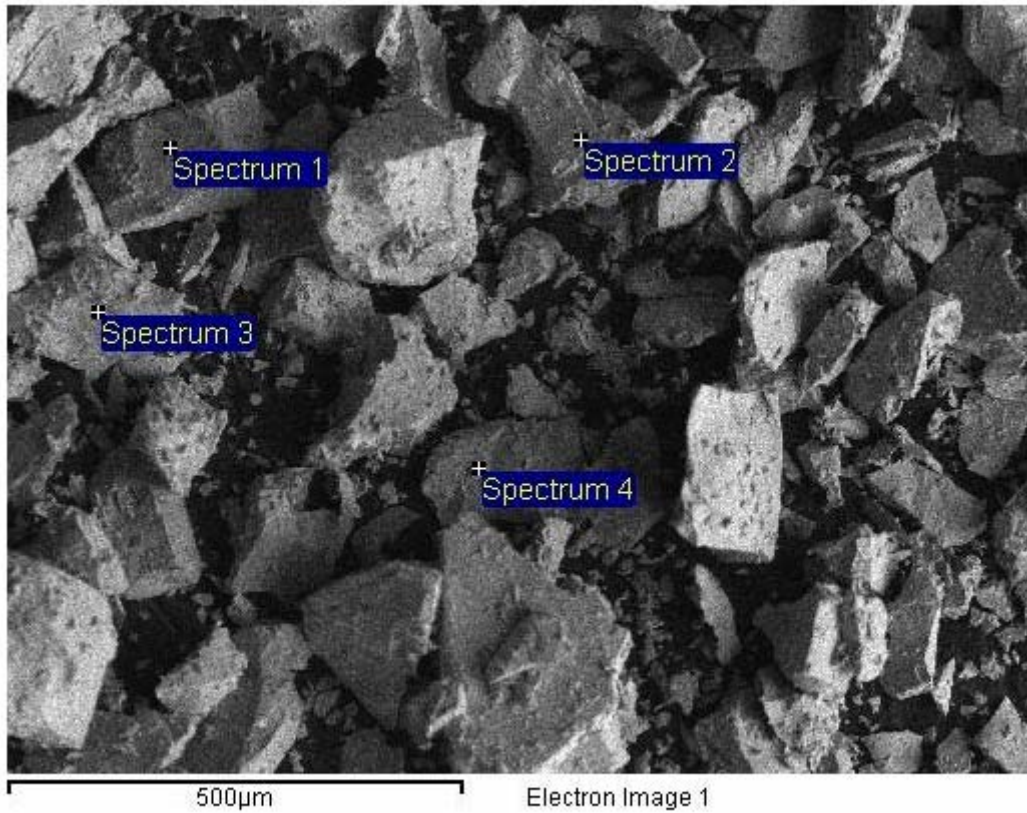


Σχήμα 8.2.2.5. Φάσμα SEM.

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση στον λευκό Πίνακα του σχήματος 8.2.2.5. αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του μίγματος στη συγκεκριμένη περιοχή. Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. Από το σχήμα παρατηρούνται οι έντονες κορυφές του Δημητρίου (που δεν υπήρχαν στο δείγμα LN603-3), που οφείλονται στο μεγαλύτερο ποσοστό του στο συγκεκριμένο δείγμα.

8.2.3 Δείγμα LN603-6

➤ 1^η Μέτρηση



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.3.1. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-6 (1^η μέτρηση).

Στο Σχήμα 8.2.3.1. φαίνεται η μορφολογία του μίγματος. Όπου Spectrum 1, 2, 3 και 4 είναι τα σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος.

Πίνακας 8.2.3.1. Αποτελέσματα 1^{ης} μέτρησης.

Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	66.59	9.68	23.73	100.00
Spectrum 2	Yes	61.33	14.16	24.51	100.00
Spectrum 3	Yes	70.51	7.12	22.37	100.00
Spectrum 4	Yes	62.47	11.56	25.97	100.00
Mean		65.22	10.63	24.14	100.00
Std. deviation		4.18	2.98	1.50	
Max.		70.51	14.16	25.97	
Min.		61.33	7.12	22.37	

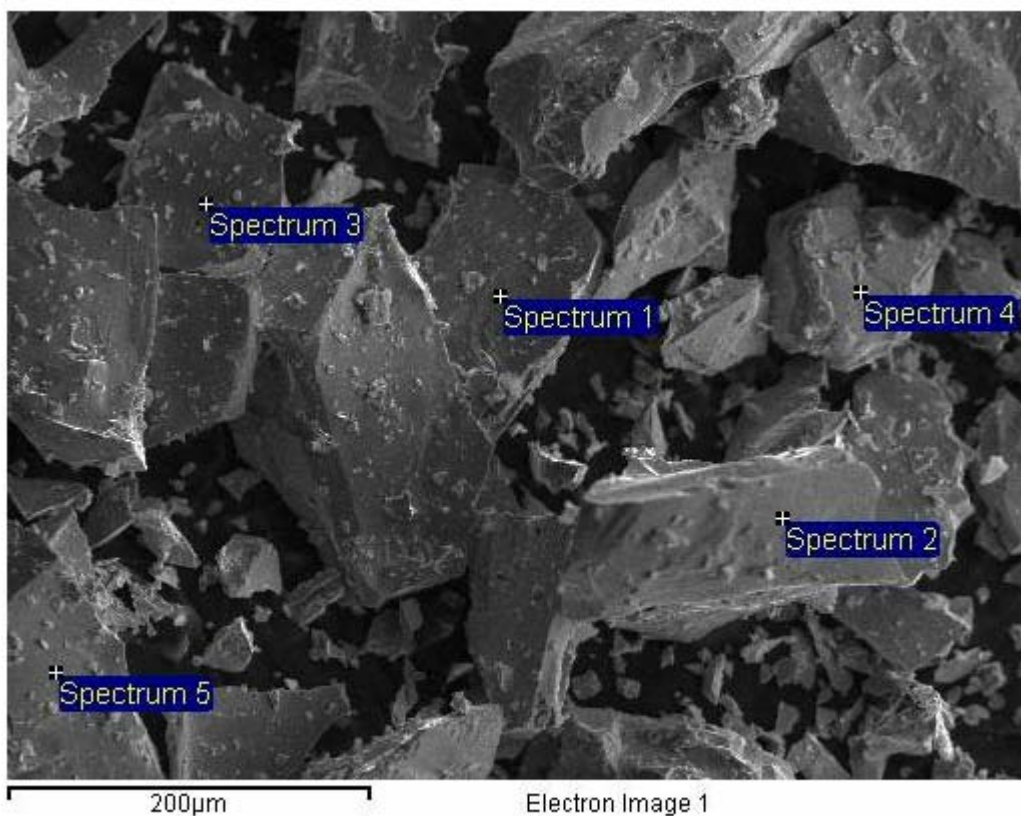
All results in weight%

Από τα αποτελέσματα της 1^{ης} Μέτρησης του Πίνακα 8.2.3.1. υπολογίζεται η κατά βάρος σύσταση του μίγματος:

- ✓ 65.22% Ni
- ✓ 10.63% La
- ✓ 24.14% Ce

Παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στη σύσταση σε σύγκριση με αυτές των άλλων δύο δειγμάτων. Το ποσοστό του Δημητρίου που είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του Λανθανίου, μεγαλύτερο και από τα δύο προηγούμενα δείγματα.

➤ 2^η Μέτρηση



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.3.2.. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-6 (2^η μέτρηση).

Στο Σχήμα 8.2.3.2. φαίνεται η μορφολογία του μίγματος. Όπου Spectrum 1, 2, 3,4 και 5 είναι τα σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος.

Πίνακας 8.2.3.2. Αποτελέσματα 2^{ης} μέτρησης.

Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	65.93	11.52	22.55	100.00
Spectrum 2	Yes	67.45	10.16	22.39	100.00
Spectrum 3	Yes	67.36	10.17	22.47	100.00
Spectrum 4	Yes	46.22	27.31	26.47	100.00
Spectrum 5	Yes	65.91	12.51	21.59	100.00
Mean		62.57	14.33	23.09	100.00
Std. deviation		9.17	7.32	1.93	
Max.		67.45	27.31	26.47	
Min.		46.22	10.16	21.59	

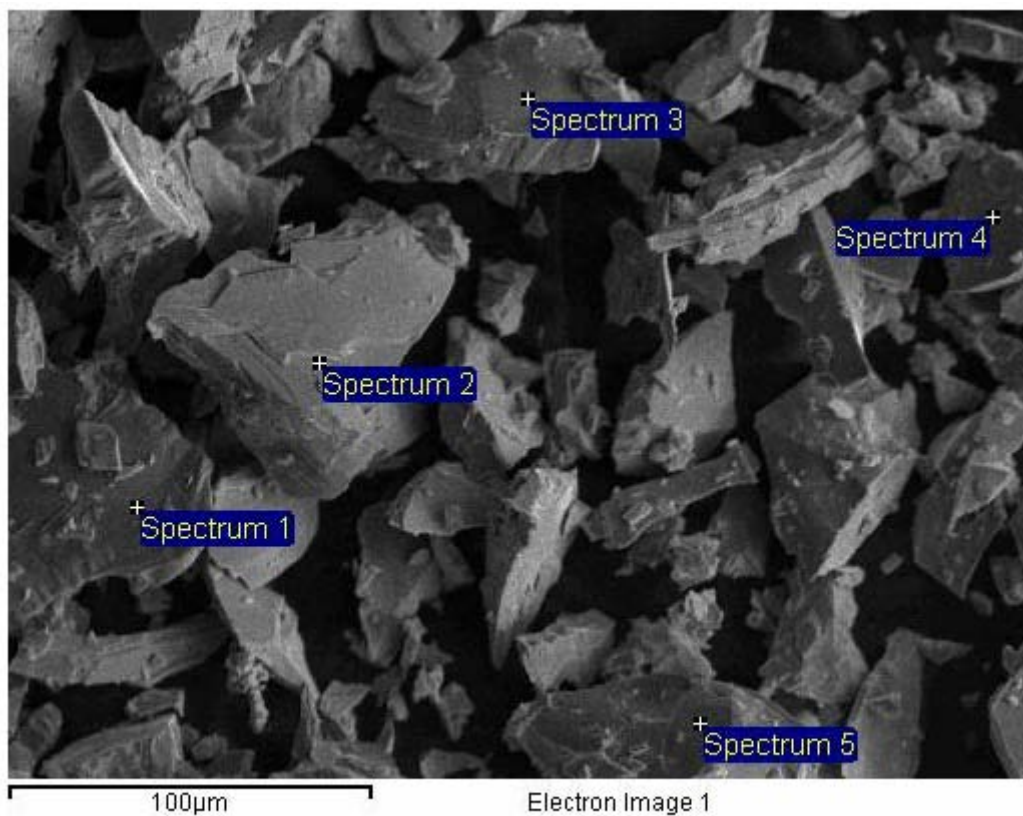
All results in weight%

Από τα αποτελέσματα της 2^{ης} Μέτρησης του Πίνακα 8.2.3.2. υπολογίζεται η κατά βάρος σύσταση του μίγματος:

- ✓ 62.57% Ni
- ✓ 14.33% La
- ✓ 23.09% Ce

Παρατηρούνται μικρές διαφορές στη σύσταση σε σύγκριση με αυτή της 1^{ης} Μέτρησης. Το ποσοστό του Λανθανίου είναι μεγαλύτερο και τα ποσοστά των άλλων δύο λίγο μικρότερα.

➤ 3^η Μέτρηση



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Σχήμα 8.2.3.3. Εικόνα SEM- δείγμα LN603-6 (3^η μέτρηση).

Στο Σχήμα 8.2.3.3. φαίνεται η μορφολογία του μίγματος. Όπου Spectrum 1, 2, 3,4 και 5 είναι τα σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του μίγματος.

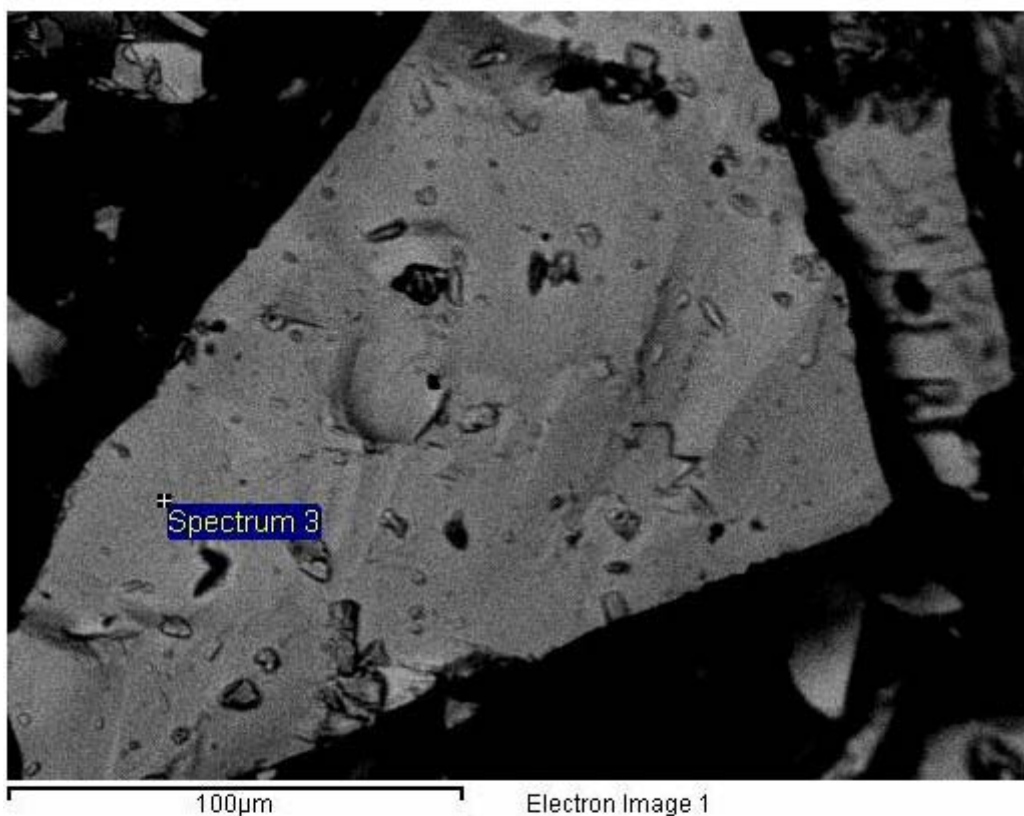
Πίνακας 8.2.3.3. Αποτελέσματα 3^{ος} μέτρησης.

Spectrum	In stats.	Ni	La	Ce	Total
Spectrum 1	Yes	66.49	9.90	23.61	100.00
Spectrum 2	Yes	67.35	9.96	22.69	100.00
Spectrum 3	Yes	63.53	12.14	24.33	100.00
Spectrum 4	Yes	73.95	6.31	19.74	100.00
Spectrum 5	Yes	65.71	10.70	23.59	100.00
Mean		67.41	9.80	22.79	100.00
Std. deviation		3.92	2.15	1.80	
Max.		73.95	12.14	24.33	
Min.		63.53	6.31	19.74	

All results in weight%

Αντίστοιχα με τις παραπάνω δύο μετρήσεις υπάρχουν κάποιες μικρές διαφορές στη σύσταση του μίγματος. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση η κατά βάρος σύσταση είναι: 67.41% Νικέλιο, 9.80% Λανθάνιο και 22.79% Δημήτριο.

➤ 4^η Μέτρηση και Φάσμα SEM



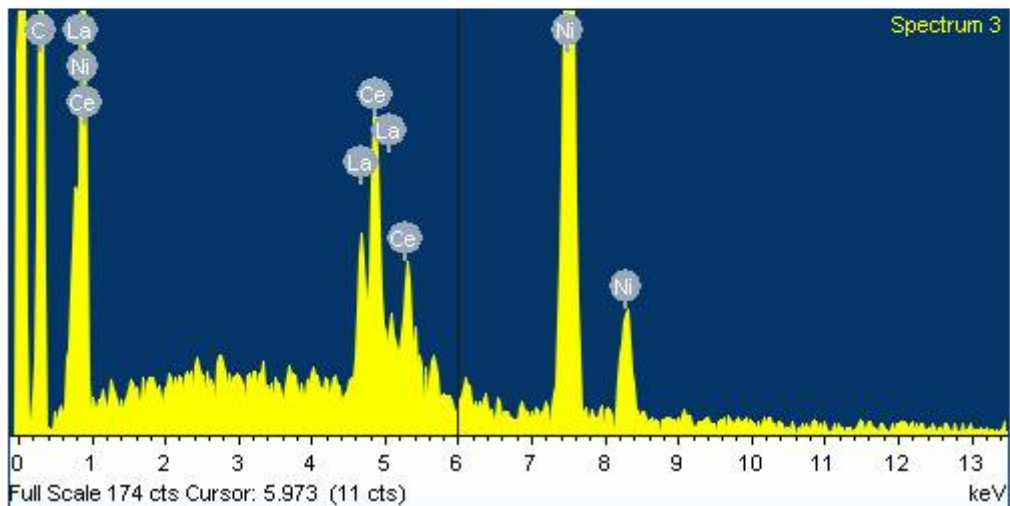
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 0.270 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
La LaB6 1-Jun-1999 12:00 AM
Ce CeO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Σχήμα 8.2.3.4. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος.

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	67.09	82.91
La L	11.34	5.92
Ce L	21.57	11.17
Totals	100.00	



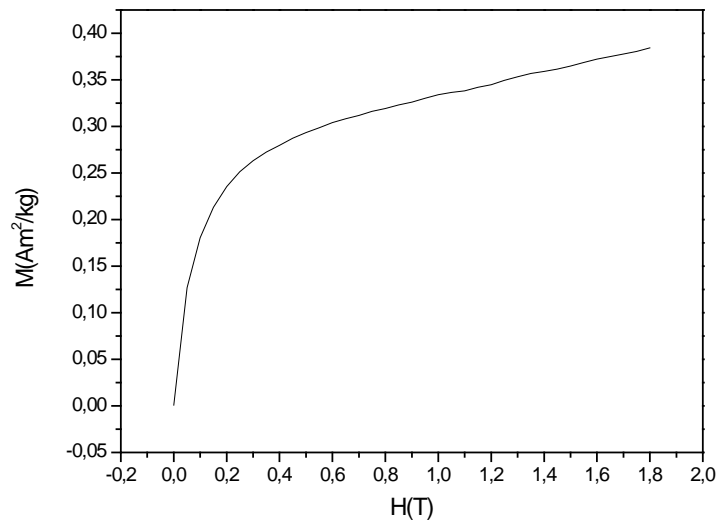
Σχήμα 8.2.3.5. Φάσμα SEM.

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση στον λευκό Πίνακα του σχήματος 8.2.3.5. αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του μίγματος στη συγκεκριμένη περιοχή. Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. Παρατηρείται ότι οι κορυφές του Δημητρίου είναι ακόμη πιο έντονες από αυτές του δείγματος LN603-5, γεγονός που οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωσή του.

8.3 VSM

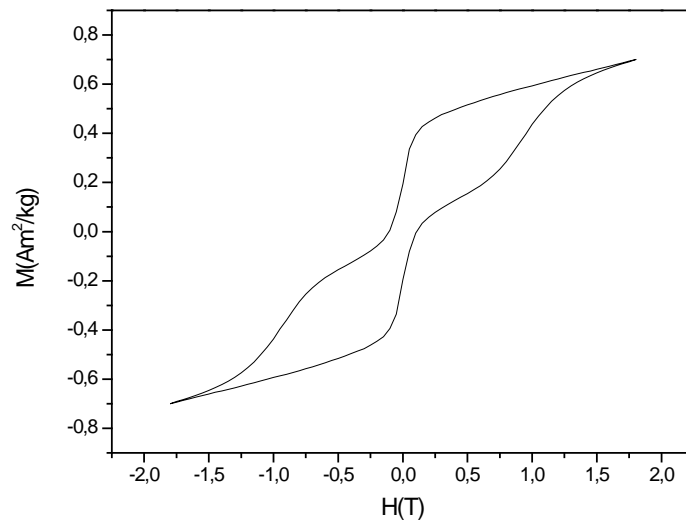
Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για θερμοκρασίες 23 °C, 50 °C, 100 °C και 150 °C.

8.3.1 Δείγμα LN603-3 powder



Σχήμα 8.3.1.1. Διάγραμμα μαγνήτισης-μαγνητικού πεδίου (M vs H) σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C.

Από το διάγραμμα υπολογίζεται η μέγιστη μαγνήτιση στους 25 °C στο 1,8 T: 0,38 Am²/kg.



Σχήμα 8.3.1.2. Βρόχος υστέρησης (M vs H) στους $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Από το βρόγχο υστέρησης παρατηρείται ότι το υλικό συμπεριφέρεται σιδηρομαγνητικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το δείγμα περιέχει ποσότητα σιδηρομαγνητικής φάσης που δεν χάνεται λόγω της κονιορτοποίησης. Επομένως το δείγμα αυτό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μαγνητοθερμικό υλικό γιατί απαιτούνται υλικά με μετασχηματισμό από σιδηρομαγνητικά σε παραμαγνητικά γιατί εκεί παρατηρείται η μεγαλύτερη μεταβολή εντροπίας.

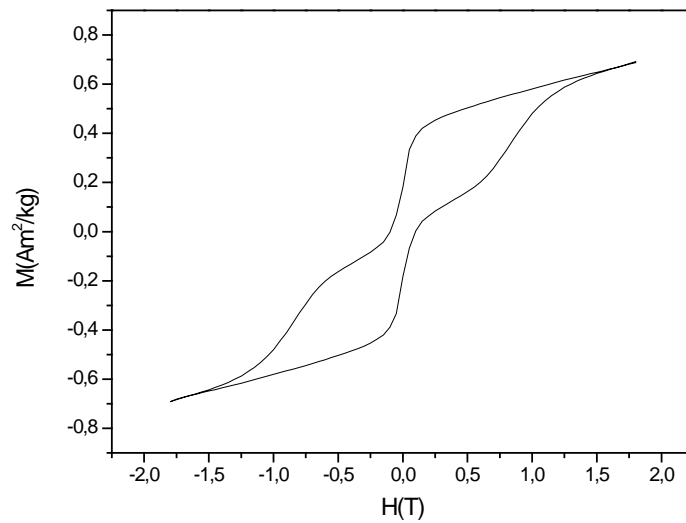
Από το βρόγχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Συνεκτικό πεδίο= $0,13\text{ T}$

Συνεκτικό πεδίο είναι το πεδίο που χρειάζεται προκειμένου να αρχίσει να απομαγνητίζεται το υλικό.

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,7\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.
- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0,19\text{ Am}^2/\text{kg}$.

Παραμένουσα μαγνήτιση είναι η μαγνήτιση που παραμένει στο υλικό (δηλαδή με μηδενικό πεδίο).



Σχήμα 8.3.1.3. Βρόχος υστέρησης (M vs H) στους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Συνεκτικό πεδίο= $0,10\text{ T}$

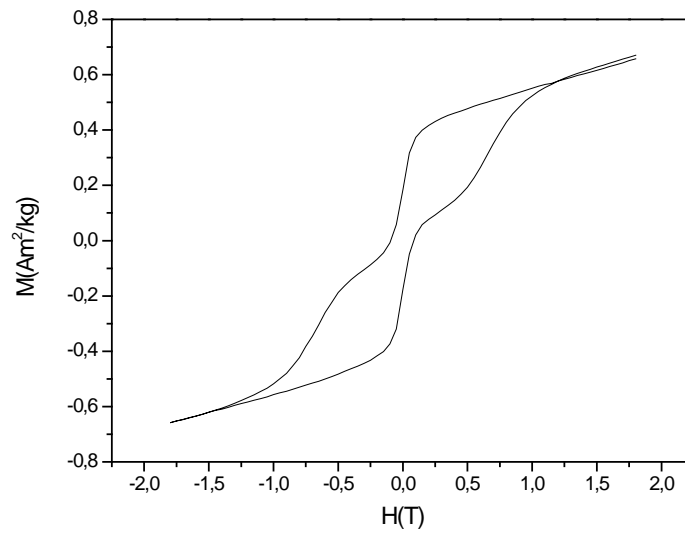
Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το συνεκτικό πεδίο μειώνεται.

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,69\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση είναι σχεδόν ίση για τους 23 και $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, υπάρχει μια πολύ μικρή μείωση με αύξηση της θερμοκρασίας.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0,18\text{ Am}^2/\text{kg}$.

Αντίστοιχα και η παραμένουσα μαγνήτιση είναι σχεδόν ίση στους 23 και $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, υπάρχει μία πολύ μικρή μείωση με αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 8.3.1.4. Βρόχος υστέρησης (M vs H) στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Συνεκτικό πεδίο= $0,08\text{ T}$

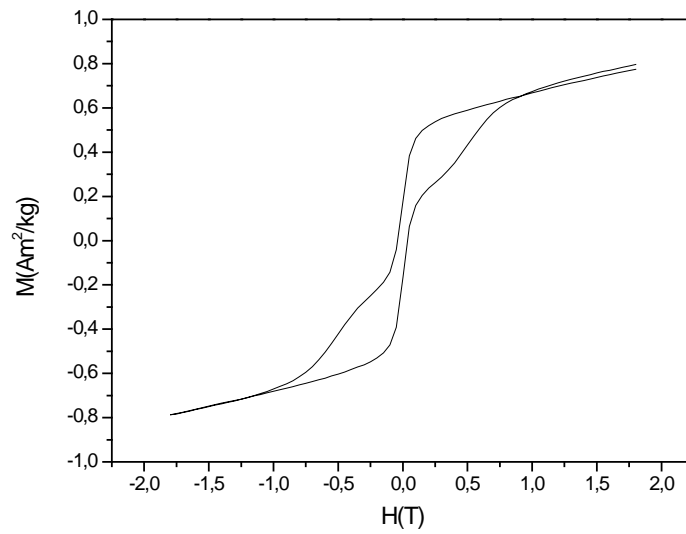
Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το συνεκτικό πεδίο μειώνεται.

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,66\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0,18\text{ Am}^2/\text{kg}$.

Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι ίση στους 50 και $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 8.3.1.5. Βρόχος υστέρησης (M vs H) στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

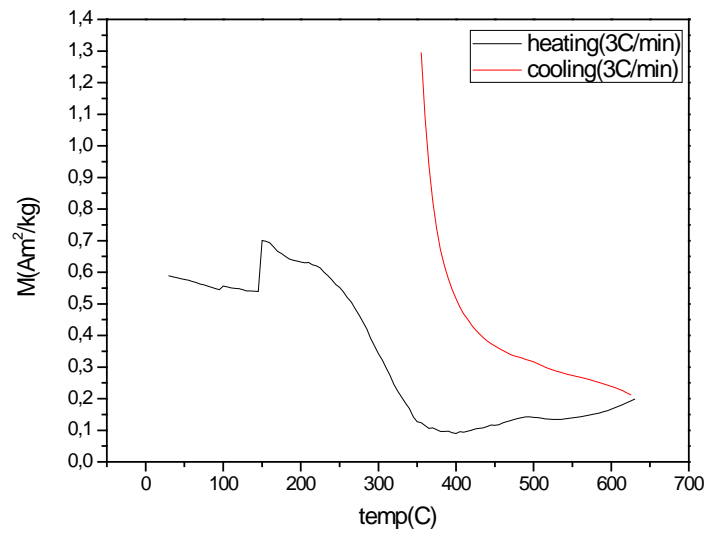
- Συνεκτικό πεδίο= $0,04\text{ T}$

Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το συνεκτικό πεδίο μειώνεται.

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,77\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

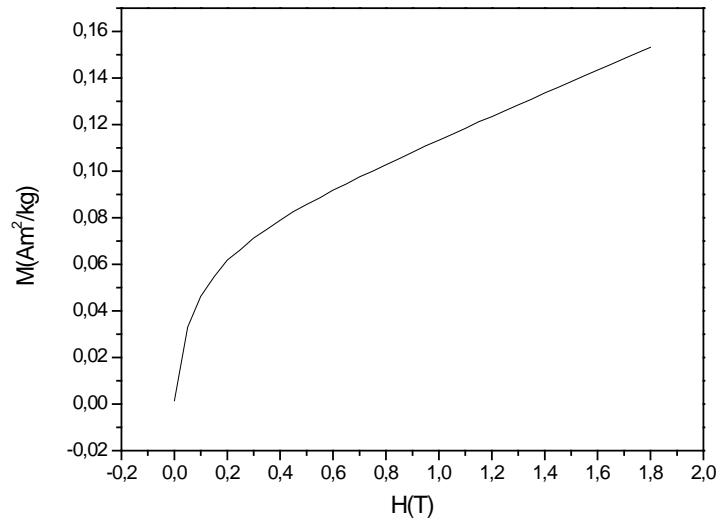
Η μέγιστη μαγνήτιση έχει αυξηθεί αρκετά σε σύγκριση με τις μετρήσεις στις θερμοκρασίες $23, 50$ και $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0,18\text{ Am}^2/\text{kg}$.



Σχήμα 8.3.1.6. Διάγραμμα μαγνήτισης-θερμοκρασίας (M vs T) σε μαγνητικό πεδίο 1 T.

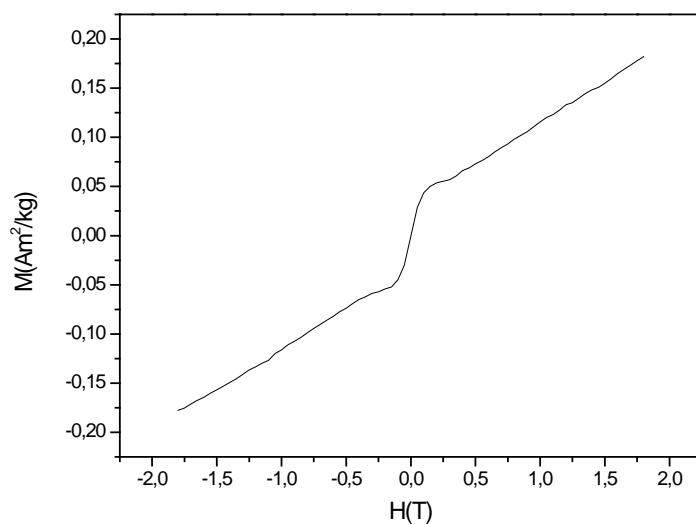
8.3.2 Δείγμα LN603-5 powder



Σχήμα 8.3.2.1. Διάγραμμα μαγνήτισης-μαγνητικού πεδίου (M vs H) σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C.

Από το διάγραμμα υπολογίζεται η μέγιστη μαγνήτιση στους 25 °C στο 1,8 T: 0,15 Am²/kg.

Παρατηρείται ότι η μέγιστη μαγνήτιση είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με αυτή του δείγματος LN603-3.



Σχήμα 8.3.2.2. Βρόχος υστέρησης (M vs H) στους $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Από το βρόχο υστέρησης παρατηρείται ότι το υλικό έχει παραμαγνητική συμπεριφορά. Στα παραμαγνητικά υλικά το συνεκτικό πεδίο θεωρείται περίπου 0, γεγονός που φαίνεται και από το διάγραμμα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο αυξημένο ποσοστό συγκέντρωσης του Διμητρίου.

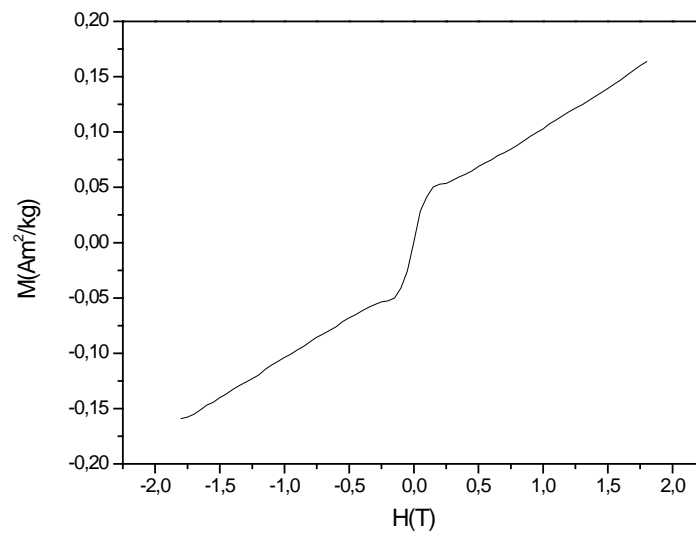
Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,18\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με του δείγματος LN603-3.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0\text{ Am}^2/\text{kg}$.

Η παραμένουσα μαγνήτιση θεωρείται περίπου μηδέν στα παραμαγνητικά υλικά.



Σχήμα 8.3.2.3. Βρόχος υστέρησης (M vs H) στους $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

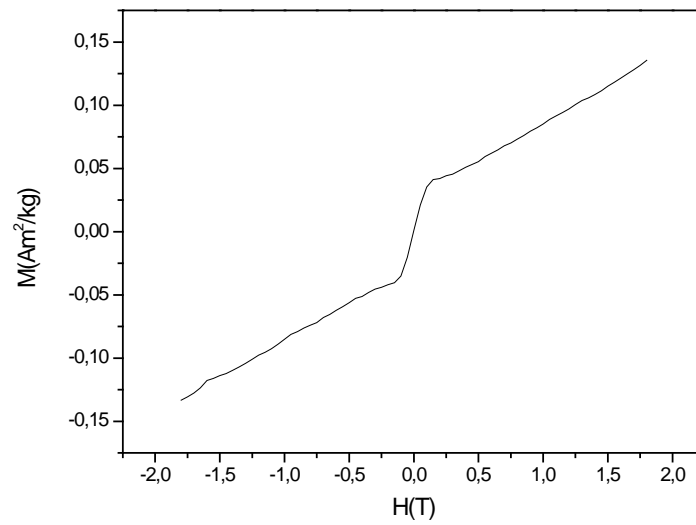
Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,16 \text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8 \text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση έχει μειωθεί πολύ λίγο σε σύγκριση με τους $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Επομένως η μέγιστη μαγνήτιση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0 \text{ Am}^2/\text{kg}$.

Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι μηδέν.



Σχήμα 8.3.2.4. Βρόχος υστέρησης (M vs H) στους $100\text{ }^\circ\text{C}$.

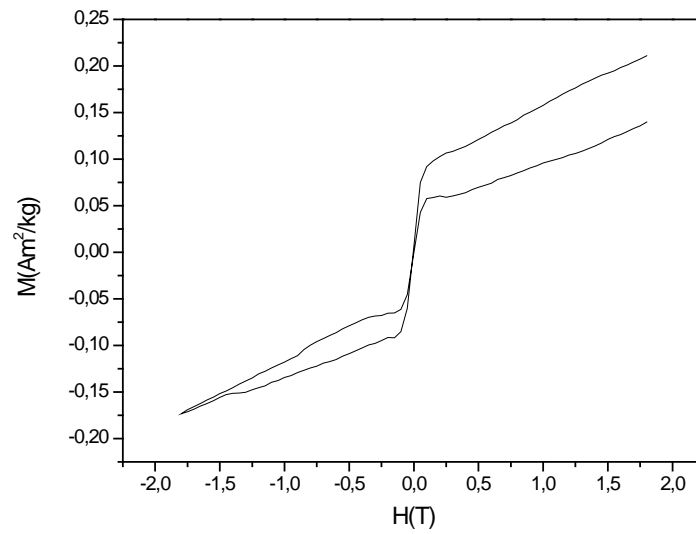
Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,14\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση έχει μειωθεί σε σύγκριση με τις θερμοκρασίες 23 και $50\text{ }^\circ\text{C}$.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0\text{ Am}^2/\text{kg}$.

Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι μηδέν.



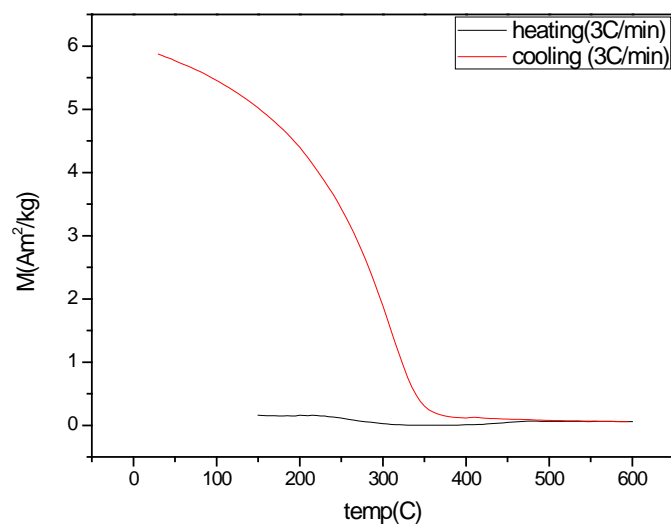
Σχήμα 8.3.2.5. Βρόχος υστέρησης (M vs H) στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Το υλικό συνεχίζει να συμπεριφέρεται παραμαγνητικά, αλλά όπως φαίνεται στο σχήμα παρατηρείται μια υστέρηση.

Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

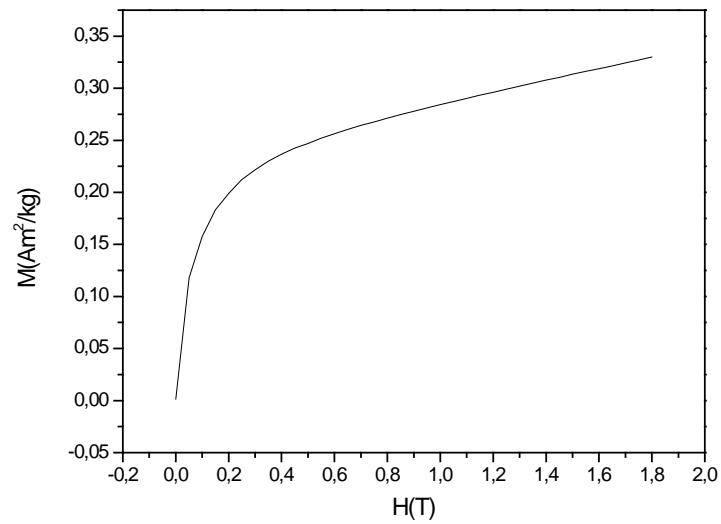
- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,14\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση είναι ίση με αυτή στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 8.3.2.6. Διάγραμμα μαγνήτισης- θερμοκρασίας (M vs T) σε μαγνητικό πεδίο 1 T .

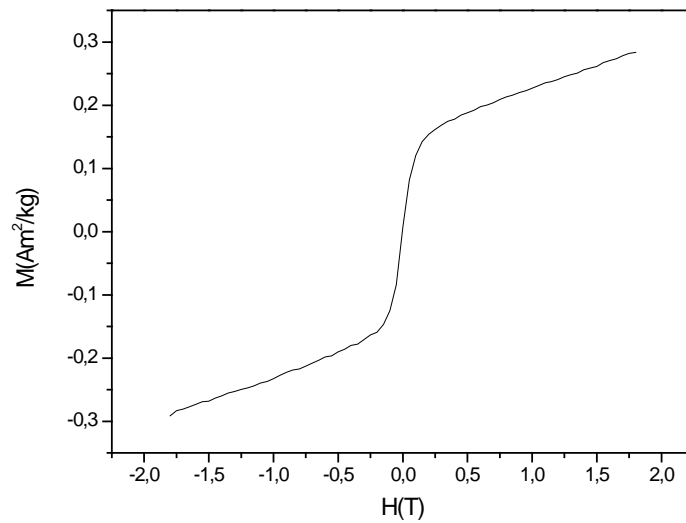
8.3.3 Δείγμα LN603-6 powder



Σχήμα 8.3.3.1. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου ($MvsH$) σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C.

Από το διάγραμμα υπολογίζεται η μέγιστη μαγνήτιση στους 25 °C στο 1,8 T: 0,33 Am²/kg.

Παρατηρείται ότι η μέγιστη μαγνήτιση είναι πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή του δείγματος LN603-5 και πλησιάζει αυτή του δείγματος LN603-3.



Σχήμα 8.3.3.2. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου (M vs H) στους 23 °C.

Από το βρόχο υστέρησης παρατηρείται ότι το υλικό έχει παραμαγνητική συμπεριφορά. Στα παραμαγνητικά υλικά το συνεκτικό πεδίο θεωρείται περίπου 0, γεγονός που φαίνεται και από το διάγραμμα.

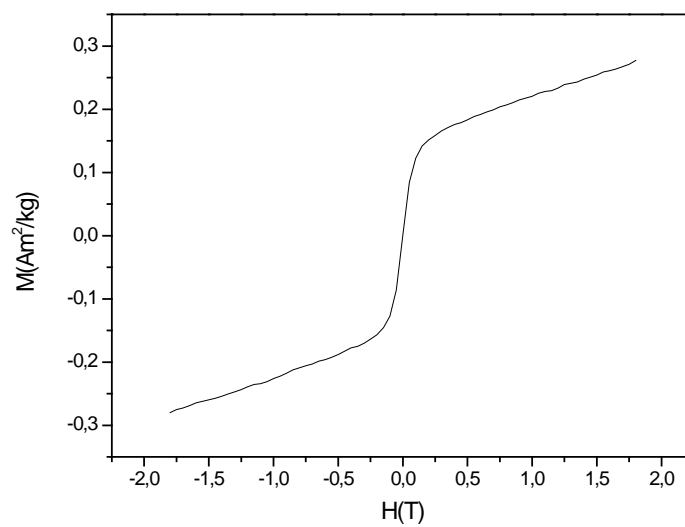
Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Μέγιστη μαγνήτιση: 0,28 Am²/kg στα 1,8 T.

Η μέγιστη μαγνήτιση είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με του δείγματος LN603-5 και πολύ μικρότερη του δείγματος LN603-3 (0,7 Am²/kg).

- Παραμένουσα μαγνήτιση: 0 Am²/kg.

Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι μηδέν.



Σχήμα 8.3.3.3. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου (M vs H) στους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

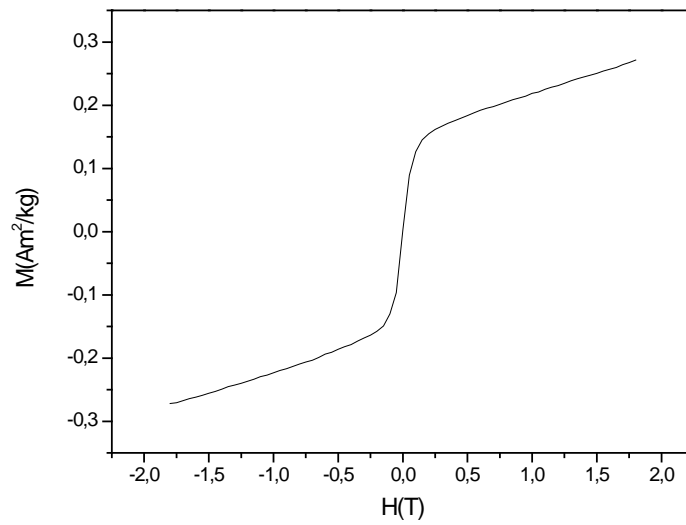
Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,28\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση είναι ίση με αυτή στους $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0\text{ Am}^2/\text{kg}$.

Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι μηδέν.



Σχήμα 8.3.3.4. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου (M vs H) στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

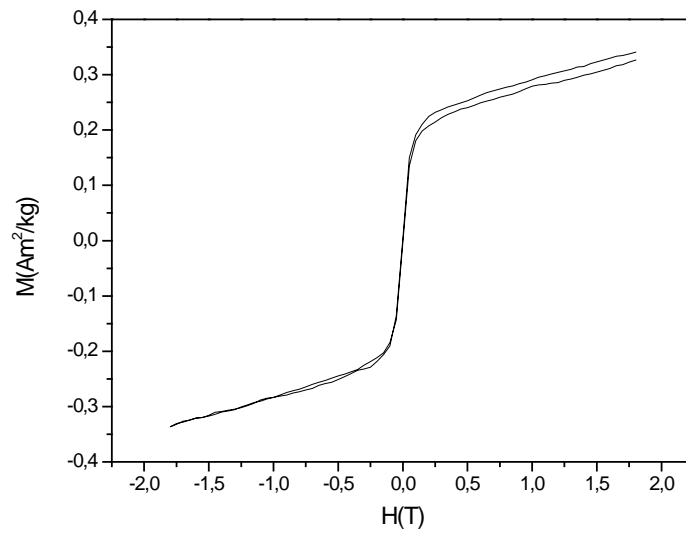
Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,27\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση είναι λίγο μικρότερη σε σύγκριση με αυτή στους 23 και $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Επομένως με αύξηση της θερμοκρασίας η μεγιστή μαγνήτιση μειώθηκε ελάχιστα.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0\text{ Am}^2/\text{kg}$.

Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι μηδέν.



Σχήμα 8.3.3.5. Διάγραμμα μαγνήτισης- μαγνητικού πεδίου ($MvsH$) στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

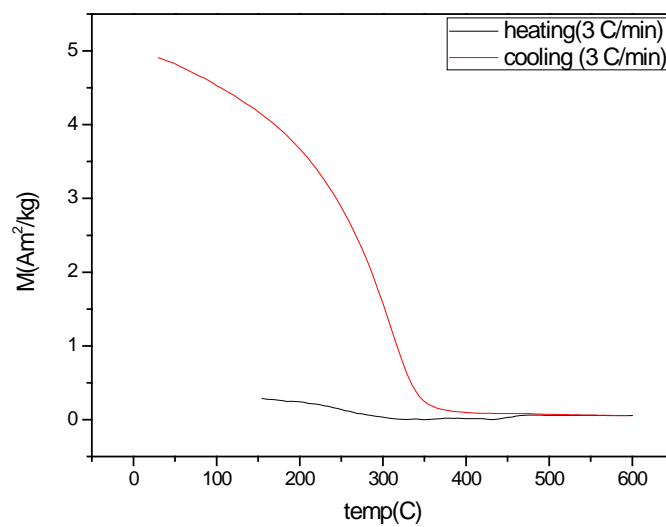
Από το βρόχο υστέρησης υπολογίζεται:

- Μέγιστη μαγνήτιση: $0,33\text{ Am}^2/\text{kg}$ στα $1,8\text{ T}$.

Η μέγιστη μαγνήτιση αυξήθηκε σε σύγκριση με αυτές των θερμοκρασιών 23 , 50 και $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Παραμένουσα μαγνήτιση: $0\text{ Am}^2/\text{kg}$.

Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι μηδέν.



Σχήμα 8.3.3.6. Διάγραμμα μαγνήτισης- θερμοκρασίας ($MvsT$) σε μαγνητικό πεδίο 1 T .

8.4 Μελέτη μαγνητοθερμικού φαινομένου

Όπως αναφέρθηκε και στο 1^ο Κεφάλαιο, η μέτρηση του μαγνητοθερμικού φαινομένου γίνεται με δύο τρόπους. Είτε με υπολογισμό της διαφοράς θερμοκρασίας (ΔT) με χρήση θερμομέτρου, είτε με υπολογισμό της συνολικής μεταβολής της εντροπίας (ΔS).

Για τον υπολογισμό της συνολικής μαγνητικής εντροπίας υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου χρησιμοποιείται η εξίσωση του Maxwell:

$$\Delta S_m = \int_{H_{min}}^{H_{max}} \left(\frac{dM}{dT} \right) dH$$

Ή πιο απλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η σχέση:

$$\Delta S_m(T_n) = \sum_i \frac{\Delta(M_{i+1} - M_i)}{\Delta(T_{n+1} - T_n)} \Delta H_i$$

Με χρήση της παραπάνω σχέσης και με δεδομένα από τις ισόθερμες καμπύλες:

- $\Delta S = 2,5 \text{ j/kg k}$ με μαγνητικό πεδίο από 0-1 T σε θερμοκρασία 25 °C

Από δεδομένα μελετών έχει βρεθεί ότι από 0-5 T:

- $\Delta S = 5,7 \text{ j/kg k}$ με μαγνητικό πεδίο από 0-5 T σε θερμοκρασία 25 °C

Συνεπώς όπως αναφέρεται στο 1^ο Κεφάλαιο σε σύγκριση με το γαδολίνιο, που είναι το πιο χαρακτηριστικό μέταλλο, το οποίο έχει $\Delta S = 10 \text{ j/kg k}$ με μαγνητικό πεδίο από 0-5 T στους 25 °C, η μεταβολή εντροπίας που υπολογίστηκε είναι περίπου η μισή.

9 Συμπεράσματα

Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο είναι ένα σημαντικό κομμάτι των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών. Είναι σίγουρο ότι θα απασχολήσει τους επιστήμονες τις επόμενες δεκαετίες λόγω των σημαντικών εφαρμογών του, τόσο στην Ιατρική όσο και στη Μαγνητική Ψύξη. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα ώστε να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στον ανθρώπινο οργανισμό για την καταπολέμηση του καρκίνου. Ο καρκίνος είναι ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα υγείας που παρατηρούνται σήμερα στις αναπτυγμένες χώρες. Οι στατιστικές δείχνουν ότι αποτελεί τη δεύτερη πιο συχνή αιτία θανάτου μετά τις καρδιοπάθειες. Περαιτέρω έρευνα απαιτείται επίσης και στον τομέα της μαγνητικής ψύξης όπου με μείωση έως και 30% της κατανάλωσης ενέργειας σε σχέση με τα συμβατικά ψυγεία, αποτελεί σημαντικό παράγοντα για εξοικονόμηση ενέργειας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε η λειτουργία του μαγνητοθερμικού φαινομένου καθώς επίσης και ο προσδιορισμός των μαγνητοθερμικών δυναμικών, μεταβολή θερμοκρασίας και μεταβολή εντροπίας.

Επίσης έγινε ανάλυση του φαινομένου και σύγκριση σε διάφορες ενώσεις μετάλλων. Σε αντισιδηρομαγνητικά και σιδηρομαγνητικά υλικά, καθώς επίσης σε πραγματικές ενώσεις, σε ενώσεις σπανίων γαιών και σε ενισχυμένες ενώσεις σπανίων γαιών. Για κάθε μια από τις οποίες αναφέρθηκαν παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο και παρουσιάστηκε μέσω σχημάτων η εξάρτηση κάθε μιας από αυτές.

Για το Πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας συνθέθηκαν τρία δείγματα της ένωσης $Ce_xLa_{1-x}Ni_5$ με αυξανόμενη την αναλογία σε δημήτριο. Ο κύριος τρόπος χρήσης της ένωσης αυτής είναι η αποθήκευση υδρογόνου, λόγω της δομής της που ευνοεί την απορρόφηση και την εκρόφηση υδρογόνου. Για το λόγο αυτό έγινε αναφορά στη σημασία του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας και στους τρόπους αποθήκευσής του.

Για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής διαδικασίες: τήξη βολταϊκού τόξου (arc melting), μηχανική άλεση (Ball milling) και θερμική ανόπτυση με σκοπό να επιτευχθεί ομοιομορφία, μείωση του μεγέθους των κόκκων και να βελτιωθούν οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων.

Για την ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν: μέτρηση περίθλασης ακτίνων X (XRD) καθώς επίσης ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και μαγνητικές μετρήσεις (VSM)

Από την περίθλαση ακτίνων X έγινε ταυτοποίηση των υλικών με χρήση του προγράμματος Jade6. Οι κορυφές του φάσματος XRD ταυτοποιήθηκαν ότι ανοίκουν στα στοιχεία La (λανθάνιο), Ni (νικέλιο) και Ce (δημήτριο). Επίσης με χρήση του προγράμματος Rietica

πραγματοποιήθηκε ανάλυση Rietveld και βρέθηκαν οι πλεγματικές σταθερές του υλικού. Οι πλεγματικές σταθερές παρατηρήθηκε ότι μειώθηκαν σε σύγκριση με την ένωση LaNi_5 που είναι αναμενόμενο λόγω την ιοντικής ακτίνας του δημητρίου.

Από την διαδικασία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της ακριβής σύστασης των δειγμάτων με χρήση χημικής ανάλυσης EDS. Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλούν οι μεγάλες διαφορές στη σύσταση από περιοχή σε περιοχή των δειγμάτων γεγονός που οφείλεται στην μη ομοιογένεια του μίγματος. Επίσης πρέπει να αναφερθεί η μεγάλη διαφορά στη σύσταση των δειγμάτων και ιδιαίτερα στα μεγάλα ποσοστά του δημητρίου (Ce), στα δείγματα LN603-5 και LN603-6, τα οποία ξεπερνούν και πολλές φορές είναι διπλάσια από αυτά του λανθανίου.

Από τη διαδικασία μαγνητικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε ανάλυση και σύγκριση των δειγμάτων για τις τιμές του συνεκτικού πεδίου, μέγιστης μαγνήτισης και παραμένουσας μαγνήτισης. Ιδιαίτερη σημασία έχει η παραμαγνητική συμπεριφορά των δειγμάτων LN603-5 και LN603-6, γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για τις εφαρμογές του μαγνητοθερμικού φαινομένου. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη μαγνήτιση αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού του δημητρίου, που οφείλεται σε δευτερογενείς φάσεις που εμφανίζονται τύπου 1:5 με άλλα ποσοστά.

Τέλος έγινε υπολογισμός της μεταβολής της μαγνητικής εντροπίας και αποδείχτηκε ότι είναι περίπου η μισή από αυτή του γαδολινίου. Η τιμή αυτή μπορεί να αυξηθεί με περαιτέρω έρευνα, επεμβαίνοντας στη μικροδομή με την προσθήκη νέων στοιχείων.

Το μαγνητοθεμικό φαινόμενο μελετάται κυρίως σε ενώσεις σπανίων γαιών καθώς έχει αποδειχτεί ότι παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες μεταβολές μαγνητοθερμικών δυναμικών. Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει και θα συνεχιστεί η έρευνα σε ενισχυμένες ενώσεις σπανίων γαιών και αναμένεται ότι σύντομα θα βρεθεί κάποια ένωση με μεγάλες μαγνητοθερμικές δυνατότητες που θα βοηθήσει για περαιτέρω χρήση του φαινομένου αυτού.

10 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Βιβλιογραφικές πηγές

- [1] Karl G. Sandeman, “Magnetocaloric materials: the search of the new systems”, Scripta Materialia (2012)
- [2] N.A. de Oliveira, P.J von Ranke, “Theoretical aspects of the magnetocaloric effect”, Physics Reports 489 (2010) 89-159
- [3] E.P. Nobrega, N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, A. Troper, “Magnetocaloric effect in rare earth based compounds: A Monte Carlo study”, Physica B 378-380 (2006) 716-717
- [4] Andrej Kitanovski, Peter W. Egolf, “Innovative ideas for future research on magnetocaloric technologies”, International journal of refrigeration 33 (2010) 449-464
- [5] H. Wada, S. Tomekawa, M. Shiga, “Magnetocaloric properties of a first order magnetic transition system”, Cryogenics 39 (1999) 915-919
- [6] L.G. de Medeiros Jr, N.A. de Oliveira, A. Troper, “Giant magnetocaloric and barocaloric effect in MnAs”, Journal of Alloys and Compounds 501 (2010) 177-182
- [7] Benjamin Podmijnsak , “The magnetocaloric effect”, Seminar of the lecture
- [8] N.A.de Oliveira, “Magnetocaloric effect in rare earth doped compounds”, Journal of Alloys and Compounds 455 (2008) 81-86
- [9] L.T. Tai, B.T. Hang, N.P. Thuy, T.D. Hien, “ Magnetic properties of LaNi₅-based compounds”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 262 (2003) 485-489
- [10] Prof.Dr. Romulus Tetean, Andrian Bezerghceanu, “Magnetocaloric effect in-3d transition metal intermetallic and oxidic compounds”, Babes-Bolyai University of Cluj-Napoca (2012)
- [11] Καρλα Αναστασια, Σιαμπιρη Ανθη, “Εφαρμοσμενος Μαγνητισμος- Μαγνητικη Ψυξη”, Αριστοτελειο Πανεπιστημιο Θεσσαλονικης Τμημα Φυσικης
- [12] I.P.Jain, R.K.Jain, Ankur Jain, Shivani Agarwal, V. Ganesan, “Characterization and hydrogenation of CeNi₅Cr_x (x=0,1,2) alloys”, University of Rajasthan, India (2004)
- [13] K.R.Clay, A.J.Goudy, R.G.Schweibenz, A.Zarynow, “The effect of partial replazement of lanthanum in LaNi₅-H with Cerium, Praseodymium and Neodymium”, Journal of the Less-Common Metals (1990) 153-162

Ηλεκτρονικές πηγες

[14] <http://ec.europa.eu>

[15] <http://www.oikologio.gr>

[16] <http://www.bioenergynews.blogspot.com>

[17] <http://13tee-thess.thess.sch.gr>

[18] <http://www.allaboutenergy.gr>

[19] <http://www.geo.auth.gr>