

MASTER

De elektrische geleiding in de mengreeks $\text{Fe}_{3-x}\text{TixO}_4$ ($0 < x < 1$)

Verheggen, M.

Award date:
1978

[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 afstudeerstage, verricht
in de onderwerpgroep "Fysische Materiaalkunde" (vakgroep
vaste stof) van maart 1977 tot april 1978, onder begelei-
ding van ir. A.J.M. Kuipers.
Afstudeerhoogleraar: Prof. dr. F. v. d. Maesen.

De elektrische geleiding in de
mengreeks $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

M. Verheggen

Iedereen die mij tijdens mijn afstudeerwerk,
op welke wijze dan ook, behulpzaam is geweest, wil ik harte-
lijk danken.

mei 1978.

INHOUD

SAMENVATTING	3
INLEIDING	4
1. DE KRISTALSTRUCTUUR	5
2. DE KATIONVERDELING	7
3. OVERZICHT BESTAANDE MODELLEN	8
4. ELEKTRISCHE GELEIDING	11
4.1 localisatie	11
4.2 geleidingsvermogen	13
5. ENIGE BESCHOUWINGEN OVER DE TOESTANDSDICHTHEID EN DE FERMI-ENERGIE	16
5.1 Hamiltoniaan	16
5.2 toestandsdichtheid	18
5.3 Fermi-energie	20
6. DE EXPERIMENTEN	22
6.1 bereiding van de éénkristallen	22
6.2 opstellingen en uitvoering van de metingen	23
7. RESULTATEN EN DISCUSSIE	29
7.1 resultaten	29
7.2 discussie	33
7.3 conclusie	40
8. INVLOED VAN NABEHANDELING	41
8.1 oxidatie	41
8.2 afkoelen	44
8.3 conclusie	46
REFERENTIES	47.

SAMENVATTING

Er werden geleidings- en thermokrachtmetingen verricht aan éénkristallen uit de mengreeks $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) in een temperatuurgebied van 80 tot 1100 K. De metingen werden geïnterpreteerd aan de hand van een model van een wanordessysteem. Volgens dat model veroorzaakt titaansubstitutie een wanordelijke potentiaalverdeling en vindt geleiding plaats door hopping (= thermisch geactiveerd tunnelen), hoogstwaarschijnlijk tussen octaëderplaatsen. Het bleek tevens dat de afkoelsnelheid bij het vervaardigen van de preparaten het geleidingsvermogen aanzienlijk beïnvloedt, terwijl oxidatie-effecten te verwaarlozen zijn.

INLEIDING

In de groep Fysische Materiaalkunde is een onderzoek gaande naar het geleidingsmechanisme in de mengreeks $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). In het kader hiervan werden geleidings- en thermokrachtmetingen verricht aan éénkristallen waarbij x varieerde met stappen van 0,1 en bij temperaturen tussen 80 en 1100 K. De spinelstructuur en de kationverdeling van de onderzochte materialen worden in de hoofdstukken 1 en 2 uiteengezet. Na een overzicht van bestaande modellen voor de kationverdeling (hfdst.3) wordt het theoretische gedrag van het geleidingsvermogen besproken (hfdst. 4). Aan de hand hiervan worden benaderingen afgeleid voor de Hamiltoniaan, de toestandsdichtheid en het Fermi-niveau (hfdst.5). De experimentele opzet wordt beschreven in hoofdstuk 6. In hoofdstuk 7 worden de resultaten van de metingen weergegeven, aan de hand waarvan een model wordt opgesteld voor de elektrische geleiding. Tot slot wordt een beschrijving gegeven van het onderzoek dat gedaan werd naar de invloed van de preparatiewijze van de éénkristallen op het geleidingsvermogen (hfdst. 8).

1. DE KRISTALSTRUCTUUR

Alle kristallen uit de mengreeks $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) bezitten de spinelstructuur. Hierin zijn de O^{2-} -ionen gerangschikt volgens de vlakgecenterde kubische structuur (f.c.c.). In het rooster komen holtes voor die omgeven zijn door 4 of 6 zuurstofionen, gerangschikt volgens een tetraëder respectievelijk octaëder. Per eenheidscel, bestaande uit 32 O^{2-} -ionen, zijn er 64 van deze zogenaamde tetraëderplaatsen en 32 octaëderplaatsen. Hiervan zijn er respectievelijk 8 en 16 door metaal-ionen bezet. De metaal-ionen vormen aldus twee subroosters.

De algemene formule voor materialen met de spinelstructuur is $\text{A}[\text{B}_2]\text{X}_4$, waarin A de kationen op de tetraëderplaatsen, B de kationen op de octaëderplaatsen en X de anionen zijn.

Alle A-ionen hebben 4 naburige A-ionen op een afstand van $\frac{1}{4}a/3$, waarbij a de roosterconstante is. Deze burens zijn gerangschikt volgens een tetraëder. Alle B-ionen hebben 6 naburige B-ionen op een afstand van $\frac{1}{4}a/2$. Deze 6 burens vormen samen met het tussenliggende B-ion twee tetraëders.

De roosterconstante varieert met x en is uitgezet in fig. 1.1. De symmetrie is kubisch met ruimtgroep $\text{Fd}3\text{m}$. In fig. 1.2 is de eenheids-cel geschetst.

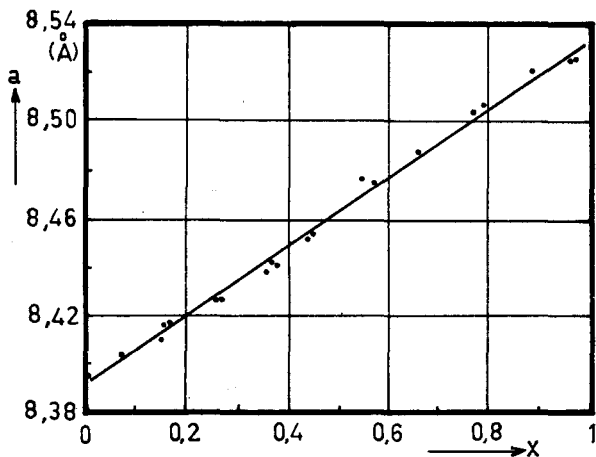


fig. 1.1
De roosterconstante (a) als functie van de samenstelling.

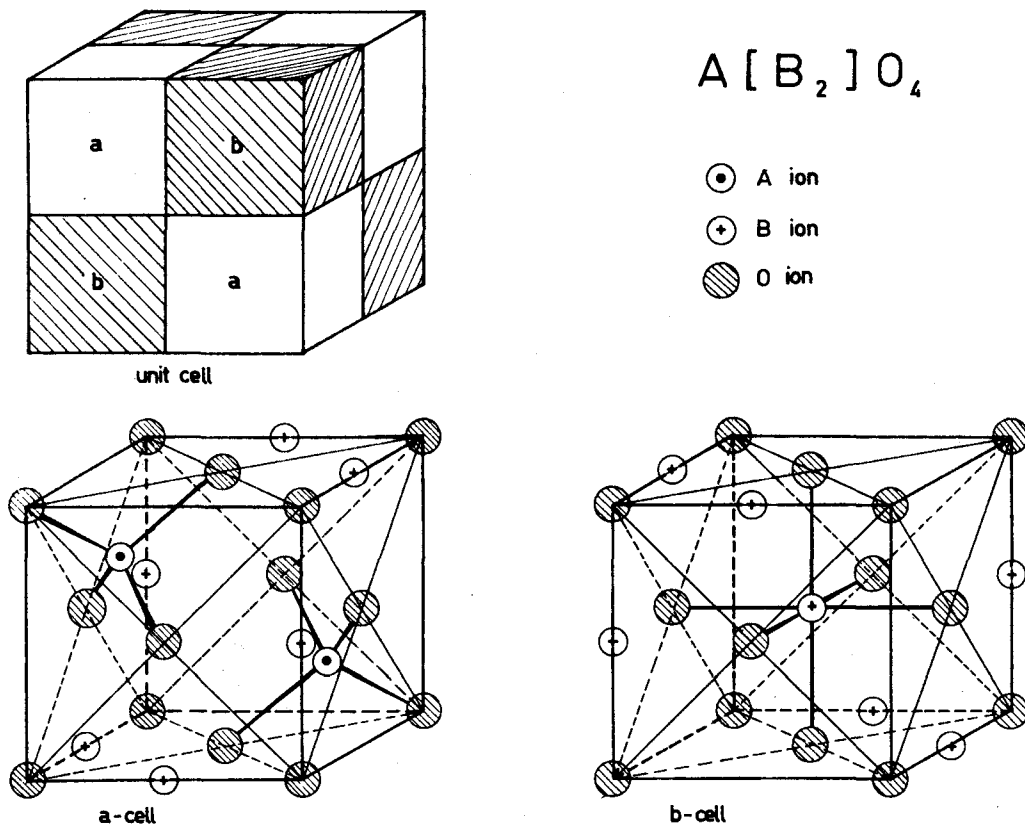
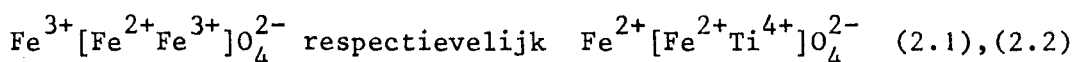


fig. 1.2: De eenheidscel behorende bij de spinelstructuur met de a- en b-cel waaruit deze is opgebouwd.

2. DE KATIONVERDELING

Een belangrijk gegeven bij materialen met de spinelstructuur is de verdeling van de kationen over de A- en B-plaatsen. Voor de twee uitersten van de reeks, d.w.z. $x=0$ (magnetiet) en $x=1$ (ulvöspinel) in $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, is die verdeling bekend, namelijk



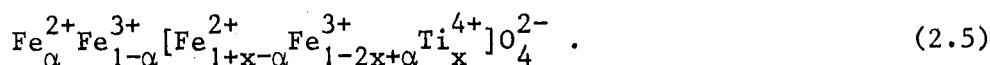
Van de tussenliggende samenstellingen bepalen we het aantal Fe^{2+} - en Fe^{3+} -ionen als volgt: Aangenomen kan worden [1] dat de titaanionen in ijzertitanaten steeds 4-waardig zijn. In het stoïchiometrische geval zijn er steeds 3 kationen per 4 anionen. Als we stellen dat er voor een willekeurig kristal uit de reeks per formuleëenheid x Ti^{4+} -, y Fe^{2+} - en z Fe^{3+} -ionen zijn, dan moet gelden: $x + y + z = 3$. Vanwege de eis van elektrische neutraliteit volgt: $4x + 2y + 3z = 8$. Uit deze twee vergelijkingen volgt dat $y = 1 + x$ en $z = 2 - 2x$. Een algemene formule voor de samenstelling van de ijzertitanaten is dus:



De vraag is dus hoe x Ti^{4+} -ionen, $1+x$ Fe^{2+} -ionen en $2-2x$ Fe^{3+} -ionen verdeeld zijn over de A- en B-plaatsen in een verhouding van 1 : 2. Blasse [2] heeft voor verschillende materialen met spinelstructuur en daarin gesubstitueerd titaan, aangetoond dat Ti^{4+} -ionen alleen op octaëderplaatsen voorkomen. Ishikawa, Akimoto en Syono [3] hebben aan de hand van neutronendiffractiemetingen aangetoond dat dit binnen een nauwkeurigheid van 1% ook voor ijzertitanaten geldt. Hiervan uitgaande kunnen we schrijven:



Beschouwen we bovendien een Fe^{2+} -ion als een Fe^{3+} -ion met een extra elektron, dan is het probleem van de kationverdeling herleid tot de vraag hoe $1+x$ elektronen verdeeld zijn over 1 A-plaats en $2-x$ B-plaatsen. Stellen we het aantal elektronen per formuleëenheid op een A-plaats α , dan resulteert de volgende algemene formule voor de kationverdeling voor de ijzertitanaten:



3. OVERZICHT BESTAANDE MODELLEN

Door meerdere onderzoekers zijn in het verleden modellen opgesteld voor de verdeling van de metaalionen over de tetraëder- en octaëderplaatsen in titaanijzerspinellen. De samenstellingen van de uitersten van de mengreeks zijn bekend. In alle modellen is aangenomen dat titaan steeds 4-waardig is en alleen octaëderplaatsen bezet. We zullen nu een korte beschrijving geven van de belangrijkste modellen. Uitgangspunt hierbij is de algemene formule voor de kationverdeling (formule 2.5)

- Akimoto (1954) [4] ging uit van een gelijkmatige verdeling van Fe^{3+} -ionen over A- en B-plaatsen. Voor de algemene formule 2.5 volgt dan dat $\alpha=x$. In figuur 3.1 is de kationverdeling volgens Akimoto schematisch weergegeven.

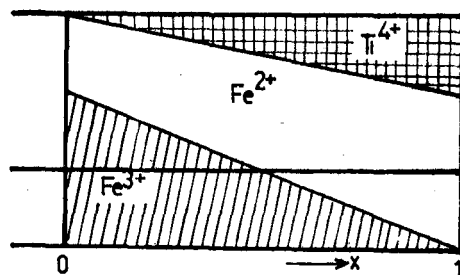
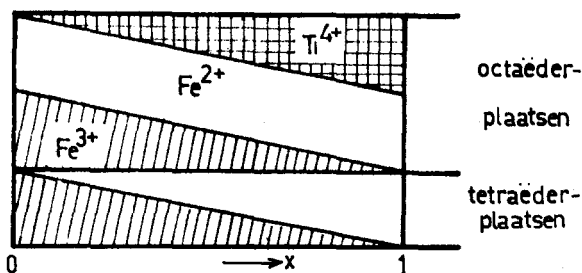


fig.3.1: Schematische voorstelling van de ionenverdeling volgens het Akimotomodel.

fig.3.2: Schematische voorstelling van de ionenverdeling volgens Néel-Chevallier

- Néel [5] en Chevallier e.a. [6] (1955) baseerden hun model op de experimenteel gevonden voorkeur van Fe^{3+} -ionen voor tetraëderplaatsen. (Verwey en Heilman [7]). Bijgevolg is dan $\alpha=0$ voor $0 \leq x \leq 0,5$ en $\alpha=2x-1$ voor $0,5 \leq x \leq 1$. Zie figuur 3.2.
- Gorter [8] (1957) verklaarde experimentele afwijkingen van het Néel-Chevalliermodel door aan te nemen dat een klein deel van de titaanionen zich op tetraëderplaatsen bevindt.
- Het feit dat resultaten van verzadigingsmagnetisatiemetingen niet helemaal in overeenstemming waren met de modellen van Akimoto en Néel en Chevallier, bracht O'Reilly en Banerjee (1965) [9] tot een model met $\alpha=0$ voor $0 \leq x \leq 0,2$ en $\alpha=2x-1$ voor $0,8 \leq x \leq 1$ (Néel-Chevallier) en $\alpha=x-0,2$ voor

$0,2 \leq x \leq 0,8$. Zoals in figuur 3.3 te zien is, blijkt er in hun model voor $0,2 \leq x \leq 0,8$ een geringe voorkeur van Fe^{3+} -ionen voor tetraëderplaatsen te zijn.

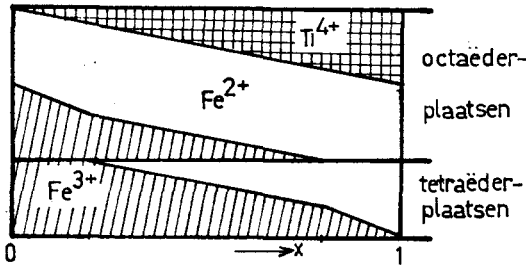


fig. 3.3: Schematische voorstelling van de ionenverdeling volgens O'Reilly en Banerjee.

- Stephenson (1969) [10] beweerde dat de kationverdeling voor iedere samenstelling afhankelijk is van de temperatuur waarbij het kristal gequencht werd. Hij nam aan dat de energie van een elektron op een octaëderplaats voor iedere samenstelling een bedrag ΔE ($\approx 0,2$ eV) lager is dan op een tetraëderplaats. Zie fig. 3.4.

Om voor magnetiet een kloppende theorie te krijgen ging hij ervan uit dat zich per formule-eenheid maximaal één Fe^{3+} -ion op een octaëderplaats kan bevinden. Dit betekent dat er steeds $1-x$ Fe^{2+} -ionen (elektronen op octaëderplaatsen moeten zitten en dat de overige $2x$ elektronen zich moeten verdelen over 1 A-plaats en 1 B-plaats.

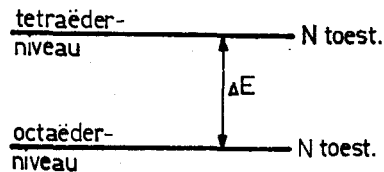


fig. 3.4: Energieplaatje behorende bij het Stephensonmodel.

- Bleil (1971) [11] nam evenals Stephenson aan dat het mogelijk is om elektronen "vast te vriezen" op tetraëderplaatsen door te quenchen. Hij verwierp daarentegen de aanname dat er hoogstens één Fe^{3+} -ion per formule-eenheid op een octaëderplaats kan zitten. De activeringsenergie behorende bij de uitwisseling van Fe^{2+} - en Fe^{3+} -ionen tussen beide soorten roosterplaatsen is, volgens Bleil, afhankelijk van de temperatuur en de samenstelling.

- Jensen en Shive (1973) [12] weerleggen de aannames van Stephenson en Bleil. Uitgaande van de klein-polarontheorie leidden zij af dat het invangen van elektronen op tetraëderplaatsen zeer onwaarschijnlijk is. Deze auteurs rapporteerden daarnaast ook Mössbauerspectra voor preparaten met een laag titaangehalte. Zij vonden pieken die overeenkomen

met waardigheden van Fe van 2,3+ , 2,5+ en 3+. Zij baseerden hierop een model waarbij clusters van titaan optreden, d.w.z. titaanrijke gedeeltes met de samenstelling $\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}[\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{Fe}_{1}^{2+}\text{Ti}_{0,5}^{4+}]_4^{2-}$ te midden van zuiver magnetiet. Het Fe^{3+} -spectrum wordt veroorzaakt door de Fe^{3+} -ionen op een tetraëderplaats in het magnetiet. $\text{Fe}^{2,5+}$ is een gevolg van een gelijk aantal Fe^{2+} - en Fe^{3+} -ionen, waarvan de bijdrage gemiddeld wordt door snelle elektronenuitwisseling. Op dezelfde manier kregen zij een $\text{Fe}^{2,3+}$ -bijdrage van het Mössbauerspectrum doordat in het titaanrijke gedeelte twee elektronen zich over drie plaatsen middelen.

4. ELEKTRISCHE GELEIDING

Algemeen wordt aangenomen dat de geleiding in materialen zoals ijzer-titanaat niet plaatsvindt als in het bandenmodel maar door hopping. Het bandenmodel is van toepassing wanneer de ionen periodiek gerangschikt zijn en er een grote overlap is van de golffuncties van de elektronen. De elektronen zijn dan gedelocaliseerd. Hoppinggeleiding treedt op wanneer de ladingsdragers ruimtelijk gelocaliseerd zijn. Door thermisch geactiveerd tunnelen kunnen zij dan van de ene gelocaliseerde toestand naar de andere overgaan.

4.1 localisatie

Localisatie kan optreden door polaronvorming of doordat het systeem waarin het elektron zich bevindt, wanordelijk is.

- Polaronen: In geval van sterke interactie tussen elektronen en fononen zal een elektron in zijn omgeving het periodieke rooster polariseren en vervormen. Het zal negatieve ionen afstoten en positieve ionen aantrekken. We spreken dan van polaronvorming. De potentiële energie van het elektron zal hierbij afnemen, zodat het elektron zich in een zelfgevormde potentiaalput bevindt. Hebben we bovendien te maken met elektronen waarvan de snelheid niet al te groot is (dus met een grote effectieve massa en een kleine bandbreedte ($2J$) in het starre roostermodel), dan kan de potentiaalput diep genoeg zijn voor het elektron om zich op een bepaald ion te localiseren. Wanneer de afmetingen van de op bovenbeschreven manier ontstane roostervervorming kleiner zijn dan de roosterafstand, spreken we van een klein polaron. Op het moment dat twee buurplaatsen door thermische fluctuaties een gelijke potentiaal hebben, zal een elektron naar een buurplaats kunnen tunnelen (=hoppen).
- Wanordesystemen: Localisatie kan ook veroorzaakt worden door de afwezigheid van long-range ordening. De potentiaal zal dan niet periodiek meer zijn, maar van plaats tot plaats ver-

schillen. We spreken dan van een Andersonpotentiaal. (zie fig. 4.1) De variërende potentiaal heeft tot gevolg dat de gemiddelde vrije weglengte L eindig is. Er geldt $\frac{1}{L} \sim U_0^2$, U_0 is hierbij de gemiddelde variatie van de potentiaal.

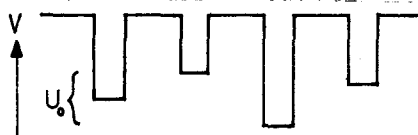


fig. 4.1: Voorbeeld van een één-dimensionale Andersonpotentiaal.

De vrije weglengte is minimaal gelijk aan de afstand tussen naaste buren. Dit blijkt in het geval van 6 naaste buren zo te zijn als $\frac{U_0}{2J} \approx \frac{1}{2}$. Hierin is $2J=2zI$ de bandbreedte in het bandenmodel, I is de overlapintegraal en z is het aantal naaste buren. Wanneer U_0 groter wordt, zal de gemiddelde vrije weglengte afnemen en treedt er localisatie op, d.w.z. de golffunctie dempt buiten de put waar hij gelocaliseerd is, exponentieel uit. Anderson leidde af dat voor $z=6$ er in het geheel geen elektronendiffusie meer is als $\frac{U_0}{2J} > 5$. Dan is er dus totale localisatie. In figuur 4.2 zijn voorbeelden gegeven van golffuncties voor drie mogelijke situaties.

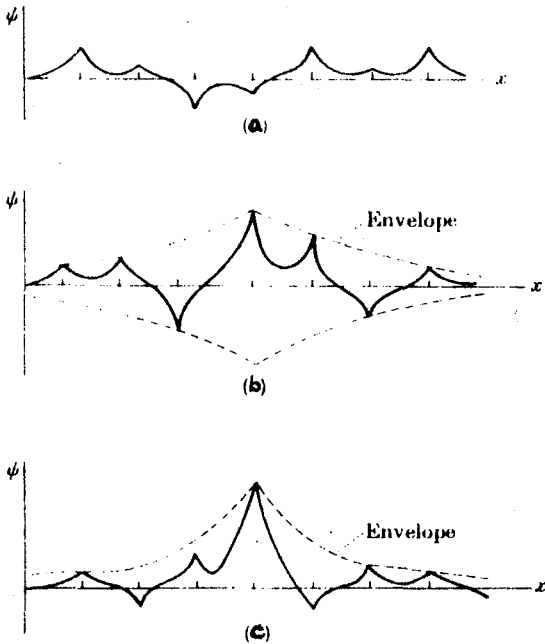


fig. 4.2: Voorbeelden van golffuncties in het Andersonmodel: (a) wanneer er geen localisatie is; (b) in geval van geringe localisatie; (c) bij sterke localisatie.

Ten gevolge van de localisatie kan geleiding in wanordesystemen alleen plaatsvinden door hopping.

Bij sterke wisselwerking kan ook in wanordesystemen polaronvorming optreden.

Voor magnetiet zijn in de literatuur herhaaldelijk modellen voor de geleiding voorgesteld waarbij ladingsdragers zijn gelocaliseerd door polaronvorming [13]. Daarnaast zal in magnetiet ook een aanzienlijke mate van dynamische wanorde bestaan door de Coulombafstoting van de

hoppende elektronen [14]. Het is waarschijnlijk dat in geval van substitutie van Ti^{4+} -ionen de mate van wanorde op de B-plaatsen nog aanzienlijk versterkt wordt, met name omdat noch in $Fe_{2,5}Ti_{0,5}O_4$ noch in Fe_2TiO_4 enige vorm van long range ordening gevonden is. Op grond van deze gegevens, die verder uitgewerkt zullen worden in hoofdstuk 5, is het aannemelijk te veronderstellen dat zowel in magnetiet als in met titaan gesubstitueerd magnetiet hoppinggeleiding zal optreden over plaatsen waarvan de energieën wanordelijk verdeeld zijn. Derhalve zullen we hierna een afleiding geven van het gedrag van het geleidingsvermogen zoals dat in wanordesystemen verwacht kan worden.

4.2 geleidingsvermogen

In het geval van klein polaronvorming zal alleen hopping optreden bij voldoende hoge temperaturen en wel voor $T > \frac{1}{2}\Theta_D$, Θ_D is de Debyetemperatuur. De beweeglijkheid is dan thermisch geactiveerd, wat beschreven wordt door $\mu = \mu_0 \exp \frac{-W_H}{kT}$ (4.1) De activeringsenergie W_H is van de orde 0,1 - 0,2 eV. Voor temperaturen kleiner dan $\frac{1}{2}\Theta_D$ kan het elektron zich zonder thermische activering door het kristal bewegen. De geleiding vindt dan plaats in een band [15].

Voor de afleiding van de temperatuurafhankelijkheid van het geleidingsvermogen in een wanordesysteem gaan we uit van de berekeningen van Miller en Abrahams [16]. Volgens hen kunnen we in een wanordesysteem het kristal voorstellen door een netwerk van weerstanden waarop de wetten van Kirchhoff van toepassing zijn. Tussen iedere twee plaatsen kunnen we ons een elektrische weerstand denken, waarbij de impedantie omgekeerd evenredig is met de overgangswaarschijnlijkheid van een elektron van de ene plaats naar de andere. Voor voldoende lage temperaturen ($kT \ll \hbar \omega_D$, ω_D is de Debeyefrequentie) ziet de uitdrukking voor de weerstand tussen de plaatsen m en m' er uit als:

$$Z_{mm'}^{-1} = Z_0^{-1} e^{-2\alpha |r_{mm'}|} - \frac{1}{2kT} [|E_m - E_F| + |E_{m'} - E_F| + |E_{m'} - E_m|], \quad (4.2)$$

$e^{-\alpha r}$ beschrijft de omhullende van de golffunctie behorende bij een gelocaliseerde toestand, E_m en $E_{m'}$ zijn de energieën van de plaatsen m en m', $r_{mm'}$ is de afstand tussen beide plaatsen, E_F is de Fermienergie.

We schrijven in het vervolg: $\frac{1}{2} [|E_m - E_F| + |E_{m'} - E_F| + |E_m - E_{m'}|] = \Delta E$.

Er kunnen nu twee gevallen onderscheiden worden, namelijk lage en hoge temperaturen:

- lage temperaturen waarbij de gemiddelde waarde van $\frac{\Delta E}{kT}$ voor naaste buren groter zal worden dan $2\alpha R_0$. (R_0 is de naaste buurafstand). Het zal dan waarschijnlijk zijn dat niet een overgang naar een naaste maar naar een verdere buur met een kleinere ΔE plaatsvindt. Een elektron zal dus, wanneer het een ΔE vindt die voldoende klein is, over grotere afstand hoppen. ΔE is minimaal als de energieën van de betreffende toestanden dicht bij E_F liggen. Voor lage temperaturen zullen in het algemeen overgangen plaatsvinden tussen plaatsen met energieën in de buurt van de Fermienergie. De afstand waarover het elektron hopt zal variëren (variable range hopping) Voor de afleiding van de temperatuurafhankelijkheid van het geleidingsvermogen σ voor lage temperaturen gaan we als volgt te werk: We beschouwen een elektron met energie dicht bij E_F . Het aantal toestanden binnen een energie-interval ΔE en binnen een straal R rond dit elektron is gelijk aan $\frac{4}{3}\pi R^3 N(E_F)\Delta E$. Die ΔE waarvoor dit aantal gelijk is aan 1, is het kleinst mogelijke energieverval met het betreffende ion binnen een straal R . In dat geval geldt:

$$Z^{-1} = Z_0^{-1} \exp \left[-2\alpha R - \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F) kT} \right] \quad (4.3)$$

De impedantie is minimaal voor waarden van R waarvoor de exponent in vergelijking (4.3) maximaal is. Differentiatie naar R geeft:

$$2\alpha + \frac{3}{4\pi N(E_F) kT} (-3R^{-4}) = 0.$$

Daaruit volgt:

$$R = \left(\frac{9}{8\alpha\pi N(E_F) kT} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.4)$$

Substitutie in vergelijking (4.3) geeft de gemiddeld kleinste weerstand naar een toestand met energie bij E_F :

$$Z^{-1} = Z_0^{-1} \exp \left[-3 \left(\frac{8}{9} \right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{\alpha^3}{\pi N(E_F) kT} \right)^{\frac{1}{4}} \right]$$

Nemen we aan dat het geleidingsvermogen voornamelijk bepaald wordt door dergelijke gemiddeld kleinste weerstanden, dan volgt voor σ :

$$\sigma = \sigma'_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \quad \text{met} \quad T_0 = \frac{8^3 \alpha^3}{9\pi kN(E_F)} \quad (4.5)$$

Het feit dat meerdere onderzoekers met zowel numerieke als analytische methodes tot nagenoeg hetzelfde resultaat komen, rechtvaardigt de afleiding zoals die hierboven gegeven werd. [17]

- Naast lage temperaturen onderscheiden we hoge temperaturen, waarbij gemiddeld $2\alpha r_{\text{mm}} \gg \frac{\Delta E}{kT}$. Het geleidingsvermogen wordt hoofdzakelijk bepaald door $\exp(-2\alpha r_{\text{mm}})$ en zal maximaal zijn als r_{mm} minimaal is. Dit is het geval voor naaste buren, zodat hopping tussen naaste buren het meest waarschijnlijk is. Bijgevolg zal voor hoge temperaturen de factor $\exp(-2\alpha r_{\text{mm}})$ constant zijn. ($r_{\text{mm}} = R_0 =$ afstand tussen naaste buren) Het blijkt dat het geleidingsvermogen geschreven kan worden als:

$$\sigma = \sigma''_0 \exp\left(\frac{-W_D}{kT}\right) \quad (4.6)$$

Hierin is W_D een gemiddelde van alle energiever verschillen ΔE die het elektron moet doorlopen op zijn weg door het kristal.

De temperatuur waarbij een overgang plaatsvindt tussen het lage en hoge temperatuurgedrag noemen we T_c .

Bij polaronvorming in een wanordesysteem wordt het geleidingsvermogen gekarakteriseerd door twee activeringsenergieën, namelijk W_D en $W_H + \frac{1}{2}W_D$. (zie vergelijkingen 4.1 en 4.6) De temperatuurafhankelijkheid ziet er uit zoals geschetst in figuur 4.3.

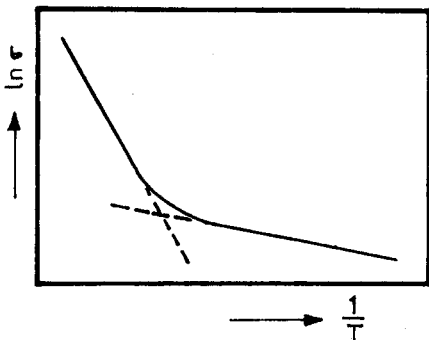


fig. 4.3: De temperatuurafhankelijkheid van het geleidingsvermogen bij polaronvorming in een wanordesysteem.

5. ENIGE BESCHOUWINGEN OVER DE TOESTANDSDICHTHEID EN DE FERMI-ENERGIE

De verdeling van de ijzerionen in ijzertitanaten kan worden opgevat als een elektronenverdeling. ($\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$) Om het gedrag van de elektronen te beschrijven zullen we een benaderende uitdrukking voor de Hamiltoniaan afleiden. Aan de hand hiervan zullen berekeningen gegeven worden van de toestandsdichtheid en de Fermi-energie.

5.1 Hamiltoniaan

Bij de afleiding gaan we uit van magnetiet (Fe_3O_4). Wanneer in eerste instantie Coulombafstoting tussen de elektronen buiten beschouwing wordt gelaten, kunnen er twee energieniveau's onderscheiden worden: E_A en E_B . Dat zijn respectievelijk de energieën van de A- en de B-plaatsen, waarover de elektronen volgens de Fermi-Diracstatistiek verdeeld zijn. Ten gevolge van Coulombafstoting zal evenwel de gemiddelde energie van de elektronen op de B-plaatsen verhoogd worden en zal hun verdeling veranderen. Volgens berekeningen van Lorenz en Ihle [18] is de afstotingsenergie van twee elektronen op naaste buurplaatsen ongeveer gelijk aan 0,11 eV. Deze energie noemen we in het vervolg U. Omdat, eveneens volgens Lorenz en Ihle, het effect van verdere buuren kleiner is dan 0,004 eV verwaarlozen we dit bij onze beschouwingen. De Hamiltoniaan waarin de belangrijkste energieën verwerkt zijn die de elektronenverdeling bepalen, ziet er dan als volgt uit:

$$H = E_B \sum_{i=1}^N n_i + \frac{1}{2}U \sum_{i=1}^{2N} n_i n_j + E_A \sum_{k=1}^N n_k \quad (5.1)$$

n_i , n_j , n_k zijn bezettingsgraadoperatoren, d.w.z. $n_i|\psi\rangle = 0$ als plaats i onbezet is en $= |\psi\rangle$ als plaats i bezet is door een elektron, enz; $|\psi\rangle$ is de golf functie van het hele systeem; i en j betreffen octaëderplaatsen, j is de naaste buur van i; k staat voor een tetraëderplaats; N is het aantal tetraëderplaatsen. De factor $\frac{1}{2}$ voor U treedt op omdat alle paarinteracties dubbel voorkomen.

Bij de ijzertitanaten zijn er, naast de bovengenoemde invloeden van de elektronen, ook nog de effecten van de Ti^{4+} -ionen. Zij zullen het aantal geleidingselektronen vergroten en tegelijkertijd het aantal mogelijke plaatsen verlagen. Voor Ti^{4+} -substitutie geldt namelijk $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$.

Voor N formuleeenheden $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ wordt het aantal octaëderplaatsen verlaagd van $2N$ bij magnetiet tot $(2-x)N$. Zie uitdrukkingen 2.1 en 2.4. Bovendien zal een Ti^{4+} -ion de energie van de elektronen beïnvloeden. Ook voor de titaanionen zullen we aannemen dat we alleen naaste buur effecten hoeven mee te nemen. We beschouwen daarom alleen clusters bestaande uit een ijzerion omringd door 6 naaste buur ionen. (zie hfdst.1) De energieverandering van zo'n ijzerion door een naburig titaanion noemen we V . Van belang is verder nog het aantal titaanionen waardoor een Fe-ion omringd wordt. Stellen we het aantal Fe-ionen met ν ($0 \leq \nu \leq 6$) titaanionen als naaste buur gelijk aan N_ν , dan kunnen we voor de Hamiltoniaan schrijven:

$$H = E_B \sum_{i=1}^{(2-x)N} n_i + \sum_{\nu=0}^6 \sum_{i=1}^{N_\nu} \left(\frac{1}{2}U \sum_{j=1}^{6-\nu} n_i n_j + \nu V n_i \right) + E_A \sum_{k=1}^N n_k. \quad (5.2)$$

Ter vereenvoudiging gaan we uit van de Hartree-Fockbenadering. Dit komt neer op de volgende rekenregel voor de bezettingsgraadoperatoren:

$$n_i n_j = \langle n_i \rangle n_j + n_i \langle n_j \rangle \quad [19].$$

Er geldt dan:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=0}^6 \sum_{i=1}^{N_\nu} \left[\frac{1}{2}U \sum_{j=1}^{6-\nu} (\langle n_j \rangle n_i + \langle n_i \rangle n_j) \right] &= \\ &= \sum_{\nu=0}^6 \sum_{i=1}^{N_\nu} \left[\frac{1}{2}U(6-\nu) \langle n_j \rangle n_i \right] + \sum_{\nu=0}^6 \sum_{i=1}^{N_\nu} \left[\frac{1}{2}U \sum_{j=1}^{6-\nu} \langle n_i \rangle n_j \right]. \end{aligned}$$

Onder de aanname dat $\langle n_i \rangle = \langle n_j \rangle = \langle n_B \rangle$ kan de laatste term geschreven worden als:

$$\frac{1}{2}U \sum_{\nu=0}^6 \sum_{i=1}^{N_\nu} n_i (6-\nu) \langle n_B \rangle.$$

De Hamiltoniaan in zijn geheel ziet er dan als volgt uit :

$$H = \sum_{\nu=0}^6 \sum_{i=1}^{N_\nu} [E_B + U(6-\nu) \langle n_B \rangle + \nu V] n_i + \sum_{k=1}^N E_A n_k. \quad (5.3)$$

We hebben door voor de naaste buur ijzerionen een over alle ijzerionen gemiddeld effect in rekening te brengen, het systeem teruggebracht tot een systeem met acht niveau's, namelijk één tetraëderniveau (E_A) en zeven octaëderniveau's:

$$\begin{aligned}
 & E_A \\
 & E_B + 6\langle n_B \rangle U \\
 & E_B + 5\langle n_B \rangle U + V \\
 & E_B + 4\langle n_B \rangle U + 2V \\
 & E_B + 3\langle n_B \rangle U + 3V \\
 & E_B + 2\langle n_B \rangle U + 4V \\
 & E_B + \langle n_B \rangle U + 5V \\
 & E_B + \quad \quad \quad 6V.
 \end{aligned}$$

5.2 toestandsdichtheid

Uit de benadering van de Hamiltoniaan kunnen we een toestandsdichtheidsfunctie bepalen. We dienen dan te weten hoeveel clusters er zijn met ν titaanionen en $6-\nu$ ijzerionen. Voor N formule-eenheden $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ is dit aantal (N_ν) gelijk aan $P_\nu(2-x)N$. P_ν is de kans dat een cluster bestaat uit ν titaan- en $(6-\nu)$ ijzerionen. Wanneer de titaanionen volkomen willekeurig verdeeld zijn, geldt $P_\nu = \binom{6}{\nu} \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{6-\nu}$, $2-x$ is het aantal ijzerionen op octaëderplaatsen per formule-eenheid. De energie van een elektron op een ijzerion omgeven door ν titaanionen is $E_\nu = (6-\nu)\langle n_B \rangle U + \nu V + E_B$ ($0 \leq \nu \leq 6$). Hierbij zal $\langle n_B \rangle$ per samenstelling verschillen. In figuur 5.1 is $\frac{N_\nu}{N}$ uitgezet als functie van E_ν .

Dat dit slechts een grove benadering is, blijkt uit het feit dat er in werkelijkheid 28 verschillende clusters en evenzoveel verschillende toestanden mogelijk zijn als ook de elektron-elektroninteracties op naaste buur ionen expliciet worden meegenomen. Om die reden en omdat verdere buur bijdragen verwaarloosd werden, zijn in figuur 5.1 continue krommen getekend. Om dezelfde reden zal een verbreding van de toestandsdichtheid van het tetraëderniveau optreden.

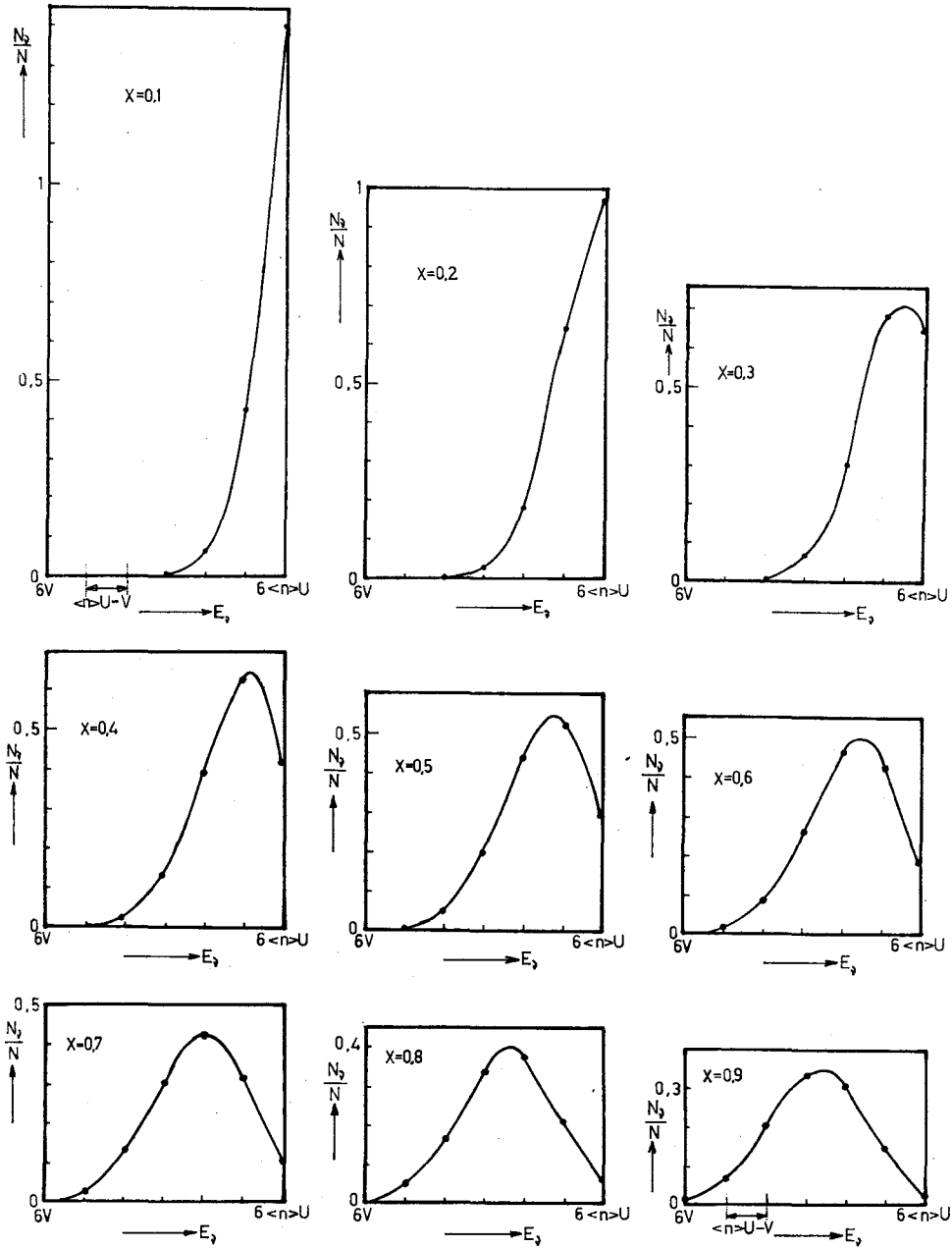


fig. 5.1: Benaderingen voor de toestandsdichtheidsfunctie van het octaëderniveau voor de verschillende samenstellingen.

We hebben aangenomen dat de titaanionen willekeurig over de octaëderplaatsen verdeeld zijn. Ten gevolge van de verschillen in de wisselwerkingsenergieën en de wanordelijke verdeling van de ionen zal de energie van een elektron willekeurig variëren over de verschillende plaatsen in het kristal. Er is sprake van een wanordesysteem met

een Andersonpotentialiaal. In geval van maximale wanorde zullen N_0 t/m N_6 gegeven worden door een binomiale verdeling. Wanneer er een vrij grote mate van orde is onder de titaanionen zal het aantal titaanionen in iedere cluster in de buurt liggen van $4x$. N_ν hangt samen met de mate van wanorde.

5.3 Fermi-energie

Uitgangspunt bij de bepaling van het Fermi-niveau is dat het totaal aantal elektronen in een sample bestaande uit N formule-eenheden $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ gelijk is aan het totaal aantal elektronen op A- en B-plaatsen samen:

$N_{eA} + N_{eB} = N_e$ totaal. Dit kunnen we herschrijven tot:

$$\frac{N}{1 + \exp \frac{E_A - E_F}{kT}} + \sum_{\nu=0}^6 \frac{N_\nu}{1 + \exp \frac{E_B + (6-\nu)U + \nu V - E_F}{kT}} = N(1+x) \quad (5.4)$$

N_ν is het aantal ijzerionen dat ν omringende Ti- ionen heeft. Dit aantal is te schrijven als $N_\nu = P_\nu (2-x)N$ met $P_\nu = \binom{6}{\nu} \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{6-\nu}$ in geval van totale wanorde. De bezettingsgraad van de octaëderplaatsen =

$$\begin{aligned} \langle n \rangle = \langle n_B \rangle &= \frac{N_{eB}}{N_B} = \frac{N_{eB}}{(2-x)N} = \\ &= \sum_{\nu=0}^6 \frac{P_\nu}{1 + \exp \frac{E_B + (6-\nu)U + \nu V - E_F}{kT}} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Deze vergelijking kan tevens geschreven worden als:

$$\langle n_B \rangle = \frac{N(1+x) - \frac{N}{1 + \exp \frac{E_A - E_F}{kT}}}{(2-x)N} = \frac{1+x}{2-x} - \frac{1}{(2-x) \left(1 + \exp \frac{E_A - E_F}{kT}\right)} \quad (5.6)$$

Met behulp van een iteratieve methode kan $\langle n_B \rangle$ bepaald worden en vervolgens kan E_F berekend worden uit vergelijking 5.6. In figuur 5.2 is een voorbeeld gegeven van de berekening van het Fermi-niveau waarbij

$$U = 0,110 \text{ eV}, V = -U, E_A = 5U \text{ en } E_B = 0.$$

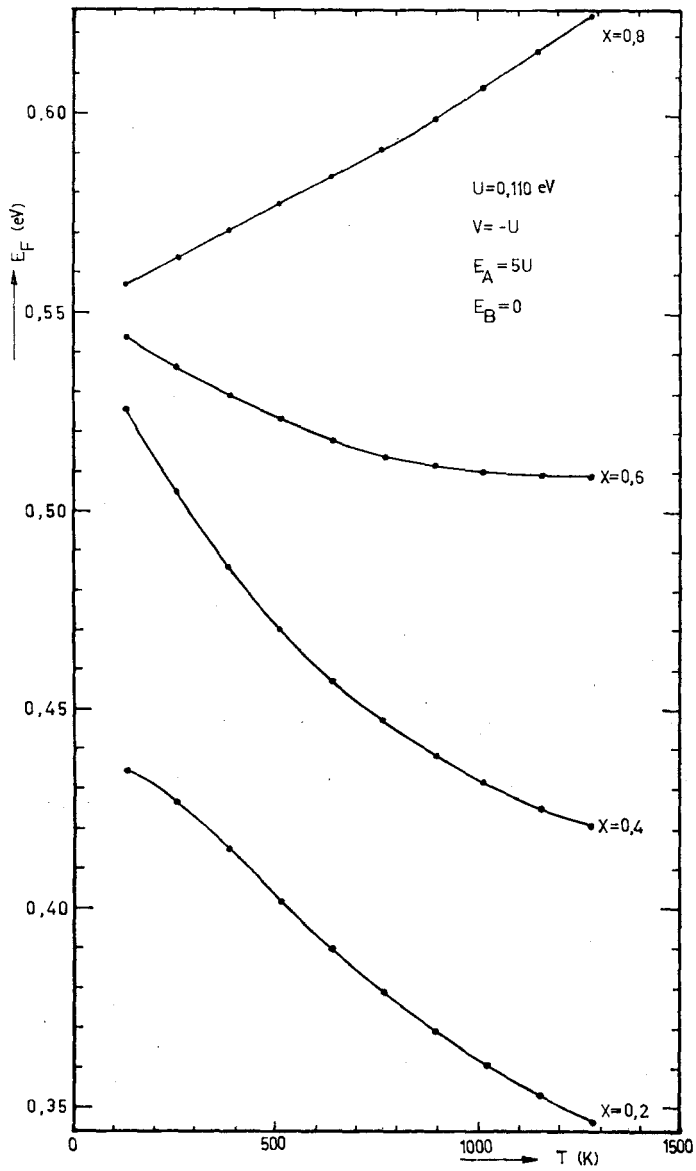


fig. 5.2: Voorbeeld van een numeriek berekende benadering van het Fermi-niveau als functie van de temperatuur.

6. DE EXPERIMENTEN

6.1 bereiding van de éénkristallen

Voor de bereiding van de éénkristallen waarvan de samenstelling gegeven wordt door de formule $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, werd uitgegaan van Fe_2O_3 en TiO_2 . Deze werden in zodanige hoeveelheden afgewogen dat de molaire hoeveelheden Fe en Ti zich verhielden als 3-x : x. Vervolgens werd afwisselend gemaald en voorgestookt volgens onderstaand schema:

- ½ uur mengen,
- 4 uur voorstoken op 900 °C, in lucht,
- 1 uur malen,
- 4 uur voorstoken op 1000 °C, in lucht,
- 1 uur malen.

Hiermee werd bereikt dat de mengsels, en later de éénkristallen, optimaal gehomogeniseerd waren. De mengsels werden geperst tot balkjes van ongeveer 10 cm lang en met ribben van 1 cm, bij een druk van ongeveer 200 N/cm². Deze balkjes werden 24 uur in lucht gesinterd op 1200 °C, na opwarmen vanaf kamertemperatuur. Dan werd langzaam menggas (8% H₂-92%N₂) toegevoegd en gedurende 3 dagen gesinterd op 1200 °C. Dit gebeurde in een dermate reducerend milieu dat de overmaat zuurstof, die mede een gevolg is van het voorstoken in lucht, weggereageerd werd. De zo verkregen polykristallijne balkjes werden in smallere staafjes gezaagd. Met behulp van een spiegelboogoven werden éénkristallen gegroeid volgens een floating zone techniek op een entkristal waarvan de lengteas parallel was aan de (110)-richting. [20] Doordat er tijdens het trekken grote temperatuurgradienten over het kristal bestaan (tot 1000 graden per cm), treden thermische spanningen op. Om deze op te heffen werden de éénkristallen nabehandeld bij een zuurstofdruk behorende bij het midden van het existentiegebied van de spinelfase. Het uittrekken gebeurde zeer langzaam om het afkoelen geleidelijk te laten verlopen.

Door gepolijste oppervlakken van de éénkristallen onder een microscoop te bekijken werd nagegaan of ze uitscheiding vertoonden. In de gevallen waarin dat niet met zekerheid kon worden vastgesteld werd bovendien een röntgendiffractieopname gemaakt.

Voor sommige samenstellingen werd de lengterichting van éénkristallijne staafjes bepaald met behulp van Laueopnamen. Voor alle onderzochte preparaten lag de (110)-richting evenwijdig aan de lengteas. Vóór de verschillende metingen werden de kristallen geschuurd om een mogelijk geoxideerde laag te verwijderen. De uiteindelijke kristallen waren cilindrisch van vorm met een diameter van ongeveer 0,5 cm en een lengte van 3 tot 5 cm.

De opzet was om op bovenbeschreven manier $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ -éénkristallen te verkrijgen waarbij x varieerde van 0 tot 1 met stappen van 0,1. Ter controle van de samenstelling werden na de metingen enkele samples uit de reeks aan een chemische analyse onderworpen. Door middel van een natte analyse volgens Nederlandse norm NEN 3104 werd van een bepaalde afgewogen hoeveelheid ijzertitanaat het gewichtspercentage titaan en ijzer bepaald. Het resterende percentage werd toegeschreven aan zuurstof. Hieronder volgt een overzicht van de resultaten die verkregen zijn door het gemiddelde te nemen van de uitkomsten van identieke analyses.

Vermoedelijke samenstelling:	$\text{Fe}_{2,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{2,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_4$
gemidd. gewichtspercentage Fe:	67,18	63,10
gemidd. gewichtspercentage Ti:	3,61	7,82
gemidd. gewichtspercentage O:	29,21	29,08
x in $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+\delta}$:	0,177±0,007	0,378±0,006
δ:	+0,28	+0,22.

6.2 opstellingen en uitvoering van de metingen.

Om metingen te kunnen doen in een temperatuurgebied van 80 tot 1100 K werd gebruik gemaakt van twee verschillende opstellingen. De geleidings- en thermokrachtmetingen tussen 350 en 1100 K (hoge temperatuur) waren reeds uitgevoerd. [21,22] Hieronder volgt een beschrijving van de lage temperatuur opstellingen (80 - 370 K).

- geleiding

De geleidingsmetingen zijn uitgevoerd volgens de 4-puntsmethode. Daartoe werden ultrasoon koperdraadjes met een diameter van 0,10 en 0,50 mm met indium op het kristal gesoldeerd als respectievelijk spannings- en stroomcontacten. (zie figuur 6.1) Het kristal werd met behulp van de twee stroomcontacten opgehangen in een koperen potje dat omwikkeld is met een stookdraad. De aansluitpunten zijn geïsoleerd naar buiten gevoerd, evenals een chromel-alumel (meet)thermokoppel, bedoeld om de temperatuur van het kristal te bepalen. Het potje, dat door drie massief koperen staafjes is verbonden met een stikstofreservoir, wordt luchtdicht gesloten door een koperen dekseltje met behulp van een indium O-ring. (zie fig. 6.1) Door de lucht in het potje zal het kristal gemakkelijk de temperatuur van zijn omgeving aannemen en is de kans op temperatuurgradiënten over het kristal gering.

Met een elektronische regeling wordt de temperatuur in het potje geregeld. De gewenste temperatuur kan worden ingesteld met een spanningskastje. De afgegeven spanning hiervan wordt vergeleken met de 1000x versterkte spanning van een (regel)thermokoppel (chromel-alumel), dat in de wand van het koperen potje is vastgesoldeerd en waarvoor vloeibare stikstof als referentie werd genomen. Zolang de ingestelde spanning hoger is, zorgt een verschilversterker, gecombineerd met een integrator, ervoor dat de stroom door de stookdraad geregeld wordt. Zie figuur 6.2. Tien minuten na een nieuwe instelling is de temperatuur binnen 0,1K constant. Om het

koperen potje is een stralingsscherm gemonteerd.

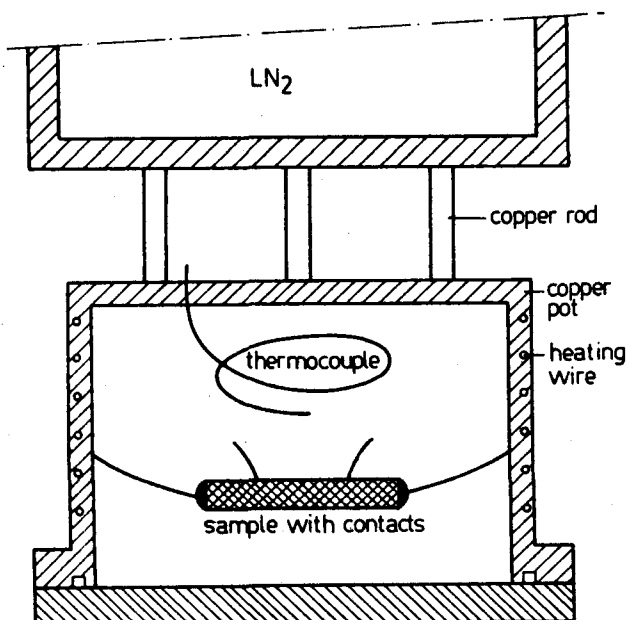


fig. 6.1:
De binnencryostaat van de opstelling voor de geleidingsmetingen.

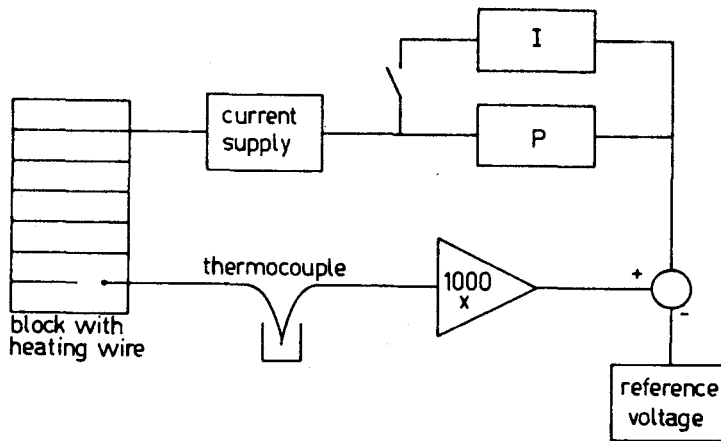


fig. 6.2: Schema van de temperatuurregeling.

De binnencryostaat met het potje is in een buitencryostaat opgehangen. Deze wordt met behulp van een diffusiepomp vacuumgezogen. (10^{-5} à 10^{-6} Torr)

Het meetthermokoppel is ononderbroken naar buiten gevoerd om thermospanningen te vermijden. Als referentie gebruikten we smeltend ijs. De thermokoppelspanning werd gemeten met een digitale multimeter. Voor de ijking werd gebruik gemaakt van een platina weerstandsthermometer (Degussa W 60/1) met een nauwkeurigheid van $\frac{1}{3}$ DIN. Dit komt neer op een temperatuurbevestiging in de buurt van de temperatuur van vloeibare stikstof die binnen 0,4% nauwkeurig is. Bij verschillende spanningen van het thermokoppel werd de weerstand van de platina thermometer bepaald op dezelfde manier als bij de door te meten éénkristallen. (zie hieronder). Om de gegevens geschikt te maken voor numerieke verwerking werd voor de aldus verkregen ijkpunten een negende graads polynoom voor T als functie van de thermokoppelspanning bepaald.

De spanning over het kristal werd, afhankelijk van de weerstand, gemeten met een multimeter of een elektrometer. ($R_{\text{sample}} > 10^6 \Omega$) Bij een bepaalde constante temperatuur werd steeds bij een vijftal verschillende stroomsterktes de spanning gemeten. Met behulp van de kleinste kwadraten methode werd vervolgens de weerstand van het sample berekend. Als richtlijn voor de grootte van de stroom werd een vermogen van 10^{-5} W als maximum genomen, zodat geen zelfverwarming van het sample optrad.

De gemiddelde diameter van het kristal (d) en de afstand tussen de spanningscontacten (l) werden bepaald met een schuifmaat. De soortelijke weerstand ρ en het geleidingsvermogen σ konden berekend worden uit de formules $\rho = \frac{RO}{l} = \frac{R\pi d^2}{4l}$ (Ωcm) en $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

- thermokracht

Wanneer er een temperatuurverschil wordt aangelegd tussen de uiteinden van een kristal, ontstaat er een spanningsval. Dit verschijnsel wordt Seebeckeffect genoemd. Het quotient van spannings- en temperatuurverschil is de Seebeckcoëfficiënt: $S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$.

Het temperatuurverschil voor de thermokrachtmetingen verwezenlijken we door twee koperen voetjes aan de uiteinden van het kristal te lijmen met Stycast 2850 GT en deze op verschillende constante temperaturen te houden met behulp van regelingen zoals beschreven bij de geleidings-

opstelling. Zie figuur 6.3. Eén voetje is via een massief koperen staaf verbonden met de binnencryostaat. Dit geheel is in een buitencryostaat gemonteerd die vacuum kan worden gezogen.

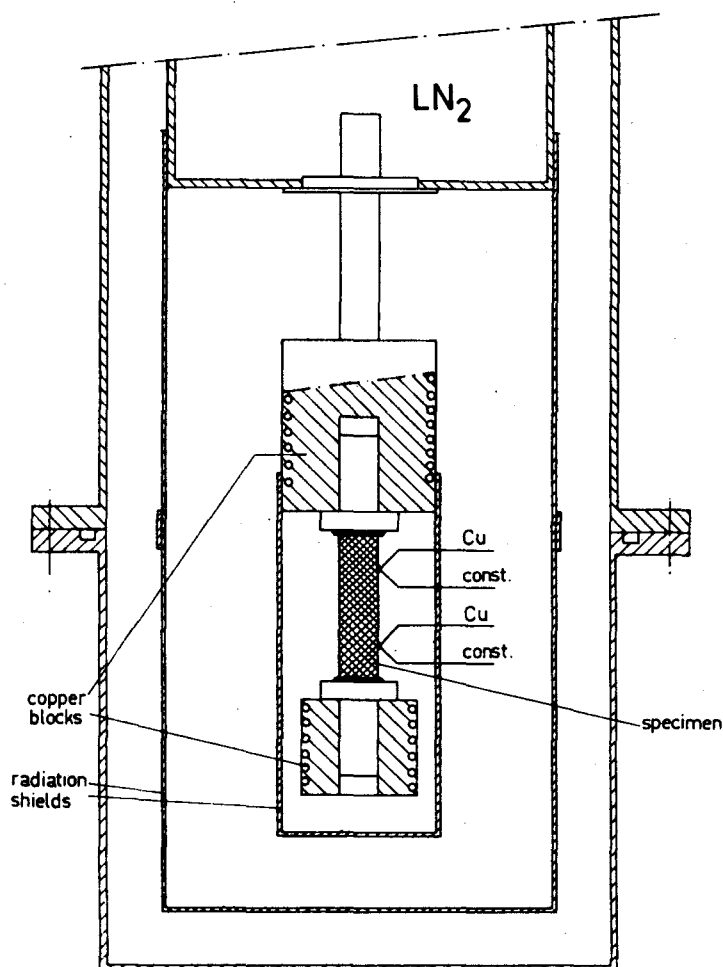


fig. 6.3:
Binnen- en buitencryostaat
van de opstelling voor
thermokrachtmetingen.

Om het temperatuurverschil en de spanningsval over het kristal te meten, werden aan de zijkant twee koper-constantaan thermokoppels ($\phi = 0,05$ mm) gesoldeerd. (ultrasoon met indium) Door middel van een schakelkastje bestaande uit Reedrelais met een lage thermospanning werden steeds twee van de vier thermokoppeldraden met een voltmeter verbonden zodat de beide thermokoppelspanningen en het spanningsverschil over het kristal zowel via de koperdraden als via de constantaandraden gemeten konden worden. Om een betrouwbaarder resultaat te krijgen werden voor ieder meetpunt een vijftal temperatuurverschillen over het kristal aangelegd, steeds met dezelfde gemiddelde temperatuur. In temperatuurgebieden waar de Seebeckcoëfficiënt sterk temperatuurafhankelijk was, werd een temperatuurverschil van maximaal 3, in andere gevallen een verschil van maximaal 5 graden aangelegd. Met de kleinste kwadratenmethode werd een rechte bepaald door de gemeten spanningsverschillen als functie van het temperatuurverschil. Deze methode is toegepast omdat, wanneer er een temperatuurverschil gelijk aan nul werd gemeten, er toch een eindige spanning over het kristal bleek te staan. Dit was te verklaren uit het feit dat de thermokoppels op het kristal een beetje van elkaar verschillen en doordat er kleine stoorspanningen in het circuit kunnen optreden. Om inzicht te krijgen, ontwikkelen we de thermospanningen V_a en V_b in een Taylorreeks om de gemiddelde temperatuur T_m .

$$\begin{aligned} V_a &= V_1 + V(T_m + \frac{1}{2}\Delta T) = \\ &= V_1 + V(T_m) + \frac{1}{2}\Delta T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T_m} + \frac{1}{8}(\Delta T)^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_{T_m} + \frac{1}{48}(\Delta T)^3 \left(\frac{\partial^3 V}{\partial T^3}\right)_{T_m} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_b &= V_2 + V(T_m - \frac{1}{2}\Delta T) = \\ &= V_2 + V(T_m) - \frac{1}{2}\Delta T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T_m} + \frac{1}{8}(\Delta T)^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_{T_m} - \frac{1}{48}(\Delta T)^3 \left(\frac{\partial^3 V}{\partial T^3}\right)_{T_m} + \dots \end{aligned}$$

V_1 en V_2 zijn de stoorspanningen, waarvan verondersteld wordt dat ze onafhankelijk zijn van het aangelegde temperatuurverschil.

De Seebeckcoëfficiënt is:

$$S(T_m) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T_m}$$

Door V_a en V_b van elkaar af te trekken vindt men:

$$V_a - V_b = V_1 - V_2 + \Delta T \cdot S + \frac{1}{24} (\Delta T)^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_{T_m} + \dots$$

Door te differentiëren naar ΔT krijgen we:

$$\frac{\partial (V_a - V_b)}{\partial \Delta T} = S(T_m) + \frac{1}{8} (\Delta T)^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_{T_m} + \dots$$

Door nu voor elk meetpunt de helling in de grafiek van $V_a - V_b$ als functie van ΔT te bepalen en deze helling gelijk te stellen aan $S(T_m)$, wordt een afbreekfout van de orde twee gemaakt. Op deze manier wordt de Seebeck-coëfficiënt van het kristal ten opzichte van koper en constantaan gevonden. Uit de literatuur is de absolute Seebeckcoëfficiënt van koper bekend. De absolute Seebeckcoëfficiënt van constantaan is dan te berekenen met behulp van tabellen voor thermospanningen, zodat de absolute Seebeckcoëfficiënt van het kristal in duplo bepaald kan worden.

Doordat de meetthermokoppels onderling verschillen en er voor ieder kristal twee nieuwe thermokoppels gebruikt moeten worden, is de onnauwkeurigheid in de bepaling van de gemiddelde temperatuur groter dan in de bepaling van de temperatuur bij de geleidingsmetingen. Uit de ligging van de Verwey-overgang, gevonden bij thermokrachtmetingen aan zuiver magnetiet en magnetiet met een lichte titaandope, blijkt de onnauwkeurigheid in T_m kleiner te zijn dan 2K.

De invloed van de fout in ΔT op de bepaling van de Seebeckcoëfficiënt is verwaarloosbaar. De temperatuurgevoeligheid (aantal microvolts per graad) in een bepaald (klein) temperatuurinterval verschilt voor de diverse thermokoppels slechts gering en is bovendien vrijwel constant binnen het bepaalde interval. De fout in ΔT zal dus ook nagenoeg constant zijn voor ieder vijftal ΔT 's van één meetpunt en is dan niet van invloed op de helling.

7. RESULTATEN EN DISCUSSIE

7.1 resultaten

Van elf éénkristallen uit de reeks $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, waarbij x varieerde van 0 tot 1 met stappen van 0,1, werd het geleidingsvermogen en de thermo-kracht gemeten in een temperatuurgebied van 70 tot 400 K en van kamer-temperatuur tot ongeveer 1000 K. De manier waarop de éénkristallen werden bereid en de toegepaste meetmethodes staan beschreven in hoofdstuk 6.

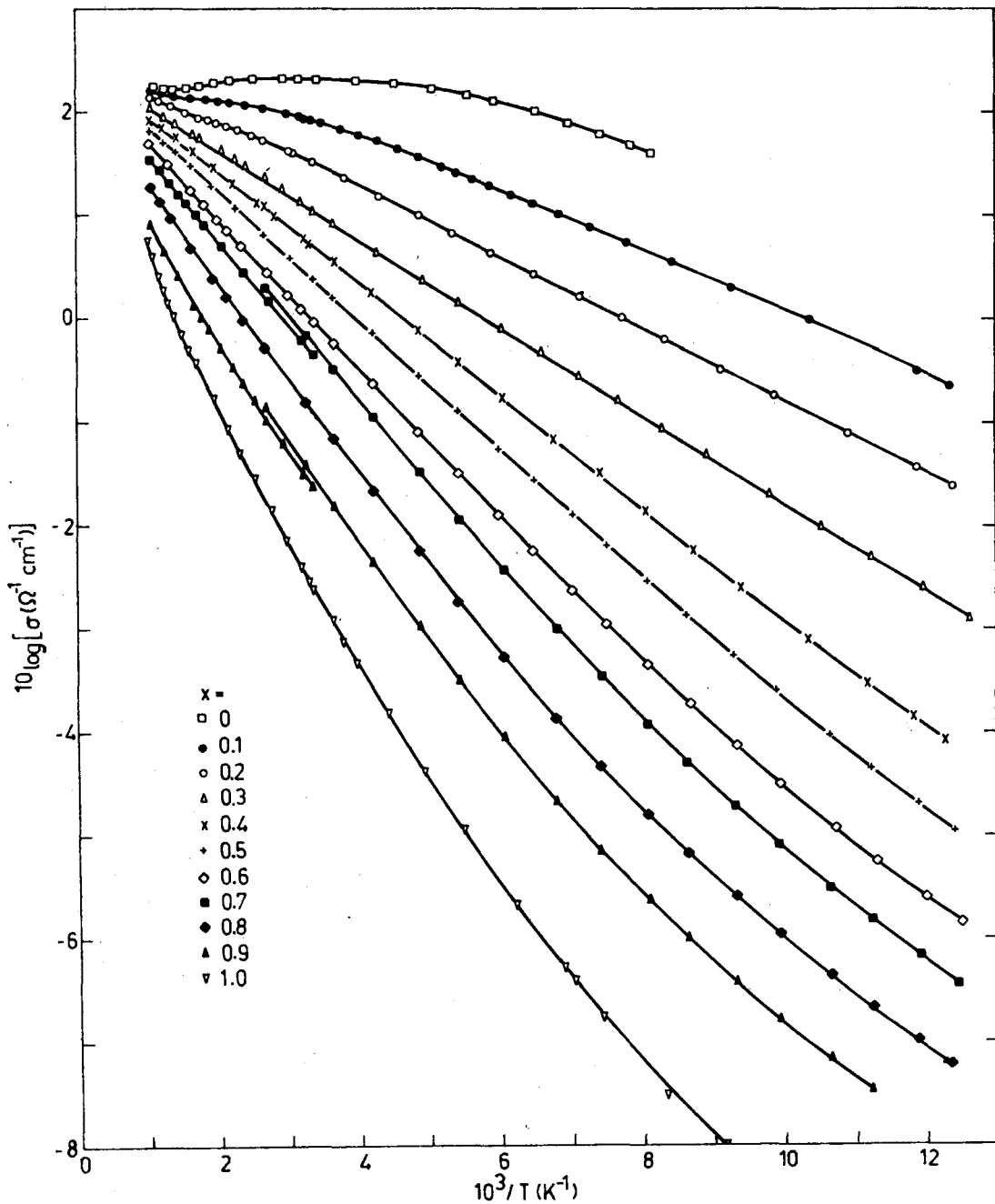


fig. 7.1: De logaritme van het geleidingsvermogen (σ) als functie van de inverse temperatuur.

In figuur 7.1 is de logaritme van het geleidingsvermogen (σ) uitgezet als functie van de inverse temperatuur. Op een enkele uitzondering na blijken de resultaten van de hoge en lage temperatuurmetingen goed aan te sluiten. De gevallen waarin dit niet zo is, kunnen verklaard worden uit het feit dat voor de beide metingen verschillende kristallen gebruikt werden, zodat het titaangehalte enigszins kan verschillen en de wijze van nabehandelen kan verschillen. Hieraan is een apart onderzoek gewijd dat beschreven wordt in hoofdstuk 8. Om bovengenoemde redenen is ernaar gestreefd om voor de verschillende metingen zoveel mogelijk dezelfde kristallen te gebruiken. Voor iedere samenstelling neemt het geleidingsvermogen toe met toenemende temperatuur met uitzondering van magnetiet waar voor $T > 300$ K een afname zichtbaar is. Bij een en dezelfde temperatuur neemt het geleidingsvermogen geleidelijk toe met afnemend titaangehalte. Voor alle x is er een lineair gedeelte waar σ beschreven kan worden door $\sigma = \sigma_0 \exp^{-E_a/kT}$, terwijl we voor samples met $x \geq 0,5$ bij lage temperaturen een kromming zien optreden. Zoals uit figuur 7.2 blijkt, is $\log \sigma$ daar evenredig met $T^{-1/4}$.

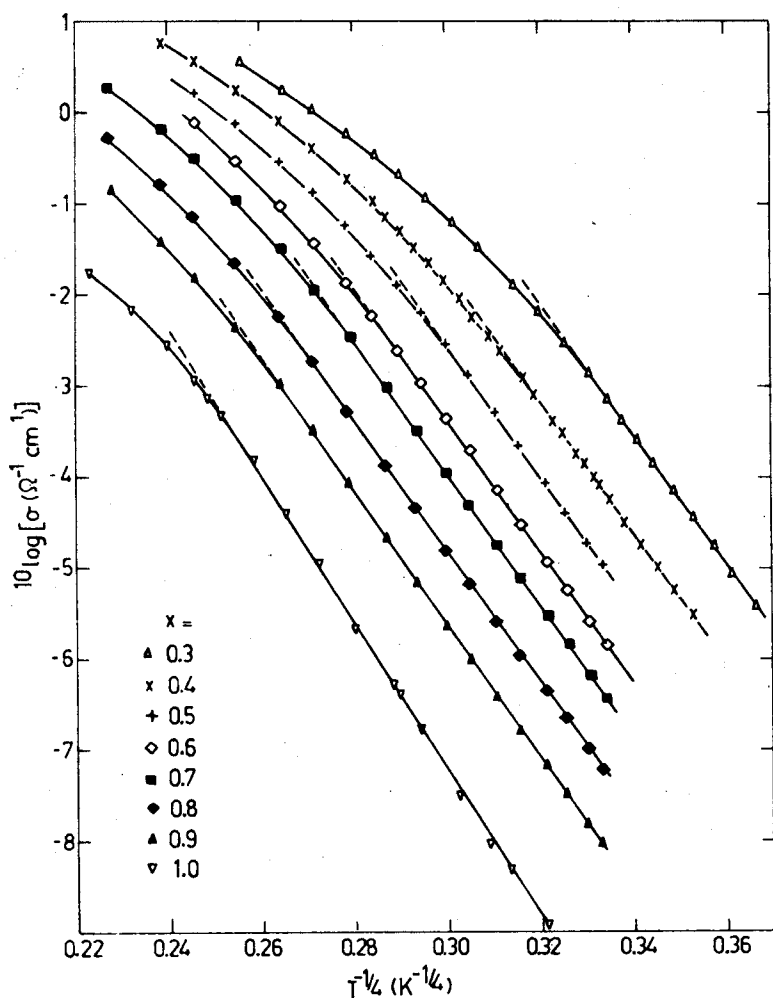


fig. 7.2:
De logaritme van het geleidingsvermogen (σ) uitgezet tegen $T^{-1/4}$ voor verschillende samenstellingen.

Om na te gaan of die temperatuurafhankelijkheid ook voor samples met lager titaangehalte aangetoond kon worden, hebben we gebruik kunnen maken van een opstelling waarmee in principe geleiding gemeten kon worden tot ongeveer de temperatuur van vloeibaar helium. Omdat de weerstand van de isolatie in de orde van $10^6 \Omega$ lag, waren alleen metingen mogelijk aan kristallen met $x = 0,3$ en $0,4$ en wel tot een temperatuur van ongeveer 50 K. Voor deze twee samenstellingen werd inderdaad de $T^{-1/4}$ -afhankelijkheid van $\log \sigma$ gevonden. Uit de grafieken 7.1 en 7.2 werd de overgang in temperatuurafhankelijkheid van $\log \sigma$ bepaald. (T_c) In figuur 7.3 is T_c uitgezet als functie van het titaangehalte (x). Bij hoge temperaturen ($T > 300$ K) buigen in figuur 7.1 de krommen met hoog en laag titaangehalte naar elkaar toe. Alleen de curves voor $x = 0,5$ en $0,6$ zijn daar nog recht.

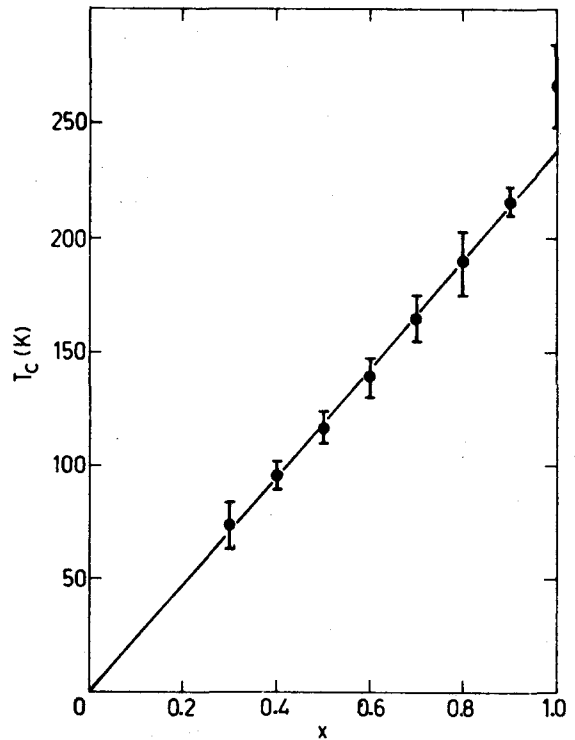


fig. 7.3: De temperatuur (T_c) waarbij een overgang plaatsvindt in de temperatuurafhankelijkheid van $\log \sigma$ van T^{-1} naar $T^{-1/4}$, als functie van het titaangehalte x .

Figuur 7.4 geeft het verloop van de Seebeckcoëfficiënt van de verschillende kristallen als functie van de temperatuur. Voor samples met $x \leq 0,5$ is de Seebeckcoëfficiënt steeds negatief, terwijl het verloop globaal hetzelfde is. D.w.z. er is een maximum rond kamertemperatuur en voor hogere temperaturen een gebied waar S lineair afhankelijk is van T .

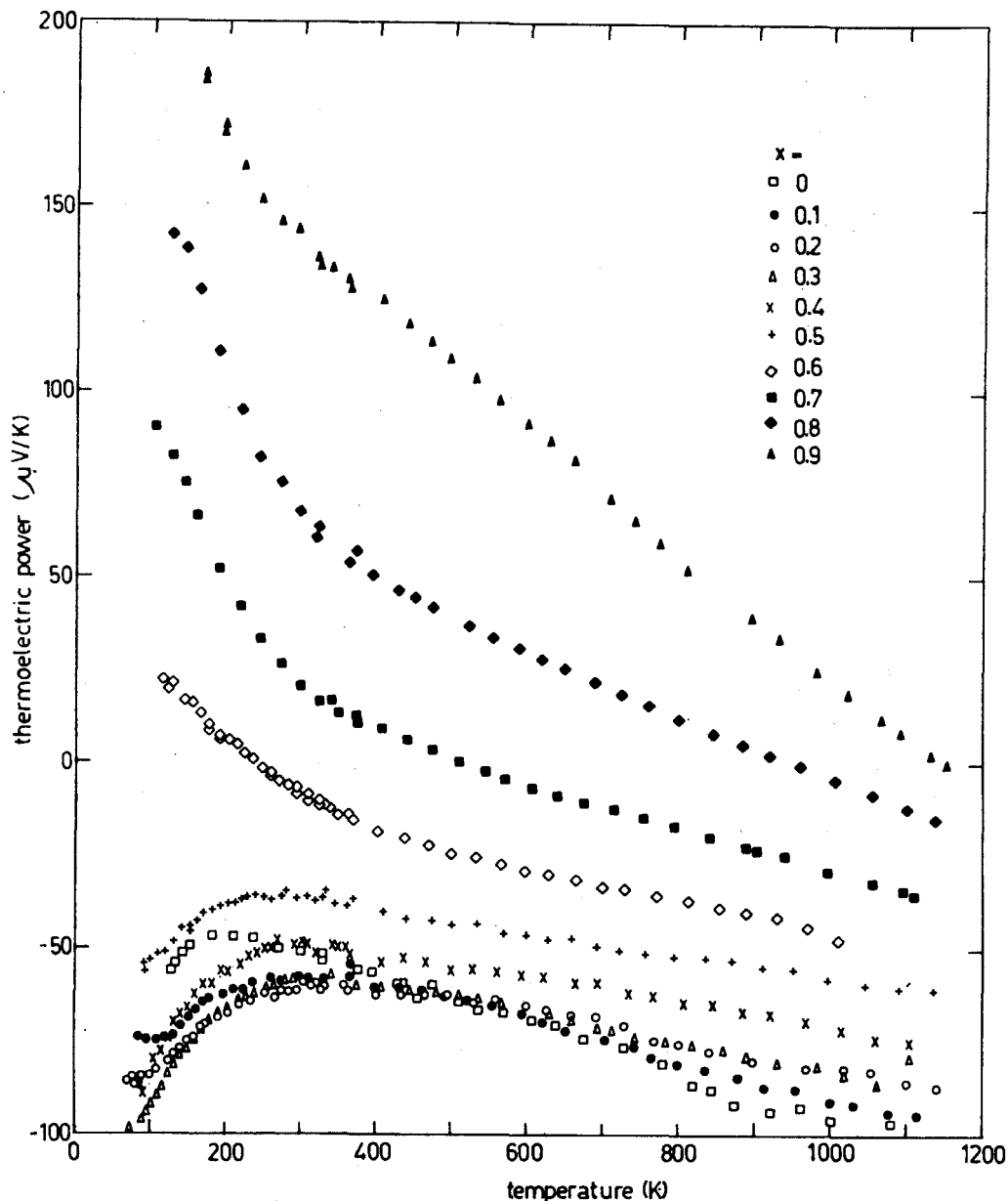


fig. 7.4: De Seebeckcoëfficiënt S als functie van de temperatuur voor de verschillende samenstellingen.

Tussen 125 en 250 K is S evenredig met T^{-1} , zoals uit figuur 7.5 blijkt. Van de samples met titaangehaltes van 0,1 - 0,3 is de grootte van de thermokracht nagenoeg gelijk. De preparaten met hoog titaangehalte ($x \geq 0,6$) worden gekenmerkt door het feit dat S positief is voor lage temperaturen en negatief wordt bij hogere temperaturen. S neemt toe met toenemend titaangehalte en is maximaal ongeveer $200 \frac{\mu V}{K}$ voor het sample met $x=0,9$ (zie fig.7.7). Ook hier kunnen we een gebied onderscheiden waar S lineair afhankelijk is van T^{-1} (200-400 K) (overeenkomstig fig. 7.5) en van T ($T > 400$ K).

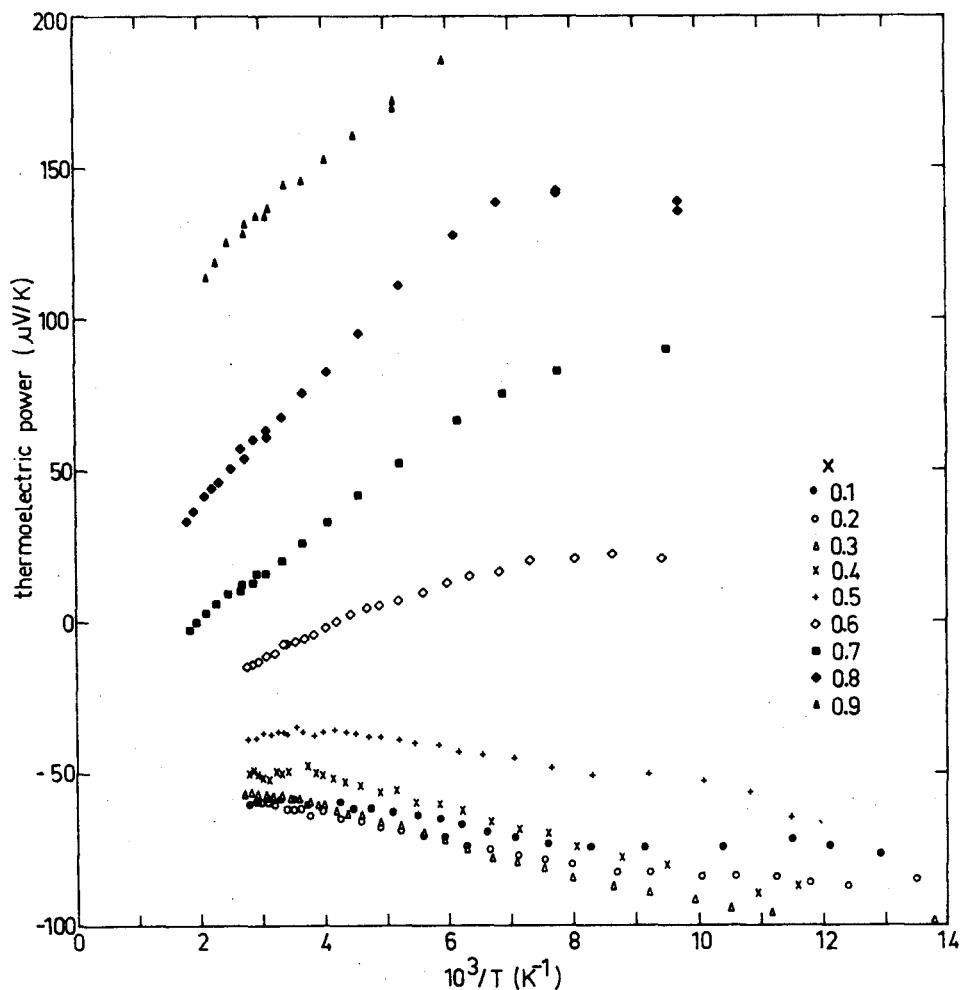


fig. 7.5: De seebeckcoëfficiënt S als functie van de inverse temperatuur voor de verschillende samenstellingen.

De resultaten van Fe_2TiO_4 bleken niet reproduceerbaar. Evenals bij de geleidbaarheidsresultaten lijken ook bij de thermokrachtmetingen de curven voor hoge temperatuur naar één punt te naderen.

7.2 discussie

De resultaten van onze metingen wijzen erop dat de geleiding in kristallen van de mengreeks $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ plaatsvindt door hopping van elektronen tussen gelocaliseerde toestanden, zoals dat ook gevonden wordt in amorphe materialen en bij impurity geleiding. Het grote verschil tussen de activeringsenergieën E_σ en E_S van het geleidingsvermogen en de thermokracht (bepaald uit de grafieken 7.1 en 7.5), het hele tempe-

ratuurgedrag van het geleidingsvermogen en de relatief kleine S-waarden zijn geheel in overeenstemming met het gedrag dat optreedt in amorfe halfgeleiders en bij impurity geleiding.

In de temperatuurafhankelijkheid van $\ln\sigma$ kunnen we een T^{-1} - en een $T^{-1/4}$ -afhankelijkheid onderscheiden. Zie figuren 7.1 en 7.2. Voor het T^{-1} -gebied hebben we in § 4.2 afgeleid dat elektronen hoppen tussen naaste burenen. In figuur 7.6 is de activeringsenergie E_{σ} , die een maat is voor het gemiddelde energieverval dat een elektron overbrugt, uitgezet voor de verschillende samenstellingen. De $T^{-1/4}$ -afhankelijkheid is een indicatie voor het optreden van variable range hopping, dat wil zeggen dat de afstand waarover een elektron hopt, varieert. Voor de temperatuur waarbij een overgang optreedt tussen de beide gebieden (T_c , uitgezet in fig. 7.3), geldt dat de hoppingafstand gelijk is aan de afstand tussen twee naaste burenen. Nemen we voor de afstand tussen twee naaste burenen de afstand tussen twee naburige octaëderplaatsen, dan kunnen we in vergelijking 4.4 $T = T_c$ en $R = R_0 = \frac{1}{2}a\sqrt{2}$ substitueren, waarbij a de celconstante van de kubische eenheidscel is. Uit de vergelijkingen 4.4 en 4.5 kunnen nu de volgende uitdrukkingen afgeleid worden:

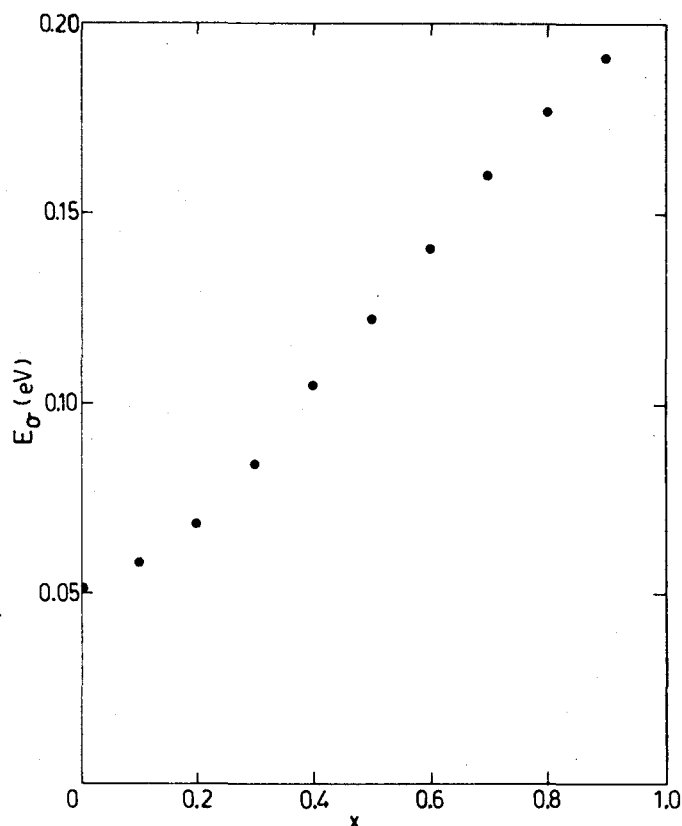


fig. 7.6:
De activeringsenergie van het geleidingsvermogen (E_{σ}) als functie van de samenstelling.

$$\alpha R_0 = \frac{3}{8} \left(\frac{T_0}{T_c} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (7.1)$$

$$N(E_F) = \frac{48\sqrt{2}}{\pi k T_0 a^3} \left(\frac{T_0}{T_c} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (7.2)$$

α beschrijft de mate waarin de golffunctie van een gelocaliseerde toestand exponentieel afvalt volgens $\psi = e^{-\alpha x}$ (zie figuur 4.2); $N(E_F)$ is de toestandsdichtheid per volumeëenheid bij het Fermi-niveau E_F . We krijgen een genormeerde toestandsdichtheid $N^*(E)$ door $N(E)$ te delen door het totaal aantal toestanden per volumeëenheid $\frac{8(2-x)}{3a}$.

$$N^*(E_F) = \frac{6\sqrt{2}}{\pi k T_0 (2-x)} \left(\frac{T_0}{T_c} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (7.3)$$

In onderstaande tabel zijn de resultaten weergegeven. Hierbij zijn T_c en T_0 bepaald uit de grafieken 7.1 en 7.2.

tabel 1:

x	T_0	T_c (K)	αR_0	$N^*(E_F)$ (eV^{-1})
0,3	$7,64 \cdot 10^8$	74	21,3	4,4
0,4	7,81	96	20,1	3,8
0,5	8,99	116	19,8	3,4
0,6	8,20	139	18,5	3,3
0,7	8,07	165	17,7	3,1
0,8	7,51	189	16,7	3,1
0,9	8,80	216	16,9	2,9
1,0	$1,20 \cdot 10^9$	267	17,3	2,6

De verklaringen van de resultaten van thermokrachtmetingen aan verschillende materialen lopen in de literatuur sterk uiteen. Een voor hoppinggeleiding in wanordesystemen meerdere malen toegepaste aanpak is die waarbij uitgegaan wordt van de volgende algemene uitdrukking voor de Seebeckcoëfficiënt:

$$S = \frac{-k}{e} \int \frac{E-E_F}{kT} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE \quad (7.4)$$

e is de elementairlading; $\sigma(E)$, gegeven door $\sigma = \int \sigma(E)dE$, kan worden gedefinieerd als de bijdrage tot het geleidingsvermogen van elektronen met een energie tussen E en $E + dE$. Een expliciete berekening van $\sigma(E)$ is echter, voor zover bekend, nooit gerapporteerd.

Wanneer geleiding plaatsvindt over één niveau E_c , kan vergelijking 7.4 herschreven worden tot:

$$S = - \frac{E_c - E_F}{eT} \quad (7.5)$$

Wanneer hopping plaatsvindt in een klein interval rondom de Fermi-energie, mogen we volgens Cutler en Mott [24] de volgende algemeen geldende "metallische" formule gebruiken:

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right)_{E=E_F}$$

Met een uitdrukking voor $\sigma(E)$ analoog aan vergelijking 4.6, namelijk

$$\sigma(E) = \sigma_o(E) \exp \frac{-W_D(E)}{kT},$$

krijgen we, mits $kT \ll W_D$, de volgende uitdrukking:

$$S = \frac{\pi^2 k}{3e} \left[kT \frac{d \ln \sigma_o}{dE} - \frac{dW_D}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (7.6)$$

Voor temperaturen waarbij $kT \gg W_D$ zou de temperatuuronafhankelijke Heikesformule toegepast moeten worden:

$$S = \frac{k}{e} \ln \frac{c}{1-c}.$$

c is de concentratie van de elektronen.

Samengevat kan de temperatuurafhankelijkheid van S beschreven worden volgens

$$S = A + BT + \frac{C}{T}.$$

Onder anderen door Whall, Rigo, Jones en Pointon [25] zijn de bovenstaande uitdrukkingen gebruikt voor de interpretatie van thermokrachtmetingen aan $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ met lage fluorgehaltes. Hun resultaten zijn identiek aan die van onze metingen aan samples met een laag titaangehalte.

We zullen proberen het mechanisme van de geleiding nader te analyseren. Van magnetiet wordt algemeen aangenomen dat de geleiding plaatsvindt over de B-plaatsen. [14] Aangezien we bij lage temperaturen een geleidelijk verloop zien in het geleidingsvermogen bij toenemend titaangehalte, met inbegrip van $x = 0$, concluderen we dat zeker voor lage titaangehaltes octaëdergeleiding waarschijnlijk is. Extra argumenten daarvoor vinden we in het feit dat de afstand tussen tetraëderplaatsen groter is dan tussen octaëderplaatsen en dat ook van de mengreeks $\text{NiFe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ wordt aangenomen dat de geleiding over het B-niveau plaatsvindt [26]. Gaan we uit van de vrij algemeen aanvaarde opvatting dat er een energieverval van enkele tienden elektronvolt is tussen A- en B-niveau, dan kunnen er nog twee mogelijkheden onderscheiden worden. Enerzijds kunnen we ervan uitgaan dat geleiding uitsluitend over B-plaatsen plaatsvindt, anderzijds is er de mogelijkheid dat de geleiding zowel over A- als over B-plaatsen plaatsvindt. In het eerste geval moet een duidelijke sprong verwacht worden in het geleidingsvermogen bij $x = 0,5$. Aangezien er algemeen in $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ $1+x$ elektronen en $2-x$ beschikbare octaëderplaatsen zijn, zullen voor $x > 0,5$ elektronen ook tetraëderplaatsen gaan bezetten. Vanaf $x = 0,5$ worden alleen nog ladingsdragers gevormd door thermische excitatie van elektronen naar het tetraëderniveau. Dit zou aanleiding moeten geven tot een extra activeringsenergie van het geleidingsvermogen van ongeveer 0,1 eV voor $x > 0,5$. Als de geleiding over A- en B-niveau vergelijkbaar is en $E_A \gg E_B$, dan zou de thermokracht voor $0,5 < x < 1$ van sterk negatief tot sterk positief moeten verlopen en ongeveer 0 moeten zijn voor $x = 0,75$. Omdat geen van de te verwachten verschijnselen optreedt, moeten we concluderen dat het tetraëderniveau zeker niet ver boven het octaëderniveau ligt en dat er zelfs een overlap tussen beide niveau's mogelijk is. In die richting wijzen ook de grootte en het teken van de activeringsenergie E_S (zie tabel 2)

die we vinden uit de T^{-1} -afhankelijkheid van S . $E_S = E_m - E_F$ geeft de afstand van het gemiddelde geleidingsniveau E_m tot het Fermiverniveau E_F . Voor $x \leq 0,5$ is $E_m - E_F$ positief. Dit een gevolg van het feit dat bij $T \neq 0$ toestanden binnen het B-niveau gaan voorkomen waarvan de energie net boven E_F ligt en waartussen geleiding het meest waarschijnlijk is. Voor $x > 0,5$ is $E_m - E_F$ negatief en zal het gemiddelde geleidingsniveau onder het Fermiverniveau liggen. Door de geringe afstand tussen A- en B-niveau of een eventuele overlapping, zal voor $x > 0,5$ een gedeelte van de elektronen naar het tetraëderniveau exciteren, zodat geleiding over het octaëderniveau mogelijk blijft. Omdat E_F buiten het B-niveau ligt vinden we een negatieve activeringsenergie. Voor grote titaangehaltes zou er dus geleiding plaats moeten vinden tussen gelocaliseerde toestanden in de staart van het octaëderniveau terwijl het Fermiverniveau erbuiten ligt. Grant en Davis [27] hebben afgeleid dat, hoewel er geen geleiding is rond E_F , er in zo'n geval toch sprake kan zijn van variable range hopping bij lage temperatuur, zodat ook voor samenstellingen met veel titaan het T^{-1} -gedrag verklaard kan worden.

tabel 2:

x = 0,1	$E_S = 0,004$ eV
0,2	0,005
0,3	0,006
0,4	0,005
0,5	0,003
0,6	-0,010
0,7	-0,016
0,8	-0,021
0,9	-0,017

Uit het bovenstaande volgt dat we de toestandsdichtheid bij het Fermiverniveau zoals we die berekend hebben met vergelijking 7.2, voor grote x zullen moeten opvatten als de toestandsdichtheid bij één (gemiddeld) geleidingsniveau E_m in de staart van het octaëderniveau. Voor alle samenstellingen blijkt de genormeerde toestandsdichtheid van gelijke grootteorde te zijn, namelijk ongeveer 3 eV^{-1} . Daaruit leiden we af dat de toestandsdichtheid aan de bovenkant sterk zal afvallen en dat de halfwaardebreedte ruwweg 0,3 eV is.

Beschouwen we de αR_0 -waarden in tabel 1, dan zien we enerzijds dat ze vrij groot zijn, wat een sterke localisatie inhoudt, en anderzijds dat ze over het geheel genomen afnemen bij toenemend titaangehalte. Gaan we ervan uit dat de Ti-ionen wanorde veroorzaken en een toenemende localisatie, dan is dit in stijd met wat we zouden verwachten. Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn dat bij de afleiding van de uitdrukking voor αR_0 uitgegaan is van s-toestanden van Fe, terwijl onze beschouwingen d-toestanden betreffen. Verder kunnen correlatie-effecten een belangrijke rol spelen bij de geleiding.

De met het titaangehalte toenemende activeringsenergie van het geleidingsvermogen valt als volgt te verklaren: Door het toenemende titaangehalte zal het aantal paden (zie par. 4.2) dat het elektron door het kristal kan volgen, beperkt worden. Door de eveneens toenemende wanorde zal de spreiding in de energie van de verschillende toestanden groter worden. het elektron zal daarom gemiddeld grotere energiever verschillen moeten doorlopen

Het vrijwel samenvallen en/of identieke verloop van de thermokrachtresultaten voor $x \leq 0,5$ duidt erop dat voor deze samenstellingen geleiding onder nagenoeg dezelfde omstandigheden plaatsvindt. Er zal dan namelijk geleiding optreden over het octaëderniveau dat in alle gevallen meer dan half vol is, terwijl er nauwelijks of geen tetraëderplaatsen bezet zijn.

Het feit dat de curves van de geleidings- zowel als thermokrachtmetingen voor hoge temperaturen convergeren wijst sterk in de richting van een (bij hoge temperatuur) voor alle samenstellingen vergelijkbaar geleidingsmechanisme. Doordat de energiever verschillen tussen A- en B-toestanden bij toenemende temperatuur gemiddeld kleiner worden, zal excitatie sterk worden vergemakkelijkt, zodat A- en B-niveau op den duur op te vatten zijn als één niveau.

7.3 conclusie

De conclusie die we uit alle voorgaande beschouwingen trekken, is dat de elektrische geleiding in de mengreeks $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ plaatsvindt door hopping. De daarvoor benodigde localisatie wordt veroorzaakt door een wanordepotentialiaal tengevolge van de titaanionen. De mate van wanorde is evenredig met de titaansubstitutie, wat tot uitdrukking komt in de activeringsenergie van het geleidingsvermogen. De plaatsen waartussen hopping plaatsvindt zijn hoogstwaarschijnlijk octaëderplaatsen. De hoppingafstand is afhankelijk van de temperatuur. Voor hoge temperaturen is deze afstand gelijk aan de afstand tussen twee naaste buur-ionen, terwijl hij voor lage temperaturen kan variëren. De afstand tussen het tetraëder- en octaëderniveau is vermoedelijk zeer gering. Zeker voor hoge temperaturen is het niet uitgesloten dat de beide niveau's elkaar overlappen of zelfs op te vatten zijn als één niveau.

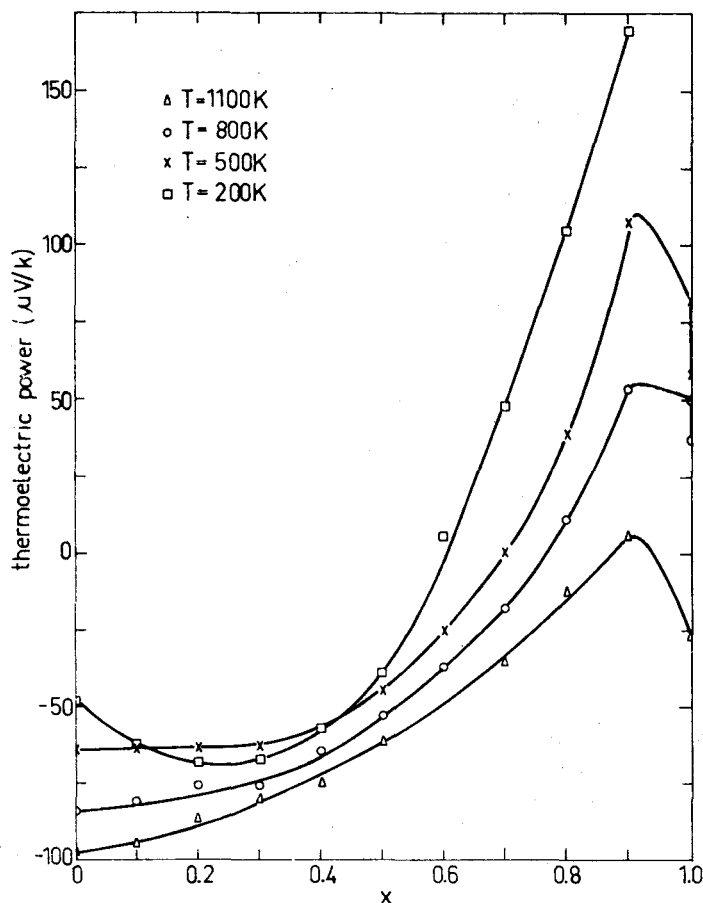


fig. 7.7:

De seebeckcoëfficiënt (S) als functie van het titaan-gehalte (x) bij verschillende constante temperaturen.

8. INVLOED VAN NABEHANDELING

Om inzicht te krijgen in de invloed van oxidatie en afkoelsnelheid op het geleidingsvermogen, hebben we enkele kristallen met dezelfde samenstelling op verschillende manieren nabehandeld.

8.1 oxidatie

8.1.1 zuurstofdruk

Voor het verkrijgen van samples met een verschillende oxidatiegraad, zijn éénkristallen nabehandeld onder verschillende partiële zuurstofdrukken. We gaan uit van het fasediagram zoals dat door Webster en Bright [28] (zie fig. 8.1) gerapporteerd is voor het systeem Fe-Ti-O bij 1200 °C.

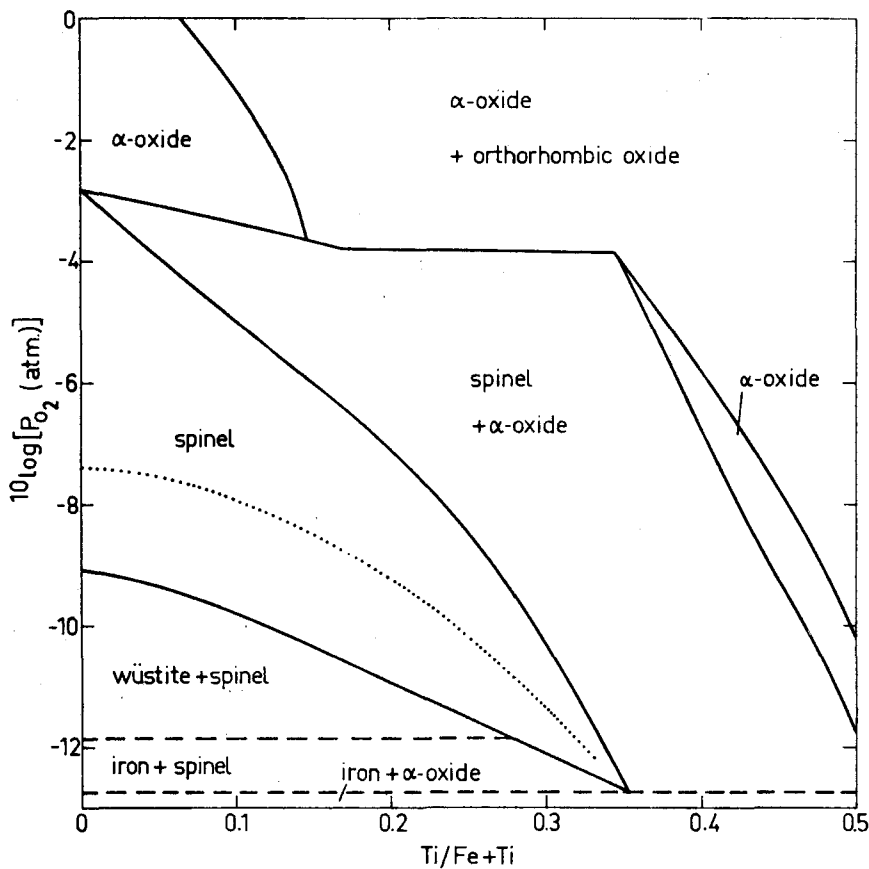
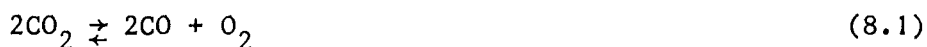


fig. 8.1: Fasediagram voor het systeem Fe-Ti-O bij 1200 °C volgens Webster en Bright.

Het realiseren van de gewenste zuurstofdruk geschiedt door een mengsel van menggas (92% N₂, 8% H₂) en CO₂ door de oven te leiden waarin de nabehandeling plaatsvindt. De verhouding van de per tijdseenheid doorstromende gashoeveelheden, die bepalend is voor de zuurstofdruk, wordt ingesteld met flowmeters. De volgende chemische evenwichten stellen zich in:



Gaan we uit van a atm. menggas en 1-a atm. CO₂ en nemen we aan dat een fractie x van het aanwezige H₂ reageert, dan kan de grootte van de afzonderlijke drukken voor en na de reactie aangegeven worden.

	P _{CO₂}	P _{H₂}	P _{CO}	P _{H₂O}
voor reactie:	1-a	0,08a	0	0
na reactie:	1-a-0,08ax	0,08a(1-x)	0,08ax	0,08ax

Voor evenwicht 8.2 geldt de volgende betrekking:

$$K_H(T) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Daaruit volgt:

$$P_{\text{O}_2}^{1/2} K_H(T) = \frac{0,08ax}{0,08a(1-x)} = \frac{x}{1-x} \quad (8.4)$$

K_H(T) is de evenwichtsconstante bij temperatuur T van evenwicht 8.2 en is bekend uit de literatuur [29]: $K_H(T) = \frac{13000}{T} - 2,971$.

Voor evenwicht 8.1 geldt analoog:

$$K_C(T) = \frac{P_{O_2} P_{CO}^2}{P_{CO_2}^2}$$

zodat

$$\left(\frac{P_{O_2}}{K_C(T)}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{1-a-0,08ax}{0,08ax} \quad (8.5)$$

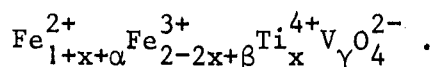
$K_C(T)$ is de evenwichtconstante van evenwicht 8.1 bij temperatuur T [29]:
 $-\log K_C(T) = 2,934 \frac{10^4}{T} - 8,969$. Uit vergelijkingen 8.4 en 8.5 kunnen we a bepalen:

$$a = \frac{1}{1+0,08\left(1+\frac{P_{O_2}}{K_C(T)}\right)^{\frac{1}{2}}x}$$

en daarmee is de verhouding menggas - CO_2 -gas, die nodig is voor de gewenste zuurstofdruk, bekend.

8.1.2 ionenverdeling in niet-stoichiometrische materialen

In hoofdstuk 2 hebben we afgeleid dat in het stoichiometrische geval de ionenverdeling gegeven wordt door vergelijking 2.3. Een overmaat zuurstof, in formule aangegeven door $Fe_{3-x}Ti_xO_{4+\delta}$, zal aanleiding geven tot het optreden van kationvacatures. Het aantal vacatures per volumeenheid stellen we γ . Omdat de titaanionen steeds 4-waardig zijn [1], wordt de ionenverdeling:



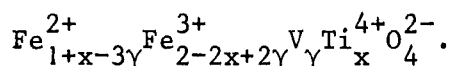
Het totale aantal kationen blijft onveranderd, zodat geldt:

$$\alpha + \beta + \gamma = 0 \quad (8.6)$$

Tevens blijft het kristal elektrisch neutraal, zodat

$$(1+x+\alpha)2 + (2-2x+\beta)3 + x \cdot 4 = 4 \cdot 2 \quad (8.7)$$

Uit vergelijkingen 8.6 en 8.7 volgt $\alpha = -3\gamma$ en $\beta = 2\gamma$ hetgeen resulteert in



1.3 resultaten

In eerste instantie werden twee stukjes van een $\text{Fe}_{2,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_4$ -éénkristal gedurende 20 uur nabehandeld bij partiële zuurstofdrukken van $10^{-8,5}$ en $10^{-10,5}$ atm. en een temperatuur van $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Zowel van deze kristallen als ook van een niet nabehandeld sample werd het geleidingsvermogen gemeten zoals beschreven in hoofdstuk 6. Er werd geen merkbaar verschil in geleidingsvermogen gevonden. Om na te gaan of de nabehandelingen te kort waren geweest om de zuurstofinhoud noemenswaardig te veranderen, werden deze gedurende ruim 3 dagen herhaald. De resultaten van de geleidingsvermogenmetingen stemden binnen de meetnauwkeurigheid overeen. Daarom werd een $\text{Fe}_{2,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_4$ -sample 20 uur nabehandeld bij een lage zuurstofdruk ($P_{\text{O}_2} = 10^{-10,5}$) die juist buiten het éénfasegebied lag. Uit de röntgendiffractieopname die van het verpoederde sample werd gemaakt, bleek dat er sprake was van een aanzienlijke faseuitscheiding (FeO).

8.2 afkoelen

2.1 verband met wanorde

De theorie van de geleiding in een wanordesysteem heeft als uitgangspunt dat de activeringsenergie van het geleidingsvermogen afhankelijk is van de mate van wanorde. Het is aannemelijk dat de mate van wanorde afhangt van de snelheid waarmee een kristal afgekoeld wordt. Naarmate kT toeneemt en van gelijke grootte wordt als de afstotingsenergie tussen de titaanionen, zullen deze zich in toenemende mate willekeurig over het kristal gaan verdelen. De wanorde zal toenemen. Door het kristal in zeer korte tijd af te koelen (quenchen), zou het mogelijk kunnen zijn de ionen in hun wanordelijke verdeling vast te vriezen. Bij langzaam afkoelen daarentegen zal de afstotingsenergie geleidelijk gaan overheersen en zullen de ionen zich enigermate ordenen voordat hun posities vast worden. Het verband tussen wanorde en activeringsenergie hebben we geprobeerd aan te tonen met een experiment gebaseerd op een verschil in afkoelsnelheid.

2.2 experiment

Een groot éénkristal ($\text{Fe}_{2,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_4$) werd ingesmolten in een kwartsampul teneinde de metaal - zuurstofverhouding niet te verstoren. Er werd $\frac{1}{2}$ atm

Ar ingeleid als contactgas en van te voren was het kristal in platina gewikkeld om verontreiniging van Si te voorkomen. Gedurende 20 uur werd het geheel op een temperatuur van 950 °C gehouden en vervolgens werd het kristal gequencht door de ampul direkt uit de oven in koud water te dompelen. Vervolgens werd het kristal doormiddengezaagd. De ene helft werd opnieuw ingesmolten nadat de ampul vacuum gezogen was. ($p \approx 10^{-6}$ Torr) Het kristal werd achtereenvolgens 1½ uur op 840 °C, 1½ uur op 700 °C en 30 uur op 650 °C gehouden. Tenslotte werd met 6 graden per uur afgekoeld tot kamertemperatuur. Van beide helften werd het geleidingsvermogen bij lage temperatuur gemeten.

2.3 resultaat

Van het gequenchte kristal bleek het geleidingsvermogen over het hele temperatuurgebied kleiner te zijn, terwijl een grotere activeringsenergie gevonden werd dan bij het langzaam afgekoelde kristal. Zie figuur 8.2. Dit is in overeenstemming met wat werd verwacht en wijst op een met de wanorde toenemende activeringsenergie. Een grotere wanorde heeft een grotere spreiding van de energieën van de mogelijke toestanden tot gevolg. Een elektron zal bij het hopen gemiddeld een groter energieverval moeten overwinnen, wat tot uitdrukking komt in een grotere activeringsenergie.

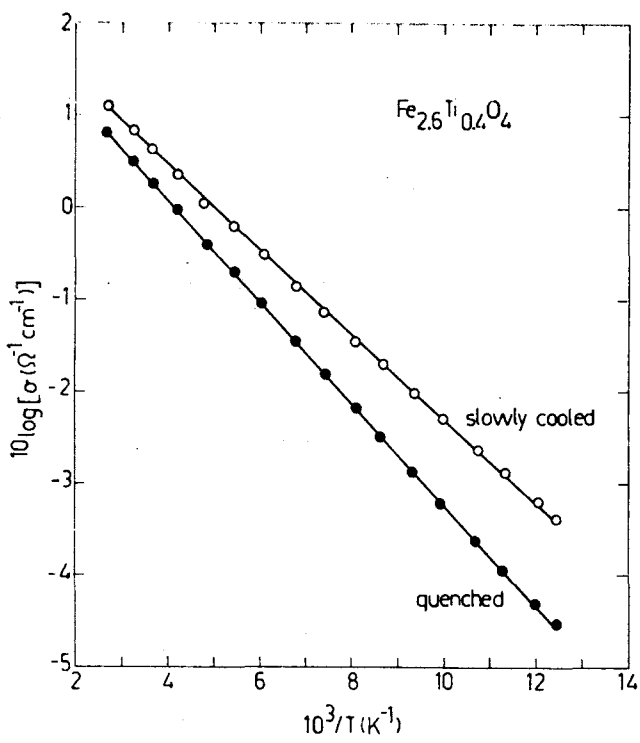


fig. 8.2:
De logaritme van het geleidingsvermogen (σ) als functie van de inverse temperatuur voor twee samples met verschillende afkoelsnelheid bij het nabehandelen.

8.3 conclusie

De conclusie die we kunnen trekken, is dat de zuurstofinhoud van de éénkristallen wel degelijk te beïnvloeden is, maar dat deze geen noemenswaardige invloed heeft op het geleidingsvermogen.

De snelheid van uittrekken en dus de snelheid waarmee het kristal afgekoeld wordt, is evenwel zeer bepalend voor de grootte van het geleidingsvermogen en de activeringsenergie.

REFERENTIES

1. E.Z. Basta, Econ. Geol., 54, 698 (1959).
2. G. Blasse, Philips Res. Rep. Suppl. no. 3 (1964).
3. Y. Ishikawa, S. Akimoto en Y. Syono, Ann. Prog. Rep. Rock Magnetism Japan, 17 (1964).
4. S. Akimoto, J. Geomag. Geoelectr., 6, 1-14 (1954).
5. L. Néel, Adv. Phys., 4, 191-243 (1955).
6. R. Chevallier, J. Bolfa en S. Mathieu, Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr., 78, 307-346 (1955).
7. E. Verwey en E. Heilman, Phil. Techn. Tijdschr., 9, 186 (1947).
8. E. Gorter, Adv. Phys., 6, 336-361 (1957).
9. W. O'Reilly, S. Banerjee, Phys. Lett., 17, 237-238 (1965).
10. A. Stephenson, Geophys. J. R. astr. Soc., 18, 199-210 (1969).
11. U. Bleil, Zeitschrift für Geophysik, 37, 305 (1971).
12. S. Jensen en P. Shive, Journ of geophys. research, 78, 8474 (1973).
13. W. Habenreisser, Phys. Stat. Sol., 1, 619 (1961).
14. M.I. Klinger en A.A. Samokhvalov, Phys. Stat. Sol. (b), 79, 9 (1977).
15. I.G. Austin en N.F. Mott, Adv. Phys., 18, 41 (1969).
16. A. Miller en B. Abrahams, Phys. Rev., 120, 745 (1960).
17. H. Böttger en V. Bryksin, Phys. Stat. Sol.(b), 78, 9 (1976).
18. B. Lorenz en D. Ihle, Phys Stat. Sol. (b), 69, 451 (1975).
19. B.K. Chakraverty, Czech. J. Phys. B, 21, 343 (1971).
20. V.A.M. Brabers, proefschrift (1970).
21. N.F. Mott en E.A. Davis, Electronic Processes in Non-cristalline Materials (Oxford, 1971).
22. G. Claessen, Weerstandsmetingen aan ijzertitanaatspinellen ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, $0,1 \leq x \leq 1$, $\Delta x = 0,1$) Stageverslag vakgroep vaste stof, maart 1976.
23. J. Talboom, De absolute Seebeckcoëfficiënt van ijzertitanaten tussen 350 en 1100 K, Stageverslag vakgroep vaste stof, mei 1976.
24. M. Cutler en N.F. Mott, Phys. Rev., 181, 1336 (1969).
25. Whall, Rigo, Pointon en Jones, Journ. de Phys. C 299 (1977)
26. B. Griffiths, D. Elwell, R. Parker, Philosoph. mag., 22, 163 (1970).
27. A. Grant en E. Davis, Sol. State Comm., 15, 563-566 (1974).
28. A.H. Webster en N.F. Bright, Journ. of the Am. Ceramic Soc. 44, 110 (1961).
29. V.A.M. Brabers, Mangaan-Ferrieten, intern rapport T.H.E., vakgroep vaste stof (1968).