

MASTER

Katalytische fotoëlektrolyse aan rutiel (TiO₂) en elektrisch onderzoek naar oxidische halfgeleiders, die als katalysator kunnen dienen (Mn_{3-x}Ti_xO₄; 0 < x < 1.1)

Talboom, J.

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, die in de onderwerpgroep fysische materiaalkunde (vakgroep vaste stof) verricht werd tussen maart 1977 en februari 1978.

Katalytische fotoëlektrolyse aan rutiel (TiO_2) en elektrisch onderzoek naar oxidische halfgeleiders, die als katalysator kunnen dienen ($\text{Mn}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 1.1$).

J. Talboom.

Voor de begeleiding van de stage bedank ik dr. ir. V.A.M. Brabers voor zijn coaching, ing. L. de Bont voor het vervaardigen van de kristallen en W.C. van der Vleuten voor de bijstand op het technische vlak.

Februari 1978.

Inhoudsopgave.

<u>Samenvatting.</u>	4
<u>Algemene inleiding.</u>	5
1. INLEIDING KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE.	6
2. THEORIE: KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE.	8
2.1 <u>Fotoëlektrische en elektrochemische processen.</u>	8
2.2 <u>Rendementbepalende factoren.</u>	11
3. LITERATUUR KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE.	16
4. BEREIDING VAN MONOKRISTALLIJN RUTIEL.	21
5. ELEKTRODE EN OPSTELLING VOOR KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE.	23
5.1 <u>Vervaardiging van de halfgeleiderelektrode.</u>	23
5.2 <u>De opstelling voor de katalytische fotoëlektrolyse.</u>	24
6. METINGEN EN INTERPRETATIE: KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE VAN RUTIEL.	27
6.1 <u>Invloed van niobiumdopes.</u>	27
6.2 <u>Invloed van lichtintensiteit.</u>	28
6.3 <u>Invloed van kristalrichting.</u>	31
6.4 <u>Invloed van oppervlakteruwheid van het elektrodemateriaal.</u>	33
6.5 <u>Het opvangen van waterstof.</u>	34
6.6 <u>Evaluatie van de metingen.</u>	35
7. INLEIDING ELEKTRISCHE METINGEN AAN $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ -REEKS ($0 \leq x \leq 1.1$).	36
8. THEORIE: ELEKTRISCHE GELEIDING EN THERMISCHE UITZETTING.	37
8.1 <u>De geleiding en het Seebeckeffect voor bandgeleiding uit de Boltzmann transportvergelijking.</u>	37
8.2 <u>Geleiding en Seebeckeffect voor hopping.</u>	40
8.3 <u>Thermische uitzetting.</u>	43
9. LITERATUUR GELEIDING IN HAUSMANNIET.	45
10. DE MENGREEKS $Mn_{3-x}Ti_xO_4$.	48
10.1 <u>Kristalstructuur van de mengreeks.</u>	48
10.2 <u>De bereiding van de mengreeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$.</u>	49
10.3 <u>Preparatie van kristallen voor elektrische metingen.</u>	51
11. OPSTELLINGEN EN MEETTECHNIEKEN.	52
11.1 <u>De thermokrachtopstelling. (50 tot 1100 °C).</u>	52
11.2 <u>De geleidingsopstelling. (20 tot 650 °C).</u>	55
11.3 <u>De dilatometer. (20 tot 900 °C).</u>	56

12. RESULTATEN EN INTERPRETATIE: UITZETTING EN GELEIDING VAN	
$Mn_{3-x}Ti_xO_4$.	58
12.1 <u>Thermische dilatatiemetingen en overgangstemperaturen.</u>	58
12.2 <u>Geleidings- en thermokrachtmetingen.</u>	59
12.3 <u>Interpretatie geleiding en thermokracht ($x \geq 0.9$).</u>	61
12.4 <u>Interpretatie Seebeckcoëfficiënt voor $x \leq 0.6$.</u>	64
12.5 <u>Evaluatie elektrische metingen.</u>	67
<u>Algemene conclusies van dit afstudeerwerk.</u>	69
<u>Noten en referenties.</u>	70
<u>Lijst van gebruikte symbolen.</u>	73

Samenvatting.

Met betrekking tot de katalytische fotoëlektrolyse zijn metingen verricht aan éénkristallijn rutiel. Dit leverde een vrijwel lineaire intensiteitsafhankelijkheid voor de verzadigingsstroom en een geringe afname bij niobiumdopes. Daarnaast werd een sterke richtingsafhankelijkheid en een minder sterke afhankelijkheid van de oppervlakteruwheid gevonden.

In het kader van het zoeken naar een katalysator met een bandafstand van ongeveer 2 eV zijn elektrische metingen verricht aan de reeks $\text{Mn}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. Er is sprake van hopping bij het $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ($W = 0.6$ eV) en bij het $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -niveau ($W = 0.3$ eV), omdat voor de Seebeckcoëfficiënt bij $x = 0.9$ resp. $x = 1.1$ geen temperatuurafhankelijkheid gevonden werd. Verder blijkt de thermokracht voor $x = 0.6$ wel afhankelijk te zijn van de temperatuur, hetgeen mogelijk verklaard kan worden, doordat de energie van het $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ -niveau met de temperatuur verandert.

Algemene inleiding.

In 1976 is in de groep Fysische Materiaalkunde een onderzoek begonnen naar de ontleding van water onder invloed van licht aan oxidische halfgeleiders, de zg. katalytische fotoëlektrolyse. In een voorafgaande kandidaatsstage werd een nieuwe meetopstelling getest (1), terwijl tijdens het afstudeerwerk de meetmogelijkheden zijn uitgebreid en gekeken is naar de invloed van de lichtintensiteit, niobiumdopes, kristalrichting en oppervlakteruwheid van het elektrodemateriaal. Daarnaast is ook gezocht naar een nieuwe katalysator en in dit kader zijn geleidings- en thermokrachtmetingen verricht aan de reeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$. Enige eisen voor een nieuwe katalysator zijn n-type halfgeleider, geringe weerstand en een bandafstand van ongeveer 2 eV; voor Mn_3O_4 is een bandafstand van ongeveer 1.8 eV te verwachten op grond van geleidingsmetingen.

INLEIDING KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE.

De belangstelling voor katalytische fotoëlektrolyse berust op het feit, dat de brandstof waterstof met behulp van zonlicht geproduceerd kan worden. Dit lijkt een betere methode dan zonlicht omzetten in elektriciteit met een zonnecel en vervolgens waterstofproductie door middel van elektrolyse.

Voor de ontleding van water volgens de reactie:



is 2.46 eV per watermolecuul nodig (2). De drempelenergie is bij directe belichting echter zo groot, dat er een energie van minimaal 6.5 eV (3) vereist is, voordat deze reactie met licht verloopt. Deze hoge drempel-energie is de belangrijkste reden, waarom een oxidische halfgeleider gebruikt wordt om als katalysator op te treden bij deze reactie.

Als de halfgeleider tesamen met een platinaelektrode in water gebracht wordt, ontstaat een situatie, zoals weergegeven in fig. 1. In de halfgeleider zal het licht gaten en elektronen creëren, volgens de reactie (zie ook 2.1):



Door het aanwezige elektrische veld zullen gaten en elektronen gedeeltelijk gescheiden worden. De gaten gaan naar het halfgeleideroppervlak en dragen daar bij tot de zuurstofontwikkeling volgens de reactie:



De energie van deze reactie wordt in fig. 1 aangegeven door de redoxpotentiaal van het redoxkoppel OH^-/O_2 . De elektronen zullen naar de platinaelektrode gaan en daar waterstof ontwikkelen volgens de reactie:



zodat de brutoreactie als volgt wordt:

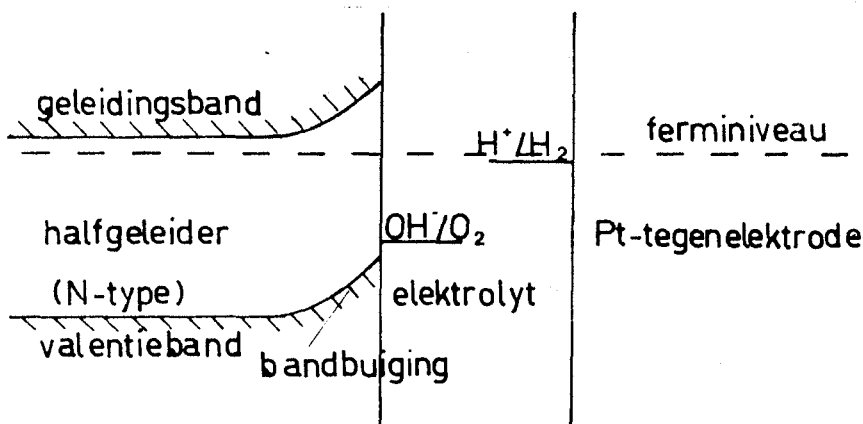


fig. 1 :
Schematisch energieverloop met bandbuiging voor een fotoelektrochemische cel met n-type halfgeleider.



Het eindresultaat is dus, dat de energie per foton minstens 1.23 eV moet zijn. Verder blijkt ook, dat de "drempelenergie" een stuk geringer is, omdat deze gelijk geworden is aan de bandafstand van de halfgeleider. Het zichtbare zonnenspectrum, waarvan de golflengtes tussen ongeveer 400 nm en 800 nm liggen, hetgeen correspondeert met energieën van 3 eV respectievelijk 1.5 eV, is dus nagenoeg geheel bruikbaar. De extra energie, die benodigd is voor de fotoëlektrolyse is voor een groot deel nodig voor bandbuiging, die een gevolg is van het elektrische veld, dat elektronen en gaten moet scheiden.

Als katalysator is rutiel gebruikt, maar omdat rutiel een bandafstand van 3 eV heeft, wordt het zonnenspectrum slecht benut (zie 2.2). Daarom is er veel belangstelling voor halfgeleiders met een kleinere bandafstand. (zie ook 7).

2. THEORIE: KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE.

2.1 Fotoëlektrische en elektrochemische processen.

In deze paragraaf worden de verschillende verschijnselen, die van belang zijn bij de katalytische fotoëlektrolyse summier beschreven. Voor een uitgebreider behandeling van elk genoemd onderwerp afzonderlijk wordt naar de literatuur verwezen.

Wanneer een halfgeleider in een oplossing gebracht wordt, ontstaat er een zg. elektrische dubbellaag. Dit is een gevolg van het verschil in werkfunctie Ψ tussen elektrolyt en halfgeleider. (De werkfunctie is het verschil in energie tussen een elektron in een materiaal en een elektron in vacuüm.) Omdat de halfgeleider n-type is, zal zich aan het oppervlak hiervan een positieve ruimtelading bevinden (donoren) en in de elektrolyt een negatieve ruimtelading (OH^- -ionen). Dit resulteert in een potentiaalverloop en in een bandbuiging, zoals in fig. 2 schematisch is weergegeven. Uit berekeningen van het potentiaalverloop (18) blijkt, dat in de oplossing de potentiaalval en het ruimteladingsgebied zeer klein zijn vergeleken met die in de halfgeleider. Verder blijkt, dat het potentiaalverloop in het ruimteladingsgebied, dat zich over een afstand d uitstrekt, nagenoeg een kwadratische functie van de plaats is. Hieruit volgt ook, dat de dikte van de barrière in de halfgeleider ($= d$) evenredig is met de wortel uit het verschil in werkfunctie tussen halfgeleider en elektrolyt. In formulevorm wordt dit:

$$d = d_n \sqrt{(\Psi_0 + qV) / kT} \quad (6)$$

waarin $\Psi_0 + qV$ het verschil in werkfunctie is.

Laat men licht op de halfgeleider vallen dan zal door absorptie in de halfgeleider de intensiteit van het licht exponentieel afnemen met een absorptiefactor α , welke afhankelijk is van de golflengte:

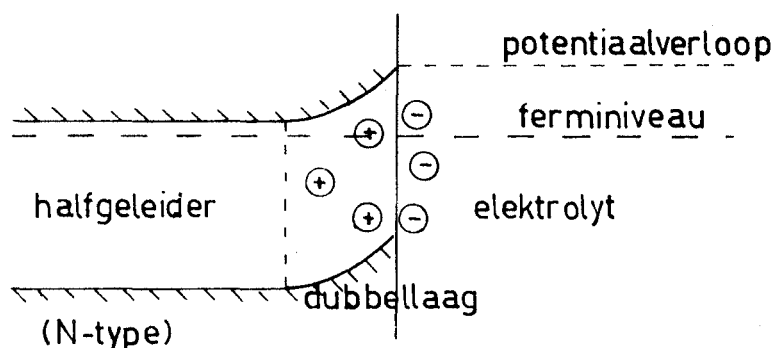


fig. 2:

Potentiaalverloop en bandbuiging in een elektrische dubbellaag, schematisch weergegeven voor een n-type halfgeleider.

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (7)$$

Van het geabsorbeerde licht zullen de fotonen, die voldoende energie hebben, elektronen uit de valentieband naar de geleidingsband kunnen exciteren.

Aldus zal een fractie γ van de fotonen gaten in de valentieband en elektronen in de geleidingsband genereren, volgens de formule:

$$g(x) = \frac{\alpha I_0 \gamma}{h\nu} \exp(-\alpha x) = G_0 \alpha \exp(-\alpha x) \quad (8)$$

Om nog over een hanteerbaar model te beschikken, zullen een aantal vereenvoudigingen, die ontleend zijn aan Gärtner (19), aangebracht worden:

- Alleen het gedrag van gaten in een oneindige halfgeleider wordt bekeken.
- In de dubbellaag vindt relatief weinig absorptie van licht plaats (ofwel $\alpha d < 1$).
- Alle gaten, die zich in het ruimteladingsgebied bevinden, recombineren niet, maar gaan naar het halfgeleideroppervlak en dragen daar bij tot de zuurstofvorming.
- De extra ladingsdragers (de gecreëerde gaten en elektronen) hebben geen invloed op het veld en buiten het ruimteladingsgebied is het veld gelijk aan nul.

De bijdrage aan de stroomdichtheid van de gaten, die gegenereerd worden in het ruimteladingsgebied, is gelijk aan het aantal in de dubbellaag gecreëerde gaten, hetgeen in formulevorm gegeven wordt door:

$$J_1 = q \int_0^d g(x) dx = q G_0 \{1 - \exp(-\alpha d)\} \quad (9)$$

De gaten, die buiten de barrière gecreëerd worden, kunnen door diffusie naar de barrière rand bewegen en worden vervolgens naar het oppervlak getransporteerd onder invloed van het elektrische veld in de dubbellaag. Om de bijdrage hiervan aan de stroomdichtheid te vinden moet de volgende diffusievergelijking opgelost worden:

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p - p_0}{\tau} + g(x) = 0 \quad (10)$$

met als randvoorwaarden:

$$p = p_0 \text{ voor } x \rightarrow \infty \text{ en}$$

$$p = 0 \text{ voor } x = d.$$

De oplossing hiervan kan met behulp van de diffusierecombinatielengte

$L_{DR} = \sqrt{D_p \tau}$ als volgt geschreven worden:

$$p = p_0 - (p_0 + A \exp(-\alpha d)) \exp\left(\frac{d-x}{L_{DR}}\right) + A \exp(-\alpha x) \quad (11)$$

$$A = \frac{G_0}{D_p} \cdot \frac{\alpha^2 L_{DR}^2}{\alpha (1 - \alpha^2 L_{DR}^2)}$$

De bijdrage van de diffusie aan de stroomdichtheid wordt dan:

$$J_2 = -q D_p \left(\frac{dp}{dx} \right)_{x=d} = q G_0 \frac{\alpha L_{DR}}{1 + \alpha L_{DR}} \exp(-\alpha d) + \frac{q D_p p_0}{L_{DR}} \quad (12)$$

De totale stroomdichtheid aan het oppervlak is gelijk aan de som van J_1 en J_2 , hetgeen na omrekening levert:

$$J = q G_0 \{ 1 - \exp(-\alpha d) / (1 + \alpha L_{DR}) \} + q p_0 D_p / L_{DR} \quad (13)$$

Figuur 14 geeft enige voorbeelden van I V-karakteristieken, die met bovenstaande formule berekend zijn (19), waarbij het verband tussen d en V gegeven wordt door formule (6).

Het bovenstaande model geeft een beeld van een aantal processen, dat van belang is. De situatie wordt aanzienlijk ingewikkelder als er een extra veld is buiten de dubbellaag, hetgeen bij de experimenten het geval is. Een extra complicatie is ook nog de recombinatie via oppervlakteniveau's, die waarschijnlijk niet te verwaarlozen is ten opzichte van de elektrochemische reacties.

Aan het elektrodeoppervlak kunnen twee reacties plaats vinden nl. zuurstofvorming en oplossen van het elektrodemateriaal. De meest waarschijnlijke reactie is zuurstofvorming via reactie met OH^- -ionen uit de loogoplossing:



De gaten zullen om te kunnen reageren een minimale energie moeten hebben, die bepaald wordt door de redoxpotential van het redoxkoppel OH^- / O_2 . Naast deze reactie is ook oplossing van het elektrodemateriaal mogelijk, maar het oplossen van rutiel kost zoveel energie (redoxpotential -0.86 eV tegen $+1.23$ eV voor OH^- / O_2 redoxkoppel; 20), dat deze reactie nauwelijks op zal treden en er dus geen corrosie van de rutielelektrode optreedt.

Bij het proces van de zuurstofvorming (14) zullen een aantal deelreac-

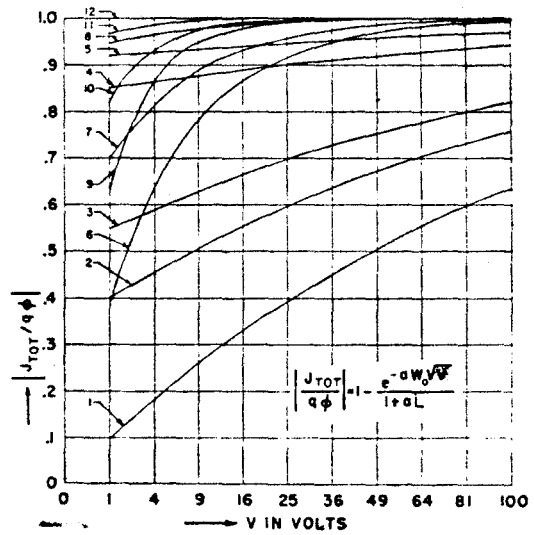
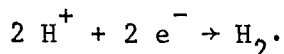


fig. 3: I V-karakteristieken berekend met behulp van formule (13) door Gärtner (19).

ties te onderscheiden zijn, maar welke dat zijn, is nog niet duidelijk. Waarschijnlijk zal adsorptie van OH^- -ionen aan het oppervlak op plaatsen met een zuurstofvacature een rol spelen; verder zullen via meerdere stappen zuurstofatomen of moleculen gevormd worden en wijzen de oppervlakte-niveau's, die Morisaki (17) vond, mogelijk in de richting van bepaalde deelreacties. Bij de door ons uitgevoerde experimenten bleek wel, dat tenminste een gedeelte van het ontwikkelde gas zich in bellen aan het oppervlak verzamelde en dat die bellen, die steeds op dezelfde plaatsen ontstonden, na verloop van tijd loslieten. Als geheel blijft de kinetiek van de zuurstofvorming echter vaag en zal er ook niet verder op worden ingegaan.

De elektronen, die via een metaalcontact de halfgeleider verlaten, worden naar een platinaelektrode geleid, die zich in een zuuroplossing bevindt. Daar wordt waterstof ontwikkeld volgens de reactie:



Over deze reactie aan de platinaelektrode is veel bekend. (voor een uitgebreide behandeling raadplege men Eyring (21)).

2.2 Rendementbepalende factoren.

Er zijn verschillende verliesmechanismen, die het totale rendement van P.E.C.-cellen (Photo-Elektro-Chemische cel) bij gebruik van zonlicht verlagen. Het belangrijkste verliesmechanisme is dat alleen de energie van de bandafstand nuttig gebruikt wordt en niet de totale fotonenergie. Verder spelen reflectieverliezen, extern quantumrendement (het gemiddeld aantal elektron-gat-paren, dat per geabsorbeerd foton gecreëerd wordt) en absorptie in het elektrolyt een rol. Deze zullen achtereenvolgens besproken worden.

Allereerst de rendementbeperking, die ontstaat, doordat alleen de energie van de bandafstand effectief is. Als $n(E) dE$ het aantal fotonen met een energie tussen E en $E + dE$ is, dan is de totale energie van het spectrum:

$$\int_0^{\infty} E n(E) dE \quad (15)$$

Het aantal fotonen met een energie groter of gelijk aan de bandafstand E_b wordt gegeven door:

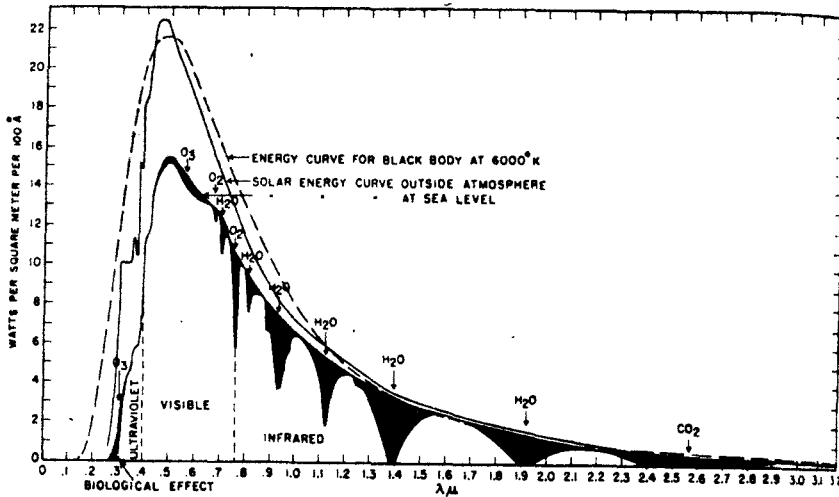


fig. 4:
Zonnespectrum en spectrum van een zwart lichaam van 6000 K volgens Hynek (23).

$$E_b \int_0^\infty n(E) dE \tag{16}$$

Als al deze fotonen ook een elektron-gat paar creëren, dan is de nuttige energie gelijk aan:

$$E_b E_b \int_0^\infty n(E) dE \tag{17}$$

Dit resulteert in een rendement η_1 van:

$$\eta_1 = \frac{E_b E_b \int_0^\infty n(E) dE}{\int_0^\infty E n(E) dE} \tag{18}$$

Voor $n(E)$ dient de spectrale verdeling van het zonlicht genomen te worden. Deze blijkt bij benadering te voldoen aan de straling van een zwart lichaam met een temperatuur T_z van 6000 K (zie fig. 4). Volgens de wet van Planck is $n(E)$ gelijk aan (24):

$$n(E) = \frac{c_0 E^2}{\exp(E / kT_z) - 1} \tag{19}$$

Door $n(E)$ als een machtreeks te schrijven en hiervan een eindig aantal termen te integreren, kan η_1 numeriek als functie van de bandafstand bepaald worden voor de spectrale verdeling volgens formule (19) (zie fig. 5). Hieruit blijkt, dat voor een energie van 1.12 eV η_1 maximaal is nl. 44%. Bij bandafstanden van 3 eV, waarnaar nu nog het meeste onderzoek verricht is (zie 3), is dit rendement al minder dan 13%.

Voor de uiteindelijke reactie is niet de bandafstand, maar alleen de reactieënergie $E_r = 1.23$ eV nuttig. Dit kan in rekening gebracht worden door η te vermenigvuldigen met η_2 :

$$\eta_2 = E_r / E_b \tag{20}$$

Uit de grafiek van $\eta_1 \cdot \eta_2$ als functie van de bandafstand E_b (fig. 5) blijkt, dat bij een bandafstand van 3 eV het rendement al teruggelopen

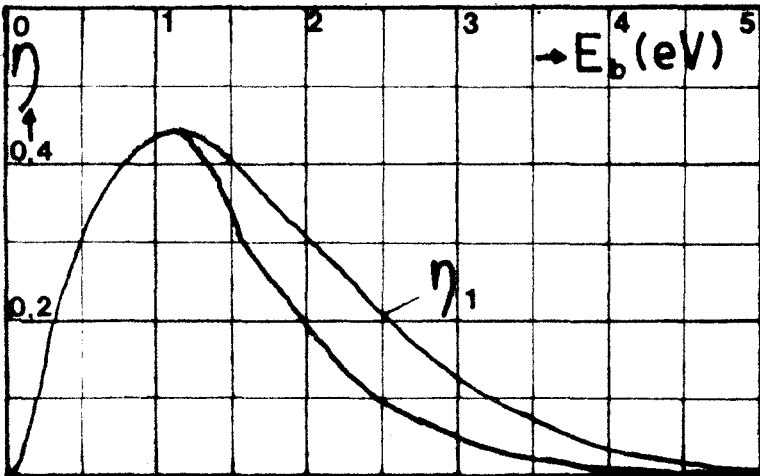


fig. 5:

Rendement η_1 (zie formules (18) en (19)) en $\eta_1 E_r/E_b$ als functie van de bandafstand E_b ($E_r = 1.23$ eV).

is tot 5.2%.

Hierboven is eenvoudigheidshalve aangenomen, dat het extern quantumrendement η_q gelijk is aan één. Het quantumrendement is echter ongelijk aan één en afhankelijk van de energie E (zie fig. 11). Als dit in rekening gebracht wordt, dan geldt voor het rendement η_3 (22):

$$\eta_3 = \frac{E_r \int_{E_b}^{\infty} \eta_q(E) n(E) dE}{\int_0^{\infty} E n(E) dE} \quad (21)$$

Als gevolg hiervan zal het rendement verder afnemen en voor rutiel nog ongeveer 4% bedragen.

Als derde verliesmechanisme kunnen we aanvoeren, dat een gedeelte van het licht in de opstelling verloren gaat door reflectie aan grensoppervlakken. Voor elektromagnetische golven kunnen de volgende transmissiecoëfficiënten afgeleid worden, als het licht van een medium met een brekingsindex n_1 naar een medium met een brekingsindex n_2 gaat (zie fig. 6) met invalshoek θ_i en brekingshoek θ_r (25):

$$T_{\sigma} = \frac{2 n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_r} \quad (22)$$

$$T_{\pi} = \frac{2 n_2 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_r + n_2 \cos \theta_i} = \frac{E_{r\pi}}{E_{i\pi}} \quad (23)$$

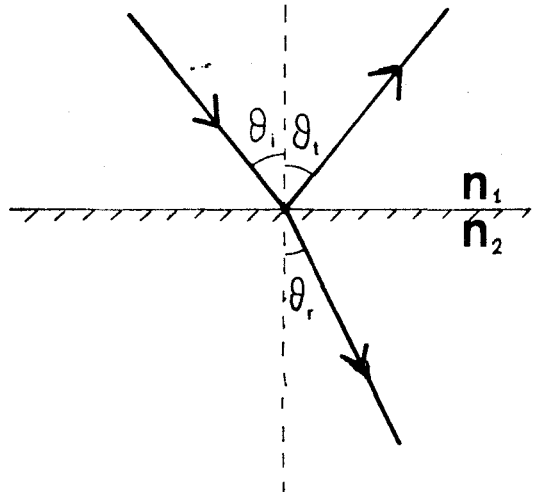


fig. 6: Breking en reflectie van licht aan een grensoppervlak, schematisch weergegeven.

Hierin duidt de index π op de component van het elektrisch veld evenwijdig aan het grensvlak en σ op de component loodrecht op het vlak.

Verder geldt ook de wet van Snellius:

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r \quad (24)$$

Uit berekeningen blijkt dan, dat zowel T_σ als T_π een extremum hebben voor $\theta_i = 0$. Omdat in de meetopstelling (zie 5.2) de hoek van inval steeds klein was, heeft het zin T_σ en T_π te ontwikkelen rondom $\theta_i = 0$ en af te breken na de tweede term:

$$T_\sigma = \frac{2 n_1}{n_1 + n_2} \left\{ 1 - \frac{n_2 - n_1}{2 n_2} \theta_i^2 \right\} \quad (25)$$

$$T_\pi = \frac{2 n_1}{n_1 + n_2} \left\{ 1 - \frac{(n_2 - n_1)^2 + n_1 n_2}{2 n_2^2} \theta_i^2 \right\} \quad (26)$$

Voor de hoeken van inval in de opstelling gold, dat $\theta_i < 1/20$ radiaal, zodat er slechts een fout van minder dan 1% gemaakt wordt, door ook de kwadratische term te verwaarlozen, dus:

$$T = 2 n_1 / (n_1 + n_2) \quad (27)$$

De intensiteit van het licht wordt gegeven door (25):

$$I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}} E^2 \approx n \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E^2 \quad (28)$$

Zodat de fractie doorgelaten energie η_t gelijk wordt aan:

$$\eta_t = \frac{I_r}{I_i} = \frac{n_2}{n_1} \frac{E_r^2}{E_i^2} = \frac{n_2}{n_1} T^2 = \frac{4 n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (29)$$

Als de laag vloeistof of kwarts zeer dun is, zullen ook stralen, die een even aantal malen reflecteren, een bijdrage leveren tot de doorgelaten stralen en zal T gelijk aan 1 kunnen worden. In tabel 2 zijn enige waarden voor η_t gegeven, zoals ze in de diverse opstellingen voor kunnen komen. Dit rendement zal vermoedelijk tussen de 85 en 90% liggen en is enigszins afhankelijk van de kristalrichting. Omdat ook η_t energieafhankelijk is, dient het op dezelfde wijze als η_q in het rendement verwerkt te worden.

Tot slot nog een opmerking over de lichtabsorptie in de oplossing.

tabel 1:

brekingsindices (26).

lucht	1.00
kwarts	1.46
1 N NaOH	1.34
rutiel	2.61;2.90

tabel 2:

η_t voor diverse opstellingen.

		$T_{e \rightarrow r} = 1$	$T_{k \rightarrow e} = 1$
1 → r	.80 - .76		
1 → e → r	.88 - .85	.98	
1 → k → e → r	.86 - .83	.97	.87 - .84

Omdat in de gebruikte opstelling het licht ongeveer 5 cm door een 1 N NaOH-oplossing ging, is absorptie hierin niet onwaarschijnlijk, zeker niet van straling met een korte golflengte. Over de absorptiecoëfficiënt hebben we echter geen gegevens, zodat dit niet verder uitgewerkt zal worden. Bovendien kan de vloeistoflaag in de definitieve toepassing ook nog erg dun gemaakt worden.

LITERATUUR KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE.

Sinds 1972 is er een hernieuwde belangstelling naar katalytische fotoelektrolyse van water aan halfgeleideroppervlakken o.a. in verband met de energieproblematiek. Het effect van de fotoëlektrolyse werd het eerst door Honda aan rutiel (TiO_2) onderzocht (4). Aanvankelijk werd alleen éénkristallijn TiO_2 onderzocht, maar later ook polykristallijn TiO_2 (5) onderzocht, omdat polykristallijn materiaal goedkoper is en technisch gemakkelijker te verwerken is. Dat de I-V-karakteristieken van éénkristallen goed benaderd kunnen worden door polykristallijn rutiel, mits geschikt behandeld, toont fig. 7, terwijl fig. 8 laat zien, dat de verwarmingsduur voor de vorming van rutiel uit titaan ook invloed heeft op de I-V-karakteristieken (6). Desplat (7) maakt evenwel melding van een verschuiving langs de spanningsas van de door hem aan éénkristallijn rutiel gevonden karakteristieken in vergelijking met karakteristieken van polykristallijn materiaal in de literatuur. Dit verklaart hij door diffusieprocessen langs de korrelgrenzen.

Het rendement van een PEC-cel is bij gebruik van rutiel echter laag vanwege de grote bandafstand (3.02 eV, 6) en van-

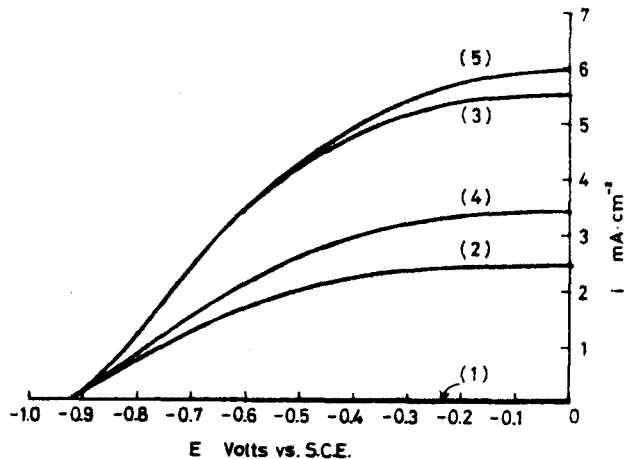


fig. 7: I-V-karakteristieken voor monokristallijn (5) en polykristallijn rutiel (2 - 4), dat op verschillende wijzen vervaardigd is, volgens Fujishama (5).

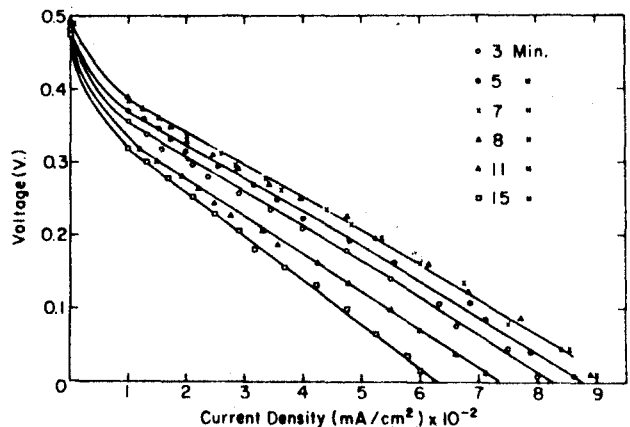


fig. 8: I-V-karakteristieken voor polykristallijn rutiel, dat door voorverwarmen gedurende verschillende tijden uit titaan ontstaat, volgens Houlihan (6).

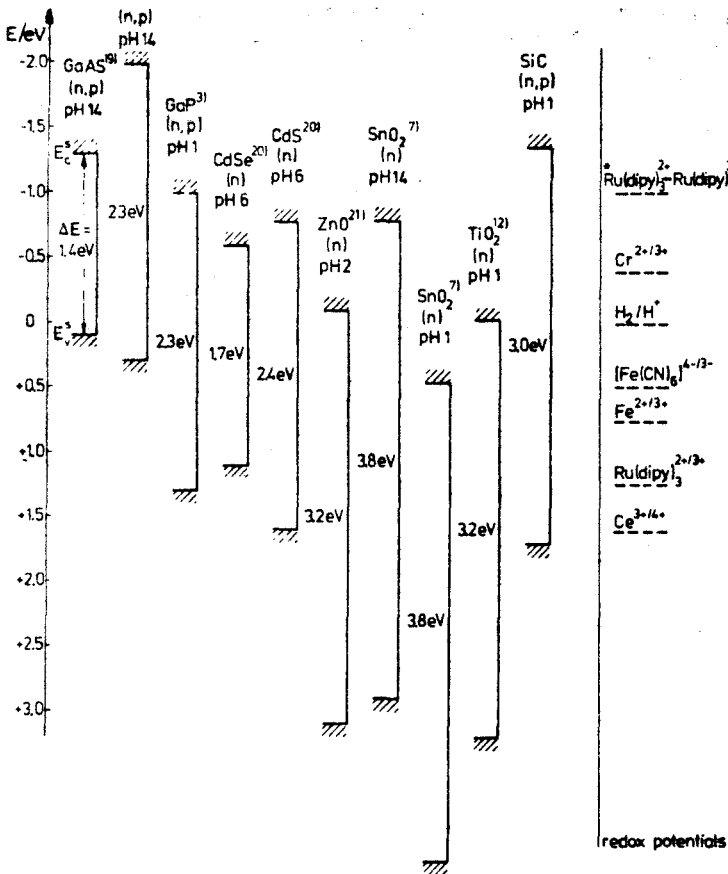
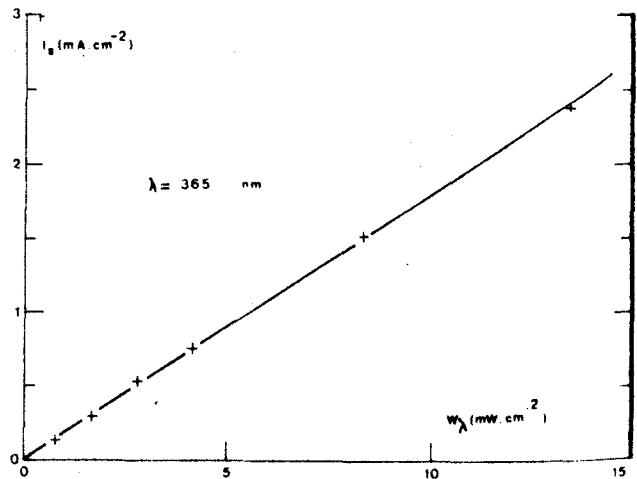


fig. 9:
Positie van energiebanden van enige halfgeleiders en positie van enige redoxpotentialen, volgens Gleria (8).

fig. 10:
Verzadigingsstroom als functie van de intensiteit van het invallend licht voor rutiel bij een golflengte van 365 nm, volgens Desplat (7).

wege de geringe bandbuiging (zie fig. 9), waardoor de scheiding van gaten en elektronen niet zo effectief mogelijk is zonder externe spanning. Vandaar het belang van andere halfgeleiders, zoals BaTiO₃ (9, 10), SrTiO₃ (9, 11), WO₃ (13), en ZnO (14) en van α-Fe₂O₃ (12), dat als enigste een vrij lage bandafstand van 2.2 eV heeft.



Van primair belang is de invloed van het licht op de eigenschappen van de PEC-cel (fotoëlektrochemische cel). Desplat (7) vond, dat de verzadigingsstroom voor éénkristallijn rutiel lineair afhangt van de intensiteit van het invallende monochromatische licht (zie fig. 10). Het externe quantumrendement, dat gedefiniëerd is als het aantal elektronen, dat elk invallend foton creëert (zie ook 2.1), werd door Mavroïdes als functie van de golflengte bepaald zowel voor rutiel (3, zie fig. 11) als voor SrTiO₃ (11, zie fig. 12). Het extern quantumrendement bleek van de

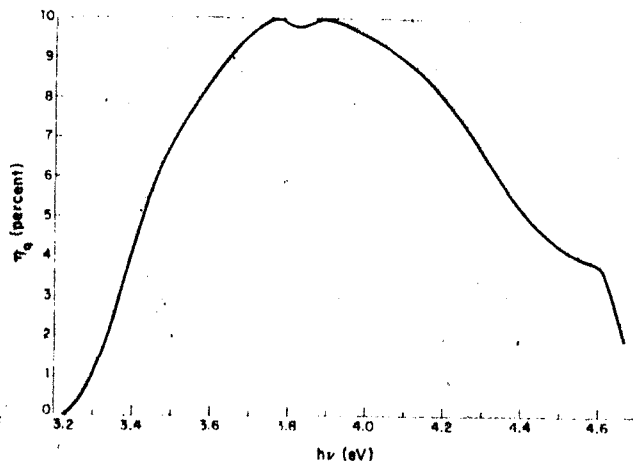
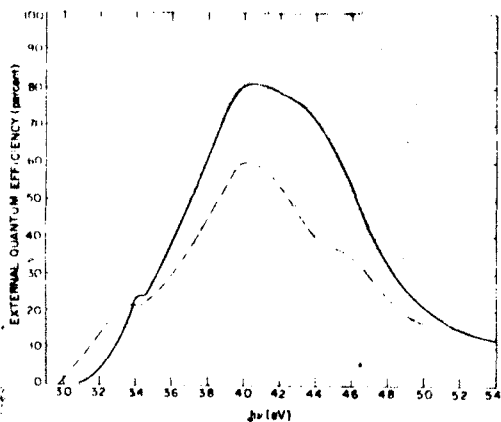


fig. 11 links :Extern quantumrendement voor monokristallijn (getrokken lijn) en polykristallijn rutiel (stippellijn) als functie van de fotonenergie volgens Mavroides (3).

fig. 12 (rechts): Extern quantumrendement zonder uitwendige spanning voor SrTiO_3 , volgens Mavroides (11).

externe spanning af te hangen en bij hoge spanningen toe te nemen tot 80 à 90%, in welk geval de stroom zijn verzadigingsgebied bereikte.

Verder zijn enige studies gewijd aan de invloed van de gebruikte elektrolyten en in het bijzonder de invloed van de p_H op de eigenschappen van de PEC-cel. Wanneer de cel is opgebouwd uit twee compartimenten met verschillende elektrolyten, dan treedt er volgens Mavroides (3) een

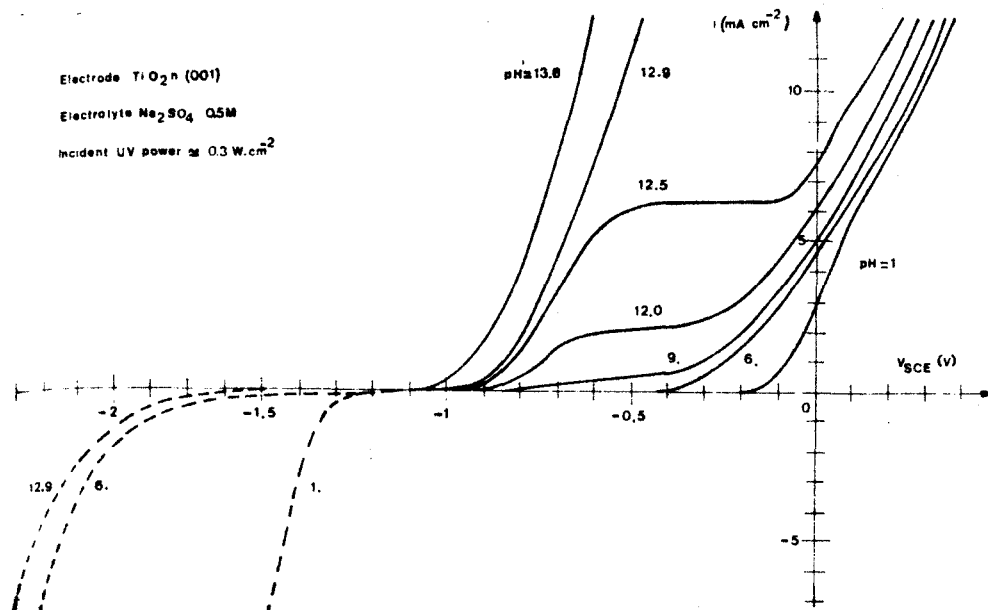


fig. 13: I-V-karakteristieken voor monokristallijn rutiel voor verschillende p_H 's, volgens Desplat(7).

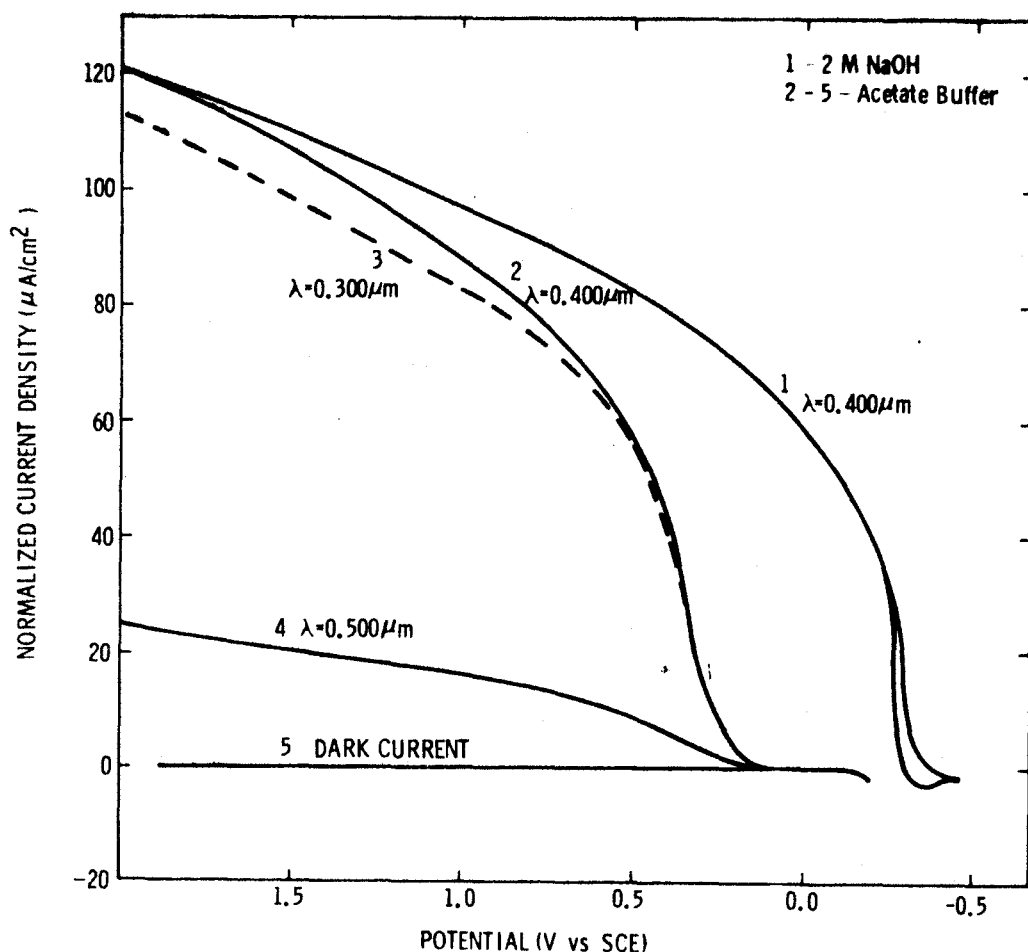


fig. 14 : I-V-karakteristieken van $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ voor verschillende elektrolyten en golflengtes, volgens Quinn (12).

extra E.m.k. op van $0.059 \text{ V} \cdot \Delta p_{\text{H}}$, waarin Δp_{H} het verschil in p_{H} tussen beide elektrolyten is. De elektrolyten, die in de diverse studies gebruikt werden, verschilden onderling nogal en een aantal keren werden ook verschillende elektrolyten bij één studie gebruikt, zoals bij Desplat voor TiO_2 (zie fig. 13) en bij Quinn voor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (zie fig. 14). Deze grafieken geven aan, dat karakteristieken voor verschillende elektrolyten niet goed vergelijkbaar zijn. Daarnaast is voor ZnO ook gekeken naar de invloed van andere redoxkoppels in de oplossing en naar de invloed van kleurstoffen, die zichtbaar licht absorberen.

In een aantal gevallen werden ook de ontwikkelde gassen onderzocht. Van de uit de stroom berekende hoeveelheid gas werd 80 á 85% opgevangen en bovendien werd aangetoond, dat aan de halfgeleider alleen zuurstof en aan de platinaelektrode alleen waterstof ontwikkeld werd. Soms werd hierbij een inert gas (N_2 of Ar) door de oplossing geleid om meetfouten ten gevolge van oxidatie door in het elektrolyt opgeloste zuurstof te

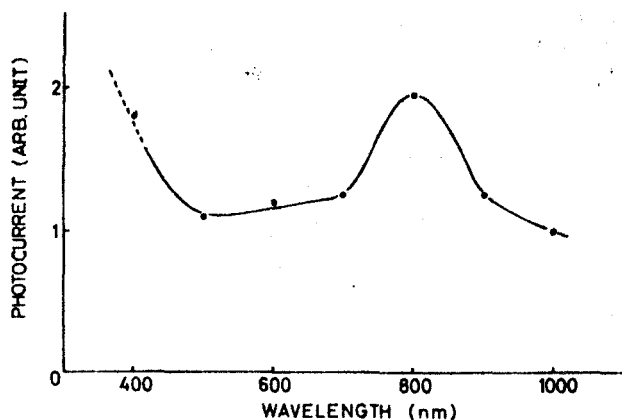


fig. 15 (links):
Fotostroom als functie van de
golflengte volgens Morisaki (17).
fig. 16 (onder):
hybride-elektrode, zoals
Morisaki (15) gebruikte.

voorkomen (3, 5, 11, 13).

Ook de invloed van verschillende oppervlaktebewerkingen en kristalrichtingen (15) werd nagegaan zonder dat hiervan een resultaat vermeld werd.

In een tweetal publicaties (5, 7) werd het rendement van een PEC-cel (TiO_2) bepaald met gebruikmaking van zonlicht. Het rendement lag in de orde van 1% en de hoeveelheden waterstofgas, die in één dag ontwikkeld werden lagen in de orde van 10 l gas per m^2 rutielloppervlak.

Tenslotte veronderstellen Morisaki c.s. (17), dat de zuurstofontwikkeling verloopt via een oppervlakteniveau, dat in de energiegap gelegen is, aangezien zij bij metingen van de fotostroom een duidelijke toename constateren bij 800 nm (fig. 15). Daarnaast heeft Morisaki (15) gemeten aan een cel met een hybride-elektrode (zie fig. 16), waar zich achter de rutiellaag een Si-zonnecel bevond, en hij vond als voornaamste effect een verschuiving van de I-V-karakteristiek (zie fig. 17). Dit laatste biedt de mogelijkheid om zonder uitwendige spanning het rendement bij fotoëlektrolyse toch aanzienlijk te verhogen.

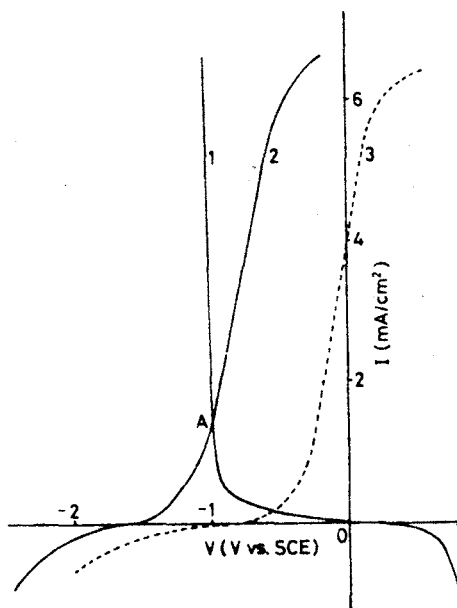
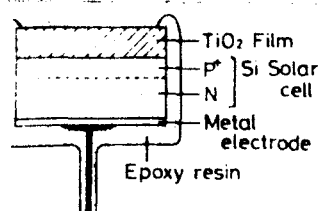


fig. 17: I-V-karakteristieken voor hybride (2) res., normale rutiëlelektrode (3) volgens Morisaki (15).

4. BEREIDING VAN MONOKRISTALLIJN RUTIEL.

Rutiel is gekristalliseerd in een tetragonale structuur met ruimtegroep D_{4h}^{14} (zie fig. 18). In het rooster kan een aanzienlijke hoeveelheid niobium gesubstitueerd worden, zonder dat de structuur verandert of de grenzen van het existentiegebied overschreden worden (zie fig. 19).

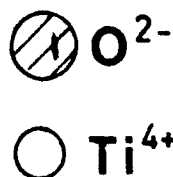
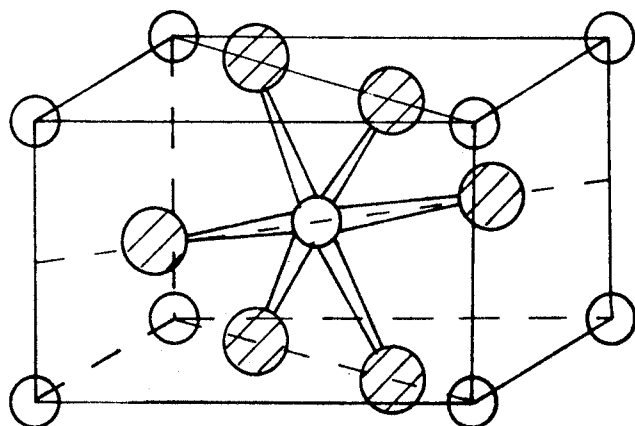


fig. 18:
kristalstructuur van rutiel, ontleend aan Zwingel (27).

Voor het vervaardigen van éénkristallijn rutiel al dan niet met niobiumdopes (1) werden polykristallijne staven geperst uit poeder. Deze staven werden op 1200 °C in lucht gesinterd en daarna door middel van een floating-zone techniek omgesmolten tot éénkristallen, die dan op 1000 °C in lucht nabehandeld werden, waarna de kristallen geelachtig van kleur en doorzichtig waren.

Om de geleiding van deze kristallen te verlagen, werden ze bij ± 650 °C in formeergas (8% H_2 , 92% N_2) gereduceerd (1), zodat er een kleine ondermaat zuurstof of vierwaardige niobiumdonoren ontstonden. Aldus werd een n-type halfgeleider met een vrij lage weer-

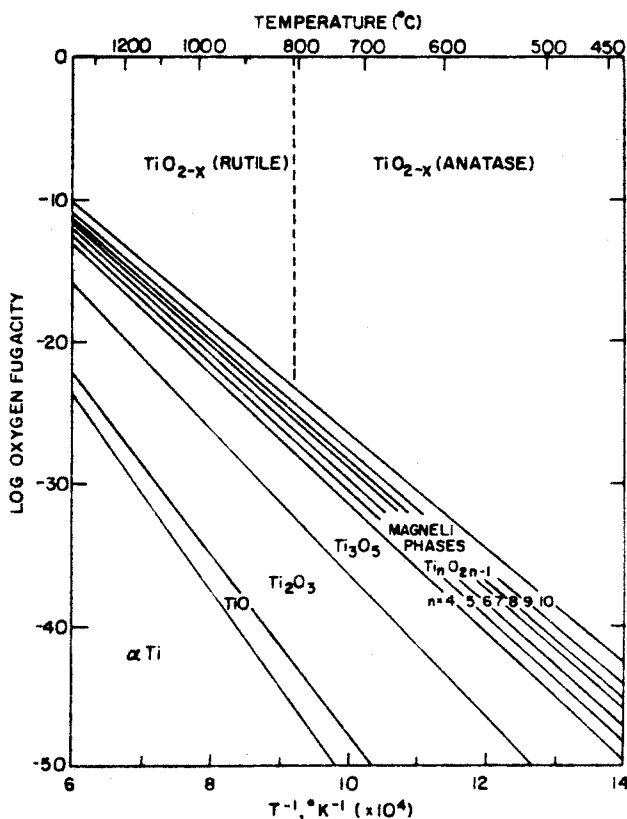


fig. 19: Stabiliteitsgebieden van diverse titaan-zuurstofverbindingen volgens Geraghty (28).

stand verkregen, hetgeen gewenst was voor toepassing in een PEC-cel.

5. ELEKTRODE EN OPSTELLING VOOR KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE.

5.1 Vervaardiging van de halfgeleider-elektrode.

Uit éénkristallijn rutiel werden staafjes gezaagd met afmetingen $3 \times 5 \times 5$ mm. Door vooraf de kristaloriëntatie met röntgendiffractie te bepalen, verkregen we plaatjes met verschillende kristalrichtingen. Op een zijde van zo'n plaatje werd een elektrisch contact gemaakt en dit geheel werd in polyesterhars ingegoten tot een cilindrische schijf (zie fig. 20), het zg. elektrodeblok. In dit blok kon het halfgeleideroppervlak diverse mechanische behandelingen ondergaan, zoals schuren, waarmee de dikte teruggebracht werd tot 0.5 mm, hetgeen bij grote zorgvuldigheid zelfs gereduceerd kan worden tot 0.1 mm. Daarnaast kon de oppervlakteruwheid veranderd worden door polijsten met korrels van verschillende grootte (7, 3, $\frac{1}{2}$ μm), gevolgd door contrôle onder de microscoop. Bij alle bewerkingen werd natuurlijk gepoogd om de kristaloriëntatie zo goed mogelijk te behouden.

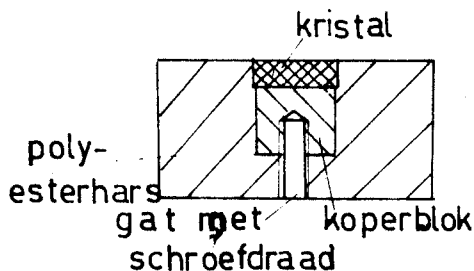
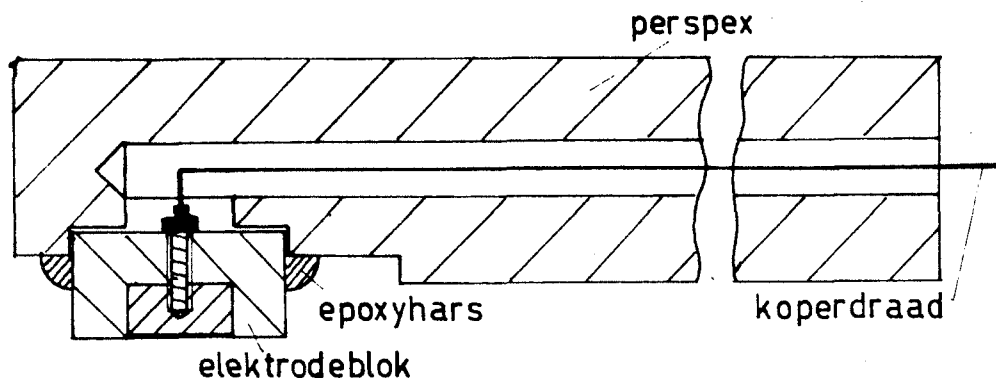


fig. 20: Doorsnede elektrodeblok voor mechanische bewerkingen.

fig. 21: Doorsnede van de halfgeleider-elektrode met houder.



Om met de elektrode in een PEC-cel te kunnen meten, werd aan het elektrisch contact een koperdraad gesoldeerd en werd het elektrodeblok vervolgens vastgekit met epoxyhars in een elektrodehouder, zodat het alkalisch milieu de metalen delen niet kon aantasten.

5.2 De opstelling voor de katalytische fotoëlektrolyse.

De PEC-cel bestaat uit twee pyrex compartimenten, gescheiden door een KCl-zoutbrug, die elektrisch contact mogelijk maakt, maar menging tegen gaat (zie fig. 22). In het ene met 1 N zwavelzuur gevulde compartiment is een platinaelektrode (zie ook lit. 1) ondergedompeld, die als tegen-elektrode dient. In het andere compartiment, dat gevuld is met 1 N natron loog bevinden zich de halfgeleider-elektrode en een calomelektrode, die een constante potentiaal ten opzichte van de oplossing heeft (zie ook lit. 29). Via een vlak venster in het pyrexglas (zie fig. 22) kan het halfgeleideroppervlak belicht worden via een 5cm dikke vloeistoflaag.

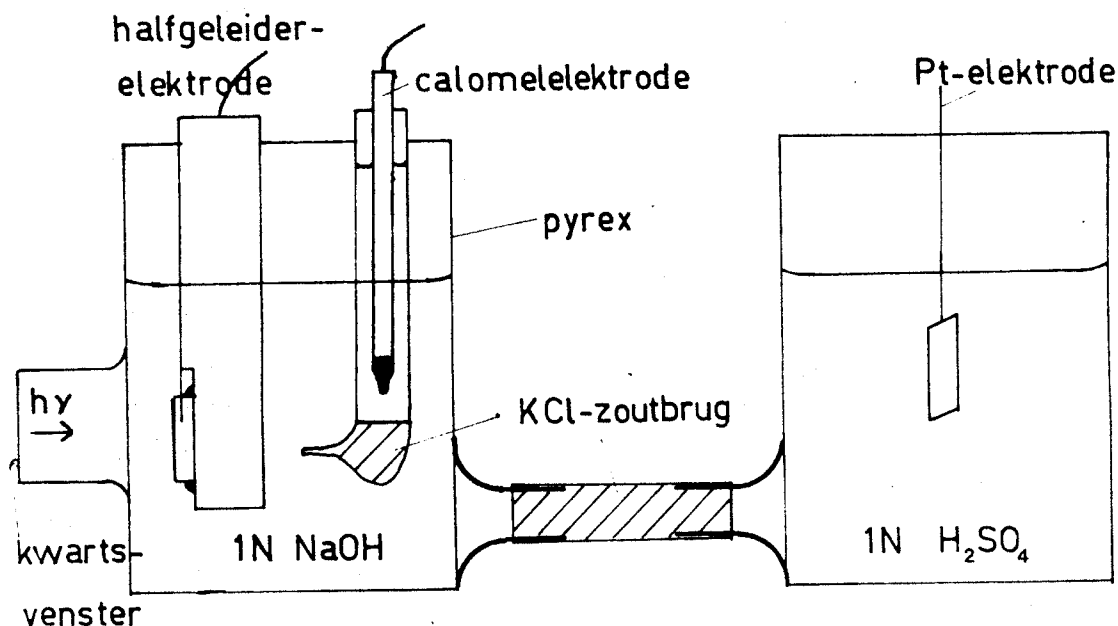
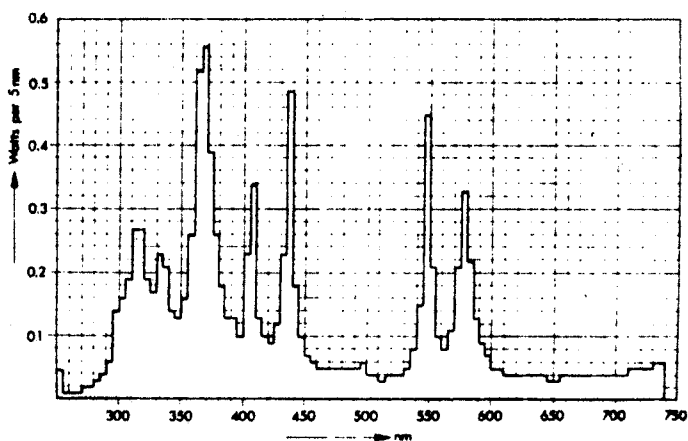


fig. 22: Schets van de fotoelektrische cel met gescheiden compartimenten, zoals die gebruikt is.

fig. 23:

Spectrale energieverdeling van de gebruikte CS-lamp.

ABSOLUTE SPECTRAL ENERGY DISTRIBUTION



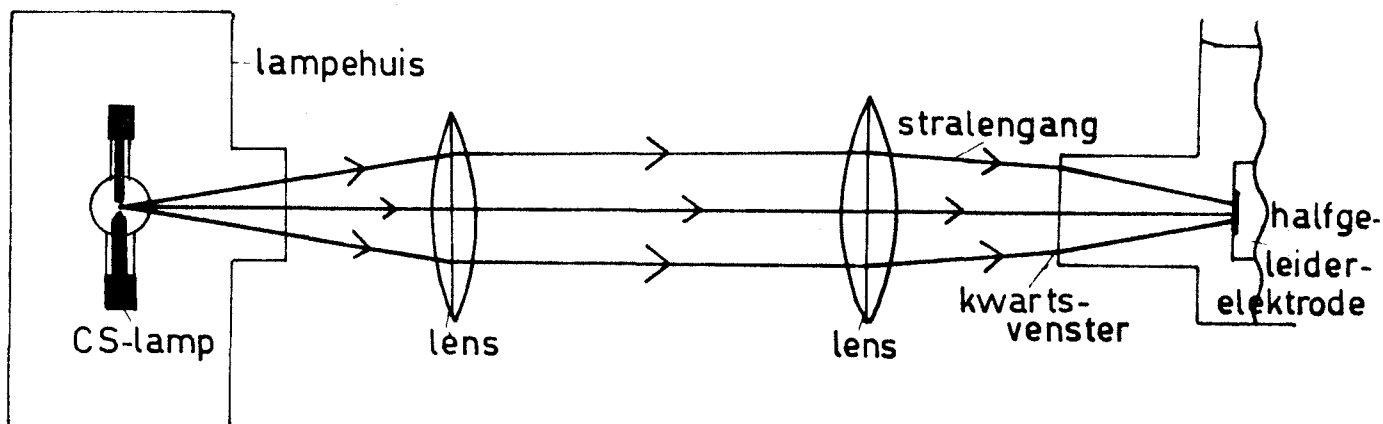
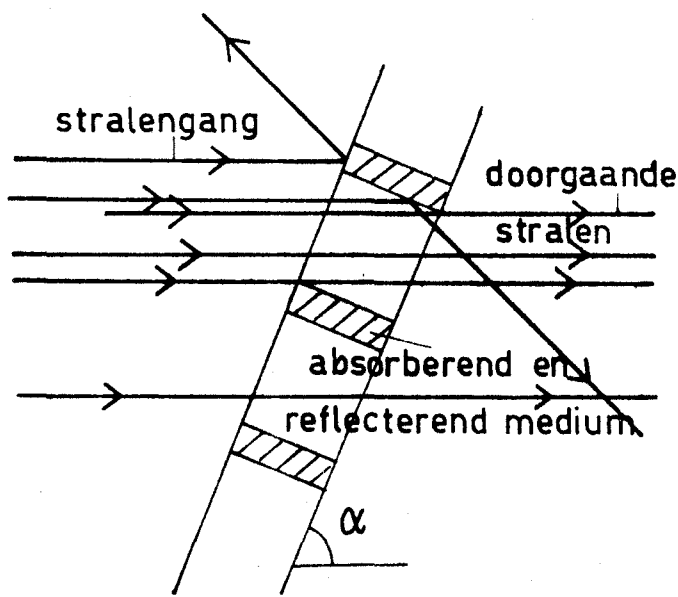


fig. 24: Het optische gedeelte van de opstelling, schematisch weergegeven.

fig. 25 (rechts):

Werking van de verzwakker, die tussen de lenzen geplaatst wordt om de lichtintensiteit in te stellen door variatie van α .



Voor de belichting wordt een 100 watt CS-kwiklamp gebruikt, die als een puntbron beschouwd kan worden. Het spectrum van het uitgezonden licht is weergegeven in fig. 23. Het licht van de lamp wordt met behulp van een tweetal lenzen op de halfgeleider-elektrode geprojecteerd (zie fig. 24). Tussen beide lenzen kan een verzwakker geplaatst worden waarmee de hoeveelheid opvallend licht gevariëerd kan worden (zie fig. 25).

Teneinde de gebruikelijke I-V-karakteristieken te kunnen bepalen werd een variabele spanningsbron tussen de platina- en rutielelektrode aangesloten. De I-V-karakteristieken werden dan bepaald door de stroom tussen platina- en rutielelektrode (I) als functie van de spanning tussen rutiel- en calomelelektrode (V_{sce}) te meten (zie fig. 26). Bovendien werd het potentiaalverschil tussen platina- en rutielelektrode (V_{Pt}) genoteerd.

Verder bestaat de mogelijkheid om de ontwikkelde hoeveelheid waterstofgas op te vangen en te meten. Hiervoor wordt de oplossing eerst verzadigd

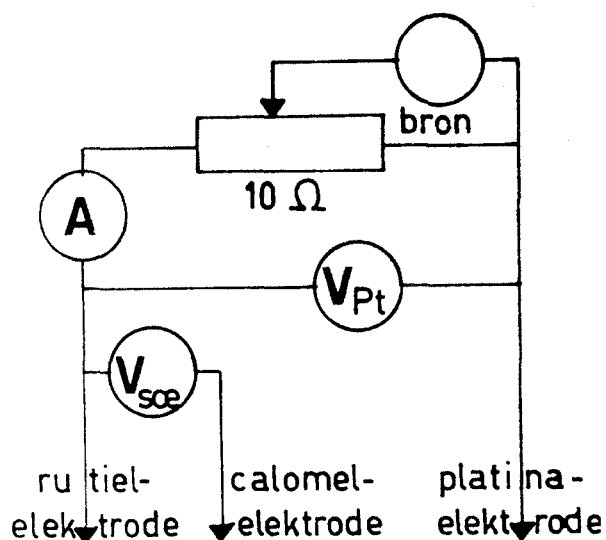
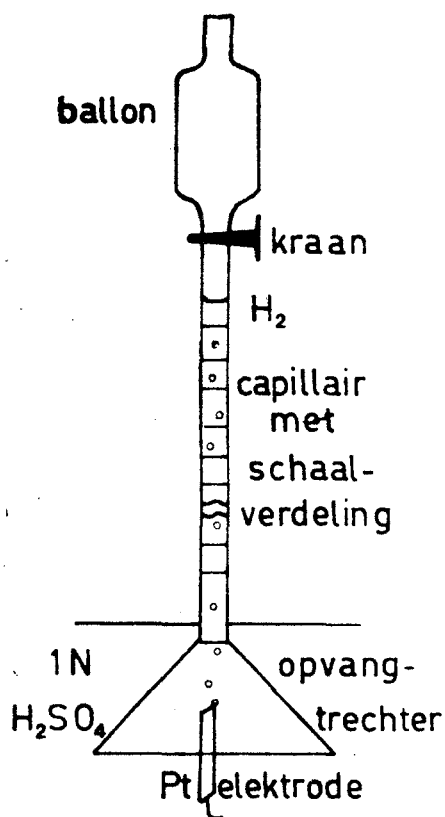


fig. 26 (boven):
De meetopstelling voor het meten van de stroom en de spanningen (zie tekst).

fig. 27 (rechts):
schets van het capillair voor het opvangen van waterstof.



met waterstof door formeergas door te leiden (8% H₂, 92% N₂) om oplossen van het gevormde waterstof tegen te gaan. Vervolgens wordt boven de platinaelektrode een capillair met een trechtervormig uiteinde opgesteld (zie fig. 27). Door omhoogpompen van het zwavelzuur werd het capillair, waarop een millimeterverdeling was aangebracht, met zuur gevuld. Omdat ook de diameter van het capillair bekend is, kan het volume van het gas bepaald worden en uit de luchtdruk en de omgevingstemperatuur kan dan het aantal grammol opgevangen waterstof berekend worden. Anderzijds wordt met behulp van de stroom en de tijd tijdens welke gas wordt opgevangen, de hoeveelheid waterstof vastgesteld, die maximaal geproduceerd kan worden. De metingen (zie 6.5) leveren echter duidelijk een te geringe opbrengst op, hetgeen ten dele te verklaren is, doordat zich op de binnenkant van de trechter bellenvormen, die niet in het capillair opstijgen.

6. METINGEN EN INTERPRETATIE: KATALYTISCHE FOTOELEKTROLYSE VAN RUTIEL.

In dit hoofdstuk wordt de invloed van verschillende grootheden bekeken op de I-V-karakteristieken en in het bijzonder op de verzadigingsstroom. Allereerst wordt de afhankelijkheid van niobiumdopes (6.1) en lichtintensiteit (6.2) aan een nader onderzoek onderworpen. De duidelijke invloed van de kristaloriëntatie (6.3) geeft aanleiding om verschillen in oppervlakteruwheid nader te bekijken, omdat hiervan ook een variatie met de kristalrichting verwacht kan worden. Tenslotte worden de metingen van de waterstofproductie besproken (6.5).

6.1 Invloed van niobiumdopes.

In fig. 28 staan de I-V-karakteristieken voor monokristallijne rutiel-elektrodes met respectievelijk 0, 100, 2500 ppm Nb. Bij het drietal meetreeksen werden de elektrolytoplossing en de belichting zoveel mogelijk identiek gehouden. Verder is steeds geprobeerd éénzelfde kristalvlak als oppervlak te nemen, al kunnen kleine afwijkingen vanwege de fout bij het zagen en uitrichten van de kristallen moeilijk uitgesloten worden.

De experimenten tonen aan, dat er een geringe afname van de verzadigingstroom optreedt bij een hoger niobiumgehalte. Dit doet vermoeden, dat de niobiumionen dicht bij het oppervlak het aantal actieve plaatsen, waar waterstofproductie plaatsvindt, verminderen of misschien de oppervlakterecombinatie sneller doen verlopen. Het verschil is echter vrij gering zeker als de verschillen, die ontstaan door "heen en teruggaan" in acht worden genomen. Bovendien is de invloed van kleine afwijkingen van de kristalrichting niet kwantitatief bekend (zie ook 6.3). Opvallend is verder ook, dat de karakteristieken bij spanningen groter dan 300 mV vrijwel identiek zijn.

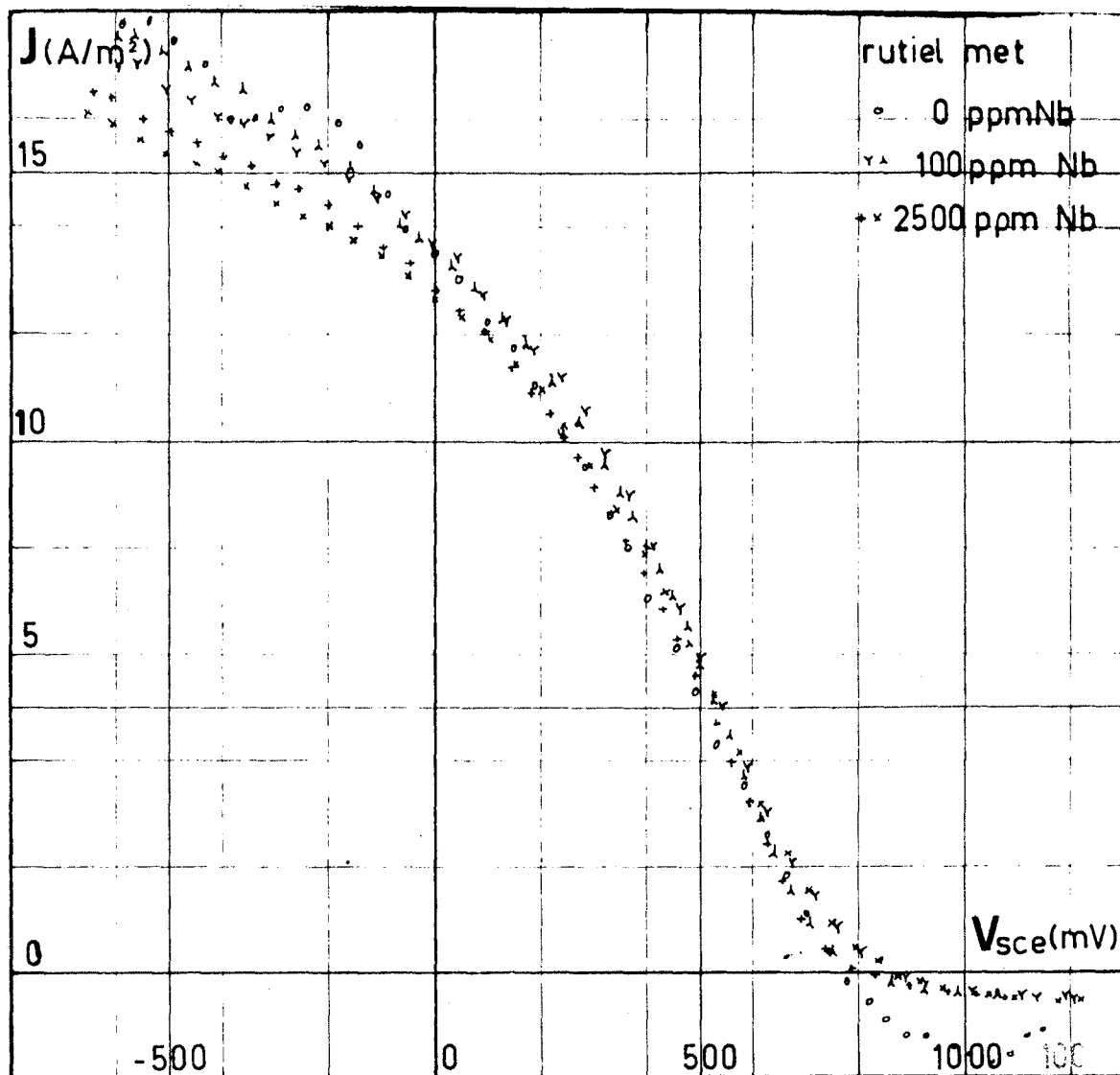


fig. 28: I-V-karakteristieken voor éénkristallijn rutiel met 0, 100 en 2500 ppm Nb ((0 0 1)-vlak).

5.2 Invloed van lichtintensiteit.

Met behulp van een verzwakker (zie 5.2) wordt de lichtintensiteit gevariëerd. Tijdens de meetreeksen aan rutiel met 100 ppm Nb ((1 0 0)-vlak, zie fig. 31) en aan zuiver rutiel ((0 0 1)-vlak, zie fig. 29) werden verdere omstandigheden, zoals belichting en oplossing identiek gehouden.

Uit de grafieken blijkt, dat voor negatieve stromen alle krommen nagenoeg identiek verlopen. Dit wijst erop, dat de tegenstroom geheel onaf-

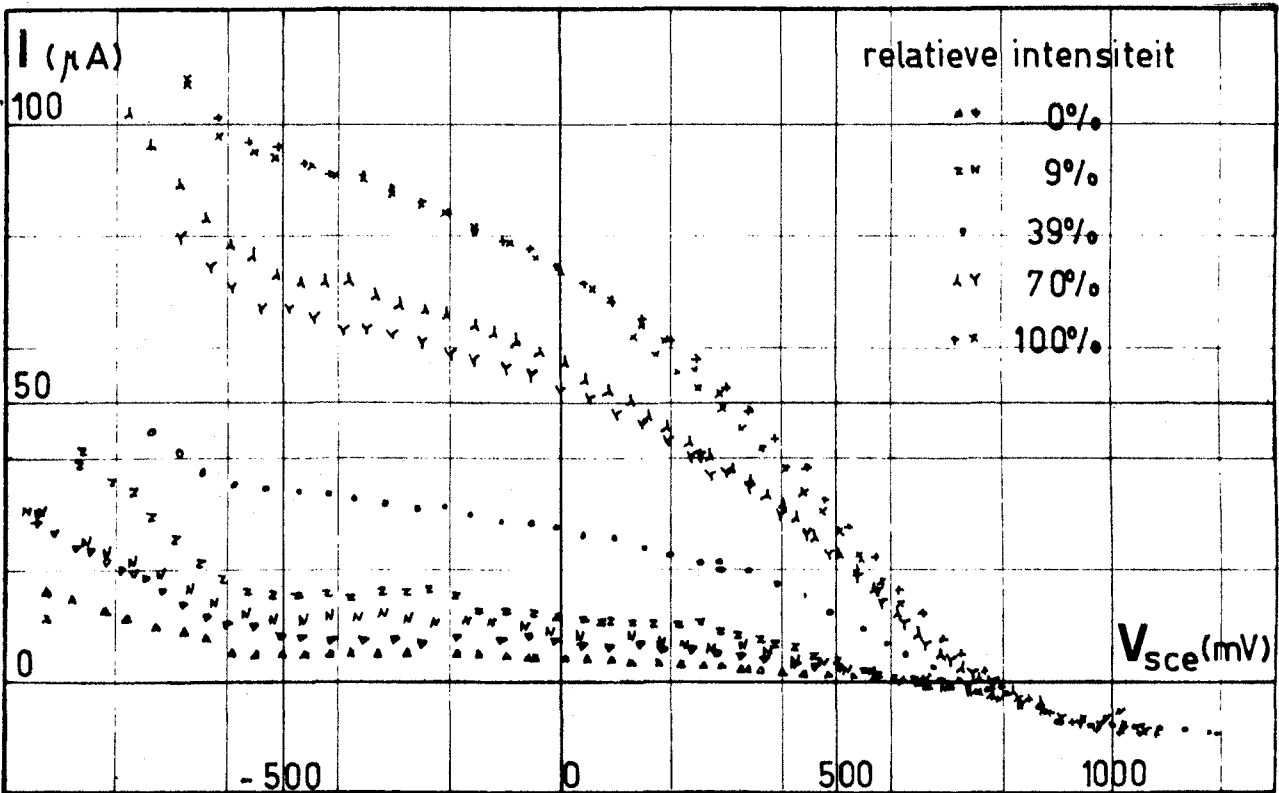


fig. 29 (boven):

I - V -karakteristieken in afhankelijkheid van de lichtintensiteit voor zuiver rutiel ((0 0 1)-vlak).

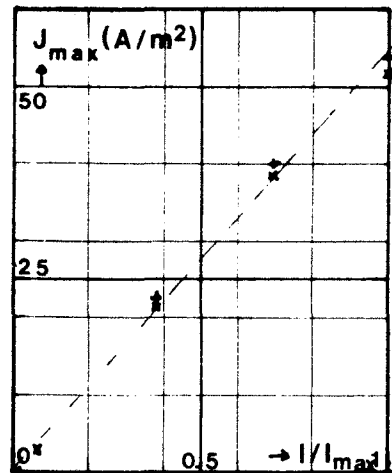
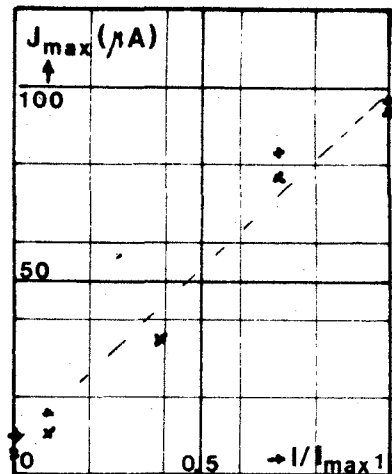
fig. 30 (rechts):

Verzadigingsstroom (J_{max}) als functie van de relatieve lichtintensiteit, voor zuiver rutiel; (0 0 1)-vlak (zie fig. 29).

fig. 32 (onder):

Verzadigingsstroomdichtheid als functie van de relatieve intensiteit voor rutiel met 100 ppm Nb (zie fig. 31; volgende pagina).

hankelijk is van de lichtintensiteit. Wordt de verzadigingsstroom tegen de relatieve intensiteit uitgezet (fig. 30 + 32), dan ontstaat geen rechte lijn, zoals bij Desplat wel het geval was (zie fig. 10). De oorzaak van deze vrij geringe afwijking moet gezocht worden in het niet evenwijdig en niet homogeen zijn van de lichtbundel,



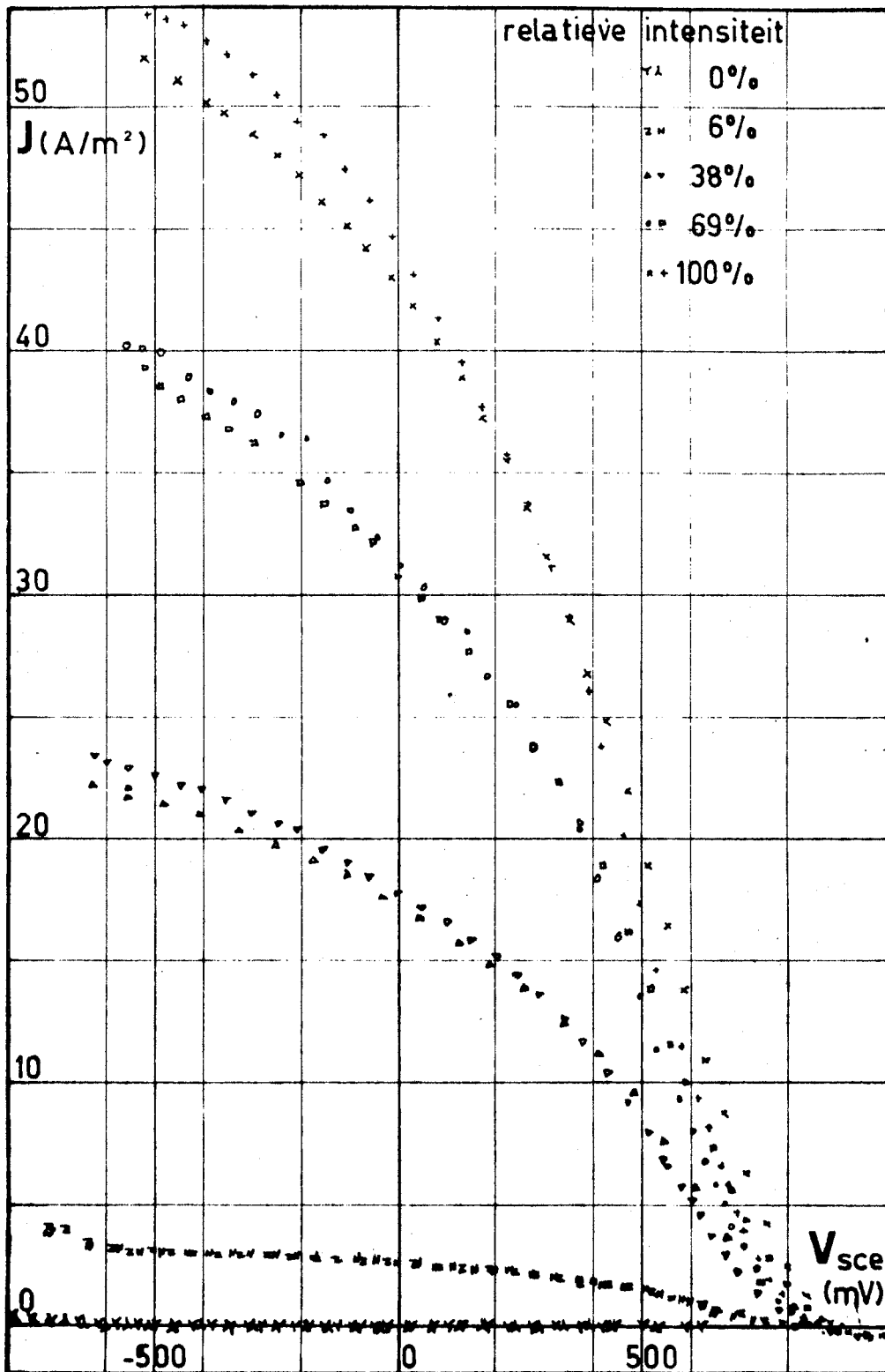


fig. 31: Intensiteitsafhankelijke I-V-karakteristiek voor rutiel met 100 ppm Nb; (1 1 0)-vlak.

zodat de gebruikte berekening niet exact van toepassing is.

3.3 Invloed van kristalrichting.

De metingen, die aan rutielelektrodes (100 ppm Nb) met verschillende kristaloriëntaties verricht zijn, zijn uitgezet in fig. 33. Alle overige omstandigheden zijn gelijk gehouden, met uitzondering van de oppervlakteruwheid en de weerstand van de elektrodes, die moeilijk te reproduceren zijn. Met behulp van Laue-opnames werden de viertallige, (0 0 1), en de tweetallige symmetrie, (1 0 0) en (1 1 0), van de onderzochte vlakken bepaald. Hierbij werd een nauwkeurigheid van 1 à 2 graden bereikt, mede tengevolge van fouten bij het zagen en polijsten.

Bij de vergelijking van de I-V-karakteristieken valt weer op, dat de krommen bij negatieve stromen samenvallen. Verder blijkt er een aan-

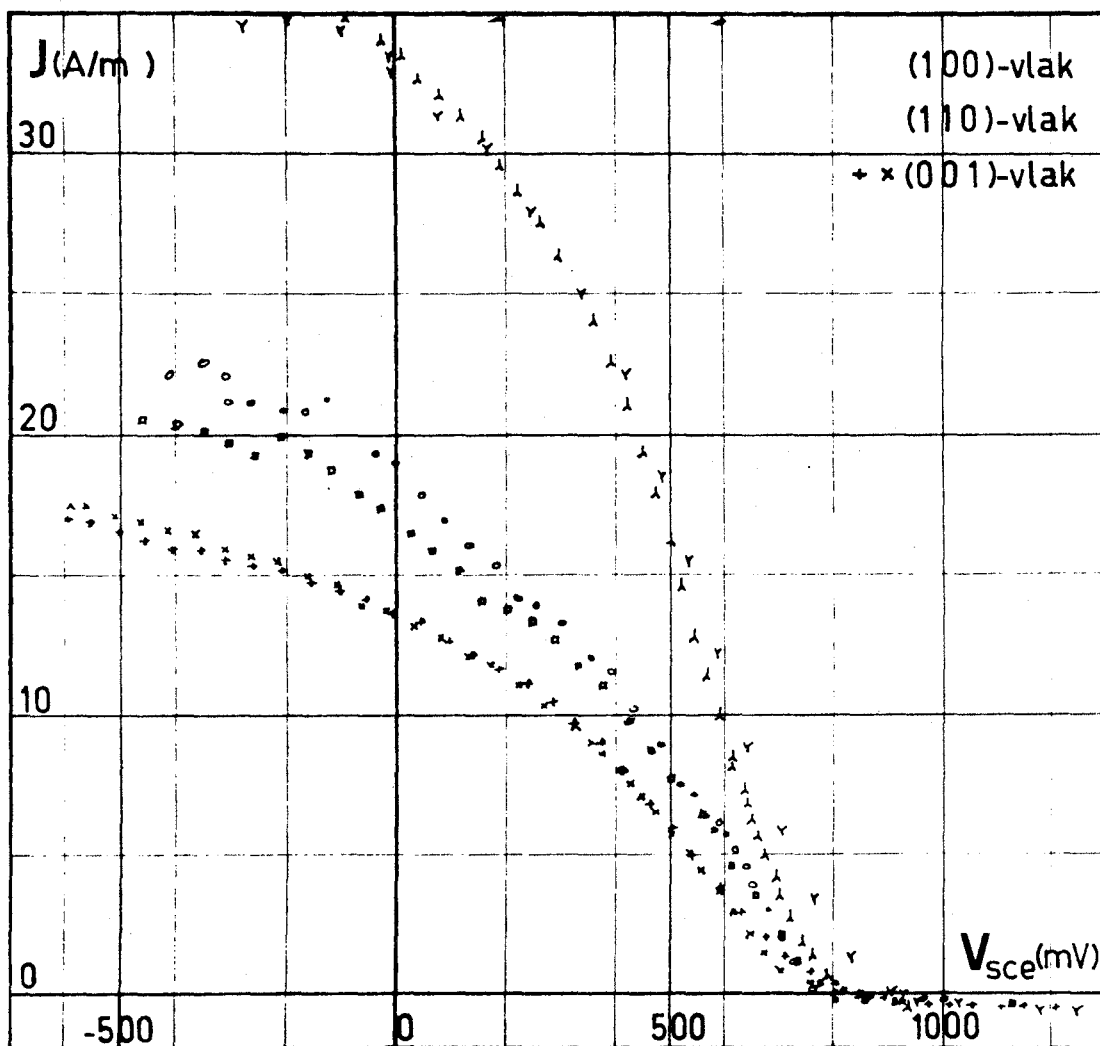


fig. 33: I-V-karakteristieken voor éénkristallijn rutiel (100 ppm Nb) bij instraling op verschillende vlakken nl. (1 0 0), (1 1 0) en (0 0 1)-vlak.

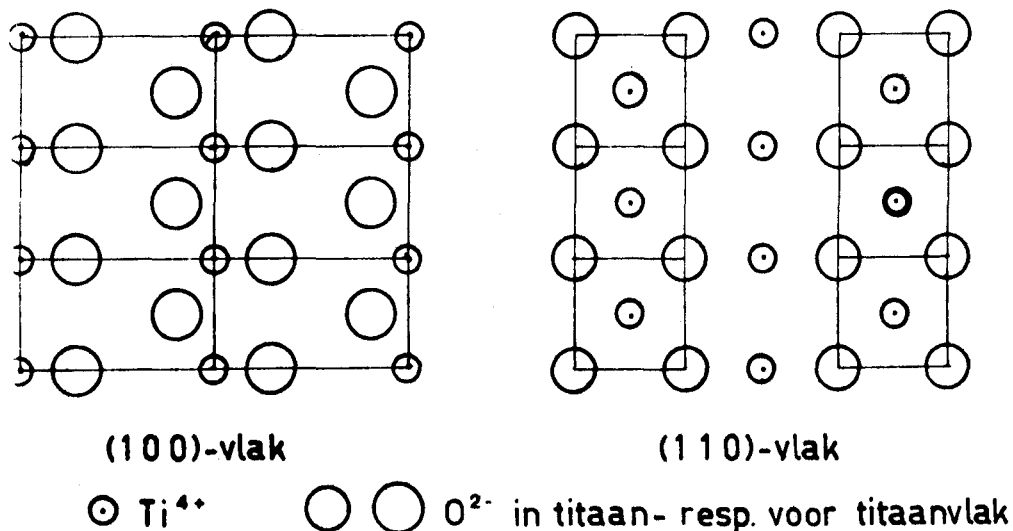
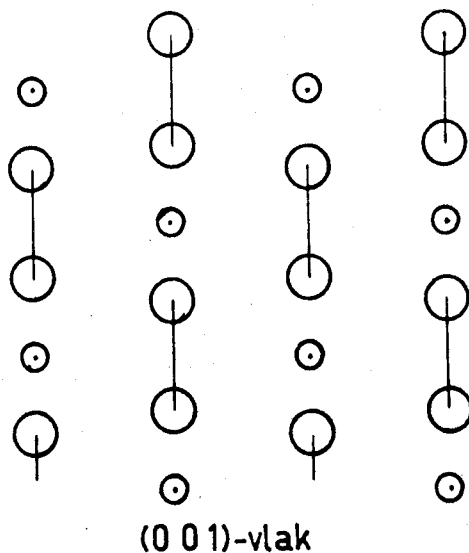


fig. 34:

Ionenconfiguraties, zoals die op kunnen treden aan de doorgemeten kristalvlakken.

zienlijk verschil op te treden tussen verschillende kristalvlakken, hetgeen tot nog toe niet gerapporteerd is in de literatuur (15). Deze verschillen kunnen in beginsel twee oorzaken hebben; allereerst kan het werkzame contactoppervlak veel verschillen. De invloed hiervan is na te gaan door



metingen aan kristallen met verschillende oppervlakteruwheid (zie 6.4). Een andere mogelijkheid is, dat de ionenconfiguratie aan het oppervlak de verzadigingsstroom hoofdzakelijk bepaalt. Uit de kristalstructuur kunnen de ionenconfiguraties, die optreden bij verschillende vlakken, bepaald worden (zie fig. 34). Er is echter vrijwel niets bekend over het reactiemechanisme met betrekking tot actieve plaatsen aan het kristaloppervlak, zodat hieraan geen conclusies verbonden kunnen worden.

4 Invloed van oppervlakteruwheid van het elektrodemateriaal.

In fig. 35 zijn de metingen weergegeven aan kristallen (TiO_2 met 100 ppm Nb, in het (1 1 0)-vlak) met verschillen in oppervlakteruwheid. Belichting en elektrolyt werden weer gelijk gehouden; ook werd getracht om de kristaloriëntaties zoveel mogelijk gelijk te laten.

Zoals steeds lopen de karakteristieken voor hoge potentialen over elkaar, maar voor negatieve potentialen is er een duidelijk verschil in maximale stroomdichtheid. De elektrode, die met de middelste korrel gepolijst is, heeft een duidelijk grotere verzadigingsstroom als de andere twee. Het is zeer onwaarschijnlijk, dat dit alleen het gevolg is van verschil in oppervlakteruwheid. Een duidelijke verklaring van dit effect is momenteel echter niet te geven; omdat dit effect slechts aan drie elektro-

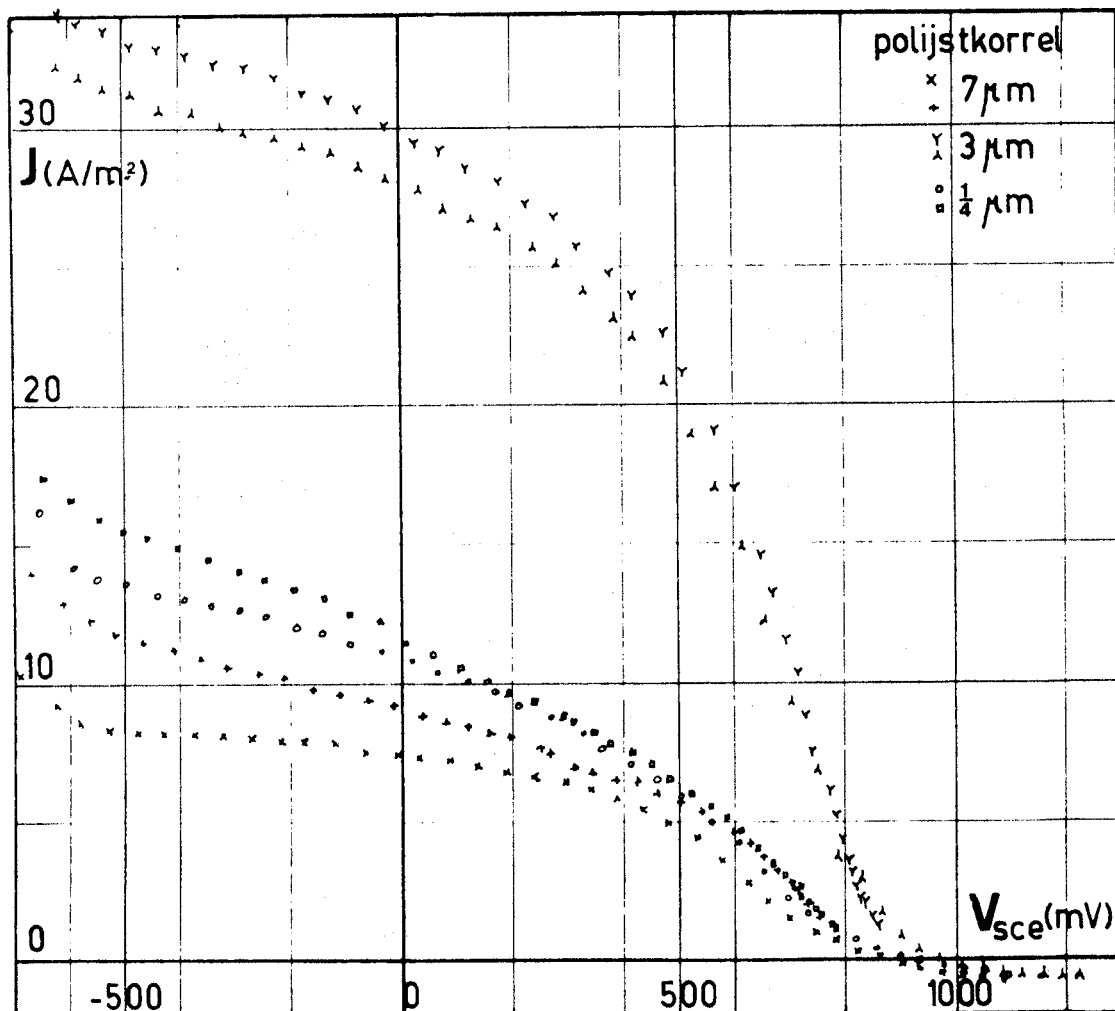


fig. 35: $I-V$ -karakteristieken voor rutiel met 100 ppm Nb, (1 1 0)-vlak; de oppervlakken met verschillende korrelgroottes gepolijst.

den bestudeerd is, weten we niet of hier toevallige fouten bij zijn opgetreden. Een herhaling van deze metingen kan de invloed van breuken in het oppervlak, slecht elektrisch contact en van kleine afwijkingen in de kristaloriëntatie, die allen veel door het toeval bepaald worden, duidelijker maken.

5 Het opvangen van waterstof.

Zoals in paragraaf 5.2 beschreven kon ook waterstof opgevangen worden. Als de resultaten van deze metingen (zie tabel 3) vergeleken worden met die van Mavroïdes c.s. (3), die een opvangrendement van 80 à 85% opleverden, dan is het bereikte rendement van omstreeks 20% gering. Zoals in paragraaf 5.2 aangegeven was te verwachten, dat de verliezen aanzienlijk zouden zijn. (zie ook 6.6).

tabel 3:

Resultaten van het opvangen van waterstofgas.

	tijd	hoeveelheid gas		opvangrendement
		uit stroom	uit volumen	
A	150 min.	92.5 μmol	12.7 μmol	14%
B	111 min.	69.7 μmol	10.5 μmol	15%
C	109 min.	67.8 μmol	14.1 μmol	21%
D	115 min.	69.3 μmol	19.7 μmol	28%
E	115 min.	69.4 μmol	13.5 μmol	19%
F	220 min.	134.1 μmol	31.2 μmol	23%

6 Evaluatie van de metingen.

De in dit hoofdstuk beschreven experimenten geven nog geen duidelijk model voor het reactiemechanisme, zodat verdere experimenten gewenst zijn. Hierbij is echter nodig, dat de preparatie van elektrodes verder ontwikkeld wordt teneinde oriëntatie en oppervlakteruwheid van de kristallen beter in de hand te houden. De metingen met verschillende dopes (6.1) en verschillen in lichtintensiteit (6.2) leverden nauwelijks onverwachte resultaten op. Het opvangen van waterstof leverde daarentegen een te geringe opbrengst op, zeker vergeleken met Mavroïdes (3). Verbetering hiervan moet gezocht worden in een andere opvangtechniek of in verhoging van de temperatuur om de hoeveelheid oplosbaar gas te verminderen. Hierbij moet echter niet uit het oog verloren worden, dat de geproduceerde hoeveelheden gas klein zijn (nl. ongeveer 1 μ l /s).

Tot slot nog een opmerking over het vermogen, dat nodig is om het ontwikkelde waterstof te produceren. Bij een stroom van 1 mA is dit vermogen gelijk aan 1.23 mW, hetgeen in vergelijking met het lichtvermogen van de lamp (ongeveer 11 W) uiterst gering is. Het rendement, zoals dat in paragraaf 2.2 theoretisch berekend is, wordt niet benaderd. Dit toont de noodzaak om andere elektrodematerialen te gaan onderzoeken in de hoop, dat het rendement daarvan duidelijk zal toenemen (zie ook vervolg).

INLEIDING ELEKTRISCHE METINGEN AAN $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ -REEKS ($0 \leq x \leq 1.1$).

Voor de verhoging van het rendement bij de katalytische fotoëlektrolyse is een halfgeleider met een bandafstand in de orde van 2 eV gewenst (zie 1 en 2.2). In dit opzicht ging onze aandacht uit naar hausmanniet (Mn_3O_4), waarbij op grond van geleidingsmetingen een bandafstand van 1.8 eV te verwachten is, zodat het rendement aanzienlijk hoger kan zijn dan voor rutiel. Mn_3O_4 ($Mn^{2+} [Mn_2^{3+}] O_4$) is echter een p-type halfgeleider met een hoge weerstand (zie 9) en om een goed geleidend n-type halfgeleider te verkrijgen, hetgeen in een PEC-cel nodig is, werd vierwaardig titaan gesubstitueerd ($Mn^{2+} [Mn_x^{2+} Mn_{2-2x}^{3+} Ti_x^{4+}] O_4$; voor $x < 1$). Omdat bij kleine titaandopes de weerstand nog steeds te hoog bleef, werd het elektrisch gedrag van de reeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ onderzocht voor $0 \leq x < 1.1$. Zodoende kunnen de invloed van het Mn^{2+}/Mn^{3+} -niveau en van het Ti^{3+}/Ti^{4+} -niveau (voor $x = 1.1$: $Mn_{0.9}^{2+} [Mn_{0.2}^{2+} Ti_{0.9}^{3+} Ti_{0.9}^{4+}] O_4$) op de geleiding nagegaan worden. Zoals in paragraaf 10.1 wordt beschreven, hebben de titanaten met $x < 0.7$ bij kamertemperatuur een tetragonaal rooster (hausmanniet-) en verandert deze structuur bij hoge temperaturen in kubisch spinel. Omdat deze overgang een verandering in de elektrische eigenschappen tot gevolg kan hebben, werden de overgangstemperaturen zoveel mogelijk bepaald met dilatatiemetingen (thermische uitzetting).

We verwachten, dat het onderzoek van de transporteigenschappen duidelijk maakt of alsnog sommige samenstellingen uit de mengreeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ goed geleidende n-type halfgeleiders zijn, die voor katalytische fotoëlektrolyse in aanmerking komen.

THEORIE: ELEKTRISCHE GELEIDING EN THERMISCHE UITZETTING.

1 De geleiding en het Seebeckeffect voor bandgeleiding uit de Boltzmann transportvergelijking.

In paragraaf 8.1 en 8.2 komt de bandgeleiding respectievelijk de geleiding door middel van hopping aan de orde, omdat er in de literatuur (zie 9 en lit. 36 + 37) geen éénduidigheid bestaat over het geleidingsmechanisme in hausmanniet.

In de Boltzmann transportvergelijking komt een verdelingsfunctie in de 6-dimensionale toestandsruimte voor (f). Het aantal deeltjes in een volume $d^3\tau$ met een snelheid tussen \underline{v} en $\underline{v} + d\underline{v}$ wordt gegeven door (30):

$$f d^3\tau dv_x dv_y dv_z \quad (30)$$

Behalve van de plaats en de snelheidscomponenten is f ook afhankelijk van de tijd.

De Boltzmann transportvergelijking bestaat uit verschillende termen, die een verandering van de verdelingsfunctie f tot gevolg hebben:

- Een verandering doordat elektronen met snelheid \underline{v} een volumenelement $d^3\tau$ verlaten en andere, ook met snelheid \underline{v} , dat element binnengaan. Deze bijdrage resulteert in:

$$- \underline{v} \cdot \underline{\nabla} f \quad (31)$$

- Een verandering, doordat elektronen versneld worden door een uitwendige kracht $\underline{F} = m^* \underline{a}$ en zodoende een snelheidselement $dv_x dv_y dv_z$ binnengaan of juist verlaten. Deze verandering wordt gegeven door:

$$- \underline{a} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{v}} f \quad (32)$$

- Een verandering, doordat de elektronen met elkaar botsen en bij deze botsingen de vectoriële snelheden van die elektronen veranderen. Voor deze bijdrage zal de relaxatietijdbenadering genomen worden. Met de "evenwichtsverdeling" f_0 en de relaxatietijd τ is deze verandering gelijk aan:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{botsingen}} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (33)$$

De Boltzmann transportvergelijking ontstaat uit de som van deze drie veranderingen:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\underline{v}, \underline{\nabla} f) + (\underline{a}, \underline{\nabla}_{\underline{v}} f) = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (34)$$

Voor de te bespreken stationaire gevallen geldt $\partial f / \partial t = 0$.

Met behulp van deze vergelijking kunnen formules voor de geleiding en het Seebeckeffect afgeleid worden, waarbij de volgende veronderstellingen gemaakt worden:

- Het medium is isotroop. Hiervan is al gebruik gemaakt bij de invoering van de effectieve massa m^* ; bovendien heeft dit tot gevolg, dat τ alleen van de energie afhangt.
- Voor de evenwichtssituatie (geen gradiënten) geldt:

$$f = f_0 = \frac{c}{1 + \exp(\epsilon - \epsilon_F / kT)} \quad (35)$$

waarin c een constante en $\epsilon - \epsilon_F$ de energie ten opzichte van het fermi-niveau is.

- De afgeleides van f zijn gelijk aan de afgeleides van f_0 (formule 35); met andere woorden de afwijkingen zijn klein.
- De elektronendichtheid n is gelijk aan:

$$n = \iiint f_0 dv_x dv_y dv_z \quad (36)$$

$$\iiint v_x^2 g(v) dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{3} \iiint v^2 g(v) dv_x dv_y dv_z \quad (37)$$

Met deze aannames zal allereerst een formule voor de geleiding afgeleid worden. In dat geval is er een elektrisch veld \underline{E} en de versnelling \underline{a} is dan gelijk aan: $-q \underline{E} / m^*$. De stroomdichtheid \underline{J} is gedefiniëerd als:

$$\underline{J} = -q \iiint \underline{v} f dv_x dv_y dv_z \quad (38)$$

Met $\underline{\nabla} f = 0$ en $\epsilon = \frac{1}{2} m^* v^2$ levert het oplossen van de Boltzmann transport-vergelijking (34):

$$f = f_0 + \tau q \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) (\underline{E}, \underline{v}) \quad (39)$$

Omdat in een isotroop geval geldt $\underline{J} = \sigma \underline{E}$, volgt uit (38) en (39) voor het geleidingsvermogen σ :

$$\begin{aligned} \sigma &= -q \iiint v^2 \tau(\epsilon) q \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{q^2 n}{m^*} \left\{ \frac{\int_0^\infty \tau(\epsilon) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \epsilon \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\int_0^\infty \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \epsilon \sqrt{\epsilon} d\epsilon} \right\} \\ &= \frac{q^2 n}{m^*} \langle \tau \rangle \end{aligned} \quad (40)$$

Nu voeren we de beweeglijkheid μ in, die gedefeniëerd is als:

$$\mu = q \langle \tau \rangle / m^* \quad (41)$$

In het geval van een niet ontaarde band zal μ de volgende temperatuur-afhankelijkheid hebben (31):

- Bij verstrooiing aan ongeladen onzuiverheden is $\mu \sim T^{3/2}$
- Bij roosterverstrooiing geldt $\mu \sim T^{-3/2}$.

Naast een formule voor de geleiding kan ook een formule voor het Seebeckeffect afgeleid worden. Eenvoudigheidshalve wordt aangenomen, dat de temperatuurgradiënt en het elektrisch veld in één richting en wel in de x-richting optreden. De Boltzmann transportvergelijking kan dan vereenvoudigd worden tot de volgende ééndimensionale vorm:

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial \epsilon} q E_x v_x = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (41)$$

Omrekening van de afgeleiden voor $f = f_0$ leidt dan uiteindelijk tot de volgende oplossing:

$$f = f_0 + q E_x \tau v_x \frac{\partial f}{\partial \epsilon} + T \frac{\partial \epsilon_F / T}{\partial x} \tau v_x \frac{\partial f}{\partial \epsilon} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \tau v_x \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \epsilon \quad (42)$$

Vervolgens kan met deze oplossing de stroomdichtheid J_x bepaald worden, welke bij het Seebeckeffect aan nul gelijk gesteld moet worden. Dit levert de volgende vergelijking:

$$q E_x = - T \frac{\partial (\epsilon_F - \epsilon) / T}{\partial x} - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\langle \tau \epsilon \rangle}{\langle \tau \rangle} \quad (43)$$

Links en rechts integreren over een afstand l in de x-richting (met temperatuurverschil T) resulteert in:

$$- q \Delta V = - \Delta \epsilon_F + T_0 \int_{T_0}^{T_0 + \Delta T} \frac{\epsilon_F - \epsilon}{T} dT - \frac{\langle \tau \epsilon \rangle}{\langle \tau \rangle} \frac{\Delta T}{T} \quad (44)$$

De Seebeckcoëfficiënt S is als volgt gedefiniëerd:

$$S = \left(\frac{\partial (-\Delta V + \Delta \epsilon_F / q)}{\partial \Delta T} \right)_{I=0} \quad (45)$$

Invullen en uitwerken levert tenslotte:

$$S = \frac{k}{q} \left(\frac{\epsilon_F - \epsilon}{kT} - \frac{1}{kT} \frac{\langle \tau \epsilon \rangle}{\langle \tau \rangle} \right) \quad (46)$$

Bij uitrekenen blijkt, dat $\langle \tau \epsilon \rangle / \langle \tau \rangle kT$ een dimensieloze constante A is, die de kinetische term genoemd wordt. Deze is in een niet-ontaaarde band bij verstrooiing aan geladen onzuiverheden gelijk aan 4 en bij roosterverstrooiing gelijk aan 2.

De Seebeckcoëfficiënt S kan ook uitgedrukt worden in de effectieve toestandsdichtheid in de geleidingsband N_c en in de elektronendichtheid n :

$$S_n = - \frac{k}{q} \left(\ln \left(\frac{N_c}{n} \right) + A \right) \quad (47)$$

Deze formule levert bij elektronengeleiding een negatieve Seebeckcoëfficiënt op. Voor de gatengeleiding bestaat de volgende analoge formule:

$$S_p = + \frac{k}{q} \left(\ln \left(\frac{N}{v} \frac{-p}{p} \right) - A \right) \quad (48)$$

die voor voldoende kleine gatendichtheid p een positief teken heeft. Ingeval van meerdere geleidingsniveau's (bv. gaten- en elektronengeleiding) kan de volgende formule voor de thermokracht afgeleid worden (30):

$$S = \frac{\sigma_p S_p + \sigma_n S_n}{\sigma_p + \sigma_n} \quad (49)$$

(de indices p en n slaan op gaten- respectievelijk elektronengeleiding.)

3.2 Geleiding en Seebeckeffect voor hopping.

Uit de literatuur (9) blijkt, dat in oxides zoals hausmanniet, dikwijls sprake is van een hoppingmodel voor de geleiding. In tegenstelling tot de bandgeleiding (8.1), waar de elektronen gedelokaliseerd zijn, treedt bij hopping lokalisatie van de elektronen op. Deze lokalisatie kan in verschillende gevallen voorkomen:

- Elektronen polariseren hun omgeving en graven zichzelf als het ware in.
- Er zijn niveau's met ongelijke energie (wanorde).
- Er zijn geladen onzuiverheden.

In alle gevallen kan een quasideeltje ontstaan, welk in het eerste geval een small of "klein" polaron genoemd wordt.

Om de elektrische eigenschappen voor hopping af te leiden, zal een uiterst eenvoudig model bekeken worden, nl. een lineaire keten van identieke putjes, waarvan sommige met polaronen bezet zijn. Door een thermisch geactiveerd tunnelproces, hopping genaamd, zal een polaron naar een naburig putje kunnen gaan. Het aantal maal per seconde, dat een polaron van een vol naar een leeg putje kan overspringen is gelijk aan (32):

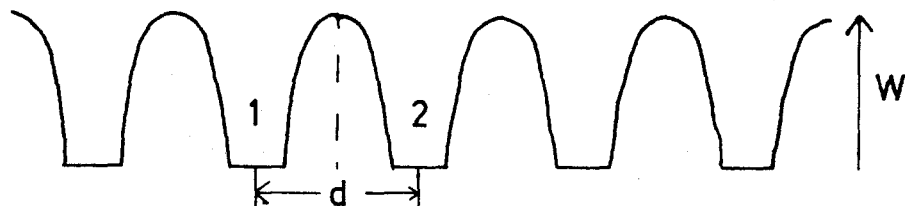


fig. 36: Lineaire keten van identieke putjes, waarvan in het hopping-model wordt uitgegaan.

$$P = \nu_0 \exp(-W / kT) \quad (50)$$

waarin W de drempel- of aktiveringsenergie is (zie fig 36), ν_0 een bij hopping aktieve frequentie en T de temperatuur midden tussen de putjes.

Als er een elektrisch veld E in de ketenrichting aanwezig is, dan zullen er door een gering verschil in drempelenergie (zie fig. 37) gemiddeld meer elektronen tegen het veld in

als met het veld mee hoppen. Het aantal maal, dat een polaron heen resp. terug kan, is gelijk aan:

$$P_{1 \rightarrow 2} = \nu_0 \exp -(W + \frac{1}{2}qEd) / kT \quad (51)$$

$$P_{2 \rightarrow 1} = \nu_0 \exp -(W - \frac{1}{2}qEd) / kT \quad (52)$$

Omdat $q E d$ zeer klein is ten opzichte van kT , mag het verschil P_{netto} als volgt geschreven worden:

$$P_{\text{netto}} = - \nu_0 \frac{q E d}{kT} \exp \frac{-W}{kT} \quad (53)$$

Het aantal putjes in een volume $A d$ wordt gegeven door $N_0 A d$, terwijl de kans, dat het ene putje bezet en het volgende onbezet is, gelijk is aan $\rho (1 - \rho)$ (ρ is bezettingsgraad), zodat voor de stroom I geldt:

$$I = J A = - q (N_0 A d \rho (1 - \rho)) - \nu_0 \frac{q E d}{kT} \exp \frac{-W}{kT} \quad (54)$$

Hieruit volgt, omdat de stroomdichtheid J gelijk is aan σE , dat het geleidingsvermogen σ gegeven wordt door:

$$\sigma = N_0 \rho (1 - \rho) \frac{q^2 d^2 \nu_0}{kT} \exp \frac{-W}{kT} \quad (55)$$

Voor geringe dichtheden mag ρ resp. $(1 - \rho)$ weggelaten worden en dan ontstaat de formule die in de meest simpele gevallen voor geleiding door hopping gebruikt wordt (33). Hierbij treedt dus een aktiveringsenergie in de beweeglijkheid op (W), hetgeen een van de meest opvallende verschillen met de bandgeleiding is.

Voor de afleiding van het Seebeckeffect gaan we van hetzelfde principe uit en veronderstellen we, dat er een temperatuurgradiënt en een elektrisch veld in de ketenrichting aanwezig zijn. Beschouw nu een doorsnede loodrecht op de ketenrichting met oppervlakte A . Het aantal putjes, waarin zich polaronen kunnen bevinden, die door deze doorsnede kunnen tunnelen is gelijk aan: $N_0 A d$. De kans, dat een putje aan kant 1 bezet en aan kant twee leeg is (zie fig. 37) wordt gegeven door: $\rho(T_1) \{1 - \rho(T_2)\}$.

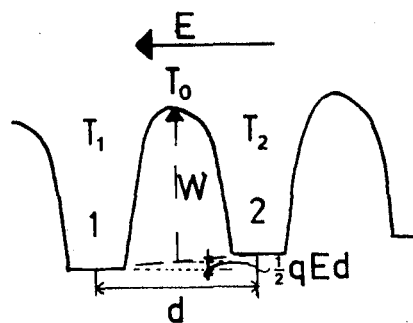


fig. 37: Twee putjes uit een keten met een elektrisch veld en een temperatuurgradiënt.

Het aantal maal per seconde, dat een polaron van kant 1 naar een lege plaats aan kant 2 kan tunnelen, is gelijk aan :

$$P_{1 \rightarrow 2} = v_0 \exp \left\{ - (W + \frac{1}{2} q E d) / kT_0 \right\} \quad (56)$$

Voor de stroom door vlak A van kant 1 naar kant 2 leidt dit tot:

$$I_{1 \rightarrow 2} = - q N_0 A d \rho(T_1) \{1 - \rho(T_2)\} v_0 \exp - \frac{W + \frac{1}{2} q E d}{kT_0} \quad (57)$$

Evenzo is er een stroom de andere kant uit, die gegeven wordt door:

$$I_{2 \rightarrow 1} = - q N_0 A d \rho(T_2) \{1 - \rho(T_1)\} v_0 \exp - \frac{W - \frac{1}{2} q E d}{kT_0} \quad (58)$$

Omdat er bij het Seebeckeffect geen nettostroom loopt, moeten $I_{1 \rightarrow 2}$ en $I_{2 \rightarrow 1}$ identiek zijn. Dit resulteert in:

$$\rho(T_1) \{1 - \rho(T_2)\} \exp - \frac{W + \frac{1}{2} q E d}{kT_0} = \rho(T_2) \{1 - \rho(T_1)\} \exp - \frac{W - \frac{1}{2} q E d}{kT_0} \quad (59)$$

Voor verder uitwerken hiervan schrijven we $T_1 = T_0 - \frac{1}{2} \Delta T$ en

$T_2 = T_0 + \frac{1}{2} \Delta T$. Verder voldoet ρ aan de Fermi-Diracstatistiek:

$$\rho(T) = \frac{1}{1 + \exp (\epsilon - \epsilon_F / kT)} \quad (60)$$

zodat voor $\rho(T_1)$ bij benadering geschreven kan worden:

$$\rho(T_1) = \rho(T_0) - \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{1}{2} \Delta T + \frac{\partial \rho}{\partial \epsilon} \frac{1}{2} \Delta \epsilon_F \quad (61)$$

met
$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = \rho(T_0) \{1 - \rho(T_0)\} \cdot - \frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT_0^2}$$

en
$$\frac{\partial \rho}{\partial \epsilon} = \rho(T_0) \{1 - \rho(T_0)\} \cdot \frac{1}{kT_0} \quad (62)$$

Met gebruikmaking van een analoge ontwikkeling voor $\rho(T_2)$ en een ontwikkeling van de exponenten levert uitwerken van (59), mits hogere orde termen verwaarloosd worden:

$$\frac{q E d}{kT_0} = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT_0} \Delta T + \frac{\Delta \epsilon_F}{kT_0} \quad (63)$$

stellen we $E d$ gelijk aan ΔV , dan volgt uit de definitie van de Seebeckcoëfficiënt S (45):

$$S = - \frac{k}{q} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT_0} \right) = - \frac{k}{q} \left(\ln \frac{1 - \rho_0}{\rho_0} \right) \quad (64)$$

Deze formule lijkt sterk op de formule, die afgeleid is voor bandgeleiding (46). Het enige verschil is, dat de kinetische term A voor hopping gelijk aan nul is. Verder heeft de geleiding bij hopping een hogere aktiveringsenergie dan de Seebeckcoëfficiënt, terwijl deze voor bandgeleiding gelijk zijn. Tenslotte is voor hopping de niet-exponentiële temperatuurafhankelijkheid anders, zodat behalve bij gemengde geleiding, uit te maken is, met welk geleidingsmechanisme men te maken heeft.

3 Thermische uitzetting.

Voor de analyse van de thermische uitzetting nemen we de afstand tussen twee naburige atomen als functie van de temperatuur in beschouwing. De potentiële energie van een atoom als functie van de afstand tot de naaste buur (zie fig. 38) vertoont een dal, waarin zich een groot aantal vibratieniveau's bevindt. Voor de harmonische benadering van dit potentiaaldal wordt gesteld:

$$U_H = \frac{1}{2} C (x - x_0)^2 \quad (65)$$

zodat de volgende differentiaalvergelijking opgelost moet worden voor de bepaling van de interatomaire afstand:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + C (x - x_0) = 0 \quad (66)$$

De oplossing hiervan is:

$$x = x_0 + A \cos \omega_0 t \quad ; \quad \omega_0^2 = \frac{C}{m} \quad (67)$$

In werkelijkheid is de potentiële energie echter niet harmonisch en moet een zg. anharmonische term in rekening gebracht worden, hetgeen leidt tot (35):

$$U_A = \frac{1}{2} C (x - x_0)^2 - \frac{1}{3} C s (x - x_0)^3 \quad (68)$$

In dit geval moet de volgende differentiaalvergelijking opgelost worden:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + C (x - x_0) = s C (x - x_0)^2 \quad (69)$$

met als benaderde oplossing (35):

$$x = x_0 + A (\cos \omega_0 t - (s A / 6) \cos 2 \omega_0 t) + s A^2 / 2 \quad (70)$$

De over de tijd gemiddelde afstand \bar{x} tussen twee naburige atomen is gelijk aan :

$$\bar{x} = x_0 + s A^2 / 2 \quad (71)$$

Boven de Debye-temperatuur geldt voor de amplitude A:

$$A^2 = \frac{2 kT}{m \omega_0^2} \quad (72)$$

hetgeen voor de gemiddelde afstand \bar{x} betekent:

$$\bar{x} = x_0 + s kT / m \omega_0^2 = x_0 + s kT / C \quad (73)$$

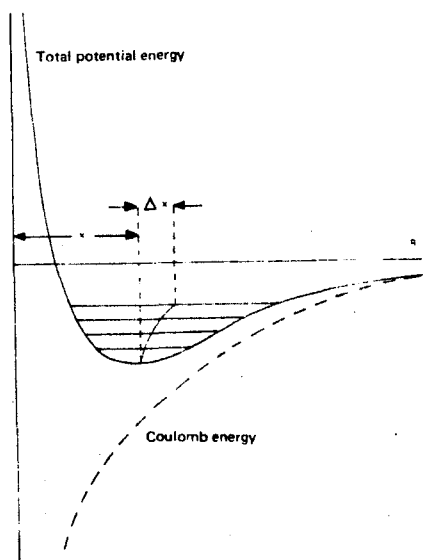


fig. 38: Potentiële energie als functie van de interatomaire afstand, schematisch volgens Yates (34).

De lineaire uitzettingscoëfficiënt α is gedefiniëerd als:

$$\alpha = 1 / l (\partial l / \partial T) \quad (74)$$

hetgeen bij toepassing op formule (73) levert:

$$\alpha = 1 / \bar{x} (\partial \bar{x} / \partial T) \approx k s / C \quad (75)$$

zodat de uitzettingscoëfficiënt boven de Debye-temperatuur vrijwel onafhankelijk is van de temperatuur.

Er treedt echter wel een verandering in de uitzetting op bij een faseovergang (35). Bij een eerste orde overgang - de ene kristalstructuur verandert in de andere - treedt een sprong op in de uitzettingscoëfficiënt, die zowel positief als negatief kan zijn ingeval het materiaal éénfasig is. In legeringen kan er echter een overgangsgebied zijn, waarbinnen de overgang plaatsvindt en bovendien kan dit gebied bij afkoelen anders liggen dan bij opwarmen door thermische hysteresis. Daarnaast treedt ook bij een tweede orde overgang - bv. een ordening verdwijnt geleidelijk - een verandering van de uitzettingscoëfficiënt op.

LITERATUUR GELEIDING IN HAUSMANNIET.

Over de geleiding en het geleidingsmechanisme in hausmanniet (Mn_3O_4) is relatief weinig bekend, terwijl over de geleiding in de mangaantitanaatreks niets gepubliceerd is. Voor Mn_3O_4 liggen de metingen boven $200\text{ }^\circ\text{C}$, omdat bij kamertemperatuur de weerstand al zeer hoog is, meestal groter dan $10^9\ \Omega$.

De geleiding van Mn_3O_4 in het temperatuurgebied tussen 200 en $1100\text{ }^\circ\text{C}$ is bepaald door Logothetis en Park (36). Zij vonden bij een partiële zuurstofdruk van 0.005 atm een temperatuurafhankelijkheid in de soortelijke weerstand, zoals in fig. 39 is weergegeven. Daarnaast werd ook het geleidingsvermogen van $\gamma\text{-}Mn_2O_3$ bepaald, dat een meer geoxideerd mangaanoxide is met exact dezelfde roosterconstantes, maar een andere bezetting van de plaatsen voor metaalionen. Zij meenden, dat de aktiveringsenergie van beide oxides in het lage temperatuurgebied gelijk aan elkaar is, omdat het Mn_3O_4 bij oxidatie aan de oppervlakte gedeeltelijk in Mn_2O_3 wordt omgezet, welke omzetting nauwelijks aan te tonen is met röntgenanalyse. bij een zuurstofdruk van 10^{-4} atm (zie fig. 40) vonden ze wel een constante aktiveringsenergie van 1.3 eV over het gehele temperatuurgebied. Zodoende kwamen ze tot de conclusie, dat aan het oppervlak van hausmanniet relatief snel oxidatie tot Mn_2O_3 optreedt.

Daarnaast zijn door van Tol (37) geleidings- en thermokrachtmetingen uitgevoerd in afhankelijkheid van de partiële zuurstofdruk. In het gemeten temperatuurgebied van 1000 tot $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ligt de overgang van een tetragonale naar een kubische roosterstruc-

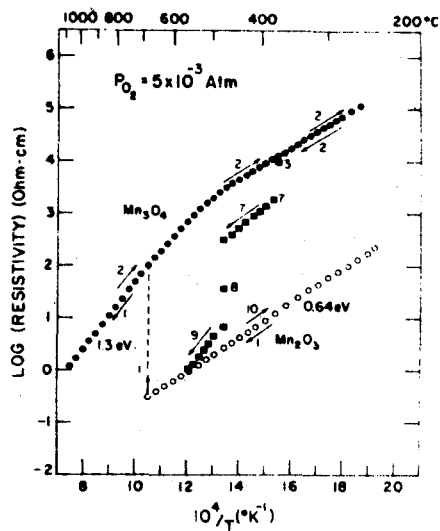
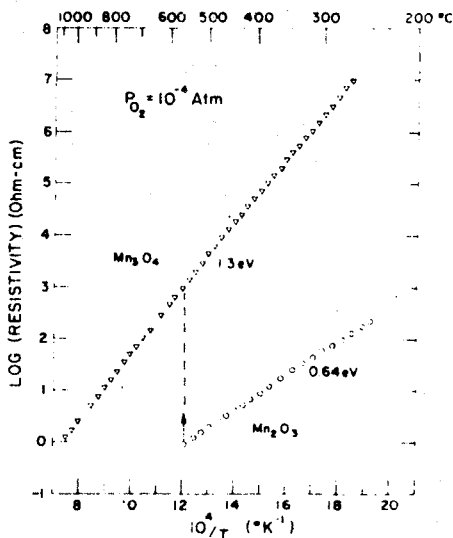


fig. 39 (boven) + 40 (onder): Soortelijke weerstand als functie van de temperatuur voor Mn_3O_4 (en Mn_2O_3) bij een zuurstofdruk van $5 \cdot 10^{-3}$ (39) resp. 10^{-4} atm (40), volgens Logothetis (36).



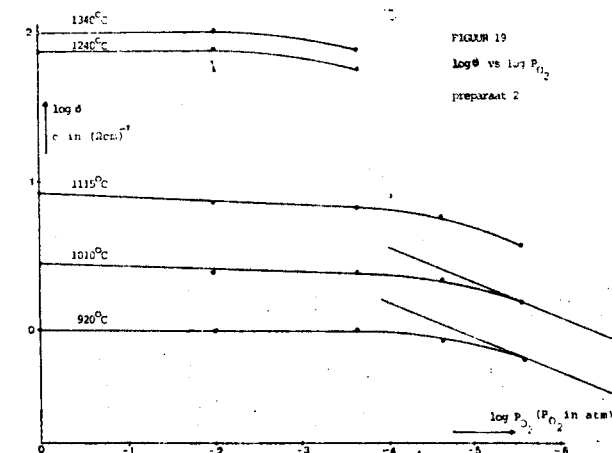
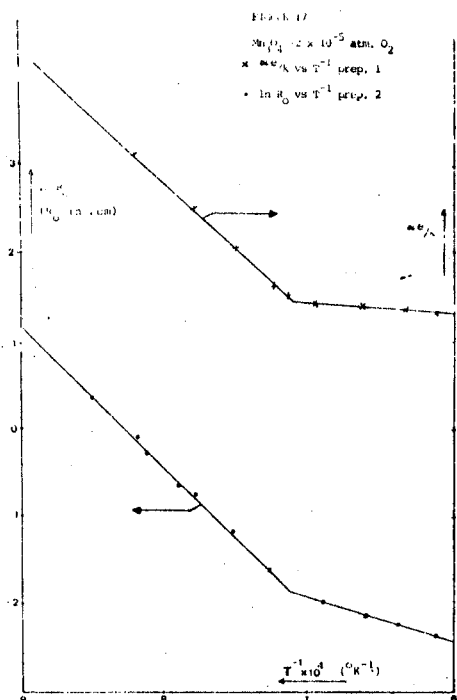


fig. 41 (links):

Weerstand en Seebeckcoëfficiënt als functie van de temperatuur voor Mn_3O_4 volgens van Tol (37).

fig. 42 (rechts):

Soortelijk geleidingsvermogen als functie van de zuurstofdruk bij verschillende temperaturen (Mn_3O_4) volgens van Tol (37).

tuur (zie 10.1). Voor het tetragonale Mn_3O_4 vond van Tol een aktiveringsenergie van 1.39 eV, vrijwel onafhankelijk van de zuurstofdruk, terwijl uit de thermokracht een aktiveringsenergie van 1.26 eV volgde (zie fig. 41). De zuurstofdrukafhankelijkheid van het geleidingsvermogen (zie fig. 42): leverde op grond van de getrokken krommen in het $\log P_{O_2} - \log \sigma$ - diagram een helling op van ongeveer 0.05 voor hoge zuurstofdrukken. Ook concludeerde van Tol, dat vanwege het verschil in aktiveringsenergie tussen geleiding en thermokracht, het hoppingmodel waarschijnlijker is dan het bandenmodel. Dit terwijl Logothetis en Park (36) mede op grond van enige prikmetingen aan de Hallbeweeglijkheid - ongeveer $5 \text{ V s} / \text{cm}^2$ bij 950°C - meenden, dat de valentieband (Mn^{3+} / Mn^{4+}) een normale "brede" band is, waarin geen geleiding via hopping plaatsvindt.

In verband met ons onderzoek zijn de metingen van Sheftel en Pavlotskii (38) aan hausmanniet, waarin cobalt en nikkel resp. cobalt en koper in plaats van mangaan gesubstitueerd zijn ($M_x Mn_{3-x} O_4$), interessant. De thermokracht (zie fig. 43) bleek nagenoeg constant als functie van de temperatuur, zodat ze concludeerden, dat het aantal ladingsdragers nagenoeg constant is. Verder vonden ze bij het geleidingsvermogen wel een aktiveringsenergie (zie fig. 44), die dan ook aan de beweeglijkheid werd toe-

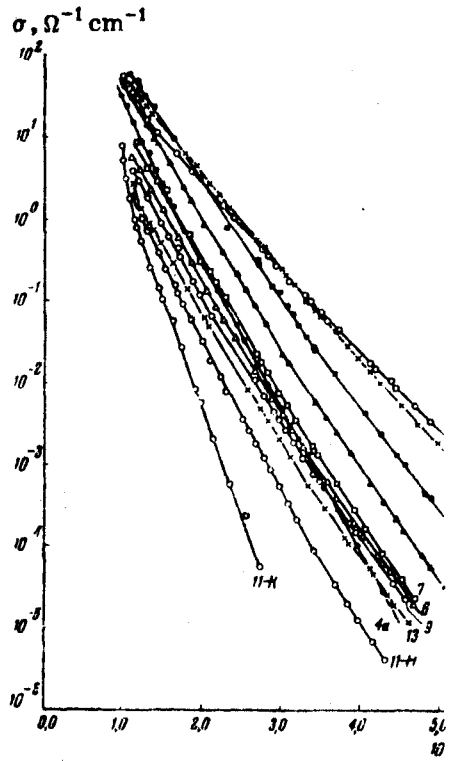
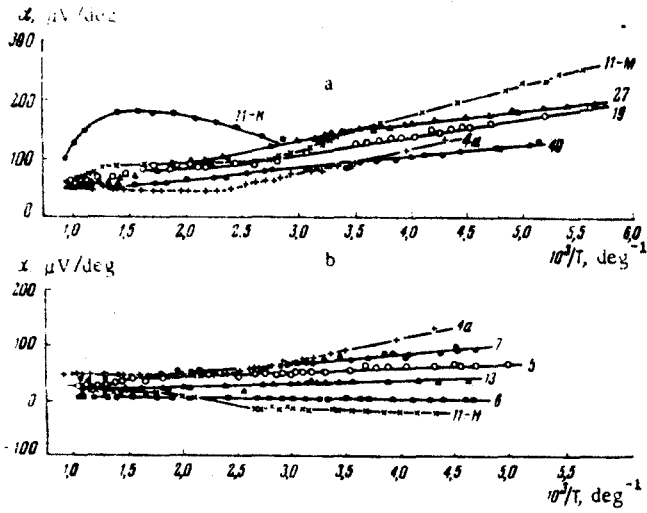
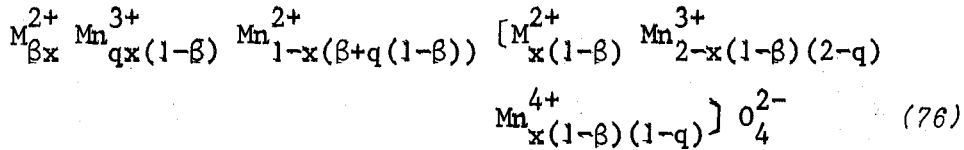


fig. 43 (boven) + 44 (rechts):
Seebeckcoëfficiënt (43) en geleidingsver-
mogen (44) als functie van de temperatuur
voor diverse samenstellingen uit de reek-
sen Mn-Co-Cu-O en Mn-Co-Ni-O volgens Sheftel (38).

geschreven. Omdat de ionenverdeling van hausmanniet $Mn^{2+} [Mn^{3+}_2] O_4$ bij substitutie van tweewaardige metaalionen (M) verandert in:

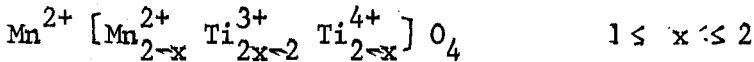


concludeerden ze, dat de geleiding voornamelijk plaatsvindt via Mn^{3+} / Mn^{4+} -ionen op de oktaëderplaatsen en enigszins via cobaltionen. Hiermee konden ze hun metingen maar gedeeltelijk verklaren. Vooral het verschijnsel, dat de Seebeckcoëfficiënt bij lage temperaturen niet constant werd, bleef onverklaard.

DE MENGREEKS $Mn_{3-x}Ti_xO_4$.

1 Kristalstructuur van de mengreeks.

Bij voldoende hoge temperaturen hebben alle bekeken samenstellingen uit de mengreeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ de kubische spinelstructuur, in algemene vorm $A[B_2]O_4$ (zie fig. 45). Op de oktaëder- of B-plaatsen bevinden zich zowel titaan- als mangaanionen, maar op de tetraëder- of A-plaatsen worden uitsluitend Mn^{2+} -ionen aangetroffen, zodat de ionenverdeling als volgt is:



Als er voldoende driewaardige mangaanionen aanwezig zijn, dan zal er bij lagere temperaturen vanwege het Jahn-Teller-effect een tetragonale vervorming optreden (39), waarbij één kristal-as zal oprekken en de andere twee zullen krimpen. Het aldus ontstane "tetragonale spinelrooster" heeft de zg. hausmannietstructuur (zie ook fig. 45). De temperaturen, waarbij het materiaal van de spinelstructuur overgaat in de hausmannietstructuur zijn in afhankelijkheid van de samenstelling bepaald met behulp van thermische dilatatiemetingen (zie 12.1). Uit röntgenopnames zijn de lengtes van de kris-

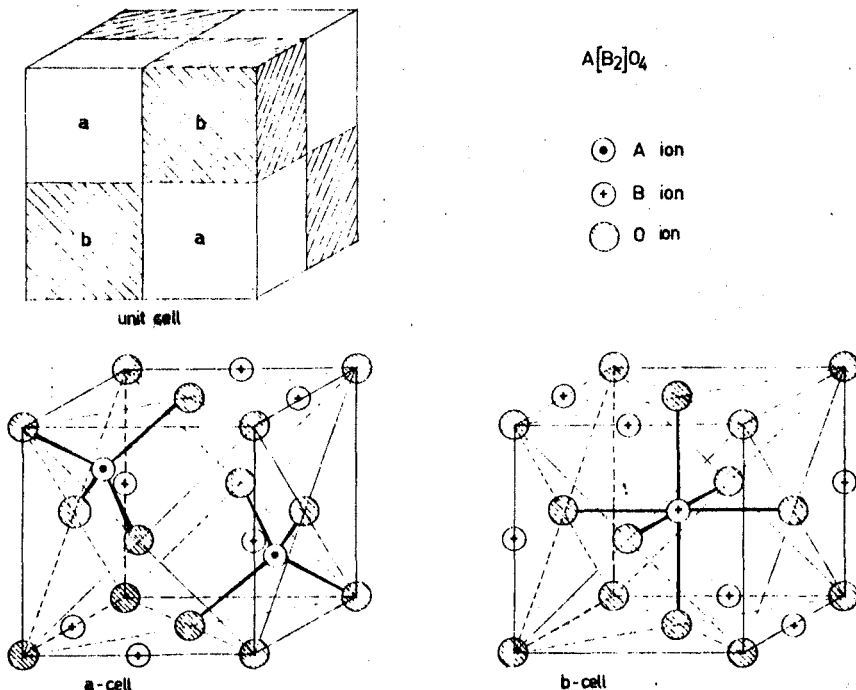
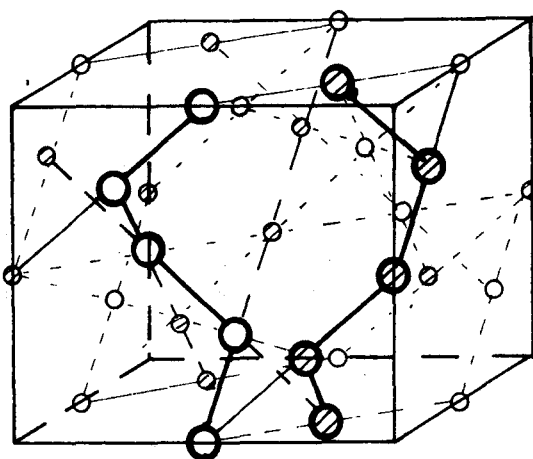
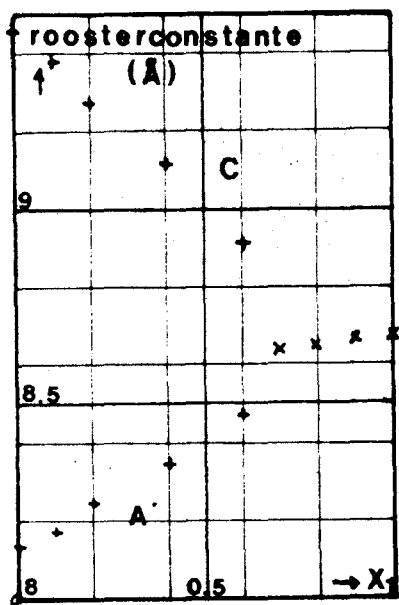


fig. 45:

De eenheidscel van het kubische spinel met de A- en B-cellen, waaruit deze is opgebouwd. Bij de tetragonale hausmannietstructuur is een van de assen langer dan de andere twee.



○ Mn²⁺

⊗ Ti⁴⁺

fig. 46 (links boven):

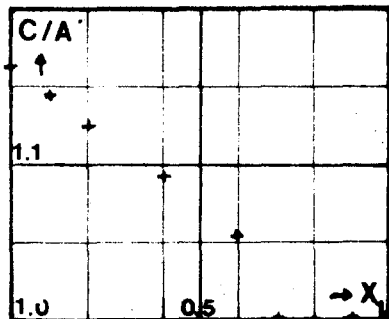
De roosterconstanten als functie van het titaangehalte x (bepaald uit röntgenopnames).

fig. 47 (links onder):

De assenverhouding als functie van het titaangehalte x , voor roosterconstanten uit fig. 46.

fig. 48 (rechts boven):

Ordening van de B-ionen in de eenheidscel bij Mn_2TiO_4 volgens Haas (40).



talassen en ook de relatieve oprekking (zie fig. 46 +47).

Voldoend zuiver Mn_2TiO_4 kan ook tetragonaal zijn, mits voldoende langzaam afgekoeld. Bij ongeveer 700 °C treedt er namelijk een ionenordening op van de Mn^{2+} - en Ti^{4+} -ionen op de oktaëderplaatsen (40), waardoor de kubische symmetrie, die bij een statistische verdeling optreedt, opgeheven wordt en plaatsmaakt voor een tetragonale symmetrie. Bij bestudering van de ionenbezettingen op de B-plaatsen (zie fig. 48) valt op, dat de Ti^{4+} - en Mn^{2+} -ionen spiraalketens in de c-richting vormen, terwijl in de richtingen loodrecht daarop geen gelijke naburen aangetroffen worden.

2 De bereiding van de mengreeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$.

Voor de bereiding van $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) werden als uitgangsmateriaal mangaancarbonaat en titaandioxide (p.a. kwaliteit) gebruikt. Deze werden ingewogen in de berekende verhouding, gemengd en ongeveer 6 uur

voorgestookt op 1000 °C in lucht. Het aldus verkregen product werd gemalen en tot balken gperst, die op ongeveer 1200 °C gesinterd werden onder de evenwichtszuurstofdruk (zie fig 49). De gesinterde staafjes werden met een floating-zône techniek omgesmolten tot éénkristallen of tot polykristallijne staafjes met een hoge dichtheid, die boven de faseovergang monokristallijn waren. De éénkristallen werden onder dezelfde condities, die bij het sinteren gebruikt waren, nabehandeld met de bedoeling om een zo goed mogelijk stochiometrisch kristal te verkrijgen en om de mechanische kwaliteit te verbeteren.

De bereiding van $Mn_{1.9}Ti_{1.1}O_4$ was ingewikkelder, omdat hierin driewaardig titaan voorkomt, hetgeen een zeer lage zuurstofevenwichtsdruck tot gevolg heeft. Daarom moest het uitgangsmateriaal behalve de juiste hoeveelheden metaal ook ongeveer de goede zuurstofinhoud hebben. Dit werd bewerkstelligd door uit te gaan van een mengsel van mangaanmonoöxide (MnO), titaan-dioxide (TiO_2) en metallisch mangaan (Mn). Eerst werd uitgaande van $MnCO_3$ en TiO_2 via dezelfde stappen als boven een mengsel gemaakt, dat daarna bij 1000 °C in waterstof tot MnO en TiO_2 gereduceerd werd. Na toevoeging van de berekende hoeveelheid metallisch mangaan werd dit mengsel gemalen voorgestookt op 600 °C in een inert gas en opnieuw gemalen. Na een identieke behandeling op 800 °C bevatte het materiaal geen reactief Mn meer en werd het verder gesinterd, omgesmolten tot éénkristallen en nabehandeld (zie ook fig. 49).

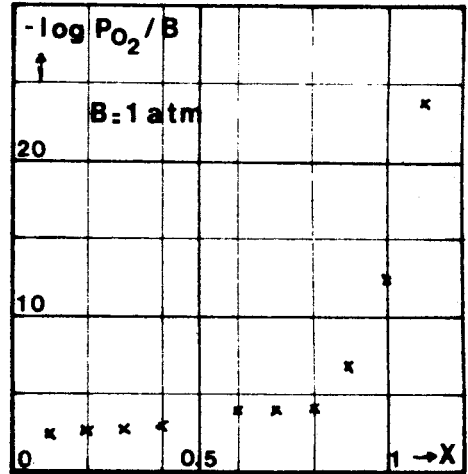


fig. 49: Zuurstofevenwichtsdruck op 1200 °C als functie van het titaangehalte x .

.3 Preparatie van kristallen voor elektrische metingen.

Voor de metingen werden kristallen gebruikt met een lengte, die meestal lag tussen 2 en 4 cm, terwijl de doorsnede omstreeks 0,5 cm bedroeg. De buitenkant van deze kristallen werd eerst afgeschuurd en daarna werd het preparaat in alcohol gereinigd. Met behulp van platinapasta werden op de kristallen Pt- PtRh 10% thermokoppels (zie fig. 50) of spannings- en stroomcontacten (zie fig. 51) aangebracht voor gebruik in thermokracht- resp. geleidingsopstelling. Om de organische bestanddelen uit de pasta te verwijderen werd het preparaat eerst bij 100 °C in lucht gedroogd gedurende ongeveer 15 minuten. Daarna werd de oventemperatuur snel tot ongeveer 900 °C verhoogd, terwijl over het kristal een gas geleid werd, dat bij de eindtemperatuur de evenwichts- druk van een enigszins geoxideerd kristal had (zie fig. 52). Na ongeveer dertig minuten op temperatuur te zijn geweest werd het kristal afgeschrikt in vloeibare stikstof.

Om oxidatie- of reductieverschijnselen, die tijdens dit proces op konden treden, te kunnen achterhalen, onderging een extra brokje materiaal dezelfde behandeling. Aan de hand van dit brokje kon met behulp van röntgendiffractie worden nagegaan of er faseuitscheiding dan wel oxidatie tijdens dit proces was opgetreden. (Bij Mn_3O_4 werd deze procedure nog niet gevolgd).

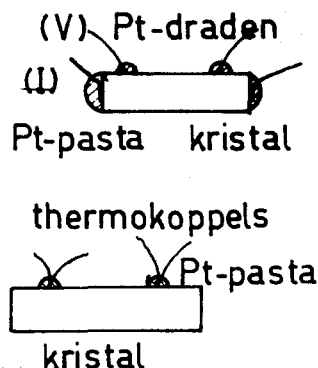


fig. 50 (boven) + 51: Contacten op een kristal, waaraan thermokracht (50) of geleiding (51) gemeten wordt.

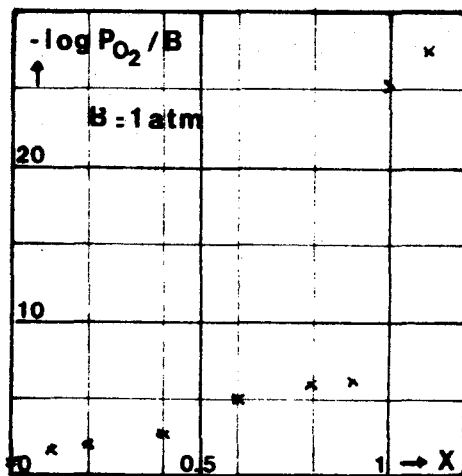


fig. 52: De zuurstofdruk bij 900 °C als functie van x voor enigszins geoxideerde kristallen.

1. OPSTELLINGEN EN MEETTECHNIEKEN.

1.1 De thermokrachtopstelling. (50 tot 1100 °C).

Voor het meten van de Seebeckcoëfficiënt werd het kristal in een oven geplaatst, waarvan de temperatuur met behulp van een thyristorregeling geregeld kon worden tussen 50 en 1100 °C. Het preparaat bevond zich in een gasdichte, afgesloten, aluminiumoxide buis (zie fig. 53), waardoor via een toe- en afvoer verschillende gassen geleid konden worden om de zuurstofdruk, die voor de kristallen vereist was, als functie van de temperatuur te kunnen aanpassen. Voor het instellen van de zuurstofdruk werden verschillende gassen gebruikt: zuivere zuurstof ($p_z = 1 \text{ atm}$); lucht ($p_z = 0.2 \text{ atm}$); 1% O_2 / 99% N_2 ; 0.1% O_2 / 99.9% N_2 ; groenbandstikstof ($p_z \approx 10^{-5} \text{ atm}$, na doorleiden via een CuO_2 / CuO -kolom mogelijk 10^{-6} atm) en CO_2 ($p_z \approx 10^{-5} \text{ atm}$, afhankelijk van de temperatuur en inlek van zuurstof). Tenslotte bestond ook de mogelijkheid om CO / CO_2 -mengsels door te leiden, hetgeen zeer lage zuurstofdrukken tot gevolg had (p_z van 10^{-8} tot 10^{-12} atm mogelijk, 42).

Het kristal was ingeklemd zoals in fig. 53 is weergegeven. Aan beide zijden van het kristal bevond zich de vlakke kant van een bolsegment, dat in een passende holte in een stookblokje kon bewegen (zie fig. 54). Met behulp van een Pt-PtRh 10% thermokoppel werd de temperatuur van elk stookblokje gemeten. Het verschil tussen de 100-maal versterkte thermospanning en de spanning van een instelbare spanningsbron werd naar een regeling geleid, die de voedingsbron van het stookblokje stuurde (zie fig. 54).

De op het kristal aangebrachte Pt-PtRh 10% thermokoppels waren aan

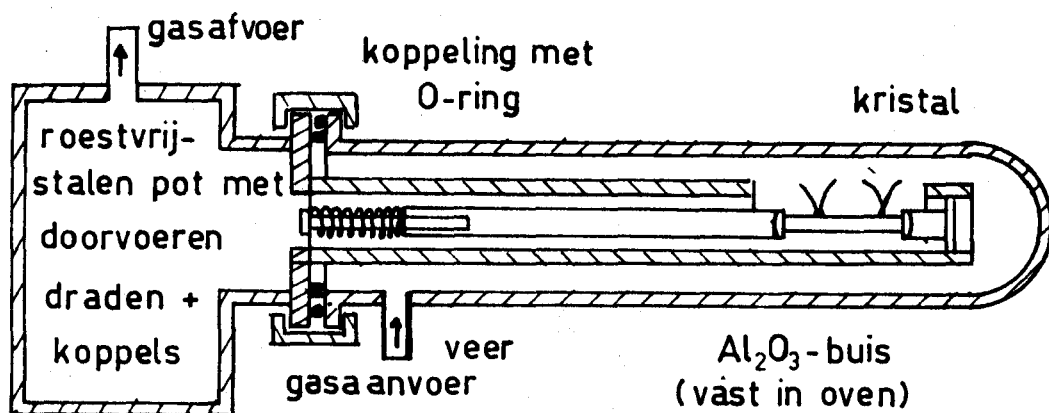


fig. 53: Doorsnede van de thermokrachtopstelling, schematisch weergegeven.

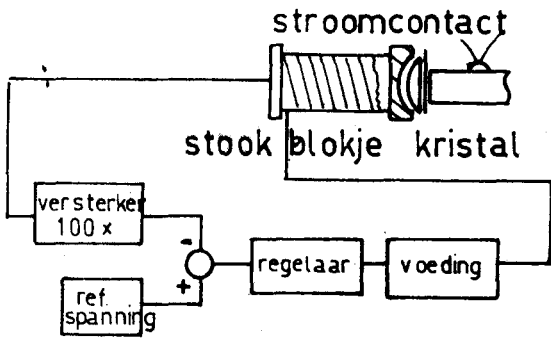


fig. 54:

Blokschema van de regeling voor een stookblokje.

corresponderende dikkere draden gelast, die naar buiten gevoerd waren. Verder bevonden zich tussen de Al_2O_3 -bolsegmenten en het kristal platina-plaatjes, die als stroomcontacten dienden. Vanwege de hoge weerstand van de gemeten materialen moest de weerstand van alle zes draden ten opzichte van aarde en ten opzichte van elkaar, mits onderbroken, minstens $10^{10} \Omega$ zijn. Als gevolg hiervan konden de koude lassen van de meetthermokoppels niet in ijs gehouden worden, omdat de weerstand dan vanwege het aanwezige water slechts $10^7 \Omega$ is. In plaats hiervan bevonden de koude lassen zich in een afgesloten exsiccator, waarbinnen zich een thermometer bevond om de referentietemperatuur te meten.

Met boven beschreven opstelling werd als volgt gemeten: met behulp van de stookblokjes werden een aantal temperatuurverschillen ingesteld, zonder dat de gemiddelde temperatuur veranderde. Na enige wachttijd werden dan de spanningen via Pt resp. PtRh-draden en de thermospanningen van de meetkoppels gemeten (zie fig. 55) met gebruikmaking van een schakelaar, die magnetische relais in- en uitschakelde. Uit de thermospanningen werden de gemiddelde temperatuur T_m en het temperatuurverschil ΔT bepaald.

Indien verondersteld wordt, dat bij het meten van V_a en V_b een constante stoorspanning (V_1 resp. V_2) kan optreden, dan kunnen deze spanningen als volgt in een Taylorreeks ontwikkeld worden:

$$\begin{aligned}
 V_a &= V_1 + V(T_m + \frac{1}{2} \Delta T) & (78) \\
 &= V_1 + V(T_m) + \frac{1}{2} \Delta T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{T_m} + \frac{1}{8} (\Delta T)^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_{T_m} + \frac{1}{48} (\Delta T)^3 \left(\frac{\partial^3 V}{\partial T^3} \right)_{T_m} \dots
 \end{aligned}$$

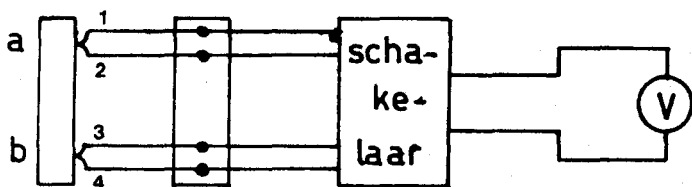


fig. 55:

Meetcircuit voor thermokracht-opstelling, schematisch weergegeven.

T : constant (exsiccator op kamertemperatuur)

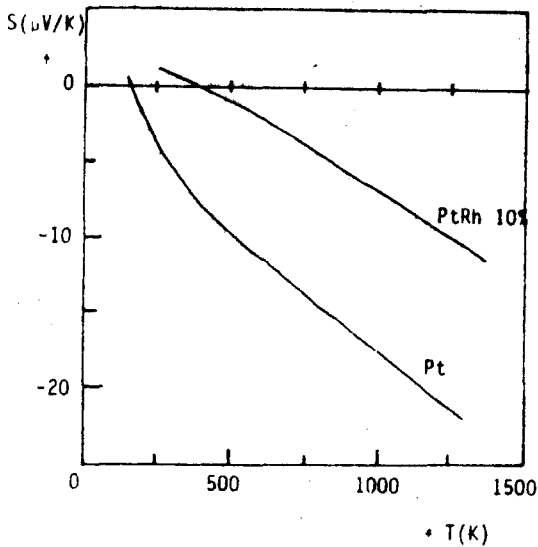


fig. 56:
Absolute Seebeckcoëfficiënt van Pt en PtRh 10% als functie van de temperatuur (43).

en analoog voor $V_b = V_2 + V(T_m - \frac{1}{2} \Delta T)$. De Seebeckcoëfficiënt $S(T_m)$ ($= S_{kr} - S_{Pt(Rh)}$) is gelijk aan $-(\partial V / \partial T)_{T_m}$ (43), zodat de verschilspanning gelijk wordt aan:

$$V_b - V_a = V_2 - V_1 + S \Delta T + \frac{1}{24} (\Delta T)^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_{T_m} + \dots \quad (79)$$

Differentiatie naar ΔT levert tenslotte:

$$\frac{\partial V_b - V_a}{\partial \Delta T} = S + \frac{1}{8} (\Delta T)^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_{T_m} + \dots \quad (80)$$

Door nu in elk meetpunt de helling in een $\Delta T / V_a - V_b$ -diagram te bepalen kan $S(T_m)$ berekend worden met een afbreekfout van orde twee. Zelfs een verschuiving van ΔT met een constante als gevolg van verschillen in calibratie van beide thermokoppels, levert nog een juiste waarde voor S . Door een correctie aan te brengen voor de absolute Seebeckcoëfficiënt van Pt (resp. PtRh, zie fig. 56) kan de absolute Seebeckcoëfficiënt van het kristal bepaald worden.

Met de stroomcontacten en twee draden van verschillende thermokoppels kon ook de weerstand bepaald worden door middel van een vierpuntsmeting op de wijze, die beschreven is in 11.2 .

2. De geleidingsopstelling. (20 tot 650 °C)

Om de temperatuur van het meetpreparaat te variëren werd het preparaat in een oven geplaatst, waarvan de temperatuur ingesteld kon worden tussen 20 en 650 °C. Het kristal bevond zich in een afgesloten kwartsglazen buis, waar gezuiverde groenbandstikstof doorgeleid werd. De spannings- en stroomcontacten, die op het kristal aangebracht waren (zie 10.3), waren doorverbonden met draden, die naar buiten geleid waren.

De meetprocedure verliep als volgt: met een chromel-alumel thermokoppel, dat zich dicht bij het kristal bevond, werd de temperatuur bepaald. Vervolgens werden met een zg. vierpuntopstelling (zie fig. 57), die toegepast werd om weinig hinder te ondervinden van overgangsweerstanden, bij verschillende stromen de corresponderende spanningen gemeten.

Voor de bepaling van de weerstand uit demetingen ontwikkelen we eerst de spanning $V(I)$ in een Taylorreeks: (81)

$$V(I) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_0 I + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial I^2}\right) \frac{I^2}{2} + \left(\frac{\partial^3 V}{\partial I^3}\right) \frac{I^3}{6}$$

Hierin is V_0 een stoorspanning, die ontstaat, doordat er thermospanningen zijn of doordat de meters niet goed op nul staan.

De weerstand R , die gedefiniëerd is als $(\partial V / \partial I)_0$, wordt nu gelijkgesteld aan de helling in het I-V-diagram:

$$\frac{V(I) - V_0}{I} = R + \left(\frac{\partial R}{\partial I}\right) \frac{I}{2} + \left(\frac{\partial^2 R}{\partial I^2}\right) \frac{I^2}{6} + \dots \quad (81)$$

Op deze wijze wordt bij de bepaling van de weerstand een fout van orde één gemaakt, terwijl als de stromen symmetrisch zijn ten opzichte van $I = 0$, de fout zelfs van orde twee is.

Voor een goed verloop van de metingen was het wel nodig, dat de inwendige weerstand van de voltmeter ongeveer duizendmaal groter was dan de weerstand van het kristal. Om hieraan te voldoen moest bij temperaturen beneden 200 °C een elektrometer met een inwendige weerstand van $10^{14} \Omega$ gebruikt worden.

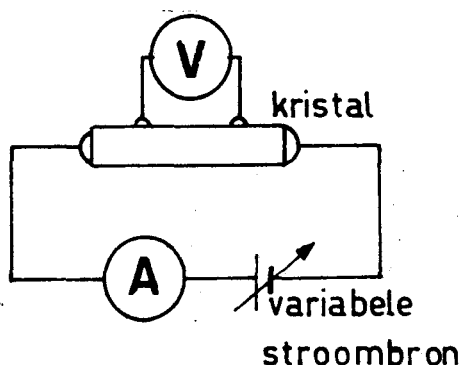


fig. 57: Opstelling voor het meten van geleiding met een vierpuntopstelling, schematisch weergegeven.

3 De dilatometer. (20 tot 900 °C)

Het principe van de opstelling is weergegeven in fig. 58. De zijkan- ten van het te meten kristal werden met een veer tegen de vlakken van bolsegmenten gedrukt, welke in passende holtes konden bewegen en evenals de binnen- en buitengeleider van kwartsglas gemaakt waren, zodat achteraf voor de uitzetting van kwartsglas gecorrigeerd moet worden. Dit geheel werd omsloten door een buisje, waar gas (groenbandstikstof) doorgeleid werd. Dit buisje werd in een oven geschoven, waarvan de temperatuur met een programmeerbare regeling geregeld werd. De oven werd aan de buiten- kant met water gekoeld, zodat afkoelen evensnel verliep als opwarmen. De regeling was zo afgesteld, dat de temperatuur met een snelheid van onge- veer 2.5 K per minuut toenam.

Om de uitzetting van het kristal te meten was op het uiteinde van binnen- en buitengeleider een verplaatsingsmeetkop bevestigd. Deze bevond zich buiten de oven en werd met behulp van water gekoeld om temperatuur- schommelingen van de meetkop te voorkomen. Het principe van de meetkop is gebaseerd op een differentiële transformator (zie fig. 59). Binnen deze transformator bevindt zich een ferroxcube kern, die met de binnengeleider meebeweegt. Bij verplaatsing van de kern verandert de wederkerige induc- tie (M_1 resp. M_2) en zodoende de impedantie van beide secundaire spoelen. Dit impedantieverschil is bij de gebruikte verplaatsingen nagenoeg even- redig met de verplaatsing en wordt bepaald, als de differentiële trans-

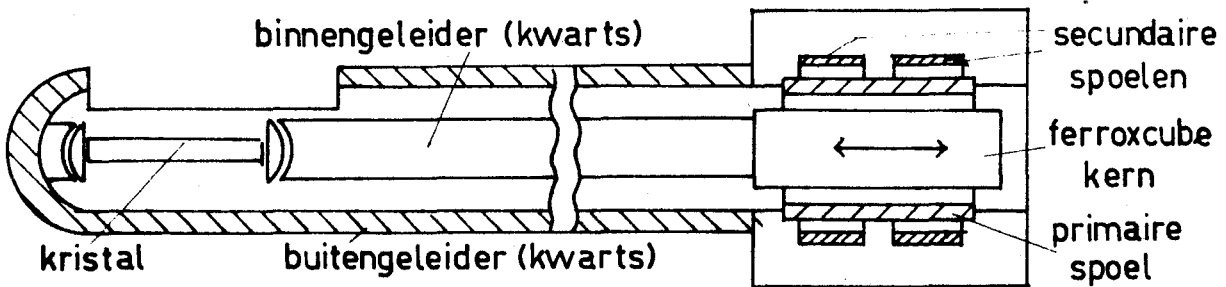
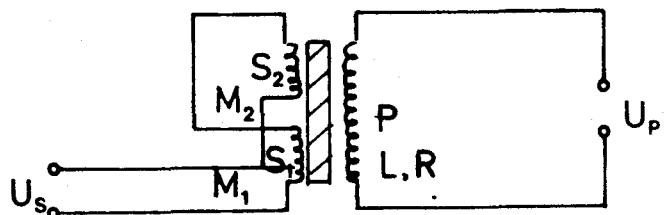


fig. 58 (boven): Schematische weergave van de dilatometer.

fig. 59 (rechts): Schematische weergave van een differentiële transformator, waarmee de verplaatsing gemeten wordt.



de verplaatsing gemeten wordt.

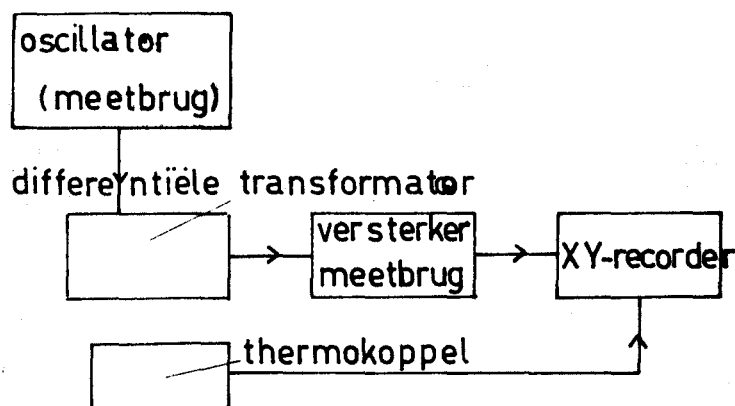


fig. 60:

Blokschema, dat de totstandkoming van een T-l diagram weergeeft.

formator aangesloten is zoals in fig. 59, door de spanning U_s te meten, welke gegeven wordt door:

$$U_s = \left\{ \frac{j \omega (M_1 - M_2)}{j \omega L + R} \right\} U_p \quad (83)$$

Deze spanning werd naar een versterker in een meetbrug toegevoerd, waarna het signaal aangesloten werd op de Y-ingang van een X-Y-schrijver. Op de X-ingang werd de thermospanning van een Cr Ni thermokoppel aangesloten, dat de temperatuur van het kristal aangaf (zie fig. 60).

Als de helling berekend uit deze grafiek gedeeld wordt door de lengte van het kristal bij kamertemperatuur, dan ontstaat na vermeerdering met de uitzettingscoëfficiënt van kwartsglas ($.55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), de uitzettingscoëfficiënt van het onderzochte materiaal. Met de lengteverandering van het kristal, die bij opwarming tot 1000 °C bijna 1% bedraagt, behoeft geen rekening gehouden te worden voor de bepaling van de uitzettingscoëfficiënt, omdat de meetfout 1 à 2% is.

RESULTATEN EN INTERPRETATIE: UITZETTING EN GELEIDING VAN $Mn_{3-x}Ti_xO_4$.

1.1 Thermische dilatatiemetingen en overgangstemperaturen.

Uit de dilatatiemetingen is voor een aantal samenstellingen $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ een gemiddelde uitzettingscoëfficiënt over het gemeten temperatuurinterval bepaald (zie fig. 61). Voor ons onderzoek is van belang, dat de verschillen tussen de uitzettingscoëfficiënten van tetragonale en kubische materialen duidelijk te constateren zijn.

Daarnaast was uit de dilatatiemetingen de overgang van een tetragonale naar een kubische structuur te bepalen met een nauwkeurigheid van omstreeks 10 °C, hoewel er een gebied van ongeveer 100 °C was, waarbinnen verandering van uitzettingscoëfficiënt en krimp van het kristal optraden.

Aan deze metingen werd de overgangstemperatuur van Mn_3O_4 toegevoegd, die uit vroegere geleidingsmetingen en uit de literatuur (37) al bekend waren. Opvallend is, dat $Mn_{2.3}Ti_{0.7}O_4$ bij kamertemperatuur kubisch bleef (zie 10.1) hoewel Shchepetkin (44) op grond van lineaire interpolatie van de kristalassen een tetragonale vervorming verwachtte bij kamertemperatuur. Voor $Mn_{2.9}Ti_{0.1}O_4$ en $Mn_{2.8}Ti_{0.2}O_4$ was bij dilatatiemetingen tot 950 °C geen overgangstemperatuur te constateren, hetgeen inhoudt, dat deze overgangen boven 950 °C plaatsvinden.

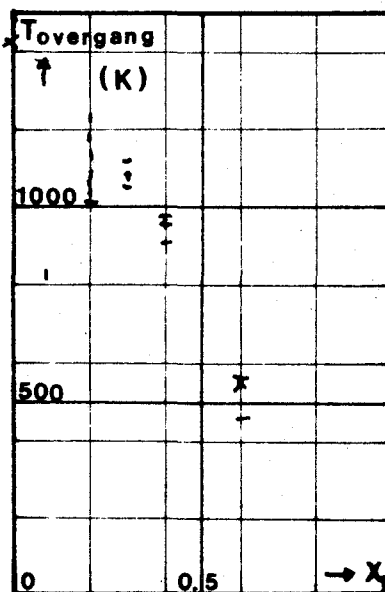
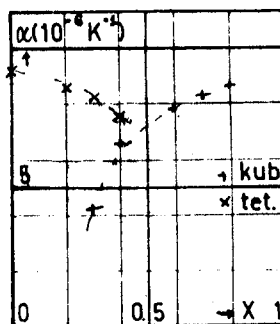


fig. 61 (boven):
Uitzettingscoëfficiënt α voor diverse kubische en tetragonale samenstellingen uit de reeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$.

fig. 62 (onder):
Overgangstemperaturen als functie van het titaangehalte x (zie verder tekst).

.2 Geleidings en thermokrachtmetingen.

In fig. 63 zijn de resultaten van de geleidingsmetingen, die met geleidings- en thermokrachtopstelling verkregen werden, voor de diverse samenstellingen uitgezet als functie van de temperatuur. Omdat volgens formule

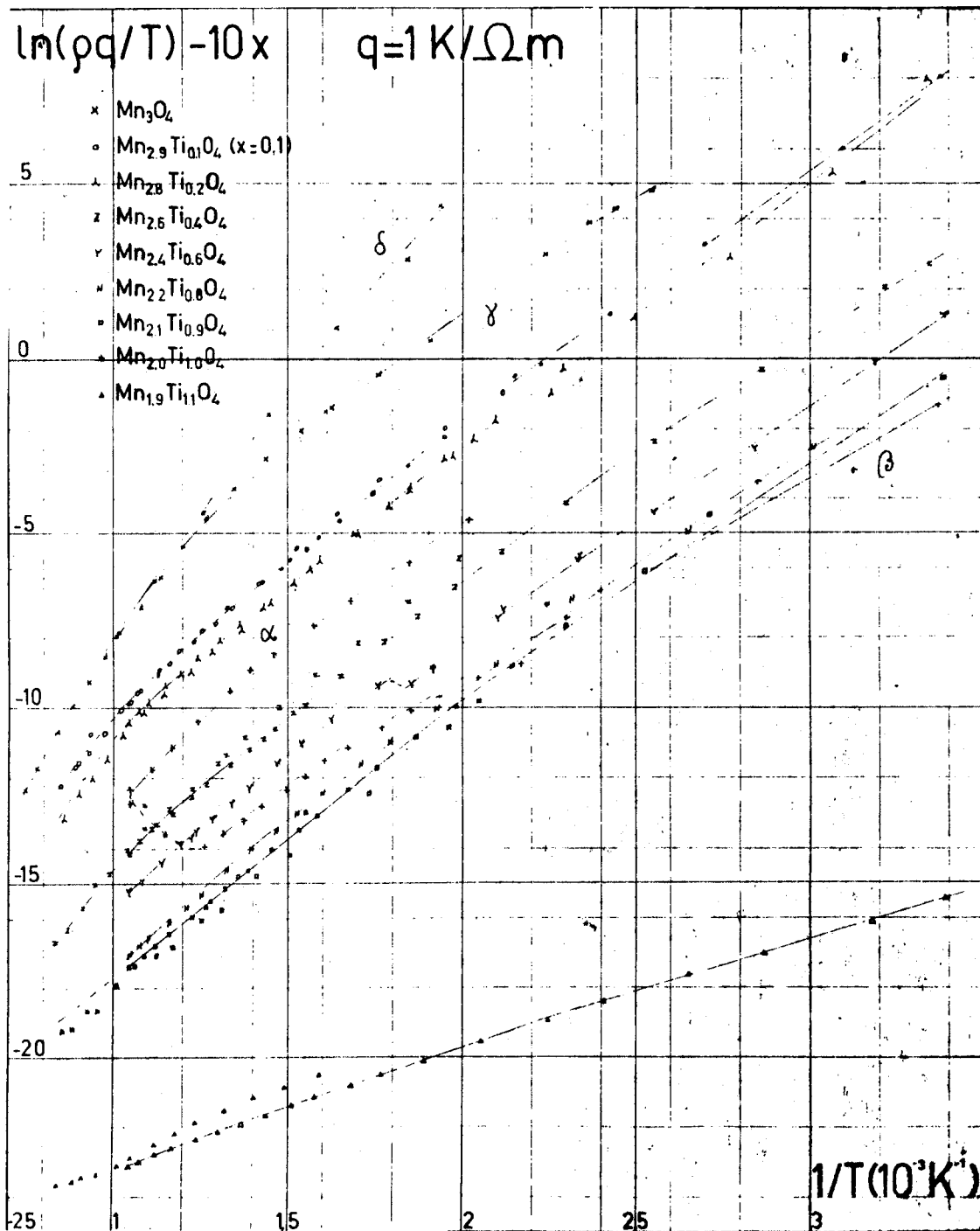


fig. 63: $\ln(\rho q / T) - 10x$ als functie van de reciproke temperatuur voor alle geleidingsmetingen aan diverse samenstellingen.

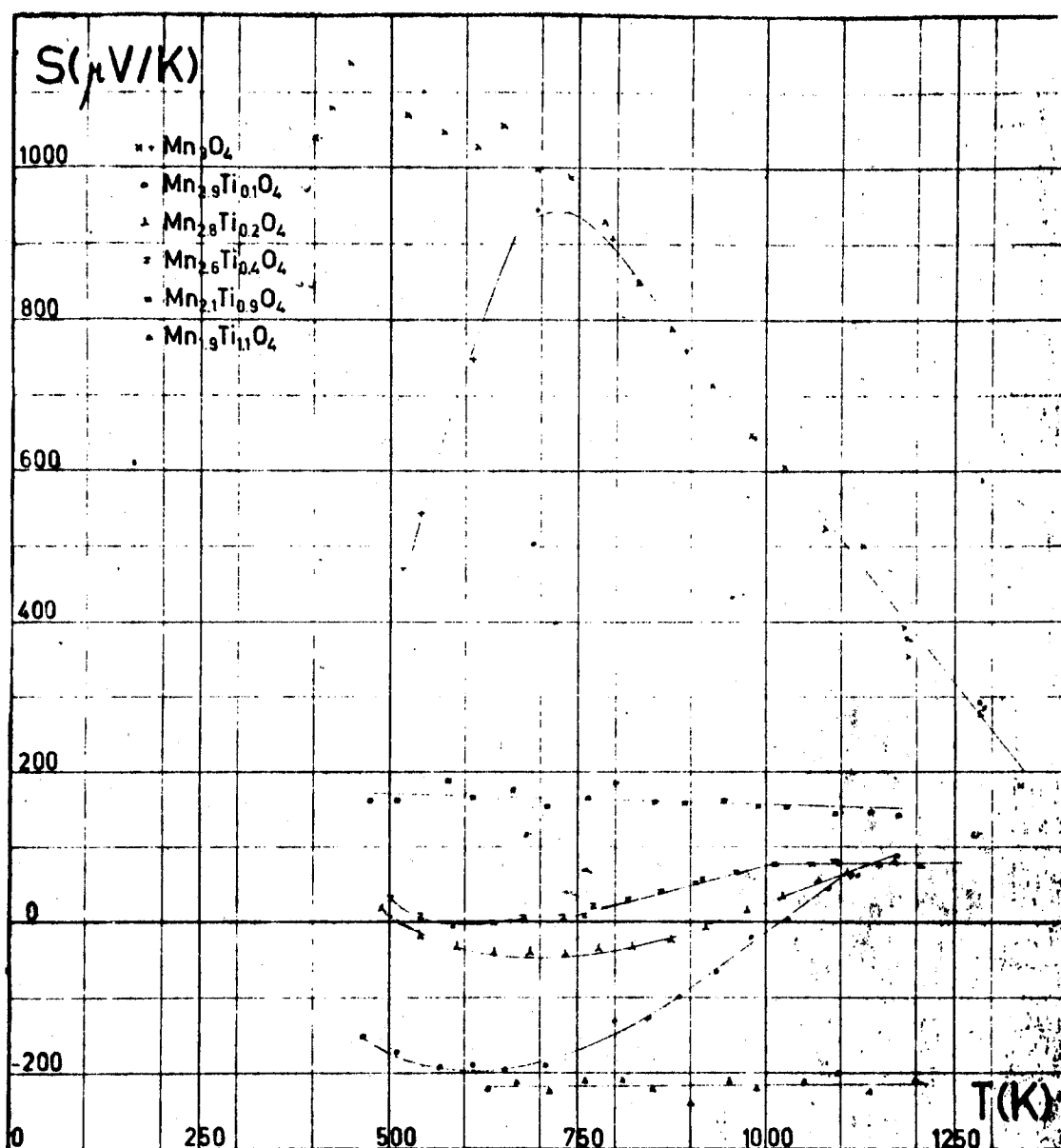


fig. 64: De Seebeckcoëfficiënt S als functie van de absolute temperatuur voor diverse mangaantitanaten.

(55) geldt $\rho \sim T \exp(E_a / kT)$, mits verondersteld mag worden, dat N_0 temperatuuronafhankelijk is, is in fig. 63 $\ln(\rho q / T) - 10 x$ weergegeven als functie van $1 / T$. De van het titaangehalte afhankelijke verschuiving resulteert erin, dat de grafieken uit elkaar getrokken worden, wat nodig is, omdat de soortelijke weerstand voor de meeste samenstellingen over het gehele temperatuurgebied vrijwel identiek is. Bij het meten van Mn_2TiO_4 werd begonnen met een kubisch materiaal, dat tijdens de meting bij hogere temperaturen (ongeveer boven $400^\circ C$) geordend werd en langzaam overging in tetragonaal Mn_2TiO_4 (grafiek β). Na afkoeling werd nogmaals gemeten

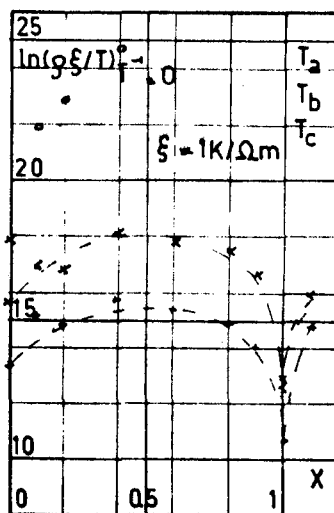
aan dit Mn_2TiO_4 (grafiek α), dat bij röntgenonderzoek tetragonaal bleek te zijn. Bij de beide meetreeksen van Mn_3O_4 (γ en δ) hebben de preparaten waarschijnlijk een verschil in stochiometrie, omdat hier sprake was van twee verschillende kristallen (zie ook 12.3). Bij verdere bestudering is nog opmerkelijk, dat er slechts een gering verschil in aktiveringsenergie optreedt voor samenstellingen met $0.1 \leq x \leq 0.9$ (zie verder 12.3).

De resultaten van de thermokrachtmetingen zijn weergegeven in fig. 64. De fout in deze metingen is meestal minder dan $10 \mu\text{V} / \text{K}$, maar bij temperaturen beneden 500 K bleek meten vrijwel onmogelijk, hetgeen veroorzaakt wordt door de hoge weerstand van het kristal, waardoor allerlei storingen optreden. Qua temperatuurafhankelijkheid zijn de gemeten grafieken in te delen in twee categorieën: nl. constant voor $x \geq 0.9$ (zie 12.3) en een "berg" of "dal"-vorm voor $x \leq 0.4$ (zie 12.4).

3 Interpretatie geleiding en thermokracht ($x \geq 0.9$).

Op grond van de Seebeckcoëfficiënt, die constant is voor $x = 0.9$ en $x = 1.1$, kan geconcludeerd worden, dat het aantal ladingsdragers voor deze twee samenstellingen constant is en bovendien dat er slechts sprake is van gaten- respectievelijk elektronengeleiding. Voor $x = 1.1$ betekent dit, dat de aktiveringsenergie in de geleiding (0.3 eV) toegeschreven moet worden aan de beweeglijkheid, hetgeen duidt op hopping via het $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ -niveau (zie 8.1 en 8.2). Hoewel de samenstelling door problemen bij de bereiding van $x = 1.1$ kan afwijken (met formule (64) vindt men uit de Seebeckcoëfficiënt $x = 1.035$), is uit het teken van de Seebeckcoëfficiënt wel duidelijk, dat er Ti^{3+} -ionen aanwezig zijn. Dezelfde redenering levert voor $x = 0.9$ hopping via $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ -niveau's met een aktiveringsenergie van 0.6 eV (zie fig. 65), hetgeen vrij veel is voor hoppingenergie, omdat die meestal varieert tussen 0.1 en 0.3 eV (45). Het Mn^{3+} -ion echter, dat een sterk Jahn-Teller-effect teweegbrengt, zal zijn omgeving extra deformer en een gedeelte van de hoppingenergie zal dus nodig zijn om deze sterke deformatie mee te laten "hoppen" (zie ook 8.2 bij polaron). Ook bij p-type MnO is een $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ -niveau van

fig. 65: Aktiveringsenergie in de geleiding E_a
 Bepaald uit fig. 63 als functie van
 het titaangehalte voor verschillende
 temperatuurgebieden ($T^{-1} < 10^{-3} \text{ K}^{-1}$;
 $10^{-3} \text{ K}^{-1} < T_b^{-1} < 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$;
 $T_c^{-1} > 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).



belang; Hed en Tannhausen (46) vonden hiervoor bij een preëxponentiële term van $T^{-3/2}$ een aktiveringsenergie van 0.57 eV, hetgeen nage-
 noeg gelijk is aan de aktiveringsenergie voor de geleidbaarheid van de $\text{Mn}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ -reeks voor $0.1 \leq x \leq 0.9$ (zie fig. 65). Omdat deze aktiverings-
 energie wel van de temperatuur maar nauwelijks van de samenstelling af-
 hangt, zal voor de samenstellingen met $0.1 \leq x \leq 0.9$ steeds gelden, dat
 het aantal ladingsdragers constant is. Dit lijkt evenwel in tegenspraak
 met wat uit de Seebeckcoëfficiënt voor $x < 0.5$ te verwachten is, maar in
 de volgende paragraaf zal bekeken worden, waarom de Seebeckcoëfficiënt
 ondanks het constante aantal ladingsdragers toch niet onafhankelijk is
 van de temperatuur. Een belangrijk punt is, dat in dit beeld het verschil
 in hoppingenergie tussen $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ - en $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ -niveau's de bijdrage
 van de lokale vervorming aan de aktiveringsenergie vormt (ongeveer 0.3 eV).

Een consequentie van de voorafgaande redenering is, dat in hausmanniet
 bij het $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ -niveau lokale deformatie ook een rol zal spelen,
 zodat de aktiveringsenergie van de geleidbaarheid in het temperatuurgebied
 tussen 400 en 650 K (grafiek γ) ter grootte van 0.57 eV waarschijnlijk
 alleen hoppingenergie is. Als gevolg hiervan zou het aantal ladingsdragers
 constant zijn en is daar de zg. exhausted-range bereikt. In het algemeen
 zou de temperatuur, waarbij deze range bereikt wordt, afhangen van de
 stochiometrie van het kristal en zou het aantal ladingsdragers bij het
 meer geoxideerde $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ veel groter en constant zijn, zodat voor geoxi-
 deerd Mn_3O_4 bij lage temperaturen dezelfde aktiveringenergie in de geleid-
 baarheid te verwachten is, als voor $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$. In dit geval behoeft bij
 oxidatie van hausmanniet ook niet aangenomen te worden, dat de geleiding
 plaatsvindt via $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, dat in een dunne laag aan de oppervlakte gevormd
 wordt, hetgeen voorgesteld werd door Sheftel (38).

Een ander belangrijk gegeven ontstaat uit de geleiding bij extrapola-
 tie naar $1/T = 0$ (zie fig. 66). Volgens formule (55) wordt deze afsnij-

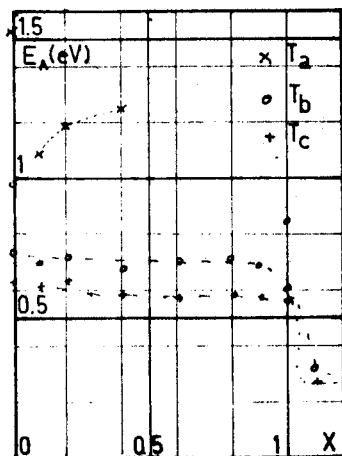


fig. 66 (links):
 $\ln(\rho q / T)$ bij extrapolatie naar $1/T = 0$, als functie van het titaangehalte voor diverse temperatuurgebieden (zie fig. 65).

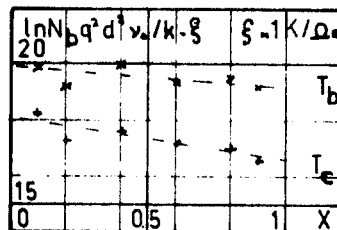


fig. 67 (rechts):
 $N_b q^2 d^2 v_0 / k$ als functie van de samenstelling (0.1 x 0.9) in twee temperatuurgebieden.

ding gegeven door:

$$(1 - \rho) \rho N_0 q^2 d^2 v_0 / k \tag{84}$$

Voor N_0 en ρ zijn de volgende verbanden met het titaangehalte te verwachten:

$$\rho = x / (2 - x) \tag{85}$$

$$N_0 = (2 - x) \cdot \frac{1}{2} N_b \tag{86}$$

waarin N_b de dichtheid van oktaëder- of B-plaatsen in het rooster is (zie 10.1). Elimineert men deze titaanafhangelijkheid dan ontstaat fig. 67, die toont, dat er nog een geringe afhankelijkheid overblijft, die waarschijnlijk aan v_0 toegeschreven moet worden. Het onregelmatige gedrag voor $x \leq 0.6$ kan mede veroorzaakt worden, doordat de geleiding in de tetragonale mangaantitanaten afhankelijk is van de kristalrichting.

Tenslotte willen we nog het duidelijke verschil in weerstand tussen kubisch en tetragonaal Mn_2TiO_4 noemen. Uit de ionenverdeling van het tetragonale Mn_2TiO_4 (zie 10.1, in het bijzonder fig. 48) blijkt, dat er slechts één mogelijkheid tot geleiding is, mits alleen hopping naar naaste buren plaatsvindt. Op grond hiervan zal de geleiding voornamelijk in de c-richting plaatsvinden en kan men grofweg een verdrievoudiging van de weerstand verwachten. Uit de grafiek (fig. 63) blijkt ook, dat er een aanzienlijk verschil in aktiveringsenergie optreedt (0.61 vs. 0.85 eV), hetgeen veroorzaakt kan worden door verschillen in bezetting van of afstand tot naaste buren bij beide kristalstructuren. Daarnaast kunnen oxidatie- en ordeningsverschijnselen een rol spelen, zodat het vooralsnog moeilijk is om conclusies te trekken. Evenwel geeft de hogere weerstand van het tetragonale materiaal een aanwijzing, dat de geleiding via de oktaëder-plaatsen geschiedt, omdat in andere gevallen nauwelijks een verandering te verwachten is in de geleiding.

2.4 Interpretatie Seebeckcoëfficiënt voor $x < 0.6$.

In de mangaantitanaatreeks treedt als gevolg van de tetragonale vervorming, die temperatuurafhankelijk is, een verschuiving van de energieniveau's op. Dit effect heeft geen enkele invloed op de geleiding, maar wel op de thermokracht en het kan verklaren, waarom de Seebeckcoëfficiënt voor $x < 0.6$ niet ongeveer constant is, terwijl dit op grond van de geleiding wel te verwachten is.

Bij een tetragonale vervorming van de oktaëdrische omringing van een B-ion ontstaat een verdere opsplitsing van de 5^3d -niveau's, zoals in fig. 68 is aangegeven. De grootte van de opsplitsing is afhankelijk van de sterkte van de deformatie. Vergelijken we de energie van een Mn^{3+} -ion met een elektronenconfiguratie $[Ar] (3d)^4$ in beide toestanden, dan heeft dit ion bij een tetragonale vervorming een lagere energie (verschil $2 B$), terwijl voor Mn^{2+} ($[Ar] (3d)^5$) en Ti^{4+} ($[Ar]$) geen verschil in energie bestaat. Het gevolg zal zijn, dat het Mn^{2+} / Mn^{3+} -niveau een hogere energie heeft bij een tetragonale vervorming, terwijl de Mn^{3+} / Mn^{4+} en Ti^{3+} / Ti^{4+} -niveau's dan juist een lagere energie bezitten.

Anderzijds veroorzaakt het Mn^{3+} -ion (een Jahn-Teller-ion) de tetragonale vervorming, zodat naarmate de assenverhouding meer van één afwijkt, het tetragonale veld sterker zal zijn. Deze assenverhouding is door Driessens (48) voor Mn_3O_4 als functie van de temperatuur gemeten (zie fig. 69), terwijl voor de overige mangaan-

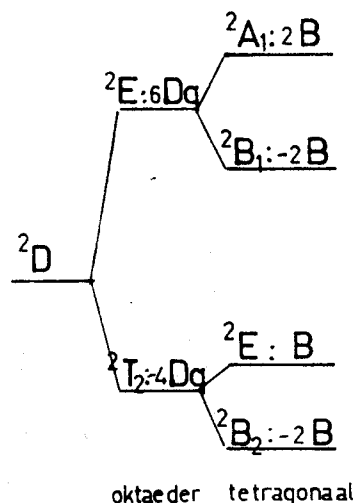


fig. 68:
Opsplitsing van 3^3d -niveau's bij een oktaëdrische omringing met en zonder tetragonale vervorming, volgens Watanabe (47).

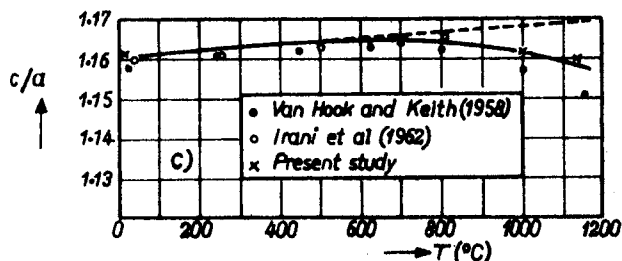


fig. 69:
Assenverhouding voor hausmanniet als functie van de temperatuur, volgens Driessens (48).

titanaten een dergelijke temperatuurafhankelijkheid te verwachten is, gelijk Wojtowitz (49) voor $Mn_{3-x}Fe_xO_4$ vond. De conclusie hieruit moet zijn, dat de sterkte van het tetragonale veld afhankelijk is van de temperatuur en dat de ligging van de verschillende energieniveaus temperatuurafhankelijk is.

Nu gaan we eerst kijken hoe dit verschijnsel de Seebeckcoëfficiënt beïnvloedt, om daarna met een afgeleide formule de temperatuurafhankelijkheid van het Mn^{2+} / Mn^{3+} -niveau voor drie samenstellingen te berekenen uit de gemeten Seebeckcoëfficiënt en hieruit conclusies te trekken over dit effect. Om de invloed van dit effect op de Seebeckcoëfficiënt te bepalen leggen we een temperatuurgradiënt aan over een kristal en onderzoeken we eerst een denkbeeldig tussenstadium, waarin het aantal ladingsdragers onafhankelijk is van de plaats (zie fig. 70). Als gevolg van het verschil in fermiënergie zullen de elektronen in fig. 70 naar hoge temperatuur bewegen en zal een tegenspanning en een concentratieverschil ontstaan. Dit proces zal doorgaan tot de diffusiestroom en de stroom tengevolge van het verschil in elektrochemische potentiaal een resultante nul hebben (zie fig. 71). Dit leidt voor het Mn^{2+} / Mn^{3+} -energieniveau met behulp van formule (45) tot een negatief teken voor de Seebeckcoëfficiënt.

Om dit verschijnsel theoretisch te beschrijven moet bij de afleiding van het Seebeckeffect in paragraaf 8.2 formule (61) vervangen worden door:

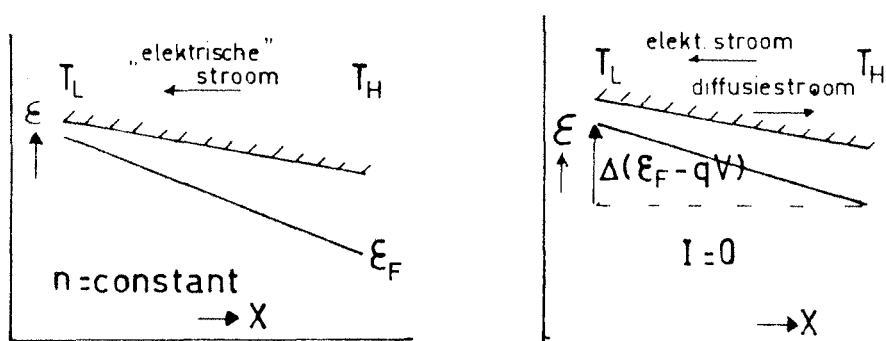


fig. 70 (links): Situatie bij een Mn^{2+} / Mn^{3+} niveau ingeval een temperatuurgradiënt aanwezig is, maar het aantal ladingdragers onafhankelijk is van de plaats.

fig. 71 (rechts): Situatie bij een Mn^{2+} / Mn^{3+} -niveau als de Seebeckcoëfficiënt gemeten wordt (vergelijk fig. 70).

$$\rho(T_1) = \rho(T_0) - \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{1}{2} \Delta T + \frac{\partial \rho}{\partial \epsilon} \left[\frac{1}{2} \Delta \epsilon_F - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_B}{\partial T} \right) \Delta T \right] + \dots \quad (87)$$

Nemen we verder aan, dat de hoppingenergie W niet merkbaar verandert, dan leidt dit voor de Seebeckcoëfficiënt (in plaats van (86)) tot:

$$S = -\frac{k}{q} \left\{ \ln \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right) - \frac{1}{k} \frac{\partial \epsilon_B}{\partial T} \right\} \quad (88)$$

Bij de interpretatie van het Seebeckeffect voor $0.1 \leq x \leq 0.6$ veronderstellen we nu, dat de eerste term van S ($= S_0$) onafhankelijk is van de temperatuur. Zodoende kan formule (88) als volgt geschreven worden:

$$\frac{1}{q} \frac{\partial \epsilon_B}{\partial T} = S(T) - S_0 \quad (89)$$

Door integratie van deze formule kan het verloop van het Mn^{2+} / Mn^{3+} - niveau ϵ_B als functie van de temperatuur bepaald worden uit S :

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_B(T) &= \epsilon_B(T) - \epsilon_B(T_{\text{overgang}}) = \\ &= q \int_{T_{\text{overgang}}}^T \{ S_0 - S(T) \} dT \end{aligned} \quad (90)$$

Het resultaat van deze berekening is weergegeven in fig. 72, waarbij voor S_0 de waarde van de Seebeckcoëfficiënt bij de overgangstemperatuur genomen is. Omdat we voor $x = 0.1$ bij temperaturen tussen 1100 en 1300 K niet beschikken over metingen, is ervan uitgegaan, dat het verloop van 1100 K tot de overgangstemperatuur (1300 K) identiek is aan hetzelfde gedeelte van de grafieken voor $x = 0.2$ en $x = 0.4$. Voor hausmanniet is het twijfelachtig of de eerste term van S (formule (88)) constant is, zodat voor Mn_3O_4 de berekening niet is uitgevoerd.

De grootte van de niveauverschuiving (fig. 72), welke voor $x = 0.1$ bij 500 K onge-

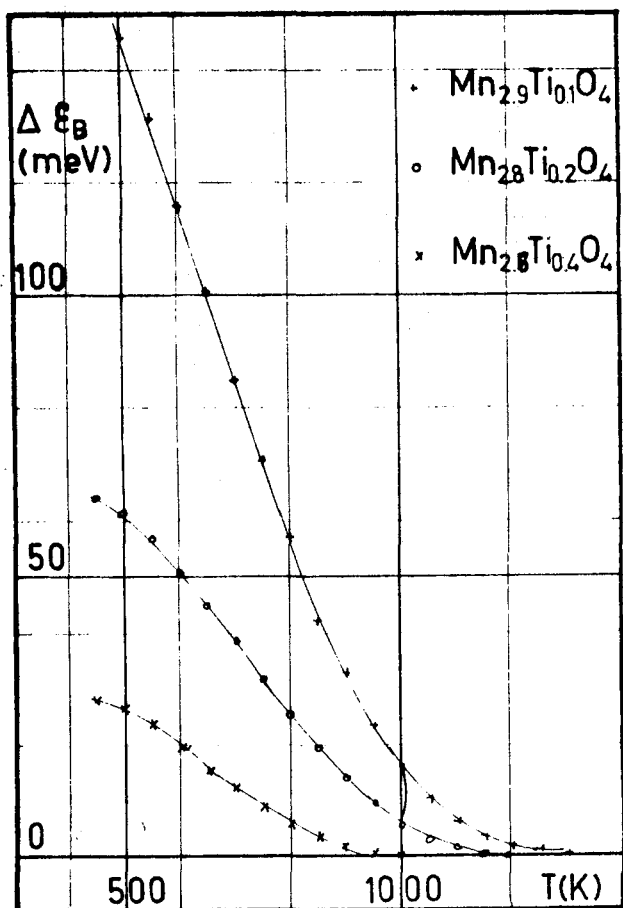


fig. 72: $\Delta \epsilon_B$ (zie formule (90)) als functie van de temperatuur voor samenstellingen met $x = 0.1, 0.2$ en 0.4 .

$\Delta \epsilon_B$ (meV)		
100		*
50		*
1		C/A

fig. 73;

niveaushuiving $\Delta \epsilon_B$ bij 500 K als functie van de assenverhouding bij 300 K.

veer 0.15 eV bedraagt, is een maatstaf voor de tetragonale opsplitsing. Daarnaast is in paragraaf 12.3 uit de aktiveringsenergieën in de geleidbaarheid voor hetzelfde effect een grootte van ongeveer 0.3 eV gevonden, hetgeen op een redelijke overeenstemming lijkt.

Tenslotte is er een verband te verwachten tussen de assenverhouding en de niveaushuiving (zie ook fig. 73), maar alleen met uitgebreider gegevens over de assenverhouding als functie van de temperatuur lijkt het mogelijk om deze afhankelijkheid kwantitatief te analyseren. Mocht dit een éénduidig verband opleveren dan moet met behulp van de assenverhouding de Seebeckcoëfficiënt zowel voor Mn_3O_4 als voor de andere tetragonale mangaantitanaten kwantitatief te verklaren zijn.

5 Evaluatie elektrische metingen.

De interpretatie van de elektrische metingen in de reeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ is voor een groot deel gebaseerd op de veronderstelling, dat het niet constant zijn van de Seebeckcoëfficiënt verklaard kan worden door een temperatuurafhankelijke verschuiving van de energieniveau's (12.4), terwijl het aantal ladingsdragers constant blijft. Deze veronderstelling heeft uiteraard ook gevolgen voor andere Mn-Ti-O-verbindingen, waarin Mn^{3+} -ionen een rol spelen bij de geleiding. Aan de hand van een literatuuronderzoek naar de geleiding van Mn-metaal-O- en in het bijzonder van Mn-Ti-O-verbindingen kan worden nagegaan of uitgaande van een analoge veronderstelling voor deze materialen een geleidingsmodel te vinden is. Daarnaast kunnen metingen van de Hall-beweeglijkheid in de reeks $Mn_{3-x}Ti_xO_4$ meer duidelijkheid verschaffen over de geleiding in de door ons onderzochte titaangesubstitueerde hausmannietreeks.

Verdere metingen van de geleiding in tetragonaal Mn_2TiO_4 kunnen ook

interessante gegevens opleveren. Hiervoor is echter nodig, dat het tetragonale Mn_2TiO_4 in monokristallijne vorm te verkrijgen is, hetgeen mogelijk door langzaam af te koelen te bereiken is. In dit materiaal zal de geleiding in de c-richting via naaste buren plaatsvinden, terwijl loodrecht op de c-richting alleen hopping naar verder afgelegen buren kan optreden, zodat door metingen van de geleiding in beide richtingen hierover informatie verkregen wordt.

Tenslotte blijkt, dat wat betreft het zoeken naar een katalysator voor de fotoëlektrolyse deze metingen tot de conclusie leiden, dat alleen $Mn_{1.9}Ti_{1.1}O_4$ voldoet aan twee van de gestelde eisen nl n-type en vrij lage weerstand. Toepassing in een PEC-cel lijkt pas aantrekkelijk als de bandafstand, die nog niet bekend is, ongeveer 2 eV blijkt te zijn.

Algemene conclusies van dit afstudeerwerk.

- De katalytische werking van éénkristallijn rutiel blijkt duidelijk richtingsafhankelijk te zijn, hetgeen waarschijnlijk niet te verklaren is door verschillen in oppervlakteruwheid.
- Het geleidingsmechanisme in de mangaantitanaatreeks is hopping met een drempelenergie van ongeveer 0.6 eV voor het $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ -niveau en voor het $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ -niveau een hoppingenergie, die maximaal 0.3 eV bedraagt (voor $x = 1.1?$).
- Voor het $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ -niveau lijkt hopping eveneens waarschijnlijk, hetgeen betekent, dat de hoppingenergie ongeveer 0.6 eV bedraagt.
- Alleen $\text{Mn}_{1.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_4$ is een mogelijke katalysator voor toepassing van fotoëlektrolyse; de bandafstand is echter nog niet bekend.

Noten en referenties.

1. J. Talboom, Een opstelling voor de ontleding van water aan halfgeleideroppervlakken (rutiel) door licht, stageverslag T.H.E., vakgroep vaste stof (1977).
2. C. Weast e.a., Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Company, Cleveland (1975), pag D-46.
3. J.G. Mavroides, D.I.Tchernev, J.A. Kafalas & D.F. Kolesar, Materials Research Bulletin, Vol 10, pag 1023- 1030 (1975).
4. K. Honda & A. Fujishama, Nature, Vol 238, pag 37-38 (1972).
5. A. Fujishama, K. Kohayakawa & K. Honda, Journal of the Electrochemical Society, Vol 122, No 11, pag 1487-1489 (1975).
6. J.F. Houlihan, D.P. Madacsi, E.J. Walsh & L. N. Mulay, Materials Research Bulletin, Vol 11, pag 1191-1198 (1976).
7. J.L. Desplat, Journal of applied physics, Vol 47, No 11, pag 5102-5104 (1976).
8. M. Gleria & R. Memming, Journal of electroanalytical chemistry, Vol 65, pag 163-175 (1975).
9. M. Okuda, K. Yoshida & N. Tanaka, Japanese Journal of applied physics, Vol 15, No 8, pag 1599-1600 (1976).
10. R.D. Nasby & R.K. Quinn, Materials Research Bulletin, Vol 11, pag 985- 992 (1976).
11. J.G. Mavroides, J.A. Kafalas & D.F. Kolesar, applied physics letters, Vol 28, No 5, pag 241-243 (1976).
12. R.K. Quinn, R.D. Nasby & R.J. Baughmann, Materials Research Bulletin, Vol 11, pag 1011-1018 (1976).
13. G. Hodes, D. Cohen & J. Manassen, Nature, Vol 260, pag 312-313 (1976).
14. H. Tsubamura, M. Matsumura, Y. Nomura & T. Amamiya, Nature, Vol 261, pag 402-403 (1976).
15. H. Morisaki, T. Wanabe, M. Iwase & K. Yazawa, applied physics letters, Vol 29, No 6, pag 338-340 (1976).
16. A.J. Nozik, Nature, Vol 257, pag 383-386 (1975).
17. H. Morisaki, M. Hariya & K. Yazawa, applied physics letters, Vol 30, No 1, pag 7-9 (1977).
18. H. Eyring, D. Henderson & W. Jost, Physical Chemistry, an advanced treatise, Volume 9a: Electrochemistry, Academic Press, New York / London, pag 167 e.v. (1970).

19. W.W. Gärtner, physical review, Vol 116, No 1, pag 84-87 (1959).
20. Referentie 2, pag D-141 e.v. .
21. H. Eyring, D. Henderson & W. Jost, Physical Chemistry, an advanced treatise, Volume 9b: Electrochemistry, Academic Press, New York / London, pag 550 e.v. (1970).
22. M.D. Archer, Journal of applied electrochemistry, Vol 5, pag 17-38 (1975).
23. Hynek, Astrophysics, Mc Graw Hill Book Company Inc, New York / Toronto / London, pag 272 (1951).
24. L. Broer, Statistische mechanica, dictaat T.H.E. (1974).
25. M. Alonso & E. Finn, Fundamentele natuurkunde, deel 3: golven, Agon Elsevier, Amsterdam / Brussel (1973).
26. Referentie 2, pag F-78, D-256 en B-200.
27. D. Zwingel, Solid State Communications, Vol 20, pag 397-400 (1976).
28. K.G. Geraghty & L.F. Donaghey, Journal of the electrochemical society, solid state science and technology, Vol 123, No 8, pag 1201-1207 (1976).
29. W. Visscher, Electrochemie, Dictaat T.H.E. .
30. Ontleend een het college "elektrische transportverschijnselen in halfgeleiders" van prof F. v.d. Maesen; hetzelfde kan gevonden worden in:
B.R. Nag, Theory of electrical transport in semiconductors, Pergamon Press, London (1972).
31. Conwell & Weiszkopf, Physical review, Vol 77, pag 388-390 (1950).
32. I.G. Austin & N.F. Mott, Advanced Physics, Vol 18, pag 41-102 (1969).
33. B.A. Griffiths e.a. Philosophical magazine, Vol 22, pag 163 e.v. (1970).
G.H. Jonker, Journal of physics and chemistry of solids, Vol 9, pag 165 e.v. (1959).
34. B. Yates, Thermal Expansion, Plenum Press, New York / London (1972).
35. Y.S. Touloukian, R.K.Kirby, R.E. Taylor & P.D. Desai, Thermal Expansion, Metallic elements and alloys, Ifi / Plenum, New York / Washington (1975).
36. E.M. Logothetis & K. Park, Solid State Communications, Vol 16, pag 909-912 (1975).
37. R. van Tol, Defect-chemische eigenschappen van Mn_3O_4 bij hoge temperaturen, afstudeerverslag T.H.E., vakgroep fysische chemie, (1977).

38. I.T. Sheftel & Y.V. Pavlotskii, (translation from) *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorganicheskiĭ Materialy*, Vol 2, No 5, pag 918-928 (1966); *Inorganic Materials* pag 782-789.
39. A. Miller, *Journal of applied physics*, Vol 31, No 5, 261S-262S (1960).
40. C. Haas, *Journal of physics and chemistry of solids*, Vol 26, pag 1225-1232 (1965).
41. F.G. Smit, *De elektrische geleiding in mangaan- en zinkferrieten al dan niet gesubstitueerd met titaan, afstudeerverslag T.H.E., vakgroep vaste stof* (1975).
42. V.A.M. Brabers, *Mangaan-Ferrieten, intern rapport T.H.E., vakgroep vaste stof* (1968).
43. J. Talboom, *De absolute Seebeckcoëfficiënt van ijzertitanaten tussen 350 en 1100 K, stageverslag T.H.E., vakgroep vaste stof* (1976).
44. A.A. Shchepetkin, R.G. Zakharov, E.A. Zinigrad, A.N. Men' & G.I. Chufarov, *Doklady Chemistry*, Vol 184, pag 17-19 (1969).
45. I.G. Austin & N.F. Mott, *Journal of non-crystalline solids*, Vol 2, pag 474 e.v. (1970).
46. A.Z. Hed & D.S. Tannhauser, *Journal of chemical physics*, Vol 7, No 6, pag 2090-2103.
47. H. Watanabe, *Operator methods in ligand field theory*, Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs (1966).
48. F.C.M. Driessens, *Inorganic Chimia Acta*, pag 193-201 (1967).
49. P.J. Wojtowicz, *Physical Review*, Vol 116, No 1, pag 32-45 (1959).

Lijst van gebruikte symbolen.

Bij elk symbool is de paragraaf vermeld, waarin het geïntroduceerd werd:

\bar{a}verselling.	8.1
Aconstante.	2.1
Akinetische term.	8.1
Aoppervlakte	8.2
Aamplitudo van vibratie	8.3
Been van de twee parameters, die gebruikt worden om de opsplitsing ten gevolge van een extra tetragonaal veld te beschrijven	12.4
cconstante	8.1
C"veerconstante"	8.3
c_0constante	2.2
ddikte van ruimteladingsgebied	2.1
dafstand tussen putjes, die met polaronen bezet kunnen zijn	8.2
d_0constante (dimensie: lengte)	2.1
D_pdiffusieconstante voor gaten	2.1
eelektron	1.
Eenergie (ook ϵ)	2.2
Eelektrisch veld	8.2
\vec{E}elektrisch veld (vectoriëel)	8.1
E_aaktiveringsenergie	12.3
E_relektrisch veld	3.2
fverdelingsfunctie van elektronen in 6-dimensionale toestandsruimte	8.1
\underline{F}uitwendige kracht	8.1
f_0verdelingsfunctie f in evenwichtstoestand	8.1
∇f = grad f = ($\partial f / \partial x$, $\partial f / \partial y$, $\partial f / \partial z$)	8.1
$\nabla_{\underline{v}} f$ = ($\partial f / \partial v_x$, $\partial f / \partial v_y$, $\partial f / \partial v_z$)	8.1
$g(x)$generatiefunctie; aantal gaten en elektronen, dat per seconde per volumeneenheid gecreëerd wordt	2.1
G_0constante; gelijk aan $\gamma \Gamma_0 / h \nu$	2.1
hconstante van Planck	1.

Istroom	11.2
I(x) . . .	intensiteit van het licht	2.1
j	$\sqrt{-1}$ (imaginair getal)	11.3
Jstroombichtheid	2.1
\underline{J}stroombichtheid (vectoriëel)	8.1
kconstante van Boltzmann	2.2
llengte (van kristal)	8.3
Lcoëfficiënt van zelfinductie	11.3
L_{DR}diffusierecombinatielengte voor een gat; gelijk aan	
	$\sqrt{D_p} \tau$	2.1
m"massa" van atoom	8.3
M_1, M_2coëfficiënt van wederkerige inductie	11.3
m^*effectieve massa van elektron in vaste stof	8.1
nelektronendichtheid	8.1
n_1, n_2brekingsindex	2.2
$n(E)$spectrale energieverdeling	2.2
N_bdichtheid van B-plaatsen in spinelrooster	12.3
N_c, N_veffectieve toestandsdichtheid in de geleidings- resp. valentieband	8.1
N_0putjes-(toestands-)dichtheid	8.2
pgatendichtheid	2.1 / 8.1
Paantal sprongen, dat een polaron per seconde kan maken naar een naburige onbezette plaats	8.2
p_{O_2}, p_zpartiële zuurstofdruk	10.
p^+gat	1.
p_0gatendichtheid p in evenwichtstoestand	2.1
qelementaire lading	2.1
Rweerstand	11.2
sanharmonische constante	8.3
SSeebeckcoëfficiënt	8.1
ttijd	8.1 / 8.3
Tabsolute temperatuur	2.2
T_σ, T_πtransmissiecoëfficiënt	2.2
U_A, U_Hpotentiële energie	8.3
U_p, U_sspanning (ook ψ)	11.3
Vspanning, potentiaal (ook U)	2.1 / 11.1

Wdrempelenergie	8.2
xplaats, afstand	2.1 /8.3
xtitaangehalte in $Mn_{3-x}Ti_xO_4$	7.
x_0interatomaire afstand in het potentiaalminimum	8.3
\bar{x}gemiddelde nabuuraafstand	8.3
αabsorptiecoëfficiënt voor licht	2.1
αuitzettingscoëfficiënt	8.3
γfractie van de fononen, die een elektron-gat paar creëert	2.1
ϵenergie (ook E)	8.1
$\Delta\epsilon_B$niveauverschuiving	12.4
ϵ_Ffermiënergie	8.1
ϵ_0elektrische permeabiliteit van vacuüm	2.2
ϵ_rrelatieve elektrische permeabiliteit	2.2
ηrendement	2.2
θhoek	2.2
μbeweeglijkheid	8.1
μ_0magnetische permeabiliteit van vacuüm	2.2
μ_rrelatieve magnetische permeabiliteit	2.2
νfrequentie (golf-)	1.
ρsoortelijke weerstand	12.2
σgeleidingsvermogen, soortelijke geleiding	8.1
τrecombinatietijd	2.1
τrelaxatietijd	8.1
$\langle\tau\rangle$verwachtingswaarde van de relaxatietijd	8.1
$d^3\tau$volumenelement	8.1
ψwerkfunctie	2.1
ψ_0verschil in werkfunctie tussen halfgeleider en elektrolyt in geval het spanningsverschil nul is	2.1
ωcirkelfrequentie	11.3
ω_0grondfrequentie ($= \sqrt{C / m}$)	8.3