

**MASTER**

**Elektrische geleidbaarheid en thermokracht in de reeks  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ,  $0 < x < 1$**

Bovy, M.W.L.

*Award date:*  
1980

[Link to publication](#)

**Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Verslag van een afstudeerwerk verricht in de vakgroep Vaste Stof  
Fysika van de afdeling Natuurkunde, Technische Hogeschool Eindhoven,  
in de periode november 1978 - oktober 1979.

Elektrische geleidbaarheid  
en thermokracht in de reeks  
 $\text{Zn}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ ,  $0 < x < 1$ .

oktober 1979

M. Bovy

Afstudeerhoogleraar: Prof.dr. F. v.d. Maesen  
Afstudeercoach: Dr.ir. V.A.M. Brabers

Hierbij wil ik Ir. J. Talboom en Dr.ir. V. Brabers danken voor de  
begeleiding bij dit afstudeerwerk, Ing. L. de Bont voor het ver-  
vaardigen van de preparaten en W. v.d. Vleuten voor technische  
bijstand bij de experimenten.

## INHOUD

SAMENVATTING	3
1. INLEIDING	4
2. BEREIDING EN STRUKTUUR VAN ZINK-FERRO FERRIETEN	6
2.1 De bereiding van polykristallijne zink-ferro ferrieten	6
2.2 De kristalstructuur	7
2.3 De zuurstofdruk tijdens de nabehandeling	9
3. THEORIE ELEKTRISCHE GELEIDING IN FERRIETEN	14
3.1 Inleiding	14
3.2 Hoppinggeleiding	15
3.3 De invloed van wanorde	17
3.4 De invloed van magnetische ordening	19
4. EXPERIMENTELE METHODEN GELEIDINGS- EN THERMOKRACHTMETINGEN	21
4.1 Geleidingsmetingen	21
4.1.1 Geleidingsmetingen bij 100-350 K	22
4.1.2 Geleidingsmetingen bij 300-950 K	22
4.2 Thermokrachtmetingen bij 100-350 K	23
4.3 Automatische opslag en verwerking van de meetgegevens	25
5. RESULTATEN GELEIDINGS- EN THERMOKRACHTMETINGEN	28
5.1 Geleidingsmetingen	28
5.2 Thermokrachtmetingen	33
6. DISKUSSIE EN INTERPRETATIE	35
6.1 Vergelijking met literatuurwaarden	35
6.2 Vergelijking van de meetresultaten met het klassieke bandenmodel	38
6.3 Interpretatie van de meetresultaten met behulp van hoppingmodellen	38
6.4 De invloed van wanorde	41
7. KONKLUSIES	42
LITERATUUR	43
APPENDIX: Specifieke geleidbaarheid en Seebeck-coëfficiënt van enige aluminiumferrieten	45

#### SAMENVATTING

Onderzocht werden het elektrisch geleidingsvermogen en de thermokracht van polykristallijne zink-ferro ferrieten in de temperatuurgebieden 100-950 K, respectievelijk 100-300 K.

De geleiding van de mengkristallen heeft een halfgeleiderkarakter, maar de klassieke bandentheorie geeft geen bevredigende beschrijving van geleiding en thermokracht. Gebruik moet worden gemaakt van polaronhopping- en wanordesysteemmodellen. Ook bleek magnetische ordening een rol te spelen.

Bij de bereiding van de preparaten moest speciale aandacht besteed worden aan de mikrostructuur, ter voorkoming van korrelgrenseffekten bij de geleidingsmetingen.

## 1. INLEIDING

Het in dit verslag besproken onderzoek naar het elektrisch geleidingsmechanisme van de mengreeks  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  past in het kader van het onderzoek van de werkeenheid oxidische materialen van de vakgroep vaste stof fysika, waarbij door het systematisch onderzoeken van verschillende mengreeksen van het type  $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (Me = Mn, Ti, Mg, etc.) getracht wordt inzicht te verkrijgen in het fysisch gedrag van deze materialen.

De genoemde mengreeksen kristalliseren in de spinelstructuur, waarbij de zuurstofionen een f.c.c.-kubische dichtste bolstapeling vormen en de metaalionen in de holtes van deze stapeling een plaats vinden. Door het variëren van de samenstellingsparameter  $x$  en het substitutieion Me kan, bij een bij benadering gelijkblijvende kristalstructuur, een breed scala van fysische eigenschappen gerealiseerd worden. Zo heeft het elektrisch geleidingsvermogen  $\sigma(T)$  van magnetiet ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) een metallisch karakter voor temperaturen boven  $\pm 120$  K, de Verweytemperatuur, daarbeneden daarentegen een halfgeleiderkarakter.

De meeste mengkristallen met  $x \neq 1$  vertonen eveneens een halfgeleiderkarakter met een exponentieel verband tussen  $\sigma$  en  $T$ , en de ferrieten  $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$  hebben meestal een zo hoge specifieke weerstand dat ze als isolatoren te beschouwen zijn.

De in dit verslag besproken zink-ferro ferrieten hebben een relatief eenvoudige structuur: alle Zn-ionen bezetten in het spinelrooster plaatsen met een tetraëdrische omringing van zuurstofionen (de A-plaatsen) en hebben valentie 2+. Aangezien geleiding plaatsvindt door uitwisseling van elektronen tussen  $\text{Fe}^{3+}$ - en  $\text{Fe}^{2+}$ -ionen op de B-plaatsen zal het begrip van de invloed van zinksubstitutie op de tetraëderplaatsen inzicht kunnen verschaffen in het gedrag van andere mengferrieten, waarvan de gesubstitueerde metaalionen soms twee valentietoestanden kunnen hebben en verdeeld zijn over zowel A- als B-plaatsen. De huidige stand van de theorie van de elektrische geleiding in overgangsmetaaloxiden, tot welke groep van materialen de meeste ferrieten gerekend kunnen worden, is echter nog zodanig dat zelfs voor eenvoudige ferrieten geen sluitende theoretische beschrijving gegeven kan worden.

Het elektrisch gedrag van overgangsmetaaloxiden kan namelijk niet beschreven worden met de Bloch-Wilson-Sommerfeld bandentheorie, maar wordt geïnterpreteerd met behulp van polaronen, hoppingmodellen, etc., terwijl voor

niet-stoichiometrische of gedeeltelijk met een ander metaal gesubstitueerde oxiden wanordetheorieën ontwikkeld zijn. Experimenteel onderzoek aan eenvoudige ferrieten kan derhalve materiaal aandragen voor de ontwikkeling en het toetsen van dergelijke theorieën en modellen.

Onderzoek aan ferrieten is echter niet alleen van theoretisch belang, maar kan ook bijdragen tot betere toepassing van deze materialen en ont-sluiting van nieuwe gebruiksmogelijkheden. Traditionele toepassingen van ferrieten liggen vooral op het gebied van magnetische materialen (infor-matiedragers in komputers en audiovisuele systemen, hoogfrequent trans-formatorkernen, transducers, enz. [1, 2]), waarbij vooral hoogohmige ferrieten van belang zijn. Nieuwe toepassingen liggen wellicht op het gebied van hoge temperatuur elektrodes in energieomzettingssystemen [3], waarvoor laagohmige, temperatuurbestendige ferrieten, zoals ijzeralumi-naten, nodig zijn.

Het doel van dit afstudeerwerk was op de eerste plaats experimentele gegevens te verzamelen over het elektrisch geleidingsmechanisme in zink-ferro ferrieten, ten behoeve van het toetsen en ontwikkelen van theoretische modellen. Het eerste probleem bij het onderzoek was het bereiden van goed gedefinieerde preparaten. Het maken van eenkristallen stuit, vanwege de vluchtigheid van zink bij hoge temperaturen, op grote technologische moeilijkheden. Daarom werd gekozen voor de bereiding van polykristallijne preparaten volgens een keramische procedure, waarbij, om uitscheidingen aan de korrelgrenzen te voorkomen, speciale aandacht geschonken moet worden aan de zuurstofstoichiometrie. Een model uit de defektchemie diende hierbij als leidraad.

Aan aldus bereide preparaten  $Zn_x Fe_{3-x} O_4$ , met  $x = 0.2, 0.4, 0.6$  en  $0.8$ , werden geleidings- en thermokrachtmetingen verricht in de temperatuur-gebieden 100-950 K respektievelijk 100-950 K.

Een in dit verslag beschreven eenvoudig hoppingmodel geeft uitkomsten die in orde van grootte overeenkomen met de experimentele gegevens, maar om met name de grote samenstellingsafhankelijkheid van de specifieke geleidbaarheid te kunnen begrijpen zullen ingewikkelder modellen gebruikt moeten worden.

In een appendix worden verder nog enige resultaten gegeven van gelei-dings- en thermokrachtmetingen aan aluminiumferrieten ( $x = 0.005, 0.03, 0.1$  en  $0.2$ ), die in de beginfase van dit afstudeerwerk verricht zijn. In verband met moeilijkheden bij de bereiding van mengkristallen met een hoger Al-gehalte is deze reeks in deze verslagperiode nog niet verder onderzocht.

## 2. BEREIDING EN STRUKTUUR VAN ZINK-FERRO FERRIETEN

### 2.1 De bereiding van polykristallijne zink-ferro ferrieten

Van de mengreeks  $Zn_x Fe_{3-x} O_4$  werden polykristallijne preparaten met samenstellingen  $x=0.2, 0.4, 0.6$  en  $0.8$  bereid volgens de hieronder beschreven keramische procedure.

De uitgangsmaterialen  $Fe_2O_3$  (Merck p.a.) en ZnO (Baker "Analyzed"), beide in poedervorm, worden in de juiste zink/ijzer verhouding gemengd en in een kogelmolen in agaten mortieren een half uur gemalen.

De poeders worden vervolgens vier uur voorgestookt op  $850\text{ }^\circ\text{C}$  in platina kroezen in een oven waar  $CO_2$  doorgeleid wordt. Hierbij wordt een eerste reactie tussen de uitgangsmaterialen op gang gebracht. De poeders worden daarna weer een half uur in de kogelmolen gemalen, in de vorm van staafjes geperst en vervolgens 2 uur op  $900\text{ }^\circ\text{C}$  en 3 uur op  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  in vacuüm gehomogeniseerd. Hierbij reageren ZnO en  $Fe_2O_3$  verder tot spinelkristallieten. De staafjes worden vervolgens in platina gewikkeld en bij  $1275\text{ }^\circ\text{C}$  gesinterd, eerst een half uur in vacuüm en daarna 2 uur in de in tabel 2.1 aangegeven atmosfeer.

De volgende stap in de bereiding, de nabehandeling, dient om de zuurstofstoichiometrie in de preparaten goed in te stellen, zodat uitscheidingen van geoxideerde fasen, het gevolg van de in de vorige stappen gehanteerde overmaat zuurstof, gereduceerd worden en in de spinelfase overgaan. De gesinterde staafjes worden hiertoe gedurende 3 uur op  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  verhit in een  $CO-CO_2$  mengsel waarvan samenstelling en bijbehorende zuurstofdruk in tabel 2.1 zijn aangegeven. In par. 2.3 worden enige overwegingen gepresenteerd die geleid hebben tot de keuze van deze drukken.

Tabel 2.1: Overzicht gebruikte gasmengsels bij sinteren en nabehandeling van  $Zn_x Fe_{3-x} O_4$ .

x	sinteratmosfeer		atmosfeer nabehandeling	
	gasmengsel	$\log p_{O_2}$ (atm.)	gasmengsel	$\log p_{O_2}$ (atm.)
0.2	100% $CO_2$	-3.52	90% $CO_2$ - 10%CO	-9.01
0.4	100% $CO_2$	-3.52	96% $CO_2$ - 4% CO	-8.15
0.6	99% $CO_2$ - 1% $O_2$	-1.00	99% $CO_2$ - 1% CO	-6.93
0.8	95% $CO_2$ - 5% $O_2$	-0.30	$CO:CO_2 = 1:300$	-5.97

Ter vermindering van het aantal roosterfouten en eventuele inhomogeniteiten worden de preparaten tenslotte, weer in platina gewikkeld, in vacuüm ( $10^{-5}$  Torr) gepompte kwartsampullen gedurende 70 uur op  $840^{\circ}\text{C}$  geannealed. De ampullen worden hierna snel afgekoeld in een bak met water.

## 2.2 De kristalstructuur

De mengkristallen van de reeks  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) kunnen beschouwd worden als vaste stof oplossingen van  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetiet). Deze stoffen behoren tot een grote groep van materialen met de algemene formule  $\text{XY}_2\text{O}_4$ , waarbij X en Y meestal overgangsmetalen zijn met valentie 2+ respektievelijk 3+, en die kristalliseren in de spinelstructuur met ruimtegroep  $O_h^7$  (Fd3m). Deze structuur ontleent zijn naam aan het natuurlijk mineraal "spinel":  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . In fig. 2.1 is een eenheidscel van de spinelstructuur, die acht formuleëenheden  $\text{XY}_2\text{O}_4$  bevat, getekend. Hierbij kan men zich de eenheidscel opgedeeld denken in oktanten die om en om verschillend zijn (zie inzet). In de grote figuur zijn de voorste vier oktanten verder uitgetekend. De zuurstofionen vormen bij benadering een f.c.c. dichtste bolstapeling en een gedeelte van de holtes wordt bezet door metaalionen. De door een metaalion bezette plaatsen die een tetraëdrische omringing van zuurstofionen hebben worden A-plaatsen ge-

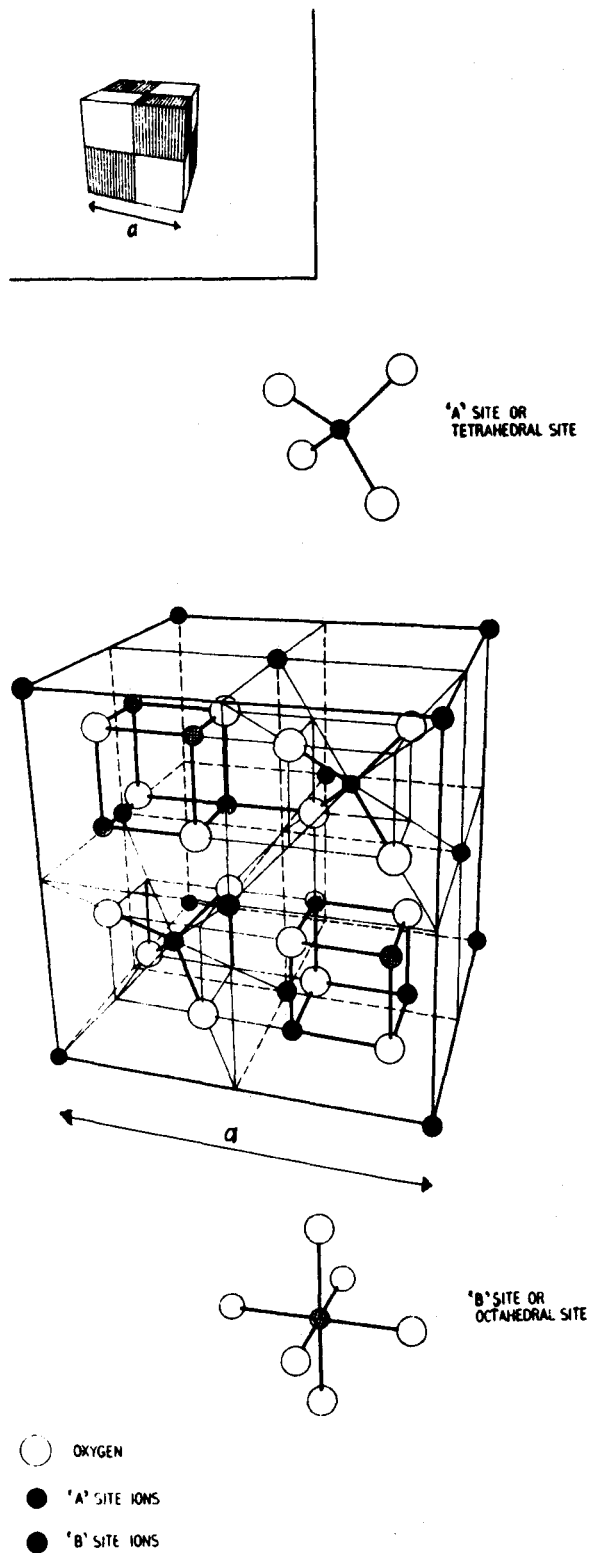


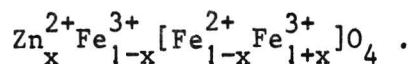
Fig. 2.1: Eenheidscel van de spinelstructuur.



genoemd, de metaalionposities met oktaëdrische omringing noemt men B-plaatsen. Per eenheidscel zijn er 32 zuurstofplaatsen, 16 B-plaatsen en 8 A-plaatsen. Om de verdeling van van de metaalionen van een stof  $XY_2O_4$  gebruikt men een notatie waarbij de ionen op de B-plaatsen met rechte haken omgeven worden. De configuratie  $X[Y_2]O_4$  wordt normaal spinel genoemd, de configuratie  $Y[XY]O_4$  noemt men invers en de tussenvorm  $X_{1-\delta}Y_\delta[X_\delta Y_{2-\delta}]O_4$  duidt men aan met gemengd spinel.

Van de experimentele technieken die informatie geven over de kationverdeling geeft neutronendiffractie de meest eenduidige informatie. Hastings en Corliss [4] vonden met deze techniek dat  $ZnFe_2O_4$  de normaalstructuur  $Zn^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$  heeft, terwijl Shull et. al. [5] vaststelden dat magnetiet de inverse structuur  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$  heeft, hiermee een hypothese van de Boer en Verwey [6] bevestigend.

De mengreeks  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  zal dan de volgende kationverdeling hebben:



Uit de structuren van  $Fe_3O_4$  en  $ZnFe_2O_4$  is af te leiden dat dit, energetisch gezien, de gunstigste kationverdeling is.

De roosterkonstanten van de preparaten (en van  $Fe_3O_4$  en  $ZnFe_2O_4$ ) werden door L. de Bont met behulp van röntgendiffraktometrie bepaald en zijn in fig. 2.2 samen met enige literatuurwaarden weergegeven. We zien dat de roosterkonstante nagenoeg lineair van de samenstellingsparameter afhangt, in overeenstemming met wat bij vele andere mengferrieten is gevonden [10]. De roosterkonstanten van de mengreeks  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  werden eerder gemeten door N. Miyata [11] en zijn resultaten zijn in fig. 2.3 weergegeven. De meeste punten van zijn metingen komen, binnen de meetnauwkeurigheid, met de onze overeen, maar over het algemeen liggen ze iets lager. Het gaat hier om éénkristallijne preparaten, bereid volgens de Bridgmanmethode in lucht. Omdat hierbij een belangrijk percentage zink kan uitdampen is de samenstelling achteraf m.b.v. natte chemische analyse bepaald, hetgeen een onnauwkeurigheid in de x-koördinaat introduceert.

Elektrische geleidingsmetingen aan deze preparaten worden in par. 6.1 besproken.

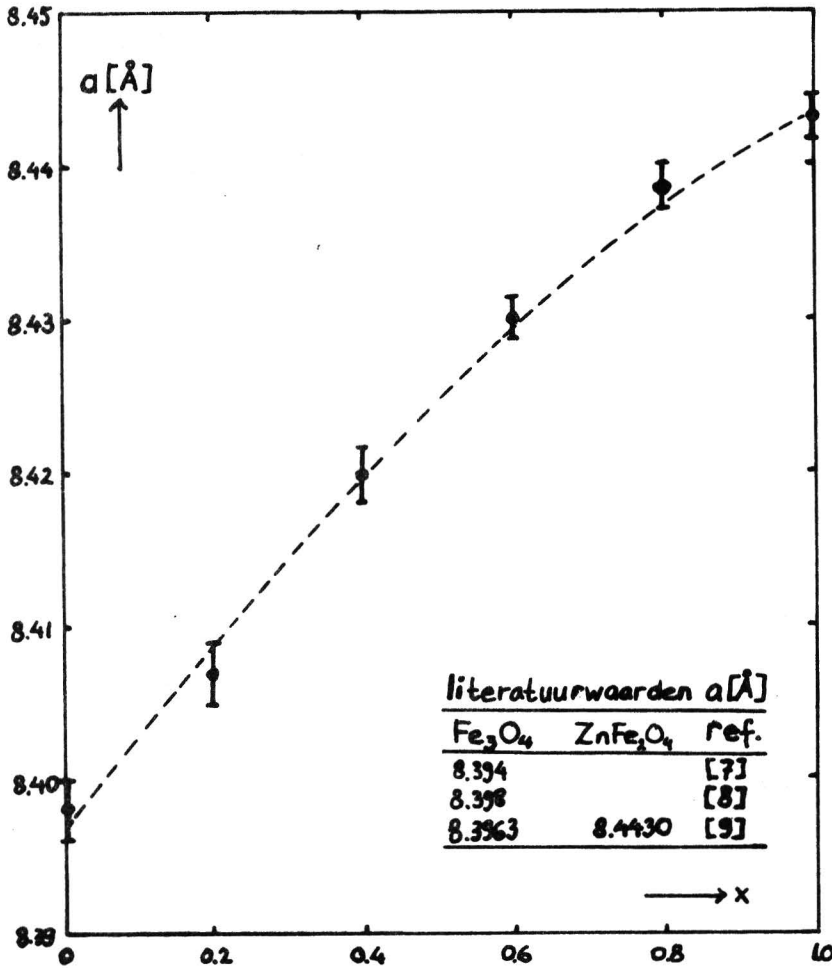


Fig 2.2:  
Roosterkonstante  $a$  van  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  als functie van  $x$ .

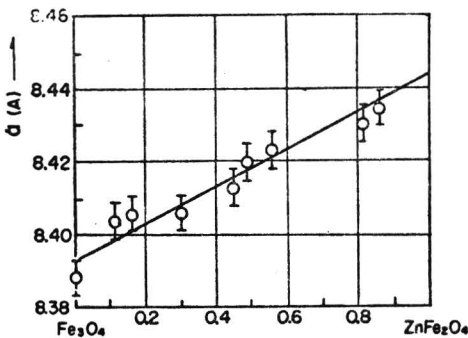


Fig. 2.3:  
Roosterkonstante  $a$  van  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  als functie van de samenstelling volgens Miyata [11].

### 2.3 De zuurstofdruk tijdens de nabehandeling

Aangezien de elektrische geleidbaarheid van laagohmig polykristallijn materiaal zeer gevoelig is voor de geringste hoogohmige uitscheiding aan de korrelgrenzen, moet extra aandacht besteed worden aan de keuze van de zuurstofdruk bij de nabehandeling. Het probleem is dat bij de temperatuur van het annealen,  $840^{\circ}\text{C}$ , de oplosbaarheid van  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ofwel de maximale

kationvakaturekoncentratie of zuurstofovermaat)

in het spinelmengkristal veel kleiner is dan bij de nabehandelingstemperatuur, 1200 °C.

Uit thermodynamische overwegingen kan men afleiden dat het existentiegebied van

$Zn_x Fe_{3-x} O_{4+\delta}$  er ongeveer uitziet als in fig. 2.4. De grens met de gereduceerde fasen valt praktisch samen met de lijn  $\delta = 0$ . Bij hogere temperaturen kunnen er echter wel een redelijk aantal kationvakatures in het spinel aanwezig zijn. Indien echter een mengkristal dat bij hoge temperatuur een groot aantal kationvakatures bevat (punt A in fig. 2.4)

langzaam afgekoeld wordt, of lange tijd op een iets lagere temperatuur gehouden wordt, is de kans groot dat de grens van het existentiegebied overschreden wordt (punt B) en er uitscheidingen ontstaan van geoxideerde fasen, bijvoorbeeld  $\alpha-Fe_2O_3$ . Het spreekt vanzelf dat de lagere temperatuur waarover gesproken wordt toch nog zo hoog moet zijn dat er nog vakaturediffusie door het rooster mogelijk is. In fig. 2.5 is een mikroskoop-opname te zien van magnetiet waarin bij 1200 °C een overmaat zuurstof in de spinelfase opgelost was en na langdurige verhitting op 400 °C de uitscheidingen ontstonden die te zien zijn als rechte witte strepen. Het betreft hier monokristallijn materiaal, waarbij de uitscheiding op bepaalde preferente kristalvlakken plaatsvindt.

Teneinde uitscheidingen te voorkomen moeten we dus de zuurstofovermaat in het spinel bij de nabehandeling zodanig instellen dat bij het annealen de rechter fasegrens niet overschreden wordt (punten C en D in fig. 2.4). Bij het nabehandelen moeten we al dicht bij de linker fasegrens gaan zitten. Aan het fasendiagram van magnetiet zijn in het verleden reeds diverse onderzoeken gewijd (zie [8, fig. 3.2] voor een samenvatting). Om hieruit informatie te krijgen over het verloop van de fasegrenzen in de mengreeks, moeten we gaan kijken naar de evenwichtsreactie tussen het spinel en de zuurstofatmosfeer. P. Reijnen [12] onderzocht fasendiagrammen en evenwichtskonstanten in het systeem  $MgO-FeO-Fe_2O_3$ . Hij stelde een tamelijk algemeen model op voor de evenwichtsreacties die hierbij plaatshebben. De resulterende evenwichtsreactie tussen het spinelsysteem en de zuurstof

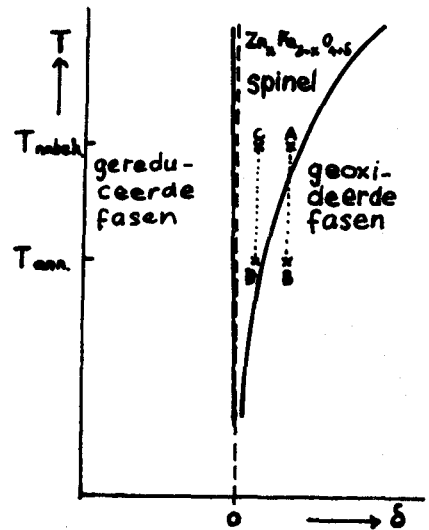
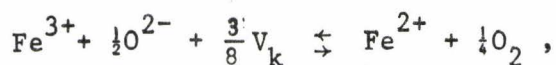


Fig 2.4:  
Schets van het existentiegebied van  $Zn_x Fe_{3-x} O_{4+\delta}$ .



Fig. 2.5: Mikroskoopfoto van  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -uitscheidingen (witte strepen) in monokristallijn  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; vergroting  $\pm 300 \times$ .

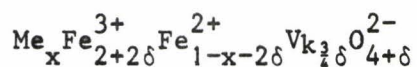
in de omringende atmosfeer luidt als volgt:



waarin  $\text{V}_k$  de kationvakature voorstelt en reacties van het redoxpaar  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  worden verwaarloosd. De wet van Guldberg en Waage leidt nu tot de volgende uitdrukking voor de evenwichtskonstante K:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{V}_k]^{\frac{3}{8}} [\text{O}^{2-}]^{\frac{1}{2}}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \quad (2.1)$$

Voor een ferriet  $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ , met ionenformule



wordt (2.1), uitgedrukt in de samenstellingsparameters  $x$  en  $\delta$ :

$$K = \frac{1-x-2\delta}{2(1+\delta)} \left(\frac{4}{\delta} + 1\right)^{3/8} p_{O_2}^{1/4} \quad (2.2)$$

Als  $\delta \ll 1-x$  en dus ook  $\delta \ll 1$ , is (2.2) te vereenvoudigen tot:

$$K \approx (1-x) 2^{-1/4} \delta^{-3/8} p_{O_2}^{1/4}, \quad (2.3)$$

ofwel

$$p_{O_2} \approx 2K^4 (1-x)^4 \delta^{3/2}. \quad (2.4)$$

Hierbij is K een nog experimenteel te bepalen faktor die, vooral bij lagere temperaturen, afhankelijk van x is. Reijnen heeft K als functie van T bepaald voor  $Zn_{0.86}Fe_{2.16}O_{4+\delta}$  en bij gebrek aan gegevens voor andere samenstellingen van zink-ferro ferrieten gebruiken we deze waarden voor de hele mengreeks ten behoeve van enige berekeningen met formule (2.4). In fig. 2.6 is aldus voor een aantal waarden van  $\delta$  de  $p_{O_2}$  logaritmischesch uitgezet tegen de samenstellingsparameter x, waarbij voor K genomen is  $0.5 \text{ (atm.)}^{1/4}$ , de waarde van K voor bovengenoemd ferriet bij ongeveer  $1200^\circ\text{C}$  [12, fig. 25].

Volgens Kuipers [8, fig. 3.2] ligt voor deze temperatuur voor magnetiet de grens tussen het existentiegebied en het gebied met gereduceerde fasen bij een  $\log p_{O_2}$  van  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$ . Wanneer we aannemen dat de fasegrens voor de mengreeks min of meer parallel loopt met de lijnen van gelijke kationvakaturekoncentraties, zien we dat in fig. 2.6 het gebied  $10^{-6} < \delta < 10^{-5}$  ongeveer het verband weer moet geven tussen de te kiezen zuurstofdruk en de samenstellingsparameter x. De zuurstofdrukken waarbij de in dit verslag besproken ferrieten zijn nabehandeld zijn ook in fig. 2.6 aangegeven en liggen in dit gebied.

De voorgaande beschouwingen zijn vanwege de verschillende aannames die in het model van Reijnen gemaakt zijn en bij de toepassing op zinkferrieten geïntroduceerd worden, slechts indikatief van karakter. In laatste instantie blijft de keuze van de zuurstofdruk natuurlijk een kwestie van uitproberen. Vanwege de gevoeligheid van het elektrisch geleidingsvermogen voor uitscheidingen aan de korrelgrenzen zijn de resultaten van geleidingsmetingen gebruikt als richtlijn bij het experimenteren met de zuurstof-

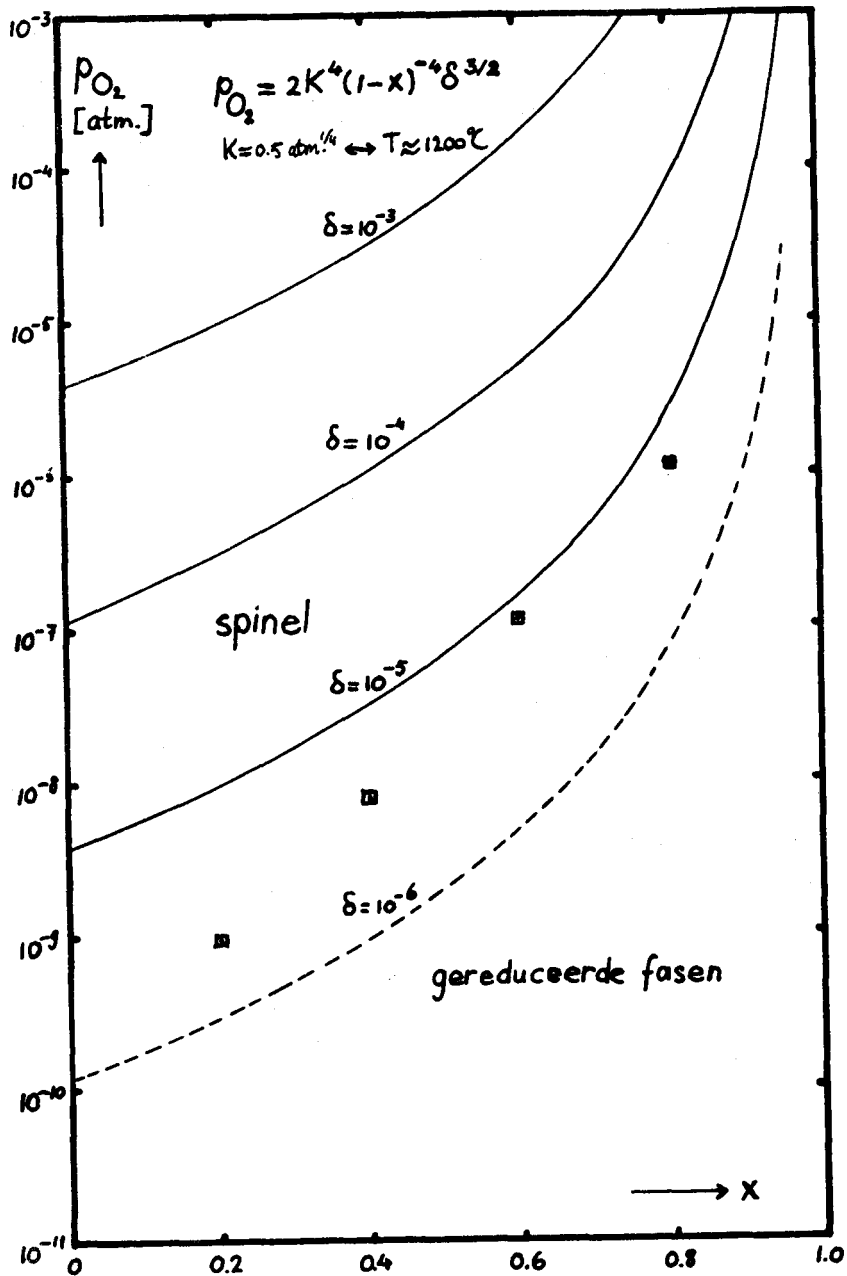


Fig. 2.6: Verband tussen zuurstofdruk, zuurstofovermaat  $\delta$  en samenstellingsparameter  $x$  voor  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  bij  $T \approx 1200^\circ\text{C}$ . De bij de nabehandeling van de in dit verslag besproken preparaten gehanteerde zuurstofdrukken zijn met een  $\square$  aangegeven.

druk. In de preparaten die nabehandeld zijn bij de in tabel 2.1 aangegeven zuurstofdrukken zijn verder ook met röntgenanalyse geen uitscheidingen waar te nemen, wat ons in combinatie met de in hoofdstuk 5 gerapporteerde geleidingsmetingen vertrouwen geeft in de gehanteerde bereidingscondities.

### 3. THEORIE ELEKTRISCHE GELEIDING IN FERRIETEN

#### 3.1 Inleiding

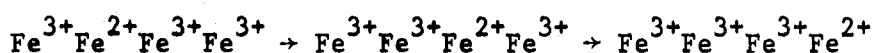
Elektrische geleiding in ferrieten [13, 14], en meer algemeen in de oxiden van de overgangsmetalen [15], is het onderwerp van vele experimentele en theoretische onderzoeken geweest, maar duidelijke konklusies zijn er nog niet te trekken. Aan de experimentele kant zijn er, vooral als gevolg van de hoge smelt- en sintertemperaturen en de vluchtigheid en reaktiviteit van de zuurstof in deze stoffen, moeilijkheden met de bereiding van goed gedefinieerde preparaten. Aan de theoretische kant zijn er diverse modellen voorgesteld, maar deze bevatten vaak experimenteel moeilijk te bepalen parameters en vooronderstellingen. De meeste auteurs zijn het er echter over eens dat de klassieke bandentheorie geen bevredigende beschrijving geeft van de geleiding in deze materialen.

De onvolledig gevulde d-schil van de overgangsmetalen zal in het bandenmodel bijna altijd leiden tot gedeeltelijk gevulde d-banden, wat metallische geleiding tot gevolg zou moeten hebben. De meeste overgangsmetaaloxiden zijn echter hoogohmige halfgeleiders of isolatoren. Zo zijn ook de meeste ferrieten  $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$  isolatoren, echter  $Fe_3O_4$  heeft voor  $T > 120K$  een hoge geleiding met metallisch karakter. Mengkristallen van isolerende ferrieten en magnetiet vertonen vaak geleiding met een halfgeleiderkarakter, namelijk een exponentieel met de temperatuur afnemende geleidbaarheid:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT) \quad (3.1)$$

In de klassieke bandentheorie is  $E_A$  de aktiveringsenergie van het aantal ladingsdragers (de bandafstand) en is de beweeglijkheid geen exponentiële functie van de temperatuur.

Uit het feit dat de meeste oxiden van overgangsmetalen isolatoren zijn trokken Verwey en de Boer [16] de konklusie dat de elektronennivo's in deze materialen sterk gelokaliseerd zijn. De hoge geleidbaarheid van magnetiet verklaarden ze door aan te nemen dat dit materiaal de inverse spinelstructuur  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$  heeft. Geleiding vindt nu plaats door elektronenuitwisseling tussen ijzerionen met verschillende valentie op ekwivalente roosterplaatsen (de B-plaatsen):



Dit kwalitatief model is later verfijnd en men spreekt dan van hoppinggeleiding. Speelt de interactie van het elektron met het omringende rooster een rol, dan spreekt men van polaronhopping.

Een experimentele indicatie voor het al dan niet optreden van bandengeleiding is verder nog de aktiveringsenergie van de Seebeck-koëfficiënt [17]. In extrinsieke gekompenseerde n-halfgeleiders is de thermokracht te schrijven als:

$$S = - \frac{k}{q} \left( \frac{E_S}{kT} + C \right),$$

of:

$$S = - \frac{E_S}{qT} + C' \quad (3.2)$$

(C en C' zijn konstanten, q de elementaire lading (+))

Bij bandengeleiding is de aldus gedefinieerde aktiveringsenergie van de thermokracht  $E_S$  gelijk aan die van de geleiding  $E_A$ .

Bij vele mengferrieten is  $E_A$  echter een faktor vijf à tien groter dan  $E_S$ , wat wijst op een ander geleidingsmechanisme dan bandgeleiding. In par. 3.2 zal de theorie van hoppinggeleiding en polaronvorming nader bekeken worden.

Een ander effect dat invloed kan hebben op de geleiding is de wanorde in mengkristallen. De gesubstitueerde atomen zullen een onregelmatigheid in de periodieke potentiaal van het kristal veroorzaken. De invloed hiervan wordt in par 3.3 bekeken.

Tenslotte wordt in par. 3.4 de invloed van magnetische ordening beschouwd, welke tot uitdrukking komt in het verloop van het geleidingsvermogen in de buurt van de Curietemperatuur.

### 3.2 Hoppinggeleiding [18, 19, 20, 21]

De theorie van hoppinggeleiding in ferrieten is nauw verwant met die van impuritygeleiding in bandhalfgeleiders en de theorie van ionendiffusie in kristallen. In fig. 3.1 zijn twee oktaëderplaatsen getekend, waarbij op de linker een "extra" elektron aanwezig is ( $Fe^{2+}$ -ion). Door de aanwezigheid van dit elektron zal het rooster om een  $Fe^{2+}$ -ion een iets

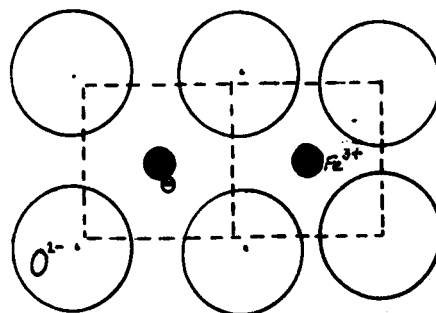


Fig. 3.1



andere configuratie hebben dan om een  $\text{Fe}^{3+}$ -ion. Het elektron samen met de geïnduceerde vervorming wordt een polaron genoemd.

Om van links naar rechts te hopen moet er een energiebarrière,  $E_H$ , overwonnen worden. De configuratie van de zuurstofionen verandert echter voortdurend ten gevolge van de thermische beweging van het rooster en op een gegeven moment kan het voorkomen dat de thermische vervorming zodanig is dat het elektron naar het naburige ion hopt (phonon assisted hopping). We kunnen dit ook als volgt beschouwen: Als de roosterfrequentie  $\nu$  is, dan onderneemt het elektron  $\nu$  pogingen per seconde om de barrière te overwinnen, terwijl bij iedere poging de kans op slagen gelijk is aan  $\exp(-E_H/kT)$ . De hoppingfrequentie  $p$  is dan gegeven door:

$$p = \nu \exp(-E_H/kT) . \quad (3.3)$$

Door het opstellen van een diffusievergelijking, uitgedrukt in  $p$ , de hoppingafstand  $d$  en de gradiënt van ladingsdragers valt af te leiden dat de diffusiekonstante  $D$  gegeven wordt door:

$$D = pd^2 = \nu d^2 \exp(-E_H/kT) ,$$

wat on samen met de Einstein diffusierelatie

$$kT\mu = qD$$

de volgende uitdrukking voor de beweeglijkheid levert:

$$\mu = \frac{qd^2\nu}{kT} \exp(-E_H/kT) . \quad (3.4)$$

De geleidbaarheid is nu te schrijven als:

$$\sigma = nq\mu = \frac{nq^2d^2\nu}{kT} \exp(-E_H/kT) , \quad (3.5)$$

waarin  $n$  de concentratie van ladingsdragers is.

Indien we aannemen dat de geleiding bepaald wordt door hopping van elektronen tussen naburige Fe-ionen op de oktaëderplaatsen, dan kunnen we voor  $d$  de afstand tussen naburige oktaëderplaatsen invullen:

$$d = \frac{1}{2}a/2,$$

waarin  $a$  de roosterkonstante ( $\approx 8.42 \text{ \AA}$ ) is.

De ladingsdragerconcentratie wordt bij de kationverdeling van Zn-ferro-

ferriet volgens par. 2.2, gegeven door:

$$n = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{okt.}} = \frac{1-x}{2} [\text{B-plaatsen}] = \frac{1-x}{2} \frac{16}{a^3}, \quad (3.6)$$

wat ingevuld in (3.5) leidt tot:

$$\sigma = \frac{(1-x) q^2 v}{akT} \exp(-E_H/kT). \quad (3.7)$$

De Seebeck-koëfficiënt  $S$  is gedefiniëerd als:

$$S(T) = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{I=0, T}. \quad (3.8)$$

Op deze manier is het teken van  $S$  gelijk aan het teken van de meerderheids-ladingsdragers. Voor de thermokracht in het small polaron hopping model wordt in de literatuur meestal de Heikes-formule [22] gebruikt:

$$S = \frac{k}{q} \left( \ln \frac{c}{1-c} + \alpha \right). \quad (3.9)$$

Hierin is  $c$  de elektronenbezettingsgraad van de B-plaatsen:  $n/N_B$ . De kinetische transportterm  $\alpha$  wordt bij toepassing van het polaron hopping model op ferrieten meestal verwaarloosd [18, 19].

Voor zinkferrieten kunnen we (3.8) dan schrijven als:

$$S = \frac{k}{q} \ln \frac{1-x}{1+x} \quad (3.10)$$

### 3.3 De invloed van wanorde [21, 17]

Mengferrieten kunnen opgevat worden als magnetiet waarvan een gedeelte van de ijzerionen vervangen is door andere metaalionen. De niet geordende verdeling van de gesubstitueerde atomen zal een wanordelijke verstoring van de energienivo's op de oktaëderplaatsen ten gevolge hebben. Ook als de substitutie op de A-plaatsen geschiedt zal dit via Coulombse afstoting en vervorming van het rooster invloed hebben op de energienivo's van de B-plaatsen. Verder heeft elektron-elektron interactie van de geleidings-elektronen op de B-plaatsen ongelijkheid van de energienivo's van de elektronentoestanden tot gevolg.

Uitdrukkingen voor de geleiding in wanordelijke systemen werden afgeleid door Miller en Abrahams [23] en Mott [24]. Zij vinden dat, afhankelijk van de temperatuur, twee soorten geleiding kunnen optreden. Bij hogere temperaturen vinden ze weer een exponentiële afhankelijkheid van de geleid-

baarheid van T volgens:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W_D/kT) . \quad (3.11)$$

Bij lagere temperaturen treedt variable range hopping op met een temperatuurverloop van de geleidbaarheid gegeven door:

$$\sigma = \sigma'_0 \exp[-(T_0/T)]^{\frac{1}{4}} . \quad (3.12)$$

De overgangstemperatuur tussen deze twee types geleiding is evenredig met de potentiaalverschillen  $\Delta E_{mn}$  tussen verschillende roosterplaatsen en omgekeerd evenredig met de lokalisatie van de golf functies die de geleiding bepalen. De lokalisatie van deze golf functies wordt uitgedrukt door de parameter  $\alpha$  in de omhullende exp- $\alpha r$  van de golf functie.

Elektron-elektron interactie werd door Ihle en Lorenz [25] voor magnetiet beschreven in een model dat gebruik maakt van een clusterbenadering. Dit model geeft een goed met de experimentele resultaten overeenstemmende temperatuursafhankelijkheid van de geleidbaarheid, maar de invloed van zinksubstitutie is niet direkt uit het model af te leiden, aangezien de hierbij noodzakelijke modifikaties van de modelvergelijkingen tot gevolg hebben dat ze nog slechts numeriek opgelost kunnen worden.

We mogen echter aannemen dat Coulombse elektroneninteractie, die bij magnetiet bij de Verweytemperatuur (120 K) elektronenordering tot gevolg heeft, in ieder geval bij zink-ferro ferrieten met laag zinkgehalte een belangrijke rol speelt.

Hoewel we het model verder niet bij de interpretatie gebruiken geven we toch een korte beschrijving ervan en noodzakelijke modifikaties voor toepassing op zink-ferro ferrieten.

De B-plaatsen in het spinelrooster kunnen gedacht worden op de hoekpunten van een rooster van tetraëdervormige clusters (zie fig. 3.2 ; let wel, dit zijn andere tetraëders dan die om de A-plaatsen). Ihle en Lorenz brengen de Coulombse interactie in de Hamiltoniaan tot uitdrukking in een term

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} n_i n_j ,$$

waarin  $U_{ij}$  de Coulombse energie ten gevolge van een elektron op plaats  $i$  en een elektron op plaats  $j$  voorstelt, en  $n_i$  de bezettingsgraad van plaats  $i$  is. Vervolgens wordt alleen interactie tussen plaatsen die in eenzelfde

cluster liggen expliciet in de Hamiltoniaan meegenomen en wordt van de sommatie over de andere plaatsen een Hartree-Fock gemiddelde genomen. Met behulp van Greense funkties worden uitdrukkingen voor de korrelatie tussen bezettingen van naburige plaatsen verkregen en hieruit wordt met het Kubo-formalisme het geleidingsvermogen als funktie van  $T$  berekend. Zoals gezegd geeft dit model voor magnetiet een goede beschrijving van de experimenteel gevonden  $\sigma$ - $T$  relatie. Voor toepassing op zink-ferro ferrieten zullen enige modifikaties in het model aangebracht moeten worden. Voor de bezettingsgraad van de B-plaatsen, die bij magnetiet  $1/2$  is, moet nu  $\frac{1-x}{2}$  genomen worden. Verder zal een interactie tussen A- en B-plaatsen in de Hamiltoniaan opgenomen moeten worden, en wellicht moet ook elektron-fonon interactie in rekening gebracht worden.

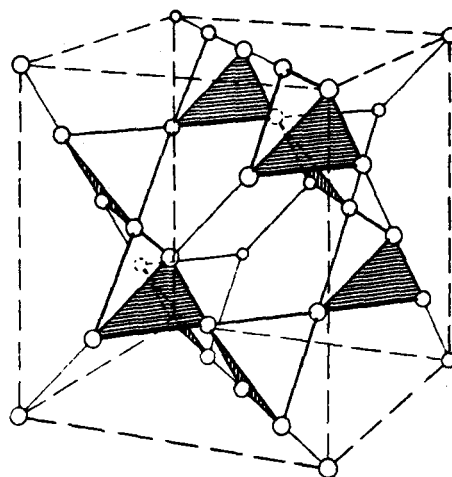


Fig. 3.2:  
*Tetraëdrische clusters van B-plaatsen [8]*

### 3.4 De invloed van magnetische ordening

Beneden de Curietemperatuur zijn de spins van de ionen op de A- en B-plaatsen ten gevolge van indirecte exchange wisselwerking antiferromagnetisch (antiparallel) geordend. In de literatuur bestaat er onenigheid over de invloed van deze magnetische ordening op de elektrische geleiding. Volgens Klinger en Samokhvalov [13] is deze invloed niet belangrijk. Parker [14] wijst er echter op dat voor vele overgangsmetaaloxiden de  $\ln\sigma-1/T$  curves een verandering in helling vertonen bij de Neél- of Curietemperatuur. Elektrische geleidingsmetingen aan een groot aantal materialen vergelijkend [26] kwam hij tot een empirisch verband tussen de grootte van het geleidend vermogen  $\sigma_{\theta}$  bij de magnetische ordeningstemperatuur  $\theta$  en het optreden van anomalieën in de geleiding:

Voor materialen met  $\sigma_{\theta} \lesssim 10$  S/m is er geen anomalie waar te nemen in de  $\ln\sigma-1/T$  kurve. Voor materialen met  $\sigma_{\theta} \gtrsim 200$  S/m is er altijd een anomalie waar te nemen bij de magnetische ordeningstemperatuur.

Een theoretische verklaring voor dit verband is er op dit moment nog

niet [2].

Bovendien moet men voorzichtig zijn met veranderingen in de aktiverings-energie van de geleidbaarheid in verband te brengen met magnetische ordeningen. In mangaan-ijzer-spinellen bijvoorbeeld zijn deze veranderingen toe te schrijven aan kationherverdelingen over het A- en B-rooster en niet aan de magnetische ordening [27].

#### 4. EXPERIMENTELE METHODEN GELEIDINGS- EN THERMOKRACHTMETINGEN

##### 4.1 Geleidingsmetingen

Om fouten ten gevolge van de weerstand van de meetdraden en de kontakten te vermijden, werden alle geleidingsmetingen uitgevoerd volgens de vierpunsmethode (fig. 4.1). De preparaten worden hiertoe in de vorm van rechthoekige staafjes geslepen en aan beide uiteinden worden stroomdraden gemonteerd. Op een lange zijkant monteert men in de lengterichting van het preparaat, op enige afstand van de uiteinden, twee spanningskontakten en deze worden aangesloten op een hoogohmige voltmeter.

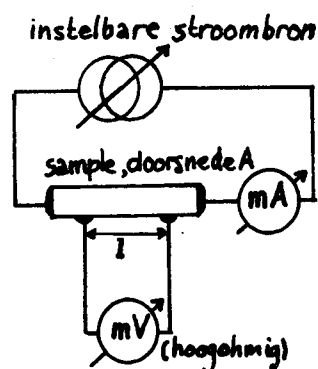


Fig. 4.1:  
Vierpunsmeting  $\sigma$

Het specifiek geleidingsvermogen wordt bij deze methode bepaald uit:

$$\sigma = \frac{I}{V l_k}, \quad (4.1)$$

waarin de karakteristieke lengte  $l_k$  gegeven wordt door

$$l_k = \frac{A}{l_{sp}},$$

$A$  = doorsnede van het preparaat

$l_{sp}$  = afstand tussen de middens van de spanningskontakten .

De afmetingen van de samples worden gemeten met een schuifmaat met een nauwkeurigheid van  $\pm 0.05$  mm. , wat bij preparaten met een dikte en breedte van ongeveer 3 mm. en een afstand tussen de spanningskontakten van  $\pm 15$  mm. een totale fout van ongeveer 5% in de bepaling van  $l_k$  geeft.

De spanningen en stromen worden gemeten met  $4\frac{1}{2}$  digit digitale multimeters van het type Hewlett Packard 3465A, Keithley 171 of Solartron LM1604 DC, zodat de fout in de geleidingsmetingen hoofdzakelijk bepaald wordt door de fout in  $l_k$ . De relatieve fout van metingen bij verschillende temperatuur aan een sample met dezelfde spanningskontakten wordt bepaald door de nauwkeurigheid van stroom- en spanningsmetingen.

Stoorspanningen, zoals thermokrachten in het preparaat en in de meetdraden of verkeerde nulinstelling van de meters, worden geëlimineerd door

bij elke meettemperatuur de spanning over de spanningskontakten bij vijf verschillende stromen te meten. Bij deze vijf meetpunten wordt met behulp van een computerprogramma een kleinste kwadraten aanpassing bepaald en de specifieke geleidbaarheid wordt berekend volgens:

$$\sigma = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{k.k.} / l_k, \quad (4.2)$$

waarin  $\left[ \frac{dI}{dV} \right]_{k.k.}$  de helling van de kleinste kwadratenlijn door de meetpunten is.

Bij het instellen van de meetstroom wordt er verder op gelet dat het door de sample gedissipeerde vermogen kleiner dan  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  Watt is, zodat gedurende de meetprocedure de zelfopwarming kleiner dan  $\pm 0.1$  °C blijft.

#### 4.1.1 Geleidingsmetingen bij 100-350 K.

Voor de geleidingsmetingen in het temperatuurgebied van 100-350 K wordt gebruik gemaakt van een Statham SD 3-1 temperatuurtestkamer. In deze testkamer kunnen enige preparaten tegelijk doorgemeten worden. Ze worden op temperatuur gehouden door een gesloten luchtstroom waarin vloeibare stikstof gespoten wordt. Bij temperaturen boven kamertemperatuur wordt de luchtstroom door een elektrisch element verhit. Stikstofinspuiting en verhitting van het element worden elektronisch geregeld. De temperatuur blijft zo tot op enkele tienden van een graad konstant en wordt gemeten met een chromel-alumel thermokoppel dat dicht bij de preparaten is gemonteerd. De aansluitdraden zijn door middel van een meeraderige afgeschermd kabel met een stekkerbuspaneel buiten de testkamer verbonden. Als stroom- en spanningskontakten worden koperdraadjes ultrasoon met indium aan de preparaten gesoldeerd.

#### 4.1.2 Geleidingsmetingen bij 300-950 K.

De geleidingsmetingen in het temperatuurgebied 300-950 K worden uitgevoerd in een elektrische oven. Omdat de samples bij hogere temperaturen met de zuurstof in de lucht reageren worden ze gemonteerd in een kwartspijp (zie fig. 4.2). Deze pijp wordt via flens 1 twee à driemaal tot een druk van  $\pm 10^{-5}$  Torr vacuüm gepompt en gespoeld met zeer zuiver argon. Vervolgens wordt minimaal enkele uren vacuüm gepompt ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  Torr), en daarna wordt weer Ar ingelaten tot een druk van ongeveer 150 Torr. Dit Ar dient als contactgas voor warmteoverdracht tussen de sample en

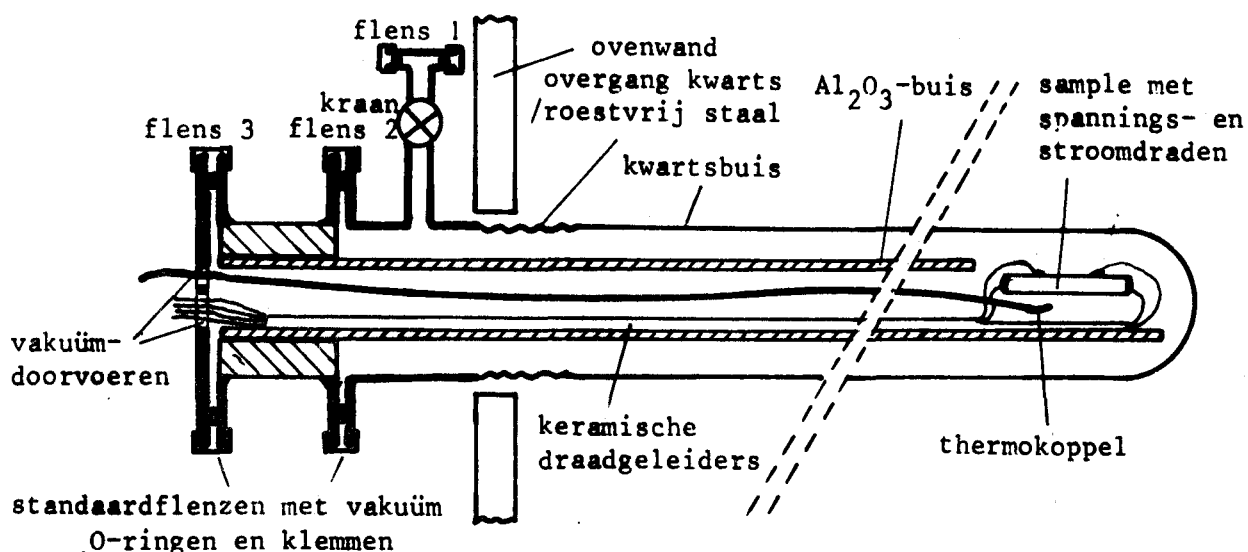


Fig. 4.2: Schematische doorsnede van de ovenbuis voor hoge temperatuur geleidingsmetingen

z'n omgeving.

De sample wordt zwevend aan de platina stroomkontakten gemonteerd met DuPont zilverpasta (Electronic Grade). Hiermee worden ook de spanningskontakten, eveneens van platina, op de sample gekit. De pasta kan niet volgens de gebruiksvorschriften bij 900 °C gesinterd worden omdat dan de sample zou oxideren. Daarom wordt de pasta enige uren bij kamertemperatuur aan de lucht gedroogd. Waarschijnlijk verdwijnen eventuele resten van het oplosmiddel bij het vakuüm pompen. De zo gevormde kontakten zijn evenwel niet al te stevig zodat een betere bevestigingsmethode gewenst is. De stroom- en spanningsdraden worden via keramische draadgeleiders, die in de aluminiumoxidebuis zijn gekit, en via vakuümdoorvoeren in flens 3 naar buiten uitgevoerd.

De temperatuur van de sample wordt gemeten met een Thermocoax chromel-alumel thermokoppel, waarvan het uiteinde dicht bij de sample is gemonteerd.

#### 4.2 Thermokrachtmetingen bij 100-350 K

Thermokrachtmetingen werden verricht in een kryostaat zoals beschreven door Kuipers [8] (zie fig. 4.3). Het preparaat wordt met Stycast 2850 GT, een kunsthars met een hoge elektrische weerstand en een goede warmte-



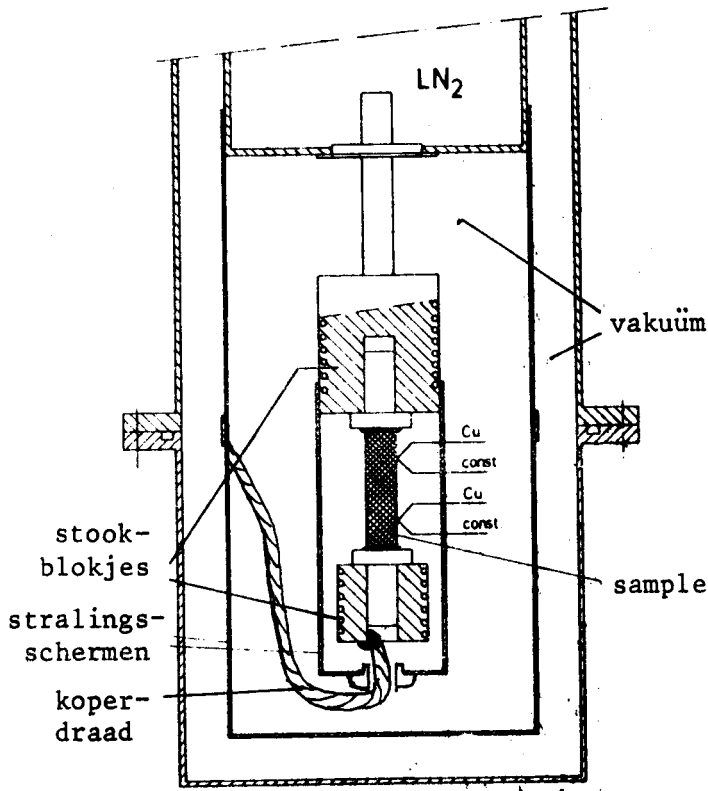


Fig. 4.3: Kryostaat voor lage temperatuur thermokrachtmetingen

geschakeld staat en die het vermogen voor de stookdraad levert. Het bovenste stookblokje is met een koperen staaf thermisch verbonden met het stikstofreservoir van de kryostaat. Een modifikatie ten opzichte van de door Kuipers beschreven installatie bestaat eruit dat het onderste stookblokje via een soepele koperdraad verbonden werd met het buitenste stralingsscherm. Deze draad heeft een gunstige invloed op de regeleigenschappen van het onderste systeem, omdat de nietlineariteit tussen opwarmen en afkoelen ver-

geleiding, tussen twee koperen houdertjes gekit. Deze kunnen in twee koperen stookblokjes gekit worden, waarvan de temperaturen onafhankelijk van elkaar in te stellen zijn en door een elektronische regeling konstant gehouden worden (fig. 4.4). De stookblokjes zijn namelijk voorzien van een stookdraad en een thermokoppel. De thermokoppelspanning wordt 1000x versterkt en dan vergeleken met een op een Knick S130 precisiespanningsbron ingestelde spanning. De Verschilspanning wordt toegevoerd aan een proportionele regeling, waarachter een omgebouwde Delta-voeding ge-

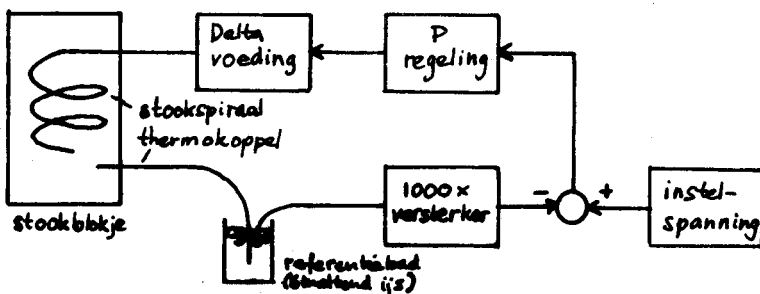


Fig. 4.4: Temperatuurregeling van de stookblokjes

minderd wordt. Bovendien is het nu ook mogelijk temperatuurgradiënten aan te leggen waarbij het onderste stookblokje kouder is dan het bovenste. Op het preparaat worden twee koper-konstantaan thermokoppels (draaddiameter 0.05 mm.) ultrasoon met indium gesoldeerd. Deze thermokoppels doen tegelijkertijd dienst als kontakten voor het meten van de Seebeckspanning. De spanningen van de thermokoppels en de spanningen over de koper-, respectievelijk konstantaandraden worden d.m.v. thermospanningsvrije reed-relais achtereenvolgens doorgeschakeld naar de in par. 4.1 genoemde digitale voltmeters. Bij de Solartron D.V.M. wordt de taak van de relais overgenomen door de scanner (zie par. 4.3).

De Seebeck-koëfficiënt wordt nu bepaald door bij vijf verschillende temperatuurgradiënten  $\Delta T$  de spanning over de koper- en de konstantaandraden te meten. De ingestelde temperatuurgradient bedraagt maximaal  $3^{\circ}\text{C}$ . Bij de 2x5 paren meetpunten (V,  $\Delta T$ ) worden lineaire kleinste kwadraten aanpassingen berekend. De hellingen van deze regressielijnen bepalen de relatieve Seebeck-koëfficiënten van het sample-materiaal t.o.v. het materiaal van de spanningsdraden. Deze relatieve Seebeck-koëfficiënten moeten we compenseren met de absolute Seebeck-koëfficiënten van koper [28] respectievelijk konstantaan om de absolute Seebeck-koëfficiënt van het onderzochte materiaal te verkrijgen.

Door uit te gaan van de helling van de regressielijn worden stoorspanningen die gedurende het meten bij de vijf temperatuurgradiënten konstant zijn geëlimineerd [8, p.19]. Stoorspanningen, die bij deze gevoelige metingen niet te vermijden zijn (S is van de orde van  $100 \mu\text{V/K}$ ) vinden hun oorzaak onder andere in afwijkingen van de nulpuntsstand van de millivoltmeter, kleine verschillen tussen de twee thermokoppels en thermospanningen in de diverse aansluitpunten. De fout in de thermokracht op deze manier gemeten is ongeveer 2% [8].

#### 4.3 Automatische opslag en verwerking van de meetgegevens [29]

De bepaling van het geleidingsvermogen van een materiaal bij één bepaalde temperatuur vergt het registreren van 12 meterstanden van 4 à 5 cijfers, namelijk de thermokoppelspanning vóór en na de meting en vijf maal een stroom en een spanning. Bij de bepaling van een Seebeck-koëfficiënt volgens de hierboven beschreven methode moet men zelfs 25 meterstanden registreren. Voor de bepaling van de thermokracht en het geleidingsvermogen van een paar materialen over een groot temperatuurtraject komt men

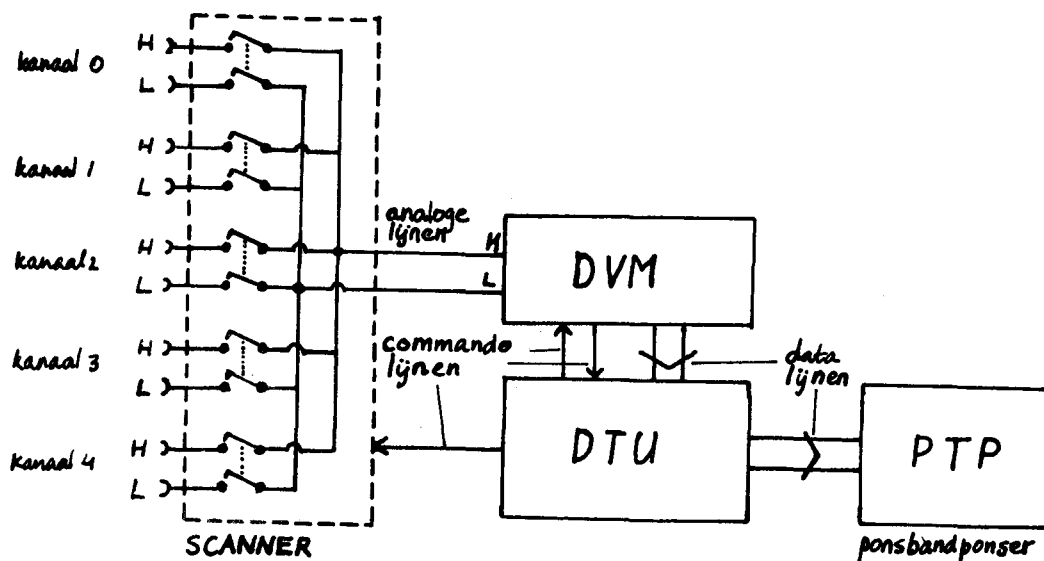


Fig. 4.5: Schematische weergave van een systeem voor automatische registratie van meetgegevens

zodoende al snel tot een respectabel aantal meetgegevens.

Bij dit afstudeerwerk is daarom enige aandacht besteed aan het automatiseren van deze metingen. In eerste instantie is gekeken naar het automatisch opslaan en verwerken van de meetgegevens.

Herbij is gebruik gemaakt van een in de vakgroep aanwezige Solartron LM 1604 DC digitale voltmeter met automatische bereikomschakeling, een bijbehorende scanner, stuurschakelingen en interfaces (DTU = Data Transfer Unit) en een Facit 4070 ponsbandpuncher (fig. 4.5). De scanner heeft vijf ingangen (kanalen) die door de DTU achtereenvolgens doorverbonden worden met de ingang van de voltmeter. De DTU geeft de voltmeter op het juiste moment een kommando om de ingangsspanning te digitaliseren en geeft deze informatie tesamen met het bijbehorende kanaalnummer door aan de ponsler. Op de ponsband komt de informatie van deze vijf metingen in ASCII-karakters te staan en wordt afgesloten door een "carriage return"- en een "line feed"-karakter.

Deze ponsbanden kunnen zonder meer op een terminal met ponsbandlezer uitgelezen worden, maar men kan er met behulp van het CANDE-systeem [30] op de Burroughs B7700 ook meteen een kopie van maken in het schijfengeheugen, en de gegevens aldus beschikbaar maken voor programma's die ze verder kunnen verwerken.

Als voorbeeld van een meetopstelling met de scanner is in fig. 4.6 het schema getekend voor geleidingsmetingen aan één sample. Op kanaal 0 komt

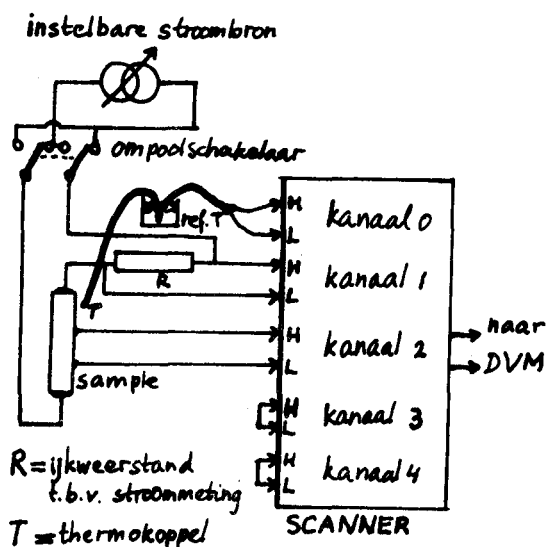


Fig. 4.6: Schema geleidingsmetingen met scanner

de thermokoppelspanning, op kanaal 1 de spanning over een ijkweerstand, waarmee de stroom gemeten wordt, en op kanaal 3 de spanning over de spanningskontakten. Kanaal 3 en 4 worden niet gebruikt.

Bij metingen met de Statham temperatuurkamer kunnen deze kanalen gebruikt worden om te gelijktijd nog een sample door te meten. De scanner kan bovendien met inschuifprinten uitgebreid worden tot maximaal twintig kanalen zodat in principe nog meer samples tegelijk doorgemeten kunnen worden.

Thermokrachtmetingen gaan analoog; via de kanalen 1 t/m 3 worden dan de twee thermokoppelspanningen gemeten en de spanningen over de koper- en de konstantaandraden.

De voordelen van het meten met de automatische registratieapparatuur zijn naast het gemak grotere snelheid en minder kans op fouten bij het meten en bij de verwerking van de resultaten. Door de grotere snelheid bij het meten worden ook lagere eisen gesteld aan de temperatuurstabiliteit van de opstelling, c.q. kortere wachttijd bij het instellen van een nieuw temperatuurevenwicht. Het automatiseren van de registratie van de meetgegevens is tevens een eerste stap in de richting van volledige automatisering van de metingen, waarbij de instelling van de temperaturen, wachttijden en meetstroom op elektronische wijze, bijvoorbeeld met een microprocessor plus geschikte interfaces, zou kunnen geschieden.

## 5. RESULTATEN GELEIDINGS- EN THERMOKRACHTMETINGEN

### 5.1 Geleidingsmetingen

De resultaten van de hoge en lage temperatuur geleidingsmetingen zijn uitgezet in fig. 5.1 in een  $\ln\sigma^{-1}/T$  grafiek. Voor de overzichtelijkheid zijn de hoge temperatuur metingen apart uitgezet in fig. 5.2. De lage temperatuur metingen bleken bij enige controlemetingen goed reproduceerbaar, maar bij de hoge temperatuur metingen bleken er bij de samples  $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$  en  $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  te grote afwijkingen (in de orde van 30%) op te treden. Wegens tijdgebrek konden deze metingen niet herhaald worden aan nieuwe preparaten.

De hoge temperatuur metingen werden uitgevoerd vanaf kamertemperatuur tot 950 K. Nadat de oven afgekoeld was werden enige controlemetingen verricht, welke in de grafieken met aparte symbolen zijn aangegeven. Gezien de hoge geleidbaarheid zouden volgens het in par. 3.4 genoemde criterium van Parker de  $\ln\sigma^{-1}/T$  curves bij de Curietemperaturen een verandering in helling te zien kunnen geven. Daarom zijn in fig. 5.2 de Curietemperaturen met een pijl aangegeven en inderdaad is voor  $x = 0,2, 0,4$  en  $0,6$  een anomalie in de curves waar te nemen. Voor  $x = 0,8$  is geen duidelijke konklusie mogelijk. De waarden voor de Curietemperaturen zijn ontleend aan Stuijts e.a. [31]. De waarde van  $T_c$  voor  $x = 0,8$  werd hieruit geëxtrapoleerd op 320 K.

Ten behoeve van vergelijking van de resultaten met het in par. 3.2 besproken hoppingmodel zijn de metingen in fig. 5.3 nogmaals uitgezet, maar nu in een  $\ln\sigma T^{-1}/T$  grafiek. Een temperatuurverloop van  $\sigma$  volgens

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp(-E_H/kT) \quad (5.1)$$

komt namelijk overeen met een lineair verband tussen  $\ln\sigma T$  en  $1/T$ , indien  $E_H$  en  $A$  onafhankelijk van de temperatuur zijn.

In fig. 5.4 is het verloop van  $\ln\sigma$  als functie van de samenstellingsparameter  $x$  voor enkele temperaturen weergegeven. Voor temperaturen  $T \lesssim 350$  K, waarbij de geleiding van de vier samenstellingen hetzelfde halfgeleiderkarakter heeft, vertoont de grafiek een glad, nagenoeg lineair verloop. Metingen aan samples die bij het experimenteren met de bereidingswijze een nabehandeling bij een afwijkende zuurstofdruk hadden ondergaan geven, in deze grafiek uitgezet, grote afwijkingen van het verloop voor stoichiome-

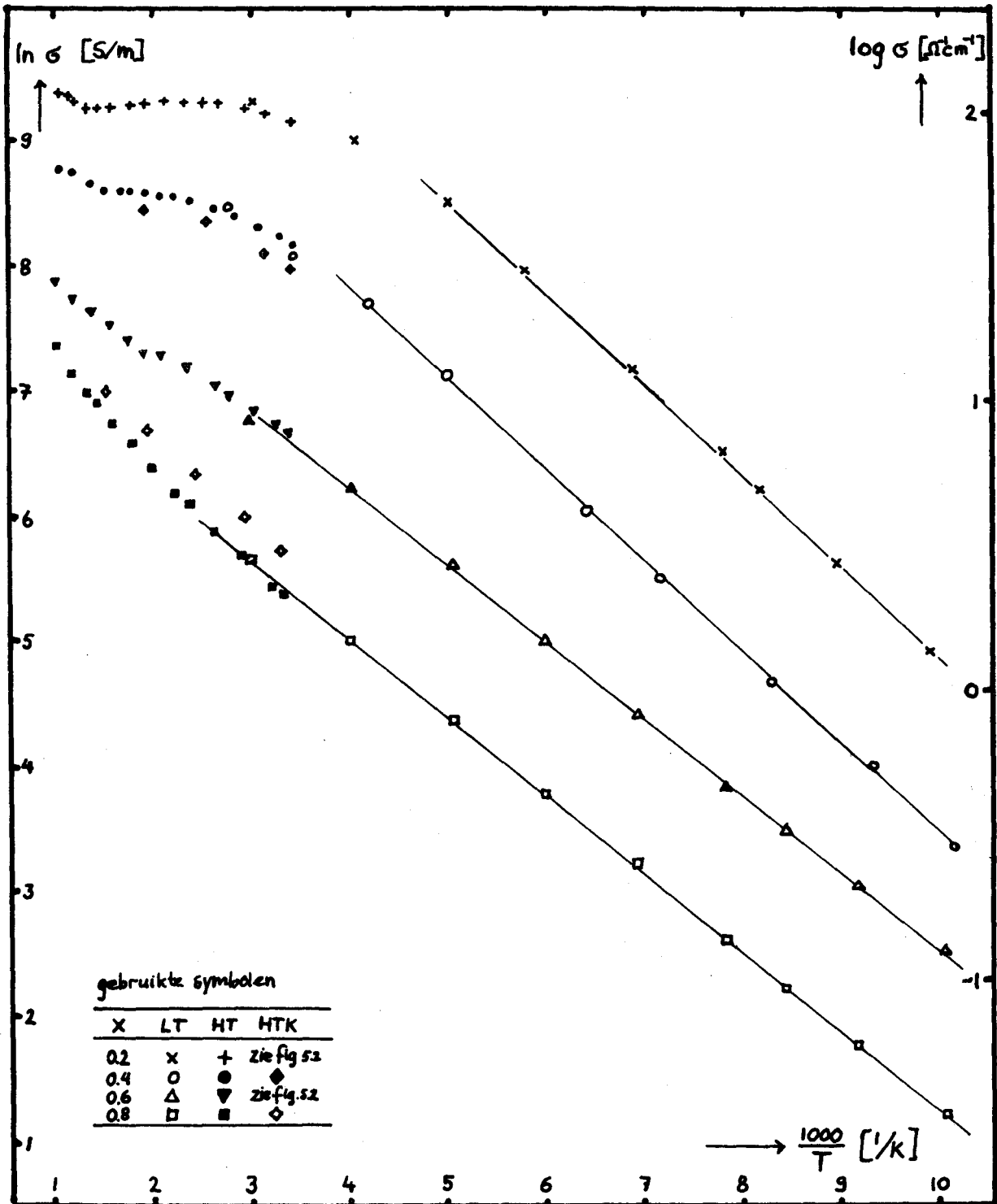


Fig. 5.1: Specifieke geleidbaarheid in de reeks  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ,  $x = 0.2$ ,  $0.4$ ,  $0.6$  en  $0.8$ . Uitgezet is de natuurlijke logaritme van  $\sigma$  tegen de reciproke temperatuur. Metingen bij lage temperatuur (LT), hoge temperatuur (HT), en hoge temperatuur controlemetingen (HTK) zijn met verschillende symbolen aangegeven.

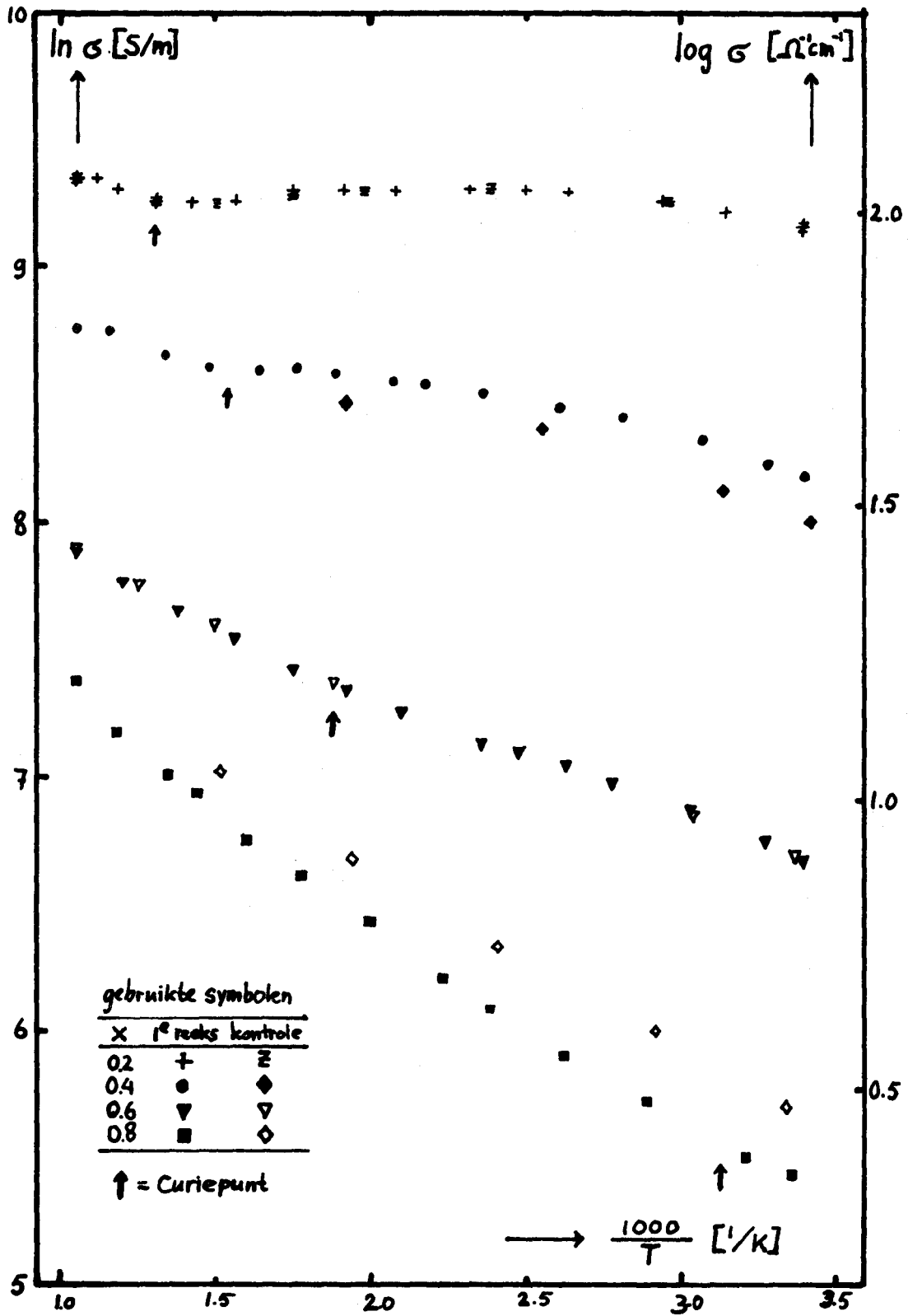


Fig. 5.2: Hoge temperatuur geleidingsmetingen in  $\ln\sigma-1/T$  grafiek.  
De Curiepunten volgens Stuijts e.a. [31] zijn weergegeven met een pijl.

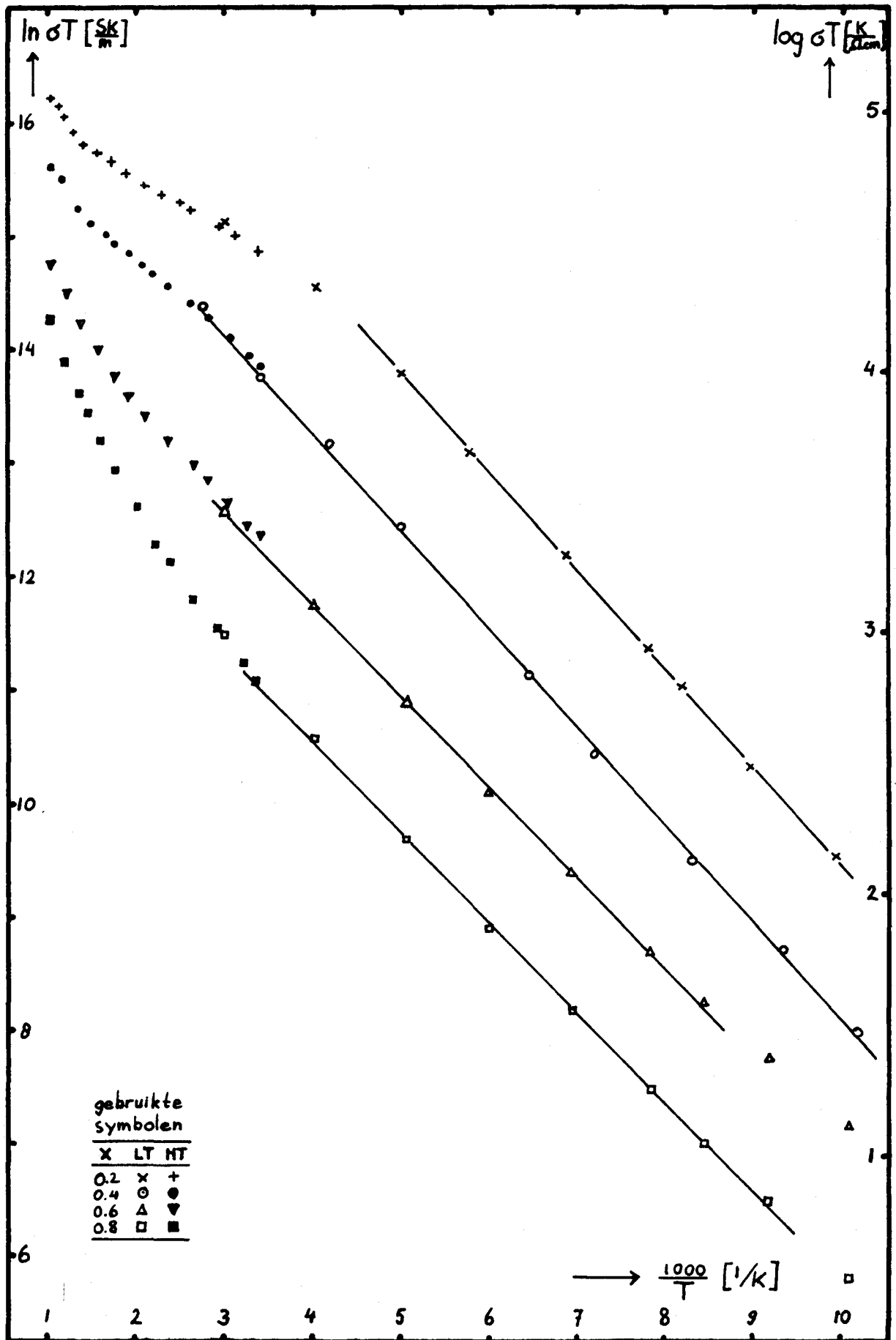


Fig. 5.3: Specifieke geleidbaarheid  $\text{ZnFe}_{3-x}\text{O}_4$ , uitgezet in een  $\ln \sigma T - 1/T$  grafiek. De hoge temperatuur controlemetingen zijn hier niet uitgezet.



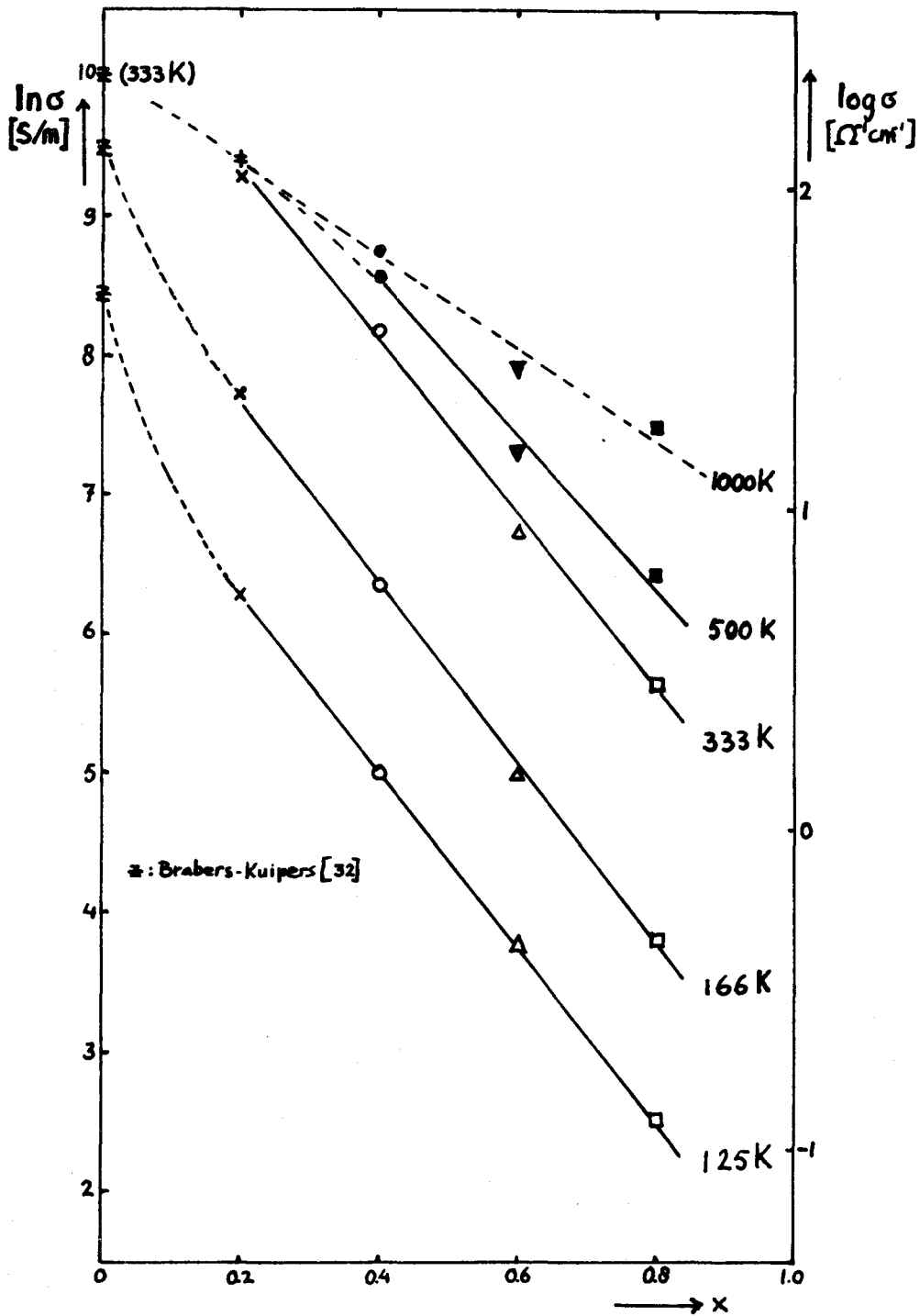


Fig. 5.4: Specifieke geleidbaarheid  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  als functie van  $x$ , uitgezet voor enige temperatuurwaarden. Voor magnetiet is  $\ln \sigma$  tussen 333 K en 1000 K nagenoeg konstant.

trische materialen. Het gladde verloop van de lijnen in fig. 5.4 geeft ons, samen met de in par. 2.2 gerapporteerde metingen van de roosterconstante vertrouwen in de samenstelling en homogene mikrostructuur van de preparaten.

### 5.2 Thermokrachtmetingen

De resultaten van metingen van de Seebeck-coëfficiënt in het temperatuur-  
gebied 100-350 K aan de zink-ferro ferrieten zijn weergegeven in fig. 5.5.  
Om met formule (3.2) de klassieke aktiveringsenergie te kunnen bepalen is  
S uitgezet tegen  $1/T$ . In fig. 5.6 is S voor enkele temperaturen uitgezet

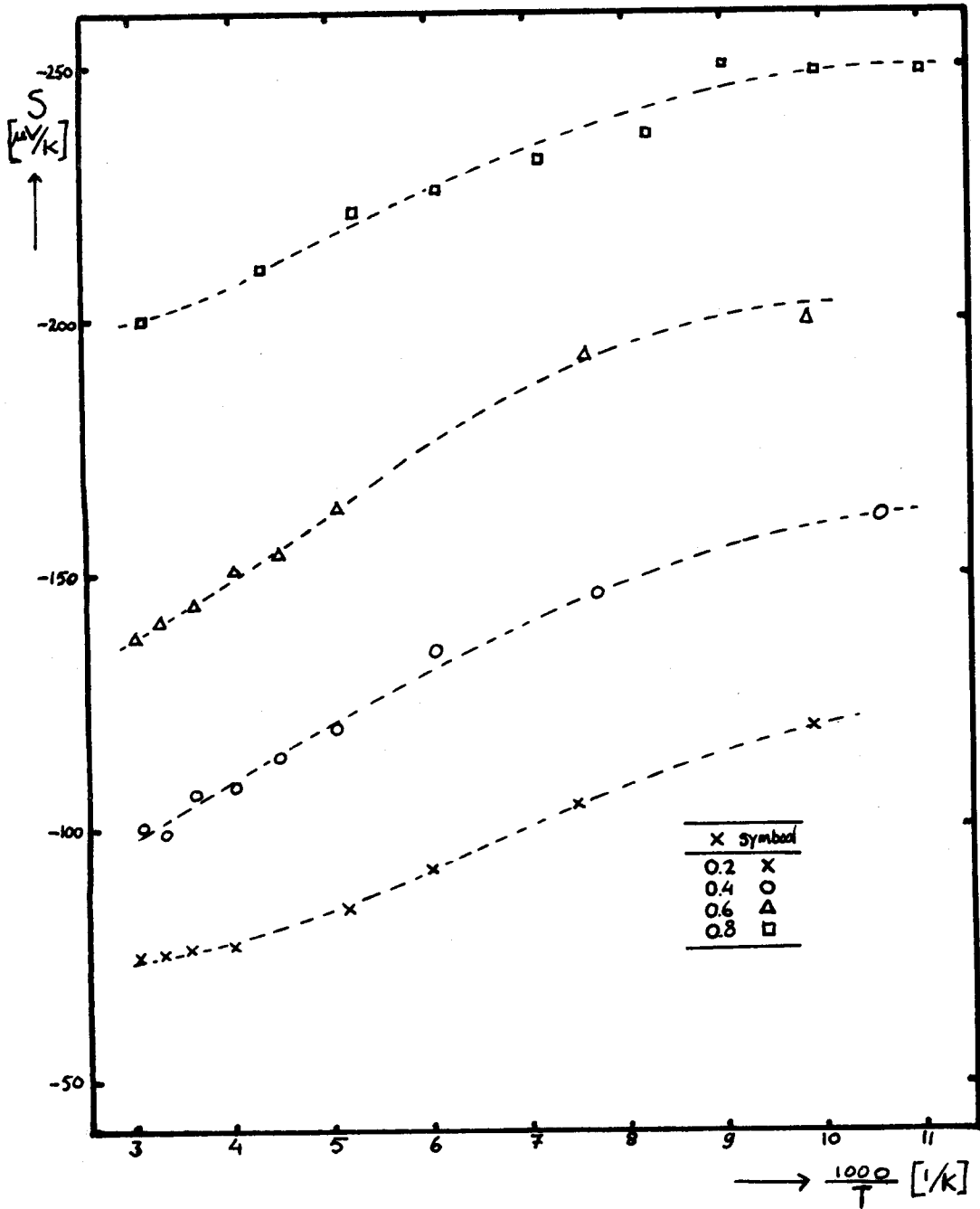
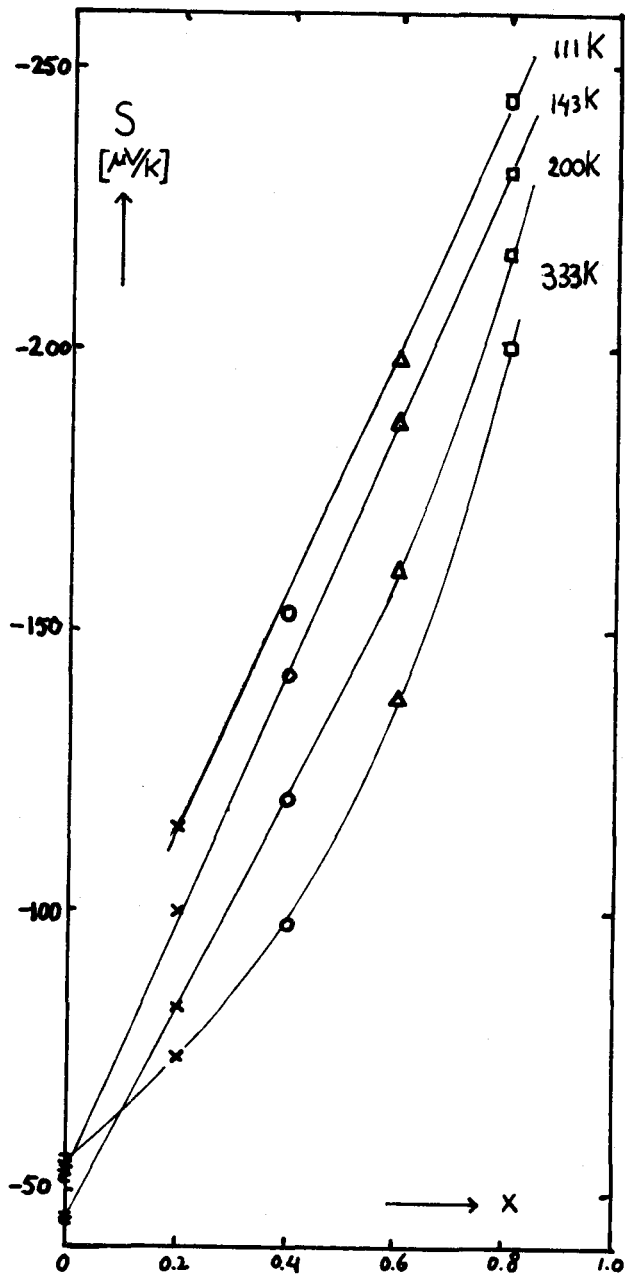


Fig. 5.5: Thermokracht van  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  als functie van de (reciproke) temperatuur.

Fig. 5.6:

Seebeck-coëfficiënt van  $Zn_x Fe_{3-x} O_4$   
als functie van  $x$ .



tegen de samenstellingsparameter  $x$ . Bij metingen aan preparaten met afwijkende nabehandeling bleek dat de thermokracht veel minder gevoelig is voor de nabehandelingscondities dan de geleidbaarheid. Dit is waarschijnlijk een gevolg van het feit dat bij verkeerd nabehandelde preparaten aan de korrelgrenzen uitscheidingen ontstaan met een hogere specifieke weerstand dan de bulk, die de totale weerstand vergroten, maar waarvan de thermospanningen door aanliggende korrels kortgesloten worden.

## 6. DISKUSSIE EN INTERPRETATIE

### 6.1 Vergelijking met literatuurwaarden

In de literatuur hebben we drie andere onderzoeken aangetroffen waarin elektrische geleidingsmetingen aan zink-ferro ferrieten gerapporteerd worden, namelijk van Miyata [33], van Smit [34] en van Samokhvalov en Rustamov [35].

Miyata heeft voor temperaturen van 100-300 K de specifieke geleidbaarheid gemeten van volgens de Bridgmanmethode gegroeide eenkristallen  $Zn_x Fe_{3-x} O_4$ , met  $x = 0.15, 0.30, 0.50, 0.60$  en  $0.85$ . Behalve voor  $x = 0.3$  geeft hij geen  $\sigma$ -T grafieken van zijn metingen, maar vat hij z'n resultaten samen door in twee grafieken de parameters A en  $E_H$  van vergelijking (5.1) uit te zetten als functie van de samenstellingsparameter x. De bij deze parameters behorende rechten in een  $\ln \sigma T - 1/T$  grafiek zijn getekend in fig. 6.1, samen met de rechte gedeelten van de grafieken uit fig. 5.3. De aktiveringsenergieën van de kurves van Miyata komen redelijk overeen met onze waarden, in de factoren A zitten echter nog aanzienlijke verschillen. Vergelijken met onze metingen vertonen de preparaten met samenstelling  $x = 0.6$  en  $0.85$  een te hoge geleidbaarheid, het preparaat  $x = 0.5$  daarentegen een te lage. De metingen aan de preparaten  $x = 0.3$  en  $0.5$  liggen tamelijk goed

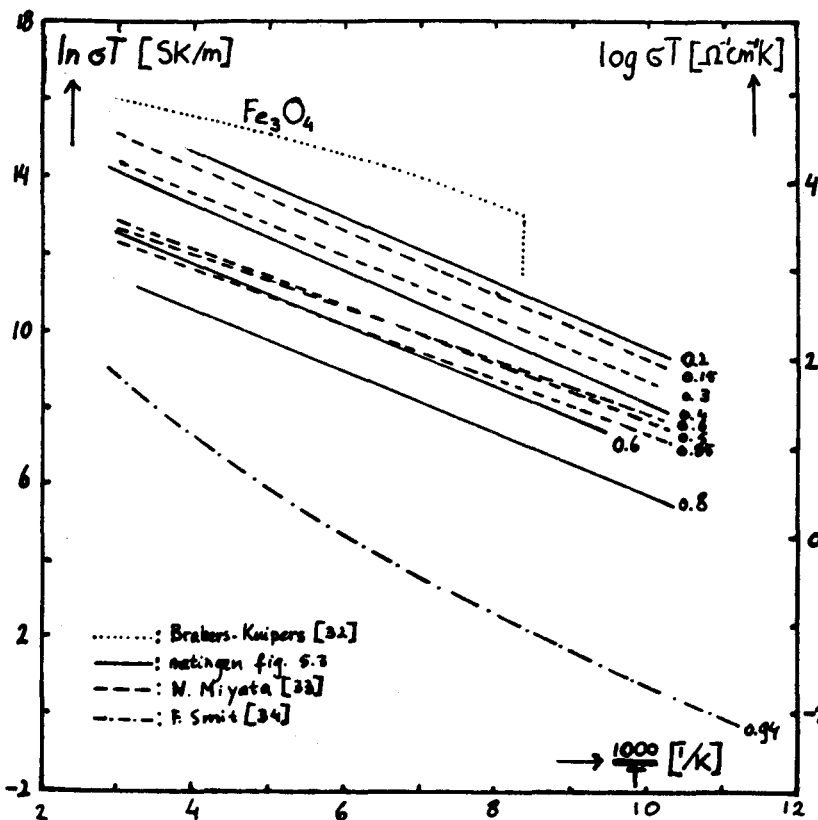


Fig. 6.1:  
Vergelijking van de geleidingsmetingen aan  $Zn_x Fe_{3-x} O_4$  met literatuurwaarden.

tussen onze metingen aan preparaten met  $x = 0.2, 0.4$  en  $0.6$ , maar de aktiveringsenergieën zijn iets lager.

Voor de gekonstateerde afwijkingen kunnen de volgende mogelijke oorzaken aangevoerd worden:

- De preparaten van Miyata zijn met een Bridgmanmethode in luchtatmosfeer vervaardigd. Er is grote kans dat hierbij zink uitdampt, vooral bij preparaten met een hoog zinkgehalte.
- Wat betreft de samenstellingsparameter  $x$  van de preparaten verlaat Miyata zich waarschijnlijk op chemische analyse [11]. Dit is echter een tamelijk onnauwkeurige methode om de samenstelling te bepalen.
- Ook de metingen van de roosterkonstanten (zie fig. 2.3) en de afwijkingen van het theoretisch te verwachten verband tussen  $a$  en  $x$  duiden op afwijkingen van de opgegeven samenstelling  $x$  met de werkelijke. In het bijzonder zou men aan de hand van fig. 2.3 het vermoeden kunnen uitspreken dat het preparaat  $x = 0.85$  in werkelijkheid minder zink bevat en het preparaat  $x = 0.15$  meer. Voor  $x = 0.6$  is in fig. 2.3 geen korresponderend punt te vinden.

Daarnaast moet erop gewezen worden dat de lijnen in fig. 6.1 die Miyata's waarden representeren een grotere onnauwkeurigheid hebben dan de onze, omdat ze gerekonstrueerd zijn uit grafieken van  $A(x)$  en  $E_H(x)$ .

Smit [34] rapporteert geleidingsmetingen aan polykristallijne zinkferrieten met samenstellingsparameter  $x = 0.94, 0.97$  en  $1.0$ . Alleen de resultaten voor  $x = 0.94$  zijn in fig. 6.1 aangegeven, omdat deze samenstelling het dichtst bij de onze met  $x = 0.8$  ligt. Aangezien geen eigen metingen voor  $x > 0.94$  voorhanden zijn kunnen we niet meer dan konkluderen dat de curve voor  $0.94$ , volgens verwachting, beneden onze curve voor  $0.8$  ligt.

Verder is ter vergelijking in fig. 6.1 ook de  $\ln\sigma T - 1/T$  curve voor magnetiet [32] tot de Verweytemperatuur getekend, en deze ligt, eveneens volgens verwachting, boven de curve voor  $x = 0.2$ .

Elektrische geleidings- en thermokrachtmetingen aan polykristallijne zink-ferro ferrieten werden ook gepubliceerd door Samokhvalov en Rustamov [35]. In fig. 6.2 is hun grafiek van Seebeck-koëfficiënt ( $\alpha$ ) en geleidbaarheid als functie van  $x$  gereproduceerd en in deze grafiek zijn ook resultaten van onze geleidingsmetingen aangegeven. De door ons gemeten geleidbaarheid ligt belangrijk hoger, maar onze metingen van de Seebeck-koëfficiënten komen goed met die van Samokhvalov en Rustamov overeen en zijn voor de overzichtelijkheid niet in fig. 6.2 weergegeven.

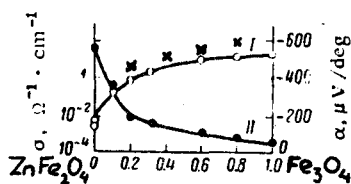


Fig 6.2:  $\sigma$  (I) en Seebeck-koëfficiënt  $\alpha$  (II) als functie van de samenstelling volgens Samokhvalov en Rustamov [35]. Onze eigen geleidingsmetingen zijn met x aangegeven.

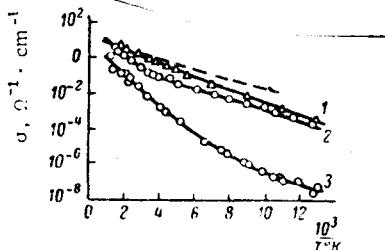


Fig 6.3:  $\sigma$  als functie van  $1/T$  volgens Samokhvalov en Rustamov [35] (1:  $x=0.8$ , 2:  $x=0.9$ , 3:  $x=1$ ). Onze eigen metingen aan  $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$  zijn aangegeven met ----.

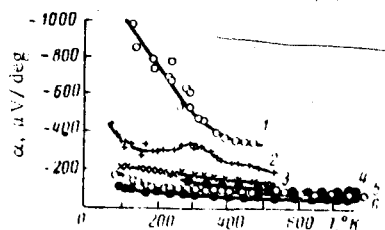


Fig. 6.4: Seebeck-koëfficiënt als functie van  $T$  volgens Samokhvalov en Rustamov [35]. (1:  $x=1$ , 2:  $x=0.9$ , 3:  $x=0.8$ , 4:  $x=0.66$ , 5:  $x=0.4$ , 6:  $x=0.2$ )

Samokhvalov en Rustamov rapporteren dat de aktiveringsenergie van de geleiding van al hun preparaten tussen 0.1 en 0.2 eV ligt, terwijl bij onze preparaten de aktiveringsenergie ongeveer 0.06 eV was (zie tabel 6.1). Zij geven verder slechts  $\ln\sigma-1/T$  curves voor de samenstellingen  $x = 0.8, 0.9$  en 1. Deze zijn hier als fig. 6.3 afgedrukt en in de figuur zijn met een gebroken lijn onze metingen aan  $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$  aangegeven. Hier blijkt ook duidelijk dat Samokhvalov en Rustamov lagere waarden voor de geleidbaarheid en hogere waarden voor de aktiveringsenergie vinden.

In fig. 6.4 is de grafiek van de thermokrachtmetingen van Samokhvalov en Rustamov overgenomen. Voorzover dit uit deze grafiek afgelezen kan worden komen onze metingen hiermee overeen.

De diskrepantie tussen onze geleidingsmetingen en die van Samokhvalov en Rustamov is naar onze mening het gevolg van korrelgrenseffekten in hun materialen. Zij geven namelijk geen beschrijving van de gevolgde bereidingsmethode, terwijl dit voor de interpretatie van de geleidingsmetingen zeer belangrijke gegevens zijn, daar zeer goed stoichiometrische materialen zonder uitscheidingen aan de korrelgrenzen gebruikt moeten worden. De invloed van hoogohmige korrelgrenzen op de Seebeck-koëfficiënt is echter gering, zodat de metingen hiervan redelijk met de onze overeenkomen.

## 6.2 Vergelijking van de meetresultaten met het klassieke bandenmodel

Zoals in par. 3.2 vermeld geeft een vergelijking van de aktiveringsenergieën  $E_A$  van de geleiding en  $E_S$  van de Seebeck-koëfficiënt een indicatie over de toepasbaarheid van de klassieke bandentheorie.

De aktiveringsenergie  $E_A$  van de geleiding, gedefinieerd door (3.1), werd bepaald uit de lineaire gedeelten van de meetkurves in fig 5.1 en getabelleerd in tabel 6.1. De aktiveringsenergie van de Seebeck-koëfficiënt, gedefinieerd door (3.2), is zoals uit fig. 5.5 blijkt enigszins temperatuurs-

afhankelijk; in tabel 6.1 zijn gemiddelde waarden gegeven, bepaald uit een lineaire aanpassing aan de  $S-1/T$  kurves over het hele gebied 100-300 K. Voor de preparaten  $x = 0.4, 0.6$  en  $0.8$  ligt bij 300 K de aktiveringsenergie ongeveer 25% hoger. We zien dat de aktiveringsenergieën van de geleiding een faktor 6 à 8 groter zijn dan die van de thermokracht, zodat we kunnen konkluderen dat we waarschijnlijk met hoppinggeleiding te maken hebben.

## 6.3 Interpretatie van de meetresultaten met behulp van hoppingmodellen

Allereerst willen we bekijken of in het beschouwde temperatuurgebied in de geleidingsmetingen aanwijzingen voor variable range hopping te vinden zijn. Kuipers [8] vond namelijk in de reeks  $Ti_x Fe_{3-x} O_4$ ,  $0 < x < 1$ , een duidelijke overgang in de afhankelijkheid van de geleiding van de temperatuur, namelijk van een afhankelijkheid volgens (3.11):  $\sigma = \sigma_0 \exp(-W_D/kT)$  bij hoge temperaturen, naar een verloop volgens de Mott-formule (3.12):

$$\sigma = \sigma'_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$$

bij lage temperaturen. De overgangstemperatuur liep hierbij nagenoeg lineair op met het titaangehalte van  $\pm 75$  K voor  $x = 0.3$  tot  $\pm 225$  K voor  $x = 0.9$ . Bij de in dit afstudeerwerk onderzochte zinkferrieten hebben we in het temperatuurgebied 100-300 K geen verloop van  $\sigma(T)$  volgens de Mott-formule gevonden, maar kan, zoals uit fig. 5.1 en 5.3 blijkt, het verloop goed beschreven worden met behulp van (3.11) (zie boven) of (5.1):

Tabel 6.1:

*Aktiveringsenergiën in eV van de geleiding en Seebeck-koëfficiënt van  $Zn_x Fe_{3-x} O_4$*

x	$E_A$	$E_S$
0.2	0.062	0.007
0.4	0.062	0.008
0.6	0.053	0.009
0.8	0.055	0.007

$\sigma = \frac{A}{T} \exp(-E_H/kT)$  . In dit temperatuurinterval heeft het al dan niet han-  
teren van een preëxponentiële faktor  $1/T$  geen wezenlijke invloed op de  
temperatuursonafhankelijkheid van de aktiveringsenergie.

Waarschijnlijk liggen bij zinkferrieten de overgangstemperaturen lager dan  
bij titaanferrieten, zodat zelfs voor  $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$  de overgangstemperatuur  
beneden 100 K ligt. Dit is enigszins te begrijpen wanneer we de wanorde in  
de potentialen van de oktaëderplaatsen in deze twee materialen gaan  
vergelijken. In titaanferrieten bezetten de  $Ti^{4+}$ -ionen namelijk oktaëder-  
plaatsen, hetgeen grotere potentiaalverschillen (wanorde) tussen deze  
plaatsen tot gevolg zal hebben dan de substitutie van zinkionen op de  
tetraëderplaatsen, en volgens het in par. 3.3 behandelde kunnen we dan ook  
voor zink-ferro ferrieten lagere overgangstemperaturen verwachten.  
In het temperatuurgebied 100-350 K hebben we dus waarschijnlijk hoofdzake-  
lijk te maken met hopping tussen naaste buur oktaëderplaatsen, zodat we  
de meetresultaten zullen proberen te interpreteren met het in par 3.2  
behandelde hoppingmodel.

De hierin berekende afleiding (3.10)  $S = \frac{k}{q} \ln \frac{1-x}{1+x}$  van de Heikesformule,  
geeft een direkte relatie tussen de Seebeck-koëfficiënt en de samenstellings-  
parameter  $x$ . In tabel 6.2 zijn enige volgens deze formule berekende  
Seebeck-koëfficiënten getabelleerd in de kolom  $S_{theor}$  . Volgens formule  
(3.10) is  $S$  onafhankelijk van de temperatuur. Experimenteel is echter een  
lichte afhankelijkheid van  $S$  als functie van de temperatuur gevonden. In  
de tabel zijn naast de theoretische waarden van  $S$  ook de bij 100 K en  
300 K experimenteel gevonden waarden opgenomen. We zien dat de berekende  
thermokracht weliswaar ongeveer het goede verloop als functie van de  
samenstellingsparameter heeft, maar een betere aanpassing tussen theorie  
en experiment zou verkregen worden indien de in (3.9) gegeven konstante  $\alpha$

Tabel 6.2: Interpretatie thermospanning

x	$\frac{[Fe^{2+}]}{[B]}$	$S_{theor}$ [ $\mu V/K$ ]	$S_{exp}$ [ $\mu V/K$ ]		$c(S_{exp})$	
			100K	300K	100K	300K
0	0.5	0	-	-53*	-	0.35
0.2	0.4	-35	-120	-75	0.20	0.29
0.4	0.3	-73	-158	-101	0.14	0.24
0.6	0.2	-119	-200	-141	0.089	0.16
0.8	0.1	-189	-248	-201	0.053	0.088

\* zie ref. [32]



niet nul gesteld was, maar bij 100 K ongeveer de waarde -0.9 had en bij 300 K ongeveer -0.36, waardoor de theoretisch berekende thermokrachten 78 respektievelijk 31  $\mu\text{V/K}$  lager zouden uitvallen. Of aan een dergelijke konstante de konventionele interpretatie van kinetische transportterm toegekend mag worden is niet duidelijk, en bovendien maakt een konstante faktor de aanpassing nog niet sluitend.

Indien men daarentegen er vanuit gaat dat (3.9) toegepast mag worden met  $\alpha = 0$ , dan zou men uit de experimenteel gevonden waarden van S kunnen konkluderen dat het aantal geleidingselektronen kleiner is dan het aantal  $\text{Fe}^{2+}$ -ionen. De met (3.9) uit de experimenteel gevonden Seebeck-koëfficiënten berekende bezettingsgraad c van de B-plaatsen is in tabel 6.2 opgenomen in de kolommen  $c(S_{\text{exp}})$ . We zien dat deze interpretatie inhoudt dat slechts ongeveer de helft van het aantal "extra" elektronen op de B-plaatsen bij de geleiding actief is. De experimentele en theoretische bezettingsgraden, c respektievelijk  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{B}]$ , komen beter overeen bij hoge temperatuur en hoog zinkgehalte, wat een gevolg kan zijn van elektron-elektroninteraktie. Bij lage zinkgehaltenes is de kans groot dat de naaste buur van een door een geleidingselektron bezette plaats B-plaats ook bezet is, waardoor de kans op hopen kleiner wordt.

Deze verklaring is echter in tegenspraak met de grote samenstellingsafhankelijkheid van de specifieke geleidbaarheid (zie fig. 5.4).

De resultaten van de geleidingsmetingen willen we namelijk interpreteren aan de hand van formule (3.7). Daartoe zijn  $E_H$  en A, zoals gedefinieerd door (5.1) uit de lineaire gedeelten van de kurves in fig. 5.3 bepaald en in tabel 6.3 getabelleerd.

Uit (3.7) en (5.1) vinden we een uitdrukking voor de fononfrequentie:

$$\nu = \frac{aAk}{(1-x)q^2}$$

Uit deze formule zijn de fononfrequenties in tabel 6.3 berekend; voor a is  $8.42 \text{ \AA}$  ingevuld. Uit infrarood absorptiemetingen van Waldron [36] blijkt dat de hoogste L.O.-fononabsorptieband ligt bij  $\pm 1.7 \times 10^{13} \text{ Hz}$  en aan de hand van metingen van

Tabel 6.3

x	$E_H$ [eV]	A [SK/m]	$\nu$ [1/s]
0.2	0.073	$6.5 \times 10^7$	$3.7 \times 10^{13}$
0.4	0.074	$1.8 \times 10^7$	$1.4 \times 10^{13}$
0.6	0.070	$3.3 \times 10^6$	$3.7 \times 10^{12}$
0.8	0.067	$8.5 \times 10^5$	$1.9 \times 10^{12}$

Brabers [37] van het infraroodabsorptiespektrum in de reeks  $Mn_x Fe_{3-x} O_4$  kunnen we de verwachting uitspreken dat ook in de zink-ferro reeks de L.O.-fononfrekwentie niet wezenlijk samenstellingsafhankelijk zal zijn.

We kunnen dus konkluderen dat de in tabel 6.3 gegeven fononfrekwenties weliswaar kwa orde van grootte met de verwachtingen overeenkomen, maar dat de variatie van  $\nu$  met  $x$  veel te groot is. Dit is waarschijnlijk het gevolg van het gebruik van een te eenvoudig model. In het hoppingmodel van par. 3.2 is de afhankelijkheid van de geleiding van de samenstelling verwerkt in  $n$ , het aantal ladingsdragers, hetgeen een lineair verband tussen  $\sigma$  en  $x$  impliceert. Uit fig. 5.4 is echter te konkluderen dat voor de beschouwde zink-ferro ferrieten de geleiding bij benadering exponentieel afhangt van  $x$ . Voor  $T \lesssim 300$  K en  $0.2 < x < 0.8$  geldt ongeveer:

$$\sigma(x, T) = \sigma_0(T) \exp(-6.33 x) .$$

Het is vooralsnog niet duidelijk waar een dergelijke samenstellingsafhankelijkheid in het model geïntroduceerd zou moeten worden.

#### 6.4 De invloed van magnetische ordening

Bij de hoge temperatuur geleidingsmetingen (zie fig. 5.2) zien we bij de Curietemperatuur een verandering in de helling van  $\ln\sigma^{-1}/T$  kurve optreden. Ten opzichte van een extrapolatie van het lage temperatuurverloop (fig. 5.1 en 5.3) treedt er reeds bij temperaturen ver beneden de Curietemperatuur een weerstandsverhogend effect op. Dit zou het gevolg kunnen zijn van wisselwerking tussen de spins van de geleidingselektronen met die van de ionen op de B-plaatsen. Waarschijnlijk wordt de beweging van de geleidingselektronen bemoeilijkt door een wanordelijke verdeling van de spins op de B-plaatsen, welke temperatuursafhankelijk is. Het lineaire verloop van de  $\ln\sigma^{-1}/T$  kurve van  $Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$  duidt er mijns inziens op dat, aangezien bij  $T_c$  de wanorde van de B-spins maximaal is, boven  $T_c$  geen weerstandsverhogend effect meer optreedt.

Konkluderend kunnen we zeggen dat het eenvoudige hoppingmodel van par. 3.2 in het temperatuurgebied van ongeveer 100-300 K voor de beschouwde zink-ferrieten een goede beschrijving van de temperatuursafhankelijkheid van de geleiding geeft, maar dat de invloed van magnetische wanorde bij hogere temperaturen in het geheel niet en de invloed van de samenstellingsparameter  $x$  onvoldoende in het model verwerkt zijn.

## 7. KONKLUSIES

De resultaten van de geleidings- en thermokrachtmetingen aan zink-ferro ferrieten wijzen erop dat de elektrische geleiding in deze materialen plaatsvindt door thermisch geactiveerd hoppen via naaste buur oktaëder-plaatsen. Hoppen tussen verder van elkaar verwijderde B-plaatsen ("variable range hopping") is waarschijnlijk bij temperaturen boven 100 K niet belangrijk. Omdat uit de parameters voor variable range hopping-modellen informatie over de geleidingspolaronen verkregen kan worden is het aan te bevelen dat het geleidingsvermogen van de zinkferrieten ook bij lagere temperaturen dan 100 K onderzocht wordt. Het is echter niet uitgesloten dat er dan problemen als gevolg van de korrelgrenzen ontstaan. Uit de interpretatie van de Seebeck-koëfficiëntmetingen met behulp van de Heikesformule zou men kunnen konkluderen dat slechts ongeveer de helft van de "extra" elektronen (van de  $\text{Fe}^{2+}$ -ionen) aan de geleiding deelneemt. Deze interpretatie maakt echter de diskrepantie tussen de metingen van de specifieke geleidbaarheid en een in de literatuur veel gebruikt hoppingmodel (par. 3.2) enigszins groter. Terwijl het verloop van de geleiding met de temperatuur door dit model goed beschreven wordt, vinden we een grotere afhankelijkheid van de geleidbaarheid van de samenstellingsparameter dan het lineaire verband dat volgens deze theorie zou moeten gelden.

De  $\ln\sigma-1/T$  curves van de onderzochte zinkferrieten vertonen bij de Curie-temperatuur een anomalie, die echter bij toenemend zinkgehalte minder geprononceerd wordt en bij  $\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  niet meer duidelijk vastgesteld kan worden. Deze anomalieën duiden op een interactie tussen de spins van de geleidingselektronen en van de metaalionen.

Ten aanzien van in de literatuur gerapporteerde geleidings- en thermokrachtmetingen aan het systeem  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  zijn de volgende konklusies getrokken:

- De afwijkingen tussen de door Miyata [33] beschreven geleidingsmetingen en de onze zijn waarschijnlijk het gevolg van uitdampen van zink bij de bereiding van de preparaten van Miyata en onnauwkeurige analyse van hun samenstelling.
- Dat de door Samokhvalov en Rustamov [35] gemeten specifieke geleidbaarheden veel lager zijn dan de onze, terwijl de metingen van de thermokracht redelijk met de onze overeenkomen is waarschijnlijk het gevolg van uitscheidingen aan de korrelgrenzen bij hun preparaten.

LITERATUUR

1. D.J. Craik (ed.), *Magnetic Oxides*, J. Wiley & Sons, 1975.
2. E.C. Snelling, *Soft Ferrites*, Iliffe Books, London, 1969.
3. *Research in materials, Annual Report Massachusetts Institute of Technology*, January 1978, paragrafen XIII.5 en 6.
4. J.M. Hastings en L.M. Corliss, *Rev. Mod. Phys.* 25, 114 (1953).
5. C.G. Shull, E.O. Wollan en W.C. Koehler, *Phys. Rev.* 84, 912 (1951).
6. E.J.W. Verwey en J.H. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 55, 531 (1936); zie ook par. 3.1 .
7. *Handbook of Chemistry and Physics*, 53<sup>d</sup> edition, Chemical Rubber Co. Press, 1972, p. B208.
8. A.J.M. Kuipers, *Electrical Transport in the Mixed Series  $Fe_{3-x}Ti_xO_4$* , proefschrift T.H.E., 1978.
9. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Wiley & Sons, 1965, Vol. 3, p. 79.
10. J. Smit en H.P.J. Wijn, *Ferrites*, Philips Technical Library, 1959.
11. N. Miyata, *J. Phys. Soc. Japan* 16, 1291 (1961).
12. P. Reijnen, *Philips Res. Repts.* 23, 151 (1968).
13. M.I. Klinger en A.A. Samokhvalov, *Phys. Stat. Sol. (b)* 79, 9 (1977).
14. R. Parker, in ref. [1].
15. D. Adler, *Solid State Phys.* 21, 1 (1968).
16. J.H. de Boer en E.J.W. Verwey, *Proc. Phys. Soc.* 49, suppl., 59 (1937); zie ook ref. [6].
17. N.F. Mott en E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Oxford University Press, 1971, p. 118.
18. B.A. Griffiths, D. Elwell en R. Parker, *Phil. Mag.* 22, 163 (1970).
19. G.H. Jonker, *J. Phys. Chem. Solids* 9, 165 (1959).
20. R.R. Heikes, *J. Chem. Phys.* 26, 582 (1957).
21. Ref. [8], par. 4.4 .
22. R.R. Heikes, in: Heikes en Ure (eds.), *Thermoelectricity*, Interscience, 1961, p. 81.
23. A. Miller en E. Abrahams, *Phys. Rev.* 120, 745 (1960).
24. N.F. Mott, *Phil. Mag.* 19, 835 (1969).
25. D. Ihle en B. Lorenz, *Phys. Stat. Sol. (b)* 63, 599 (1974), *Phys. Stat. Sol. (b)* 69, 451 (1975).
26. R. Parker, *Phil. Mag.* 3, 853 (1958).
27. V.A.M. Brabers, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 47, 648 (1970).

28. A.V. Gold, D.K.C. MacDonald, W.B. Pearson en I.M. Templeton, *Phil. Mag.* 5, 765 (1960).
29. M.D. Ewy, in: B.M. Oliver en J.M. Cage, *Electronic measurements and instrumentation*, McGraw-Hill, 1971.
30. *Het gebruik van CANDE*, R.C.-informatie AG 13.1.1 .  
J. Cuijpers, *Het verwerken van een ASCII-ponsband via een teletype*, Intern R.C.-rapport: THE-RC 29247, 1977.
31. A.L. Stuijts, D. Veeneman en A. Broese van Groenou, in: *Ferrites, Proceedings of the International Conference*, Y. Hoshino, S. Iida, en M. Sugimoto (eds.), Tokio, 1971.
32. A.J.M. Kuipers en V.A.M. Brabers, *Phys. Rev.* B20, 594 (1979).
33. N. Miyata, *J. Phys. Soc. Japan* 16, 206 (1961).
34. F.G. Smit, afstudeerverslag THE, afd. N, 1975.
35. A.A. Samokhvalov en A.G. Rustamov, *Fiz. Tverd. Tela* 7, 1198 (1965)  
[*Sov. Phys. Solid State* 7, 961 (1965)].
36. R.D. Waldron, *Phys. Rev.* 99, 1727 (1955).
37. V.A.M. Brabers, *Phys. Stat. Sol.* 33, 563 (1969).

## APPENDIX

### Specifieke geleidbaarheid en Seebeck-koëfficiënt van enige aluminiumferrieten

In de eerste fase van dit afstudeerwerk zijn ook metingen verricht aan éénkristallijne preparaten  $\text{Al}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , met  $x = 0.005, 0.03, 0.1$  en  $0.2$ . Aangezien de bereiding van preparaten met een hoger Al-gehalte wegens technische problemen niet wilde vlotten is in een later stadium de aandacht gekoncentreerd op de reeks  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .

In deze appendix geven we de resultaten van geleidings- en thermokrachtmetingen (fig. A.1 resp. A.2) aan Al-ferrieten van bovengenoemde samenstellingen in het temperatuurgebied 100-350 K.

De eenkristallen werden getrokken van op keramische wijze bereide polykristallijne preparaten in een spiegelboogoven zoals beschreven door Brabers [A.1].

In de grafiek van de geleidingsmetingen zien we dat met toenemend Al-gehalte de  $\ln\sigma-1/T$  curves van magnetiet-achtig karakter, met een Verwey-overgang bij 117 K voor  $x = 0.005$ , overgaan in bijna lineaire curves voor  $x = 0.1$  en  $0.2$ , zoals we die ook gevonden hebben voor zinkferrieten. Aan

$\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{2.97}\text{O}_4$  zouden nog enige metingen gedaan moeten worden om te onderzoeken of tussen 95 K en 110 K nog een Verwey-overgang optreedt.

Het gevonden gedrag van de geleiding bij kleine Al-dopes komt overeen met dat van magnetiet met kleine Ti-dopes [A.2]: Bij toenemende dope verschuift de "metaal"-halfgeleider overgang naar lagere temperaturen en wordt de sprong in de geleiding kleiner.

Ook de Seebeck-koëfficiënt vertoont als functie van T een gedrag als gevonden bij zinkferrieten. De sample met  $x = 0.005$  vertoont echter bij  $\pm 117$  K een sprong in de Seebeck-koëfficiënt van  $-65 \mu\text{V/K}$  naar  $-180 \mu\text{V/K}$  en bij nog lagere temperaturen verloopt hij min of meer lineair naar  $-400 \mu\text{V/K}$  bij 98 K, de benedengrens van het temperatuurbereik van de kryostaat.

#### Literatuur:

1. V.A.M. Brabers, J. Cryst. Growth 8, 26 (1971).
2. A.J.M. Kuipers en V.A.M. Brabers, Phys. Rev. B20, 594 (1979).

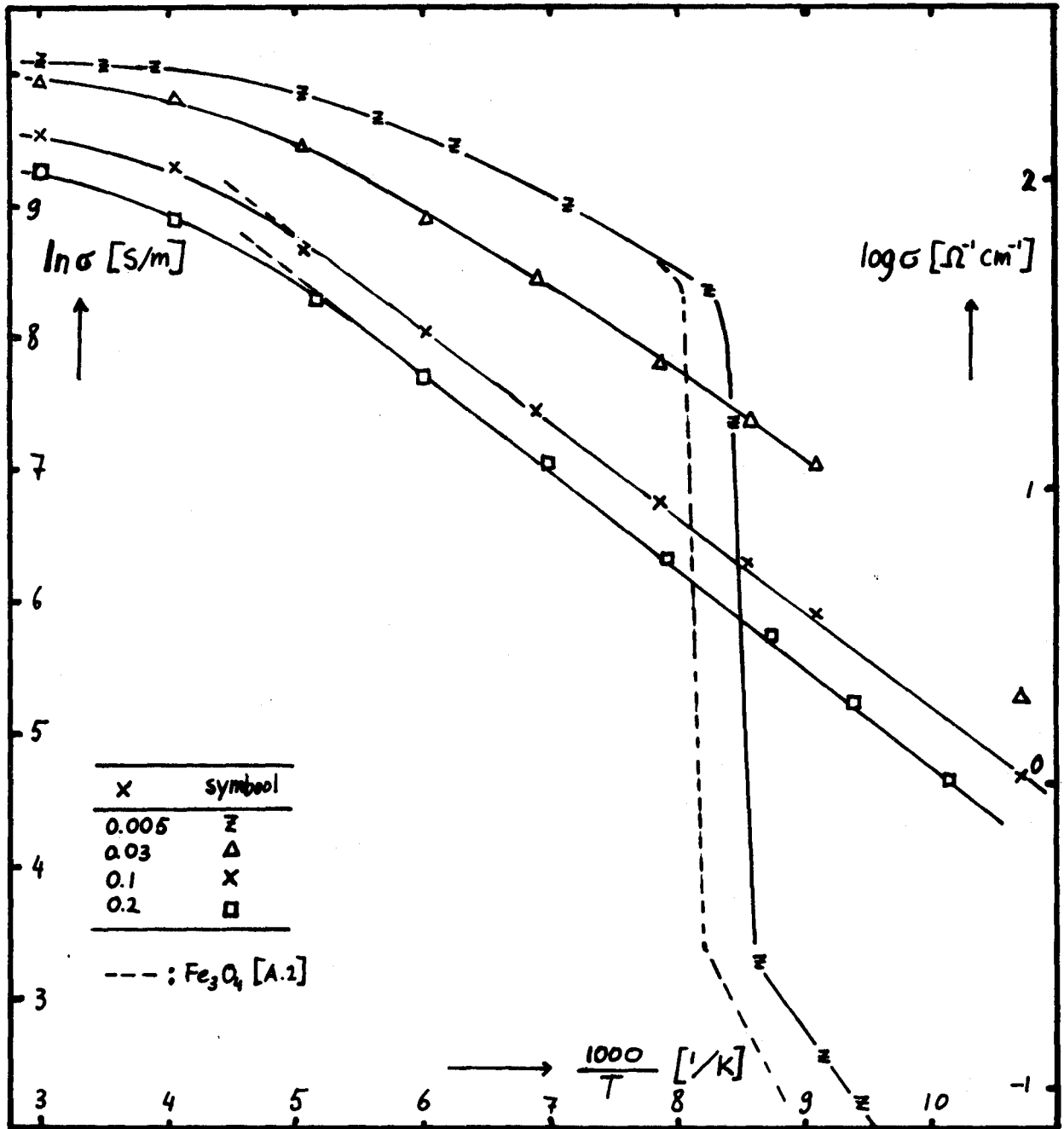


Fig. A.1: Specifieke geleidbaarheid van  $Al_{1-x}Fe_{3-x}O_4$  als functie van de (reciproke) temperatuur.

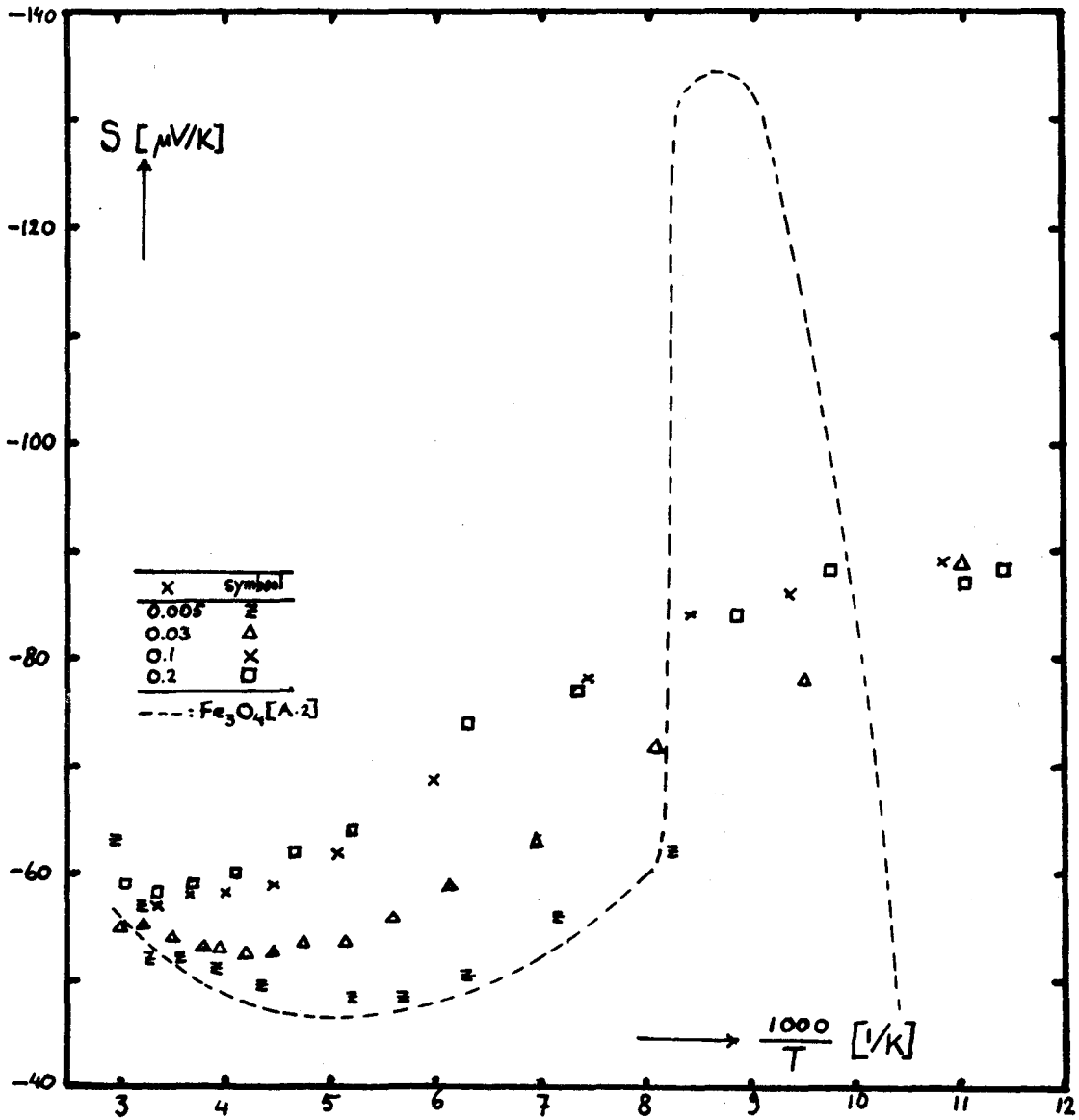


Fig. A.2: Seebeck-koeffizient van  $\text{Al}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  als functie van  $T$ .