

EEN ONDERZOEK NAAR DE STRUKTUUR
EN DE ELEKTRISCHE EIGENSCHAPPEN VAN
OXIDISCHE MANGAANIJZERSPINELLEN

An investigation of the structure and the electrical
properties of oxidic manganese-iron-spinels
(with a summary in English)

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
TECHNISCHE WETENSCHAPPEN AAN DE TECHNISCHE
HOGESCHOOL TE EINDHOVEN OP GEZAG VAN DE REC-
TOR MAGNIFICUS PROF.Dr.Ir.A.A.Th.M. VAN TRIER,
HOOGLERAAR IN DE AFDELING DER ELEKTROTECHNIEK,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN
OP DINSDAG 26 MEI 1970 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR.

DOOR

VICTOR ANTONIUS MARIE BRABERS

GEBOREN TE MAASTRICHT

Offset-Drukkerij Biblo 's-Hertogenbosch

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOR
PROF.Dr. C. ZWIKKER

aan mijne

INHOUD

HOOFDSTUK I	INLEIDING	7
HOOFDSTUK II	LITERATUURESPREKING	11
II.1	Het onderzoek van de structuur.	11
II.1.1.	De kristalstructuren van de stoffen $Mn_xFe_{3-x}O_{4+y}$	11
II.1.2.	De zuurstofstapeling.	13
II.1.3.	De verdeling van de kationen.	14
II.1.4.	De waardigheden van de kationen.	18
II.1.4.1.	De elektronenverdeling op de oktaeder- plaatsen.	18
II.1.4.2.	Magnetische eigenschappen als informatie- bron voor de ionenwaardigheden.	19
II.1.4.3.	Strukturele gegevens als informatiebron voor de ionenwaardigheden.	22
II.1.4.4.	De elektrische transportverschijnselen als informatiebron voor de elektronenverdeling.	23
II.2	Thermodynamische gegevens betreffende de bereiding van oxidische mangaanijzerspinellen.	24
II.3	Elektrische transportmechanismen in overgangsmetaal-oxiden, bandgeleiding contra hoppinggeleiding.	27
II.4	Elektrische metingen aan stoffen uit het systeem $Mn_xFe_{3-x}O_4$.	29
HOOFDSTUK III	EXPERIMENTELE TECHNIEKEN	36
III.1	De bereiding van de materialen $Mn_xFe_{3-x}O_4$.	36
III.2	De meting van de thermische uitzetting.	41
III.3	De elektrische metingen.	43
III.3.1.	De weerstandsmeting.	43
III.3.2.	De thermo-elektrische metingen.	44
III.3.3.	Het Hall-effekt.	45
III.3.4.	De röntgen- en IR-metingen.	47

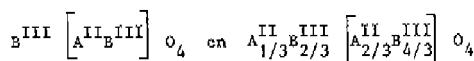
HOOFDSTUK IV	INFRAROOD ONDERZOEK VAN DE OXIDISCHE MANGAANIJZERSPINELLEN	48
IV.1	Inleiding.	48
IV.2	De infrarood spectra van de oxidische mangaan- ijzerspinellen.	50
HOOFDSTUK V	DE CLUSTERVORMING VAN OKTAEDRISCHE Mn^{3+} -IONEN EN HET ONTMENGGEBIED IN HET MANGAANRIJKE DEEL VAN HET SYSTEEM $Mn_xFe_{3-x}O_4$	57
V.1	Inleiding.	57
V.2	De roosterparameters van tetragonale mangaanijzer- spinellen.	58
V.3	Oxidatie en Mn^{3+} -clustervorming in de tetragonale spinellen.	60
V.4	De transformatietemperatuur als functie van het mangaangehalte.	64
V.5	Enige opmerkingen over het ontmenggebied in het fasediagram.	70
HOOFDSTUK VI	DE ELEKTRISCHE GELEIDBAARHEID	74
VI.1	Over het mechanisme van de elektrische geleiding in de stoffen $Mn_xFe_{3-x}O_4$; bandgeleiding of hopping- geleiding.	74
VI.2	Meetresultaten voor de elektrische geleidbaarheid.	77
VI.3	De thermo-elektrische eigenschappen.	87
LITERATUUR		92
SAMENVATTING		97
SUMMARY		100
Dankwoord en levensbericht		103

HOOFDSTUK I INLEIDING

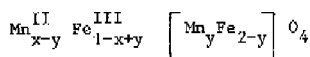
Ferro- en ferrimagnetische stoffen vormen een belangrijke groep van materialen voor elektrotechnische toepassingen. Aan deze magnetische materialen worden dikwijls bijzondere eisen gesteld o.a. wat betreft de elektrische geleidbaarheid, magnetostrictie, permeabiliteit enz. De ferromagnetische metalen bijvoorbeeld hebben bij kamertemperatuur een elektrisch geleidingsvermogen in de grootteorde van $10^{+5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Voor verschillende toepassingen is het gewenst om over magnetische materialen met een relatief lage geleidbaarheid te beschikken. Materialen welke onder meer aan deze eis voldoen, kunnen gezocht worden bij de groep stoffen, die in de literatuur met ferrieten wordt aangeduid. In het algemeen verstaat men onder ferrieten die stoffen welke bestaan uit mengkristallen van een of meerdere metaaloxiden met de ijzeroxiden. Ingedeeld naar de kristalstructuur zijn hierbij een drietal belangrijke groepen te onderscheiden nl. de spinellen, de granaten en de hexagonale ferrieten. De fysische eigenschappen van een ferriet kunnen sterk beïnvloed worden door de structuur, de samenstelling en de bereidingswijze. Een gedegen kennis van de relatie structuur-fysische eigenschappen is dan ook vereist om materialen met een gewenste combinatie van eigenschappen te kunnen fabriceren. In dit proefschrift worden nu een aantal experimenten beschreven welke tot doel hebben een beter inzicht te verschaffen in het verband tussen structuur en elektrische eigenschappen van oxidische mangaanijzerspinellen ($\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$), waarvan de ijzerrijke spinellen ($x < 1,5$) de basis vormen van de technisch belangrijke mangaanzink- en mangaan-magnesium ferrieten.

De mangaanijzerspinellen kristalliseren zoals reeds uit de naam blijkt in een spinelstructuur. De structuur van mangaanijzerspinellen of mangaanferrieten wijkt echter af van de zuivere $\text{Fd}3\text{m}$ (O_h^7)-symmetrie, welke de symmetrie van de ideale spinelstructuur is. Er treden bij mangaanijzerspinellen twee typen afwijkingen van deze symmetrie op namelijk
1e door verschillende kationverdelingen over de beschikbare octaeder- en tetraederplaatsen
2e door veranderingen in de F.C.C. stapeling van de zuurstoffionen.

ad 1 Een eenheidscel van de ideale spinelstructuur bevat acht eenheden AB_2O_4 en is opgebouwd uit een F.C.C. rooster van relatief grote zuurstofionen. Tussen de zuurstofionen bevinden zich per eenheidscel 64 tetraederholten en 32 oktaederholten waarvan er respectievelijk 8 en 16 gevuld zijn met kationen. Uit röntgenografisch onderzoek is nu gebleken dat bij het mineraal spinel ($Mg Al_2 O_4$) de tweewaardige Mg -ionen op de tetraederplaatsen zitten en de driewaardige Al -ionen op de oktaederplaatsen. Een dergelijke structuur wordt de normale spinelstructuur genoemd; in formule weergegeven door $Mg^{2+} [Al_2^{3+}] O_4$. De metaalionen welke tussen de haakjes staan bezetten de oktaederplaatsen. Behalve de normale spinelstructuur is ook een inverse en een statische verdeling mogelijk d.w.z. dat de tweewaardige metaalionen niet uitsluitend op tetraederplaatsen zitten, maar ook oktaederplaatsen kunnen bezetten; in formule :



De afwijking van de ideale spinelstructuur t.g.v. de kationverdeling wordt bij mangaanferrieten veroorzaakt doordat er meestal geen twee ionsoorten in de verhouding 2 : 1 aanwezig zijn (parameter x) terwijl ook de bezetting van tetraeder- en oktaederplaatsen door respectievelijk twee- en driewaardige ionen niet opgaat. Voor een mangaanferriet met samenstelling $Mn_x Fe_{3-x} O_4$ kan de volgende kationverdeling gegeven worden



De verdeling welke gekarakteriseerd wordt door de parameter y is door een aantal auteurs m.b.v. röntgen- en neutronendiffractie als functie van x bepaald. De waardigheid van de tetraederionen vormt geen probleem; de opvattingen over de waardigheden van de oktaederionen daarentegen zijn niet eenduidig. Aangezien er $(1-x+y)$ tetraedrische Fe^{3+} -ionen zijn moeten er evenveel oktaedrische ionen tweewaardig zijn i.v.m. de elektroneutraliteit van het systeem. Tussen de twee- en driewaar-

dige oktaedrische ionen stelt zich een evenwicht in volgens



Het probleem is nu te bepalen aan welke kant dit evenwicht ligt bij lage en aan welke kant bij hoge temperatuur.

ad 2. De zuurstofionen van een reëel spinelkristal vormen slechts in eerste benadering een F.C.C. structuur. Tengevolge van deformaties welke veroorzaakt worden door de metaalionen treden er afwijkingen van de kubisch dichtste bolstapeling op. Hierbij zijn twee gevallen te onderscheiden al naar gelang de kubische structuur over grote afstand gehandhaafd blijft of niet. De tetraederholten zijn meestal te klein om de metaalionen te bevatten, waardoor de zuurstofionen van de tetraeders naar buiten en de oktaeders in elkaar gedrukt worden. Deze afwijking van de ideale structuur wordt gekenmerkt door de zuurstofparameter u , welke voor het ideale geval 0,375 is en voor reële kristallen meestal groter. Andere afwijkingen welke zelfs aanleiding geven tot een volledige verstoring van de kubische symmetrie worden veroorzaakt door de elektronenconfiguratie van de metaalionen en kunnen beschouwd worden het gevolg te zijn van het Jahn-Teller effect. Zo geven de oktaedrische Mn^{3+} -ionen t.g.v. het Jahn-Teller effect een tetragonale oprekking van de spinelstructuur, indien de concentratie boven een kritieke waarde uitkomt.

Het hier beschreven onderzoek naar de structuur van de stoffen uit het systeem $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ richt zich op een model voor de waardigheden van de oktaederionen, de kationverdeling over de deelroosters, de clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen en de tetragonaliteit van de mangaanijzer-spinellen. Samen met deze structurele gegevens worden de elektrische eigenschappen zoals de thermokracht, het elektrisch geleidingsvermogen en de Hall-beweeglijkheid nader bestudeerd. In hoofdstuk II wordt een uiteenzetting gegeven van de literatuur welke betrekking heeft op de structuur, de bereiding en de elektrische eigenschappen van oxidische mangaanijzer-spinellen. Hoofdstuk III behandelt de verschillende meetmethoden welke gebruikt zijn evenals de experimentele technieken die toegepast zijn voor

de bereiding van poly- en éénkristallijne materialen. In hoofdstuk IV wordt een model gegeven voor de roostertrillingen van tetragonaal vormde spinellen, waarmee getracht wordt de infra-rood spectra van mangaanijzerspinellen te verklaren en informatie te krijgen over de waardigheden van de kationen. In hoofdstuk V wordt de overgang van de kubische naar de tetragonale structuur nader bestudeerd, waarbij de relatie tussen de Mn^{3+} -clustervorming en het optreden van een ontmengingsgebied in het fase-diagram een belangrijke rol speelt. Hoofdstuk VI geeft de resultaten van de elektrische metingen, waarbij nagegaan wordt welk elektrisch transport-model het beste aansluit bij de experimentele gegevens.

HOOFDSTUK II LITERATUURBESPREKING

II.1. HET ONDERZOEK VAN DE STRUKTUUR

II.1.1. DE KRISTALSTRUKTUREN VAN DE STOFFEN $Mn_x Fe_{3-x} O_{4+y}$

In het systeem $Mn_x Fe_{3-x} O_{4+y}$ komen drie kristalstructuren voor nl. de kubische spinelstructuur, een tetragonaal vervormde spinel (Hausmanniet) en een orthorhombische structuur. Wanneer het mangaangehalte kleiner of gelijk is aan 1,9 is het materiaal bij kamertemperatuur kubisch, wanneer $x > 1,9$ is de structuur tetragonaal¹⁻²⁾. Deze tetragonale structuur gaat bij hogere temperatuur over in de kubische structuur³⁻⁴⁾. Voor tetragonale mangaanhoudende spinellen zijn de overgangstemperatuur en de assenverhouding een functie van de oktaedrische mangaanconcentratie en van de andere aanwezige ionen⁵⁻⁶⁾. Het optreden van de tetragonale deformatie van het spinelrooster kan worden toegeschreven aan een cooperatieve Jahn-Teller vervorming van de $Mn^{3+} O_6^{2-}$ oktaeders⁷⁾. Met behulp van een beschouwing over "semicovalente" bindingen komt men tot een analoog resultaat⁸⁾. De tetragonale transformatie in het hier beschouwde systeem werd door Finch c.s.⁹⁾ vanwege het ontbreken van een discontinuïteit in het molaire volume als functie van de samenstelling, als een tweede orde overgang aangeduid. Een gesimplificeerde theoretische analyse van dit probleem werd door Wojtowicz¹⁰⁾ gegeven met als resultaat, dat de transformatie een eerste orde overgang zou zijn. Kanamori¹¹⁾ beschreef de kristalovergang m.b.v. een microscopische Hamiltoniaan, waarbij rekening gehouden werd met de interactie tussen roostertrillingen en de elektronenwolken. Wanneer de anharmonicitetsterm verwaarloosd wordt is het resultaat een 2^{de} orde overgang, wordt deze term niet verwaarloosd dan is de overgang van de eerste orde. Ook de spinbaankoppeling kan bij de tetragonale transformatie een rol spelen¹²⁾, hetgeen bij het hier bestudeerde systeem waarschijnlijk van ondergeschikt belang zal zijn.

Het experimentele onderzoek naar de overgang kubisch-tetragonaal in de spinelstructuur is moeilijk doordat deze transformaties meestal bij hoge temperaturen optreden, waar de diffusie van de kationen een belangrijke rol gaat spelen. Door Robbrecht¹³⁾ werd dan ook een uitbreiding aan het model van Wojtowicz gegeven, door het optreden van een ionendiffusie in de beschouwing te betrekken. Door Mänsilä^{V14)} werd dit model aan $Mg Mn_2O_4$ getoetst. Behalve de kationendiffusie van oktaeder-naar tetraederplaats en omgekeerd, is ook een diffusie van ionen op alleen oktaederplaatsen mogelijk, waardoor een cluster van gedeformeerde oktaeders kan ontstaan en zelfs een ontmenggebied in het fasediagram mogelijk wordt.^{3,4)} Door Haas¹⁵⁾ is op basis van symmetrie-overwegingen en met behulp van de theorie van Landau¹⁶⁾ over fase-overgangen een voorspelling gedaan omtrent de aard van de kristalovergangen in de spinelstructuur. Hiervit volgt, dat de overgang van een kubisch spinel (ruimtegroep O_h^7) naar een tetragonaal-ervormd spinel (ruimtegroep D_{4h}^{19}) van de eerste orde moet zijn en dat bij deze overgang een ontmenggebied optreedt. Dit ontmenggebied wordt door verschillende auteurs ook in het mangaanferriet-systeem gevonden^{3,14,17)}; de grote spreiding, die voor de grenzen van het systeem aangegeven wordt, kan waarschijnlijk verklaard worden door aan te nemen, dat niet steeds onder evenwichtscondities gewerkt is. Het optreden van dit ontmenggebied duidt er dus op, dat in het mangaanferriet-systeem de tetragonale transformatie een eerste orde overgang is. Over de transformatie-temperatuur als functie van het mangaangehalte, beter gezegd als functie van het oktaedrische Mn^{3+} -gehalte, zijn weinig exacte gegevens bekend o.a. in verband met het optreden van de ontmenging⁹⁾. Door Červinka is voor een kubisch ferriet met samenstelling $x = 1,88$ tevergeefs gezocht naar een transformatie beneden kamertemperatuur. Door O'Bryan c.s.¹⁹⁾ werd deze transformatie bij $260^\circ C$ gevonden. De oorzaak van deze discrepantie is te zoeken in de verschillende bereidingen, waardoor de oktaedrische Mn^{3+} -concentratie verschillend is. Ook de literatuurwaarde voor het transformatiepunt van Mn_3O_4 schommelt nog al en wel tussen $1110^\circ C$ ²⁰⁾ en $1170^\circ C$ ²¹⁾, hetgeen eveneens op een verschillende samenstelling teruggevoerd kan worden.

De orthorhombische structuur (ruimtegroep $D_{2h} - Imma$) komt in het $Mn_xFe_{3-x}O_{4+y}$ -systeem slechts voor in een zeer beperkt samenstellingsgebied en alleen bij lage temperatuur. Beneden $119 K$ gaat stoechiometrisch magnetiet (Fe_3O_4) t.g.v. een elektronenordening op de oktaederplaatsen over in een orthorhombische structuur^{22,23)}. Door kleine concentraties

vreemde ionen op de oktaederplaatsen in te bouwen kan deze elektronen- ordening verstoord worden, zodat de overgangstemperatuur naar iets hogere waarden verschuift of de overgang zelfs niet meer optreedt²⁴⁾. Behalve vreemde ionen kunnen ook kationvacatures, welke hoofdzakelijk op de oktaederplaatsen voorkomen²⁵⁾, aenzelfde rol vervullen. Het existentiegebied van de orthorhombische structuur beperkt zich dus tot lage temperatuur ($T \leq 120^\circ\text{K}$) en laag mangaangehalte ($x \leq 0,05$).

II. 1.2. DE ZUURSTOF STAPELING

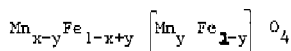
Zoals reeds in de inleiding vermeld werd, bestaat de spinelstructuur uit een F.C.C. stapeling van zuurstof-ionen. Tengevolge van de grootte van de tetraederionen treden in de kubische mangaanferrieten afwijkingen van deze stapeling op, welke beschreven worden met de zuurstofparameter u ²⁶⁾. M.b.v. neutronendiffractie is deze zuurstofparameter voor een aantal stoffen bepaald²⁷⁻²⁹⁾. Hieruit blijkt, dat naarmate de lading der tetraederionen toeneemt, de zuurstofparameter afneemt; u varieert tussen 0,379 en 0,388. Voor de ideale structuur is $u = 0,375$. De eenheidscel van de Hausmannietstructuur is gelijk aan een spineleenheidscel, waarvan de c -as met een faktor γ , en de a -as met een faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ vermenigvuldigd is. Door deze beschrijvingswijze is de eenheidscel b.c.T. De magnetische eenheidscel is orthorhombisch hetgeen uit neutronendiffractie volgt³⁰⁾. Voor de beschrijving van de zuurstofstapeling in de tetragonale Hausmannietstructuur (ruimtegroep D_{4h}^{19}) zijn een tweetal zuurstofparameters en de assenverhouding nodig. Door Satomi³¹⁾ zijn de zuurstofparameters voor Mn_3O_4 met röntgendiffractie gemeten, waarbij bleek dat de plaatsen van de zuurstofionen bepaald worden door het evenwicht tussen de tetragonale deformatie van de oktaeders en de deformatie veroorzaakt door de tetraeders die hun reguliere vorm trachten te behouden. Behalve voor Hausmanniet zijn alleen voor Mn_2FeO_4 de zuurstofparameters bekend³²⁾.

Naar analogie van de zuurstofstapeling in de Hausmannietstructuur voerde Červinka een tweede zuurstofparameter in voor kubische mangaanferrieten om het verschil tussen berekende en gemeten intensiteiten van röntgendiffractie spectra te kunnen verklaren. Ook hier werd verondersteld, dat de Jahn-Teller deformatie van de $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ -oktaeders de oorzaak van dit effect was.

De stapeling van de zuurstofionen vormt het geraamte, waaruit de spinelstructuur en Hausmannietstructuur zijn opgebouwd. Grote concentraties zuurstofvacatures zullen dan ook niet mogelijk zijn, zonder dat de structuur aangetast wordt en een faseuitscheiding optreedt. Een geringe hoeveelheid zuurstofvacatures bij mangaanijzerspinellen is echter niet uitgesloten, zoals o.a. uit chemische analyses blijkt³³⁾.

II.1.3. DE VERDELING VAN DE KATIONEN

Lange tijd werd verondersteld, dat $Mn Fe_2 O_4$ in verband met de grote roosterconstante een inverse spinel was³⁴⁾. Door Hastings en Corliss²⁷⁾ werd echter met neutronendiffractie aangetoond, dat mangaanferriet voor 80% een normaal spinel is en dat deze verdeling onafhankelijk van de stooktemperatuur is. Latere studies met neutronen-diffractie^{28,29)} gaven geen eenduidig verband tussen het oktaedrisch mangaangehalte y en het totale mangaangehalte x uit de formule



Door gebruik te maken van de anormale verstrooiing werd door Driessens³⁵⁾ de kationverdeling van een aantal produkten bepaald m.b.v. röntgendiffractie. Hierbij werd gevonden dat de parameter y zowel van de x , als van de sinter-temperatuur en van de stooktijd afhangt. De verschillen in verdelingen, welke met neutronendiffractie gevonden werden, kunnen waarschijnlijk op deze invloeden worden teruggevoerd. De resultaten van het werk van Driessens zijn schematisch in fig II.1 weergegeven, waarbij verondersteld mag worden, dat de aangegeven curven evenwichtsverdelingen zijn bij de vermelde temperaturen. Behalve met röntgen- en neutronendiffractie, zijn ook bepalingen van de kationverdeling over oktaeder- en tetraederplaatsen verricht met Mössbauer-metingen en N.M.R.-metingen³⁷⁾. De Mössbauermetingen werden gedaan aan keramisch $Mn Fe_2 O_4$, waarbij dezelfde resultaten werden gevonden als bij Hastings o.s. De N.M.R.-metingen werden verricht aan een mangaanferriet, dat bij lage temperatuur door precipitatie uit een waterige oplossing werd verkregen³⁷⁾. De parameter y bleek voor dit materiaal verrassend hoog

nl. 0,52. Een onderzoek met neutronendiffractie aan een gelijksoortig materiaal leverde zelfs de waarde 0,67 op!³⁸⁾. Wordt het materiaal verhit, dan blijkt een zodanige ionendiffusie op te treden, dat bij 450°C de kationverdeling van het keramische materiaal bereikt wordt. Uit deze gegevens blijkt, dat de kationverdeling over oktaeder- en tetraederplaatsen in sterke mate door de bereidingswijze bepaald wordt. Voor de tetragonale spinellen zijn de gegevens over kationverdelingen schaars. Alleen voor $x = 2,0$ is met neutronendiffractie de waarde $y = 1,1$ voor de verdeling gevonden^{32,45}.

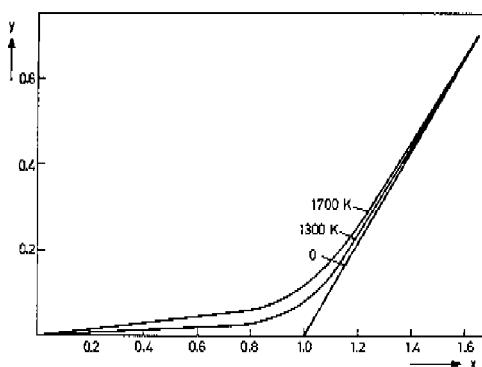


Fig. II.1 Het oktaedrische mangaangehalte y als functie van het totale mangaangehalte x volgens Driessens³⁵⁾.

Behalve een verdeling van de ionen over oktaeder- en tetraederplaatsen zijn ook de verdelingen binnen deze deelroosters van belang. Superstructuren zijn in het systeem $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ alleen gevonden voor magneties met kleine mangaanconcentraties^{22,24)}; deze superstructuur kan teruggebracht worden tot een 1 : 1 ordening van ferro- en ferri-ionen op de oktaederplaatsen³⁹⁾. Ook zijn er in het kubische mangaanrijke deel van het systeem aanwijzingen gevonden, dat een "short-range" ordening of clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen optreedt. Goodenough⁴⁰⁾ veronderstelde dat deze clustering o.a. de oorzaak van vierkante hystereselussen is. Simsa⁴¹⁾ verklaarde de thermoelektrische eigenschappen op basis

van deze clustervorming, terwijl Smatana⁴²⁾ de lijnverbreding bij ferro-magnetische resonantie met dit effect in verband bracht. Červinka¹⁸⁾ concludeerde uit het verloop van de roosterconstante bij lage temperatuur voor een tweetal materialen ($x = 1,86$ en $1,88$) dat dit "anomale" verloop door clusters van Mn^{3+} -ionen veroorzaakt wordt. Metingen van de thermische uitzetting in hetzelfde temperatuurtraject aan $MnFe_2O_4$ en $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ wijzen er echter op, dat deze conclusie niet gefundeerd is⁴³⁾. De lijnverbreding in het röntgendiagram van het kubische materiaal $x = 1,88$ is naar onze mening een fundamenteel bewijs voor het bestaan van inhomogene verdelingen van kationen op de oktaederplaatsen, hetgeen ook door O'Bryan c.s. wordt verondersteld¹⁹⁾. Een recent onderzoek van de lijnverbredingen voor $x = 1,88$ wijst eveneens in deze richting⁴⁴⁾. Hierbij bleek dat door een ferriet $Mn_{1,88}Fe_{1,12}O_4$ vanaf $900^\circ C$ langzaam af te koelen een "pseudo tetragenale structuur" ontstaat, hetgeen op een inhomogene kationverdeling terug te brengen is. De invloed van de atmosfeer waarin de thermische behandelingen van de preparaten $x = 1,88$ plaats vinden, wordt door geen van de geciteerde auteurs in de beschouwingen betrokken, alhoewel oxidatie van het ferriet een verandering van de oktaedrische mangaanconcentratie tot gevolg heeft !

Door Butler c.s.⁴⁶⁾ werd de invloed van oxidatie van $MnFe_2O_4$ bestudeerd waarbij gevonden werd, dat bij toenemende oxidatie de roosterconstante afneemt. Het optreden van een lijnverbreding, welke werd waargenomen bij hoge hoeken, werd aan clustering toegeschreven. Aangezien de preparaten afgeschrikt werden, is het waarschijnlijker dat thermische spanningen de oorzaak van deze verbreding zijn; door afschrikken van hoge temperatuur wordt nl. een eventuele clustering verhinderd⁴²⁾. Het afnemen van de roosterconstante door oxidatie werd door Butler geweten aan de kleine ionstralen van de geoxideerde kationen. Er is hierbij echter geen eenduidig verband gevonden tussen de oxidatiegraad en de roosterparameter, hetgeen wijst op een aantal invloeden die buiten beschouwing werden gelaten. De voornaamste invloed hierbij is de kationverdeling over de oktaeder en tetraederplaatsen. Bij ionogene spinellen bestaat dikwijls een evenredigheid tussen de roosterconstante en de grootte van de tetraederionen. Deze evenredigheid wordt onduidelijk, wanneer er ionen in de structuur voorkomen, die covalente bindingen kunnen aangaan, zoals in mangaanferrieten het geval is (tetraedrisch Mn^{2+} en Fe^{3+} en oktaedrisch Mn^{3+}). Een kwantitatieve uitspraak over de ionenverdeling op basis van de roosterconstante a is dan ook niet mogelijk. De lineaire toename van a in het gebied $0 \leq x \leq 1$ zoals in fig II.2 is weerge-

geven kan toegeschreven worden aan een toenemende vervanging van de tetraedrische Fe^{3+} -ionen ($r = 0,67 \text{ \AA}$) door Mn^{2+} -ionen ($r = 0,91 \text{ \AA}$).

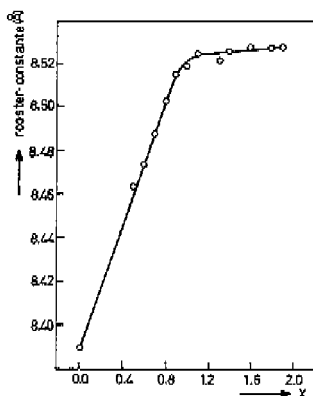


Fig. II.2 De roosterconstante van de kubische oxidische mangaanijzerspinellen als functie van het mangaangehalte²⁾.

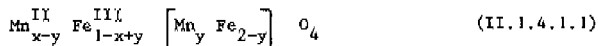
Boven $x = 1$ is de samenstellings-afhankelijkheid van a niet zo groot, hetgeen een gevolg kan zijn van de geringe toename van de tetraedrische Mn^{2+} -concentratie; de invloed van de toenemende Mn^{3+} -concentratie blijkt dan gering te zijn. Naast mangaan- en ijzerionen zijn ook de kationvacatures van belang bij de bestudering van de ionenverdeling in de mangaanijzerspinellen.

Oxydatie van een spinel heeft tot gevolg, dat de metaalzuurstof-verhouding kleiner wordt, waardoor binnen het stabiliteitsgebied van de spinelstructuur een aantal kationvacatures gevormd moet worden, welke hoofdzakelijk op de oktaederplaatsen voorkomen²⁵⁾. De afname van de roosterconstante bij oxidatie van $\text{Mn Fe}_2 \text{O}_4$, die door Butler wordt gevonden, kan nu aan meerdere oorzaken worden geweten. Namelijk aan het optreden van een verschuiving van tetraedrisch Mn naar de oktaeders, aan het optreden van kationvacatures, en aan een toename van de oktaedrische Mn^{3+} -concentratie. Hiervan zal, gezien de gegevens uit fig. 2, de vermindering van de tetraedrische Mn-concentratie de grootste bijdrage leveren.

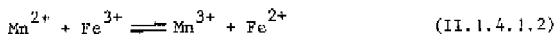
II.1.4. DE WAARDIGHEDEN VAN DE KATIONEN

II.1.4.1. DE ELEKTRONENVERDELING OP DE OKTAEDERPLAATSEN

In II.1.3. is hoofdzakelijk over de verdeling van de mangaan- en ijzer-ionen gesproken. Aangezien zowel ijzer als mangaan in meerdere valentietoestanden kunnen voorkomen zijn de fysische eigenschappen van het ferriet niet alleen bepaald met de verdelingsparameter y , maar spelen de waardigheden van de ionen hierbij nog een belangrijke rol. De kationverdeling van een stof $Mn_x Fe_{3-x} O_4$ wordt gegeven door de formule



Over de waardigheden van de tetraederionen bestaat in de literatuur geen onenigheid. De tetraedrische ijzerionen zijn driewaardig hetgeen o.a. volgt uit de inverse structuur van Fe_3O_4 ³⁹⁾. Voor hausmanniet werd zowel met neutronendiffractie³⁰⁾ als met röntgenfluorescentiemetingen⁴⁷⁾ een normale kationverdeling $Mn_{II}^{II} \left[Mn_2^{III} \right] O_4$ gevonden. Deze waardigheden van de tetraederionen zijn in overeenstemming met de theorie over de gedeeltelijk covalente bindingen, die de Mn^{II} - en Fe^{III} -ionen in een tetraederomringing met de zuurstof-ionen aangaan⁸⁾. Vanwege de elektroneutraliteit van het kristal moeten nu $(1-x+y)$ oktaederionen per eenheid M_3O_4 tweewaardig zijn, indien verondersteld wordt, dat slechts twee- en driewaardige ionen in mangaanijzerspinellen voorkomen. Door Eschenfelder^{47b)} en Broz^{47a)} werd verondersteld dat naast twee- en driewaardige ionen ook vierwaardige mangaanionen in mangaanferrieten aanwezig zijn. Uit een recent röntgenspektroskopisch onderzoek van $Mn Zn Fe O_4$ blijkt echter dat vierwaardige Mn-ionen in aanwezigheid van Fe^{2+} -ionen niet mogelijk zijn^{47c)}. Tussen de twee- en driewaardige oktaederionen zal een evenwicht bestaan volgens :

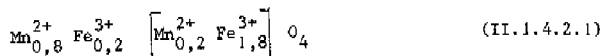


Over de ligging van dit evenwicht bestaat in de literatuur een controverse; de vraag is namelijk naar welke kant verschuift dit evenwicht bij lage temperatuur en naar welke kant bij hoge temperatuur. Gezien het feit dat de grootte $(1-x+y)$ voor samenstellingen boven $x = 1$ snel afneemt, beperken de meeste artikelen zich tot het kubische deel van het systeem. Een directe chemische bepaling van de ligging van het evenwicht is niet mogelijk omdat het materiaal hiervoor in oplossing gebracht moet worden. Van de kinetiek van de oplossingsprocessen is te weinig bekend om uitsluitsel te geven over eventuele ladingsverschuivingen; verschillende oplosmethoden leiden tot verschillende resultaten⁴⁸⁾! Een mogelijkheid om tot een konklusie omtrent de ladingsverdeling te komen, wordt gegeven door de fysische eigenschappen van de stoffen $Mn_x Fe_{3-x} O_{4+y}$, alhoewel de interpretatie van deze eigenschappen niet altijd eenduidig is.

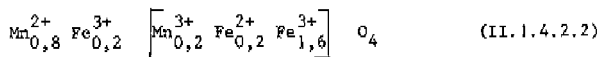
II.1.4.2. MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN ALS INFORMATIEBRON VOOR DE IONENWAARDIG-

HEDEN.

De eerste eigenschap die hiervoor in aanmerking komt is het magnetisch moment. Het experimentele moment van $Mn Fe_2 O_4$ ($4,5-4,6 \mu_B$) wijkt aanzienlijk af van de theoretische waarde volgens de Néeltheorie ($5,0 \mu_B$), indien de volgende ionenverdeling wordt verondersteld :



Door Harrison⁵⁰⁾ o.s. werd een verdeling volgens verg. (II.1.4.2.2) opgesteld, welke een waarde van $4,6 \mu_B$ geeft in overeenstemming met de experimentele waarde van Hastings²⁷⁾



Door Butler⁵¹⁾ werd eenzelfde ladingsverdeling voor de oktaederionen aangevoerd ter verklaring van het variabele magnetische moment van geoxideerde

mangaanferrieten met een Mn-Fe verhouding 1/2. Deze conclusie omtrent de waardigheid valt of staat echter met het voldoen aan de Néeltheorie ! Door Moruzzi⁵²⁾ werd "spincanting" volgens het Jafet-Kittel model aangevoerd ter verklaring van het lage magnetische moment. Driessens³⁵⁾ en Lotgering⁵³⁾ veronderstelden, dat op de oktaederplaatsen een aantal magnetische spins antiparallel aan het oktaedrische deelrooster staan t.g.v. de zwakke Mn-Mn interactie en kwamen hierdoor op het lage magnetische moment uit; het evenwicht (II.1.4.1.2) ligt dan bij lage temperatuur aan de rechterzijde. Het bezwaar van uitspraken over de waardigheden op basis van het magnetisch moment is echter, dat men uit moet gaan van een model voor de magnetische ordeningen in het systeem. Voldoende experimentele gegevens over de magnetische structuur van de kubische mangaanferrieten ontbreken op dit moment om een beslissing te kunnen geven over de kationwaardigheden op basis van het magnetisch moment.

Een andere bron van informatie zijn de magnetische relaxatie- en resonantieverschijnselen. In een overzicht van de verschillende relaxatiemetingen aan het systeem $Mn_x Fe_{3-x} O_{4+y}$ zijn door Krupička⁵⁴⁾ naast een aantal relaxaties t.g.v. ionendiffusie ook een drietal effecten gegeven, die door elektronendiffusie veroorzaakt worden. Het elektronische proces dat bij de hoogste temperatuur optreedt, wordt door Krupička toegeschreven aan herorientatie van Jahn-Teller deformaties rond Mn^{3+} -ionen, welke deformaties gestabiliseerd zijn door het vormen van een $Mn^{3+}-Fe^{2+}$ dipool. Dit houdt in, dat verondersteld wordt, dat het evenwicht (II.1.4.1.2) bij lage temperatuur naar rechts verschuift. Krupička geeft deze verklaring op basis van het feit, dat er een discrepantie bestond tussen de door hem gemeten aktiveringsenergieën van de magnetische relaxatie en van de elektrische geleidbaarheid. Bij metingen die door ons werden verricht, bleken beide aktiveringsenergieën als funktie van de samenstelling binnen de meetfout aan elkaar gelijk te zijn⁵⁵⁾. Een van de andere belangrijke punten is de lokale symmetrie welke bij een $Mn^{3+}-Fe^{2+}$ dipool een rol speelt. Een Mn^{3+} -ion heeft een $[100]$ -symmetrie-as, t.g.v. het Jahn-Teller effect. Voor het oktaedrische Fe^{2+} -ion zou men een $[111]$ -symmetrie-as verwachten op basis van de symmetrie van de oktaederplaats. Metingen van geïnduceerde anisotropiën⁵⁶⁾ en ferromagnetische resonanties⁵⁷⁾ aan verschillende Fe^{2+} -bevattende spinellen geven echter steeds de $[100]$ -richting als de lokale symmetrie-as ! Door Michel c.s.⁵⁸⁾ werd deze voorkeur voor de $[100]$ -as toegeschreven aan de kleine Jahn-Teller deformatie van de Fe^{2+} -ionen, hetgeen ook de oorzaak

van de lage transformatie-temperatuur van Fe_3O_4 zou kunnen zijn. De vorming van een $\text{Mn}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ dipool t.g.v. de Jahn-Teller deformatie van zowel Mn^{3+} - als Fe^{2+} -ionen is dus niet onwaarschijnlijk, wanneer in aanmerking genomen wordt, dat in ferro-bevattende spinellen de lokale symmetrie-as voor het Fe^{2+} -ion in vele gevallen de $[100]$ -richting is ! Een magnetische relaxatie, welke door een heroriëntatie van deze $\text{Mn}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ dipolen veroorzaakt wordt, lijkt dan ook niet uitgesloten !

Bij ferromagnetische resonantiemetingen aan een aantal kubische mangaanferrietten met samenstellingen rond $x = 1$ werd door Clarke⁵⁷⁾ een tweetal relaxaties gevonden, nl. een rond 250 K, welke aan Fe^{2+} -ionen geweten kon worden en een rond 20 K, die aan Mn^{3+} -ionen werd toegeschreven. Zowel in samples met $x < 1$ als met $x > 1$ werd de Mn^{3+} -relaxatie gevonden; het optreden van deze relaxatie in het sample met $x < 1$ werd toegeschreven aan inhomogeniteiten van het kristal. Aan $\text{Mn Fe}_2 \text{O}_4$ is ook een kernspinresonantie-onderzoek uitgevoerd. Hierbij bleek, dat het merendeel van de Mn-ionen op de tetraederplaatsen voorkwam, en wel als tweewaardige ionen⁶⁰⁾. Door Kubo o.s.⁶¹⁾ werd aan zowel een poly- als eenkristallijn mangaanferriet met $x = 1,03$ een N.M.R.-signaal gevonden dat door oktaedrische Mn^{3+} -ionen wordt veroorzaakt. Deze meting geeft echter geen definitief antwoord op de vraag omtrent de ligging van de elektronenverdeling, aangezien het zuurstofgehalte van het preparaat niet bekend is, en het mangaangehalte groter dan één is. Mössbauer-technieken zijn nog niet toegepast om de waardigheden van de oktaederionen te bepalen. Het spectrum dat door Sawatzky³⁶⁾ voor $\text{Mn Fe}_2 \text{O}_4$ werd opgenomen om de kationverdelingsparameter y te bepalen bleek voor de oktaederlijnen een verbreding en een fijnstructuur te hebben. Deze fijnstructuur duidt er op, dat niet alle oktaedrische ijzerionen identiek zijn, hetgeen kan betekenen, dat een klein deel uit Fe^{2+} - en de rest uit Fe^{3+} -ionen bestaat, of dat de omringing van een deel der ijzerionen afwijkend is. Een verder onderzoek van samenstellingen rond $x = 1$ zou hier een oplossing kunnen bieden. Voor $\text{Mn}_2 \text{Fe O}_4$ werd eveneens het Mössbauerspectrum onderzocht, maar de absorpties t.g.v. oktaedrische Fe^{2+} en tetraedrische Fe^{3+} konden niet gedetecteerd worden^{36a)}. Uit de gegevens omtrent de magnetische eigenschappen van stoffen uit het systeem $\text{Mn}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_{4+y}$ kan in dit stadium geen definitieve uitspraak gedaan worden omtrent de waardigheid van de oktaederionen; een aantal eigenschappen zoals de magnetische nawerkingen zouden echter makkelijker verklaard kunnen worden, wanneer Mn^{3+} - en Fe^{2+} -ionen naast elkaar zouden voorkomen. Ook mechanische relaxaties wijzen in deze richting⁶²⁾.

Bij de bespreking van de verdeling van Mn en Fe over de oktaederplaatsen is reeds ter sprake gekomen, dat de invloed van de oktaederionen op de grootte van de roosterkonstante bij kubische mangaanferrieten gering is vergeleken met de tetraederionen; een uitspraak over de elektronenverdeling op basis van de roosterconstante van de kubische mangaanferrieten is dan ook niet mogelijk. De roosterparameters van de tetragonale spinellen daarentegen zijn juist wel sterk afhankelijk van de oktaedrische Mn^{3+} -concentratie. Door Miller⁶³⁾ is deze tetragonale vervorming in het systeem $Zn_{1-0,5x}Ge_{0,5x}Fe_xMn_{2-x}O_4$ onderzocht om informatie over de waardigheden van de oktaedrische Mn- en Fe-ionen te krijgen. Doordat zink en germanium een voorkeur voor een tetraedrische omringing hebben, komen op de oktaederplaatsen slechts mangaan- en ijzerionen voor. Door Miller wordt nu verondersteld, dat bij 60% Mn^{3+} -ionen op de oktaeders de structuur tetragonaal wordt en dat dit percentage onafhankelijk van de andere aanwezige ionen is. Uit het optreden van de tetragonale transformatie bij $x = 0,8$ wordt geconcludeerd dat Fe^{2+} -ionen in aanwezigheid van Mn^{3+} -ionen stabiel zijn. Door O'Keeffe⁶⁴⁾ zijn in hetzelfde systeem metingen verricht aan beter gesinterde produkten. Ook werd door O'Keeffe rekening gehouden met de invloed van de andere aanwezige oktaedrische ionen op de transformatie. Met de beschikbare structurele gegevens van O'Keeffe kan nu geconcludeerd worden dat zowel de configuratie $Mn^{3+}-Fe^{2+}$ als $Mn^{2+}-Fe^{3+}$ mogelijk is²⁰⁾. Metingen van de paramagnetische susceptibiliteit van de betreffende stoffen zijn echter beter te interpreteren wanneer de elektronenverdeling voldoet aan $Mn^{3+}-Fe^{2+}$ ⁶⁴⁾. Behalve van de roosterparameters waken enkele auteurs ook gebruik van de breedte van de röntgenlijnen om lokale tetragonale deformaties aan te tonen rond oktaedrische Mn^{3+} -ionen⁴⁶⁾. Dat deze verbredingen voor samenstellingen rond $x = 1$ eerder aan thermische spanningen dan aan Jahn-Teller effecten te wijten zijn, werd reeds in II.3 opgemerkt. Door Červinka⁶⁵⁾ werd verder rond $x = 1$ het gemiddelde van het kwadraat van de amplitude van de roostertrillingen als functie van x bepaald d.m.v. röntgendiffractiemetingen. De relatief grote waarden t.o.v. andere ferrieten die geen mangaan bevatten, werden verklaard door de aanwezigheid van tetragonaal gedeformeerde oktaeders rond Mn^{3+} -ionen. Hieruit zou geconcludeerd kunnen worden, dat het elektronenevenwicht naar rechts

zou verschuiven bij lage temperatuur. Uit de gegeven structurele gegevens is een voorkeur op te maken voor een $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ configuratie, maar de beschikbare experimenten geven ook hier geen absolute zekerheid over de juistheid van deze veronderstelling.

II.1.4.4. DE ELEKTRISCHE TRANSPORTVERSCHIJNSELEN ALS INFORMATIEBRON VOOR DE

ELEKTRONENVERDELING

Ook hier doet zich weer het probleem voor dat de elektrische geleidbaarheid in het mangaanferriet-systeem zowel met een $Mn^{2+} - Fe^{3+}$ als met een $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ combinatie als stabiele eenheid bij lage temperatuur verklaard kan worden. Lotgering⁶⁶⁾ verklaarde de elektrische geleidbaarheid in de kubische mangaanijzerspinellen met behulp van het overspringen van elektronen tussen oktaedrische ferro- en ferri-ionen, het z.g. "hopping" model⁶⁷⁾. Beneden $x = 1$ zijn voldoende Fe^{2+} -ionen om een grote geleidbaarheid mogelijk te maken. Boven $x = 1$ zijn echter alleen thermisch geproduceerde Fe^{2+} -ionen aanwezig indien het evenwicht: $Mn^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Fe^{2+}$ bij lage temperatuur aan de linkerkant ligt. Uit de sterke toename van de weerstand voor samenstellingen boven $x = 1$ concludeert Lotgering dat het evenwicht bij lage temperatuur inderdaad naar de linkerkant verschuift. Sims⁶⁸⁾ daarentegen stelt, dat de toename van de weerstand ook toegeschreven kan worden aan $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ dipolen, welke als traps voor elektronen fungeren. Het argument van Lotgering⁶⁶⁾ dat het inbouwen van een hoeveelheid oktaedrische Ti^{4+} -ionen de weerstand van samenstellingen met $x > 1$ aanzienlijk zou moeten verlagen wanneer het evenwicht naar rechts exotherm is, kan met het optreden van $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ en $Ti^{4+} - Fe^{2+}$ traps eveneens ontzenuwd worden.

Konklusies uit II.1.4.

De elektrische transportverschijnselen geven, evenals de andere fysische eigenschappen welke in II.1.4. besproken worden, geen bindende uitspraak omtrent de elektronenverdeling over de oktaedrische Mn- en Fe-ionen in de kubische structuur.

In hoofdstuk V zal aan de hand van i.r. metingen getracht worden een antwoord te geven op het probleem van de waardigheden van de oktaeder-ionen.

MANGAANIJZERSPINELLEN

Mangaanijzerspinellen worden bij hoge temperatuur gevormd door mengsels van mangaanoxiden en ijzeroxiden in een zodanige atmosfeer te sintereën, dat de zuurstofdruk boven het product binnen de waarden voor de stabiliteitsgrenzen van de spinelstructuur valt. Om een bepaald ferriet te kunnen maken moet de zuurstofdruk, die in evenwicht is met het ferriet, bekend zijn. Deze zuurstofdruk is nu zowel van de samenstelling van de vaste fase als van de temperatuur afhankelijk. Bepalend voor de evenwichtsdrukken zijn de partiële enthalpie en de partiële entropie van de zuurstof volgens de vergelijking :

$$\ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (II.2.1)$$

Wanneer ΔH en ΔS onafhankelijk zijn van de temperatuur, dan geeft $\log P_{O_2}$ uitgezet tegen $\frac{1}{T}$ een rechte voor een constante samenstelling. Door een aantal auteurs⁶⁹⁾ wordt de evenwichtsdruk van mangaanijzerspinellen als functie van de reciproke absolute temperatuur inderdaad als een lineaire functie gegeven. Hierbij dient opgemerkt te worden, dat deze zuurstofdrukken meestal bepaald zijn voor de stabiliteitsgrenzen van de spinelstructuur, zowel aan de zuurstofrijke⁷⁰⁾ als aan de zuurstofarme⁷¹⁾ kant. Over de evenwichtsdruk voor stoichiometrische ferrieten d.w.z. voor ferrieten met een metaal-zuurstof verhouding 3/4 is hieruit alleen op te maken, dat deze druk moet liggen tussen de twee grenswaarden. Het ferriet kan namelijk een aanzienlijke overmaat aan zuurstof bevatten, terwijl de spinelstructuur gehandhaafd blijft. Een groot tekort aan zuurstof bij éénfasigheid is onwaarschijnlijk, maar een geringe ondermaat wordt niet uitgesloten geacht⁶⁹⁾. De zuurstofdruk voor stoichiometrische ferrieten is moeilijk aan te geven, afgaande op de experimentele gegevens. Tret'yakov c.s.⁷²⁾ stelt dat de zuurstofdruk van de fasegrens spinel-wüstiet tevens de zuurstofdruk voor de stoichiometrische samenstellingen is; hierbij wordt dus verondersteld, dat zuurstofondermaat niet optreedt! Smiltens⁷³⁾ en Economos⁷⁴⁾ interpoleerden de functie $P_{O_2} = f(\frac{1}{T})$ voor res-

pectievelijk stoichiometrisch Fe_3O_4 en $\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$, uitgaande van de fasegrens spinel-wüstiet. Driessens³⁵⁾ interpoleerde deze functie voor het hele systeem zoals in fig. 3 is weergegeven. De interpretatie van de literatuurwaarden door Driessens is echter onjuist; toepassen van deze aangegeven zuurstofdrukken bij het sinteren levert materialen met een kleine zuurstof-overmaat ($\pm 0,2\%$). Door ons zijn echter toch deze zuurstofdrukken bij de bereiding toegepast (zie hoofdstuk III) omdat bij keuze van lagere zuurstofdrukken de mogelijkheid groot wordt dat de fasegrens spinel-wüstiet overschreden wordt en het produkt tweefasig wordt (Zie fig II.3).

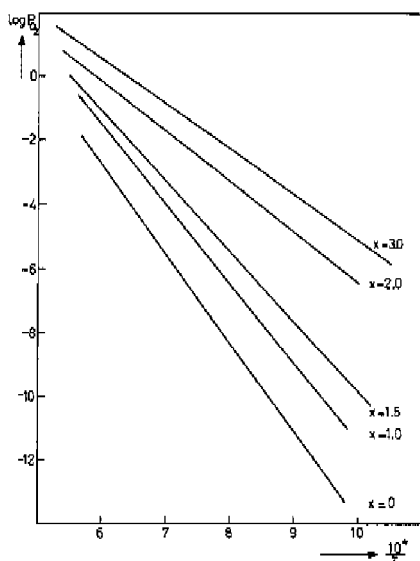


Fig II.3 De zuurstofdrukken van stoichiometrische oxidische mangaanijzerpinellen als functie van de reciproke temperatuur volgens Driessens³⁵⁾.

Door Tret'yakov^{71b,72,75-77)} is een uitvoerig onderzoek ingesteld naar de thermodynamische eigenschappen van het systeem $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\gamma}$. Als zuurstofdrukken van stoichiometrische spinellen werden de waarden voor de fasegrens spinel-wüstiet genomen. De gegevens^{71b)} over de fasegrens bleken goed

overeen te komen met het onderzoek dat door Muan c.s.^{71a)} werd uitgevoerd in hetzelfde temperatuurtraject 1150-1300°C. Voor het mangaanrijke deel van het systeem ($x > 2,0$) moet echter de vraag gesteld worden of bij de beschreven experimenten ontmenging of clustervorming in de spinelfase is opgetreden. Voor de bereiding ging Tret'yakov uit van mengsels van Fe_3O_4 en Mn_3O_4 welke 3 tot 5 dagen in kwartsampullen werden gesinterd. Deze bereidingsprocedure geeft echter inhomogene produkten voor hoge mangaangehaltes! Het niet vinden van het ontmenggebied tussen 900 en 1200°C kan dan ook aan onnauwkeurigheden in de bereidingen geweten worden. Verder is het voor mangaanrijke samenstellingen dubius te veronderstellen, dat de samenstelling van de spinelfase bij de fasegrens spinel-wüstiet stoichiometrisch is ten aanzien van de metaal-zuurstof verhouding, wanneer de resultaten van Hennings⁷⁸⁾ voor het evenwicht $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnO}$ in aanmerking genomen worden.

Een nauwkeurig onderzoek naar de fasen in het systeem Mn-Fe-O bij 975°C is uitgevoerd door Hennings⁷⁸⁾. Hieruit volgt, dat het deelsysteem $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ thermodynamisch beter beschreven kan worden door de componenten $\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$ en Mn_3O_4 voor $1 \leq x \leq 3$ en met de componenten Fe_3O_4 en $\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$ voor $0 \leq x \leq 1$. Voor samenstellingen boven $x = 1$ blijkt namelijk de aktiviteit van magnetiet gering te zijn, hetgeen in verband gebracht kan worden met de geringe oktaedrische Fe^{2+} -concentratie. Ook de relatie tussen de roosterconstante en de dissociatiedruk van mangaanijzer-spinellen, welke door Tret'yakov⁷⁶⁾ werd waargenomen wijst, op de invloed van de kationverdeling op de evenwichtsdruk.

Door Hennings⁷⁹⁾ werd voor hausmanniet boven 1170°C een andere helling van de $\ln P_{\text{O}_2} - \frac{1}{T}$ curve gevonden dan beneden dit transformatiepunt. De oorzaak van deze verandering kan gezocht worden in de kubisch-tetragonale transformatie bij deze temperatuur. Rizzo c.s.⁸⁰⁾ vond dat de partiële molaire enthalpie van de zuurstof voor het wüstiet-magnetiet evenwicht in het temperatuurtraject 700-1200°C niet constant was; de curve $\ln P_{\text{O}_2} - \frac{1}{T}$ is dan geen rechte lijn. Voor het reductie-evenwicht van mangaanijzer-spinellen is het nu ook niet uitgesloten dat de zuurstofdruk als functie van de reciproke temperatuur over een groter traject geen rechte is. Als mogelijke oorzaken van deze alineariteit kunnen genoemd worden, het optreden van een zuurstofondermaat in de spinelstructuur bij de fasegrens en een verschuiving van de elektronenverdeling bij hogere temperatuur naar een statische verdeling. De verschuiving van de elektronenverdeling kan ook nog een rol spelen bij de temperatuurafhankelijkheid van de zuurstofdrukken van de samenstellingen, die stoichiometrisch zijn t.a.v. de zuurstof. Bij de

keuze van de zuurstofdrukken, die door ons toegepast worden bij de bereiding van de samples, wordt met deze effecten geen rekening gehouden, maar worden drukken toegepast volgens Driessens, zoals reeds werd vermeld.

II.3. ELEKTRISCHE TRANSPORTMECHANISMEN IN OVERGANGSMETAAL-OXIDEN

BANDGELEIDING CONTRA HOPPING-GELEIDING

De elektrische geleidingsmechanismen in halfgeleidende overgangsmetaaloxiden vormen in de recente literatuur, zowel op theoretisch als op experimenteel gebied, het onderwerp van een levendige discussie. De eerste experimenten betreffende de elektrische eigenschappen van deze oxiden werden reeds in de jaren dertig uitgevoerd, o.a. door de Boer en Verwey⁸¹⁾. Hierbij bleek dat de elektrische eigenschappen van deze halfgeleidende of isolerende stoffen niet verklaard konden worden met de Bloch-Wilson theorie over de bandengeleiding, indien de aanwezigheid van een brede en gedeeltelijk gevulde 3d-band verondersteld werd. Bovendien werd waargenomen, dat in stoffen waarin de metaalionen op equivalente roosterplaatsen in verschillende valentietoestanden aanwezig zijn, de elektrische geleidbaarheid hoog is. De conclusie ligt voor de hand, dat de elektrische geleiding tot stand komt door een overdracht van gelokaliseerde ladingsdragers tussen metaalionen, die op equivalente roosterplaatsen zitten. Door Heikes en Johnston⁸²⁾ is deze idee voor NiO verder uitgewerkt; het elektrische transportverschijnsel werd hierbij als een diffusieproces beschouwd, waarbij de beweeglijkheid van de ladingsdragers als een thermisch geactiveerd diffusieproces werd opgevat. De thermische activatie van dit proces zou ontstaan, doordat de ladingsdragers ingevangen worden door de metaalionen tengevolge van de lokale mechanische spanningen, welke door het eigen polariserende elektrische veld van de ladingsdragers veroorzaakt worden. De geleiding komt tot stand doordat de ladingsdragers van het ene kation naar een volgend kation kunnen overspringen; hierbij moet een energiebarrière ter grootte van q eV worden overwonnen. Een dergelijk proces wordt in de literatuur hopping-geleiding genoemd.

Het criterium voor deze hopping geleiding is het optreden van de thermisch geactiveerde beweeglijkheid waarvoor geldt :

$$\mu = \frac{e a^2}{k T} \cdot v_0 \cdot \exp - \left(\frac{q}{k T} \right) \quad (\text{II.3.1.})$$

Hierin is e de lading van een elektron, d de kortste afstand tussen twee metaalionen en ν_0 de roosterfrequentie. In een groot aantal publicaties over overgangsmetaaloxiden werden de experimenteel bepaalde eigenschappen met behulp van een dergelijk hopping-mechanisme verklaard. Voor een overzicht van deze gegevens wordt verwezen naar de artikelen van Jonker e.a.⁸³⁾ en Gerthsen e.a.⁸⁴⁾. In een aantal theoretische studies werd het hopping-model verder uitgewerkt, waarbij steeds een exponentiële functie voor de temperatuurafhankelijkheid van de beweeglijkheid werd gevonden⁸⁵⁻⁸⁷⁾. Hierbij werd uitgegaan van het polaronconcept d.w.z. de ladingsdrager samen met zijn gepolariseerde omgeving werd als een quasi-deeltje beschouwd: het polaron. Is het gebied van de polarisatie klein en beperkt tot atomaire afmetingen, dan spreekt men van een "klein polaron", zijn de afmetingen van het polarisatiegebied groot, dan is er sprake van een "groot polaron". Voor het hopping-mechanisme is alleen het kleine polaron van belang. Bij lage temperaturen, d.w.z. ver beneden de helft van de Debye-temperatuur van het materiaal, kunnen de kleine polaronen een band vormen⁸⁵⁻⁸⁷⁾. Het kenmerkende van de kleine polaronenband bestaat nu hierin, dat de effectieve massa van de ladingsdragers sterk toeneemt met toenemende temperatuur, hetgeen tot gevolg heeft dat de bandbreedte afneemt; de breedte van de band kan bij hogere temperatuur zo klein worden, dat het fysisch zinvoller is om de polaronen als gelokaliseerde of getrapte ladingsdragers te beschouwen⁸⁴⁻⁸⁷⁾. In een perfect kristal zullen de eigen-toestanden van het kleine polaron ook bij hoge temperatuur toch nog een Bloch-karakter bezitten, hetgeen echter fysisch onbelangrijk wordt vanwege de dominerende interacties tussen ladingsdragers en kristalrooster. De ladingsdrager zal in dit geval een voorkeur hebben om met behulp van een roostertrilling naar een volgend ion te "hoppen" in plaats van door de energiebarrière te tunnelen zoals bij de gewone bandengeleiding. Door Holstein⁸⁷⁾ is een grootteorde aangegeven voor de temperatuur waarboven de kleine-polaronenbandgeleiding door een hoppinggeleiding wordt overheerst. Deze overgang blijkt ongeveer rond $\frac{1}{2} \Theta_D$ te zijn (Θ_D = Debye temperatuur). Beneden $\frac{1}{2} \Theta_D$ zal de elektrische geleiding door een bandenmechanisme bepaald worden, al is het een kleine-polaronenband. Experimenten betreffende de frequentieafhankelijkheid van de geleidbaarheid bij temperaturen lager dan $\frac{\Theta_D}{2}$ duiden er echter op, dat het hoppingeffect ook voor lage temperaturen een invloed blijkt te hebben op de wisselstroomgeleidbaarheid⁸⁸⁾.

Tot in het begin van de jaren zestig werd het hopping-mechanisme algemeen aanvaard als het geleidingsmechanisme in de meeste overgangsmetaaloxi-

den. Het meest onderzochte voorbeeld hiervan was nikkel-oxide. Nauwkeuriger metingen van het Hall- en Seebeck-effekt brachten echter een andere visie, zodat het waarschijnlijk is dat het geleidingsmechanisme in NiO een bandengeleiding is⁸⁹⁾. Een bijdrage aan de wisselstroomgeleiding door hoppingprocessen rond roosterfouten is voor nikkeloxide echter niet uitgesloten⁹⁰⁾. De vraag rijst nu of er andere overgangsmetaaloxiden te vinden zijn, waarvoor het dominante geleidingsmechanisme gevormd wordt door hopping van kleine polaronen. In een recent overzichtsartikel over deze materie stelt Adler⁹¹⁾ dat dit waarschijnlijk niet het geval is en dat het zelfs de vraag is of de polaronbandgeleiding hierbij een belangrijke rol speelt.

Voor de mangaanijzerspinellen, waarin we geïnteresseerd zijn, blijkt dit probleem eveneens een rol te spelen. Belov c.s.⁹²⁾ bepaalden voor een aantal samenstellingen de Hall-beweeglijkheid als functie van de temperatuur en concludeerden uit deze metingen, dat in mangaanferrieten geen hoppinggeleiding maar een bandengeleiding optreedt. Uit recente theoretische studies blijkt echter, dat de Hall-beweeglijkheid geen goed criterium is voor het al of niet optreden van een hoppinggeleiding⁹³⁾ zoals door ons reeds werd opgemerkt bij de interpretatie van Hall-metingen aan mangaanferrieten⁹⁴⁾. Voor een verder gedetailleerd literatuur-rapport over elektrische transportverschijnselen in overgangsmetaaloxiden wordt verwezen naar artikelen van Adler⁹¹⁾ en Halperin⁹⁴⁾ en voor een samenvatting van de literatuur over polarongeleiding naar Appel⁹⁵⁾.

II.4. ELEKTRISCHE METINGEN AAN STOFFEN UIT HET SYSTEEM $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

De elektrische eigenschappen van oxidische mangaanijzerspinellen zijn reeds lang een studieobject in de literatuur. Door Blechschmidt⁹⁷⁾ werd al in 1938 een onderzoek ingesteld naar het dielektrische gedrag van polykristallijne mangaanferrieten waarbij een dispersie van de elektrische geleidbaarheid en van de dielektrische constante als functie van de frequentie werd gevonden. De frequentie-afhankelijkheid werd door Blechschmidt geweten aan een mogelijke inhomogeniteit van het materiaal, waardoor frequentie-karakteristieken ontstaan, welke ook bij dielektrische relaxatieverschijnselen optreden. Dit is voor een groot aantal auteurs aanleiding geweest om het dielektrische gedrag van ferrieten te verklaren met behulp van relaxatie-

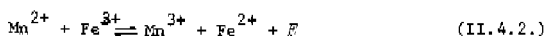
mechanismen welke veroorzaakt worden door roosterfouten in de kristalliet⁹⁸⁾; gezien de keramische structuur van de preparaten waaraan werd gemeten, ligt het echter voor de hand dat het merendeel van deze relaxaties veroorzaakt werd door inhomogeniteiten t.g.v. de hoge elektrische weerstand van de korrelgrenzen. Door Yoffé⁹⁹⁾ werd aan een éénkristal van cobaltzinkferriet een hoge dielektrische constante gemeten, hetgeen de invloed van de korrelgrenzen voor dit geval elimineerde; een gelijkrichtende werking aan de elektrische contacten is echter niet uitgesloten, zodat ook deze experimenten geen afdoend bewijs vormen voor de aanwezigheid van relaxaties in het kristal, d.w.z. geen informatie geven over de materiaaleigenschappen. Een onderzoek naar elektrische eigenschappen, welke inherent zijn aan de kristalstructuur van de ferrieten en welke niet door de keramische structuur van het materiaal bepaald worden, moet met grote zorgvuldigheid worden uitgevoerd. Voor het verkrijgen van betrouwbare gegevens zijn meringen aan perfecte éénkristallen wenselijk; vanwege de grote technologische moeilijkheden bij de zuivering en bereiding van oxidische eenkristallen zijn deze gegevens schaars en een groot deel van de literatuur behandelt metingen aan keramische materialen. Zo zijn de veranderingen in de aktiveringsenergie van de elektrische geleidbaarheid, welke met gelijkstroommetingen in polykristallijne mangaanferrieten worden waargenomen, in vele gevallen te wijten aan de inhomogene keramische structuur van de meetpreparaten¹⁰⁰⁾. Van de stoffen uit het mangaanferrietsysteem is Fe_3O_4 een van de meest onderzochte materialen.

Door Verwey²²⁾ werd het elektrisch geleidingsmechanisme beschreven met een gelokaliseerd elektronenmodel, d.w.z. de elektrische geleiding komt tot stand door een hopping van elektronen via de oktaederplaatsen welke door Fe^{2+} - en Fe^{3+} -ionen bezet zijn. Bij afkoelen beneden het transformatiepunt bij 119 K neemt de elektrische weerstand met een factor honderd toe¹⁰¹⁾ hetgeen veroorzaakt wordt door de elektronen-ordening. Door Tannhauser¹⁰²⁾ werd voor zowel de lage als de hoge temperatuurfase van magnetiet een hoppingmechanisme verondersteld. Het idee, dat de elektrische geleidbaarheid uitsluitend veroorzaakt wordt door hopping van elektronen tussen oktaedrische ijzerionen wordt door Lotgering⁶⁶⁾ overgenomen en uitgewerkt voor de kubische mangaanferrieten. De elektrische geleidbaarheid voldoet hierbij aan

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu = \left[\text{Fe}^{2+} \right] \cdot \frac{e^2 \cdot a^2}{k_B T} \cdot \nu_0 \cdot \exp \left(-\frac{q}{k_B T} \right) \quad (\text{II.4.1})$$

waarin $n = \left[\text{Fe}^{2+} \right]$ het aantal oktaedrische ferro-ionen per cm^3 is. In het ku-

bische deel van het $Mn_x Fe_{3-x} O_4$ -systeem werden bij interpretatie van de elektrische geleidbaarheid drie gebieden onderscheiden nl. $x < 1$, $x \approx 1$ en $x > 1$. Wanneer $x < 1$ dan zijn er $(1-x)$ Fe^{2+} -ionen per eenheid M_3O_4 , hetgeen inhoudt dat het aantal Fe^{2+} -ionen nagenoeg onafhankelijk van de temperatuur is, mits x niet te dicht tot één nadert. De aktiveringsenergie in de geleidbaarheid is in dit geval gelijk aan de aktiveringsenergie van de beweeglijkheid q . Wordt x ongeveer gelijk aan één dan worden er behalve de Fe^{2+} -ionen, welke reeds aanwezig zijn, nog een aantal Fe^{2+} -ionen thermisch geproduceerd volgens de vergelijking



Volgens Lotgering is deze reactie (II.4.2.) naar rechts endotherm. De energie E , die hiervoor nodig is, komt tot uitdrukking door de scherpe toename van de aktiveringsenergie in een klein gebied rond $x = 1$ en bedraagt 0,3 eV. In dit gebied wordt met toenemende x de invloed van de thermisch geproduceerde Fe^{2+} -ionen steeds groter, totdat bij een zekere waarde $x > 1$ de geleiding alleen nog bepaald wordt door deze thermische ferro-ionen. In het overgangsgebied rond $x = 1$ worden voor de $\log(GT) - \frac{1}{T}$ grafieken gekromde lijnen gevonden, hetgeen eveneens duidt op de toenemende invloed van de thermische ferro-ionen. De aktiveringsenergie van de geleidbaarheid boven $x = 1$ is gelijk aan $E + q$, waarbij E constant verondersteld wordt en q toeneemt met toenemend mangaangehalte.

Door Simsa⁶⁸⁾ werd aangevoerd, dat de elektrische transportverschijnselen in mangaanferrieten de mogelijkheid van een andere elektronenverdeling dan die door Lotgering gebruikt werd, niet uitsluiten.

Door lokale Jahn-Teller deformaties kunnen oktaedrische $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ -dipolen gevormd worden, welke als traps voor de geleidingselektronen fungeren; de energie E is dan de energie die nodig is om het elektron van deze dipool vrij te maken. Op basis van deze $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ -dipolen wist Simsa⁴¹⁾ de verschillen in de thermoelektrische eigenschappen van afgeschrikte en langzaam afgekoelde materialen met $x > 1$ te verklaren. Voor de Seebeck-coëfficiënt van ijzerrijke ferrieten geldt⁴¹⁾:

$$\Theta = \frac{k}{e} \left[\ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - \frac{\alpha}{kT} \right] \quad (II.4.3.)$$

waarin $[Fe^{2+}]$ en $[Fe^{3+}]$ de concentraties oktaedrische ferro- en ferri-ionen zijn en α een parameter, die het transport van kinetische energie in rekening brengt; α is in ferrieten klein ($\frac{1}{100}$ eV) en meestal te verwaarlozen. Voor de mangaanrijke ferrieten is af te leiden:

$$\theta = \frac{k}{e} \left[\ln \frac{N^{2+}}{N^{3+}} - \frac{E + \alpha}{kT} \right] \quad (II.4.4.)$$

waarin N^{2+} volgens $\bar{Sims}^V$ de concentratie van de $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ paren bij $T = 0$ K en N^{3+} de concentratie "vrije", niet aan de paren gebonden Mn^{3+} -ionen bij het absolute nulpunt is. In het Lotgering model is N^{2+} de concentratie oktaedrische Mn^{2+} -ionen en N^{3+} de oktaedrische Mn^{3+} concentratie. Voor de afgeschikte materialen vond $\bar{Sims}^V$ steeds een waarde van $E \approx 0,28$ eV. Langzaam afgekoelde materialen gaven een hogere waarde van E tot 0,37 eV. De verklaring werd gezocht in een clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen, waardoor de trapdiepte E van de dipool $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ vergroot zou worden, indien de dipool aan een cluster gekoppeld wordt. De waarde voor de hopping-energie q bleek in afgeschikte materialen kleiner te zijn dan in langzaam afgekoelde materialen, hetgeen veroorzaakt zou worden doordat bij langzaam afgekoelde materialen gebieden aanwezig zijn met relatief weinig Mn-ionen waardoor het hopping mechanisme via de ijzerionen niet verstoord wordt door deze Mn-ionen; in de afgeschikte materialen komen deze gebieden niet voor waardoor q toeneemt met toenemend Mn-gehalte^{66,68}). Op deze interpretatie van de thermoelektrische effecten in mangaanferrieten valt aan te merken, dat alleen rekening wordt gehouden met een diffusie van ionen op de oktaederplaatsen tijdens de thermische behandelingen. De experimenten van Yasuoka c.s.³⁷⁾ duiden er echter op, dat rond 500°C een oktaeder-tetraederdiffusie op kan treden; de mogelijkheid van de instelling van een andere kationverdeling over oktaeder- en tetraederplaatsen mag dan ook niet buiten beschouwing gelaten worden bij de interpretatie van de thermoelektrische eigenschappen.

Het is ook opmerkelijk, dat in een vrij groot temperatuurgebied het elektrische geleidingsmechanisme door de $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ geleiding beschreven wordt. Lotgering rapporteert metingen van 100-600 K. $\bar{Sims}^V$ van 300-900 K. De veranderingen in de aktiveringsenergie van de geleidbaarheid voor een éénkristal met samenstelling $x \approx 1$ bij -70°C wordt door Belov¹⁰³⁾, evenals

de anomalie in de magnetoweerstand, toegeschreven aan een elektronenuitwisseling tussen mangaanionen, analoog aan de elektronen-ordening in magnetiet. Met de fenomenologische beschrijving van Lotgering is deze verandering echter te verklaren door de thermische produktie van ferro-ionen, die aan de hopping-geleiding gaan meedoen. Door Belov¹⁰⁴⁾ zijn verder veranderingen van de aktiveringsenergie gevonden rond de Curietemperaturen van mangaanferriet-eenkristallen met samenstellingen $x = 1$ en $x = 1,35$. Deze veranderingen werden toegeschreven aan het opsplitsen van de tweemaal gedegenerende niveaus van de elektronen t.g.v. de interactie met de magnetische ordeningen in het rooster. Rosenberg c.s.¹⁰⁵⁾ vonden eenzelfde resultaat voor een eenkristal $x = 1,0$. De theoretische interpretatie is echter dubieus te noemen gezien de Fermistatistiek voor halfgeleiders met meerdere verontreinigingen¹⁰⁶⁾. Verder is het moeilijk uit te maken of de verandering in de aktiveringsenergie, die als funktie van de temperatuur in mangaanrijke keramische ferrieten door Rosenberg werden gerapporteerd, te wijten zijn aan de polykristallijne structuur, of dat het "bulk" eigenschappen van de kristallen zijn. Indien aan deze moeilijkheid voorbijgegaan wordt, zijn de metingen goed te verklaren door te veronderstellen dat boven 350°C een nieuw "impurity-niveau" een overheersende rol gaat spelen in de elektrische geleiding van de mangaanijzerspinellen. De vermelde invloed van de magnetische ordening op de aktiveringsenergie zou dan een schijnbare invloed kunnen zijn, aangezien alleen veranderingen werden waargenomen bij mangaanferriet-samenstellingen, waarbij het Curiepunt rond 300°C ligt; dus in de buurt waar het nieuwe verontreinigingsniveau invloed gaat krijgen!

Závěta¹⁰⁷⁾ vond bij ijzerrijke mangaanferrieteenkristallen dat de aktiveringsenergie beneden 100 K met afnemende temperatuur afnam, hetgeen te verklaren is door een spreiding in de energieniveaus van de ferro-ionen t.g.v. het optreden van verschillende kationconfiguraties. Het is nu niet ongegrond, te veronderstellen dat ook voor de mangaanrijke ferrieten de kationconfiguraties, en speciaal de oktaedrische mangaanclusters, een invloed op de temperatuurafhankelijkheid van de aktiveringsenergie zullen hebben.

Over de elektrische eigenschappen van tetragonale mangaanijzerspinellen is alleen van Hausmanniet iets bekend. Romeijn¹⁰⁸⁾ onderzocht de elektrische geleiding van polykristallijn Mn_3O_4 rond de kubisch-tetragonale transformatie bij $\pm 1100^{\circ}\text{C}$ en vond een thermische hysteresis in de weerstandsvariatie in dit temperatuurgebied; de oorzaak hiervan kan gezocht worden in de interactie van het materiaal met de gasfase tijdens de metingen. Stogova c.s.¹⁰⁹⁾

bepaalden de aktiveringsenergie aan pseudo-eenkristallen van Mn_3O_4 in het temperatuurtraject van 100-500°C, met de formule

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp \frac{E}{kT} \quad (II.4.5.)$$

en vonden hiervoor $\pm 0,56$ eV. Rosenberg c.s.¹¹⁰⁾ vonden voor polykristallijn hausmanniet een p-type geleiding met een aktiveringsenergie $E = 1,19$ eV uit de formule

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp E/2 kT \quad (II.4.6.)$$

Hier komt de vraag naar voren of de helling in de $\ln \rho - \frac{1}{T}$ curve E/k of $E/2k$ bedraagt. M.a.w. welk geleidingsmechanisme geldt voor deze stoffen en welke benaderingen in de elektronenstatistiek mag men voor deze stoffen toepassen¹⁰⁶⁾.

Wat het geleidingsmechanisme betreft zijn er, zoals in II.3 reeds gezegd werd, twee mogelijkheden nl. een hoppinggeleiding en een bandengeleiding. Belov c.s.⁹²⁾ concludeerden uit een niet exponentieel met de temperatuur toenemende Hallbeweeglijkheid, dat in mangaanferrieten een bandengeleiding optreedt. Recente theoretische onderzoeken⁹³⁾ tonen echter aan, dat een met de temperatuur exponentieel toenemende Hallbeweeglijkheid geen criterium is voor het hoppingmechanisme !

Bovendien wijzen resultaten van de thermokrachtmetingen welke door Lotgering⁶⁶⁾ en Simsa⁶⁸⁾ worden gegeven, wel op het optreden van een hoppinggeleiding in mangaanferrieten. Uit dielektrische verliesmetingen bij microgolffrequenties concludeerde Iida¹¹¹⁾ eveneens dat in mangaanferrieten een hoppingproces optreedt. Bij zowel de thermoelektrische als de dielektrische metingen dienen echter enkele kanttekeningen gemaakt te worden. De thermoelektrische eigenschappen geven volgens Simsa^{V, 41)} in het temperatuurgebied van 300-900 K een constante aktiveringsenergie; zoals o.a. uit het door ons gedane onderzoek blijkt (hoofdstuk VI) treedt rond 600 K een ander geleidingsproces op. In de gepubliceerde resultaten van de thermoelektrische metingen komt dit niet tot uiting !

De dielektrische metingen, die door Iida gerapporteerd werden zijn slechts bij een frequentie uitgevoerd, zodat geen aktiveringsenergie van het relaxatieproces bepaald kon worden; ook een vergelijking met de gelijkstroomgeleidbaarheid werd niet gemaakt, zodat het niet uitgesloten is, dat het re-

laxatieverschijnsel niets met het elektrisch transportverschijnsel te maken heeft !

In de recente literatuur is het elektrisch transport-mechanisme in Fe_3O_4 nog bestudeerd d.m.v. het Mössbauereffect, waarbij uit de verbreding van de absorptielijnen bleek, dat een hopping van elektronen niet de enige bijdrage aan de geleidbaarheid is¹¹²⁻¹¹³⁾.

Resumerende kan men zeggen, dat uit de literatuur een voorkeur is op te maken om het geleidingsmechanisme in mangaanferrieten te verklaren met een "hoppen" van elektronen tussen oktaedrische ijzerionen. Bij de experimenten die deze opvatting moeten ondersteunen zijn echter enkele punten die een nader onderzoek vragen, nl.

- a) Is in het temperatuurtraject van 100-900 K in de kubische mangaanferrieten alleen een elektronengeleiding via oktaedrische ijzerionen aanwezig ?
- b) Fe_3O_4 is een n-type halfgeleider en Mn_3O_4 een p-type; bij welke samenstelling en in welk temperatuurgebied verandert de elektrische geleiding van teken ?
- c) Wordt de invloed van thermische behandelingen op de thermoelektrische en elektrische eigenschappen bepaald door het optreden van clusters of door een verandering van de kationverdeling over oktaeder- en tetraederplaatsen ?

HOOFDSTUK III EXPERIMENTELE TECHNIEKEN

III.1 DE BEREIDING VAN DE MATERIALEN $Mn_xFe_{3-x}O_4$

Bij het in dit proefschrift beschreven onderzoek zijn zowel polykristallijne als eenkristallijne materialen gebruikt. De polykristallijne spinellen werden op een keramische wijze bereid uit mengsels van afgewogen hoeveelheden $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ p.a. en MnCO_3 p.a. Deze mengsels werden eerst gedurende een half uur op 1100°C in lucht verhit om het mangaancarbonaat te ontleden, daarna 20 minuten gemalen in een stalen kogelmolen en vervolgens met een druk van 400 kg/cm^2 tot tabletten geperst, die gedurende 3 uren werden voorgestookt op 1100°C . Voor materialen $x < 1,0$ werd bij het voorstoken CO_2 als atmosfeer gebruikt, de materialen $x > 1$ werden in lucht voorgestookt. De verkregen produkten werden weer gemalen, in de gewenste vormen geperst met een druk van 400 kg/cm^2 en gesinterd op temperaturen, die varieerden tussen 1100 en 1400°C . In tabel III-1 zijn de toegepaste sintercondities van alle gebruikte samenstellingen gegeven. De zuur-

x	sintercondities	x	sintercondities
0,0	4 u. 1365°C in CO_2	1,6	3 u. 1250°C in $1\% \text{ O}_2$
0,5	3 u. 1300°C in CO_2 daarna 2 u. 1250°C in CO_2	1,7	3 u. 1220°C in $1\% \text{ O}_2$
0,6	3 u. 1300°C in CO_2 daarna 2 u. 1230°C in CO_2	1,8	5 u. 1390°C in lucht
0,7	3 u. 1300°C in CO_2 daarna 2 u. 1210°C in CO_2	1,9	5 u. 1380°C in lucht
0,8	3 u. 1300°C in CO_2 daarna 2 u. 1190°C in CO_2	1,95	5 u. 1370°C in lucht
0,9	3 u. 1300°C in CO_2 daarna 2 u. 1170°C in CO_2	2,00	5 u. 1365°C in lucht
1,0	3 u. 1300°C in CO_2 daarna 2 u. 1150°C in CO_2	2,10	5 u. 1350°C in lucht
1,1	3 u. 1300°C in CO_2 daarna 2 u. 1125°C in CO_2	2,25	5 u. 1315°C in lucht
1,2	3 u. 1320°C in $1\% \text{ O}_2$ daarna 2 u. 1100°C in CO_2	2,50	5 u. 1265°C in lucht
1,3	3 u. 1300°C in $1\% \text{ O}_2$	2,66	5 u. 1235°C in lucht
1,4	3 u. 1290°C in $1\% \text{ O}_2$	2,75	5 u. 1225°C in lucht
1,5	3 u. 1280°C in $1\% \text{ O}_2$	3,00	5 u. 1185°C in lucht

Tabel III-1

stofdrukken en sintertemperaturen werden zodanig gekozen, dat de evenwichtsvoorwaarden voor stoechiometrische spinellen volgens Driessens³⁵⁾ werden benaderd. (zie in dit verband II.2) Na het sinterproces werden de preparaten in 1½ uur afgekoeld tot kamertemperatuur, hetgeen geschiedde door het materiaal langzaam uit de warme zone van de oven naar de koude zone te trekken. De dichtheid van de aldus verkregen materialen varieerde van 70 tot 90%. Om oxydatie van de samples tegen te gaan werd de zuurstofdruk in de oven tijdens het afkoelen aangepast door de druk in de werkbuis van de oven te verlagen. Voor dit doel werden aan de werkbuis een tweetal flenzen bevestigd zoals in fig. III.1 is weergegeven. Ook tijdens het afkoelen werd

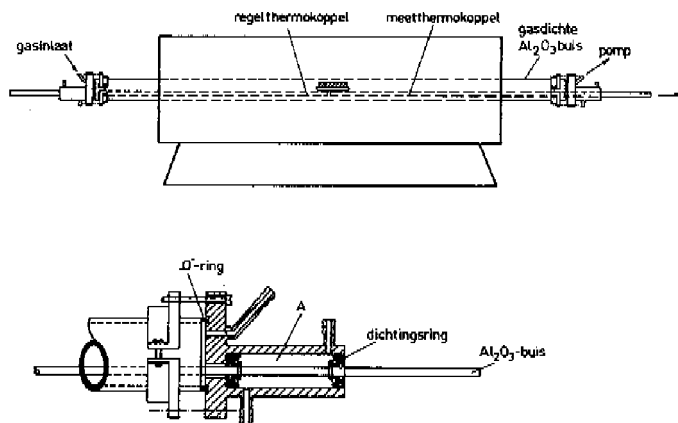


Fig III.1 Sinteroven met flenzen voor het sinteren en afkoelen onder verminderde druk.

de zuurstofdruk aangepast aan de temperatuur van het sample volgens de gegevens van Driessens (zie fig. II.3). Door een verlaging van de gasdruk in de werkbuis van de oven tot een minimale waarde van 1 mm Hg kon de partiële zuurstofdruk ingesteld worden volgens de evenwichtvoorwaarden tot 900 à 1000°C. Beneden dit temperatuurgebied werd het materiaal verder afgekoeld in vacuum ($\pm 1/10$ mm). Uit het röntgenonderzoek met Cu K α -straling bleek, dat de aldus verkregen preparaten eenfasige spinellen waren. De chemische

analyse van een aantal preparaten toonde aan, dat het Mn- en Fe-gehalte binnen 1 mol % overeenkwam met de ingewogen hoeveelheden; het zuurstofgehalte bleek binnen $\frac{2}{10}$ mol % te voldoen aan de stoechiometrische metaal-zuurstof-verhouding. (voor de toegepaste analyse-methode wordt verwezen naar lit.48). Bij de vervaardiging van de meetpreparaten werd de hier vermelde bereidings-methode als standaardmethode toegepast; een chemische analyse van deze preparaten werd niet meer uitgevoerd en als samenstelling zal steeds de ingewogen samenstelling opgegeven worden.

Voor de bereiding van éénkristallen werden een aantal methoden uitgeprobeerd o.a. de Verneuil-methode^{114a)}, de gastransport-methode¹¹⁵⁾, de Bridgmanmethode en een zonesmelt- of floatingzone-techniek¹¹⁶⁾. Met de Bridgman-en met de floatingzone techniek werden de beste resultaten behaald. De Bridgmanmethode bestaat hierin, dat men een gesmolten massa in een puntvormige kroes vanuit de punt laat kristalliseren. Door het verschil in de kristallisatiesnelheid in de verschillende kristalrichtingen gaat een bepaalde oriëntatie overheersen en wordt de bulk van de gestolde massa éénkristallijn. Deze methode werd door ons toegepast voor de samenstelling $Mn_{0,5}Fe_{2,5}O_4$. Als smeltkroes werd een cilindrisch platina kroesje gebruikt ($\emptyset$ 1 cm), waarvan de bodem puntvormig was. Het materiaal werd bij 1600°C in lucht gesmolten in een verticaal opgestelde buisoven, zoals in fig.III.2 is weergegeven. Het verhittelement bestond uit een rhodiumwikkeling. Door een automatische hijsinrichting werd de oven langzaam omhoog getrokken, zodat de inhoud van de kroes kon afkoelen en kristalliseren. De afkoelsnelheid van 1600 tot 1500°C bedroeg $+ 3^\circ$ per uur. Vanaf 1500°C werd de platinakroes met inhoud in $+ 3/4$ uur tot kamertemperatuur afgekoeld. De kristallen, die op deze wijze verkregen werden, zijn echter niet homogeen wat betreft de Mn-Fe verhouding. Door een thermische behandeling van 150 uur op 1250°C in CO_2 werden de kristallen gehomogeniseerd. Uit de gemaakte kristallen, waarvan de lengte ± 5 cm en de diameter 1 cm was, werden plaatjes gesneden voor de Hall-metingen.

Voor de andere samenstellingen $Mn_xFe_{3-x}O_4$ tot en met de waarde $x = 1,9$ werd een zonesmeltmethode toegepast om éénkristallen te maken. Hierbij werd gebruik gemaakt van een analoge apparatuur als beschreven door Kooy¹¹⁶⁾. In fig. III.3 wordt het principe van de methode nader toegelicht. Het zonesmelten bestaat hierin, dat een vloeistofzone door een vaste oxidestaaf gevoerd wordt. De verhitte zone geschiedt door een optisch systeem bestaande uit twee elliptische spiegels en een puntvormige warmtebron in het brandpunt x. I.p.v. de koolboog, die door Kooy¹¹⁶⁾ als

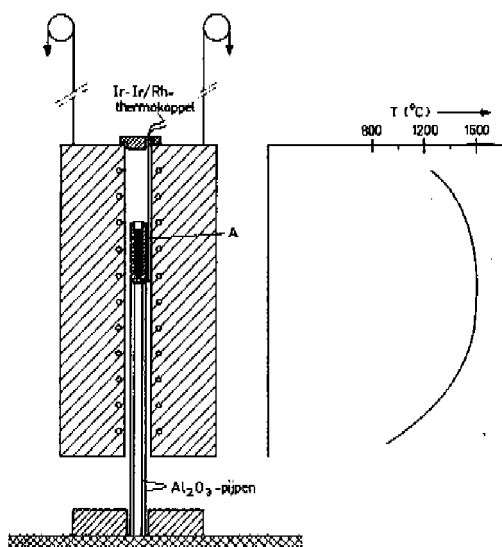


Fig III.2 Schematische weergave van de Bridgman-methode voor de bereiding van eenkristallen.

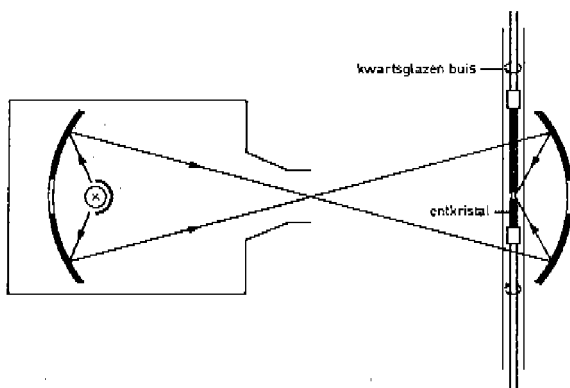


Fig III.3 Principe van de "floating-zone techniek" m.b.v. een optisch verhittingssysteem.

warmtebron werd toegepast, werd in onze opstelling een xenonlamp met een vermogen van 2,5 kw gebruikt. (Philips csx2500). Doordat het grootste deel van de warmtestraling door kwartsglas niet geabsorbeerd wordt, kan het zonesmelten uitgevoerd worden in een kwartsglazen buis, waarbinnen de zuurstofdruk gevarieerd kan worden. Voor de samenstelling $x \leq 0,6$ werd CO_2 als atmosfeer gebruikt, voor Mn_3O_4 zuurstof en voor alle andere samenstellingen werd in lucht gewerkt. Bij het zonesmelten werd uitgegaan van polykristallijne staven, die aanvankelijk op polykristallijne staafjes werden geënt. Na een verschuiving van de zone over ± 2 cm met een treksnelheid van 3cm/uur bleek reeds een éénkristal ontstaan te zijn. Uit de aldus verkregen kristallen werden entkristallen in de $[100]$ - en de $[111]$ -richting gesneden. De orientatie werd met Laue-reflectie opnamen bepaald. De diameter van de kristallen was $\pm 0,5$ cm, de lengte kon gevarieerd worden tot ± 25 cm door meerdere polykristallijne staven aan elkaar te smelten. De afwijking van de gewenste $[100]$ - en $[111]$ -orientatie in de lengteas van de kristallen was voor de meeste kristallen minder dan 2° . Door de grote thermische gradienten tijdens het zonesmelten ($\pm 1000^\circ\text{C}/\text{cm}$) komen in de kristallen mechanische spanningen voor, die aanleiding geven tot haarscheuren. De kristallen zijn verder inhomogeen wat betreft het gehalte aan mangaan, ijzer en zuurstof. Om deze gebreken enigszins op te heffen werden de kristallen 75 uren op temperaturen, variërend van 1300 – 1400°C , verhit in een licht oxiderende atmosfeer, die binnen het stabiliteitsgebied van de spinelfase lag. Hierna werd de zuurstofstoichiometrie van de preparaten zo goed mogelijk benaderd door eenzelfde behandeling toe te passen als bij de sinterprocedure (zie tabel III-1). De kristallen, die op deze wijze verkregen waren, bleken homogeen te zijn, hetgeen o.a. volgt uit een scherp Curie-punt en nauwe diffractielijnen in het röntgendiagram. De samenstellingen van de kristallen bleek binnen dezelfde grenzen te liggen als bij de polykristallijne preparaten.

Materialen met mangaangehaltes $x > 1,9$ werden eveneens in de zonesmeltoven gesmolten. Als entkristal werd een $[100]$ - georiënteerd kubisch eenkristal met samenstelling $\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{1,1}\text{O}_4$ gebruikt. Bij hoge temperatuur wordt nu een kubisch eenkristal gevormd, dat bij lage temperatuur overgaat in een tetragonaal polykristal, waarin de c-richtingen van de kristallieten in slechts drie richtingen kunnen liggen. Door een thermische nabehandeling van deze preparaten is het mogelijk gebleken om tetragonale éénkristallen van samenstellingen met mangaangehaltes rond $x = 2,0$ te maken. In hoofdstuk V zal op deze tetragonale preparaten nog nader ingegaan worden.

Behalve het bepalen van de roosterparameters bij kamertemperatuur met behulp van röntgendiffractie werd ook een onderzoek naar de structuur ingesteld door het meten van de thermische uitzetting. In deze thermische uitzettingsmetingen kunnen drie invloeden waargenomen worden, nl. het optreden van een oxidatieproces, de kristalovergang van de tetragonale naar de kubische fase, al of niet vergezeld van een ontmenging in twee fasen en als derde de magnetische overgang bij het Curiepunt. Voor de uitzettingscoëfficiënt α van een polykristallijne magnetische stof geldt bij een constant magneetveld

$$\alpha_H = \alpha_I + \frac{1}{3} \frac{\left(\frac{\partial \omega}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H}{\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T} \quad (\text{III.2.1.})$$

Hierin is α_I de uitzettingscoëfficiënt bij constante magnetisatie, $(\partial \omega / \partial H)_T$ de volume magnetostrictie, $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H$ het verloop van de spontane magnetisatie bij constant magneetveld als functie van de temperatuur en $\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T$ is de magnetische permeabiliteit bij constante temperatuur. Het verloop van α_I als functie van de temperatuur is analoog aan de temperatuurafhankelijkheid van de uitzetting van een niet magnetische stof; in de $\alpha_H - T$ curve treedt echter een λ -anomalie bij het magnetische overgangspunt op, welke door formule III.2.1. wordt gegeven. Deze magnetische anomalie in de thermische uitzetting werd bij alle stoffen waargenomen. De overgang tetragonaal-kubisch werd vanzelfsprekend alleen bij de tetragonale materialen gevonden. Wanneer deze kristaltransformatie bij lagere temperaturen begint op te treden, bijv. voor $x \approx 2,0$ bij $+200^\circ\text{C}$, wordt het moeilijk om te bepalen welke bijdrage aan de thermische uitzettingscoëfficiënt gegeven wordt door het magnetisch effect en welke door de kristalovergang. Om dit probleem op te lossen werd op een andere manier het Curiepunt van de stoffen $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bepaald zoals in fig. III.4 schematisch is weergegeven. Het meetpreparaat A werd hier verwarmd in een bifilaire gewikkelde oven B waarin geen ferro- of ferrimagnetische constructiematerialen verwerkt zijn en waarvan de buitenkant door water gekoeld wordt. Beneden deze oven bevindt zich een magneet M, aan de andere

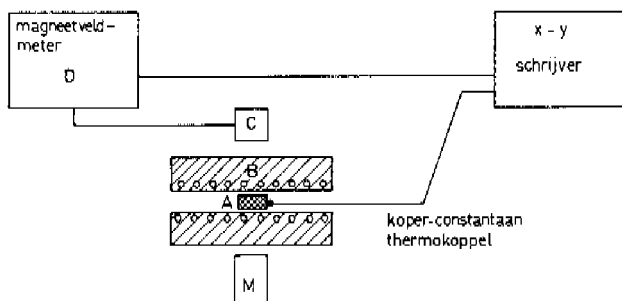


Fig III.4 Schema van de opstelling voor het bepalen van de Curietemperatuur.

zijde de meetprobe C van een magneetveldmeter D (Newport type T). Wanneer het preparaat bij het passeren van de magnetische overgangstemperatuur in de paramagnetische fase overgaat, zal de sterkte van het magneetveld, dat door C gemeten wordt, vrij plotseling afnemen. De arbitraire grootte van dit magneetveld wordt tegen de temperatuur van het meetpreparaat uitgezet op een x-y recorder. Uit de verkregen curven kan de Curietemperatuur van de onderzochte preparaten met een nauwkeurigheid van $\pm 1^\circ\text{C}$ grafisch bepaald worden. De invloed van een oxidatieproces tijdens het meten van de thermische uitzetting werd voornamelijk waargenomen bij de tetragonale spinellen boven de kristalovergang. In hoofdstuk V zullen de resultaten van deze experimenten besproken worden.

De thermische uitzetting werd gemeten met een dilatometeropstelling, waarin het meetelement bestaat uit een inductieve verplaatsingsopnemer (Philips, type PR 9310/03). In fig.III-5 is een deel van de opstelling weer-

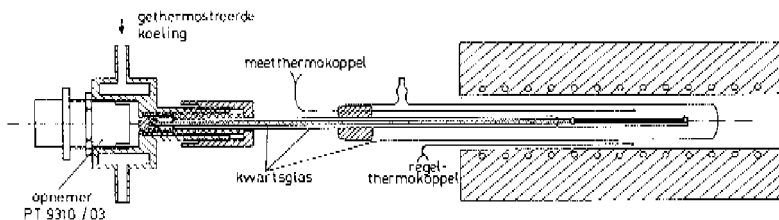


Fig III.5 Schets van de dilatometeroven met te meten preparaat.

gegeven. Door de opnemer wordt het verschil gemeten van de thermische uitzetting tussen het ferrietstaafje (afmetingen $50 \times 1,5 \times 1,5$ mm) en een kwartsglazen buis met dezelfde lengte als het proefstaafje. De overbrenging van de uitzetting naar de opnemer geschiedt door de kwartsglazen staaf δ . De meting kan uitgevoerd worden in een inerte atmosfeer, doordat het preparaat omgeven wordt door een kwartsglazen beschermbuis. De oven is bifilaire gewikkeld en is geschikt voor temperaturen tot $\pm 700^\circ\text{C}$. De temperatuur van de oven wordt geregeld en geprogrammeerd met een proportionele Honeywell-regeling (type y 153R10-PH(131)-PI-20-R). De programmering wordt zodanig gekozen, dat de opwarm- en eventueel de afkoelingsnelheid $\pm 2\frac{1}{2}^\circ\text{C}/\text{min}$. bedraagt. De verplaatsingsopnemer PT 9310 is geschakeld in een Philips meetbrug type PT 1200/01, waarvan de recorder-uitgang aangesloten is op de y-ingang van een x-y schrijver; het coaxiale meetthermokoppel is aangesloten op de x-ingang. Door de temperatuur automatisch te variëren kan de dilatatiefunctie van de temperatuur op de x-y schrijver geschreven worden.

III.3. DE ELEKTRISCHE METINGEN

III.3.1 DE WEERSTANDSMETING

De soortelijke weerstand van een aantal preparaten werd door middel van een vierpuntsmeting gemeten als functie van de temperatuur. Voor temperaturen van kamertemperatuur tot 600°C werd gemeten in een elektrische oven, waarin het preparaat van de lucht afgeschermd werd door een kwartsglazen buis, zodat de metingen in een bepaalde gasatmosfeer uitgevoerd konden worden. De toevoerdraden bestonden uit door Al_2O_3 -pijpjes geïsoleerde platinadraden, welke met platinapasta (Johnson-Matthey type N 758) aan het sample gekit werden. De samples waren éénkristallen met afmetingen $20 \times 4 \times 4$ mm. Voor vierpuntsmetingen beneden kamertemperatuur werd gebruik gemaakt van een Statham-thermostaat type 5D 3-1, waarmee temperaturen tot 90K bereikt konden worden. De elektrische kontakten voor de metingen bij lage temperatuur bestonden uit indium, dat met behulp van een ultrasoon-soldeerbout aan het sample bevestigd was. Voor het meten van de elektrische spanning over het sample werd een elektrometer (Keithley type 610 B) met een inwendige weerstand van $10^{14} \Omega$ gebruikt.

III.3.2 DE THERMO-ELEKTRISCHE METINGEN

De Seebeck-coëfficiënt werd van kamertemperatuur tot $+600^{\circ}\text{C}$ gemeten met behulp van een samplehouder, die in fig. III.6 schematisch weergegeven is. Het temperatuurverschil over het preparaat werd veroorzaakt door een verwarmingsspiraaltje aan de rechterzijde van de samplehouder en werd gemeten door een tweetal coaxiale chromel-alumel thermokoppels als verschil-thermokoppel te gebruiken. Het spanningsverschil over het preparaat werd gemeten via de roestvrij-stalen coaxiale mantels van de thermokoppels.

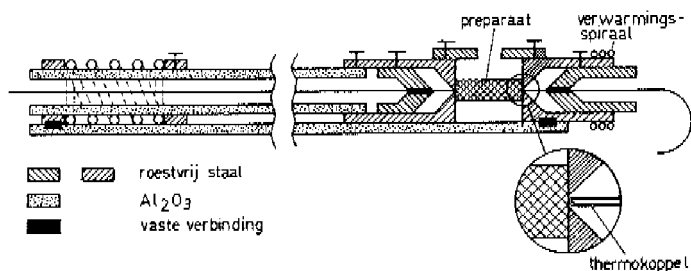


Fig III.6 Preparaatouder voor de thermo-elektrische metingen

Zowel het temperatuurverschil als de thermokracht werden gemeten met een buisvoltmeter (Keithley 150 A), waarvan de recorderuitgangen via een spanningsdeler aangesloten waren op een 24-puntschrijver (Fabrikaat Honeywell). De samplehouder werd in een elektrische buisoven geplaatst, die van kamertemperatuur tot 600°C met een bepaalde snelheid opgewarmd werd. De metingen werden in een inerte atmosfeer uitgevoerd. Voor het programmeren van de opwarmingsnelheid werd eenzelfde proportionele regeling gebruikt als bij de thermische uitzettingsmeting. De temperatuur van het preparaat werd gemeten met een Pt-Pt 10% Rh-thermokoppel, dat eveneens op de 24-puntschrijver was aangesloten. Door het preparaat met een bepaalde snelheid automatisch van kamertemperatuur tot 600°C op te warmen en weer af te koelen werden op de recorder de grootheden ΔT , ΔV en T geschreven, waaruit de Seebeck coëfficiënt als functie van T berekend kan worden. De opwarmingsnelheid varieerde van 100 tot 200°C/uur voor de verschillende experimenten.

Aanvankelijk werd tussen het coax-thermokoppel en het preparaat nog een kontaktmateriaal gebruikt bestaande uit een platina-pasta (Fabrikaat-Johnson-Matthey). Het gebruik van deze pasta leverde echter waarden voor de Seebeckcoëfficiënten op die aanzienlijk afwaken van de literatuur⁵³⁾. Door Simsa⁴¹⁾ werd bij het toepassen van andere kontaktmaterialen o.a. zilverpasta, eenzelfde effect waargenomen. De beste resultaten werden verkregen door de roestvrij-stalen mantel van de thermocoax rechtstreeks tegen het preparaat te drukken.

Beneden $\pm 150^{\circ}\text{C}$ treden voor de preparaten met een mangaangehalte $x > 1$ nog problemen op, doordat de weerstand van het sample te hoog wordt. Voor de metingen in dit temperatuurgebied werd een andere werkwijze gevolgd. Op het preparaat werden twee koper- konstantaan- thermokoppels gedrukt met behulp van een teflon klem. Het ene uiteinde van het meetpreparaat (lengte ± 3 cm) werd ondergedompeld in olie, die gethermostreerd werd; de andere zijde bleef vlak boven het oppervlak van de olie. Op deze wijze kon de gemiddelde temperatuur van het preparaat gevarieerd worden tot $\pm 150^{\circ}\text{C}$, met een temperatuur-verschil over het preparaat in de orde van 10°C . De thermokracht kon nu gemeten worden tussen de koperdraden van de thermokoppels met een meter, die een grotere ingangsimpedantie dan de Keithley 150 A had. Het nadeel van deze laatste methode is dat de meting niet automatisch verloopt.

III.3.3 HET HALLEFFEKT

Bij het bepalen van de beweeglijkheid van ladingsdragers uit Hall-effectmetingen aan ferromagnetische oxiden treden een tweetal moeilijkheden op nl. het spontane Halleffect en de kleine beweeglijkheid van de ladingsdragers. De Hallweerstand van een ferromagnetische stof wordt gegeven door de formule¹¹⁷⁾

$$\rho_H = \frac{V_H \cdot d}{I} = R_O \cdot B + R_s \cdot J_s + R_p J_p \quad (\text{III.3.1.})$$

Hierin is V_H de Hallspanning, I de stroomsterkte, d de dikte van het plaatje, R_O de gewone Hallconstante, B de magnetische inductie, R_s de spontane

Hallconstante, J_s de spontane magnetisatie en $R_p J_p$ de bijdrage van het z.g. paraproces. Deze laatste bijdrage wordt veroorzaakt, doordat de magnetisatie onder invloed van een uitwendig magneetveld groter wordt dan de thermodynamische evenwichtswaarde zonder het uitwendig magneetveld. Het probleem bij het meten van het normale Halleffect is het feit, dat het gewone Halleffect klein is t.o.v. het spontane effect en dat het alleen te meten is boven de magnetische verzadiging, dus bij hoge velden, waar ook het paraproces zijn invloed doet gelden. De bijdrage van het paraproces is echter te verwaarlozen wanneer de temperatuur waarbij gemeten wordt, niet in de buurt van het Curiepunt komt. Voor magnetiet werd bij kamertemperatuur bijvoorbeeld gevonden, dat de fout door verwaarlozen van het paraproces in de orde van 1% lag¹¹⁸⁾. De andere moeilijkheid van het Halleffect wordt gevormd door de interpretatie. Algemeen kan voor de normale Hallconstante de formule

$$R_0 = A/n \cdot e \quad (\text{II.3.2.})$$

gegeven worden. De grootte A is nog afhankelijk van het elektrische transportmechanisme en kan bij beschouwingen over elektrische geleiding d.m.v. hopping grote waarden aannemen⁹³⁾. De vraag blijft, in hoeverre uit Hallmetingen conclusies getrokken kunnen worden omtrent de driftbeweegelijkheid van de ladingsdragers.

Het Halleffect werd zowel met een gelijkstroombetaling als met een wisselstroombetaling gemeten (Het magneetveld is hierbij steeds een gelijkstroomveld !). De meetpreparaten waren plaatjes met afmetingen 15 x 4 x 1 mm, waarop indium-kontakten met een ultrasoonoldeerbout waren aangebracht. Om het spanningsverschil tussen de spanningskontakten bij afwezigheid van een magneetveld op nul te kunnen stellen, werden aan een zijde van het plaatje twee kontakten aangebracht, waartussen een potentiometer geschakeld werd. Bij de gelijkstroombetaling werd de Hallspanning gemeten met een Diesselhorst-compensator, bij de wisselstroombetaling werd een wave-analyser (Hewlett-Packard type 302a) gebruikt. De grootte van het magneetveld (Magneet Newport type E) werd gemeten met een gelijk Hallplaatje. Om tot + 100°C te kunnen meten werd het preparaat in een sample-houder geplaatst, die door middel van een rondpomp-thermostaat met olie verwarmd werd. Bij de gelijkstroombetalingen werden vier metingen van het Halleffect uitgevoerd door zowel het magneetveld als de stroomrichting om te keren. Bij de wisselstroombetalingen werden twee verschillende metingen uitgevoerd door het omkeren van het magneetveld. Door middelen van de metingen werd de Hallspanning,

die oneven is t.a.v. het magneetveld, berekend. Uit gelijke resultaten voor de wisselstroom- en gelijkstroombetingen bleek, dat geen grote fouten gemaakt werden t.g.v. thermische effecten tijdens de metingen.

IX.4. DE RÖNTGEN EN IR-METINGEN

Voor de röntgenmetingen werd gebruik gemaakt van een diffractometer; als straling werd $\text{Cu K}\alpha$ -straling gebruikt. Om de grote achtergrondstraling te onderdrukken werd bij de röntgenmetingen een puls-hoogte discriminator toegepast (type Philips pw 4082). De infrarood metingen werden in het gebied van $200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ uitgevoerd met een "Hitachi double beam" ir-spectrometer, waarbij de "KBr-pellet" techniek werd toegepast. Voor dit doel werden pillen ($\varnothing 1\text{ cm}$) geperst van 200 mg van een mengsel van gepoederd ferriet en KBr in een gewichtsverhouding van 5 : 1000. Van deze pillen werd de absorptie bepaald, waarbij een 200 mg KBr pil als referentie werd gebruikt.

HOOFDSTUK IV INFRAROOD ONDERZOEK VAN DE OXIDISCHE MANGAANIJZERSPINELLEN

IV.1. INLEIDING

De absorptiebanden van vaste stoffen in het gebied van 100 tot 1000 cm^{-1} worden veroorzaakt door vibraties van de ionen in het kristalrooster. Voor een analyse van de spectra in dit gebied is het noodzakelijk om de vibratiespectra van de periodieke structuur te kennen. Het complete vibratiespectrum van een ionogeen kristal kan beschreven worden met de trillingen van een enkele eenheidscel.

De kubische spinellen, met name een aantal enkelvoudige ferrieten, werden het eerst door Waldron¹¹⁹⁾ systematisch onderzocht. De trillingen van een eenheidscel van de spinelstructuur werden door hem geordend volgens de trillingsvormen van een puntgroep T_d . Deze indeling is gebaseerd op de idee dat de kubische spinelstructuur kan worden opgebouwd uit twee soorten tetraeder-eenheden nl. ten eerste uit AO_4 -tetraeders, die gevormd worden door een tetraeder van vier zuurstofionen met in het zwaartepunt een kation A en ten tweede door B_4 -tetraeders, die bestaan uit vier oktaedrische kationen. In tabel IV-1 wordt deze indeling gegeven.

Volgens deze klassificatie zijn er vier infrarood actieve modi. In het gebied van 700-300 cm^{-1} vond Waldron bij ferrieten een tweetal absorptieban-

T_d -vorm	ontaarding	Vrijheidsgraden			Aantal IR actieve modi
		$AO_4(2x)$	B_4	totaal	
A_1	(1)	(1)x1	(1)x1	(1)x3	0
E	(2)	(2)x1	(2)x1	(2)x3	0
F_1	(3)	(3)x1	(3)x1	(3)x3	0
F_2	(3)	(3)x3	(3)x2	(3)x8	4

TABEL IV-1

den namelijk een absorptie ν_1 rond 550 cm^{-1} , die veroorzaakt wordt door een oprekking van de zuurstof-tetraederion-binding, en een absorptie ν_2 , die veroorzaakt wordt door de zuurstoftrillingen loodrecht op de verbinding zuurstofion-tetraederion. De modi ν_3 en ν_4 , die door de trillingen van de metaalionen in de oktaedrische en tetraedrische omringing veroorzaakt worden, zouden in het verre infrarood moeten optreden; tot nu toe is er slechts een derde absorptielijn gevonden in het gebied tot 10 cm^{-1} ¹²⁰⁾

Hafner ¹²¹⁾ onderzocht een groot aantal oxidische spinellen en kwam hierbij tot een identiek model als Waldron. Hierbij werd tevens gevonden, dat de breedte van de absorptiebanden hoofdzakelijk bepaald wordt door de punt-symmetrie. Verschillende kationen in eenzelfde deelrooster geven verbrede lijnen, d.w.z. normale spinellen hebben aanzienlijk smallere absorptielijnen dan inverse spinellen. Tarte ¹²²⁾ onderzocht eveneens een aantal spinellen en stelde dat ν_1 en ν_2 geen trillingen van respectievelijk zuurstoftetraeders en zuurstofoktaeders zijn; Lutz ¹²³⁾ bepaalde uit de symmetrie van het spinel-rooster de trillingsvormen die optreden en vond eveneens een viertal IR-actieve trillingen; over de vraag, in hoeverre de totale eenheidscel of de afzonderlijke polyeders de trillingsvormen bepalen, werd hierbij geen definitieve uitspraak gedaan.

Hafner maakte bij zijn onderzoek geen onderscheid tussen kubische en gedeformeerde spinellen hetgeen zoals uit onze metingen aan tetragonale spinellen blijkt, niet juist is. Siratori ¹²⁴⁾ onderzocht de IR spectra van een aantal tetragonale spinellen en trachtte een verklaring te vinden voor de gevonden absorpties door het model van Waldron uit te breiden. I.p.v. de indeling volgens de puntgroep T_d werd een indeling volgens de puntgroep D_{2d} gebruikt. In tabel IV-2 is deze indeling gegeven en wordt een vergelijking

overeenkomende	D_{2d} vormen	ontaarding	vrijheidsgraden			aantal IR-actieve trillingen
			AO_4	B_4	totaal	
A_1	A_1	(1)	(1)x1	(1)x1	(1)x3	0
E	A_1 B_1	(1)	(1)x1	(1)x1	(1)x3	0
		(1)	(1)x1	(1)x1	(1)x3	0
F_1	A_2 E^2	(1)	(1)x1	(1)x1	(1)x3	0
		(2)	(2)x1	(2)x1	(2)x3	2
F_2	B_2 E^2	(1)	(1)x3	(1)x2	(1)x8	4
		(2)	(2)x3	(2)x2	(2)x8	4

TABEL IV-2

gemaakt met de T_d -indeling. De basis van deze indeling bestaat hierin, dat de tetraëders AO_4 en B_4 waaruit de kubische spinelstructuur kon worden opgebouwd, bij de tetragonale spinelstructuur op een zodanige manier tetragonaal vervormd zijn, dat de symmetrie van deze groepen de D_{2d} -symmetrie is. Volgens de D_{2d} -indeling moet de drievoudige ontaarding van de modi ν_1 tot en met ν_4 opgeheven worden en moet bij elke modus een splitsing optreden in een tweevoudige ontaarde en een enkelvoudige trilling; bovendien worden nog twee andere trillingen infrarood actief, terwijl deze in het kubische geval niet infrarood actief zijn. Een identificatie van de verschillende waargenomen absorptiebanden volgens de D_{2d} -indeling werd door Siratori echter niet uitgevoerd. In een onderzoek naar het verband tussen het IR-spectrum en de tetragonale deformatie van een aantal spinellen werd een verschuiving van absorptielijnen als functie van de temperatuur gevonden, hetgeen een verband met de tetragonale assenverhouding betekent¹²⁵⁾; de verschuiving van de absorptielijnen werd verklaard door de verandering in de grootte van de Jahn-Teller deformatie van de zuurstofoktaëders.

Een ander belangrijk punt bij het IR-onderzoek van vaste stoffen is de invloed van een superstructuur op het IR spectrum. Preudhomme¹²⁶⁾ onderzocht enkele spinellen van het type $Mn_3^{4+}X^{2+}Li_2O_8$, welke zowel in een ongeordende als in een geordende structuur kunnen voorkomen. Bij geordende materialen bleek in het IR diagram een fijnstructuur op te treden, hetgeen een eerder waarneembaar criterium is dan een fijnstructuur in het röntgen-diffractie-diagram.

IV.2. DE INFRAROOD SPECTRA VAN DE OXIDISCHE MANGAANIJZERSPINELLEN

Van een aantal spinellen, waarvan het mangaangehalte varieerde tussen nul en drie, werd het IR spectrum in het gebied van 200 tot 700 cm^{-1} bij kamertemperatuur bepaald. In figuur IV.1 zijn de spectra van de kubische mangaanferrieten $x \leq 1,1$ gegeven. In alle gevallen werden twee grote absorptiebanden gevonden bij respectievelijk ± 550 en ± 400 cm^{-1} ; passen we de T_d -indeling volgens Waldron toe, dan zijn dit de trillingen ν_1 en ν_2 . Behalve deze absorpties treedt in de preparaten nog een derde absorptie ν_{2B} rond 330 cm^{-1} op, waarvan de intensiteit maximaal lijkt te zijn bij $x \approx 1,0$.

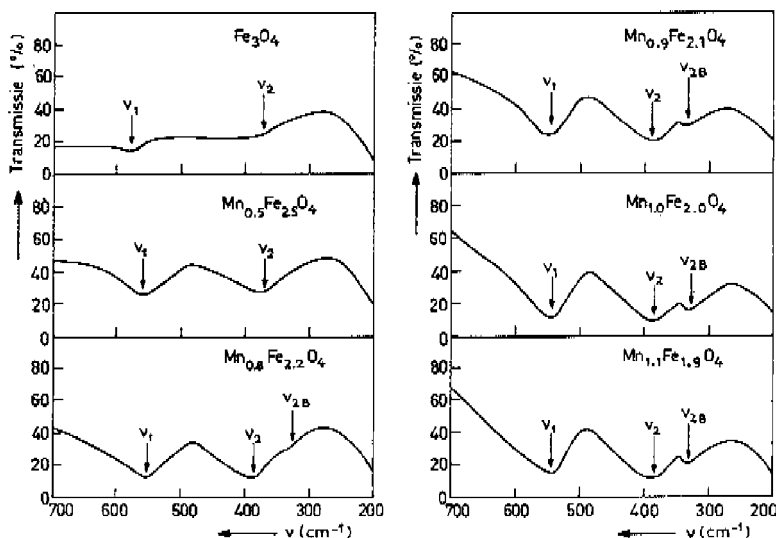
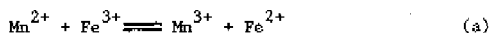


Fig IV.1 De infrarood spectra van de oxidische mangaanijzer-spinellen met een mangaangehalte $x \leq 1,1$.

In figuur IV.2 zijn de spectra bij kamertemperatuur weergegeven van de spinellen, waarvan het mangaangehalte ligt tussen 1,25 en 3,0. In een eerder door ons gepubliceerd artikel¹²⁷⁾ werd door een onderlinge vergelijking van de spectra van de kubische mangaanferrieten en met behulp van de kationverdeling volgens Driessens (zie fig. IV.3) de conclusie getrokken, dat de intensiteit van de absorptie ν_{2B} evenredig is met of de oktaëdrische Mn^{2+} -concentratie of met de concentratie oktaëdrische $Mn^{3+}-Fe^{2+}$ -dipolen; welke van de twee mogelijkheden de juiste is, wordt bepaald door het evenwicht van de elektronenverdeling over de oktaëderionen :



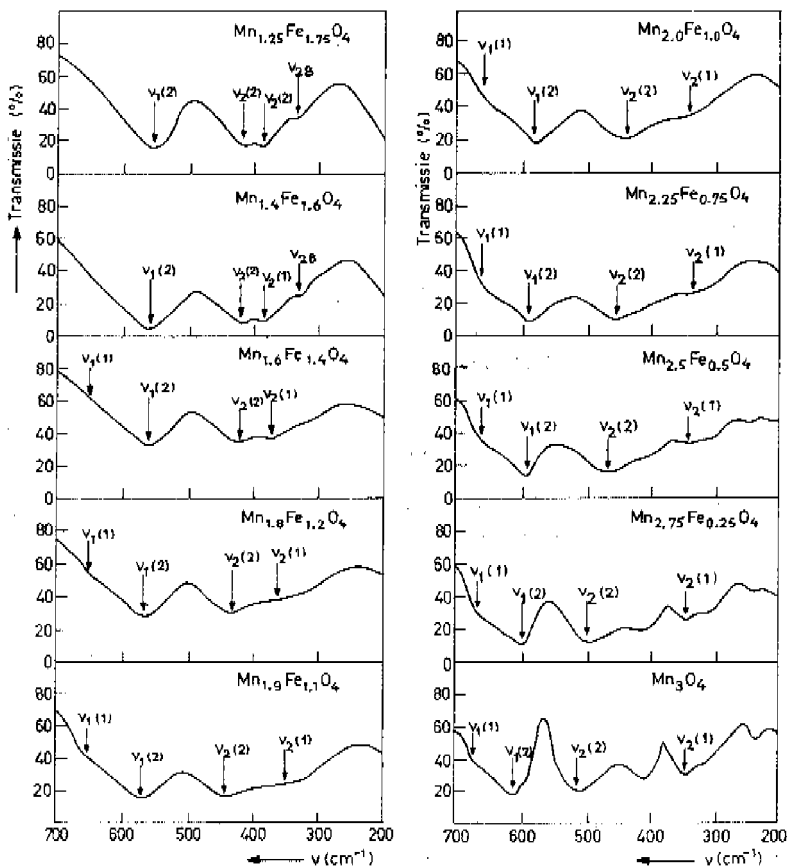


Fig IV.2 De infrarood spectra van de oxidische mangaanijzer-spinellen met een mangaangehalte $x \geq 1,25$.

Bij mangaangehaltes $x \geq 1,25$ werd waargenomen, dat de absorptieband ν_2 verder opsplijste, hetgeen kennelijk veroorzaakt wordt door de Mn^{3+} -ionen; aangezien bij $x \leq 1,0$ deze opsplitsing niet duidelijk werd waargenomen, werd

geconcludeerd, dat in deze spinellen geen oktaedrische Mn^{3+} -ionen aanwezig zijn, hetgeen impliceert dat het evenwicht (a) bij lage temperatuur aan de linkerkant ligt. Uit een nadere beschouwing van de spectra van stoffen uit het hele systeem blijkt echter dat deze conclusie sterk aanvechtbaar is.

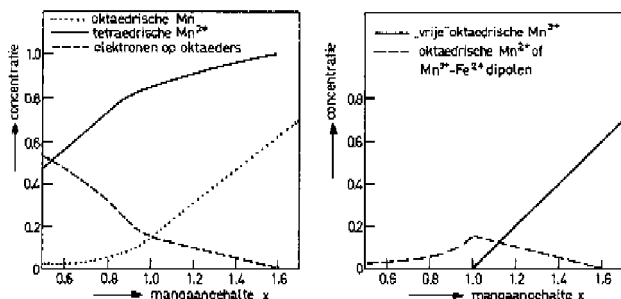


Fig IV.3 De ionen- en elektronenverdeling over oktaeder- en tetraederplaatsen in de kubische mangaanferrieten.

Voor de spinellen met een mangaangehalte $x \leq 1,1$ treedt behalve de twee grote absorptiebanden v_1 en v_2 nog een derde absorptie v_{2B} op, wanneer het mangaangehalte tot $x = 1$ nadert. Voor dit samenstellingsgebied kan in eerste benadering de T_d -indeling van de roostertrillingen gekozen worden. Bij de absorptie v_1 is in dit gebied geen opsplitsing te vinden ondanks de verschillende ionsoorten, die op de tetraederplaatsen voorkomen (zie fig.IV.3); wel treedt met toenemende mangaangehalte een verschuiving van de absorptieband naar lagere frequenties op, hetgeen in overeenstemming is met de afnemende ladingsdichtheid op de tetraederplaatsen. Dat in v_1 geen duidelijke opsplitsing waargenomen wordt, kan zijn oorzaak vinden in de mogelijkheid, dat een wisselwerking van de AO_4 -tetraeders niet geheel verwaarloosd mag worden, of dat de absorptiebanden t.g.v. de $Mn^{2+}O_4^{2-}$ en $Fe^{3+}O_4^{2-}$ - tetraeders elkaar op een zodanige wijze overlappen, dat alleen een kleine verschuiving als functie van het mangaangehalte waargenomen kan worden. Eenzelfde probleem treedt op bij de oktaeders, die gevuld zijn met respectievelijk Fe^{2+} en Fe^{3+} -ionen. De oktaederionen zullen de grootste invloed hebben op de absorptie v_2 . Bij Fe_3O_4 is echter geen opsplitsing van v_2 bij kamertemperatuur waar te nemen. Wel

zijn de absorptiebanden vrij breed, hetgeen overeenkomt met de waarnemingen van Hafner, waarbij gevonden werd dat de absorptiebanden in het infrarode gebied breed worden, wanneer verschillende ionen op eenzelfde deelrooster zitten. Wanneer mangaanionen op de oktaederplaatsen komen, wordt de situatie echter anders. Het optreden van de absorptie ν_{2B} werd door ons reeds toegeschreven aan de aanwezigheid van mangaanionen op de oktaeders in de vorm van geïsoleerde Mn^{2+} -ionen of als $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ paren. Door het toenemen van het mangaangehalte boven $x = 1,1$ blijkt behalve de absorptie ν_{2B} nog een verdergaande opsplitsing van ν_2 op te treden, wat aan oktaedrische Mn^{3+} -ionen toegeschreven kan worden. De oktaedrische Mn^{3+} -ionen geven een tetragonale deformatie van hun omgeving t.g.v. het Jahn-Teller effect, waardoor de symmetrie van de tetraeders AO_4 , die grenzen aan de $Mn^{3+} O_6^{2-}$ oktaeder, verlaagd wordt. De symmetrie van de " AO_4 -eenheid" kan nu beter met de D_{2d} - dan met de T_d -symmetrie beschreven worden. Voor de infrarood absorpties t.g.v. de zuurstoftrillingen heeft dit tot gevolg, dat de drievoudige ontaarde trilling van T_d -indeling moet opsplitsen in een doublet en een enkelvoudige trilling, zoals uit de D_{2d} -indeling van tabel V.2. volgt.

Dit houdt in, dat bij de aanwezigheid van oktaedrische Mn^{3+} -ionen ν_1 en ν_2 kunnen opsplitsen. Voor samenstellingen $x \geq 1,25$ wordt inderdaad een opsplitsing gevonden, zoals uit de spectra blijkt. We vinden hier een opsplitsing in een tweetal banden, alhoewel een drietal absorpties meer voor de hand zou liggen namelijk twee verschillende absorpties t.g.v. de Mn^{3+} -ionen en één t.g.v. de Fe^{3+} -ionen. Door de verschuiving en de opsplitsing met toenemend mangaangehalte te volgen, kunnen we in het spectrum van Mn_3O_4 de twee absorptiebanden vinden die overeenkomen met ν_2 . De absorptie, die in hausmanniet het sterkste is, is waarschijnlijk de tweemaal ontaarde trilling, die met $\nu_2(2)$ aangeduid zal worden; de andere is de enkelvoudige trilling $\nu_2(1)$. In fig. IV.4 is de verschuiving en opsplitsing van ν_2 als functie van het mangaangehalte gegeven. Hierbij zijn drie gebieden te onderscheiden nl. :

- a. $0 \leq x \leq 1,1$; er is geen merkbare verschuiving van ν_2 waar te nemen en afgezien van de absorptie ν_{2B} is er geen duidelijke opsplitsing.
- b. $1,1 < x \leq 1,8$; als gevolg van het opheffen van de drievoudige ont-aarding door de Mn^{3+} -ionen is een opsplitsing van ν_2 waar te nemen.
- c. $1,8 < x \leq 3,0$; het verschil tussen $\nu_2(2)$ en $\nu_2(1)$ neemt sterk toe, doordat behalve de continue stijging van $\nu_2(2)$ rond de samenstelling waar de structuur tetragonaal wordt nog een sterke daling van $\nu_2(1)$ optreedt.

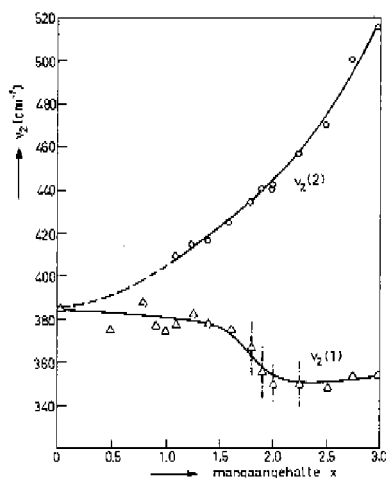


Fig IV.4 De absorptie ν_2 als functie van het mangaangehalte x .

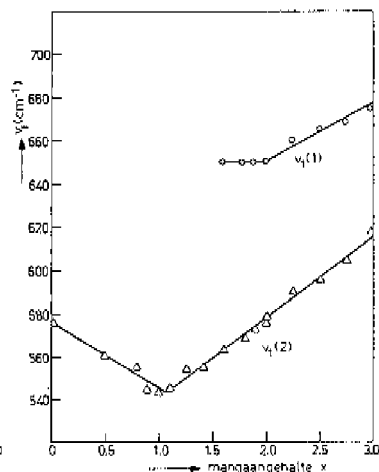


Fig IV.5 De absorptie ν_1 als functie van het mangaangehalte x .

Wordt lijn $\nu_2(2)$ in grafiek IV-4 tot beneden $x = 1,0$ geëxtrapoleerd, dan wordt $\nu_2(2) - \nu_2(1)$ voor samenstellingen rond $x = 0,8$ in de orde van 15 cm^{-1} . De vraag is nu of een dergelijke opsplitsing bij deze samenstellingen nog waarneembaar zou zijn, wanneer de breedte van de absorptiebanden in aanmerking genomen wordt. Kanturuk c.s.¹²⁸⁾ vonden bij de IR spectra van mangaanferieten met $x < 1,0$ een fijnstructuur in ν_2 , hetgeen op de aanwezigheid van Mn^{3+} -ionen zou duiden; een duidelijke relatie tussen mangaangehalte en fijnstructuur werd niet gevonden. Bij een nader onderzoek van een preparaat $x = 0,8$ met de KBr-methode werd deze fijnstructuur door ons niet waargenomen, maar werd wel geconstateerd, dat de absorptieband ν_2 asymmetrisch is en van $+380$ tot 400 cm^{-1} een plateau vertoont; deze gegevens kunnen een aanwijzing zijn, dat in het samenstellingsgebied $x < 1,0$ oktaedrische Mn^{3+} -ionen aanwezig zijn, hetgeen betekent, dat de elektronenverdeling volgens vergelijking (a) bij lage temperatuur naar rechts verschuift.

In fig. IV.5 is de opsplitsing en de verschuiving van de absorptie ν_1 als functie van het mangaangehalte gegeven. Als resultaat van de substitutie van tetraedrische Fe^{3+} -ionen door Mn^{2+} -ionen bij toenemend mangaangehalte

wordt de energie van de ν_1 -trilling lager, waardoor ν_1 naar lagere frequenties verschuift. Voor samenstellingen met $x > 1,0$ neemt de frequentie ν_1 weer toe met het mangaangehalte, hetgeen waarschijnlijk te wijten is aan de toenemende oktaedrische Mn^{3+} -concentratie. Bij een mangaangehalte $x = 1,6$ verschijnt een structuur in de absorptieband, wat wijst op een opsplitsing van ν_1 in $\nu_1(1)$ en $\nu_1(2)$ als gevolg van de tetragonale deformatie van de $Mn^{3+}_{O_6}$ -oktaeders is.

Behalve het opsplitsen van ν_1 en ν_2 zijn in de materialen met $x \geq 2,25$ nog een drietal absorptiebanden gevonden bij respectievelijk 410, 310 en 245 cm^{-1} . Siratori vond voor Mn_3O_4 nog een tweetal absorpties in het verre infrarood bij 165 en 125 cm^{-1} . Aan welke trillingen deze absorpties moeten worden toegekend is op het ogenblik niet te zeggen.

Samenvattend kan uit het infrarood onderzoek van de oxidische mangaan-ijzerspinellen gezegd worden, dat het opsplitsen van de absorpties ν_1 en ν_2 een direct bewijs is, dat in de kubische spinellen lokale tetragonale deformaties voorkomen, die veroorzaakt worden door het Jahn-Teller effect van de oktaedrische Mn^{3+} -ionen.

Het maximum in de intensiteit van de absorptie ν_{2B} bij de samenstelling $x = 1,0$ geeft aan, dat ν_{2B} verbonden is met 8f oktaedrische Mn^{2+} -ionen 8f oktaedrische Mn^{3+} - Fe^{2+} paren. Uit de asymmetrie van de absorptieband ν_2 bij samenstellingen $x < 1,1$ en het optreden van een plateau ν_2 zou met enig voorbehoud geconcludeerd kunnen worden dat in ν_2 nog een kleine opsplitsing t.g.v. oktaedrische Mn^{3+} optreedt, hetgeen inhoudt dat de elektronenverdeling over de oktaederionen volgens $Mn^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Fe^{2+}$ bij lage temperatuur aan de rechterkant ligt.

HOOFDSTUK V DE CLUSTERVORMING VAN OKTAEDRISCHE Mn^{3+} -IONEN EN HET ONTMENGGEBIED IN HET MANGAANRIJKE DEEL VAN HET SYSTEEM $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

V-1 INLEIDING

Een aantal fysische eigenschappen van kubische mangaanferrietten werd in de literatuur verklaard door te veronderstellen, dat een clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen kan optreden¹¹³⁾. De idee van deze clustervorming is gebaseerd op het feit dat de "mengenergie" van de oktaedrische mangaan- en ijzerionen naar een minimale waarde streeft. Deze vrije mengenergie bevat in eerste benadering twee termen nl. een elastische en een entropie-term. De elastische bijdrage wordt veroorzaakt door de tetragonale oprekking rond de oktaedrische Mn^{3+} -ionen t.g.v. het Jahn-Teller effect. Deze bijdrage zal minimaal zijn, wanneer de deformaties van de individuele $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ -oktaeders kunnen samenwerken, d.w.z. wanneer Mn^{3+} -ionen naaste burens kunnen worden en een clustervorming van Mn^{3+} -ionen kan optreden. Door deze clustervorming vermindert echter ook de mengentropie, hetgeen een toename van de mengenergie betekent. Afhankelijk van de temperatuur van het materiaal overheerst of de entropie-bijdrage en treedt een "at random" verdeling van de oktaedriënen op, of de elastische term overheerst en ontstaan Mn^{3+} -clusters. Door de afkoelsnelheid van de preparaten na het sinterproces te variëren is het mogelijk om materialen te krijgen met een "at random" verdeling en materialen met Mn^{3+} -clusters. Een onomstotelijk experimenteel bewijs voor het optreden van deze inhomogeniteiten in kubische mangaanijzerspinellen met bijvoorbeeld röntgendiffractie is in de literatuur niet te vinden (zie II.1.3). Dit is niet onverklaarbaar wanneer men de roosterconstante als functie van het mangaangehalte beschouwt (fig.II.2). Daaruit blijkt dat de oktaedrische mangaanconcentratie weinig invloed heeft op de roosterparameter. In het tetragonale gebied van het systeem, d.w.z. voor mangaanconcentraties $x > 1,9$, zijn de roosterparameters sterk afhankelijk van de oktaedrische mangaanconcentratie en de veronderstelling lijkt gerechtvaardigd, dat mogelijke inhomogeniteiten hier zeker in een röntgendiffractogram tot uiting zullen komen door een lijnverbreding. Ook het voorkomen van een ontmenggebied in het tetragonale gebied kan als gevolg van een vergaande clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen beschouwd worden.

Tetragonale mangaanijzerspinellen gaan bij hogere temperatuur over in een kubische structuur; de transformatietemperatuur is afhankelijk van het mangaangehalte. De elastische term, welke in de mengenergie van de oktaedrische ionen optreedt, zal bij de transformatietemperatuur sterk veranderen; in de kubische fase bepalen de tetragonaal gedeformeerde $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ -oktaeders, omgeven door de kubische matrix hoofdzakelijk de elastische mengenergie, terwijl in de tetragonale fase de $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ -oktaeders naar een kubische structuur streven en bepalend zijn voor de elastische energie. Bij een onderzoek naar clustervorming in tetragonale mangaanferrietten mag de kubisch-tetragonale transformatie dan ook niet buiten beschouwing worden gelaten.

V-2. DE ROOSTERPARAMETERS VAN TETRAGONALE MANGAANIJZERSPINELLEN

Een aantal tetragonale mangaanijzerspinellen werd uit mengsels van $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en MnCO_3 bereid volgens de methode zoals in hoofdstuk III is aangegeven. Alle lijnen in de röntgendiagrammen van de gesinterde producten, welke bij kamertemperatuur werden opgenomen, konden aan een tetragonale spinelstructuur worden toegeschreven, alhoewel in de diagrammen steeds een lijnverbreding werd waargenomen. Voor de (121)-reflectie van het materiaal $x = 2,0$ werd bijvoorbeeld met Cu-K α -straling een halfwaarde-breedte van $2\theta = 0,5^\circ$ gevonden, terwijl de lijnbreedte t.g.v. de gebruikte apparatuur $\pm 0,2^\circ$ was. In een eerder door ons gepubliceerd onderzoek werd verondersteld, dat deze lijnverbreding ontstaat door een snelle overgang van de kubische naar de tetragonale fase tijdens het afkoelen, waardoor kleine kristallieten kunnen ontstaan en mechanische spanningen in het materiaal geïntroduceerd worden. Om deze invloed te elimineren werden de gesinterde materialen in platina-blik verpakt, onder vacuum (10^{-5} Torr) in kwarts-glazen ampullen ingesmolten en nagestookt gedurende 3 uur op 900°C , 15 uur op 600°C en 3 uur op 300°C . De massa van de ingesmolten preparaten bedroeg steeds 40 à 50 g en het volume van de ampullen $\pm 20\text{ cm}^3$, zodat eventuele veranderingen van het zuurstofgehalte van de preparaten te verwaarlozen zijn. De röntgendiagrammen van de nabehandelde preparaten met $x \leq 2,25$ vertoonden smalle diffractie-lijnen, de lijnen van de preparaten $x = 2,5$ en $x = 2,75$ waren nog steeds een weinig verbreed. Behalve de effecten in de lijnbreedte, werd ook een vermindering van de tetragonale assenverhouding

bij de nabehandelde preparaten met samenstellingen $x \leq 2,5$ waargenomen. In figuur V.1 en V.2 zijn respectievelijk de roosterparameters en de tetragonale assenverhouding van zowel de gesinterde als de nabehandelde materialen uitgezet als functie van het mangaangehalte^x.

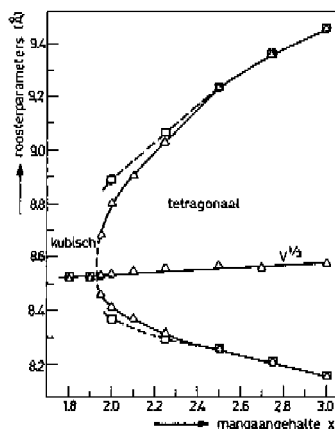


Fig. V.1 De roosterparameters van de tetragonale spinellen.

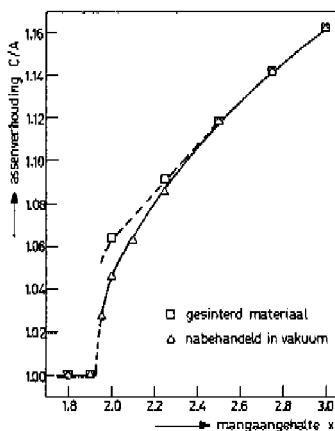


Fig. V.2 De assenverhouding van de tetragonale spinellen.

De vermindering van de tetragonale assenverhouding van materialen met $x \leq 2,5$ door de thermische nabehandeling werd door ons aanvankelijk geweten aan een verandering van de oktaedrische Mn^{3+} -concentratie als gevolg van een ionenuitwisseling tussen oktaeder- en tetraederplaatsen²⁾. Het is echter opvallend dat bij de thermische nabehandelingen de grootste veranderingen

^x In grafiek V.1 en V.2 zijn respectievelijk de roosterparameters en de assenverhouding gegeven, welke volgen uit het vlakkegecentreerde rooster om een vergelijking met de kubische spinelstructuur, waaruit de tetragonale structuur is afgeleid, te vergemakkelijken. De indicering van de vlakken slaat echter op het ruimtelijk gecentreerde rooster met de roosterparametere a' en c' ($a' = \frac{1}{2} a \sqrt{2}$; $c' = c$).

in de assenverhouding optreden bij die materialen, waar ook de grootste verandering in lijnbreedte optreedt ! De grote lijnbreedte van de gesinterde preparaten kan drie oorzaken hebben nl. de kleine kristallieten, welke ontstaan bij een snelle transformatie van de kubische naar de tetragonale fase, de mechanische spanningen, welke door deze transformatie veroorzaakt worden en chemische inhomogeniteiten. De assenverhouding, die met röntgendiffractie bepaald wordt, kan ook veranderen door een chemische clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen; de Mn^{3+} -concentratie in de clusters zal hoger zijn dan de gemiddelde concentratie, met het gevolg dat de assenverhouding in de clusters hoger is dan van het homogene materiaal. Wanneer de afstanden tussen de clusters klein zijn, zullen de gebieden tussen deze clusters geen scherpe diffractielijnen, maar een meer diffuse scattering geven t.g.v. de mechanische spanningen en de geringe afmetingen. Het resultaat zal zijn, dat alleen de assenverhouding van de clusters in het röntgendiagram tot uiting zal komen, hetgeen de schijnbaar hogere tetragonale assenverhouding van materialen met Mn^{3+} -clusters verklaart, evenals de gelijktijdig optredende lijnverbreding in het diffractogram, welke door de inhomogeniteit van het materiaal veroorzaakt wordt. De veranderingen in lijnbreedte en assenverhouding bleek voor samenstellingen rond $x = 2,0$ het grootst te zijn; een onderzoek naar de oorzaak van deze effecten zal dan ook het beste aan samenstellingen rond $x = 2,0$ kunnen worden uitgevoerd.

V.3. OKIDATIE EN Mn^{3+} -CLUSTERVORMING IN DE TETRAGONALE SPINELLEN

In V.2 werd gesuggereerd, dat de verschillen in de roosterconstante, die werden waargenomen bij thermische behandelingen van de preparaten, te wijten zouden zijn aan clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen. Om deze suggestie nader te onderzoeken, werden van een materiaal met samenstelling $x = 2,0$ een aantal preparaten gemaakt, welke een verschillende thermische behandeling kregen. In tabel V-1 zijn de bereidingen van deze preparaten en de invloeden van deze bereidingen op het röntgendiagram aangegeven.

Uit deze experimenten volgt, dat zowel de veranderingen in de lijnbreedte als de veranderingen van de assenverhouding optreden gedurende het langzame afkoelen tussen 200 en 300°C en dat beide effecten verband met elkaar houden.

TABEL V.1

Bereiding	Lijnverbreding(121)	C/A
1) 6 uur sinteren in lucht bij 1360°C afkoelen in 1½ uur.	ja 2θ = 0,5	1,064
2) 6 uur sinteren in lucht bij 1360°C afschrikken in water	neen 2θ = 0,2	1,045
3) materiaal 2, nabehandeld onder vacuüm in dichtgesmolten kwartsglazen buisje 3 uur 900°C, 15 uur 600°C en 3 u. 300°C	neen 2θ = 0,2	1,045
4) materiaal 1, nabehandeld als materiaal 3.	neen 2θ = 0,2	1,045
5) materiaal 2, 48 uur op 200°C in vacuüm	ja 2θ = 0,3	1,060
6) materiaal 2, 48 uur op 200°C in lucht	ja 2θ = 0,3	1,060

Uit het identieke resultaat voor de nabehandeling bij 200°C in lucht en in vacuüm volgt, dat de lijnverbreding en de verandering van de assenverhouding geen directe gevolgen van een oxidatie-proces zijn. De waargenomen veranderingen in de assenverhouding door de nabehandelingen bij 200°C stemmen overeen met het onderzoek van Buhl⁵⁾. De lijnverbreding werd door hem echter niet opgemerkt. Een verklaring van de variabele tetragonaliteit werd door hem evenmin gegeven. De experimenten die in tabel V-I weergegeven zijn, duiden op een clustervorming van Mn^{3+} -ionen als oorzaak van zowel de lijnverbreding als van de variatie in de assenverhouding. Gesteld mag worden dat c/a voor het beschouwde systeem bij benadering een eenduidige functie is van de oktaedrische Mn^{3+} -concentratie. Er zijn nu drie manieren te bedenken waarbij deze concentratie verandert nl. :

- 1) door een diffusie van tetraëdrische Mn^{2+} naar de oktaeders, waar een reactie $Mn^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Fe^{2+}$ zou optreden.
- 2) Een oxidatie van het materiaal, waarbij oktaedrische Mn^{2+} -ionen tot Mn^{3+} oxideren, of waarbij tetraëdrische Mn^{2+} -ionen naar de oktaeders migreren en tot Mn^{3+} oxideren.
- 3) Een clustervorming zoals in V-2 is aangegeven.

Mangaanionen hebben in de kubische mangaanijzerspinellen bij lage temperatuur een voorkeur om als Mn^{2+} -ionen op de tetraëderplaatsen te gaan zitten³⁵⁾; veronderstelt men dat in de tetragonale spinellen eenzelfde voorkeur optreedt, dan zou c/a voor de nabehandelde preparaten lager moeten zijn

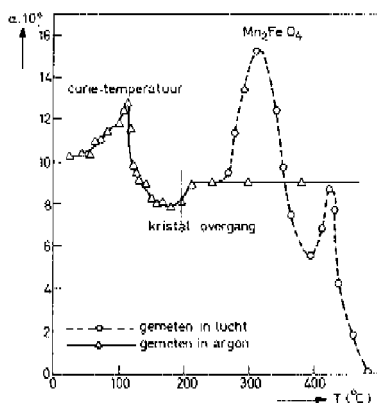


Fig. V.3 De thermische uitzetting van

homogeen Mn_2FeO_4 .

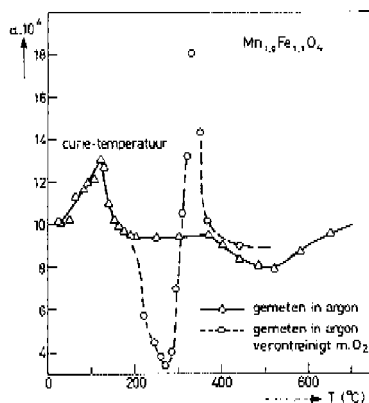


Fig. V.4 De thermische uitzetting van

kubisch $\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{1.1}\text{O}_4$.

dan voor de afgeschrikte preparaten. De mogelijkheid van een oxidatie wordt uitgeschakeld door de gelijke resultaten bij de preparaten 5 en 6.

Als enige mogelijkheid ter verklaring van de gevonden resultaten blijft nu een clustervorming van Mn^{3+} -ionen over. Dat deze macroscopische waarneembare clustervorming voor $x = 2,0$ optreedt tussen 200 en 300°C wijst op een maximale invloed van de deformatie-energie in dit temperatuurtraject. Met het doel om hier meer informatie over te krijgen werd de thermische uitzetting van polykristallijn Mn_2FeO_4 gemeten; het te meten materiaal werd na het sinterproces in 1½ uur afgekoeld tot kamertemperatuur volgens de standaard methode (zie hoofdstuk III) en vervolgens nabehandeld als preparaat 2 (tabel V-1), waardoor homogene preparaten zonder clusters werden verkregen. De thermische uitzettingscoëfficiënt als functie van de temperatuur is in fig. V-3 gegeven. De magnetische anomalie in de thermische uitzetting werd tussen 115 en 120°C gevonden, hetgeen goed overeenkomt met de meting van de Curie-temperatuur: 117°C. In de buurt van 200°C werd een kleine toename van de uitzettingscoëfficiënt waargenomen die zoals uit de experimenten welke in V-4 beschreven worden, aan de kristalovergang van de tetragonale naar de kubische structuur geweten kan worden. Dit houdt in, dat bij ongeveer 200°C de structuur van het materiaal $x = 2,0$ net kubisch is d.w.z. dat de elastische

energie, die in het rooster rond de lokale tetragonale deformaties van de $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ -oktaeders is opgeslagen maximaal is, evenals de mengentropie vermenigvuldigd met de absolute temperatuur. In dit temperatuurgebied vormt een clustering of zelfs een macroscopische ontmenging de evenwichtstoestand; of dit werkelijk optreedt hangt af van de snelheid waarmee de clustervorming tot stand komt, d.w.z. hoe snel is de ionendiffusie op de oktaederplaatsen. De opwarmingsnelheid tijdens de uitzettingsmetingen bedroeg ongeveer $2\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wanneer de metingen uitgevoerd werden in zuivere argon, werden boven 200°C geen effecten meer gevonden. Bij kamertemperatuur werden in het röntgendiagram van het specimen, dat tot 450°C in argon was doorgegaan, geen veranderingen gevonden. Bij metingen in lucht bleken echter twee pieken in de uitzettingscoëfficiënt boven 200°C voor te komen. Door röntgenologisch onderzoek bij kamertemperatuur van preparaten, die in lucht tot verschillende temperaturen waren gemeten, kon geconcludeerd worden dat de tweede piek bij $\pm 400^{\circ}\text{C}$ het gevolg is van een oxidatie van het preparaat, waarbij een fasescheiding optreedt in een kubische spinelfase en $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Zowel de lijnen van de spinelfase als van de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -fase vertoonden een aanzienlijke verbreding. Preparaten, die in lucht tot 320°C waren gemeten, bleken bij kamertemperatuur nog eenfasig tetragonaal te zijn, alhoewel in het röntgendiagram toch een aanzienlijke lijnverbreding werd waargenomen. Uit deze uitzettingsmetingen volgt, dat in het oxidatieproces van Mn_2FeO_4 tijdens deze metingen twee stadia te onderscheiden zijn.

- nl. 1. Een lichte oxidatie van het materiaal, welke begint bij $\pm 250^{\circ}\text{C}$ en die waarschijnlijk geschiedt door zuurstofdiffusie via de korrelgrenzen. Deze oxidatie heeft tot gevolg, dat het materiaal inhomogeen wordt, zowel door een beperkte indringdiepte van de oxidatiereactie in de kristallieten als door een verhoogde snelheid van de clustervorming. Door oxidatie ontstaan namelijk hoofdzakelijk oktaeder-vakatures waardoor de diffusiesnelheid van oktaederionen vergroot wordt.
2. Bij verdergaande oxidatie worden de mangaanrijke clusters in de tetragonale spinelstructuur verder geoxideerd tot $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$; buiten deze clusters blijft een kubische spinelstructuur over.

Van de samenstelling $x = 1,9$, welke een kubische spinelstructuur heeft, werd eenzelfde onderzoek naar de thermische uitzetting uitgevoerd. Ook hier bleek, dat een oxidatieproces de metingen beïnvloedt, zoals uit figuur V-4 volgt.

Bij de preparaten, die tot 700°C in argon waren gemeten, bleek bij kamer-

temperatuur een lijnverbreding in het röntgendiagram opgetreden te zijn, welke aan tetragonale clusters van Mn^{3+} -ionen geweten kon worden. Werden de metingen uitgevoerd tot $500^{\circ}C$ in argon met 1% O_2 , dan werd zelfs een fase-scheiding in een kubische en tetragonale spinelfase waargenomen; de lijnen van de tetragonale fase waren echter zeer breed, zodat aangenomen mag worden, dat deze fase erg inhomogeen is. De vraag rijst nu, of deze clustering en ontmenging in $x = 1,9$ het gevolg is van een oxidatieproces of dat er sprake is van een intrinsiek effect. Om hier een uitspraak over te kunnen doen, werd een preparaat met een mangaangehalte $x = 1,9$ onder vacuüm (10-5 mm Hg) ingesmolten in een kwartsglazen buisje en vervolgens aan eenzelfde temperatuur-behandeling onderworpen als bij de uitzettingsmetingen, d.w.z. met een snelheid van $2\frac{1}{2}^{\circ}C/min$ verwarmd tot $700^{\circ}C$ en daarna in 5 min. tot kamertemperatuur afgekoeld. Het aldus verkregen materiaal bleek echter een homogeen kubische spinel te zijn, waaruit dus geconcludeerd mag worden, dat de door ons gevonden effecten bij de uitzettingsmeting van het materiaal $x = 1,9$ aan een oxidatieproces te wijten zijn. Ook de meting in argon blijkt een weinig door een oxidatie-proces beïnvloed te zijn, hetgeen wijst op een verontreiniging van de argon door zuurstof.

Door O'Bryan¹⁹⁾ en door Vogel⁴⁴⁾ werd de structuur van $x = 1,88$ onderzocht, waarbij de invloed werd nagegaan van de thermische voorgeschiedenis van het materiaal. Beide auteurs vonden dat snel afgekoeld materiaal kubisch was, maar dat door langzaam afkoelen de structuur tetragonaal of inhomogeen werd. Uit de proeven die door ons zijn uitgevoerd blijkt, dat door beide auteurs te weinig aandacht is besteed aan de invloed van het oxidatieproces tijdens de thermische behandelingen.

Voor de mangaanijzerspinellen met een mangaangehalte rond $x = 1,9$ kan gesteld worden, dat de bepalende factor voor de structuur van het materiaal het al of niet optreden van een oxidatieproces bij de thermische voorgeschiedenis is.

V-4 DE TRANSFORMATIE-TEMPERATUUR ALS FUNCTIE VAN HET MANGAANGEHALTE

Van de transformatietemperatuur van de oxidische mangaanijzerspinellen als functie van het mangaangehalte is in de literatuur weinig te vinden, hetgeen o.a. veroorzaakt wordt doordat in de buurt van deze transformatie

een inhomogene structuur door clustervorming kan ontstaan, waardoor een nauwkeurige bepaling onmogelijk wordt³⁾.

Metingen van de thermische uitzetting kunnen gebruikt worden om de transformatietemperatuur van homogene clustervrije mangaanijzerspinellen te bepalen. Zoals echter uit fig. V-3 blijkt, is het effect in de uitzettingscoëfficiënt van de polykristallijne materialen bij de kristalovergang zeer klein, hetgeen veroorzaakt wordt, doordat bij de polykristallijne materialen in de thermische uitzettingsmeting alleen de volumeveranderingen bij de transformatie gemeten worden en geen lineaire veranderingen van de kristalassen. Om het te meten effect groter te maken werden nu tetragonale meet-samples met een textuur gemaakt, waarbij de kristallieten in de samples zodanig geordend waren, dat in de lengterichting van de meetstaafjes praktisch alleen de a-orientatie van de kristallieten voorkwam. Wanneer de uitzetting van een dergelijk preparaat gemeten wordt, domineert de verandering van de a-as in de dilatatiekurve, hetgeen betekent dat de effecten in de thermische uitzetting bij een kristaltransformatie aanzienlijk groter zullen zijn dan bij de polykristallijne preparaten.

De textuurpreparaten, welke een mangaangehalte $x > 1,9$ hebben, werden m.b.v. de "floatingzone" techniek (zie hoofdstuk III) uit de smelt bereid en zijn hoge temperatuur kubische eenkristallen. Beneden het transformatiepunt gaat het kubische eenkristal over in een tetragonaal preparaat, waarbij de c-as in slechts drie richtingen kan liggen. Als entkristal voor de tetragonale preparaten werd een kubisch eenkristal $x = 1,9$ genomen; de $[100]$ -richting lag in de lengte as. Op dit entkristal werd ongeveer een lengte van 20 cm tetragonaal preparaat aangegroeid om in de laatste 10 cm geen concentratieverloop van mangaan in de lengte-as te krijgen. De tetragonale preparaten werden vervolgens 24 uur op 900°C onder vacuum in een dicht gesmolten kwartsglazen buis verhit en samen met de glazen buis in water afgeschrikt. Uit röntgenopnamen bleek, dat de preparaten met mangaangehaltes $x < 2,25$ homogeen waren, d.w.z. éénfasig en vrij van "met röntgen waarneembare" clusters. Uit etsproeven met een kokend mengsel van salpeterzuur, ijsazijn en water (volumedelen 1 : 1 : 3) kon worden geconcludeerd, dat bij de nabehandelde samples voor samenstellingen rond $x = 2,0$ de c-as bij voorkeur loodrecht op de lengte-as van het preparaat staat, hetgeen betekent, dat in de lengte-as van de preparaten hoofdzakelijk de a-assen van de kristallieten liggen. In fig.V.5. is een geëtsd zijvlak van een preparaat $x = 2,0$ weergegeven, waaruit blijkt dat de a- en c-richting elkaar afwisselen; de a-richting wordt namelijk sterk aangeëtsd, de c-richting daarentegen bijna niet. Voor de samenstelling $x = 2,0$

is het ook mogelijk gebleken om de textuur zodanig te veranderen, dat een tetragonaal eenkristal ontstaat. Dit gebeurt door het textuur-materiaal in een kwartsglazen ampul vanaf 1000°C door een temperatuurgradient te trekken. Het kritieke gebied bij deze thermische behandeling is het temperatuurgebied van 180° – 300°C , waar een ontmenging of een clustervorming zou kunnen optreden. De afkoelsnelheid in dit gebied is ongeveer 15°C per uur, hetgeen blijkbaar snel genoeg is, om geen ontmenging te veroorzaken, mits oxidatie in dit temperatuurgebied niet mogelijk is (zie uitzettingsmetingen polykristallijn materiaal). In figuur V.6 is een geëtst (001)-vlak van een tetragonaal eenkristal $x = 2,0$ weergegeven; vroegere grenzen tussen a- en c-kristallieten zijn nog als rechte lijnen te zien.

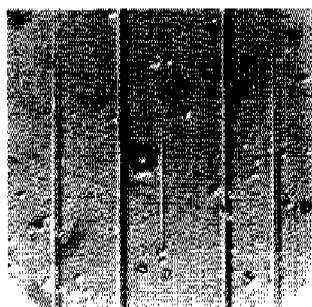


Fig. V.6 Een geëtst oppervlak van een textuur-preparaat met afwisselend a- en c-richtingen.



Fig. V.6 Een geëtst oppervlak van een tetragonaal eenkristal $x = 2,0$ in de $[001]$ -richting. (220X)

In fig.V-7 zijn de dilatatiekurven voor een viertal samenstellingen gegeven. Uit deze grafieken volgt, dat voor de samenstellingen met een mangaanhalte $x = 1,95$ en $x = 2,0$ een zeer abrupte uitzetting optreedt bij respectievelijk 72°C en 197°C en dat voor de samenstelling $x = 2,10$ een overgangsgebied van 350 tot 360°C te vinden is. De abrupte dilatatie voor de preparaten $x = 1,95$ en $x = 2,0$ wijst op het optreden van een eerste-orde overgang; hiermee is experimenteel de bewering van Finch c.s.⁹⁾, waarin gesteld werd dat de kubisch tetragonale kristalovergang een tweede-orde

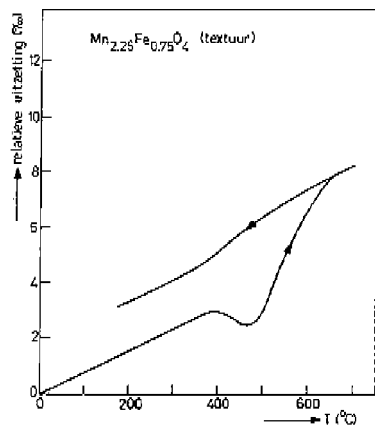
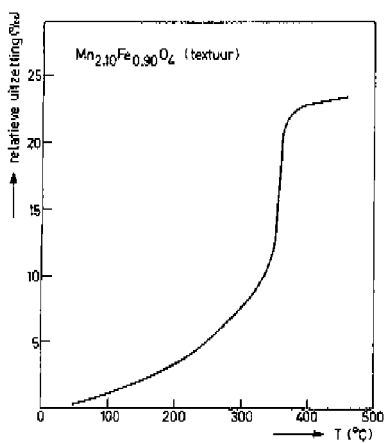
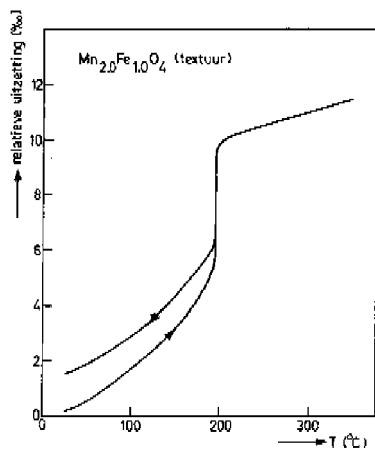
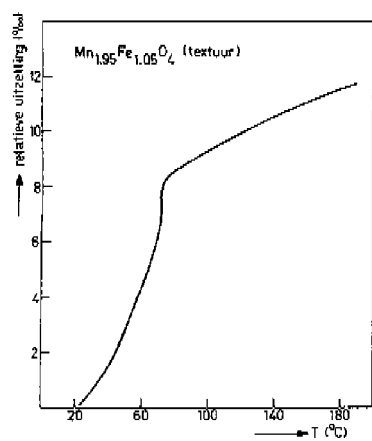


Fig V.7 Dilatatiecurven van textuur-preparaten

overgang zou zijn, weerlegt. Bij de uitzettingsmeting aan $x = 2,25$ en in mindere mate bij $x = 2,10$ komt behalve de kristalovergang nog een ander proces in de metingen tot uitdrukking nl. een diffusie van de kationen. Door Kobbrecht is zowel theoretisch¹³⁾ als experimenteel¹⁴⁾ de invloed van een uitwisseling van oktaeder- en tetraederionen bestudeerd; in het mangaanrijke deel van het hier bestudeerde systeem is echter de diffusie op uitsluitend de oktaederplaatsen het dominante proces, d.w.z. een clustervorming van oktaedrische mangaan-ionen. De preparaten $x = 2,25$ welke tot 700°C waren gemeten vertoonden inderdaad een aanzienlijke lijnverbreding in het röntgen-diagram bij kamertemperatuur, de preparaten $x = 2,10$ welke tot 450°C waren gemeten vertoonden deze lijnverbreding in mindere mate. Het materiaal wordt dus tijdens de meting inhomogeen t.g.v. een toenemende diffusie van de oktaederionen, waardoor in plaats van een scherpe transformatietemperatuur een overgangsgebied waargenomen wordt. Dit transformatiegebied, dat een gevolg is van een ontmenging is echter niet in tegenspraak met het eerste-orde karakter van de kubisch- tetragonale overgang¹⁵⁾.

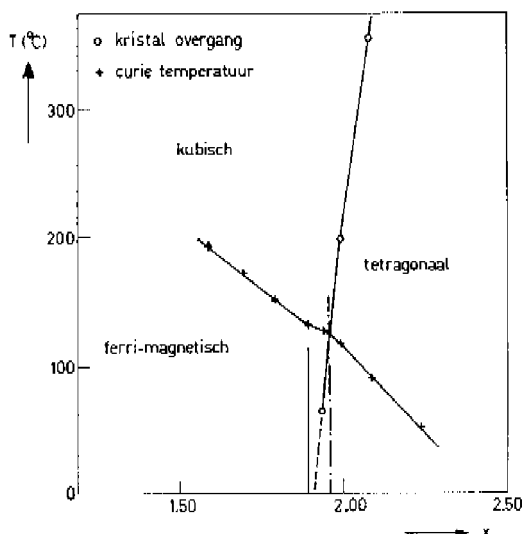


Fig V.6 De transformatietemperaturen en de Curietemperaturen van homogene tetragonale oxidische mangaanijzer spinellen.

In fig. V-8 is de transformatie-temperatuur en de Curietemperatuur als functie van het mangaangehalte uitgezet. Uit deze figuur volgt, dat tussen $x = 1,9$ en $x = 2,0$ een klein samenstellingsgebied ligt waar een magnetisch geordende fase in zowel een kubisch als tetragonale structuur voorkomt, waardoor de mogelijkheid ontstaat om de invloed te bestuderen, welke de tetragonale macroscopische deformatie van het rooster heeft op de magnetische structuur. Een ander probleem wordt in fig. V-9 aangesneden, waar de transformatietemperatuur als functie van de assenverhouding bij kamertemperatuur is uitgezet. Uit deze grafiek blijkt, dat de assenverhouding van de tetragonale mangaanijzerspinellen, wanneer deze geëxtrapoleerd worden naar $T = 0$ K, bij benadering een lineaire functie is van de transformatietemperatuur. De meting aan $x = 1,95$ wijkt iets af van het lineaire verband, hetgeen verklaard wordt doordat de temperatuur, waarbij de assenverhouding bepaald werd, te dicht bij de transformatietemperatuur ligt ($\approx 0,85 T_{tr}$)^{6,11}). Van het verband tussen de assenverhouding en de transformatietemperatuur zal in de volgende paragraaf bij de bespreking van het ontmenggebied in het fasediagram gebruik gemaakt worden.

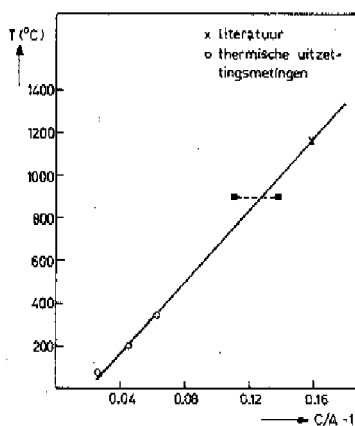


Fig V.8 De transformatietemperatuur als functie van de tetragonale assenverhouding.

Het fasediagram van het $Mn_x Fe_{3-x} O_4$ systeem vertoont aan de mangaanrijke kant een ontmenggebied in een kubische en een tetragonale spinelfase. Door meerdere auteurs is dit ontmenggebied onderzocht; de grenzen, die door hen voor het tweefasen-gebied gegeven worden, variëren tussen wijde grenzen zoals uit fig. V.10 blijkt. Het diagram volgens Mason kan zonder meer verworpen worden, aangezien Mn_3O_4 boven $1170^\circ C$ pas overgaat in de kubische structuur.

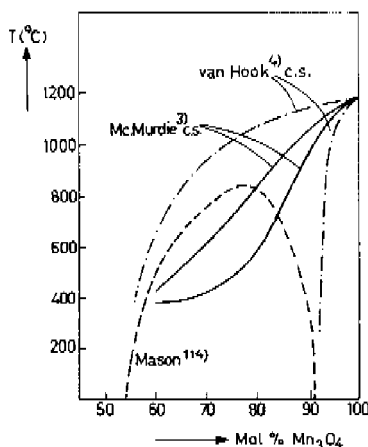


Fig. V.10 Het fasediagram van het mangaanrijke deel van het systeem $Mn_x Fe_{3-x} O_4$.

Wanneer men veronderstelt dat de mengenergie van Fe_3O_4 en Mn_3O_4 hoofdzakelijk bepaald wordt door de elastische energie rond lokale deformaties in het rooster en door mengentropie, dan volgt uit de vorm van het ontmenggebied volgens Mc.Curdie, dat de bepalende energie voor de ontmenging bestaat uit deformatie-energie rond de oktaedrische Mn^{3+} -ionen in de kubische spinelstructuur en dat de invloed van de elastische energie rond oktaedrische Fe^{3+} -ionen in de tetragonale spinelstructuur te verwaarlozen is. Wanneer de fasegrenzen volgens het diagram van Van Hook de evenwichtstoestand aangeeft, is

de invloed van de Fe^{3+} -ionen in de tetragonale structuur echter niet te verwaarlozen.

Het probleem is nu, te beslissen welk fasediagram de evenwichtstoestand aangeeft. Om in dit probleem enig inzicht te krijgen werd, van een samenstelling $x = 2,66$ een aantal preparaten gemaakt, die verschillende temperatuurbehandelingen kregen. In figuur V-11 is een deel van het röntgendiagram van de verschillende preparaten samen met de thermische behandelingen gegeven; de diagrammen werden bij kamertemperatuur met Cu-K α straling opgenomen. Uit deze

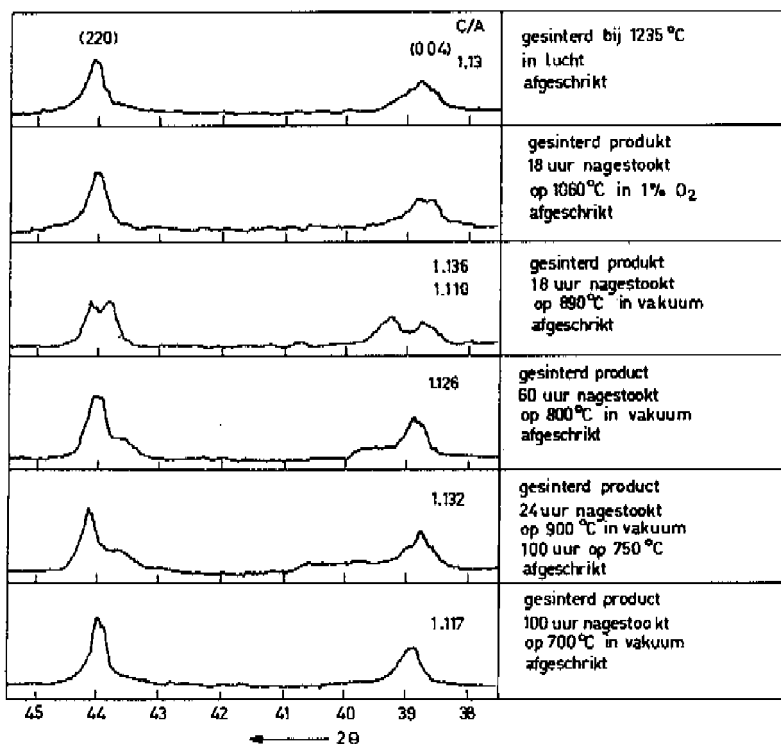


Fig V.11 De (220) en de (004) reflectie van het röntgendiagram voor een aantal preparaten $x = 2,66$, welke verschillende thermische behandelingen ondergaan hebben.

figuur is op te maken, dat met de gebruikte bereidingsmethoden in geen geval een homogeen cluster vrij preparaat verkregen werd. In alle gevallen treedt minstens een lijnverbreding op. Bij het preparaat, dat op 890°C is nabehandeld, treedt zelfs duidelijk een ontmenging in twee fasen op, hetgeen bij die temperatuur een kubische en een tetragonale fase moet zijn; bij kamertemperatuur zijn beide fasen tetragonaal. De assenverhouding bij kamertemperatuur van de twee fasen is respectievelijk 1,136 en 1,10. Uit het optreden van deze ontmenging volgt, dat rond 890°C de transformatietemperatuur ligt van een homogeen materiaal waarvan de assenverhouding tussen 1,110 en 1,136 ligt. Hierbij wordt dan verondersteld, dat de elastische energie rond de oktaedrische Mn^{3+} -ionen de belangrijkste rol bij de ontmenging speelt. In fig V.9 zijn deze assenverhoudingen aangegeven, waaruit op te maken valt, dat het verband tussen de transformatietemperatuur en de waarde van de tetragonale assenverhouding bij lage temperatuur, ook voor het middenstuk van de grafiek, in eerste benadering lineair is.

De preparaten, welke bij 800°C en 750°C nabehandeld zijn, vertonen een grote inhomogeniteit, zoals uit de diffractielijnen in fig. V-11 te zien is. De profielen van de lijnen geven aan, dat bij deze temperaturen een ontmenging in een tetragonale en een kubische fase is opgetreden, maar dat in de kubische fase nog een aanzienlijke inhomogene verdeling van de oktaedrische ionen aanwezig is, hetgeen een "uitsmeren" van de diffractielijnen tot gevolg heeft.

Het materiaal, dat bij 700°C is nabehandeld, vertoont nog slechts een geringe lijnverbreding, waaruit geconcludeerd kan worden, dat in dit geval het preparaat min of meer éénfasig is. De vraag is namelijk of men een materiaal met Mn^{3+} -clusters als een enkelvoudige fase kan beschouwen. Gaat men aan deze moeilijkheid voorbij, dan kan men stellen, dat bij lagere temperatuur ($\pm 700^{\circ}\text{C}$) een meer homogeen materiaal ontstaat dan bij hogere temperatuur, hetgeen erop duidt, dat het ontmenggebied volgens het diagram van Mc Curdie c.s. het meest waarschijnlijke is. Bij de door ons uitgevoerde proeven mag echter de mogelijkheid niet uitgesloten worden, dat bij de thermische behandelingen de evenwichtstoestand niet bereikt is. Alhoewel van Hook langere nabehandelingstijden bij zijn experimenten toepaste dan wij, wordt het bereiken van een evenwichtstoestand bij de door hem gevolgde methode vertraagd, doordat daarbij uitgegaan wordt van mengsels van MnO_2 en metallisch Mn en Fe, die zonder voorsinteren en bij lage temperaturen worden gestookt. Een verder belangrijk punt bij de kinetiek van de ontmenging of clustering is het zuurstofgehalte van het materiaal, aangezien hierdoor de kationvaka-

ture-concentratie en dientengevolge de diffusiesnelheid bepaald wordt. De invloed van het zuurstofgehalte voor de bijna stoechiometrische materialen d.w.z. materialen met een metaal- zuurstof- verhouding $3/4$ is zo groot dat een chemisch niet te meten variatie in het zuurstofgehalte reeds een aanzienlijke invloed kan hebben. Een nader onderzoek naar de relatie tussen zuurstofgehalte--ontmenging werd dan ook niet uitgevoerd.

VI.1 OVER HET MECHANISME VAN DE ELEKTRISCHE GELEIDING IN DE STOFFEN

 $\text{Mn}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$; BANDGELEIDING OF HOPPING-GELEIDING

In de beschikbare literatuur wordt het geleidingsmechanisme van de hier onderzochte spinellen meestal weergegeven door hopping van ladingsdragers via de oktaederionen^{66,68}). Bij samenstellingen met een mangaangehalte $x \approx 2,5$ treedt een n-type geleiding op, voor Mn_3O_4 een p-type. Als criterium voor hopping-geleiding wordt algemeen een thermisch geactiveerde driftbeweeglijkheid van de ladingsdragers aangenomen. Belov c.s.⁹²⁾ onderzochten het Halleffect van een aantal eenkristallijne mangaanferrietten en vonden dat de Hallbeweeglijkheid van de ladingsdragers niet exponentieel met de temperatuur toenam, waaruit geconcludeerd werd, dat in de onderzochte materialen geen hoppinggeleiding optreedt. Om enig inzicht in de experimentele resultaten van Belov te krijgen en om zodoende de merites van de Hallmetingen te kunnen beoordelen, werd in het begin van ons onderzoek het Halleffect van een aantal preparaten onderzocht. De preparaten, waaraan door ons gemeten werd, waren willekeurig georiënteerde éénkristallijne plaatjes, zoals ook het geval was bij het onderzoek van Belov. In fig. VI-1a is voor een preparaat met een mangaangehalte $x \approx 1,0$ de Hallweerstand als functie van de magnetische inductie met de temperatuur als parameter uitgezet. Uit het verloop van de Hallweerstand boven de magnetische verzadiging werd de normale Hallconstante R_0 bepaald door gebruik te maken van de betrekking

$$\rho_H = R_0 \cdot B + R_s \cdot J_s \quad (\text{VI-1-2})$$

De bijdrage van het paraproces wordt hierbij dus verwaarloosd (zie vergelijking IIT-3-1) en de gevonden waarde van R_0 moet dus als een maximale

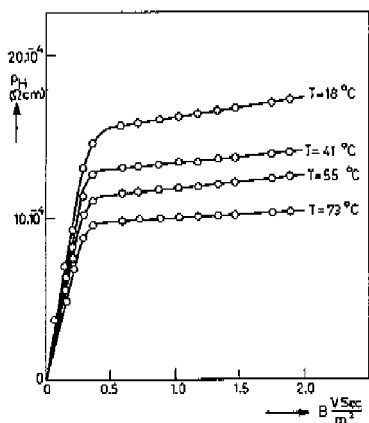


Fig. VI.1a De Hallweerstand van een preparaat $x = 1$ met T als parameter.

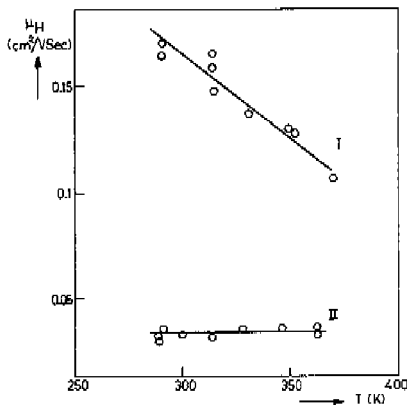


Fig. VI.1b De Hallbeweeglijkheid van een tweetal preparaten $x = 1$ als functie van T .

waarde beschouwd worden. Uit de gewone Hallconstante kan de Hallbeweeglijkheid berekend worden, m.b.v. van de vergelijking :

$$\mu_H = \sigma \cdot R_0 \quad (\text{VI-1-2})$$

In fig. VI-1b is deze beweeglijkheid voor een tweetal preparaten, waarvan het mangaangehalte in beide gevallen ongeveer 1,0 is, als functie van de temperatuur uitgezet. De grootte-orde van de beweeglijkheid en de temperatuurafhankelijkheid zijn in overeenstemming met de metingen, die door Be-lov werden gegeven.

Het probleem is nu, in hoeverre de aldus verkregen Hallbeweeglijkheid een maat is voor de driftbeweeglijkheid van de ladingsdragers. Zowel door het verwaarlozen van het paraproces, als door gebruik te maken van formule VI-1-2 vindt men een Hallbeweeglijkheid, die groter is dan de driftbeweeglijkheid. De normale Hallconstante wordt nl. gegeven door de formule :

$$R_0 = A/ne \quad (\text{VI-1-3})$$

Voor hopping geleiding kan de factor A in de grootteorde 10^3 liggen, zodat de Hallbeweeglijkheid, die berekend wordt door $A=1$ te stellen, aanzien-

lijk groter kan worden dan de driftbeweeglijkheid⁹³⁾. De gemeten Hallbeweeglijkheid kan als een maximaal mogelijke waarde voor de driftbeweeglijkheid beschouwd worden. De grootteorde van de Hallbeweeglijkheid ligt beneden $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, in het gebied waar het bandenmodel zonder meer niet zou opgaan⁸⁴⁾. Uit recente theoretische studies volgt ook, dat bij een hoppingproces de Hallbeweeglijkheid geen met de temperatuur toenemende exponentiele functie behoeft te zijn⁹³⁾. De resultaten van de Hallmetingen geven dus geen uitsluitel omtrent het al of niet optreden van een hoppingproces in bestudeerde spinellen.

Uit thermoelektrische metingen concludeerden Lotgering⁶⁶⁾ en Šimša⁴¹⁾ dat het elektrische transport geschiedt via een hoppingproces, aangezien de activeringsenergie van de elektrische geleidbaarheid E_G groter is dan de energie E_θ welke uit de Seebeck-metingen volgt. Lotgering vermeldt voor slechts één preparaat $x = 1,14$ zowel de aktiveringsenergie van de geleidbaarheid als van de thermokracht, welke respectievelijk 0,33 en 0,31 eV bedragen. Hierbij moet opgemerkt worden, dat de aktiveringsenergie E_G berekend is uit de formule voor hoppinggeleiding

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp -E'/kT \quad (\text{VI-I-4})$$

Voor bandgeleiding kan het geleidingsvermogen als functie van de reciproke temperatuur onder bepaalde voorwaarden worden gegeven door¹⁰⁶⁾

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp -E^*/kT \quad (\text{VI-I-5})$$

Door zowel de curve $\sigma - \frac{1}{T}$ als de curve $\sigma \cdot T - \frac{1}{T}$ door een rechte te benaderen, kan men m.b.v. de vergelijkingen (VI-I-4) en (VI-I-5) een energie E^* en E' bepalen waartussen de volgende relatie bestaat:⁵⁵⁾

$$E' = E^* + kT \quad (\text{VI-I-6})$$

Wanneer uit de metingen van Lotgering de aktiveringsenergie van de geleidbaarheid bij kamertemperatuur ($kT \approx 0,02 \text{ eV}$) volgens verg. (VI-I-5) berekend wordt, vindt men eenzelfde waarde als voor de aktiveringsenergie van de thermokracht: Šimša⁴¹⁾ vond voor een aantal samenstellingen verschillen tussen E_G en E_θ variërend van 0,03 tot 0,14 eV. E_θ werd hierbij bepaald uit metingen over een groot temperatuurgebied namelijk van kamertemperatuur

tot ongeveer 600°C ! Zoals uit de resultaten van onze geleidbaarheidsmetingen en Seebeck-metingen zal blijken, kan de elektrische geleiding over dit temperatuurtraject voor de stoffen $x < 2,5$ niet alléén door een transport van elektronen via oktaedrische ijzerionen verklaard worden; een reversibele uitwisseling van oktaeder- en tetraederionen, welke bij $\pm 350^\circ\text{C}$ merkbaar wordt en een mogelijke invloed van de oktaedrische mangaanionen bij hogere temperaturen maken de bepaling van een thermo-elektrische aktiveringsenergie onbetrouwbaar, indien de curve thermokracht versus $\frac{1}{T}$ tot 600°C door één rechte benaderd wordt. De verschillen, die tussen E_σ en E_ρ door Šimša gevonden werden, kunnen door het verwaarlozen van deze effecten verklaard worden, zodat ook deze metingen geen uitsluitsel geven over het al of niet "hoppjen" van de ladingsdragers. Noch uit de experimentele gegevens betreffende het Halleffect noch uit de thermoelektrische metingen kan dus een definitieve conclusie getrokken worden omtrent de aard van het geleidingsmechanisme in de mangaanferrietten. Een analoge situatie als bij het onderzoek naar het geleidingsmechanisme in NiO is niet uitgesloten⁸⁹⁾. Hierbij dient ook opgemerkt te worden, dat de theoretische interpretatie van het Halleffect in magnetische oxiden nog niet helemaal duidelijk is¹²⁹⁾.

VI-2 MEETRESULTATEN VOOR DE ELEKTRISCHE GELEIDBAARHEID

In Par. VI-1 werd gewezen op de onzekerheid omtrent het geleidingsmechanisme. Bij het weergeven van de resultaten van de geleidbaarheid is gebruik gemaakt van de formule (VI-1-4) voor hoppinggeleiding vanwege de aansluiting bij de literatuur⁶⁶⁻⁶⁸⁾. Dit houdt echter niet in dat een bandenmechanisme uitgesloten wordt ! Bij een bandengeleiding kan de geleidbaarheid ook nog voldoen aan de vergelijking (zie Hfdst. II)

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp -E/EkT \quad (\text{VI-2-1})$$

Hieruit volgt een aktiveringsenergie welke ongeveer tweemaal zo groot is als de energie berekend volgens (VI-1-4) en (VI-1-5). Bij magnetische⁵⁵⁾ en acoustische relaxaties⁶²⁾ welke evencens door de geleidingselektronen veroorzaakt worden, vindt men echter zodanige waarden voor de aktiveringsenergie, dat daaruit geconcludeerd mag worden, dat de vergelijking (VI-2-1) voor stoffen met $x > 1$ niet juist is.

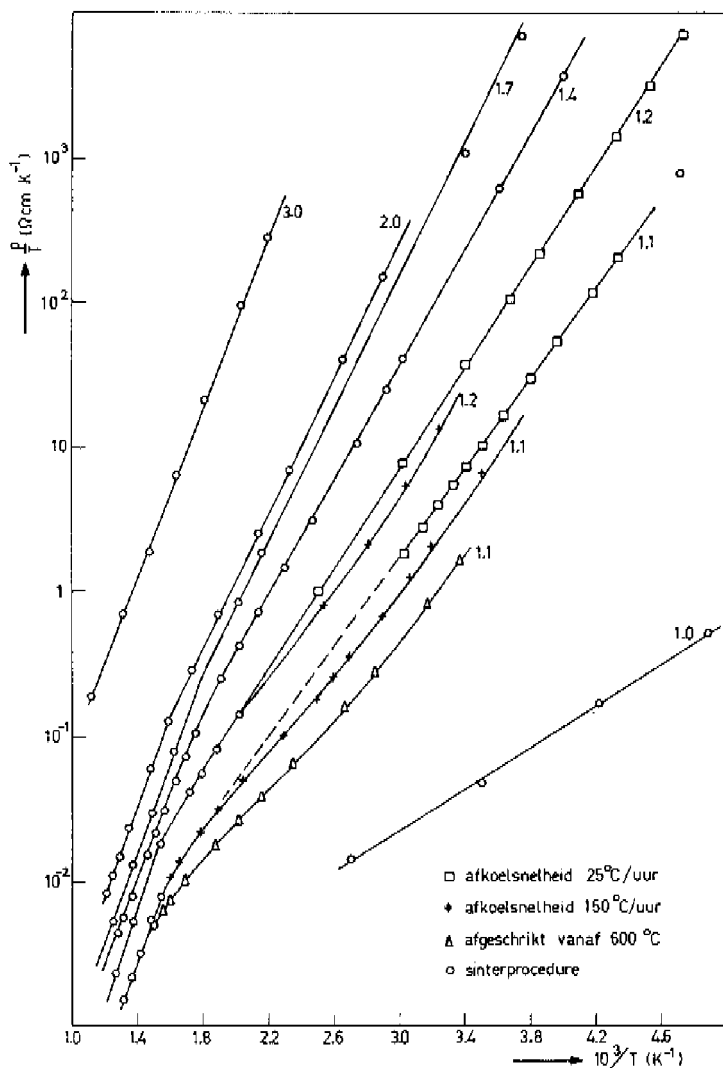


Fig. VI.8 De coördelijke weerstand van de stoffen $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ als functie van de reciproke temperatuur met x als parameter.

In fig. VI-2 zijn de resultaten van de weerstandsmetingen aan een aantal preparaten met $x \geq 1,0$ tegen de reciproke temperatuur uitgezet. Boven 350°C worden nagenoeg identieke resultaten gevonden als in de literatuur; ⁶⁶⁻⁶⁸⁾ de enige afwijking welke in dit temperatuurtraject waargenomen wordt, bestaat uit een "hysteresis verschijnsel" wanneer het preparaat boven 350°C verwarmd is geweest. De absolute waarde van de geleidbaarheid blijkt afhankelijk te zijn van de afkoelsnelheid in het temperatuurtraject van 600 tot 350°C . Boven 350°C geven alle preparaten, behalve Mn_3O_4 , voor de $\log \rho/T - \frac{1}{T}$ curve een grotere helling die nauwelijks varieert als functie van het mangaangehalte. Boven 350°C wordt de elektrische geleiding dus niet alleen door een elektronen-geleiding via de oktaedrische ijzerionen bepaald. In fig. VI-3 zijn de aktiveringsenergieën voor het lage-temperatuurgebied

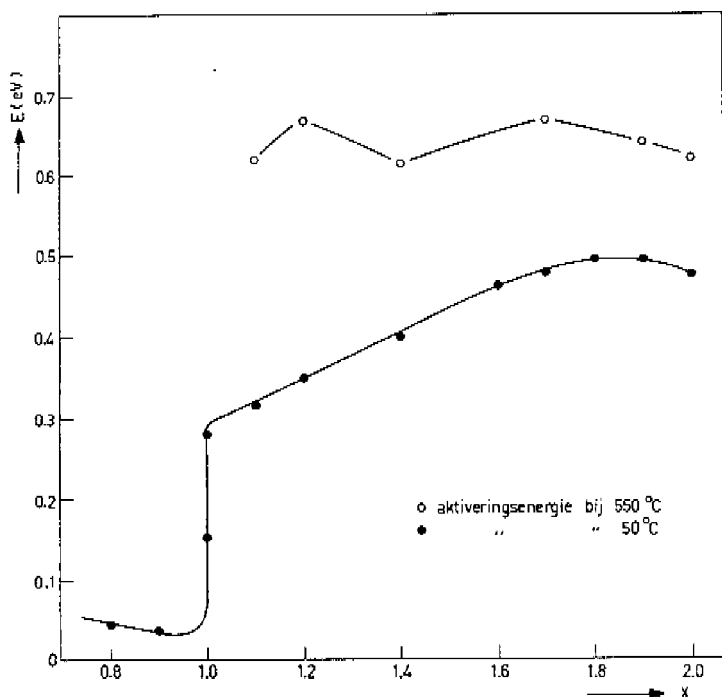


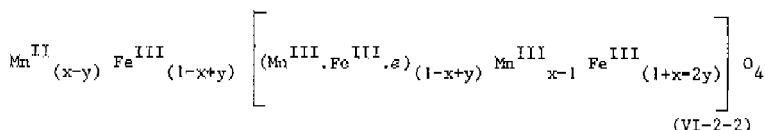
Fig VI.3 De aktiveringsenergie van de geleidbaarheid bij 50°C en bij 550°C als functie van het mangaangehalte x .

($< 350^{\circ}\text{C}$) en voor het hoge temperatuurgebied ($> 350^{\circ}\text{C}$), berekend m.b.v. formule (VI-1-4), als functie van het mangaangehalte x uitgezet.

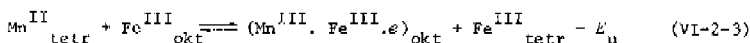
Voor de hysteresis-verschijnselen in de elektrische weerstand, welke vooral bij samenstellingen rond $x = 1,1$ werden waargenomen, kunnen meerdere verklaringen bedacht worden namelijk :

- Een clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen. Wordt volgens Sims^{V} een oktaedrische $\text{Mn}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ -dipool als donor beschouwd, dan is de ionisatie-energie van deze donor groter, naarmate de dipool gekoppeld is aan een groter Mn^{3+} -cluster^{41,68}. Bij een afgeschrikt materiaal zal de ionisatie-energie t.g.v. het ontbreken van een clustering lager zijn, waardoor de geleidbaarheid hoger zal zijn.
- Een oxidatie-reductie evenwicht tussen meetpreparaat en atmosfeer. De metingen werden in stikstof uitgevoerd, waarbij het niet uitgesloten is dat het preparaat door de verwarming tot 600°C in deze atmosfeer een weinig gereduceerd wordt. Door deze reductie wordt de concentratie tweewaardige ionen verhoogd, waardoor de geleidbaarheid toeneemt.
- Een uitwisseling van kationen tussen oktaeder- en tetraederplaatsen.

Voor een mangaanferriet met een mangaangehalte $x > 1$ kan de structuur weergegeven worden door



Hierin stelt e een elektron voor, dat op een oktaederplaats aan een driewaardig kation is toegevoegd, teneinde de elektro-neutraliteit van het kristal te bewaren. Of dit elektron op een mangaanion (Lotgering-model) of op een ijzerion naast een Mn^{3+} -ion (Sims^{V} -model) gaat zitten is bij de hier volgende beschouwing niet van belang. De verdeling van de ionen over oktaeder- en tetraederplaatsen kan in een ruwe benadering weergegeven worden door het evenwicht



De elektrische geleidbaarheid wordt bepaald door het aantal oktaedrische ionen, dat als donor kan fungeren, d.w.z. door de concentratie (Fe^{III} , Mn^{III}). Wordt verondersteld, dat boven 350°C de kinetische belemmeringen van een ionenuitwisseling tussen oktaeder- en tetraederplaatsen minder worden, dan kan de oktaedrische donorconcentratie bepaald zijn door de thermische behandelingen tussen 350 en 600°C . Dat in dit temperatuurtraject inderdaad een kationuitwisseling tussen oktaeder- en tetraederplaatsen mogelijk is, wordt o.a. bevestigd door een onderzoek van Yasuoka³⁷⁾ en Sakurai³⁸⁾ naar de kationverdeling van $\text{Mn Fe}_2 \text{O}_4$.

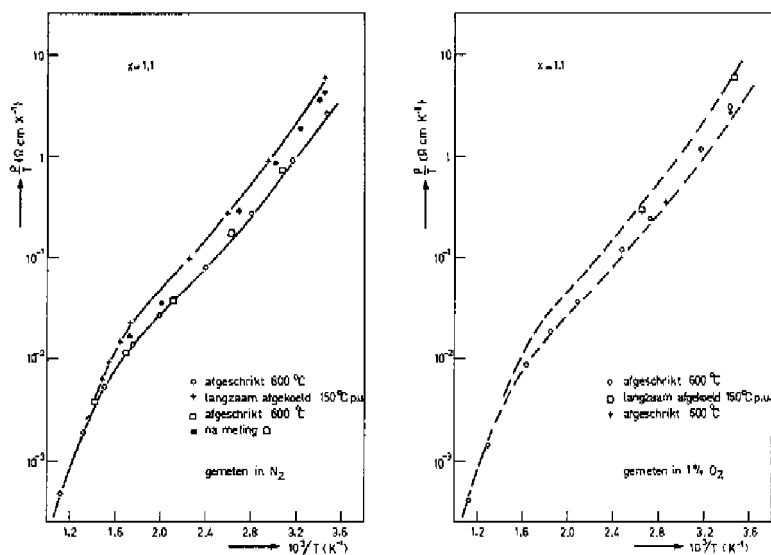


Fig. VI.4 De soortelijke weerstand van een preparaat $x = 1,1$ als functie van de reciproke temperatuur, waarbij de thermische voorgeschiedenis tussen 300 en 600°C als parameter genomen is.

Om deze drie mogelijkheden te toetsen werd de elektrische geleidbaarheid van een preparaat $x = 1,1$ nader onderzocht. In fig. VI-4 zijn de resultaten weergegeven van deze metingen, welke zowel in stikstof als in een

mengsel van N_2 - 1% O_2 werden uitgevoerd. Alle metingen zijn aan één preparaat uitgevoerd, waarbij de platinakontakten gedurende de thermische behandelingen steeds aan het preparaat bevestigd bleven. Het afschrikken vanaf $600^\circ C$ geschiedde, door het preparaat in een beschermhuis uit de oven te trekken; het langzame afkoelen geschiedde, door het preparaat met de oven in ongeveer 4 uur tot kamertemperatuur te laten afkoelen. Uit de metingen blijkt, dat het proces, waardoor de variatie in de elektrische weerstand veroorzaakt wordt, tussen 350° en $600^\circ C$ omkeerbaar is. De gasatmosfeer blijkt geen noemenswaardige invloed te hebben op de metingen; een oxidatie-reductie evenwicht tussen preparaat en gasfase (mogelijkheid b) kan dus als verklaring van de thermische hysteresis in de elektrische weerstand verworpen worden. Door thermische behandelingen in het temperatuurtraject $350-600^\circ C$ blijkt ook de Curie-temperatuur en de roosterconstante beïnvloed te worden, zoals in tabel VI-1 is aangegeven voor de samenstelling $x = 1,1$.

Tabel VI-1

thermische voorgeschiedenis	Curie-temperatuur ($^\circ C$)	Roosterconstante ($\bar{\chi}$)
1) 1 uur $600^\circ C$ in N_2 , afgeschrikt in lucht	262	8,522
2) 2 uur $370^\circ C$ in N_2 , 1 uur afkoelen tot $20^\circ C$	244	8,526
3) preparaat (1) 2 uur $400^\circ C$, afgeschrikt in lucht	250	--

Door afschrikken van een hogere temperatuur blijkt de Curietemperatuur hoger te worden, hetgeen op een toenemende concentratie van de tetraedrische ijzerionen duidt⁵³⁾. De roosterconstante daarentegen is kleiner, wanneer het preparaat afgeschrikt wordt vanaf hogere temperatuur. De tetraedrische Mn^{2+} -concentratie is in eerste instantie bepalend voor de grootte van de roosterconstante, zodat ook de variatie in de roosterconstante op een uitwisseling van kationen tussen oktaeder- en tetraederplaatsen wijst^{2,35)}. Een oxidatie van het preparaat zal eveneens aanleiding geven tot een verlaging van de roosterconstante (zie II 1.3). Door verschillende atmosferen tijdens de thermische behandelingen te gebruiken en verschillende behandelingen achter elkaar op één preparaat toe te passen bleek, de oxidatie van ondergeschikt belang te zijn, aangezien de variaties in roosterconstante en Curietemperatuur omkeerbaar bleken te zijn.

Uit de hier weergegeven experimenten blijkt, dat tussen 300 en 600°C een reversibele kationuitwisseling plaats vindt tussen oktaeder- en tetraederholten, waardoor de elektrische eigenschappen sterk beïnvloed worden. In hoeverre een clustering van oktaedrische Mn^{3+} -ionen de elektrische eigenschappen beïnvloedt, is uit onze experimenten niet op te maken. De resultaten van de thermoelektrische metingen en geleidbaarheidsmetingen aan afgeschrikte en langzaam afgekoelde preparaten, die Simsa^{41,113)} verklaarde door de oktaedrische Mn^{3+} -clustering, kunnen ook volledig geïnterpreteerd worden met een reversibele kationuitwisseling boven 350°C! De kationuitwisseling lijkt ons dan ook het dominante effect bij de beïnvloeding van de elektrische eigenschappen door de thermische behandelingen.

De verandering van de aktiveringsenergie van de geleidbaarheid, die door ons voor bijna alle samenstellingen boven 350°C werd waargenomen, wordt in de literatuur door een aantal auteurs^{104,105} eveneens vermeld voor éénkristallen, waarvan de samenstelling beperkt is tot een mangaangehalte rond $x = 1,0$. Metingen aan polykristallijne preparaten tot een mangaangehalte $x = 1,8$ werden door Rosenberg¹⁰⁵⁾ uitgevoerd; bij hogere temperaturen werd eveneens een verandering van de aktiveringsenergie gevonden.

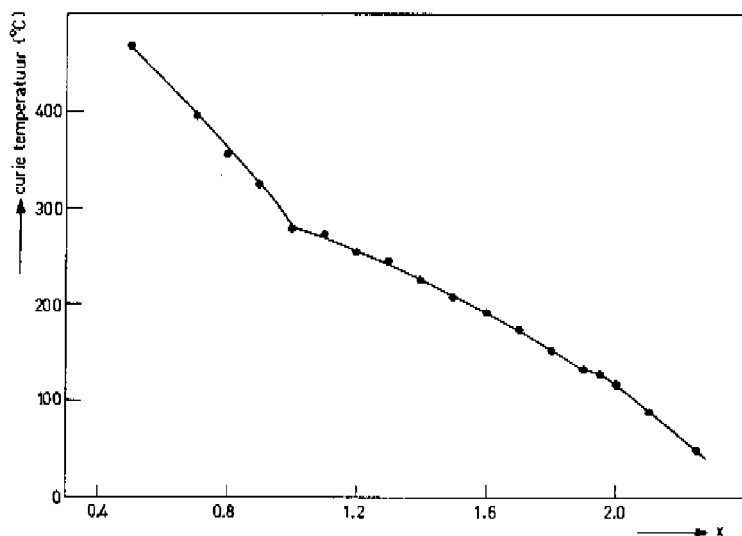


Fig VI.5 De Curietemperatuur van de stoffen $Mn_xFe_{3-x}O_4$ als functie van het mangaangehalte x .

De verandering van de aktiveringsenergie rond 300°C voor samenstelling- en $x \approx 1,0$ werden steeds toegeschreven aan het wegvallen van de magnetische ordening in dit temperatuurgebied¹³⁰⁾. In fig. VI-5 is de magnetische overgangstemperatuur als funktie van het mangaangehalte uitgezet voor een aantal preparaten, die volgens de standaardmethode (Hoofdstuk III) gesinterd waren; de tetragonale preparaten ($x \geq 1,95$) werden hierna in vacuum thermisch nabehandeld om homogene preparaten te verkrijgen (hoofdstuk V). Een vergelijking van de Curie-temperaturen met de temperatuur waar de elektrische aktiveringsenergie verandert leert, dat er geen samenhang tussen beide temperaturen bestaat; voor de preparaten $x \approx 1,0$ blijken deze temperaturen toevallig dicht bij elkaar te liggen. De verandering van de aktiveringsenergie bij hoge temperatuur kan dus niet aan de overgang naar de paramagnetische fase geweten worden. Een meer voor de hand liggende verklaring kan gezocht worden in de reeds eerder genoemde oktaeder-tetraederuitwisseling of in een bijdrage aan de geleidbaarheid, die door de oktaedrische mangaanionen geleverd wordt. Door de ruwe benadering van het oktaeder-tetraeder evenwicht volgens vergelijking (VI-2-3) toe te passen, is een evenwichtsconstante te berekenen volgens

$$K_u = \frac{(x-y)(1+x-2y)}{(1-x+y)^2} = \exp Eu/kT \quad (\text{VI-2-4})$$

Hierin is y de totale oktaedrische mangaanconcentratie en $(1-x+y)$ het aantal tweewaardige ionen op de oktaederplaatsen voor de preparaten $x > 1,0$. Wanneer $(1-x+y)$ gelijk gesteld wordt aan N dan wordt (VI-2-4) :

$$\frac{(1-N)(3-x-2N)}{N^2} = \exp Eu/kT \quad (\text{VI-2-5})$$

Uit de literatuur³⁵⁾ is bekend, dat voor $x > 1$ de oktaedrische concentratie van tweewaardige ionen N zeker kleiner is dan 0,2 zodat (VI-2-5) benaderd kan worden door

$$N = \sqrt{3-x} \cdot \exp - Eu/2kT \quad (\text{VI-2-6})$$

N is te beschouwen als de concentratie donoren op de oktaederplaatsen; veronderstelt men dat ook boven 350°C de elektrische geleiding alleen door de

oktaedrische ijzerionen bepaald wordt en dat boven deze temperatuur een evenwichtsinstelling volgens verg. (VI-2-3) mogelijk is, dan is de temperatuurafhankelijkheid van de elektrische geleidbaarheid voor hoge temperatuur weer te geven door

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu = \frac{\text{constante}}{T} \cdot \exp - \frac{\frac{E_u}{2} + E_g + q}{kT} \quad (\text{VI-2-7})$$

Hierbij is in aansluiting op de bestaande literatuur⁶⁶⁻⁶⁸⁾ de formule voor de hopping geleiding weergegeven. q is de hopping energie en E_g is de ionisatie energie van het oktaedrische donorniveau (Mn^{III} , Fe^{III} , e). Naarmate de temperatuur lager wordt, treedt de oktaeder-tetraeder uitwisseling niet meer op t.g.v. kinetische belemmeringen. De geleidbaarheid kan dan weergegeven worden door

$$\sigma = \frac{\text{konstante}}{T} \cdot \exp - \frac{E_g + q}{kT} \quad (\text{VI-2-8})$$

Uit verg. (VI-2-7) en (VI-2-8) volgt, dat het verschil tussen de aktiveringsenergieën boven en beneden 300°C gelijk is aan de helft van de energie E_u , welke nodig is voor de uitwisseling volgens verg. (VI-2-3). Uit fig. VI-3, waar de aktiveringsenergie voor lage en hoge temperatuur is uitgezet als funktie van het mangaangehalte x volgt, dat E_u tussen $x = 1,0$ en $x = 2,0$ met toenemend mangaangehalte varieert van 0,6 tot 0,3 eV. In hoeverre deze variatie van de berekende energie E_u het gevolg is van de benadering van het kationverdelingsevenwicht door verg. (VI-2-3) of dat een ander proces de elektrische geleidbaarheid bij hogere temperatuur beïnvloedt, is op het ogenblik nog niet duidelijk. Wel wordt voor meerdere spinellen in de literatuur¹⁴⁾ een uitwisselingsenergie gevonden, die variabel is met de kationverdeling bij een constante bruto samenstelling. Behalve de voorgestelde kationuitwisseling tussen tetraeder- en oktaederplaatsen is het niet uitgesloten, dat bij hogere temperaturen ook een elektrisch transport via de oktaedrische mangaanionen gaat optreden en een dominante bijdrage tot de geleiding geeft. Dit proces is voor preparaten met een mangaangehalte rond $x = 1,0$ echter minder waarschijnlijk, gezien de lage oktaedrische mangaanconcentratie ($\pm 10\%$); voor preparaten $x > 1,5$ mag deze mogelijkheid niet zonder meer verwaarloosd worden, aangezien de ok-

taedrische mangaanconcentratie hier zo groot wordt, dat een stroomweg door het kristal via uitsluitend mangaanionen mogelijk is. Waarschijnlijk is, dat zowel de kationuitwisseling als de "mangaangeleiding" een rol spelen bij het elektrische transport bij hogere temperaturen. De beschouwing over de kationuitwisseling dient dan ook meer als een kwalitatieve dan als een kwantitatieve beschrijving genomen te worden. Verder zij nog opgemerkt, dat bij de hier gegeven beschouwingen aan een geleiding via de tetraederionen en aan de invloeden van geringe verontreinigingen geen aandacht is besteed.

In hoofdstuk V werd gevonden, dat boven een mangaangehalte $x = 1,90$ de kristalstructuur bij kamertemperatuur tetragonaal is. Voor de samenstelling $x = 2,0$ werd de invloed van de tetragonaliteit op de elektrische geleidbaarheid nader onderzocht. In fig. VI-6a zijn de resultaten weergegeven van de metingen aan een tetragonaal éénkristal als functie van de temperatuur in zowel de a- als de c-richting. Binnen de meetfout werd geen

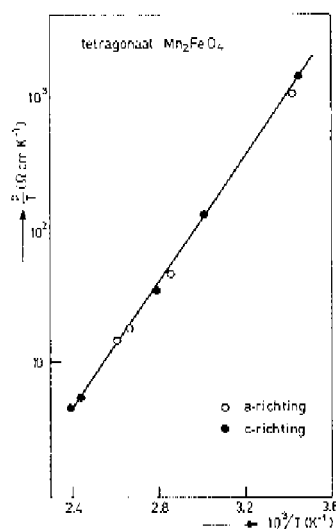


Fig. VI.6a De soortelijke weerstand van een tetragonaal éénkristal $x = 2,0$.

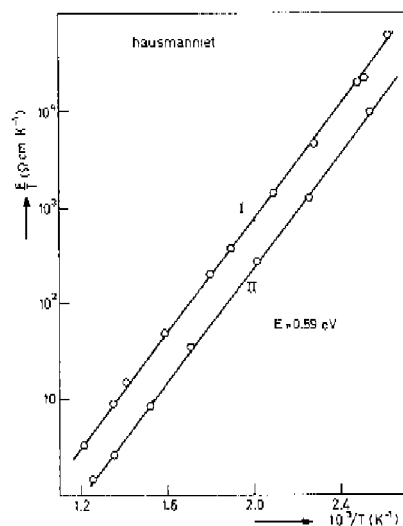


Fig. VI.6b De soortelijke weerstand van een textuur-preparaat hausmanniet.

anisotropie gevonden. Ook bij de kristalovergang bij 198°C werd geen anomalie in de elektrische eigenschappen gevonden in tegenstelling tot de resultaten van o.a. Romeijn aan polykristallijn $\text{Mn}_3\text{O}_4^{108)}$, waar een sterke variatie van de weerstand en een hysteres-verschijnsel optrad rond de kristalovergang. Het niet optreden van een weerstandsanisotropie bij de tetragonale preparaten $x = 2,0$ kan verklaard worden door een statistische menging van de oktaedrische mangaan- en ijzerionen, waarbij tevens een dominante geleiding optreedt hetzij via de oktaedrische ijzerionen, hetzij via de oktaedrische mangaanionen. Het gevolg is, dat de stroompaden in het kristal niet rechtlijnig zijn. De thermische hysteres-verschijnselen rond de kristalovergang bij Mn_3O_4 , die door Romeijn werden vermeld, kunnen aan oxidatie-processen worden toegeschreven. De elektrische geleiding in hausmanniet is p-type. In fig. VI-6-b is de weerstand van een tweetal preparaten Mn_3O_4 als functie van de reciproke temperatuur uitgezet. De preparaten werden via het zone-smeltproces vervaardigd (Hoofdstuk III) en werden bij 1185°C respectievelijk in lucht (I) en in 1 atm zuurstof (II) 48 uur nagestookt. De preparaten zijn niet éénkristallijn maar bevatten een textuur, waarbij de kristallieten zodanig gericht zijn, dat de c-as in slechts drie loodrechte richtingen voorkomt (zie hoofdstuk V). Het preparaat II dat in het meest oxiderende zuurstofmilieu was nagestookt bleek, een lagere elektrische weerstand en dezelfde aktiveringsenergie als het minder geoxideerde preparaat I te hebben. Hieruit kan geconcludeerd worden, dat de acceptoren in Mn_3O_4 gevormd worden door een overmaat zuurstof boven de stoichiometrische samenstelling. Oktaedrische Mn^{4+} -ionen fungeren hierbij als de meest waarschijnlijke acceptoren. Evenals bij de andere samenstellingen $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ speelt de zuurstofstoichiometrie bij hausmanniet een belangrijke rol. Een kwantitatief onderzoek naar het verband tussen zuurstof-nonstoichiometrie en elektrische eigenschappen werd echter niet uitgevoerd.

VI-3 DE THERMO-ELEKTRISCHE EIGENSCHAPPEN

Voor de Seebeck-coëfficiënt van mangaanferrieten met een mangaangehalte $x > 1,0$ is af te leiden, dat geldt :

$$\theta = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N^{2+}}{N^{3+}} - \frac{E + a}{kT} \right) \quad (\text{VI-3-1})$$

Hierin is N^{3+} de concentratie oktaedrische Mn^{3+} -ionen bij $T = 0$ K en N^{2+} de oktaedrische concentratie tweewaardige ionen bij 0 K, E is de ionisatie-energie van de donoren en α een term die het transport van de kinetische energie van de ladingdragers weergeeft en in eerste instantie verwaarloosd kan worden; zoals bij de literatuurbespreking (II.4) reeds naar voren is gekomen, zijn voor de oktaedrische tweewaardige ionen twee alternatieven nl. Mn^{2+} -ionen (Lotgering⁶⁶) of $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ dipolen (Sims⁶⁸). Een onweerlegbare uitspraak over de waardigheden van de oktaedrische kationen op basis van de in de literatuur gepubliceerde fysische eigenschappen is in dit stadium niet mogelijk, alhoewel uit magnetische en akoestische relaxaties een zekere voorkeur aanwezig is om de oktaedrische $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ dipool als de donor te beschouwen bij de geleidingsprocessen. Ook de infrarood-metingen, waaruit aanvankelijk het tegendeel geconcludeerd werd, zijn hiermee niet in tegenspraak, zoals in Hoofdstuk IV werd aangetoond. Uit de geleidingsmetingen van paragraaf VI-2 volgt, dat boven 300°C een kationuitwisseling tussen oktaeder- en tetraederplaatsen mogelijk wordt, waardoor de concentratie van tweewaardige oktaederionen verandert. De term $\ln \frac{N^{2+}}{N^{3+}}$ is boven 300°C dus niet als een constante te beschouwen, zoals in de literatuur werd gedaan⁴¹). De conclusie, dat een clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen de oorzaak is van de verschillen in thermo-elektrische eigenschappen tussen afgeschrikte en langzaam afgekoelde preparaten is dan ook aanvechtbaar.

De thermokrachtmetingen, die door ons werden uitgevoerd als functie van temperatuur en samenstelling, stemmen in grote lijnen overeen met de literatuur^{66,68}. In fig. VI-7 is de thermokracht, gemeten bij 55°C, als functie van het mangaangehalte uitgezet. De thermokracht werd gemeten aan éénkristallijne en voor de tetragonale samenstellingen aan "textuur-preparaten", die volgens de standaard-methode waren bereid (zie III). Voor alle preparaten met een mangaangehalte $x \leq 2,66$ werd een negatieve Seebeckcoëfficiënt gevonden, hetgeen op elektronengeleiding duidt; voor $x = 2,75$ en hoger trad een p-geleiding op. De absolute waarde van de thermokracht voor de preparaten $x > 1,0$ bleek echter nog sterk te beïnvloeden door thermische behandelingen tussen 300 en 600°C, hetgeen eveneens in de richting van een oktaeder-tetraeder uitwisseling wijst. In fig. VI-8 zijn enkele metingen van de thermokracht als functie van de reciproke temperatuur uitgezet. Voor de metingen beneden 150°C werden kristallen gebruikt, die volgens de standaard-methode waren nabehandeld, d.w.z. relatief langzaam afgekoeld. De aktiveringsenergie die voor $x = 1,4$ voor

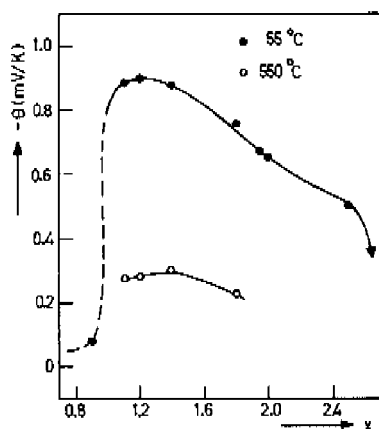


Fig. VI.7 De thermo-kracht van de oxidische mangaanijzerspinellen bij 55°C en bij 550°C als functie van het mangaangehalte x .

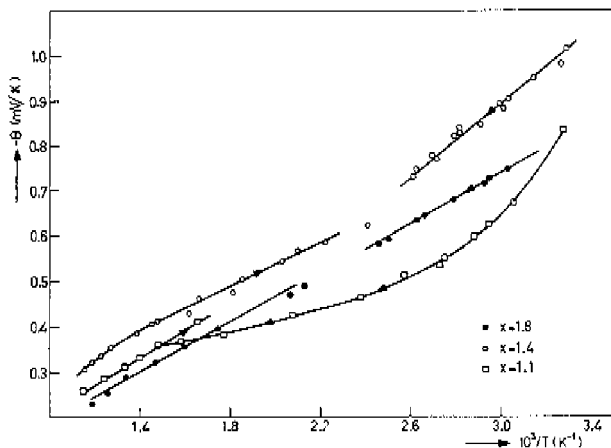


Fig. VI.8 De thermo-kracht van enkele preparaten $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ als functie van de reciproke temperatuur.

zowel Seebeck-als geleidbaarheidsmetingen in het lage temperatuurgebied gevonden zijn, stemmen binnen de meetfout met elkaar overeen (nl. 0,40 eV en 0,41 eV). Voor $x = 1,1$ en $1,8$ vinden we echter afwijkingen. Het preparaat $x = 1,1$ geeft geen lineair verband tussen θ en T^{-1} , hetgeen veroorzaakt kan worden, doordat de samenstelling te dicht bij de kritieke samenstelling $x = 1,0$ ligt. De samenstelling $x = 1,8$ daarentegen vertoont wel een lineair verband tussen θ en T^{-1} , maar de energie, die hieruit berekend kan worden, is aanzienlijk kleiner dan de aktiveringsenergie van de geleidbaarheid (0,28 eV en 0,48 eV). Hierbij moet echter opgemerkt worden, dat het geleidingsproces bij hoge mangaangehaltes sterk beïnvloed zal worden door de toenemende oktaedrische mangaanconcentratie. Voor $x = 1,8$ zal ongeveer 45% van de oktaedrische kationen mangaanionen zijn ! Agglomeraten van oktaedrische mangaanionen zijn dus niet uitgesloten en het materiaal kan als inhomogeen beschouwd worden ten aanzien van elektrische eigenschappen. Welke waarde aan de gevonden temperatuurafhankelijkheid van de thermokracht van de mangaanrijke spinellen moet worden toegekend, is nog niet duidelijk. Het geleidingsproces kan voor deze preparaten veroorzaakt worden door een elektronengeleiding via de oktaedrische ijzerniveaus of via de oktaedrische mangaanniveaus; een gedeeltelijke compensatie van de n-type materialen door een geringe zuurstof-overmaat is ook niet uitgesloten. De metingen bij hogere temperatuur, waarbij afkoelend gemeten werd (zie fig. VI-8) geven geen eenduidig verband tussen de thermokracht en de temperatuur; zij zijn namelijk afhankelijk van het temperatuur-verloop tijdens de meting. De metingen kunnen kwalitatief verklaard worden, wanneer verondersteld wordt, dat de kationverdeling boven 300°C verandert, en dat de evenwichtstoestand tijdens de thermokrachtmetingen, niet bereikt wordt. Uit deze metingen kan in ieder geval geconcludeerd worden, dat van 0 tot 600°C geen lineair verband bestaat tussen de thermokracht en de reciproke temperatuur ! De experimenten, die door Sims^{41,113)} werden uitgevoerd aan gequenchte en langzaam afgekoelde preparaten, kunnen niet geïnterpreteerd worden met alleen een clustervorming van oktaedrische mangaanionen, aangezien ook zijn metingen bij een andere beschouwing geen lineariteit tussen θ en T^{-1} opleveren over het hele temperatuurtraject. Dat een clustervorming wel mogelijk is, werd in hoofdstuk V experimenteel aangetoond voor de tetragonale preparaten, waar zelfs een ontmenging in twee fasen optrad. Een onderzoek naar de invloed van deze makroskopische ontmenging op de elektrische eigenschappen werd niet uitgevoerd, aangezien de preparaten inhomogeen werden. Doordat de clustering door ons

alleen bij de tetragonale preparaten aangetoond kan worden door een "makroskopische" ontmenging, blijft de vraag open of een "short range clustering" in de kubische mangaanferrieten optreedt en of deze ordening door temperatuur-behandelingen beïnvloed kan worden. Uit de experimenten van Šimsa volgde verder, dat een benadering van de experimentele resultaten door vergelijking (VI-3-1) waarden voor $\ln \frac{N_{2+}}{N_{3+}}$ opleverden, die niet in overeenstemming waren met de kationverdelingen volgens Yamzin²⁸⁾ en Driessens³⁵⁾. De verklaring zocht hij in de Mn-clusters, waardoor de grootte N^{3+} niet de oktaedrische Mn^{3+} -concentratie voorstelt, maar de "concentratie Mn^{3+} -clusters". Een oktaeder-tetraeder uitwisseling geeft voor deze experimenten eveneens een plausibele verklaring.

Als voornaamste conclusie uit het onderzoek naar de elektrische eigenschappen van de oxidische mangaanijzerspinellen kan vermeld worden, dat de oktaedrische ionen beneden $600^{\circ}C$ een dominante rol spelen bij de elektrische transportverschijnselen. De invloed van de vorming van oktaedrische mangaanclusters in de kubische spinellen tijdens thermische behandelingen schijnt van minder belang te zijn dan in de literatuur verondersteld werd; een uitwisseling van tetraeder- en oktaederionen daarentegen is ook beneden $600^{\circ}C$ niet te verwaarlozen. De verandering in de temperatuurafhankelijkheid van de geleidbaarheid rond $300^{\circ}C$ hangt niet samen met het wegvallen van de ferrimagnetische ordening, maar wordt veroorzaakt door een kationuitwisseling of door een n-geleiding via de oktaedrische mangaanniveau's. Over de aard van het geleidingsmechanisme, d.w.z. hopping of bandgeleiding is met de huidige gegevens geen definitieve uitspraak te doen.

LITERATUUR

- 1) E.J.W. Verwey en M.G. van Bruggen, Z. Krist. 92, 136 (1935)
- 2) V.A.M. Brabers, Phys. Stat. Sol. 33, 563 (1969)
- 3) H.F. McMurdie, B.M. Sullivan en P.A. Maurer, J. Res. N.B.S. 45, 35 (1950)
- 4) H.J. van Hook en M.L. Keith, Am. Mineralogist 43, 69 (1958)
- 5) R. Buhl, J. Phys. Chem. Solids 30, 805 (1969)
- 6) J. Aoki, J. Phys. Soc. Japan 17, 53 (1962)
- 7) J.D. Dunitz en L.E. Orgel, J. Phys. Chem. Solids 3, 20 (1957)
- 8) J.B. Goodenough en A.L. Loeb, Phys. Rev. 98, 391 (1955)
- 9) G.J. Finch, A.P.B. Sinha en K.P. Sinha, Proc. Roy. Soc. (London) A242, 28 (1957)
- 10) P.J. Wojtowicz, Phys. Rev. 116, 32 (1959)
- 11) J. Kanamori, J. Appl. Phys. 31, 14 suppl. (1960)
- 12) J.B. Goodenough, J. Phys. Soc. Japan 17, suppl. B-I, 185 (1962)
- 13) G.G. Robbrecht en E.F. de Clerck, Physica 31, 1033, 1575 (1965)
- 14) R. Mandilá, J. Phys. Chem. Solids 28, 2335 (1967)
- 15) G. Haas, J. Phys. Chem. Solids 26, 1225 (1965)
- 16) L.D. Landau, Phys. Z. Sowjet Union 11, 26 (1937)
- 17) D.F.K. Rennings, Dissertatie Saarbrücken (1967)
- 18) L. Červinka, J. Phys. Chem. Solids 29, 171 (1968)
- 19) H.M. O'Bryan en H.J. Levinstein, J. Phys. Chem. Solids 30, 1719 (1969)
- 20) F.C.M. Driessens, Inorg. Chim. Acta 1, 193 (1967)
- 21) K.S. Irani, A.P.B. Sinha, A.B. Biswas, J. Phys. Chem. Solids 23, 711 (1962)
- 22) E.J.W. Verwey en P.W. Haayman, Physica 8, 979 (1941)
- 23) S.C. Abrahams en B.A. Calhoun, Acta Cryst. 6, 105 (1953); idem 8, 257 (1955)
- 24) J.H. Epstein, M.S. Thesis, M.I.T. Massachusetts (1954)
- 25) A. Rosencwaig en J.M. Daniels, Bull. Am. Phys. Soc. II, 14, 78 (1969)
- 26) J. Smit en H.P.J. Wijn, Ferrites p.139, Philips Technical Library (1959)
- 27) J.M. Hastings en L.M. Corliss, Phys. Rev. 104, 328 (1956)

- 28) I.I. Yamsin, N.V. Belov en Yu. Z. Nozik, J. Phys. Soc. Japan 17 B-III, 55 (1962)
- 29) H.A. Alperin, J. Phys. Soc. Japan, 17, B-III, 57 (1962)
- 30) J.S. Kasper, Bull. Am. Phys. Soc. 4, 178 (1959)
- 31) K. Satomi, J. Phys. Soc. Japan 16, 258 (1961)
- 32) A. Murasik en G. Rault, J. de Phys. 25, 522 (1964)
- 33) Z. Šimsa, persoonlijke mededeling
- 34) E.J.W. Verwey en E.L. Heilman, J. Chem. Phys. 15, 174 (1947)
- 35) F.C.M. Driessens, Proefschrift Eindhoven (1964)
- 36) G.A. Sawatzky, F. van der Woude en A.H. Morrish, Phys. Letters 25A, 147 (1967)
- 36a) M. Tanaka en T. Mizoguchi, J. Phys. Soc. Japan 18, 1091 (1963)
- 37) H. Yasuoka, A. Hirai, T. Shinjo, M. Kiyama, Y. Bando en T. Takada, J. Phys. Soc. Japan 22, 174 (1967)
- 38) J. Sakurai en T. Shinjo, J. Phys. Soc. Japan 23, 1426 (1967)
- 39) W.C. Hamilton, Phys. Rev. 110, 1050 (1958)
- 40) J.B. Goodenough, J. Appl. Phys. 36, 2342 (1965)
- 41) Z. Šimsa, Czech. J. Phys. B16, 919 (1966); J. Phys. Chem. Solids 28, 2435 (1967)
- 42) Z. Smetana, Phys. Stat. Sol. 25, K87 (1968)
- 43) G.G. Robbrecht, proefschrift Gent (1966)
G.G. Robbrecht, E.M. Jacobs en Chr. Iserentant, Compt. rend. 254, 2955 (1962)
- 44) W. Vogel, Acta Cryst. A25, suppl. 3, s 19 (1969)
- 45) R. Boucher, R. Buhl en M. Perrin, J. Appl. Phys. 40, 1126 (1969)
- 46) S.R. Butler en W.R. Buessem, J. Phys. Chem. Solids 23, 1661 (1962)
- 47) E.E. Vainshtein, R.M. Oboyskaya, B.I. Korlyar en V.R. Lina, Sov. phys. sol. state 5, 2150 (1964); idem 7 1707 (1966)
- 47a) J. Broz, S. Krupička en K. Zaveřa, Czech. J. Phys. 9, 481 (1959)
- 47b) A.H. Eschenfelder, J. Appl. Phys. 29, 378 (1958)
- 47c) C. Mando, D.K. Kulkarni, A.R. Chetal, Brit. J. Appl. Phys. II, 2, 635 (1969)
- 48) F.C.M. Driessens, Rec. trav. chim., 83, 329 (1964)
W. Bonsels en I. Linnemann, Z. Anal. Chem. 214, 422 (1965)
- 49) L. Néel, Ann. de Phys. 3, 147 (1948)
- 50) F. Harrison, W.P. Osmond en R.W. Teale, Phys. Rev. 106, 865 (1956)
- 51) S.R. Butler en W.R. Buessem, J. Appl. Phys. 34, 1754 (1963)
- 52) V.L. Moruzzi, J. Appl. Phys. 32, suppl. 3, 59 (1961)

- 53) F.K. Lotgering, Philips Res. Repts. 20, 326 (1965)
- 54) S. Krupička en K. Závěta, J. Appl. Phys. 39, 930 (1968)
- 55) V.A.M. Brabers en J.H. Hendriks, Sol. Stat. Comm. 6, 795 (1968)
- 56) A. Broese van Groenou en P.F. Pearson, J. Phys. Chem. Sol. 28, 1027 (1967)
- 57) W.A. Yager, J.K. Galt en F.R. Merritt, Phys. Rev. 99, 1203 (1955)
B.H. Clarke, J. Phys. Chem. Solids 27, 353 (1966)
A.J. Heeger, T.G. Blocker en S.K. Gosh, Phys. Rev. 134, A399 (1964)
- 58) R.E. Michel, F.W. Chapman, R.P. Poplawsky, J. Appl. Phys. 39
1603 (1968)
- 59) Z. Smetana, J. Phys. Chem. Solids 30, 1009 (1969)
- 60) A.J. Heeger, S.K. Gosh en T.G. Blocker, J. Appl. Phys. 34, 1034 (1963)
H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Japan, 19, 1182 (1964)
- 61) T. Kubo, T. Tsuda, H. Abe en A. Hirai, J. Phys. Soc. Japan 22, 679 (1966)
T. Kubo, H. Abe en A. Hirai, J. Phys. Soc. Japan 23, 124 (1967); 26, 1094 (1969)
- 62) J.H. Hendriks, Proefschrift Eindhoven (1970)
- 63) A. Miller, J. Appl. Phys. 31, suppl., 261 (1960)
- 64) O'Keefe, J. Phys. Chem. Solids 21, 172 (1961)
- 65) L. Červinka, Czech. J. Phys. 815, 747 (1965)
- 66) F.K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids 25, 95 (1964)
- 67) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeyn en G.W. van Oosterhout, Philips Res. Repts. 5, 173 (1950)
- 68) Z. Šimša, Czech. J. Phys. 815, 435 (1965)
- 69) Voor een literatuuroverzicht tot juli 1968 zie V.A.M. Brabers, Intern Rapport Sectie Materiaalkunde, 68-1, T.H.Eindhoven (1968)
- 70) a) N.G. Schmahl en D. Hennings, Arch. Eisenhüttenwes. 40, 375 (1969)
b) W.C. Hahn en A. Muan, Am. J. Sci., 258, 66 (1960)
- 71) a) K. Schwerdtfeger en A. Muan, Trans. Met. Soc. AIME, 239, 1114 (1967)
b) I.V. Gordeev, Yu.D. Tret'yakov en K.G. Khomyakov, Russ. J. Inorg. chem. 9, 164 (1964)
- 72) Yu. D. Tret'yakov, Yu.C. Saksonov en I.G. Gordeev, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Materialy 1, 413 (1965)
- 73) J. Smiltens, J. Chem. Phys. 20, 990 (1952)
- 74) G. Emonds, J. Am. Ceram. Soc. 38, 241 (1955)
- 75) V.K. Komarov, N.N. Oleinikov, Yu.G. Saksonov en Yu.D. Tret'yakov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy 1, 395 (1965)

- 76) Yu.D. Tret'yakov c.s. Izv. Akad. Nauk.SSSR, Neorg. Materialy, 1, 408 (1965)
- 77) Yu.D. Tret'yakov, Izv. Akad. Nauk.SSSR, Neorg. Materialy 1, 405 (1965)
- 78) D.F.K. Hennings, Dissertatie Saarbrücken (1967)
- 79) N.G. Schmahl en D.F.K. Hennings, Arch. Eisenhüttenwes. 40, 395 (1969)
- 80) H.F. Rizzo, R.S. Gordon en I.B. Cutler, J. Electrochem. Soc. 116, 266 (1966)
- 81) E.J.W. Verwey en J.H. de Boer, Rec. trav. chim. 55, 531 (1936);
Proc. Phys. Soc. 49, suppl. 59 (1937)
- 82) R.R. Heikes en W.D. Johnston, J. Chem. Phys. 26, 582 (1957)
- 83) G.H. Jonker en S. van Houten, Halbleiterprobleme 6, 118 (1961)
- 84) P. Gerthsen, E. Kauer en H.G. Reik, Festkörperprobleme 5, 34 (1966)
- 85) J. Yamashita en T. Kurosawa, J. Phys. Chem. Solids 5, 34 (1958)
- 86) H. Fröhlich en G.L. Sewell, Proc. Phys. Soc. 74, 643 (1959)
- 87) T. Holstein, Ann. Phys. (N.Y.) 8, 325 (1959)
- 88) D.P. Snowden en H. Saltsburg, Phys. Rev. Letters 14, 497 (1965)
H.G. Reik en R. Mühlstroh, Sol. Stat. Comm. 5, 105 (1967)
I.G. Austin, B.D. Clay en C.E. Turner, J. of Phys. C, 11, 1, 1418 (1968)
- 89) Y.M. Ksendov c.s., Sov. Phys. Sol. State 5, 116 (1963)
A.J. Bosman en C. Crevecoeur, Phys. Rev. 144, 763 (1966)
D. Adler en J. Feinleib, Phys. Rev. Letters 21, 1010 (1968)
- 90) J.G. Aiken en A.G. Jordan, J. Phys. Chem. 29, 2153 (1968)
- 91) D. Adler, Solid State Physics 21, 1 (1968)
- 92) K.P. Belov en E.P. Svirina, Sov. Phys. - Sol. State 3, 1814 (1962);
idem 4, 2072 (1963)
- 93) D. Emin en T. Holstein, Ann of Phys. (N.Y.) 53, 439 (1969)
T. Holstein, Phys. Rev. 165, 1019 (1968)
J. Schnakenberg, Z.f.Phys. 208, 165 (1968)
- 94) V.A.M. Brabers en P.F. Willemse, Phys. Letters, 27A, 136 (1968)
- 95) B.I. Haperin en T.M. Rice, Solid State Physics 21, 115 (1968)
- 96) J. Appel, Solid State Physics 21, 193 (1968)
- 97) E. Blechschmidt, Phys. Z. 39, 212 (1938)
- 98) V.A.M. Brabers, Intern rapport Sectie Materiaalkunde 69-1, T.R. Eindhoven (1969)
- 99) V.A. Yoffé, G.I. Khoostenko en Z.N. Zonn, Sov. Phys. Techn. Phys. 29, 1985 (1957)
- 100) K. Závěta, Czech. J. Phys. 9, 748 (1959); Z. Šimsa en K. Závěta, Czech. J. Phys. B13, 471 (1963)

- 101) B.A. Calhoun, Phys. Rev. 94, 1577 (1954)
- 102) D.S. Tannhauser, Phys. Kond. Mat. 3, 146 (1964); J. Phys. Chem. Solids 23, 25 (1965)
- 103) K.P. Belov en S.A. Nikitin, Sov. Phys. - Crystallography 5, 694 (1961)
- 104) K.P. Belov, A. Popova en E. Talalaeva, Sov. Phys. - Crystallography 3, 738 (1959)
- 105) M. Rosenberg, P. Nicolau en I. Bunget, Phys. Stat. Sol. 4, K121, K125 (1964)
- 106) J.S. Blakemore, Semiconductor Statistics, Pergamon Oxford (1962)
- 107) K. Závěta, Czech. J. Phys. B18, 810 (1968)
- 108) F.C. Romeyn, Philips Res. Repts. 8, 304 (1953)
- 109) V.A. Stogova c.s. Sov. Phys. Crystallography 11, 765 (1967)
- 110) M. Rosenberg, P. Nicolau, R. Mănăilă en P. Pănescu, J. Phys. Chem. Solids 24, 1419 (1963)
- 111) K. Mizushima en S. Iida, J. Phys. Soc. Japan 22, 1300 (1967)
- 112) G.A. Sawatzky c.s. J. Appl. Phys. 40, 1402 (1969)
W. Kündig en R.S. Hargrove, Sol. Stat. Comm. 7, 223 (1969)
J.M. Daniels en A. Rosencwaig, J. Phys. Chem. Solids 30, 1561 (1969)
- 113) S. Krupička, Z. Šimša en Z. Smetana, Czech. J. Phys. B18, 1016 (1969)
- 114) B. Mason, Am. Mineralogist 32, 426 (1947)
- 114a) V.A.M. Brabers, afstuderverslag T.H. Eindhoven (1964)
- 115) P. Kleinert, Z. Chem. 3, 353 (1963)
- 116) C. Kooy en H.J.M. Couwenberg, Philips Techn. Tijdschr. 23, 143 (1961)
- 117) K.P. Belov en E.P. Svirina, Sov. Phys. J. Exp. Techn. Phys. 37, 862 (1960)
- 118) J.M. Lavine, Phys. Rev. 114, 482 (1959)
- 119) R.D. Waldron, Phys. Rev. 99, 1727 (1955)
- 120) A. Mitsubishi, H. Yoshinaga en S. Fujita, J. Phys. Soc. Japan 13, 1236 (1958)
- 121) S. Hafner, Z. Krist. 115, 331 (1961)
- 122) P. Tarte en J. Preudhomme, Acta Cryst. 16, 227 (1963)
- 123) H.D. Lutz, Z. Naturf. 24A, 1417 (1969)
- 124) K. Siratori en Y. Aiyama, J. Phys. Soc. Japan 20, 1962 (1965)
- 125) K. Siratori en J. Phys. Soc. Japan 23, 948 (1967)
- 126) J. Preudhomme, Compt. rend. 267, serie c, 1632 (1968)
- 127) V.A.M. Brabers en P. Dekker, Phys. Stat. Sol. 29, K73 (1968)
- 128) J. Kantürk en Z. Šimša, Phys. Stat. Sol. 36, K47 (1969)
- 129) F.E. Maranzana, Phys. Rev. 160, 421 (1967)
- 130) N. Reziescu, Compt. rend. 268, serie B, 136 (1969)

SAMENVATTING

Over de structuur en fysische eigenschappen van oxidische mangaan-ijzerspinellen, bestaat een uitgebreide literatuur. Bij de beschrijving van de structuur zijn vooral de kationverdeling over oktaeder- en tetraederplaatsen, de waardigheden van de oktaederionen en een "short-range" ordening van mangaan-ionen op de oktaederplaatsen van belang. De elektrische transporteigenschappen van deze spinellen worden in grote mate bepaald door de oktaedrische kationen.

In hoofdstuk II van deze dissertatie wordt een overzicht gegeven van de literatuur over structuur, bereiding en elektrische eigenschappen van de stoffen $Mn_x Fe_{3-x} O_4$.

Hoofdstuk III behandelt de experimentele technieken welke bij het onderzoek zijn toegepast zowel bij de bereidingen van de poly- en éénkristallijne preparaten als bij de metingen.

In hoofdstuk IV worden de infrarood spectra van de kubische en tetragonale spinellen in het gebied van 200 tot 700 cm^{-1} geanalyseerd met een model waarbij de roostertrillingen van een tetragonaal spinel ingedeeld worden volgens de trillingsvormen van de puntgroep D_{2d} , naar analogie van de T_d -indeling voor kubische spinellen volgens Waldron. Uit het opsplitsen van absorptiebanden in de kubische spinellen $x > 1$ wordt geconcludeerd dat in de kubische structuur lokale tetragonale deformaties optreden, welke veroorzaakt worden door het Jahn-Teller effect van de oktaedrische Mn^{3+} -ionen. De infrarood spectra zijn verder niet in tegenspraak met de aanwezigheid bij lage temperatuur van Fe^{2+} -ionen naast Mn^{3+} -ionen.

Hoofdstuk V geeft de resultaten van het onderzoek naar de macroscopische tetragonale deformatie van de spinelstructuur en de clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen. Met behulp van metingen van de thermische uitzetting van textuur-preparaten werd aangetoond, dat de kristalovergang van de tetragonale naar de kubische fase een eerste orde overgang is. De transformatietemperatuur werd als functie van het mangaangehalte x bepaald. Boven 400°C bleek het niet mogelijk goed gedefinieerde overgangstemperaturen te bepalen vanwege de vorming van inhomogene preparaten tijdens de meting tengevolge

van een clustervorming van oktaedrische Mn^{3+} -ionen. Ook werd met röntgen-diffractie en thermische uitzettingsmetingen waargenomen, dat de mangaan-clustervorming de beginfase is van de oxidatiereactie van de tetragonale spinellen tot een kubisch spinel en $\gamma-Mn_2O_3$. Door een geschikte thermische behandeling te kiezen, waarbij geen Mn^{3+} -clustering kan optreden, is het mogelijk gebleken om textuurpreparaten om te vormen tot tetragonale éénkristallen; dit lukte echter alleen voor preparaten met transformatietemperaturen beneden $300^\circ C$. Het ontmenggebied in het tetragonale deel van het $Mn_xFe_{3-x}O_4$ -systeem kan als een vergaande vorm van oktaedrische Mn^{3+} -clustervorming opgevat worden. Bij de resultaten van het röntgenonderzoek aan preparaten $x = 2,66$ welke van verschillende temperaturen waren afgeschrikt, werden aanwijzingen gevonden dat het ontmenggebied naar lage temperatuur begrensd is zoals door het fasediagram volgens Mc Curdie wordt aangegeven. Verder blijkt de transformatietemperatuur van homogene preparaten in eerste benadering een lineaire functie te zijn van de tetragonale assenverhouding bij lage temperatuur ($T \leq 0,75 T_{transformatie}$).

In hoofdstuk VI worden de resultaten van de elektrische metingen besproken, waarbij blijkt dat de elektrische geleiding in hoofdzaak bepaald wordt door de oktaederionen. Wanneer men de infraroodmetingen uit hoofdstuk IV in aanmerking neemt, is het niet onwaarschijnlijk dat voor de samenstellingen $x > 1$ oktaedrische Mn^{3+} - Fe^{2+} dipolen als donorniveau's optreden, zoals door Simša werd voorgesteld.

Uit metingen van de geleidbaarheid, het Curiepunt en de roosterconstante van preparaten $x = 1,1$, welke op verschillende manieren tussen 300 en $600^\circ C$ waren behandeld, kan geconcludeerd worden dat in dit temperatuurtraject een reversibele kationuitwisseling optreedt tussen oktaeder- en tetraederplaatsen. Hieruit volgt dat de verschillen in elektrische eigenschappen tussen afgeschrikte en langzaam afgekoelde preparaten $Mn_xFe_{3-x}O_4$, welke in de literatuur aan oktaedrische Mn^{3+} -clustering werden toegeschreven, veroorzaakt worden door een oktaeder-tetraeder uitwisseling van de kationen. Uit de thermoelektrische en geleidbaarheidsmetingen volgt dat, wanneer deze kationuitwisseling bij de interpretatie van deze metingen niet verwaarloosd wordt, geen duidelijke uitspraak mogelijk is over het al of niet optreden van een hoppingmechanisme bij de elektrische geleiding in oxidische mangaanijzerspinellen.

Boven $300^\circ C$ werd voor de stoffen $x > 1,0$ een sprong naar een grotere aktiveringsenergie van de elektrische geleidbaarheid waargenomen, welke zowel aan de reversibele kationuitwisseling toegeschreven kan worden als aan het optreden van een elektrisch transport via oktaedrische mangaanniveau's.

Geleidbaarheidsmetingen aan tetragonale éénkristallen $x = 2,0$ tonen aan dat deze kristallen niet anisotroop zijn ten aanzien van de elektrische geleidbaarheid.

De tetragonale stoffen met een mangaangehalte $x \geq 2,75$ vertonen een p-geleiding; de acceptoren ontstaan door een zuurstofovermaat, waardoor oktaedrische Mn^{4+} -ionen gevormd worden.

Samenvattend kan gezegd worden dat de oktaedrische Mn^{3+} -clustervorming voor de elektrische eigenschappen een onbelangrijker rol speelt dan aanvankelijk in de literatuur werd verondersteld, maar dat de Mn^{3+} -clustervorming daarentegen voor de kubisch-tetragonale kristalovergang in het mangaanrijke deel van het systeem vooral bij hogere temperaturen een dominant proces is.

SUMMARY

A large number of articles in the literature is dealing with the structure and physical properties of oxidic manganese-iron-spinels. The cation-distribution among octahedral and tetrahedral sites, the valencies of the octahedral cations and a short-range ordering of octahedral Mn^{3+} -ions are the most important phenomena with respect to the structure of these materials. The electrical properties of these spinels are mainly determined by the octahedral cations.

In chapter II of this thesis, a survey is given of the literature on the structure, the preparation and the electrical properties of these oxides.

Chapter III deals with the experimental techniques which are used for the measurements and for the preparation of the poly- and single-crystalline samples.

In chapter IV the infrared spectra in the range from 200 to 700 cm^{-1} of the cubic and tetragonal manganese-iron-spinels are reported. An analysis of the spectra is made with a model by which the lattice vibrations of the tetragonal spinels are classified into species of the pointgroup D_{2d} , on the analogy of the T_d -classification for cubic spinels, according to Waldron. From the splitting of the absorption bands in cubic ferrites with $x > 1$, it is concluded that there are local tetragonal distortions originating from the Jahn-Teller effect of the octahedral Mn^{3+} -ions. Further one can conclude that the infrared spectra are not in contradiction with the simultaneous occurrence at low temperatures of Fe^{2+} and Mn^{3+} on octahedral sites.

Chapter V gives the results of the investigations on the tetragonal transformation of the spinelstructure and the clustering of the octahedral Mn^{3+} -ions. By means of measurements of the thermal expansion of tetragonal "texture-samples" it was experimentally shown that the crystaltransformation from the tetragonal to the cubic structure is a first order transition. The transformationtemperature was determined as function of the manganese content x . Above 400°C it was not possible to measure sharp transitiontemperatures as a consequence of the formation of inhomogeneous samples during the measurements, which was caused by clustering of octahedral Mn^{3+} -ions.

By combination of x-ray diffraction and thermal expansion measurements, it was observed that the manganese-clustering is also the first step in the oxidation of the manganese-rich spinels; the reaction products are a cubic spinel phase and a $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -phase. By choice of a suitable thermal treatment of the tetragonal "texture-samples", it turned out to be possible to prepare tetragonal single crystals with compositions $x \leq 2.0$. The miscibility-gap in the tetragonal part of the $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -system can be considered as a macroscopic detectable clustering of octahedral Mn^{3+} -ions. The results of the x-ray investigation of the samples $x = 2.66$, which were quenched from various temperatures point out, that the segregation region in the phase-diagram is limited to lower temperatures, as was also observed by Mc Curdie c.s. Further it seems that the transformation-temperature of homogeneous tetragonal samples can be approximated by a linear function of the tetragonal axial ratio at low temperatures ($T \leq 0.75 T_{\text{transformation}}$).

In chapter VI the results of the electrical measurements are discussed from which it may be concluded that mainly the octahedral ions determine the electrical properties. If one takes the infrared measurements of chapter IV into consideration, it is not improbable that for compositions $x \geq 1.0$, octahedral $\text{Mn}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ dipoles act as donor-levels, as was proposed by Šimša.

From measurements of the conductivity, the Curie-temperature and the lattice constant of samples $x = 1.1$, which were thermal-treated in various ways between 300 and 600°C, one might infer that in this temperature-region a reversible cation exchange occurs between octahedral and tetrahedral sites. In consequence, it turns out that the differences in electrical properties between quenched and slowly cooled samples $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, which were in the literature ascribed to Mn^{3+} -clustering, may be caused by the cation-exchange between octahedral and tetrahedral sites. With the reported thermo-electric and electric measurements it is not possible to give an answer to the question of the electrical conduction-mechanism in the oxidic manganese iron-spinels.

Above 300°C an increase of the activation-energy of the electrical conductivity was observed for the compositions $1.0 < x < 3.0$. This increase may be attributed to the reversible cation-exchange or to the occurrence of an electric transport via octahedral manganese levels.

Conductivity measurements on tetragonal single crystals $x = 2.0$ show that there is no anisotropy in the electrical conductivity of these crystals.

In the tetragonal materials with a manganese content $x \geq 2.75$ a p-conductivity was observed; the acceptor-levels are created by an oxygen-excess, by

which octahedral Mn^{4+} -ions are formed.

Summarizing one can say that the octahedral Mn^{3+} -clustering is not so important for the electrical properties as was supposed in the literature; on the contrary this clustering is especially at high temperatures a dominant process for the cubic-tetragonal crystal-transformation in the manganese-rich part of the manganese ferrite system.

DANKWOORD

Het onderzoek dat in dit proefschrift beschreven wordt is uitgevoerd in de groep materiaalkunde van de afdeling der technische natuurkunde, T.H. Eindhoven. Het is een genoegen voor mij, allen, die aan het onderzoek hebben deelgenomen te danken : C.Braat, P.Dekker, A.Vialle en P.Willemsa, die als afstudeerders een bijdrage tot het onderzoek leverden, G.van Egmond voor de hulp bij de metingen en M.Heyligers voor het vele preparatieve werk dat hij verricht heeft.

Voorts gaat mijn dank uit naar mej. M.Gruyters voor het verzorgen van het tekenwerk en mej. A.Latour voor het typen van het manuscript.

Ook denk ik met genoegen terug aan de vele discussies met mijn collega J.H. Hendriks over de problemen van het hier beschreven onderzoek ; zijn enthousiasme heeft aanzienlijk bijgedragen aan het tot stand komen van dit proefschrift.

LEVENSBERICHT

Geboortedatum : 24 september 1941 te Maastricht

- 1958 Eindexamen H.B.S.-B , Henric van Veldeke College
te Maastricht
- 1964 Ingenieursexamen Scheikundige Technologie,
T.H. Eindhoven
- 1964— Wetenschappelijk medewerker in de groep materiaal-
heden kunde T.H. Eindhoven

ERRATUM

Pag 66 : De foto's van fig. V.5 en V.6 moeten worden omgewisseld.

STELLINGEN

Behorende bij het proefschrift
van V.A.M. Brabers
26 mei 1970

STELLINGEN

I

Het verband tussen de elektrische transporteigenschappen en de magnetische ordening in ferrieten, dat door Rezlescue wordt gegeven, is aanvechtbaar.

N. Rezlescue, Compt. rend. 268 B, 136 (1969)

II

De interpretatie, welke door Cervinka en Vetterkind gegeven wordt voor de temperatuur-afhankelijkheid van de roosterconstante van de kubische mangaanferrieten is onjuist.

L. Cervinka en D. Vetterkind, J. Phys. Chem. Sol. 29, 171 (1968).

III

Bij de verklaring van de invloed van de thermische voorgeschiedenis op de elektrische eigenschappen van mangaanferrieten werd door Simsa ten onrechte de kation-uitwisseling tussen oktaeder- en tetraederplaatsen verwaarloosd.

Z. Simsa, J. Phys. Chem. Sol. 28, 2435 (1967).

IV

De diëlektrische eigenschappen van AgNbO_3 , welke door Francombe c.s. werden gerapporteerd, kunnen in het temperatuurtraject tot 300°C verklaard worden door inhomogeniteiten in de meetpreparaten.

M.H. Francombe en B. Lewis. Acta Cryst. 11, 175 (1958)

V

Het Mössbauereffekt aan Fe^{57} is minder geschikt om kationenverdelingen van ijzerhoudende spinellen te bepalen, indien deze spinellen ook metaalionen bevatten die een Jahn-Teller effect vertonen.

VI

De indruk, welke door Kooy wordt gewekt, dat de afkoelsnelheid bepalend is voor de mechanische kwaliteit van oxidische eenkristallen, welke met een "floating-zone techniek" bereid worden, is misleidend.

C. Kooy en H.J.M. Couwenberg, Phil. Tech. Rev. 23, 143 (1961)

VII

De methode, welke door Kim c.s. gebruikt wordt voor het meten van zuurstofdrukken bij hoge temperatuur is aan bedenkingen onderhevig.

D.Q. Kim, Y. Wilbert en F. Marion, Compt. rend. 262 C, 756 (1966)

VIII

In de kristallografie verdient het aanbeveling om een duidelijk onderscheid te maken tussen omringing en omhulling.

IX

De theorie van Robbrecht c.s. over de temperatuurafhankelijkheid van de kristalovergangen in spinellen t.g.v. Jahn-Teller deformaties, geeft in een aantal gevallen de experimentele situatie niet juist weer vanwege het verwaarlozen van "short range ordeningen".

G.G. Robbrecht en E.F. de Clerck, *Physica* 31, 1033 en 1575 (1965).

X

Het verdient aanbeveling om bij de keuze van nieuwe hoogleraren onderscheid te gaan maken tussen hoogleraren welke hoofdzakelijk propaedeutisch onderwijs gaan geven en hoogleraren wier taken voornamelijk op het gebied van het wetenschappelijk onderzoek komen te liggen.