

MASTER

Onderzoek naar het elektrische geleidingsmechanisme in cobalt-mangaan-oxiden

Boerekamps, J.P.P.A.

Award date:
1986

[Link to publication](#)

Disclaimer

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

General rights

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

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

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Verslag van een afstudeerstage, verricht in de groep Fysische Materiaalkunde van de Vakgroep Vaste Stoffysica, van april 1985 tot februari 1986.

Onderzoek naar het elektrische geleidingsmechanisme in Cobalt-Mangaanoxiden.

J. P. P. A. Boerekamps

Met dank aan:

- Dr. Ir. V.A.M. Brabers, Prof. Dr. F. van der Maesen en Dipl.-Ing. Phys. D. Broemme voor de begeleiding.
- W.C. van der Vleuten en ing. P. Knapen voor de technische bijstand.
- alle studenten en medewerkers uit de groep Fysische Materiaalkunde voor de prettige werksfeer.

Samenvatting

In dit afstudeerverslag worden de resultaten besproken van de geautomatiseerde Seebeckcoëfficiënt (α)- en weerstand (R)-metingen aan polykristallijne Co_3O_4 -samples, met als parameters de dope-concentraties van Titaan, Lithium en Mangaan, de partiële zuurstofdruk en de temperatuur (100-800 °C). Bij de interpretatie van deze resultaten is een model gebruikt, waarin drie typen ladingsdragers onderscheiden worden:

- "p-type geleiding"-ladingsdragers via Co^{3+} -ionen in het hoofdzakelijk door Co^{2+} -ionen bezette tetraederrooster.
- "p-type geleiding"-ladingsdragers via Co^{4+} -ionen in het hoofdzakelijk door Co^{3+} -ionen bezette octaederrooster.
- "n-type geleiding"-ladingsdragers via Co^{2+} -ionen in het hoofdzakelijk door Co^{3+} -ionen bezette octaederrooster.

Welk van deze ladingsdragers dominant is, blijkt zowel van de zuurstofdruk, de temperatuur, als van de dope-concentratie af te hangen. Tevens blijkt de bewering, dat bij een oplopende (positieve) Seebeckcoëfficiënt bij toenemende temperatuur het aantal p-type ladingsdragers afneemt bij toenemende temperatuur, niet correct behoeft te zijn in het voorgestelde model. Bij hoge temperaturen (>500 °C) blijkt in alle samples een intrinsieke reactie op de octaederplaatsen de geleiding te bepalen, terwijl bij lage temperaturen (<500 °C) in niet verontreinigd Co_3O_4 de geleiding door kationvacatures bepaald wordt. Bij lage temperaturen hebben de Lithium-dopes een toename van de p-type geleiding op de octaederplaatsen tot gevolg, terwijl de Titaan- en Mangaan-dopes zowel een toename van de n-type als een afname van de p-type geleiding op de octaederplaatsen veroorzaken. Het model is numeriek getest door de met het model berekende Seebeckcoëfficiënt-curven te vergelijken met de gemeten curven, waarbij deze goed blijken overeen te stemmen. De berekende en gemeten curven van de weerstandmetingen vertonen discrepanties bij de poly-kristallijne Co_3O_4 -samples met dopes, wat aan het optreden van korrelgrenseffecten toegeschreven wordt.

Deze korrelgrenseffecten zijn in principe niet aanwezig in de vroeger doorgemeten pseudo-éénkristallijne Mn_3O_4 -samples met Titaan-dopes en het blijkt dan ook dat de met het model berekende weerstand-curven hier de gemeten curven wél goed benaderen. Tenslotte zijn er vele R- en α -metingen verricht aan samples uit de mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,1 < x < 2,9$). De interpretatie van deze meetresultaten met het eerder genoemde model is nog vrij problematisch, doordat de onderlinge niveaus van de Cobalt- en Mangaan-ionen in het rooster onbekend zijn en doordat de nulde-orde benadering, die de gebruikte formule van Heikes inhoudt, bij hoge concentraties vreemde ionen in een rooster zeker niet correct is.

Inhoudsopgave

	pagina
Samenvatting	1
Inhoudsopgave	2
1. Inleiding	4
2. Enkele basisbegrippen	5
2.1. Kristalstructuur	5
2.2. Kationverdeling	6
2.3. Geleiding en Seebeckcoëfficiënt voor hopping	6
3. Preparatuur en meetmethoden	9
3.1. Preparatuur van samples voor meting	9
3.2. Meetopstelling ter bepaling van de weerstand en Seebeckcoëfficiënt	10
3.3. Opstelling voor het verrichten van dilatatiemetingen	14
3.4. Programmatuur voor modelcalculatie	15
4. Meetresultaten en interpretatie	17
4.1. Co_3O_4 , orthodoxe benadering van het geleidingsproces en het falen hiervan	17
4.1.1. Een "fenomenologisch-chemische" beschrijving van de elektrische geleidingsprocessen	17
4.1.2. Het falen van het op orthodoxe wijze afgeleide model	23
4.2. Co_3O_4 , nieuwe benadering van het geleidingsproces en de consequenties hiervan	26
4.2.1. Grondslag van de nieuwe aanpak	26
4.2.2. Numeriek testen van model voor Co_3O_4 onder verschillende zuurstofdrukken	29
4.2.3. Numeriek testen van model voor Co_3O_4 met Lithium-dopes	35
4.2.4. Numeriek testen van model voor Co_3O_4 met Titaan-dopes	41
4.2.5. Numeriek testen van model voor Co_3O_4 met Mangaan-dopes	46
4.2.6. Testen van model voor dilatatie-meetresultaten	49

4.2.7. Evaluatie van het model	51
4.3. Mn_3O_4 met Titaan-dopes, interpretatie van vroegere meetresultaten	52
4.4. De mengreeks $Co_{3-x}Mn_xO_4$, de problemen bij de interpretatie van de meetresultaten	56
5. Punten van aandacht voor verder onderzoek	58
Literatuurverwijzingen	59
Appendix A	60
Appendix B	61
Appendix C	64

1 Inleiding

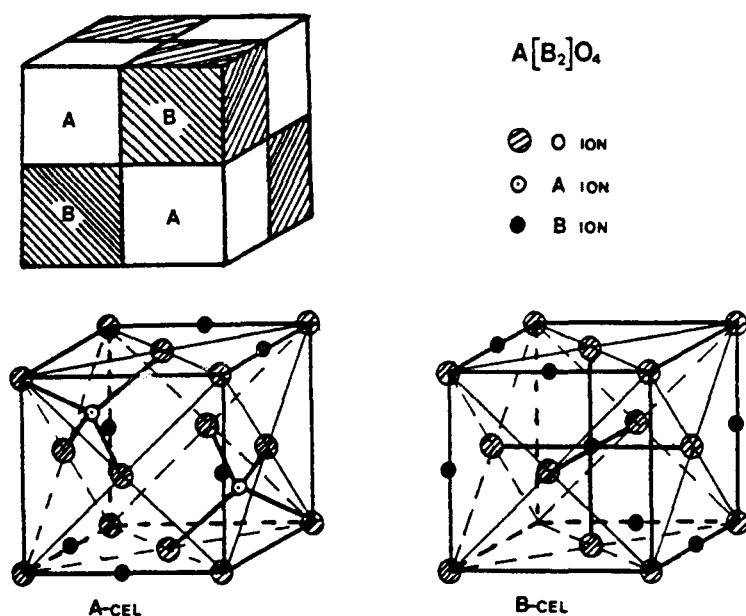
Dit afstudeerwerk is verricht in de groep Fysische Materiaalkunde van de vakgroep Vaste Stof, waarin onderzoek gedaan wordt naar de elektrische geleidingsmechanismen in 3d-overgangsmetaaloxiden met een al dan niet vervormde spinelstructuur. In het bijzonder past dit werk in het kader van een promotieonderzoek, waarin de in een spinelstructuur kristalliserende mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) nader onderzocht wordt. Om het elektrische geleidingsmechanisme in deze reeks te onderzoeken worden o.a. Seebeckcoëfficiënt (α)- en weerstand (R)-metingen gedaan aan polykristallijne samples in een temperatuurgebied van 100 °C tot 800 °C. Voor het verkrijgen van een groot aantal betrouwbare meetgegevens wordt gebruik gemaakt van een geautomatiseerde meetopstelling.

Het is vaak erg moeilijk om van een bepaalde samenstelling het geleidingsmechanisme te bepalen uit enkel α - en R-metingen aan het desbetreffende sample. Er zijn echter enige methoden om de geleiding in een sample van een bepaalde samenstelling te manipuleren. Eén ervan is het verrichten van α - en R-metingen aan samples met daarin een bepaalde concentratie vreemde ionen ingebouwd (bijvoorbeeld een dope van Ti^{4+} - of Li^+ -ionen), waarbij veel informatie over de geleiding te verkrijgen is uit een vergelijking van de meetresultaten van samples met en zonder dope. Een andere methode is het doen van α - en R-metingen aan een sample van een bepaalde samenstelling onder verschillende zuurstofdrukken, waaruit gegevens gehaald kunnen worden omtrent het al dan niet van invloed zijn van kationvacatures op de geleiding. Dit is in principe ook een vorm van dopen, namelijk met kationvacatures. Al deze metingen samen geven met andere metingen (bijvoorbeeld dilatatie en dielectrische nawerking) een experimentele basis voor de modelvorming van het geleidingsmechanisme in de te onderzoeken mengreeks.

2 Enkele basisbegrippen

2.1 Kristalstructuur

De polykristallijne samples uit de mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ bestaan allen uit vele éénkristallijne korrels met een spinelstructuur, genoemd naar het mineraal spinel (MgAl_2O_4). De eenheidscel in zo'n spinelstructuur bestaat uit 32 O^{2-} -ionen, die een kubisch dichtste bolstapeling (f.c.c.) vormen. Hierin bevinden zich 64 tetraeder- en 32 octaederholten, waarvan er respectievelijk 8 en 16 door metaalionen bezet worden. De door een metaalion bezette tetraederholte wordt een A-plaats en een bezette octaederholte wordt een B-plaats genoemd. In de structuurformule worden de B-plaatsen tussen rechte haken weergegeven: $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ of anders gezegd: $\text{M}_1\text{M}_2[\text{M}_3\text{M}_4]\text{O}_4$, waarin M_1 tot en met M_4 verschillende metaalionen voorstellen. De eenheidscel kan men opgebouwd denken uit twee soorten deelcellen (zogenaamde A- en B-cellen) die langs de



Figuur 2.1.1. Schematische weergave spinelstructuur

assen om en om zijn gerangschikt. Een schematische weergave van zowel de eenheidscel als de A- en B-cel is gegeven in figuur 2.1.1.

Voor samples uit de mengreeks met een hoog Mangaan-gehalte ($x > 1,75$) zal de spinelstructuur tetragonaal vervormd worden door het zogenaamde Jahn-Teller-effect [1]

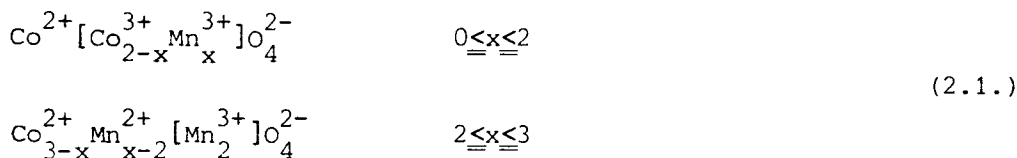
(hier tetragonale vervorming van Mn^{3+} -ionen op de octaederplaatsen).

2.2 Kationverdeling

Daar het voor de geleiding van belang is te weten op welke plaatsen welke ionen zitten, wordt in deze paragraaf de kationverdeling van de spinelstructuur in het algemeen en de mengreeks $Co_{3-x}Mn_xO_4$ in het bijzonder kort behandeld.

Heeft een kristal met een spinelstructuur de configuratie $X^{2+}[Y^{3+}Y^{3+}]O_4^{2-}$ dan noemt men dit een normaal spinel en heeft het de configuratie $Y^{3+}[X^{2+}Y^{3+}]O_4^{2-}$ dan noemt men dat een invers spinel. De tussenvorm $X_{1-i}^{2+}Y_i^{3+}[X_i^{2+}Y_{1-i}^{3+}]O_4^{2-}$ duidt men aan met gemengd spinel, waarin i de inversiegraad genoemd wordt.

Uit magnetische en kristallografische eigenschappen van de mengreeks zijn aanwijzingen te verkrijgen dat de ladingsverdeling van de ionen gelijk is aan die van een normaal spinel [2], wat de volgende structuurformules geeft:



2.3. Geleiding en Seebeckcoëfficiënt voor hopping

De theorie voor geleiding via het hopping-mechanisme is zeer complex. Daar het in dit werk niet noodzakelijk was om alle complicaties van deze theorie in de beschouwingen mee te nemen, wordt in deze paragraaf volstaan met enkele basisbegrippen, die voor de interpretatie van de experimenten onontbeerlijk zijn.

Voor het verkrijgen van gegevens over het geleidingsmechanisme zijn zowel de weerstand als de Seebeckcoëfficiënt van verschillende samples gemeten, waarvan hier de algemene definities eerst vermeld worden. Voor de Seebeckcoëfficiënt (α) luidt deze algemene definitie:

$$\alpha = -\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_{I=0, T=T_0} = -\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_{I=0} \quad (2.2.)$$

waarbij ΔT de temperatuurgradiënt over het sample is en ΔV het door deze gradiënt geïnduceerde spanningsverschil, dit alles bij een evenwichtstemperatuur (T_0) en in stroomloze toestand ($I=0$).

De algemene definitie van de weerstand (R) is:

$$R = \left(\frac{\delta V}{\delta I}\right)_{I=0} = \left(\frac{\Delta V}{I}\right) \quad (2.3)$$

waarbij I de stroom is die door het sample gestuurd wordt en ΔV het door deze stroom geïnduceerde spanningsverschil. Meestal wordt in de plaats van de weerstand de grootheid soortelijke geleidbaarheid gebruikt, omdat deze onafhankelijk is van de dimensies van het sample. Hiervoor geldt:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{1}{A} \quad (2.4.)$$

waarbij l de lengte en A de oppervlakte van de dwarsdoorsnede van het sample is.

Voor de interpretatie van de meetgegevens wordt de formule van Heikes (2.5.) gebruikt voor de Seebeckcoëfficiënt, terwijl voor de soortelijke geleidbaarheid een "diffusie"-formule (2.6.) gebruikt wordt, die is afgeleid middels een beschouwing analoog aan die van het diffusieproces van ionen. De afleiding van deze formules is reeds eerder helder en compleet weergegeven [3] en hier wordt dan ook volstaan met een korte beschrijving van het model, het geven van beide formules en de verklaring van de in de formules voorkomende symbolen.

Het basisidee waarvan uitgegaan wordt is het hopping -mechanisme, waarbij gelocaliseerde ladingsdragers (polaronen genaamd) door het overwinnen van een activeringsenergie op een nieuwe locatie terecht komen [4] [5] [6]. In het hier gebruikte model worden de locaties voorgesteld als "putjes", waartussen zich potentiaalbarrières bevinden, de activeringsenergieën (E_h). De putjes vormen een ééndimensionale keten en het energieniveau van de putjes kan beïnvloed worden door uitwendige velden. De (gelocaliseerde) electronen zijn over de putjes verdeeld volgens de Fermi-Dirac-statistiek. Het is mogelijk dat electronen (door middel van fononen) van het ene putje naar het andere springen wat "hopping" genoemd wordt. Bij het aanleggen van een uitwendig veld zullen er meer electronen in de ene richting hoppen dan in de andere, waardoor er een netto ladingsdragersstroom ontstaat en het geheel dus een van nul verschillend transport van lading vertoont. Bij het meten van de Seebeckcoëfficiënt zal een dusdanige verdeling van ladingsdragers over de putjes ontstaan, dat de diffusiestroom van ladingsdragers ten gevolge van de temperatuurgradiënt gecompenseerd zal worden door de stroom van ladingsdragers ten gevolge van het elektrische veld dat door die verdeling veroorzaakt wordt. Bij het afleiden van de formules zijn nogal wat vereenvoudigingen gebruikt (o.a. ééndimensionaal model, verwaarlozen van hogere orde afgeleides, zonder uitwendig veld hebben alle putjes hetzelfde energieniveau), zodat deze bij het gebruik altijd kritisch beschouwd zullen moeten worden. De formules zijn:

$$\alpha = - \frac{k}{q} \ln\left(\frac{\rho}{1-\rho}\right) \quad \text{formule van Heikes} \quad (2.5.)$$

$$\sigma = N_0 \rho (1-\rho) \frac{q^2 d^2 U}{kT} e^{-(E_h/kT)} \quad \text{"diffusie"-formule} \quad (2.6.)$$

Hierbij geldt:

k = constante van Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

q = lading van het electron = $-1,6 \cdot 10^{-19}$ C

ρ = (aantal putjes bezet door electronen)/(totaal aantal putjes)

N_0 = aantal putjes per volumeëenheid

d = afstand tussen twee putjes

U = een bij hopping actieve frequentie

E_h = hoogte potentiaalbarrière tussen de putjes

T = absolute temperatuur

Uit de formule (2.6.) blijkt dat de beweeglijkheid μ ($\sigma = N_0 \rho (1-\rho) q \mu$) thermisch geactiveerd is, dit in tegenstelling tot de beweeglijkheid uit de bandgeleiding uit de halfgeleiderfysica. Tevens komt er een factor $1-\rho$ in beide formules voor die moet corrigeren voor het feit dat een electron niet kan hoppen naar een reeds bezet putje, dus die in feite moet corrigeren voor de wanorde in een rooster, die toeneemt bij een toename van het aantal electronen. Bij de interpretatie van de meetresultaten (hoofdstuk 4) zal blijken dat deze correctie waarschijnlijk onvoldoende is.

Tenslotte worden bij het optreden van verschillende soorten ladingsdragers de formules gebruikt voor de gemengde Seebeckcoëfficiënt en de gemengde geleiding, die respectievelijk luiden [7]:

$$\alpha = \frac{\sum_i \sigma_i \alpha_i}{\sum_i \sigma_i} \quad (2.7.)$$

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (2.8.)$$

3 Preparatuur en meetmethoden

3.1. Preparatuur van samples voor meting

Voor het verkrijgen van polykristallijne samples van een bepaalde samenstelling wordt eerst een wat grotere staaf ($\pm 5 \times 1 \times 1$ cm) van deze samenstelling gemaakt, waaruit dan één of meerdere samples (ook voor de dilatatiemetingen) gehaald kunnen worden. Eerst wordt globaal de chemische bereidingswijze hiervan, voor de in dit werk gebruikte samenstellingen, beschreven. Voor de bereiding van de mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ worden als

uitgangsstoffen Cobaltnitraat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)

en Mangaancarbonaat (MnCO_3) gebruikt.

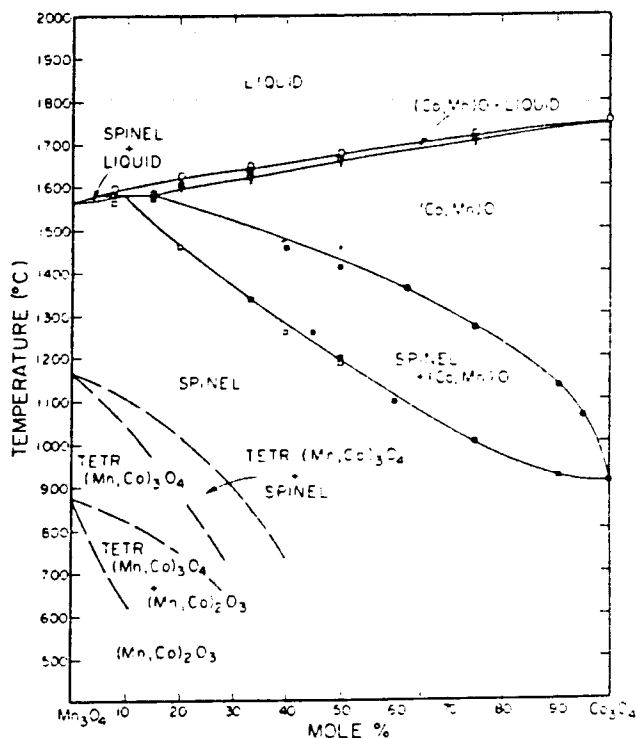
Deze stoffen worden afzonderlijk opgelost in gedestilleerd H_2O en deze oplossingen worden afzonderlijk gemengd met oplossingen van oxaalzuur ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), waarna Cobaltoxalaat ($\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) en Mangaanoxalaat ($\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) neerslaan. Deze twee oxalaten worden vervolgens gemengd, voorgesinterd op 800°C , opnieuw gemengd, geperst tot de wat grotere staaf en vervolgens gesinterd op een temperatuur die volgt uit het fase-diagram (figuur 3.1.1.). Hierbij wordt een temperatuur gekozen, waarbij het sample éénfasig wordt en tijdens het sinteren de spinelstructuur aanneemt (zie figuur). Co_3O_4 wordt bijvoorbeeld gesinterd op 800°C in lucht en Mn_3O_4 op 1300°C in lucht.

Na het sinteren wordt de staaf afge-

koeld, eventueel onder een aangepaste zuurstofdruk, waarna deze klaar is voor verdere bewerking.

Voor de bereiding van Co_3O_4 met Titaan-dopes wordt uitgegaan van Cobaltoxalaat (zie mengreeks) en van Titaanoxalaat. Het Titaanoxalaat wordt opgelost in gedestilleerd H_2O en zo gemengd met het Cobaltoxalaat, waarna het geheel gedroogd, gemalen en geperst wordt tot een staaf. Hierna wordt de staaf gesinterd op 800°C , dezelfde temperatuur als waarop zuiver Co_3O_4 gesinterd wordt.

Voor de bereiding van Co_3O_4 met Lithium-dopes wordt uitgegaan van Cobaltoxalaat (zie



Figuur 3.1.1. Fasediagram $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

mengreeks) en van Lithiumnitraat. Het Lithiumnitraat wordt opgelost in gedestilleerd H_2O en zo gemengd met het Cobaltoxalaat. De dan volgende werkwijze is identiek aan die bij de bereiding van Co_3O_4 met Titaan-dopes.

Van de staven die op hierboven beschreven wijze vervaardigd worden, wordt allereerst onderzocht of ze inderdaad éénfasig zijn. Dit wordt gedaan door een klein gedeelte van de staaf te verpulveren tot een poeder dat geschikt is voor het maken van een röntgenopname. Uit deze poeder-diffractie-opname kunnen niet alleen conclusies getrokken worden omtrent het al dan niet éénfasig zijn van de samples, maar ook over het al dan niet vervormd zijn (tetragonaal) van de spinelstructuur. Bovendien kan uit deze opname de roosterparameter bepaald worden. Een lijst van de door ons bepaalde roosterparameters van verschillende samenstellingen uit de mengreeks is gegeven in Appendix A.

Als de röntgenopname goede resultaten geeft (dat wil zeggen dat deze geen extra of verbrede pieken vertoont, daar het eerste een uitscheiding en dus niet éénfasig zijn betekent en het tweede inhomogeniteiten in het rooster aantoonst), kunnen uit de staaf de samples voor de metingen gehaald worden. Dit wordt simpelweg gedaan door een klein staafje met de gewenste afmetingen uit de grotere staaf te zagen. Voor de dilatatiemeting is het sample dan direct klaar, maar voor de weerstand- en Seebeckcoëfficiëntmetingen moeten nog de thermokoppels op het sample bevestigd worden. Dit wordt gedaan door ze op het sample te lijmen met platinapasta, deze pasta te laten drogen en dan te bakken. Het bakken gebeurt telkens volgens hetzelfde procédé, namelijk eerst op $150\text{ }^\circ\text{C}$ gedurende 15 minuten, dan op $500\text{ }^\circ\text{C}$ gedurende 20 minuten en tenslotte op $800\text{ }^\circ\text{C}$ gedurende 25 minuten en dit alles in lucht. Hierna zijn de samples gereed om in de meetopstelling geplaatst te worden.

3.2. Meetopstelling ter bepaling van de weerstand en Seebeckcoëfficiënt

Voor het meten van de Seebeckcoëfficiënt van een bepaald sample is het noodzakelijk dat er ten eerste een temperatuurgradiënt over het sample gezet kan worden en ten tweede dat deze gradiënt en de hierdoor geïnduceerde elektrische spanningsverschillen gemeten kunnen worden. Het door te meten sample wordt hiertoe ingeklemd tussen twee stookblokjes, die een temperatuurgradiënt over het sample kunnen creëren (zie figuur 3.2.1.). Op het kristal zijn twee Pt-PtRh_{10%}-thermokoppels bevestigd met platinapasta. De temperatuurgradiënt wordt bepaald door te meten:

$$V_{T1} = V_{Pt1} - V_{PtRh1} \quad \text{en}$$

$$V_{T2} = V_{Pt2} - V_{PtRh2}$$

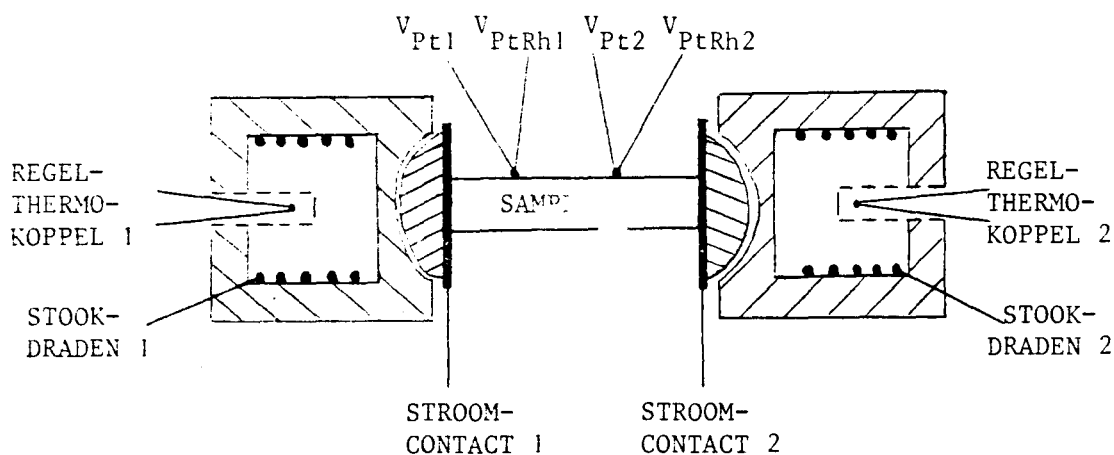
Met behulp van thermokoppeltabellen zijn deze spanningen om te zetten in de temperaturen T_1 en T_2 , waarvan het verschil de temperatuurgradiënt weergeeft. Het geïnduceerde spanningsverschil wordt bepaald door te meten:

$$V_{Pt} = V_{Pt1} - V_{Pt2} \quad \text{of}$$

$$V_{PtRh} = V_{PtRh1} - V_{PtRh2}$$

Uit één zo'n meting zou bij een bepaalde temperatuur in principe de Seebeckcoëfficiënt via de formule $\alpha = -(\Delta V / \Delta T)_{I=0}$ (2.2.) bepaald kunnen worden, maar het is beter om meerdere gradiënten over het sample te creëren en derhalve verschillende $(\Delta V, \Delta T)$ -paren te gebruiken om zo met de methode van lineaire regressie de Seebeckcoëfficiënt te bepalen, daar op deze wijze de door stoorspanningen opgebouwde offsetspanning bij de berekening geëlimineerd wordt. In de hier gebruikte opstelling worden vijf temperatuurgradiënten $(-T_g, -\frac{1}{2}T_g, 0, \frac{1}{2}T_g, T_g)$ en dus vijf meetpunten gebruikt ter bepaling van één Seebeckcoëfficiënt.

Voor het bepalen van de weerstand van een bepaald sample is het noodzakelijk dat er ten eerste een stroom door het sample gestuurd kan worden, die zo klein gehouden moet worden dat het sample niet erdoor verwarmd wordt, en ten tweede dat deze stroom en de hierdoor geïnduceerde spanningen gemeten kunnen worden. Hiertoe zijn twee stroomcontacten

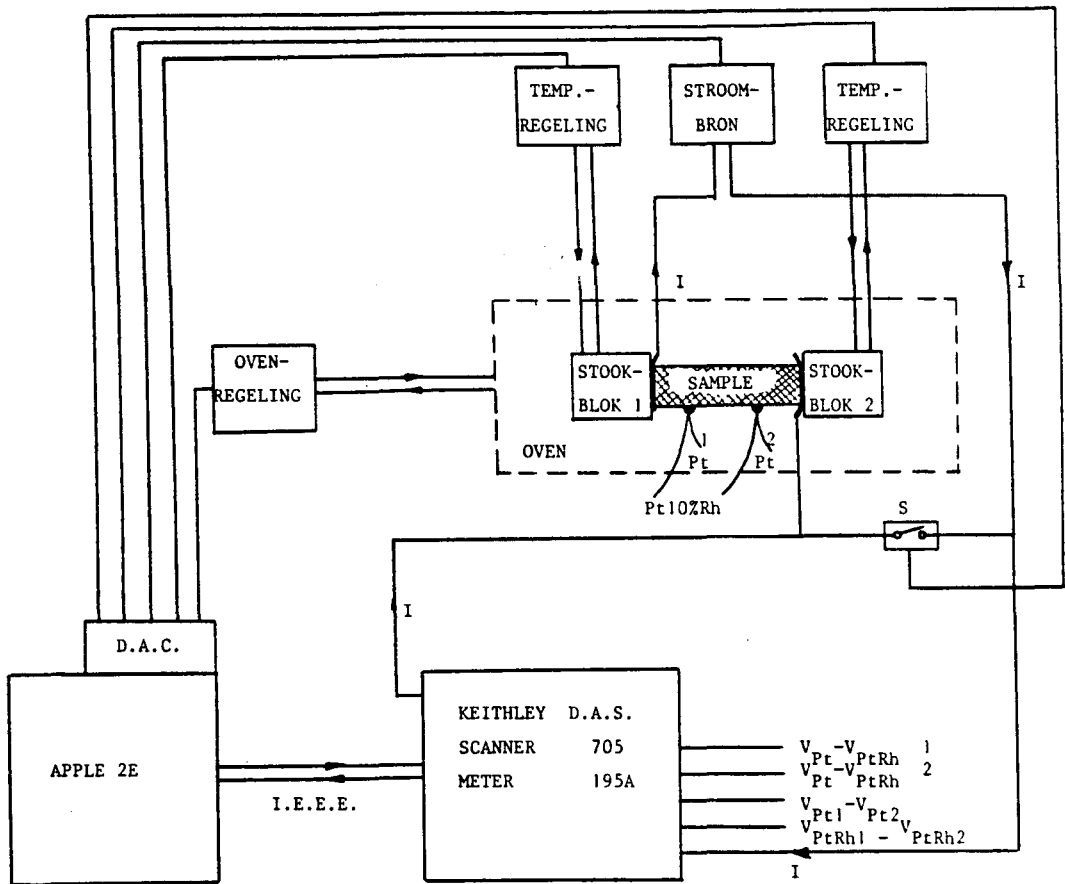


Figuur 3.2.1. Schematische voorstelling van de bevestiging van het sample in de meetopstelling

tegen het kristal geplaatst (zie figuur 3.2.1.), via welke de stroom door het kristal gestuurd wordt. De stroom wordt gemeten met een Ampèremeter en de geïnduceerde spanning op dezelfde manier als bij de Seebeckcoëfficiënt. In de hier gebruikte opstelling worden vier stromen $(-I_0, -\frac{1}{2}I_0, \frac{1}{2}I_0, I_0)$ en dus vier meetpunten gebruikt ter bepaling van één weerstand en dit weer met de methode van lineaire regressie, wat dezelfde voordelen

oplevert als bij de Seebeckcoëfficiëntbepaling ten aanzien van meetfouten veroorzaakt door thermische stoorspanningen.

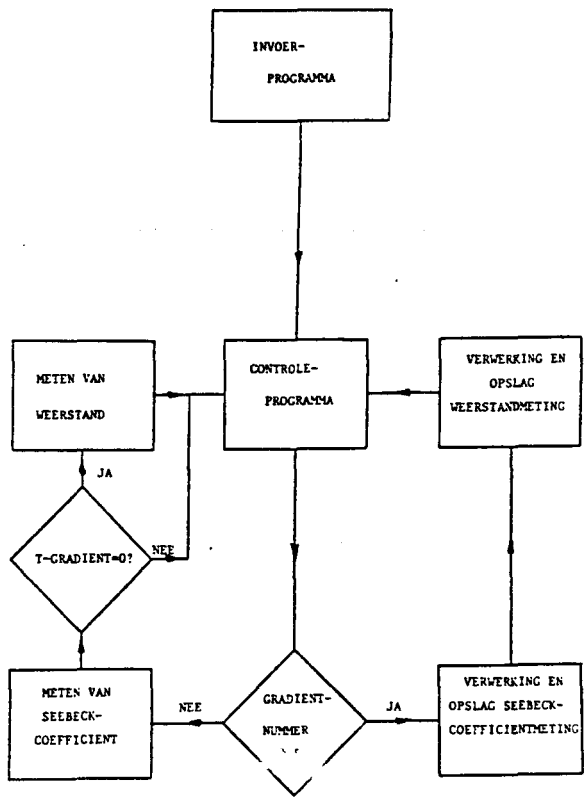
Daar een betrouwbare meting van de weerstand en Seebeckcoëfficiënt in een traject van 100°C tot 800°C en weer terug ongeveer 48 uren in beslag neemt, is de gehele opstelling volledig geautomatiseerd. Een schematische weergave van de geautomatiseerde opstelling is te vinden in figuur 3.2.2. De twee temperatuurregelingen, waarmee de temperaturen van de twee stookblokjes afzonderlijk ingesteld kunnen worden, alsmede de oven-regeling (voor de instelling van de evenwichtstemperaturen) en de stroombron, kunnen gestuurd worden met een Apple 2e-computer. Dit geschiedt via een D.A.C. (Digitaal Analooq Converter), die de digitale waarden van de computer omzet in analoge spanningen, die als referentie voor de regelingen en instelspanning voor de stroombron dienen. Ook het inlezen van de spanningen over de thermokoppels en de stroomwaarden wordt door de computer gedaan. Dit geschiedt via een Keithley D.A.S. (Data Acquisitie Systeem), dat zorg draagt voor zowel het inlezen van de juiste spanning of stroom op het juiste moment, als voor het transformeren van deze analoge spanningen naar digitale waarden die geschikt zijn voor de computer.



Figuur 3.2.2. Schematische weergave van de geautomatiseerde opstelling

Voor het in de goede volgorde sturen van de verschillende regelingen en de stroombron en voor de juiste inlezing en verwerking van de meetresultaten is de nodige programmatuur (in BASIC) ontwikkeld. Een zogenaamde flow-chart van de programmatuur is geschetst in figuur 3.2.3. Aan de hand van deze flow-chart wordt kort de gang van zaken tijdens een meting besproken. Via het invoerprogramma worden de voor de meting van belang zijnde gegevens (bijvoorbeeld begin- en eindtemperatuur, aantal stappen, enz.) in de computer ingevoerd, waarna het controleprogramma de oven en beide stookblokjes op de gewenste temperaturen instelt en een wachtloop gaat doorlopen (ongeveer een half uur). Na deze wachttijd worden de spanningen van belang voor het bepalen van de Seebeckcoëfficiënt gemeten, ingelezen en opgeslagen op floppy-disk. Hierna worden de stookblokjes op andere temperaturen ingesteld, zodat er een nieuwe temperatuurgradiënt ontstaat bij eenzelfde gemiddelde temperatuur. Na een nieuwe wachttijd (ongeveer 3 minuten) worden weer de voor de Seebeckcoëfficiënt van belang zijnde spanningen geme-

ten, ingelezen en opgeslagen en weer wordt een nieuwe temperatuurgradiënt ingesteld door het controleprogramma. Dit gaat zo door totdat er vijf temperatuurgradiënten over het sample gestaan hebben, behalve wanneer de temperatuurgradiënt nul is (derde gradiënt), want dan worden na de Seebeckcoëfficiëntmetingen vier verschillende stromen door het sample gestuurd en de geïnduceerde spanningen gemeten, ingelezen en opgeslagen. Na de vijf gradiënten stelt het controleprogramma een nieuwe oventemperatuur in met daarbij de stookblokjes zo ingesteld dat de eerste temperatuurgradiënt weer ontstaat (bij een nieuwe gemiddelde temperatuur dus). In de wachttijd die nu ontstaat (weer ongeveer een half uur) worden de gegevens van weerstand- en Seebeckcoëfficiëntmeting bij



Figuur 3.2.3. Flow-chart meetprogrammatuur

ten, ingelezen en opgeslagen en weer wordt een nieuwe temperatuurgradiënt ingesteld door het controleprogramma. Dit gaat zo door totdat er vijf temperatuurgradiënten over het sample gestaan hebben, behalve wanneer de temperatuurgradiënt nul is (derde gradiënt), want dan worden na de Seebeckcoëfficiëntmetingen vier verschillende stromen door het sample gestuurd en de geïnduceerde spanningen gemeten, ingelezen en opgeslagen. Na de vijf gradiënten stelt het controleprogramma een nieuwe oventemperatuur in met daarbij de stookblokjes zo ingesteld dat de eerste temperatuurgradiënt weer ontstaat (bij een nieuwe gemiddelde temperatuur dus). In de wachttijd die nu ontstaat (weer ongeveer een half uur) worden de gegevens van weerstand- en Seebeckcoëfficiëntmeting bij

die bepaalde temperatuur berekend en opgeslagen op floppy-disk. Dit geheel zet zich voort tot de eindtemperatuur bereikt is.

Er is tevens programmatuur ontwikkeld om na de meting de meetresultaten overzichtelijk weer te geven in grafieken, waarbij de Seebeckcoëfficiënt als functie van de temperatuur of de reciproke temperatuur (voor het bepalen van activeringsenergieën) uitgezet kan worden, en de natuurlijke logaritmische van de weerstand of soortelijke weerstand als functie van de reciproke temperatuur. Het hoe en waarom van de automatisering, alsmede een listing van de benodigde programmatuur, is reeds eerder uitvoerig gerapporteerd [8], wat de reden is dat hier slechts kort op de werking van de opstelling is ingegaan. Wel wordt in Appendix B een lijst gegeven van alle gebruikte programma's met een korte omschrijving van hun functie en werkwijze.

3.3. Opstelling voor het verrichten van dilatatiemetingen

Naast de metingen van de weerstand en Seebeckcoëfficiënt, zijn er ook metingen van de thermische uitzetting verricht aan verschillende samples uit de mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Het doel van deze metingen is het verkrijgen van inlichtingen over de microstructuur van de samples. De roosterparameter hangt onder andere af van de aard van de ionen die op de tetraeder- of octaederplaatsen zitten, dus zal veranderen als de kationverdeling verandert. Is de kationverdeling temperatuurafhankelijk, dan zullen er afwijkingen optreden in de "ideale" thermische uitzetting, die gemeten kunnen worden. Ook kristallografische faseovergangen bij een constante chemische samenstelling en chemische reacties, zoals faseuitscheidingen door oxidatie-reductie-processen, geven aanleiding tot anomalieën in de thermische uitzetting. Combinatie met röntgen- en microscopieonderzoek van de samples waaraan thermische uitzetting gemeten is, geeft uitsluitel welk van de hierboven vermelde veranderingen in de microstructuur van de samples is opgetreden. Deze veranderingen hebben uiteraard invloed op de elektrische eigenschappen van de samples, namelijk:

-de kationverdeling heeft een grote invloed op het aantal ladingsdragers in het sample, doordat het hopping-proces gekoppeld is aan het aanwezig zijn van ionen van de juiste soort en met de juiste valentie.

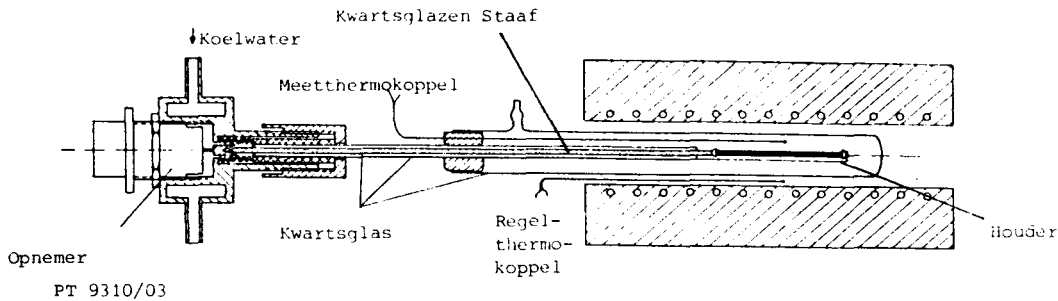
-kristallografische faseovergangen bij een constante chemische samenstelling (een voorbeeld hiervan is het Jahn-Teller-effect uit paragraaf 2.1.) betekenen een verandering van de onderlinge afstanden tussen de tetraeder- en octaederplaatsen, wat in het hopping-mechanisme een directe invloed heeft op de beweeglijkheden van de ladingsdragers.

-faseuitscheidingen door oxidatie-reductie-processen houden in dat er inhomogeniteiten in het rooster ontstaan, die de geleiding beïnvloeden. Daar het gedrag van het sample met homogene samenstelling hier de belangstelling heeft, zijn deze faseuitscheidingen

ongewenst.

De resultaten van de dilatatiemetingen kunnen derhalve aanvullende informatie verschaffen bij het vormen van een model voor de elektrische geleiding.

De thermische uitzetting werd gemeten met een dilatometeropstelling, die gedeeltelijk geschetst is in figuur 3.3.1. Het sample dat in de opstelling geklemd zit zal bij op-



Figuur 3.3.1. Dilatometeropstelling

warming van de oven uitzetten, evenals de kwartsglazen houder waarin het sample zich bevindt. Het verschil van beide uitzettingen (sample zet in de regel beduidend meer uit dan het kwartsglas) heeft een verschuiving van de kwartsglazen staaf tot gevolg, welke door een inductieve verplaatsingsopnemer gemeten wordt. De temperatuur van de oven wordt geregeld en geprogrammeerd met een proportionele Honeywell-regeling en de oven kan tot ongeveer 900°C opgewarmd worden. De verplaatsingsopnemer is geschakeld in een meetbrug, waarvan de uitgang is aangesloten op de y-ingang van een x-y-schrijver, terwijl het meetthermokoppel is aangesloten op de x-ingang. Door de temperatuur automatisch te variëren kan de dilatatie derhalve als functie van de temperatuur op de x-y-schrijver weergegeven worden. Ook voor deze meting is programmatuur ontwikkeld om de resultaten te verwerken. Daar deze resultaten niet op disk zijn opgeslagen, maar in een x-y-schrijver-grafiek staan uitgezet, is het noodzakelijk een hele reeks meetpunten met de hand de computer in te voeren. Het programma berekent dan de afgeleide van de thermische uitzetting naar de temperatuur en plot een grafiek waarbij deze afgeleide (de thermische uitzettingscoëfficiënt) als functie van de temperatuur wordt uitgezet. Ook deze programma's zijn vermeld in de lijst in Appendix B.

3.4. Programmatuur voor modelcalculatie

Bij de interpretatie van de meetresultaten (hoofdstuk 4) is veelvuldig gebruik gemaakt van computerprogrammatuur om de modellen met verschillende parameters door te rekenen

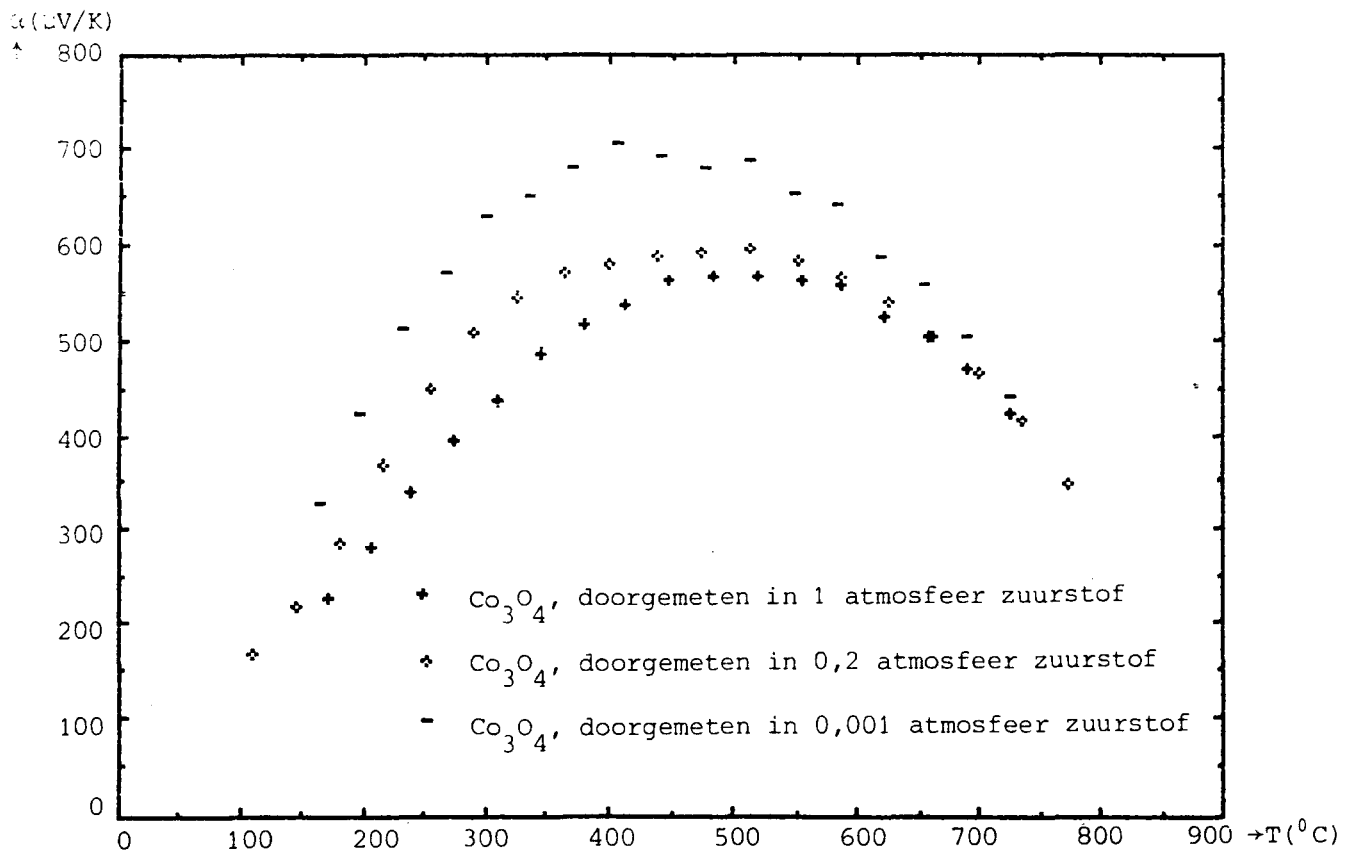
en in grafieken de resultaten daarvan weer te geven. Ook de in hoofdstuk 4 afgebeelde grafieken ter vergelijking van theorie en experiment zijn met de computer getekend, als mede de grafieken waarin de logaritme van de aantallen ladingsdragers tegen de temperatuur is uitgezet. De afzonderlijke programma's zijn in de lijst van Appendix B vermeld.

4 Meetresultaten en interpretatie

4.1. Co_3O_4 , orthodoxe benadering van het geleidingsproces en het falen hiervan

4.1.1. Een "fenomenologisch-chemische" beschrijving van de elektrische geleidingsprocessen

Om de geleidingsprocessen te onderzoeken in Co_3O_4 zijn Seebeckcoëfficiënt- en weerstandmetingen verricht aan polykristallijne Co_3O_4 -samples, die op de in paragraaf 3.1. beschreven manier vervaardigd zijn. De metingen werden uitgevoerd over een temperatuurtraject van ± 100 °C tot ± 800 °C bij verschillende zuurstofdrukken. Omdat de samples polykristallijn zijn, is het niet ondenkbaar dat de weerstand (mede) bepaald wordt door korrelgrenseffecten. Daar het gedrag van het materiaal het doel van dit onderzoek is, en niet de invloed van de microstructuur, wordt derhalve in eerste instantie enkel de Seebeckcoëfficiënt bekeken, daar de invloed van de korrelgrenzen hierop verwaarloosbaar is. In figuur 4.1.1.1. zijn de resultaten van de Seebeckcoëfficiëntmetingen weergegeven. Uit deze metingen zijn voorlopig de volgende conclusies te trekken:



Figuur 4.1.1.1. Seebeckcoëfficiëntmetingen aan Co_3O_4 onder verschillende zuurstofdrukken

- 1 $\alpha > 0$, dus p-type geleiding en derhalve een dominante rol van de positieve ladingsdragers in het gehele temperatuurtraject.
- 2 van 100 °C tot ±500 °C een toenemende α met toenemende temperatuur, ofwel een afname van het aantal positieve ladingsdragers.
- 3 van ±500 °C tot 800 °C een afnemende α met toenemende temperatuur, ofwel een toename van het aantal positieve ladingsdragers.
- 4 bij lage temperaturen (<600 °C) is α afhankelijk van de aangelegde zuurstofdruk.
- 5 bij hoge temperaturen (>600 °C) is α (vrijwel) onafhankelijk van de aangelegde zuurstofdruk.

Deze vijf trends zullen nu verklaard moeten worden met een bruikbaar model. Dit wordt hier geprobeerd door de consequenties van elk van deze trends afzonderlijk te beschouwen en in één sluitend model te passen.

Trend 1: Om conclusies te kunnen trekken omtrent de consequenties van het dominant zijn van de positieve ladingsdragers, wordt eerst de structuurformule van Co_3O_4 bekeken. Deze luidt:



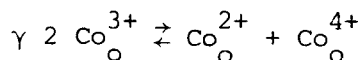
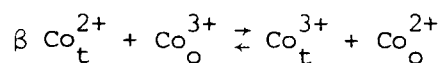
Daar verondersteld wordt dat het geleidingsmechanisme hopping is (hoofdstuk 2), betekent het voorkomen van positieve ladingsdragers, dat deze door het rooster bewegen via ionen die een lading hebben die hoger positief is dan die van de andere ionen in het rooster. In de spinelstructuur zijn een tetraederrooster met Co^{2+} -ionen en een octaederrooster met Co^{3+} -ionen te onderscheiden (zie structuurformule), derhalve kan de p-type geleiding via de volgende ionen geschieden:

- a Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen
- b Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen

Deze ionen komen niet voor in de spinelstructuur volgens de stoichiometrische structuurformule en derhalve moeten in het sample chemische reacties optreden, die het ideale geval van de structuurformule verstoren. Hieronder volgen de drie chemische processen die de p-type geleiding veroorzakende ionen kunnen creëren:

α vorming van vacatures op octaeder- of tetraederplaatsen (is equivalent

met oxidatie van het spinel), van welke de neutrale lading gecompenseerd wordt door Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen of Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen.



Als eerste aanzet tot een geleidingsmodel kunnen nu de volgende vier mogelijke combinaties van ladingsdragers met chemische processen onderscheiden worden:

a α de p-type geleiding geschiedt via Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen, die gevormd zijn ten gevolge van kationvacatures in het sample.

b α de p-type geleiding geschiedt via Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen, die gevormd zijn ten gevolge van kationvacatures in het sample.

a β de p-type geleiding geschiedt via Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen, die gevormd zijn door de uitwisselingsreactie β tussen het octaeder- en tetraederrooster.

b γ de p-type geleiding geschiedt via Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen, die gevormd zijn door de reactie γ op het octaederrooster.

Trends 4 en 5: Om de consequentie van de zuurstofdrukafhankelijkheid te kunnen gebruiken voor een verdere uitbouw van het model, is het noodzakelijk de invloed van de zuurstofdruk op de drie chemische reacties te beschouwen. Daar de vorming van kationvacatures equivalent is met oxidatie van het spinel, ofwel de inbouw van zuurstofionen, is de reactie α zuurstofdrukafhankelijk. De reacties β en γ zijn niet afhankelijk van de aangelegde zuurstofdruk, maar zijn intrinsieke processen in de vaste fase. Uit trend 4 kan derhalve geconcludeerd worden dat proces α bij lage temperaturen het dominante proces is en uit trend 5 dat de processen β en γ bij hoge temperaturen een dominante rol zullen vervullen (dit alles bij de hier gebruikte zuurstofdrukken). Samenvattend resten nu de volgende mogelijkheden voor het model:

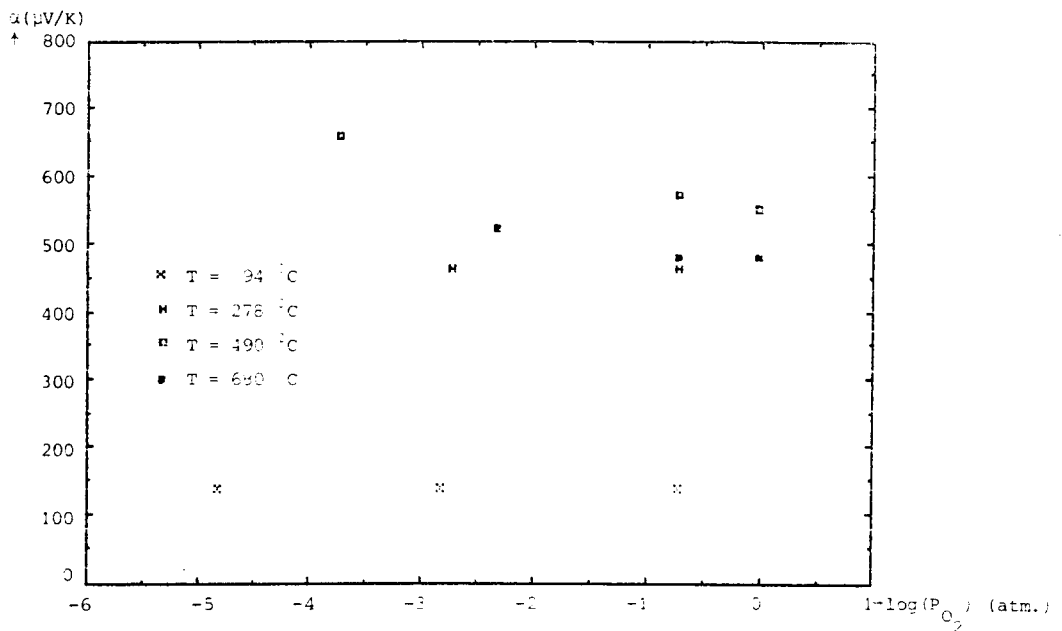
- bij lage temperaturen de combinaties a α en b α .
- bij hoge temperaturen de combinaties a β en b γ .

Trend 2:

De afname van het aantal positieve ladingsdragers bij lage temperaturen kan op twee manieren in zijn werk gaan:

- het aantal vacatures op de octaeder- of tetraederplaatsen neemt af bij toenemende temperatuur, waardoor er minder neutrale ladingen in de roosters gecompenseerd moeten worden en derhalve het aantal Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen of het aantal Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen afneemt.
- het aantal vacatures op de octaeder- of tetraederplaatsen blijft gelijk bij toenemende temperatuur, maar door een ander chemisch proces neemt het aantal Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen of het aantal Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen toch af.

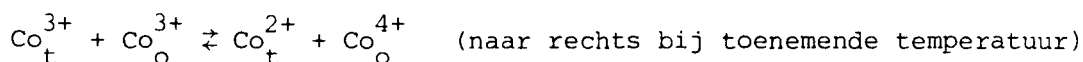
Om een keuze te kunnen maken uit deze twee mogelijkheden is de Seebeckcoëfficiënt bij een viertal vaste temperaturen gemeten met een variabele zuurstofdruk. In figuur 4.1.1.2. zijn de resultaten van deze metingen weergegeven. Uit deze resultaten valt af te leiden dat bij lage temperaturen de Seebeckcoëfficiënt onafhankelijk is van de zuurstofdruk als de temperatuur constant blijft. Dit houdt in dat onder de gekozen experimentele condities er geen oxidatie door de gasatmosfeer optreedt; dit door de te lage diffusiesnelheid van de O^{2-} -ionen bij lage temperaturen. De



Figuur 4.1.1.2. Seebeckcoëfficiënt van Co_3O_4 als functie van de zuurstofdruk.

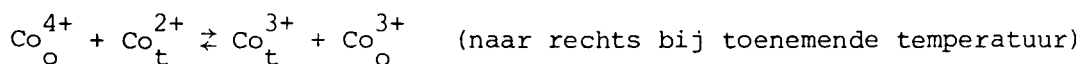
afname van het aantal ladingsdragers in het lage temperatuur gebied is derhalve niet toe te schrijven aan een afname van het aantal kationvacatures waardoor enkel de tweede genoemde mogelijkheid resteert. Het is echter zo dat de neutrale lading van een kationvacature alleen gecompenseerd kan worden door óf de Co^{3+} -ionen op de tetraeders óf door de Co^{4+} -ionen op de octaeders en bij een constant aantal kationvacatures zal derhalve de som van de aantallen van deze ionen ook constant blijven. Voor de combinaties a α en b α betekent dit het volgende:

a α : de afname van het aantal Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen (via welke de p-type geleiding plaats vindt) kan bij het constante aantal kationvacatures enkel geschieden, doordat ze omgezet worden in Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen, welk proces omschreven kan worden met de volgende chemische reactie:



Dit zou wel betekenen dat via de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen het hopping-proces beduidend moeizamer verloopt dan via de Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen. Dit is gezien de grotere afstand tussen de tetraederplaatsen dan die tussen de octaederplaatsen niet waarschijnlijk, doch ook niet geheel uit te sluiten.

b α : de afname van het aantal Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen (via welke de p-type geleiding plaats vindt) kan bij het constante aantal kationvacatures enkel geschieden, doordat ze omgezet worden in Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen, welk proces omschreven kan worden met de volgende chemische reactie:



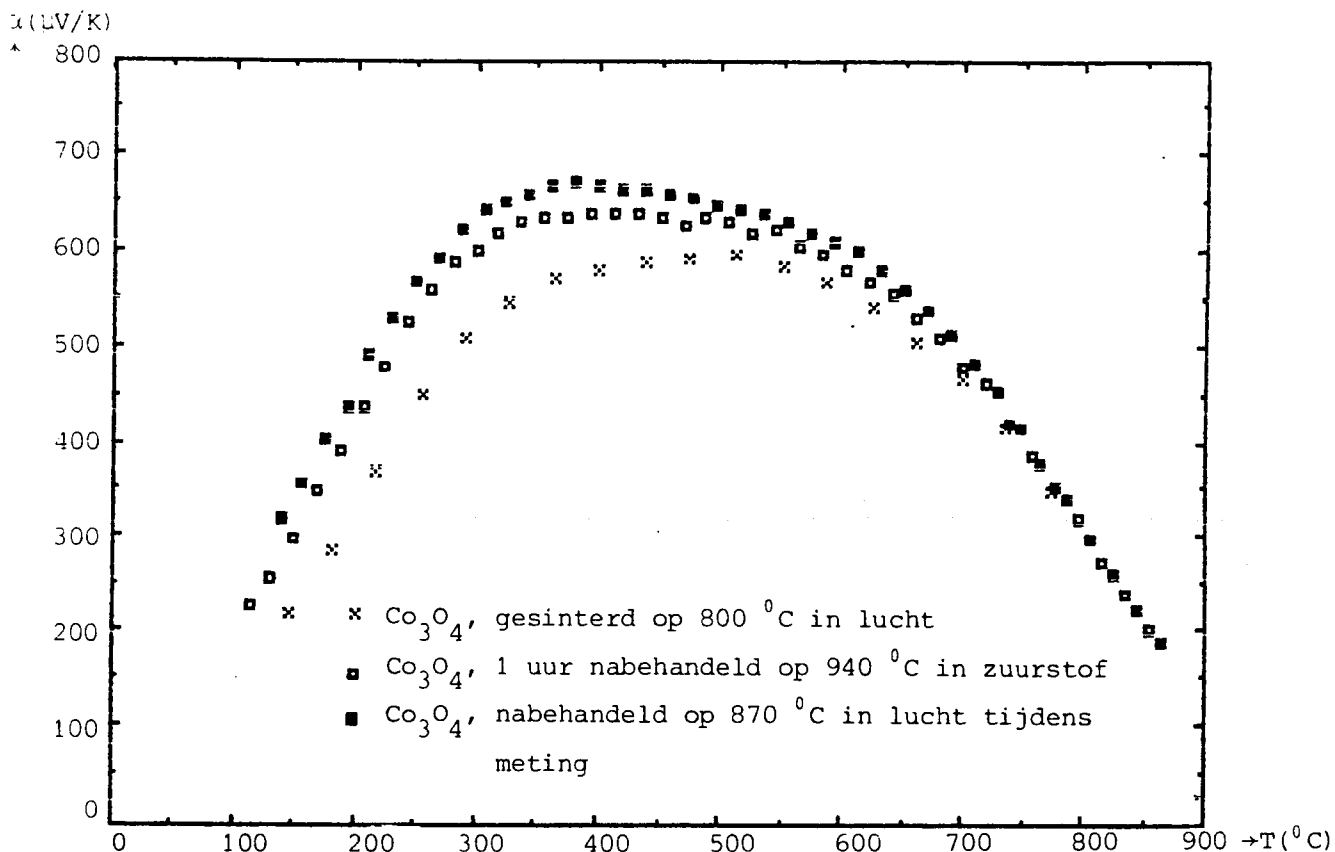
Deze mogelijkheid (geleiding via Co^{4+} -ionen op de octaeders) is uiteraard meer waarschijnlijk en wel om dezelfde reden als dat de vorige mogelijkheid minder voor de hand lag.

Een definitieve keuze tussen de combinaties a α en b α is hier nog niet te maken, doch de voorkeur gaat wel uit naar b α , waarbij de p-type geleiding via de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen geschiedt.

Trend 3: Bij deze hoge temperaturen resteren enkel de mogelijkheden $a\beta$ en $b\gamma$. De toename van het aantal ladingsdragers bij toenemende temperatuur is bij beide mogelijkheden eenvoudig te verklaren uit het naar rechts verschuiven van respectievelijk de reactie-evenwichten β en γ bij toenemende temperatuur. Er moet echter wel opgemerkt worden dat de combinatie $a\beta$ betekent dat de geleiding geschiedt via de Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen en combinatie $b\gamma$ dat dit via de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen plaats vindt. Hierdoor ontstaat derhalve een koppeling met de mogelijkheden voor de lage temperaturen, waardoor samenvattend gesteld kan worden dat er uiteindelijk twee mogelijkheden voor een model over blijven:

- A geleiding via Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen, met combinatie $a\alpha$ bij lage temperaturen en combinatie $a\beta$ bij hoge temperaturen.
- B geleiding via Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen, met combinatie $b\alpha$ bij lage temperaturen en combinatie $b\gamma$ bij hoge temperaturen.

Beide hierboven vermelde mogelijkheden houden in dat de kationvacatureconcentratie bij lage temperaturen bepalend is voor het aantal ladingsdragers en derhalve is het nuttig om andere mogelijkheden te onderzoeken waarmee deze concentratie gemanipuleerd kan worden. Eén mogelijkheid om de kationvacatureconcentratie te verlagen is het sinteren van Co_3O_4 op een temperatuur die hoger ligt dan de eerder gebruikte 800°C . Om dit in te zien is het nuttig nogmaals het fase-diagram uit figuur 3.1.1. te bekijken. Bij het verhogen van de sintertemperatuur komt deze dichter te liggen bij 900°C , waarbij het Co_3O_4 in CoO zou overgaan. Daar de verhouding tussen Cobalt- en zuurstofionen in CoO hoger is dan in Co_3O_4 , is het voor de hand liggend dat een Co_3O_4 -sample dat gesinterd is op een hogere temperatuur naar verhouding wat minder zuurstof en dus ook wat minder kationvacatures zal bevatten. Om zo weinig mogelijk kationvacatures te verkrijgen zou dus een sintertemperatuur van $\pm 890^\circ\text{C}$ in lucht zeer geschikt zijn. Hier is echter gekozen voor een sintertemperatuur van 940°C onder 1 atmosfeer zuurstofdruk, welk temperatuur-druk-evenwicht equivalent is met dat van het sinteren op 890°C in lucht (0,2 atmosfeer zuurstofdruk) en waarbij de iets hogere temperatuur voor een sneller verloop van de reacties zorg draagt. Bij het afkoelen na het sinteren werd de zuurstofdruk telkens zo aangepast dat het temperatuur-druk-evenwicht gelijk bleef. De resultaten van de Seebeck-coëfficiëntmeting van vóór en ná deze nabehandeling staan in figuur 4.1.1.3. Goed te zien is weer het samenvallen van de meetcurven bij hoge temperaturen en de verschillen

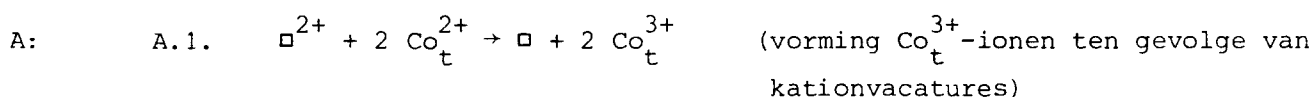


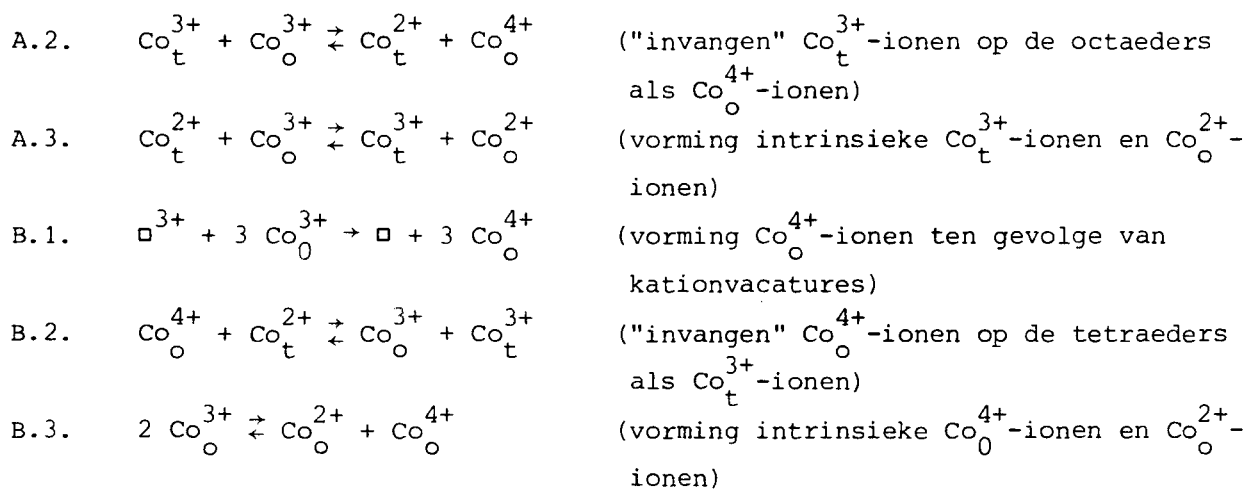
Figuur 4.1.1.3. Seebeckcoëfficiëntmetingen aan verschillend geprepareerde Co_3O_4 -samples

ertussen bij lage temperaturen. Het verlaagd aantal vacatures dat bij het sinteren op 940°C in zuurstof ontstaat wordt derhalve als het ware "ingebakken" bij lage temperaturen. Dat tijdens de meting de Seebeckcoëfficiënt nog wat hoger wordt bij lage temperaturen is een gevolg van het langdurig verwarmd worden van het sample tot $\pm 870^{\circ}\text{C}$ in lucht, waardoor in feite het sample tijdens de meting nog eens extra nabehandeld wordt. De resultaten van deze metingen stemmen derhalve goed overeen met de mogelijkheden A en B.

4.1.2. Het falen van het op orthodoxe wijze afgeleide model

Om de mogelijke modellen A en B uit de vorige paragraaf nader te onderzoeken, worden ze hier nog eens, in chemische reacties samengevat, weergegeven:





Deze op orthodoxe wijze afgeleide modellen vormen een redelijke verklaring voor de in de vorige paragraaf vernoemde trends. Doch wil een model goed voldoen, dan zal het ook de numerieke waarden van de Seebeckcoëfficiëntmetingen moeten kunnen verklaren. Hiertoe worden de drie extreme waarden van deze meting onder de loep genomen. Met behulp van de formule van Heikes (2.5) is de waarde van de Seebeckcoëfficiënt α bij een bepaalde temperatuur om te rekenen in de concentratie van het aantal ladingsdragers ρ . De in paragraaf 2.3. gegeven omschrijving van ρ is hier te vertalen in:

Voor model A: $\rho = (\text{aantal } \text{Co}_t^{3+}\text{-ionen op tetraeders}) / (\text{totaal aantal tetraeders})$

Voor model B: $\rho = (\text{aantal } \text{Co}_o^{4+}\text{-ionen op octaeders}) / (\text{totaal aantal octaeders})$

Hierbij dient opgemerkt te worden dat het aantal ladingsdragers gelijk is aan het aantal ionen via welke de ladingsdragers door het rooster kunnen bewegen, daar b.v. elk gat in het octaederrooster met een Co_t^{3+} -ion een Co_o^{4+} -ion vormt. De aantallen ladingsdragers en ionen via welke deze kunnen hoppen worden hier en ook later om die reden als identieke grootheden beschouwd. Hetzelfde geldt uiteraard voor de concentraties. De resultaten van de metingen (zie figuur 4.1.1.1., meting in 0,2 atmosfeer zuurstof) en omrekening zijn (ordegroottes):

T(°C)	100	500	800
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	175	600	300
ρ	0,1	0,001	0,03

Daar model B het meest waarschijnlijk lijkt, wordt dit model eerst nader onderzocht. Bij lage temperaturen worden de resultaten van de Seebeckcoëfficiëntmetingen hierin bepaald door de reacties B.1. en B.2., waarbij de reactie B.2. zorg draagt voor de afname van de concentratie ladingsdragers van ongeveer 0,1 bij een temperatuur van 100 °C

tot ongeveer 0,001 bij een temperatuur van 500 °C. Dit wil zeggen dat 99% van de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen, die bij een temperatuur van 100 °C ten gevolge van vacatures gevormd zijn, bij een temperatuur van 500 °C omgezet zijn in Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen. Hieruit volgt dat bij een temperatuur van 500 °C voor elk Co^{4+} -ion dat zich op een octaederplaats bevindt, ongeveer honderd Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen moeten zitten. Dit zal echter ook blijven gelden voor de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen die gevormd worden bij hoge temperaturen door de reactie B.3. De concentratie van de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen ten gevolge van die reactie is bij een temperatuur van 800 °C 0,03 en dit heeft tot gevolg dat de concentratie van Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen dan $100 \times 0,03 = 3$ zou moeten zijn. Uit de definitie van een concentratie volgt echter dat deze nooit hoger dan één kan zijn en derhalve leidt het model B hier tot een tegenspraak. Hierbij dient nog opgemerkt te worden dat het geheel hier nog gunstig is voorgesteld, daar bij hoge temperaturen (door een verdere verschuiving van het reactie-evenwicht B.2. naar rechts) de verhouding tussen de concentratie Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen en de concentratie Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen verder verhoogd zal worden. Met model B, zoals eerder omschreven, zijn de meetresultaten van de Seebeckcoëfficiëntmeting aan Co_3O_4 in lucht derhalve niet te verklaren. Het doorrekenen van model A levert op analoge wijze eveneens een tegenspraak op, daar de bovenstaande redenering onveranderd voor het model A opgaat als de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen vervangen worden door Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen en andersom (en de reacties B.1., B.2. en B.3. door de reacties A.1., A.2. en A.3.).

Tevens is nog getracht een bruikbaar model te creëren door de koppeling tussen de mogelijkheden bij lage en hoge temperaturen (zie vorige paragraaf) los te laten, waardoor de geleiding bij lage temperaturen dus via andere ionen zou geschieden als bij hoge temperaturen. Door deze ontkoppeling kunnen twee nieuwe modellen onderscheiden worden:

- C geleiding via Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen met combinatie $\alpha\alpha$ bij lage temperaturen en geleiding via Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen met combinatie $\beta\gamma$ bij hoge temperaturen.
- D geleiding via Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen met combinatie $b\alpha$ bij lage temperaturen en geleiding via Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen met combinatie $a\beta$ bij hoge temperaturen.

Eerst wordt model D nader bekeken. Bij lage temperaturen worden de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen door de reactie B.2. weer voor 99% omgezet in Co^{3+} -ionen op de tetraeder-

plaatsen, indien het sample opgewarmd wordt van 100 °C tot 500 °C. Als bij hoge temperaturen nu de Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen voor de geleiding zouden zorgen, dan zou de hoge concentratie ($\approx 0,1$) van deze ionen ten gevolge van de omzettingsreactie B.2. een zeer grote invloed hebben op de Seebeckcoëfficiënt bij hoge temperaturen, daar bij een temperatuur van 800 °C de totale concentratie ladingsdragers met 0,03 nog steeds lager is dan enkel de concentratie ten gevolge van de omzettingsreactie. De Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen ten gevolge van de omzettingsreactie B.2. zijn echter ontstaan uit Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen, die op hun beurt bestonden door de aanwezigheid van kationvacatures in het rooster. De hoge concentratie Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen bij een temperatuur van 500 °C is derhalve zuurstofdrukafhankelijk en daar deze concentratie een grote rol moet blijven spelen bij hoge temperaturen, zou volgens dit model de Seebeckcoëfficiënt ook bij hoge temperaturen afhankelijk moeten zijn van de aangelegde zuurstofdruk. Uit figuur 4.1.1.1. blijkt dat dit niet het geval is en dus is ook model D geen bruikbaar model.

Bij het doorrekenen van model C is op analoge wijze vast te stellen, dat ook bij dit model de Seebeckcoëfficiënt bij hoge temperaturen zuurstofdrukafhankelijk moet zijn en derhalve valt ook dit model af.

Tenslotte is getracht met de computer de modellen numeriek uit te werken, waarbij het inderdaad niet mogelijk bleek de gemeten curves met een zinnige parameterkeuze te benaderen. Dit bleek tevens het geval te zijn indien de eventuele negatieve ladingsdragers (geleiding via Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen) ook een rol in de modellen toegevoegd kregen. Afsluitend blijkt derhalve dat met de orthodoxe aanpak uit de vorige paragraaf geen bruikbaar model afgeleid kan worden en dat daarom de vijf trends uit de vorige paragraaf, die de grondslagen van deze aanpak vormen, herzien zullen moeten worden.

4.2. Co_3O_4 , nieuwe benadering van het geleidingsproces en de consequenties hiervan

4.2.1. Grondslag van de nieuwe aanpak

Bij de op orthodoxe wijze afgeleide modellen A en B uit paragraaf 4.1.1. bleek de uitwerking van de reacties A.2. en B.2. de grootste moeilijkheden op te leveren. Deze reacties waren in de modellen ingebouwd om de afname van het aantal ladingsdragers bij opwarming van het sample van 100 °C tot 500 °C te verklaren. Het ligt daarom voor de hand trend 2 uit paragraaf 4.1.1. als eerste aan een nadere beschouwing te onderwerpen.

Deze trend luidde:

- van 100 °C tot 500 °C een toenemende α met toenemende temperatuur, ofwel een afname van het aantal positieve ladingsdragers.

De trend dat de Seebeckcoëfficiënt toeneemt bij opwarming van het sample van 100 °C tot 500 °C is een vaststaand meetresultaat, en derhalve moet bij het in twijfel trekken van trend 2 de conclusie, dat bij een toenemende Seebeckcoëfficiënt het aantal ladingsdragers afneemt, aangevochten worden. Om trend 2 te kunnen verwerpen zal derhalve aangetoond moeten worden dat, bij een temperatuur die oploopt van 100 °C tot 500 °C, een toename van de Seebeckcoëfficiënt gemeten kan worden, terwijl toch het aantal ladingsdragers toeneemt of gelijk blijft. Hiertoe wordt hier eerst met de algemene formules globaal aangegeven op welke manier dit kan geschieden, waarna met een concreet getallenvoorbeeld aangetoond wordt dat het bovenstaande in de realiteit kan optreden.

Stel dat de geleiding zowel via de Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen als via de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen zou kunnen plaatsvinden. Voor de Seebeckcoëfficiënt geldt dan de gemengde formule (2.7) :

$$\alpha = \frac{\sum_i \sigma_i \alpha_i}{\sum_i \sigma_i} \quad , \text{ ofwel voor dit geval uitgeschreven:}$$

$$\alpha = \frac{(\alpha_{\text{Co}_t^{3+}} \cdot \sigma_{\text{Co}_t^{3+}}) + (\alpha_{\text{Co}_o^{4+}} \cdot \sigma_{\text{Co}_o^{4+}})}{\sigma_{\text{Co}_t^{3+}} + \sigma_{\text{Co}_o^{4+}}} = \frac{\alpha_{\text{pt}} \cdot \sigma_{\text{pt}} + \alpha_{\text{po}} \cdot \sigma_{\text{po}}}{\sigma_{\text{pt}} + \sigma_{\text{po}}}$$

waarbij de indexen betekenen:

p : "p-type geleiding"-ladingsdrager

n : "n-type geleiding"-ladingsdrager

t : ladingsdrager op de tetraederplaatsen

o : ladingsdrager op de octaederplaatsen

Stel dat bij een temperatuur van 100 °C geldt: $\alpha_{\text{pt}} \sigma_{\text{pt}} \gg \alpha_{\text{po}} \sigma_{\text{po}}$ en $\sigma_{\text{pt}} \gg \sigma_{\text{po}}$. Dan geldt voor de Seebeckcoëfficiënt bij deze temperatuur:

$$\alpha(T=100^\circ\text{C}) = \alpha_{\text{pt}}$$

Stel verder dat bij een temperatuur van 500 °C, bijvoorbeeld door een sterke toename van het aantal Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen, geldt dat de soortelijke geleidbaarheid via deze Co^{4+} -ionen dermate sterk is toegenomen dat geldt: $\alpha_{\text{po}} \sigma_{\text{po}} \gg \alpha_{\text{pt}} \sigma_{\text{pt}}$ en $\sigma_{\text{po}} \gg \sigma_{\text{pt}}$. Dan geldt voor de Seebeckcoëfficiënt bij deze temperatuur:

$$\alpha(T=500^\circ\text{C}) = \alpha_{\text{po}}$$

Indien nu geldt dat α_{po} groter is dan α_{pt} , dan vertoont derhalve de Seebeckcoëfficiënt een toename in het temperatuurtraject van 100 °C tot 500 °C, terwijl het aantal ladingsdragers ook toeneemt. Op deze wijze zou het dus mogelijk zijn de conclusie uit trend 2 te weerleggen.

Om aan te tonen dat het hierboven omschrevene niet slechts een hypothetische mogelijkheid is, wordt hier een concreet numeriek voorbeeld doorgerekend. Hiervoor worden (tezamen met de formule 2.7.) de formules 2.5. en 2.6. gebruikt, die luiden:

$$\alpha_i = -\frac{k}{q} \ln\left(\frac{\rho_i}{1-\rho_i}\right) \quad \text{en}$$

$$\sigma_i = N_{0,i} \rho_i (1-\rho_i) \frac{q^2 d_i^2 \mu_i}{kT} e^{-(E_{h,i}/kT)} \approx N_{0,i} \rho_i (1-\rho_i) q \mu_i$$

waarbij i een index is die aangeeft om wat voor ion het gaat en waarbij μ_i de beweeglijkheid van de via dit ion geleidende ladingsdrager voorstelt. De grootte $N_{0,i}$ die in paragraaf 2.3. omschreven wordt stelt in dit concrete geval voor:

$$N_{0,i} = \text{aantal tetraederplaatsen per volume-eenheid} = \frac{8}{(8 \cdot 10^{-10})^3} \text{ m}^{-3} \quad \text{voor } i=pt$$

$$N_{0,i} = \text{aantal octaederplaatsen per volume-eenheid} = \frac{16}{(8 \cdot 10^{-10})^3} \text{ m}^{-3} \quad \text{voor } i=po$$

Nu wordt het concrete geval beschouwd, waarbij de concentraties ladingsdragers en de beweeglijkheden ervan de volgende waarden hebben bij de temperaturen 100 °C en 500 °C:

$T(^{\circ}\text{C})$	100	500
ρ_{po}	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$
ρ_{pt}	0,2	0,2
$\mu_{po} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
$\mu_{pt} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$

Voor de Seebeckcoëfficiënt bij temperaturen van 100 °C en 500 °C wordt met deze waarden gevonden:

$$\alpha(T=100^{\circ}\text{C}) = \frac{\alpha_{pt} \sigma_{pt} + \alpha_{po} \sigma_{po}}{\sigma_{pt} + \sigma_{po}} = \frac{120 \cdot 0,14 + 767 \cdot 0,009}{0,14 + 0,009} \mu\text{V/K} = 159 \mu\text{V/K}$$

$$\alpha(T=500^{\circ}\text{C}) = \frac{\alpha_{pt} \sigma_{pt} + \alpha_{po} \sigma_{po}}{\sigma_{pt} + \sigma_{po}} = \frac{120.0,84 + 544.35,49}{0,84 + 35,49} \mu\text{V/K} = 534 \mu\text{V/K}$$

Hier treedt dus het geval op waarbij met een gelijk blijvend aantal Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen en een toenemend aantal Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen, toch de Seebeckcoëfficiënt toeneemt bij een temperatuursverhoging van 100°C tot 500°C , zonder dat hierbij de beweeglijkheden van de beide soorten ladingsdragers een onwaarschijnlijk verdrag vertonen (beide beweeglijkheden nemen toe met toenemende temperatuur). Daarmee is de algemeen gebruikte conclusie uit trend 2 voor dit geval weerlegd, wat tevens een model levert voor verdere uitwerking van de verklaring van het elektrische geleidingsmechanisme in Co_3O_4 . Deze uitwerking is uitgevoerd met de computer en de resultaten worden besproken in paragraaf 4.2.2. voor Co_3O_4 onder verschillende zuurstofdrukken, in paragraaf 4.2.3. voor Co_3O_4 met Lithiumdopes, in paragraaf 4.2.4. voor Co_3O_4 met Titaan-dopes en in paragraaf 4.2.5. voor Co_3O_4 met Mangaan-dopes. In paragraaf 4.2.6. worden de meetresultaten van de dilatatiemetingen geïnterpreteerd en in paragraaf 4.2.7. wordt tenslotte een evaluatie van het te gebruiken model gegeven.

4.2.2. Numeriek testen van model voor Co_3O_4 onder verschillende zuurstofdrukken

Om de resultaten van de Seebeckcoëfficiëntmetingen aan Co_3O_4 -samples te fitten is gebruik gemaakt van een algemene fenomenologische formule, waarbij uitgegaan is van een gemengde geleiding van twee soorten p-type ladingsdragers en één n-type. Deze formule luidt:

$$\alpha = - \frac{k}{q} \frac{\rho_{pt} (1-\rho_{pt}) v_{pt} \ln\left(\frac{\rho_{pt}}{1-\rho_{pt}}\right) + \rho_{po} (1-\rho_{po}) v_{po} \ln\left(\frac{\rho_{po}}{1-\rho_{po}}\right) - \rho_{no} (1-\rho_{no}) v_{no} \ln\left(\frac{\rho_{no}}{1-\rho_{no}}\right)}{\rho_{pt} (1-\rho_{pt}) v_{pt} + \rho_{po} (1-\rho_{po}) v_{po} + \rho_{no} (1-\rho_{no}) v_{no}} \quad (4.1.)$$

Hierin bevinden zich als onbekenden onder andere de grootheden v_i , waarvoor geldt:

$$v_i = N_{0,i} q \mu_i = N_{0,i} q \frac{q d_i^2 v_i}{kT} e^{-(E_{h,i}/kT)} \equiv v_{0,i} e^{-(E_{h,i}/kT)} \quad (4.2.)$$

Deze grootheid is dus in feite niets anders als een gemodificeerde beweeglijkheid, die het rekenen vergemakkelijkt, en derhalve zal deze bij een bepaalde temperatuur, voor hetzelfde type ladingsdragers, in principe gelijk blijven in Co_3O_4 -samples met verschillende dopes of onder verschillende zuurstofdrukken doorgemeten. Hierdoor mogen de parameters $v_{0,i}$ en $E_{h,i}$ in principe niet veranderen bij het numeriek testen van het model voor deze verschillende samples.

De onbekenden ρ in de formule 4.1. zijn de ladingsdragersconcentraties. Voor deze concentraties zijn in het model een aantal, hieronder gegeven, formules gebruikt, waarbij opgemerkt dient te worden dat niet de precieze vorm van deze formules essentieel is, maar het gegeven dat het aantal positieve ladingsdragers op de tetraeders en octaeders bepaald wordt door kationvacatures bij lage temperaturen en dat bij hoge temperaturen een intrinsieke reactie zowel positieve als negatieve ladingsdragers op het octaederrooster vormt. Voor de concentratie positieve ladingsdragers op de tetraederplaatsen is in het model genomen:

$$\rho_{pt} = \rho_{Co_t^{3+}} = C_0 \cdot e^{-(E_0/kT)}$$

Dat wil zeggen dat het aantal ladingsdragers op de tetraederplaatsen enkel bepaald wordt door het aantal kationvacatures dat in het sample voorkomt en tevens dat dit aantal kationvacatures constant blijft bij verandering van de temperatuur; we beschouwen derhalve geen extra oxidatie via de gasfase. Wel is het aantal (vrije) ladingsdragers ten gevolge van de kationvacatures thermisch geactiveerd, wat betekent dat er een zekere activeringsenergie (E_0) nodig is om de ladingsdrager, behorende bij een Co^{3+} -ion op de tetraederplaatsen, los te krijgen van een kationvacature, waarna de ladingsdrager zich door het rooster kan gaan bewegen. Daar bij het numeriek uitwerken van het model de beste resultaten bereikt werden als E_0 gelijk aan nul genomen werd, wordt E_0 in het vervolg nul gesteld en derhalve buiten beschouwing gelaten. Voor de concentratie positieve ladingsdragers op de octaederplaatsen is in het hier gebruikte model genomen:

$$\rho_{po} = \rho_{Co_o^{4+}} = \rho_{Co_o^{4+}}^{vac} + \rho_{Co_o^{4+}}^{int},$$

$$\text{met } \rho_{Co_o^{4+}}^{vac} = C_1 \cdot e^{-(E_1/kT)} \quad \text{en } \rho_{Co_o^{4+}}^{int} = \sqrt{(K_3 \cdot e^{-(E_3/kT)})}$$

Dat wil zeggen dat het aantal positieve ladingsdragers op de octaederplaatsen in het model bepaald wordt door zowel het aantal kationvacatures in het rooster als door de intrinsieke reactie B.3. uit paragraaf 4.1.2. Het aantal (vrije) ladingsdragers ten gevolge van de kationvacatures is weer thermisch geactiveerd, nu met een activeringsenergie E_1 . Het aantal ladingsdragers ten gevolge van de reactie B.3. wordt bepaald uit het reactie-evenwicht, waarbij geldt:

$$(\rho_{Co_o^{4+}}^{int} + \rho_{Co_o^{4+}}^{vac}) \cdot \rho_{Co_o^{2+}}^{int} \approx \rho_{Co_o^{4+}}^{int} \cdot \rho_{Co_o^{2+}}^{vac} = K_3 \cdot e^{-(E_3/kT)} \quad (\text{daar } \rho_{Co_o^{4+}}^{int} \gg \rho_{Co_o^{4+}}^{vac} \text{ bij hoge temperaturen})$$

Tevens geldt: $\rho_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{2+} = \rho_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{4+}$ en derhalve:

$$\rho_{\text{no}} = \rho_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{2+} = \rho_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{4+} = \sqrt{(K_3 \cdot e^{-E_3/kT})}$$

Hiermee is dus ook de laatste onbekende, de concentratie van negatieve ladingsdragers op de octaederplaatsen ρ_{no} , in parameters uitgedrukt.

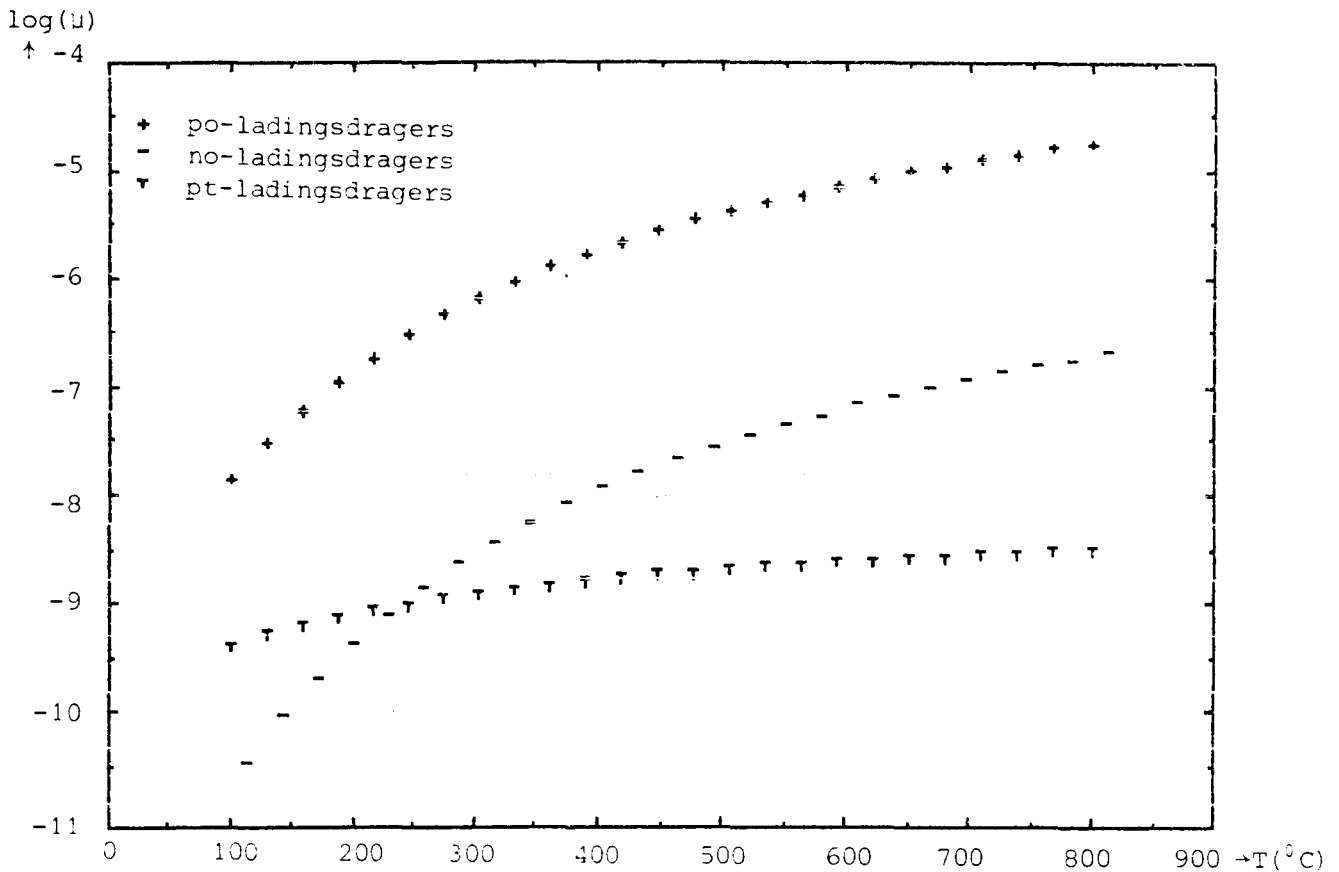
De waarden van de parameters zijn bepaald door de met het model berekende Seebeck-coëfficiënt-temperatuur-curven te vergelijken met de meetcurven, waarbij aan de parameters dusdanige waarden toegekend werden dat deze curven een zo goed mogelijke overeenstemming vertoonden. Dit is niet gedaan met een optimaliseringstechniek zoals de kleinste kwadraten methode, daar hiervoor de formules en randvoorwaarden te complex zijn. De gevonden waarden voor de parameters zijn gegeven in tabel 4.1.:

	$v_{0,pt}$	$E_{h,pt}$ (eV)	$v_{0,po}$	$E_{h,po}$ (eV)	$v_{0,no}$	$E_{h,no}$ (eV)	C_0	C_1	E_1 (eV)	K_3	E_3 (eV)
Co_3O_4 in 1 atm. O_2	23.5125	0,1	$3,75 \cdot 10^6$	0,35	131250	0,45	0,14	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8
Co_3O_4 in 0,2 atm. O_2	23.5125	0,1	$3,75 \cdot 10^6$	0,35	131250	0,45	0,1	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8
Co_3O_4 in 0,001 atm. O_2	23.5125	0,1	$3,75 \cdot 10^6$	0,35	131250	0,45	0,035	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8

Tabel 4.1. parameterwaarden voor curven van Co_3O_4 onder verschillende zuurstofdrukken

Het is nuttig om de waarden van deze parameters eens nader te beschouwen. Eerst wordt gekeken naar de zes parameters ($v_{0,i}$ en $E_{h,i}$) die samenhangen met de beweeglijkheden van de verschillende typen ladingsdragers. In figuur 4.2.2.1. is in een grafiek de logaritmische van de beweeglijkheid (in cm^2/Vs), zoals berekend uit de in tabel 4.1. gegeven waarden voor de parameters, van de verschillende typen ladingsdragers uitgezet als functie van de temperatuur. Uit deze grafiek zijn de volgende trends te halen:

-de beweeglijkheid van de positieve ladingsdragers op de octaederplaatsen is in het gehele temperatuurgebied aanmerkelijk groter dan die van de positieve ladingsdragers op de tetraederplaatsen, wat aannemelijk gemaakt kan worden door de kleinere afstand tussen de octaederplaatsen ten opzichte van die tussen de tetraederplaatsen te beschouwen. De afstand tussen twee octaederplaatsen is namelijk $\frac{1}{2}\sqrt{2} a$, waarbij a de



Figuur 4.2.2.1. Logarithme van de beweeglijkheden als functie van de temperatuur

roosterconstante is, en die tussen twee tetraederplaatsen $\frac{1}{\sqrt{3}}$ a.

-de beweeglijkheid van de positieve ladingsdragers op de octaederplaatsen is in het gehele temperatuurgebied aanmerkelijk groter dan die van de negatieve ladingsdragers op de octaederplaatsen. Dit kan niet verklaard worden door de onderlinge afstanden te vergelijken (deze zijn namelijk hetzelfde) en derhalve zijn er nog meer factoren die de beweeglijkheid van een bepaald type ladingsdrager bepalen.

-de beweeglijkheid van de ladingsdragers op de octaederplaatsen neemt sneller toe bij oplopende temperatuur dan die van de ladingsdragers op de tetraederplaatsen, wat wil zeggen dat in het octaederrooster een hogere activeringsenergie overwonnen moet worden bij het hopping-proces dan in het tetraederrooster. Beschouwingen van de spin-toestanden van de verschillende kationen op de verschillende roosterplaatsen zouden hiervoor een verklaring kunnen leveren, waarbij uitgegaan wordt van de veronderstelling dat hopping tussen twee kationen met eenzelfde spin-toestand makkelijker verloopt dan tussen twee kationen met verschillende spin-toestand ("low" en "high" spin). Dit concept is in dit werk echter niet verder uitgewerkt.

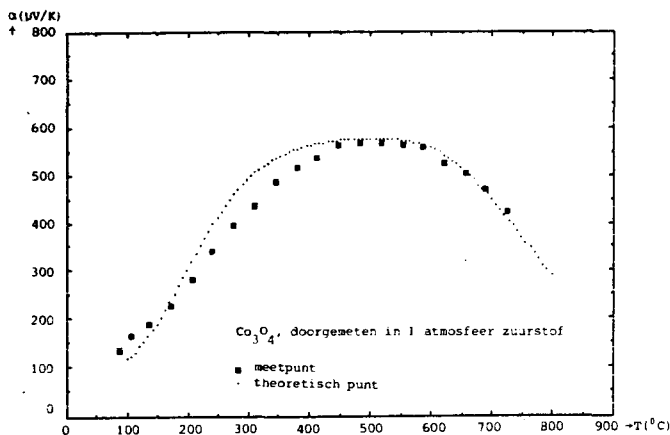
De waarden van de parameters K_3 en E_3 bepalen het intrinsieke gedrag van de Co_3O_4 -samples en derhalve zullen ook deze gelijk moeten blijven bij het doorrekenen van het model voor het fitten van de meetcurven van Co_3O_4 -samples met verschillende dopes of onder verschillende zuurstofdrukken doorgemeten.

De parameters C_0 , C_1 en E_1 zijn gerelateerd aan het aantal kationvacatures in het rooster en de waarden hiervan moeten afnemen als gemeten wordt aan een meer gereduceerd materiaal. Het aantal ladingsdragers op de tetraeder- en octaederplaatsen dat ten gevolge van deze vacatures kan ontstaan, is bij verschillende zuurstofdrukken ongeveer (volgt uit de waarden van tabel 4.1.):

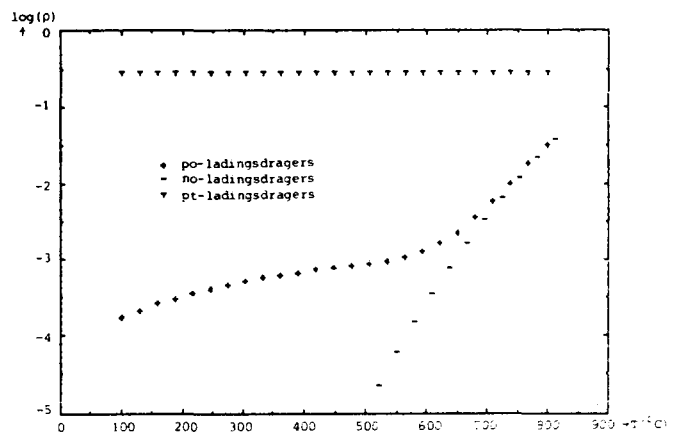
	tetraederladingsdragers t.g.v. vacatures	octaederladingsdragers t.g.v. vacatures
Co_3O_4 in 1 atm. O_2	0,14	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Co_3O_4 in 0,2 atm. O_2	0,1	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Co_3O_4 in 0,001 atm. O_2	0,035	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Het aantal ladingsdragers ten gevolge van vacatures neemt dus inderdaad af op zowel de octaederplaatsen als de tetraederplaatsen, indien aan een meer gereduceerd materiaal (d.w.z. bij een lagere zuurstofdruk) gemeten wordt.

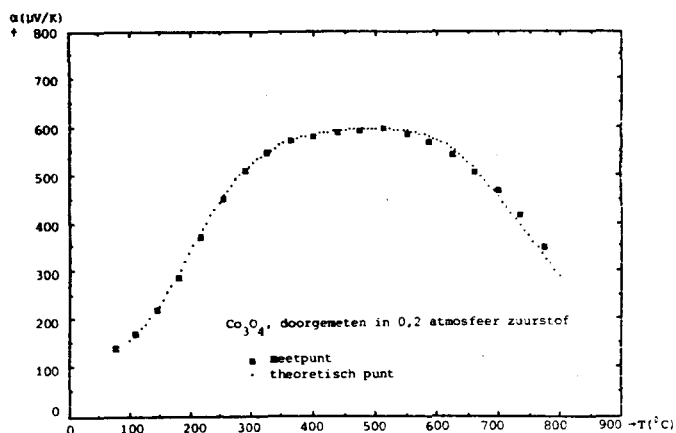
De resultaten van de curve-fitting met het model en de waarden van de parameters uit tabel 4.1. zijn in grafieken weergegeven voor de Seebeckcoëfficiëntmetingen aan Co_3O_4 samples onder verschillende zuurstofdrukken in de figuren 4.2.2.2a tot en met 4.2.2.4a. In de b-figuren staat voor deze samples de logarithme van de aantallen ladingsdragers tegen de temperatuur uitgezet, om een duidelijker inzicht te verschaffen in het gedrag van de ladingsdragersconcentraties in het sample tijdens de meting.



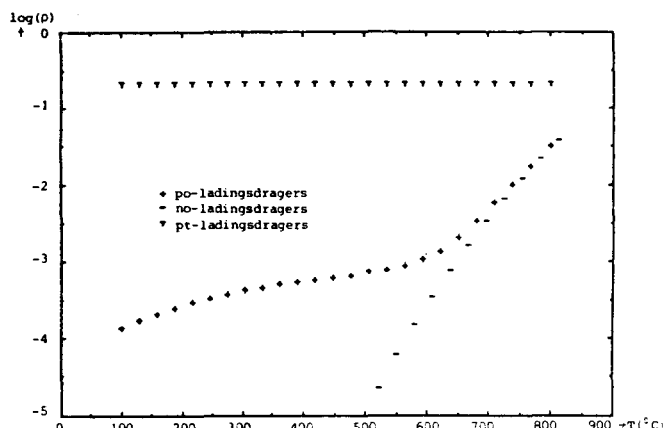
Figuur 4.2.2.2a Seebeckcoëfficiëntmeting aan Co_3O_4 in 1 atm. P_{O_2} .



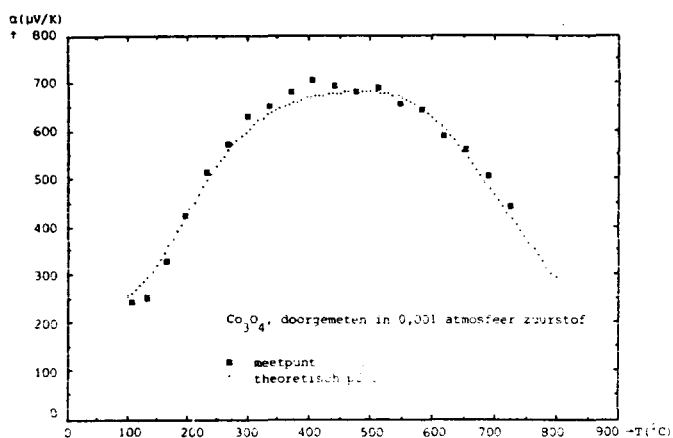
Figuur 4.2.2.2b Ladingsdragersconcentraties in Co_3O_4 in 1 atm. P_{O_2} .



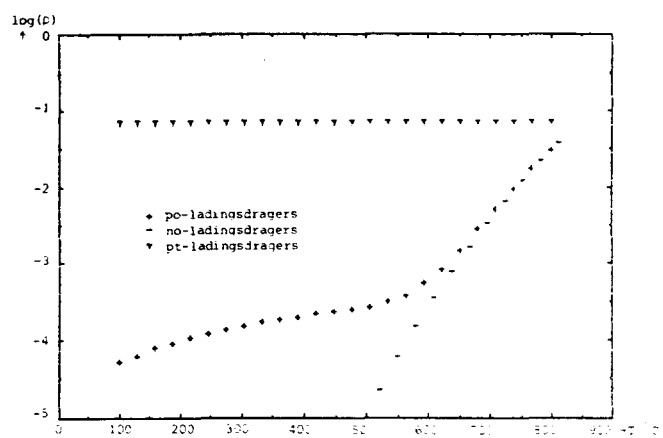
Figuur 4.2.2.3a Seebeckcoëfficiëntmeting aan Co_3O_4 in 0,2 atm. P_{O_2} .



Figuur 4.2.2.3b Ladingsdragersconcentraties in Co_3O_4 in 0,2 atm. P_{O_2} .



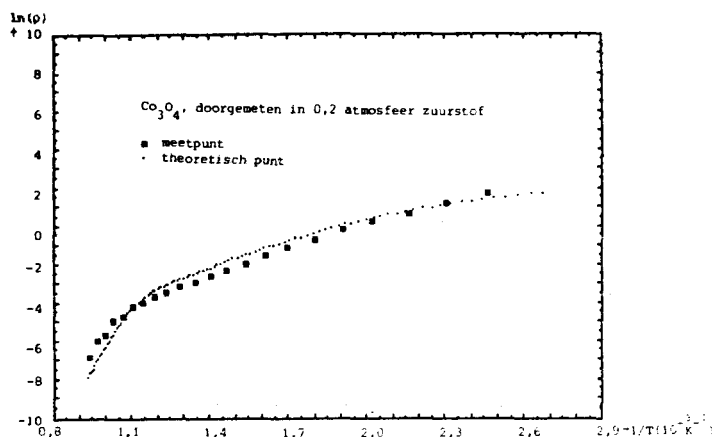
Figuur 4.2.2.4a Seebeckcoëfficiëntmeting aan Co_3O_4 in 0,001 atm. P_{O_2} .



Figuur 4.2.2.4b Ladingsdragersconcentraties in Co_3O_4 in 0,001 atm. P_{O_2} .

Over het iets te vlak zijn van de theoretische curve in figuur 4.2.2.4a en het iets te stijl zijn ervan in figuur 4.2.2.2a kan het volgende opgemerkt worden. Het is mogelijk dat door de zeer hoge concentratie kationvacatures de activeringsenergie van de beweeglijkheid enigzins afhankelijk is van die concentratie. Door een hogere vacatureconcentratie zou de activeringsenergie dan iets omhoog gaan vanwege de toename van de wanorde in het rooster. Deze aanpassing verwerken in de parameterwaarden zou inderdaad een beter helling in de beide theoretische curven tot gevolg hebben. Het leek echter beter om in dit stadium slechts een meer globale beschrijving van het model te geven en geen eventuele tweede orde invloeden mee te nemen.

De resultaten voor de curve-fitting van de weerstandmeting zijn in een grafiek weer-gegeven in figuur 4.2.2.5. voor Co_3O_4 , doorgemeten in 0,2 atmosfeer zuurstofdruk. De



Figuur 4.2.2.5. Weerstandmeting aan Co_3O_4 in 0,2 atm. P_{O_2} .

curve van de weerstandmeting is met gebruikmaking van het model derhalve redelijk te benaderen voor zuiver Co_3O_4 , dit in tegenstelling tot de in de volgende paragrafen te behandelen Co_3O_4 -samples met dopes, waarbij de korrelgrenseffecten een te grote invloed gaan krijgen.

Tenslotte dient opgemerkt te worden dat niet zozeer de exacte waarden van de in het model gebruikte parameters van belang zijn, maar veel meer de mogelijkheid om met een zinnige parameterkeuze de gegeven curven theoretisch te benaderen, wat aantoont dat het eerder beschreven model goed voldoet.

4.2.3. Numeriek testen van het model voor Co_3O_4 met Lithium-dopes

Ook bij het fitten van de curven van de Seebeckcoëfficiëntmetingen aan Co_3O_4 -samples met verschillende Lithium-dopes is uitgegaan van de formule 4.1., waarbij de onbekenden in deze formule op dezelfde wijze gedefinieerd worden als voor zuiver Co_3O_4 . De parameters C_1 en E_1 , die bij zuiver Co_3O_4 samenhangen met het aantal kationvacatures, zijn echter in dit geval gerelateerd aan het aantal Li^+ -ionen in het rooster. Hierbij is E_1 nu derhalve de activeringsenergie die overwonnen moet worden om een ladingsdrager, behorende bij een Co^{4+} -ion op de octaederplaatsen, los te maken van een Li^+ -ion en K_1 is het aantal Li^+ -ionen in het sample dat een ladingsdrager op de octaederplaatsen kan creëren. Het aantal kationvacatures dat ladingsdragers op de tetraeder- of octaederplaatsen kan creëren is nul gesteld, wat niet wil zeggen dat dit inderdaad nul is, maar dat het zo klein is dat de invloed ervan op de geleiding te verwaarlozen

is. De parameterwaarden, die op dezelfde manier bepaald zijn als in de vorige paragraaf, zijn gegeven in tabel 4.2., waarbij onderscheid is gemaakt tussen metingen in

	C_0	C_1	E_1 (eV)	K_3	E_3 (eV)
$\text{Co}_{2,9955}\text{Li}_{0,0045}\text{O}_4$, "up"	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,025	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8
$\text{Co}_{2,9955}\text{Li}_{0,0045}\text{O}_4$, "down"	0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,06	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8
$\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$, "up"	0	$3,3 \cdot 10^{-3}$	-0,005	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8
$\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$, "down"	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-0,005	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8
$\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$, "up"	0	$4,1 \cdot 10^{-3}$	-0,05	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8
$\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$, "down"	0	$3,5 \cdot 10^{-3}$	-0,05	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8

Tabel 4.2. parameterwaarden voor curven van Co_3O_4 met verschillende Lithium-dopes

een opgaand ("up") en een neergaand ("down") temperatuurtraject, daar de curven van de Seebeckcoëfficiënten in deze trajecten van elkaar verschillen. Uit de verschillende waarden voor C_1 uit de tabel bij "up"- en "down"-metingen blijkt dat opwarming van het sample tot ± 830 °C een vermindering van C_1 tot gevolg heeft. Dit zou verklaard kunnen worden door aan te nemen dat een deel van de Li^+ ionen door het reducerende karakter van de omgeving bij hoge temperaturen uit het rooster gestoten wordt en op de korrelgrenzen terecht komt (een Li^+ -ion heeft in Co_3O_4 dezelfde uitwerking als een vacature en kan derhalve in een reducerende omgeving eenzelfde gedrag vertonen). Hierop wordt later teruggekomen als de weerstandmetingen aan Co_3O_4 -samples met Lithium-dopes besproken worden.

De waarden van de parameter E_1 worden bij hoge Lithium-dopes negatief, wat uiteraard niet verklaard kan worden door E_1 als een activeringsenergie te beschouwen die overwonnen moet worden, daar deze nooit negatief kan worden. Het is mogelijk dat deze negatieve waarden van E_1 veroorzaakt worden door verschuivingen van Li^+ -ionen van het octaeder- naar het tetraederrooster, waardoor het aantal ladingsdragers op de octaederplaatsen verminderd zou kunnen worden, doch dit is enkel een eerste aanzet tot een verklaring te noemen.

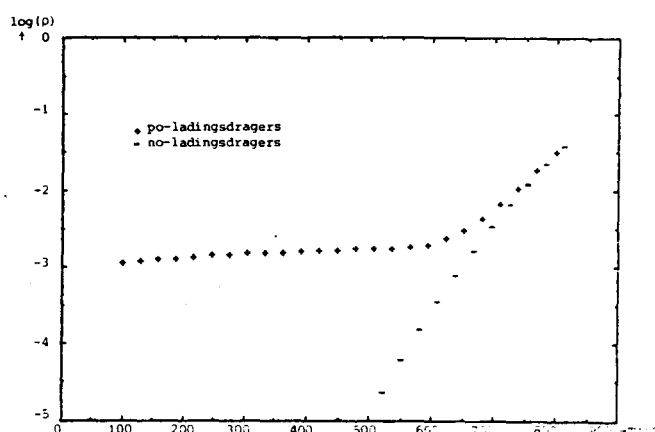
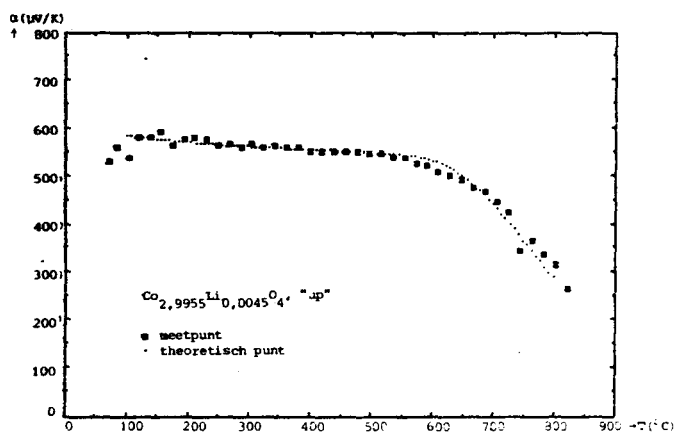
Het is interessant om de concentratie ladingsdragers op de octaederplaatsen te vergelijken met de concentratie van de Lithium-dope. Bij kamertemperatuur worden de

volgende waarden gevonden:

concentratie Lithium-dope	concentratie ladingsdragers op octaeders
0,0045	0,0015
0,01	0,0034
0,1	0,031

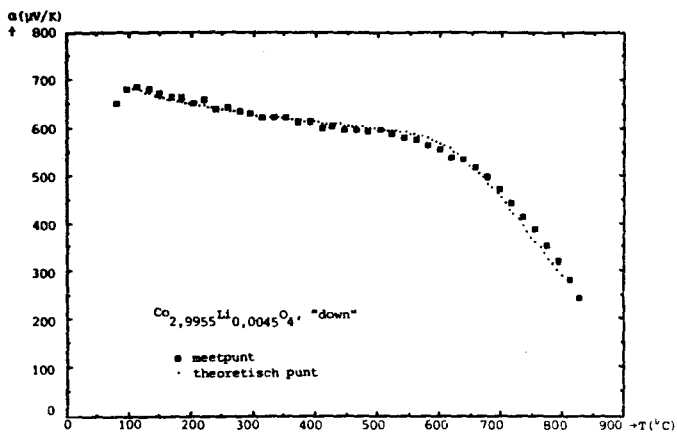
Het blijkt derhalve dat bij kamertemperatuur ongeveer 1/3 van de ingebouwde Li^+ -ionen een ladingsdrager op de octaederplaatsen creëert en dat dit deel onafhankelijk is van de grootte van de Lithium-dope (bij de hier gebruikte dope-concentraties).

De resultaten van de curve-fitting, voor de Seebeckcoëfficiëntmetingen aan Co_3O_4 -samples met verschillende Lithium-dopes, met het model en de waarden van de parameters uit tabel 4.2. zijn weergegeven in grafieken in figuur 4.2.3.1a tot en met figuur 4.2.3.6a. In de erbij behorende b-figuren staat voor de verschillende samples weer de logaritme van de aantallen ladingsdragers tegen de temperatuur uitgezet. Uit deze figuren blijkt dat met het model ook de Seebeckcoëfficiënt-meetcurven van Co_3O_4 -samples met Lithium-dopes redelijk te benaderen zijn en dat derhalve ook hiervoor het model voldoet.

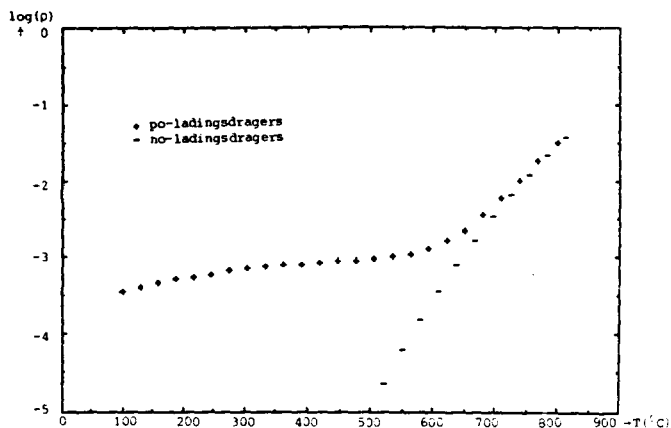


Figuur 4.2.3.1a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,9955}\text{Li}_{0,0045}\text{O}_4$, "up"

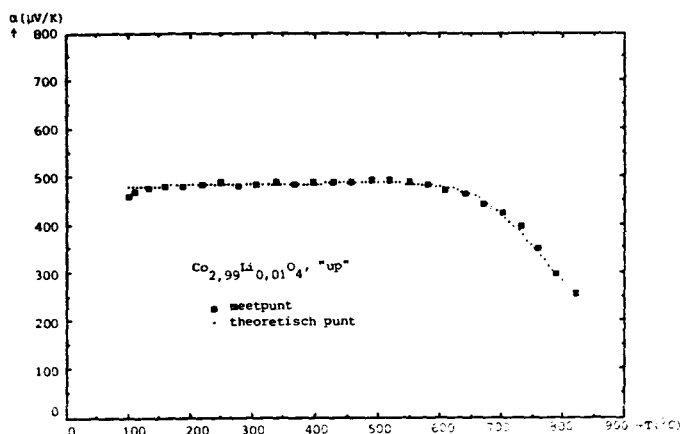
Figuur 4.2.3.1b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,9955}\text{Li}_{0,0045}\text{O}_4$, "up"



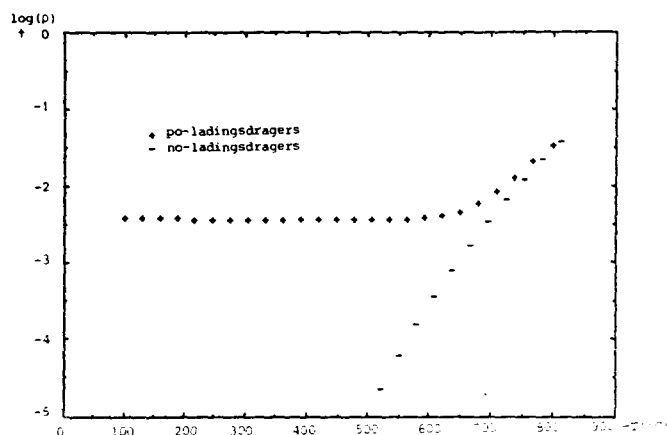
Figuur 4.2.3.2a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,9955}\text{Li}_{0,0045}\text{O}_4$, "down"



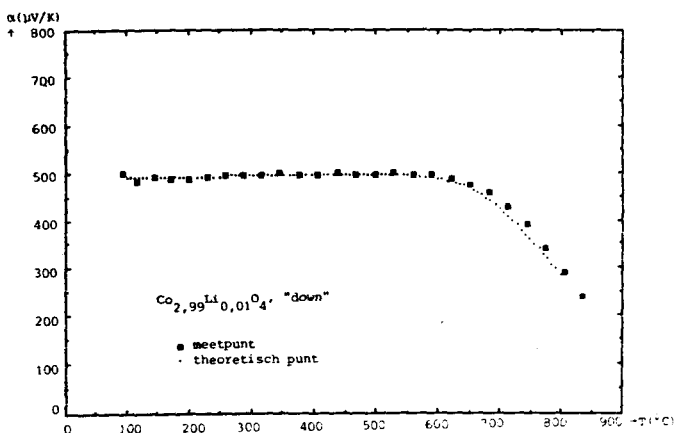
Figuur 4.2.3.2b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,9955}\text{Li}_{0,0045}\text{O}_4$, "down"



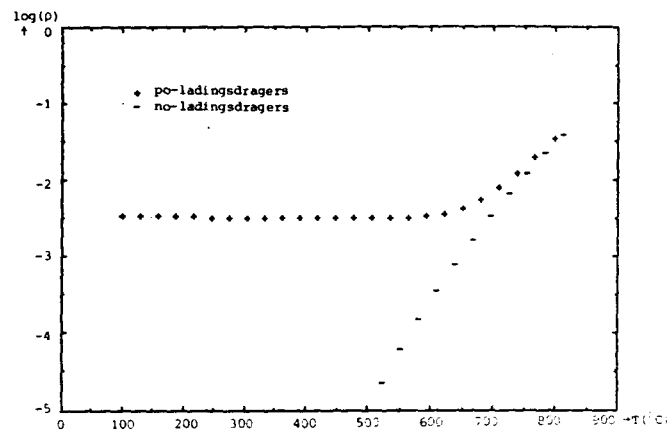
Figuur 4.2.3.3a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$, "up"



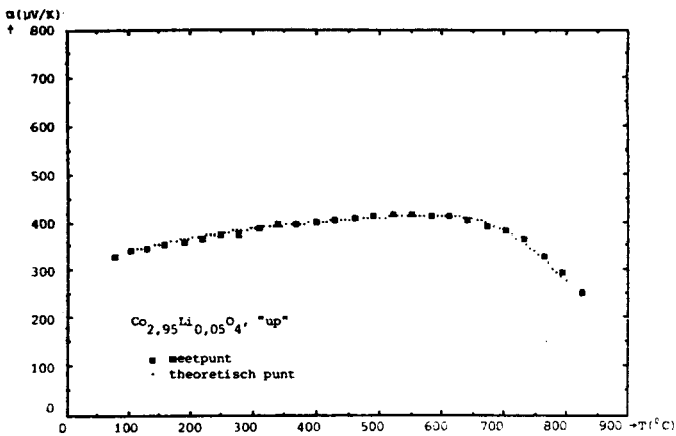
Figuur 4.2.3.3b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$, "up"



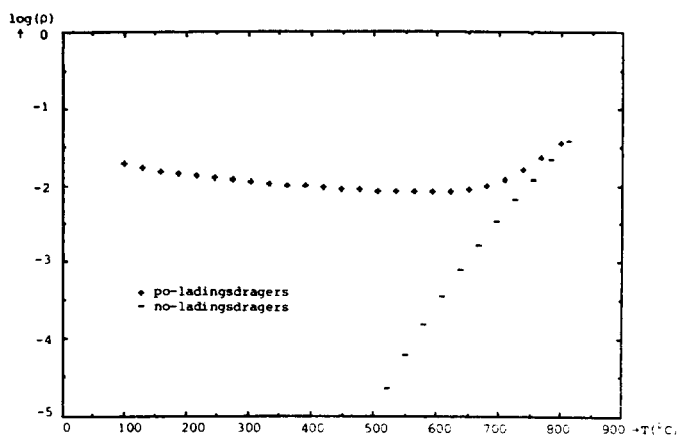
Figuur 4.2.3.4a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$, "down"



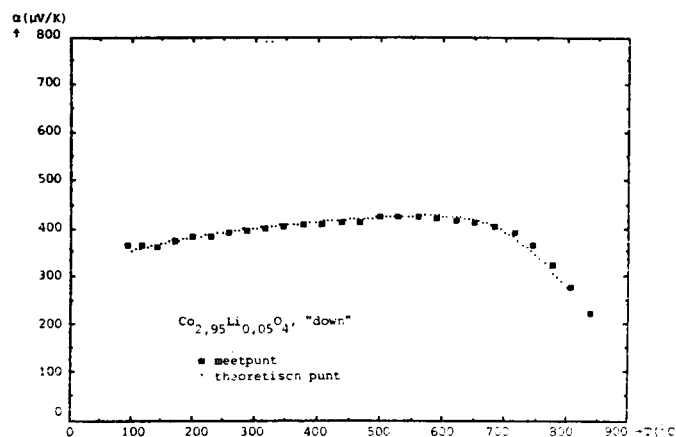
Figuur 4.2.3.4b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$, "down"



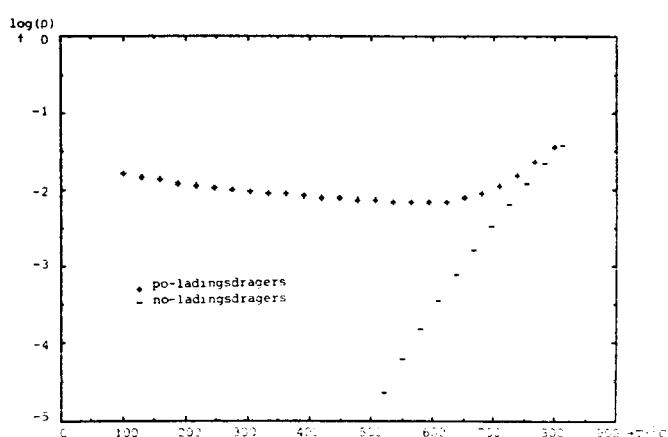
Figuur 4.2.3.5a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$, "up"



Figuur 4.2.3.5b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$, "up"



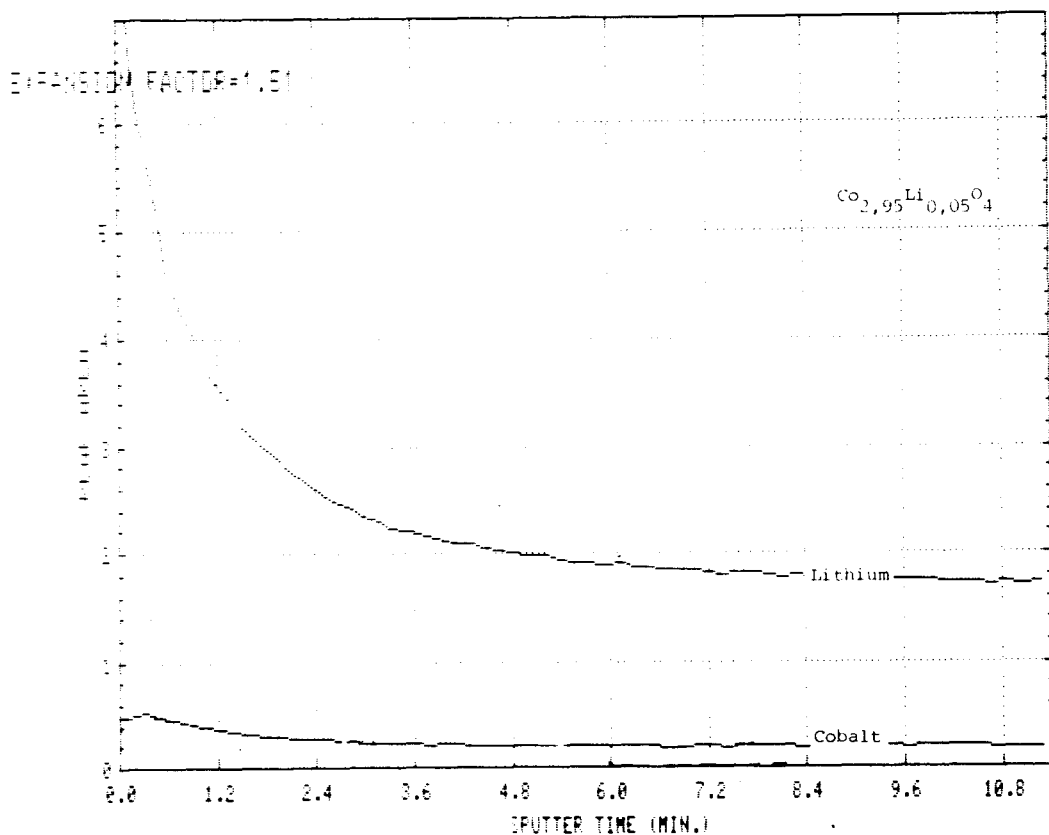
Figuur 4.2.3.6a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$, "down"



Figuur 4.2.3.6b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$, "down"

De weerstand van de Co_3O_4 -samples met Lithium-dope neemt bij lage temperaturen zeer sterk af met toenemende dope-concentratie. Dit is te verklaren uit de sterke toename van het aantal Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen ten gevolge van de ingebouwde Li^+ -ionen, maar bij het numeriek testen van het model voor de weerstandmetingen met de parameterwaarden uit tabel 4.2. blijkt een vrij grote discrepantie te bestaan tussen de meetcurven en de berekende curven. Hierbij is de gemeten weerstand aanmerkelijk lager dan de berekende weerstand. Nu is het echter noodzakelijk te realiseren dat de samples polykristallijn zijn en dat korrelgrenzen derhalve de geleiding kunnen beïnvloeden. Een sterkere afname van de weerstand dan berekend zou nu kunnen ontstaan door een verhoogde concentratie Li^+ -ionen op de korrelgrenzen, waardoor de-

ze een goed geleidend netwerk gaan vormen. Het verschil tussen de "up"- en "down"-metingen aan de verschillende samples, waarbij uit de Seebeckcoëfficiëntmetingen blijkt dat het aantal ladingsdragers op de octaederplaatsen bij een "down"-meting lager is dan bij een "up"-meting (C_1 neemt af) en uit de weerstandmetingen dat de geleiding juist beter verloopt bij een "down"-meting, is dan te verklaren door aan te nemen dat tijdens de meting bij hoge temperaturen een deel van de Li^+ -ionen naar de korrelgrenzen gaat. Dit betekent namelijk dat in de bulk het aantal Li^+ -ionen, en derhalve ook het aantal erdoor gecreëerde ladingsdragers op de octaederplaatsen, afneemt en tevens dat de concentratie van Li^+ -ionen op de korrelgrenzen nog groter wordt, waardoor het netwerk van korrelgrenzen nog beter gaat geleiden. Om te onderzoeken of de concentratie Li^+ -ionen op de korrelgrenzen inderdaad groter is dan in de korrels zelf, is een SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)-meting verricht aan een Co_3O_4 -sample met Lithium-dope ($\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$). SIMS is een methode om een materiaal te onderzoeken, waarbij een oppervlak beschoten wordt met versnelde Argon-



Figuur 4.2.3.7. SIMS-meting aan $\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$

ionen, die de ionen aan dat oppervlak wegslaan, waarna deze met een massaspectrograaf geanalyseerd kunnen worden. Daar het oppervlak voortdurend door de Argon-ionen weggesputterd wordt, zal de sinds het begin van het experiment verlopen tijd evenredig zijn met de oorspronkelijk diepte van het oppervlak ten opzichte van het beginoppervlak. Het hier door te meten sample wordt doorgebroken, waarbij de korrelgrenzen aan het oppervlak komen (polykristallijn materiaal is minst sterk op de korrelgrenzen). Bij de SIMS-meting zal derhalve eerst de korrelgrens onderzocht worden en pas na verloop van tijd de korrel zelf. Geanalyseerd met de massaspectrograaf worden de Cobalt- en de Lithium-ionen, waarbij de hoogte van de signalen evenredig is met de concentratie van deze ionen aan het onderzochte oppervlak. Het resultaat van de meting is gegeven in figuur 4.2.3.7. Uit dit resultaat blijkt dat de concentratie Li^+ -ionen inderdaad vele malen groter is aan de korrelgrens dan in de korrel zelf.

4.2.4. Numeriek testen van model voor Co_3O_4 met Titaan-dopes

Bij het doorrekenen van het model voor de Seebeckcoëfficiëntmetingen aan Co_3O_4 -samples met verschillende Titaan-dopes, wordt weer uitgegaan van formule 4.1., waarbij alle onbekenden weer op dezelfde manier gedefinieerd worden als in paragraaf 4.2.2., met uitzondering van ρ_{po} en ρ_{no} . Door het inbouwen van Ti^{4+} -ionen in het rooster zullen namelijk twee processen plaatsvinden:

-er worden ter compensatie van de $4+$ -ladingen van de Titaanionen extra Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen ingebouwd.

-een deel van de in zuiver Co_3O_4 aanwezige Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen wordt ten gevolge van het aanwezig zijn van de extra Co^{2+} -ionen afgebroken.

In het hier gebruikte model worden nu deze processen met de volgende parameters ingebouwd:

C_4 = aantal Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen dat door de Titaan-dope gecreëerd wordt.

E_4 = energie die bepaalt in hoeverre de concentratie van Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen door het ingebouwde Titaan afneemt.

HE = factor die bepaalt in hoeverre E_4 met de temperatuur verandert.

Met deze parameters gelden nu de volgende formules voor ρ_{no} en ρ_{po} :

$$\rho_{\text{no}} = \rho_{\text{no}}(\text{zuiver } \text{Co}_3\text{O}_4) + C_4 \quad \text{en}$$

$$\rho_{po} = \rho_{po}(\text{zuiver Co}_3\text{O}_4) \cdot e^{-(E_4'/kT)} \quad \text{met} \quad E_4' = E_4 \cdot e^{-(HE/kT)}$$

De parameter HE is ingevoerd om te corrigeren voor het feit dat de Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen minder last van de Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen zullen hebben als de concentratie Co^{4+} -ionen kleiner wordt, en hoewel deze correctie op het eerste gezicht erg groot lijkt is deze in het temperatuurgebied waarin de grootte E_4 invloed heeft op de berekende curven slechts relatief klein. Er dient echter weer met nadruk op gewezen te worden dat de exacte manier waarop de invloed van de Titaan-dope in het model verwerkt is, niet van essentieel belang is, doch wel dat deze dope zowel Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen creëert als Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen afbreekt. De parameterwaarden, die op dezelfde manier bepaald zijn als in paragraaf 4.2.2., zijn gegeven in tabel 4.3., waarbij weer onderscheid is

	C_0	C_1	E_1 (eV)	K_3	E_3 (eV)	C_4	E_4 (eV)	HE (eV)
$\text{Co}_{2,999}\text{Ti}_{0,001}\text{O}_4$, "up"	0,24	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,9	0,185
$\text{Co}_{2,999}\text{Ti}_{0,001}\text{O}_4$, "down"	0,22	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$2 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,185
$\text{Co}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$, "up"	0,17	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$3 \cdot 10^{-3}$	1,33	0,185
$\text{Co}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$, "down"	0,135	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1,15	0,185
$\text{Co}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$, "up"	0	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,78	0
$\text{Co}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$, "down"	0	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$0,8 \cdot 10^{-2}$	0,83	0

Tabel 4.3. parameterwaarden voor curven van Co_3O_4 met verschillende Titaan-dopes

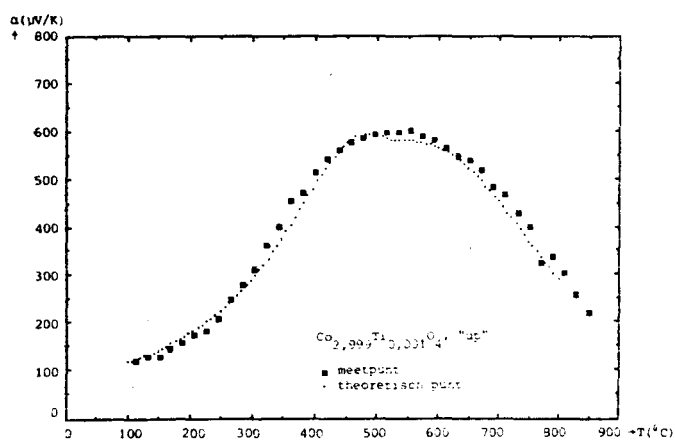
gemaakt tussen "up"- en "down"-metingen. Deze waarden geven de volgende trends te zien:

- het aantal Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen ten gevolge van vacatures neemt af met toenemende Titaan-dope.
- het aantal Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen ten gevolge van Ti^{4+} -ionen neemt toe met toenemende Titaan-dope.
- zowel het aantal Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen als het aantal Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen ten gevolge van vacatures is lager bij een "down"-meting, en derhalve wordt ook hier het sample licht gereduceerd bij hoge temperaturen.

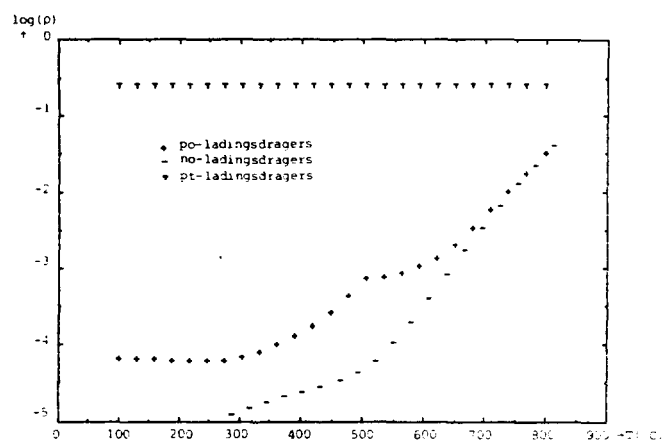
-het aantal Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen ten gevolge van Ti^{4+} -ionen is lager bij een "down"-meting, wat erop wijst dat het ook hier mogelijk is dat een gedeelte van het Titaan bij hoge temperaturen naar de korrelgrenzen migreert.

Bij het fitten van de curven voor de Seebeckcoëfficiëntmetingen blijken bij hoge Titaan-dopes (0,1) de berekende waarden hoger te liggen dan de meetwaarden bij hoge temperaturen. Deze discrepantie is niet op te heffen door de parameters C_4 , E_4 en HE te variëren. Het vermoeden bestaat dat bij hoge concentraties van een bepaalde dope de correctiefactor $(1-\rho)$ in de formule van Heikes (2.5.) niet correct is. Bij het doorrekenen van het model is nu een correctiefactor genomen die aanzienlijk kleiner is en die derhalve een veel groter invloed heeft. Deze nieuwe correctiefactor heeft een verlaging van De Seebeckcoëfficiënt tot gevolg bij hoge temperaturen, doch een verhoging van de weerstand (zie formules 2.6. en 2.4.) bij deze temperaturen. Daar dit precies is wat gemeten wordt, blijkt het invoeren van deze nieuwe correctiefactor een bijdrage te leveren aan een betere interpretatie van de meetresultaten. De conclusie die hieruit getrokken kan worden is dat de formules 2.5. en 2.6. bij het inbrengen van een hoge concentratie vreemde ionen in het rooster, niet meer correct zijn.

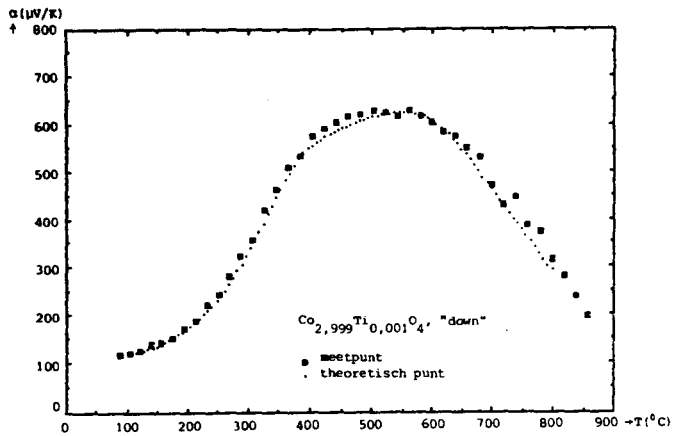
De resultaten van de curve-fitting, voor de Seebeckcoëfficiëntmetingen, met het model en de waarden van de parameters uit tabel 4.3. zijn weergegeven in grafieken in figuur 4.2.4.1a tot en met figuur 4.2.4.6a. In de erbij behorende b-figuren staat voor de verschillende samples weer de logaritme van de aantallen ladingsdragers tegen



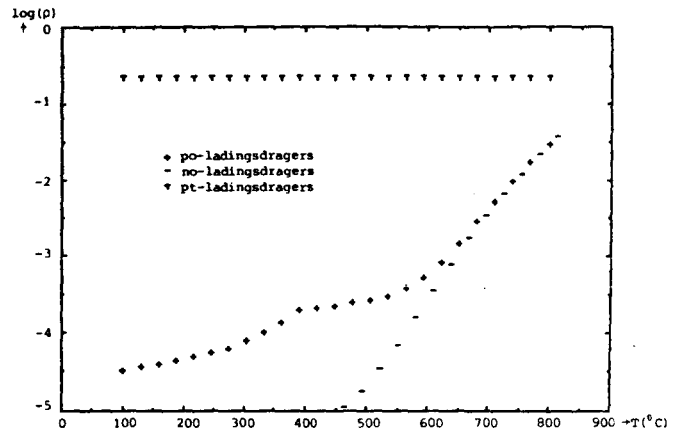
Figuur 4.2.4.1a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,999}\text{Ti}_{0,001}\text{O}_4$, "up"



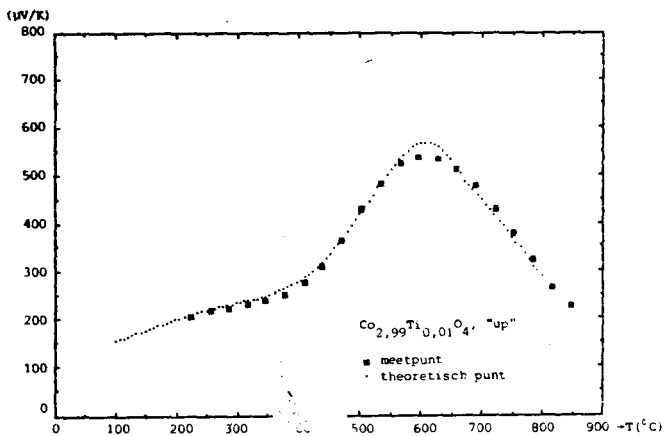
Figuur 4.2.4.1b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,999}\text{Ti}_{0,001}\text{O}_4$, "up"



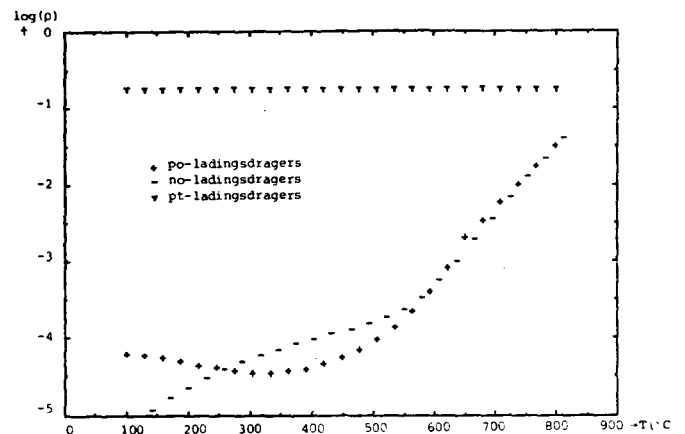
Figuur 4.2.4.2a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,999}\text{Ti}_{0,001}\text{O}_4$, "down"



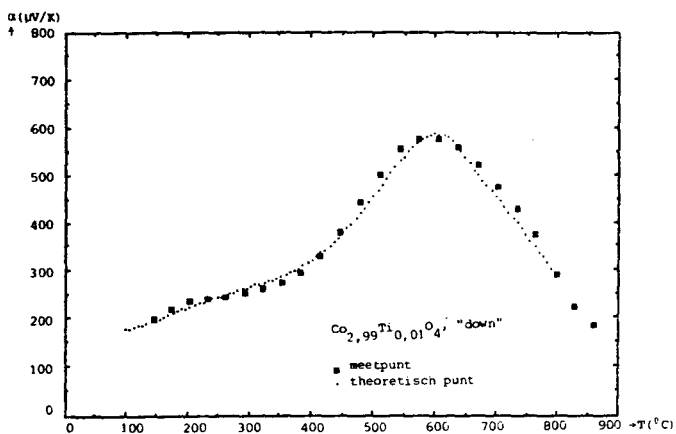
Figuur 4.2.4.2b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,999}\text{Ti}_{0,001}\text{O}_4$, "down"



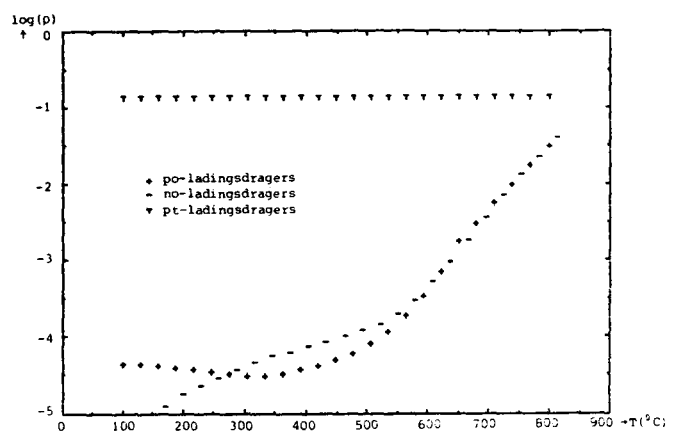
Figuur 4.2.4.3a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$, "up"



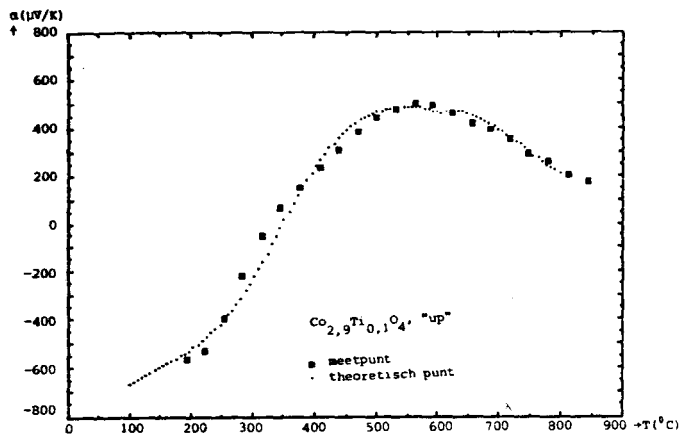
Figuur 4.2.4.3b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$, "up"



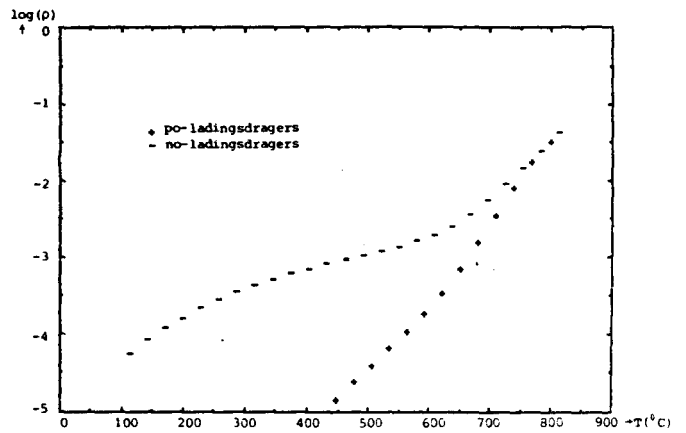
Figuur 4.2.4.4a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$, "down"



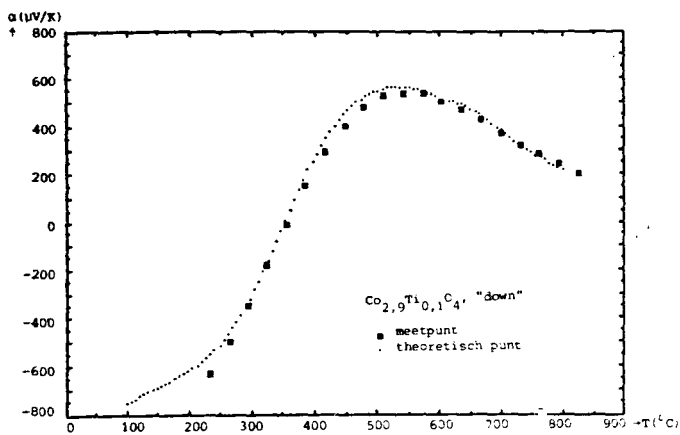
Figuur 4.2.4.4b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$, "down"



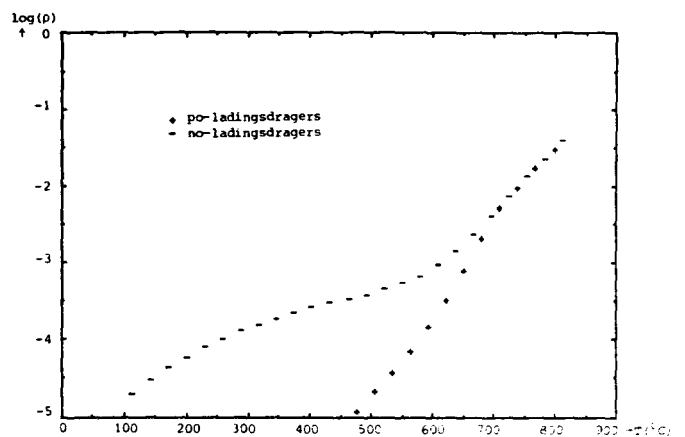
Figuur 4.2.4.5a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$, "up"



Figuur 4.2.4.5b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$, "up"



Figuur 4.2.4.6a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$, "down"



Figuur 4.2.4.6b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$, "down"

de temperatuur uitgezet. Uit deze figuren blijkt dat met het model en de besproken aanpassingen ook de Seebeckcoëfficiënt-meetcurven van Co_3O_4 -samples met Titaan-dopes redelijk te benaderen zijn en dat derhalve het model ook hiervoor voldoet.

Van de weerstandmetingen worden de trends (b.v. verhoging weerstand met toenemende Titaan-dope) goed door het model verklaard, doch de numerieke waarden vertonen weer enige discrepantie, wat wederom toegeschreven kan worden aan het optreden van korrelgrenseffecten.

4.2.5. Numeriek testen van model voor Co_3O_4 met Mangaan-dopes

Bij het doorrekenen van het model voor de Seebeckcoëfficiëntmetingen aan Co_3O_4 -samples met verschillende Mangaan-dopes wordt weer uitgegaan van formule 4.1. Een Mangaan-ion dat ingebouwd wordt kan in het rooster komen te zitten als Mn^{2+} -, Mn^{3+} - of als Mn^{4+} -ion. Daar de curven van de Seebeckcoëfficiëntmetingen veel overeenkomst vertonen met die aan Co_3O_4 -samples met Titaan-dopes, is aangenomen dat (althans een gedeelte van) de Mangaan-ionen als Mn^{4+} -ion in het rooster ingebouwd worden. Om deze reden is het model op dezelfde wijze aangepast als in de vorige paragraaf, inclusief het invoeren van een nieuwe correctiefactor in de formule van Heikes (2.5.) bij hoge dope-concentraties. De parameterwaarden, die op dezelfde wijze bepaald zijn als in de vorige paragrafen, zijn gegeven in tabel 4.4., waarbij we-

	C_0	C_1	E_1 (eV)	K_3	E_3 (eV)	C_4	E_4 (eV)	HE (eV)
$\text{Co}_{2,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_4$, "up"	0,18	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$6 \cdot 10^{-3}$	0,55	0,09
$\text{Co}_{2,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_4$, "down"	0,16	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$4 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,07
$\text{Co}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, "up"	0,12	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,55	0,065
$\text{Co}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, "down"	0,047	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$0,89 \cdot 10^{-2}$	0,6	0,1
$\text{Co}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$, "up"	0,07	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1	0,04
$\text{Co}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$, "down"	0,002	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	$5,69 \cdot 10^{14}$	3,8	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,8	0,09

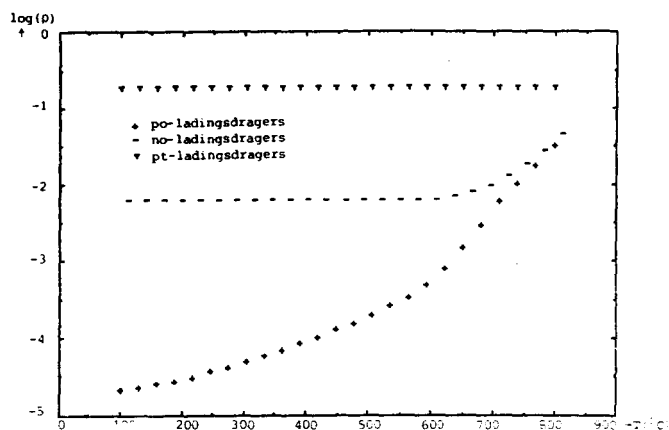
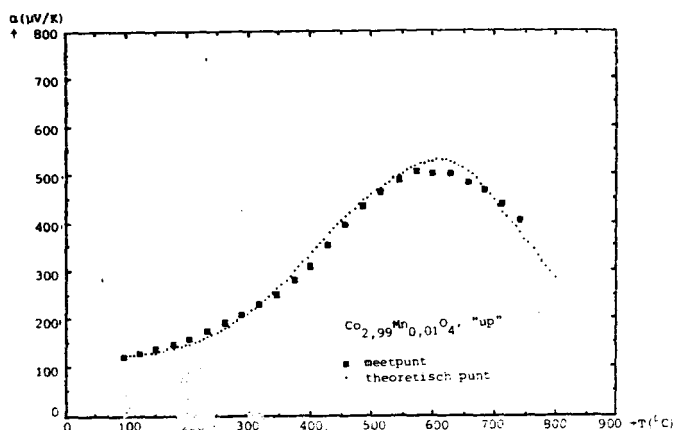
Tabel 4.4. parameterwaarden voor curven van Co_3O_4 met verschillende Mangaan-dopes

derom onderscheid is gemaakt tussen "up"- en "down"-metingen. Deze waarden geven de volgende trends te zien:

- het aantal Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen ten gevolge van vacatures neemt af met toenemende Mangaan-dope, doch minder sterk dan bij de Titaan-dopes uit de vorige paragraaf, waardoor hier de invloed ervan ook bij hogere Mangaan-dopes blijft gelden.
- het aantal Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen ten gevolge van Mn^{4+} -ionen neemt toe met toenemende Mangaan-dope.
- zowel het aantal Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen als het aantal Co^{3+} -ionen op de

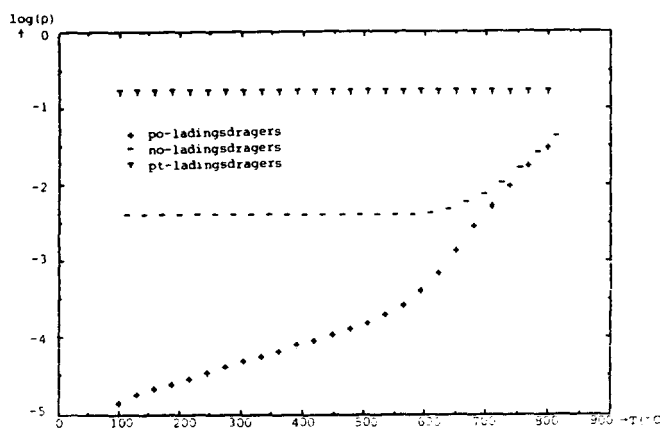
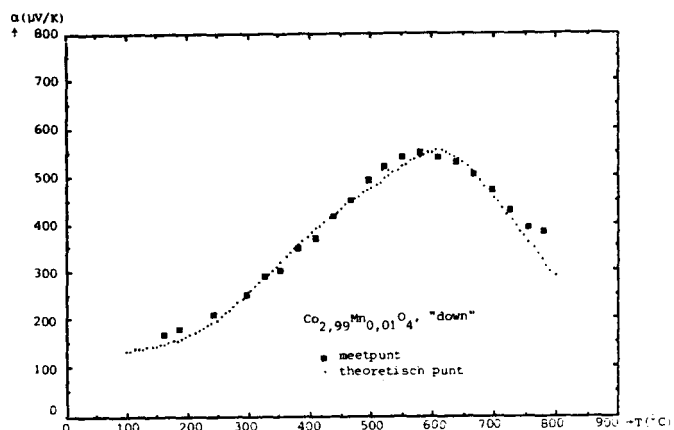
tetraederplaatsen ten gevolge van vacatures is lager bij een "down"-meting, en derhalve wordt ook hier het sample licht gereduceerd bij hoge temperaturen. -het aantal Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen ten gevolge van de Mn^{4+} -ionen is lager bij een "down"-meting, wat erop wijst dat het ook hier mogelijk is dat een gedeelte van het Mangaan bij hoge temperaturen naar de korrelgrenzen migreert.

De resultaten van de curve-fitting, voor de Seebeckcoëfficiëntmetingen, met het model en de waarden van de parameters uit tabel 4.4. zijn weergegeven in grafieken in figuur 4.2.5.1a tot en met figuur 4.2.5.6a. In de erbij behorende b-figuren staat voor de verschillende samples weer de logaritme van de aantallen ladingsdragers tegen de temperatuur uitgezet. Uit deze figuren blijkt dat het model met de besproken aanpassingen ook de Seebeckcoëfficiënt-meetcurven aan Co_3O_4 -samples met Mangaan-dopes redelijk te benaderen zijn en dat dus het model ook hiervoor voldoet.



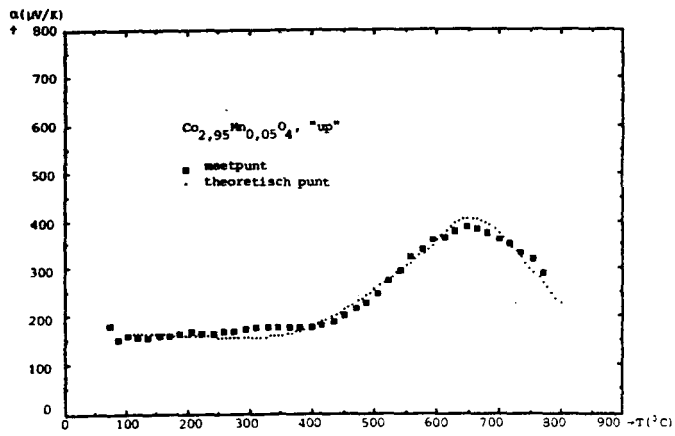
Figuur 4.2.5.1a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_4$, "up"

Figuur 4.2.5.1b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_4$, "up"

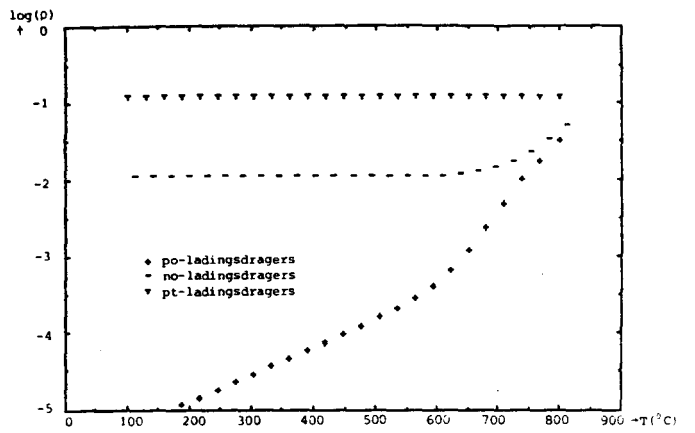


Figuur 4.2.5.2a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_4$, "down"

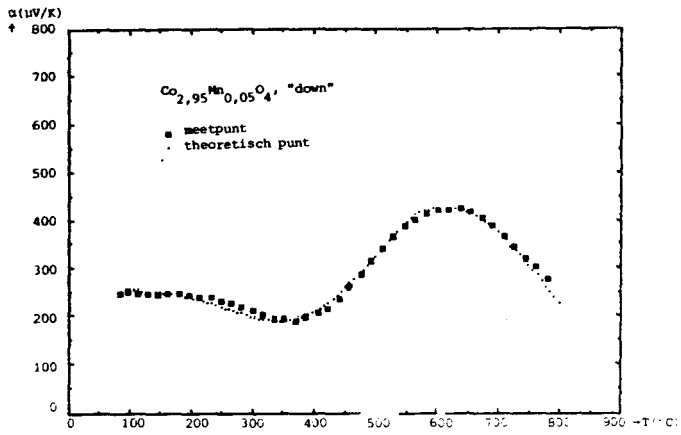
Figuur 4.2.5.2b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_4$, "down"



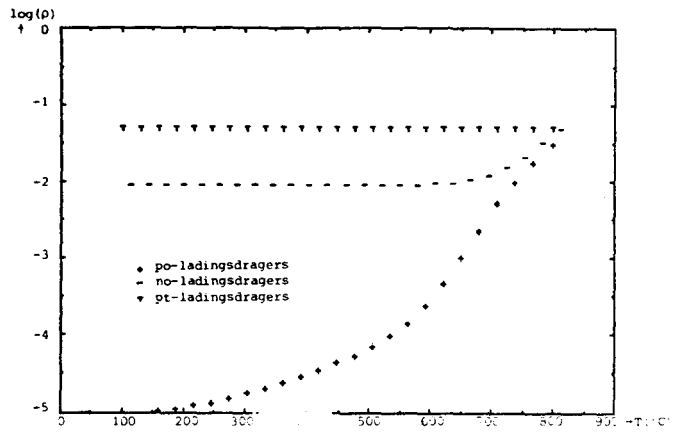
Figuur 4.2.5.3a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, "up"



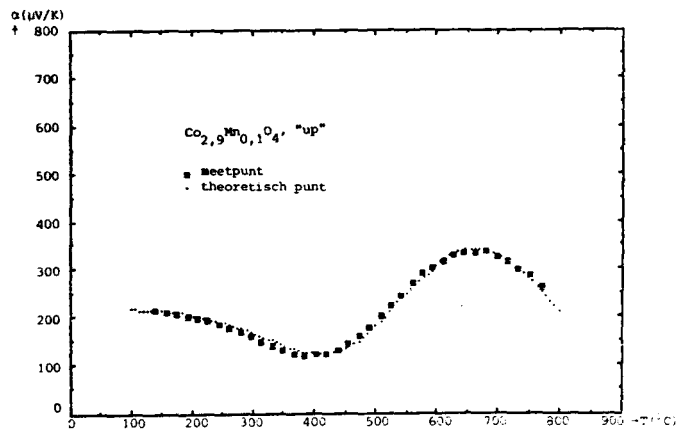
Figuur 4.2.5.3b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, "up"



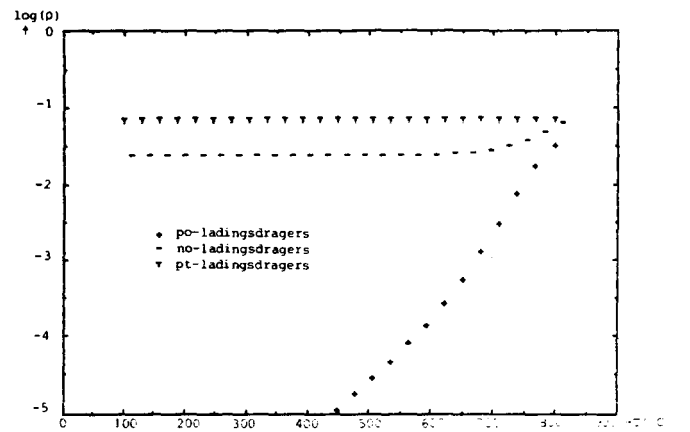
Figuur 4.2.5.4a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, "down"



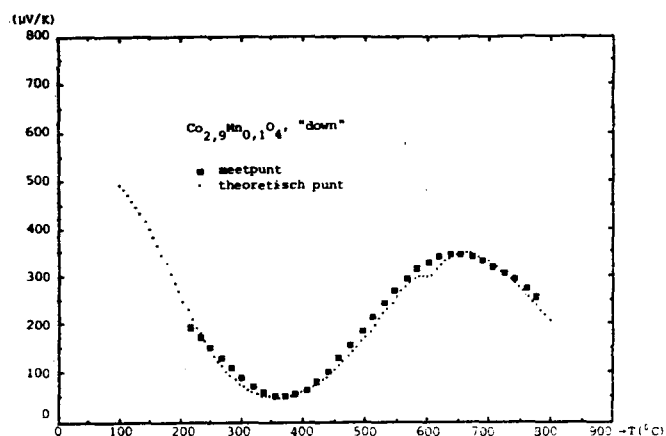
Figuur 4.2.5.4b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, "down"



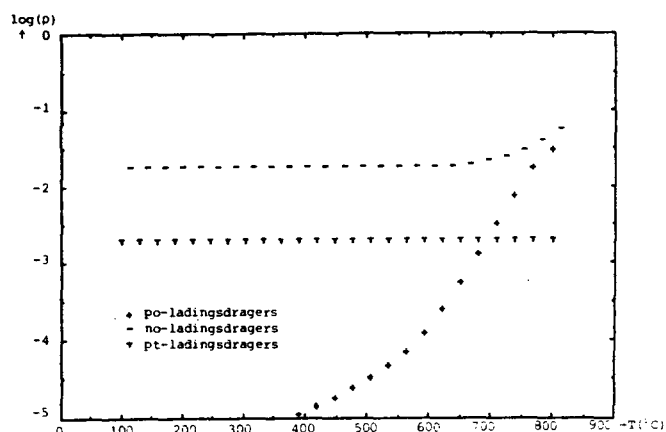
Figuur 4.2.5.5a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$, "up"



Figuur 4.2.5.5b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$, "up"



Figuur 4.2.5.6a Seebeckcoëfficiëntmeting aan $\text{Co}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$, "down"

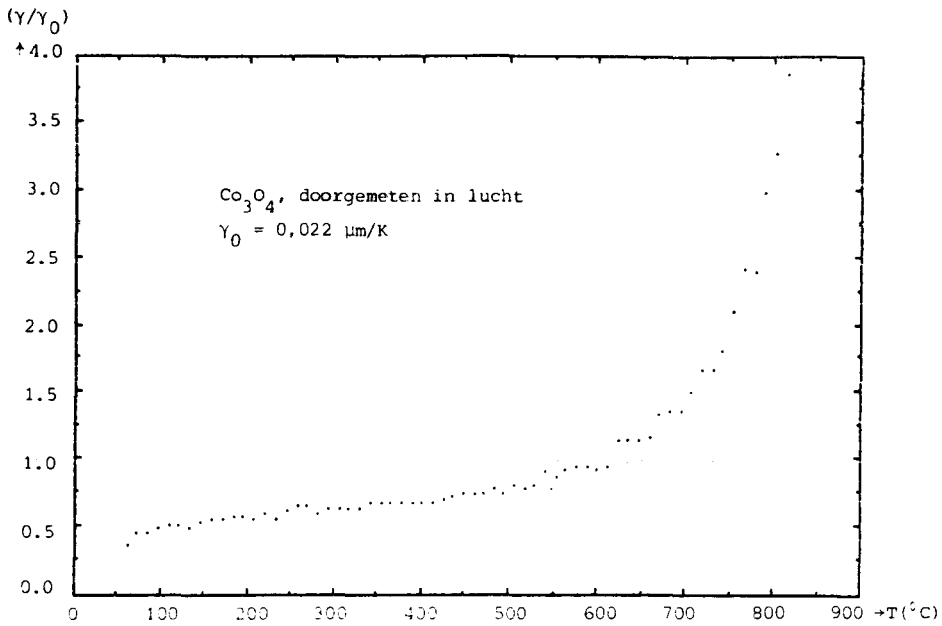


Figuur 4.2.5.6b Ladingsdragersconcentraties in $\text{Co}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$, "down"

Van de weerstandmetingen worden de trends (b.v. toenemende weerstand met toenemende Mangaan-dope) weer goed door het model verklaard, doch de numerieke waarden vertonen weer enige discrepantie, wat wederom toegeschreven kan worden aan het optreden van korrelgrenseffecten.

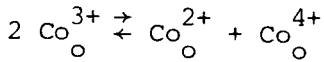
4.2.6. Testen van model voor dilatatie-metresultaten

De resultaten van de dilatatiemetingen aan Co_3O_4 -samples zijn vrijwel identiek voor samples met en zonder dopes en voor metingen in opgaande ("up") en dalende ("down") temperatuurtrajecten. Vandaar dat alleen het resultaat voor zuiver Co_3O_4 , gemeten in een opgaand temperatuurtraject, gegeven wordt in figuur 4.2.6.1., waarin de genormeerde thermische uitzettingscoëfficiënt tegen de temperatuur is uitgezet. De curve in deze figuur vertoont een sterke stijging van de thermische uitzettingscoëfficiënt bij hoge temperaturen en daar de "ideale" thermische uitzettingscoëfficiënt constant zou zijn, is hier sprake van een afwijking van het ideale gedrag en derhalve verandert het sample bij hoge temperaturen. Daar de meetcurven identiek zijn voor "up"- en "down"-metingen, is deze verandering reversibel. Tevens volgt uit het identiek zijn van de meetcurven voor samples met en zonder dope dat de verandering intrinsiek is. Het ligt daarom voor de hand te trachten de verandering te verklaren met de intrinsieke reactie B.3. uit het in de vorige paragrafen besproken model, welke luidde:



 Figuur 4.2.6.1. Thermische uitzettingscoëfficiëntmeting aan Co_3O_4 ,

 in lucht, "up"



Het verschuiven van dit reactie-evenwicht zou dan een volume-toename tot gevolg moeten hebben, die de toename van de thermische uitzettingscoëfficiënt bij hoge temperaturen zou kunnen verklaren. Dit is aannemelijk te maken door de stralen van de in de reactie voorkomende ionen te beschouwen, maar dit is in dit geval niet mogelijk, daar de straal van het Co^{4+} -ion niet bekend is. Wel kan echter de vergelijking gemaakt worden met andere elementen, van welke de ionen met zowel 2+-, 3+- als 4+-ladingen voor kunnen komen. Twee van deze elementen zijn Mangaan en Vanadium, waarvan de verschillende ionstralen zijn:

ion	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	V ²⁺	V ³⁺	V ⁴⁺
ionstraal (10 ⁻ m)	0,80	0,66	0,60	0,88	0,74	0,63

Voor beide elementen geldt dat het volume ingenomen door twee 3+-ionen aanmerkelijk kleiner is dan het volume ingenomen door een 2+- en een 4+-ion. Als deze ten-

dens naar Cobalt doorgetrokken wordt zou het naar rechts verschuiven van het reactie-evenwicht B.3. dus inderdaad een toename van het volume betekenen. Een verder argument voor het verklaren van het gedrag van de thermische uitzettingscoëfficiënt met de reactie B.3. is dat de toename ervan bij benadering volgens een e-macht geschiedt. Het blijkt derhalve mogelijk te zijn met het in de vorige paragraaf besproken model de dilatatiemetingen te verklaren en dus tevens dat het model ook hiervoor voldoet.

4.2.7. Evaluatie van het model

Eerst wordt het model, zoals uitvoerig besproken in de vorige paragrafen, kort samengevat door de belangrijkste concepten ervan te herhalen:

- de geleiding in de verschillende Co_3O_4 -samples kan geschieden via zowel Co^{3+} -ionen op de tetraederplaatsen (p-type) als via Co^{4+} -ionen op de octaederplaatsen (p-type) en Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen (n-type).
- bij verhoging van de temperatuur kan een verschuiving optreden van het dominant zijn van de positieve ladingsdragers op de tetraederplaatsen naar het dominant zijn van de positieve ladingsdragers op de octaederplaatsen, waarbij een toename van de Seebeckcoëfficiënt kan ontstaan terwijl het aantal positieve ladingsdragers toch niet afneemt.
- in alle door ons doorgemeten Co_3O_4 -samples (met en zonder dopes en onder verschillende zuurstofdruk) wordt de geleiding bij hoge temperaturen bepaald door de intrinsieke reactie $2\text{Co}_o^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}_o^{2+} + \text{Co}_o^{4+}$.
- in de Co_3O_4 -samples zonder dopes wordt de geleiding bij lage temperaturen bepaald door ladingsdragers die ontstaan zijn ten gevolge van kationvacatures.
- het inbrengen van Lithium-dopes heeft tot gevolg dat extra positieve ladingsdragers op de octaederplaatsen gecreëerd worden, die bij lage temperaturen de geleiding bepalen.
- het inbrengen van Mangaan- en Titaan-dopes heeft tot gevolg dat zowel extra negatieve ladingsdragers op de octaederplaatsen gecreëerd worden als dat een deel van de positieve ladingsdragers op de octaederplaatsen wordt afgebroken.

Tot slot worden enkele sterke en minder sterke punten van het model op een rijtje gezet, waarbij de sterke punten zijn:

- het model kan de gemeten curven van de Seebeckcoëfficiëntmetingen aan Co_3O_4 -samples onder verschillende zuurstofdruk en met zowel Lithium-, Titaan- als Mangaan-dopes numeriek benaderen met zinnige parameterkeuzes.
- het model kan de weerstandmeting aan Co_3O_4 in lucht numeriek benaderen en de trends uit de weerstandmetingen aan de andere samples verklaren.

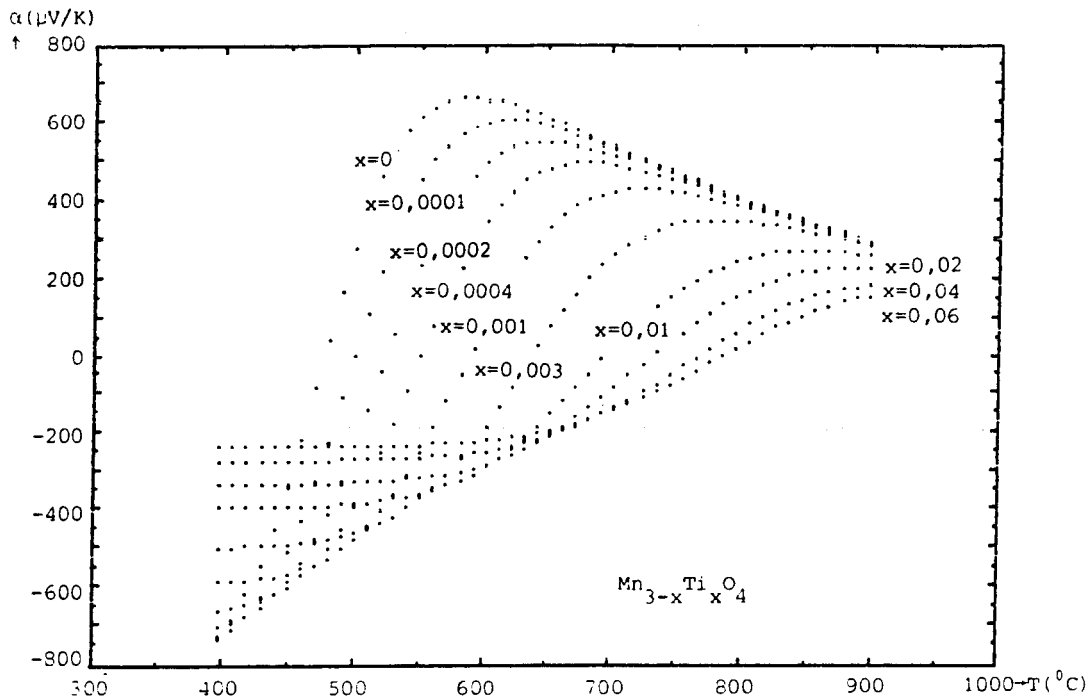
-de op andere (orthodoxe) wijze afgeleide modellen kunnen de genoemde meetresultaten niet verklaren.

en een minder sterk punt is:

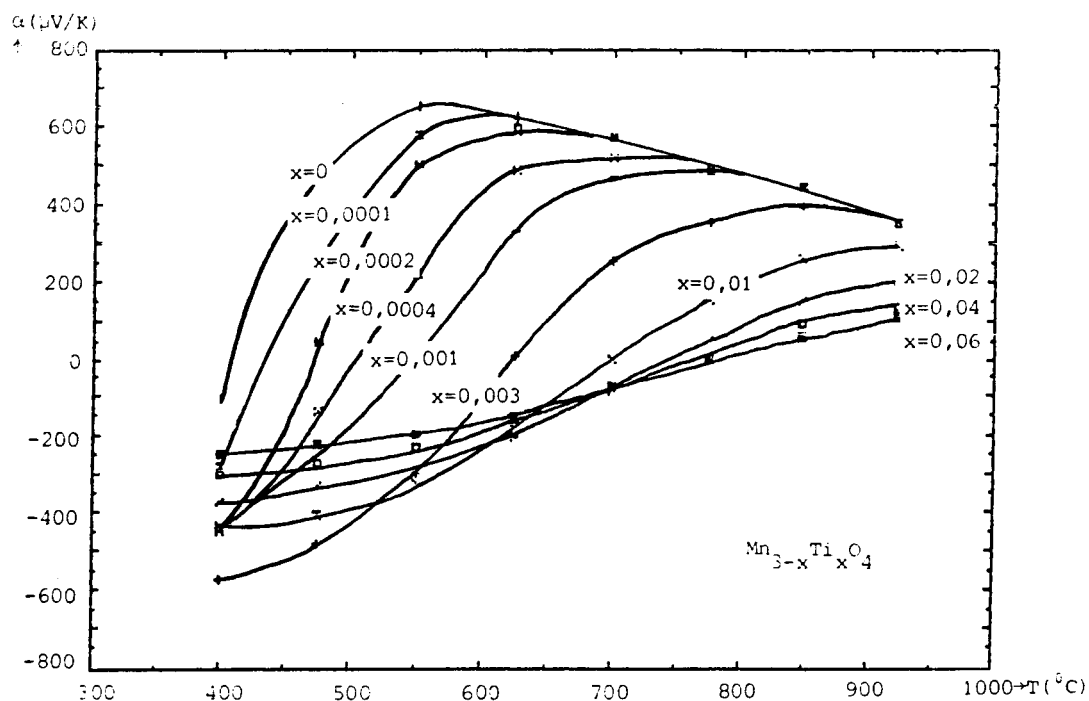
-het model heeft voor het numeriek benaderen van de meetcurven soms (bij het bepalen van de helling in de Seebeckcoëfficiënt-meetcurven van Co_3O_4 -samples met Lithium-dopes bij lage temperaturen en bij het invoeren van een nieuwe correctiefactor in de formule van Heikes (2.5) bij hoge Mangaan- en Titaan-dopes) aanpassingen nodig, waarvoor een sluitende verklaring nog niet gegeven kan worden.

4.3. Mn_3O_4 met Titaan-dopes, interpretatie van vroegere meetresultaten

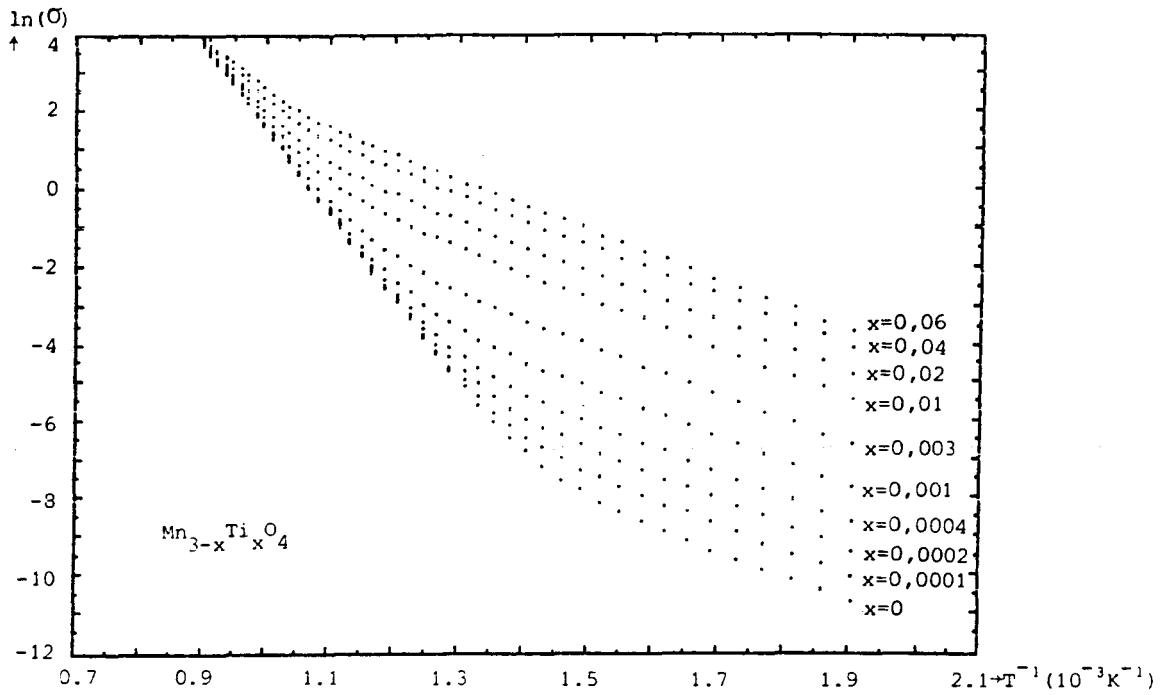
Daar in de vorige paragrafen regelmatig het probleem van korrelgrenseffecten opgedoken is bij de interpretatie van weerstandmetingen, leek het nuttig om een materiaal te onderzoeken waarin deze problemen geëlimineerd kunnen worden. Voor dit materiaal is Mn_3O_4 gekozen, daar het een samenstelling uit de mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ is en omdat het slechts kationen van één element in het rooster heeft, die bovendien dezelfde valentieverdeling hebben ($\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}_2^{3+}]_4\text{O}_4^{2-}$) als de kationen in Co_3O_4 . Daar in eerder werk reeds betrouwbare Seebeckcoëfficiënt- en weerstandmetingen aan pseudo-éénkristallijne (waarin geen korrelgrenseffecten optreden) Mn_3O_4 -samples met en zonder Titaan-dopes verricht zijn [3], leek het niet zinvol deze metingen te herhalen. Derhalve is bij de interpretatie gebruik gemaakt van deze vroegere meetgegevens. Voor de numerieke benadering van de meetcurven is gebruik gemaakt van hetzelfde model (met uiteraard elk Cobalt-ion vervangen door een Mangaan-ion) als in het geval van de Co_3O_4 -samples met Titaan-dopes en dit weer in combinatie met formule 4.1. Enkel heeft nu de Titaan-dope alleen een toename van het aantal Co^{2+} -ionen op de octaederplaatsen tot gevolg (en derhalve een toename van het aantal negatieve ladingsdragers in het octaederrooster) en niet een afname van het aantal Mn^{4+} -ionen op de octaederplaatsen (wat een afname van het aantal positieve ladingsdragers op de octaederplaatsen betekend zou hebben). De parameterwaarden zijn nu bepaald door voor C_4 (concentratie van negatieve ladingsdragers in het octaederrooster, ofwel de concentratie Mn^{2+} -ionen op de octaederplaatsen) de concentratie van de Titaan-dope te nemen, behalve voor het geval van zuiver Mn_3O_4 , waarbij C_4 gelijk genomen is aan $5 \cdot 10^{-5}$. De beweeglijkheden van de ladingsdragers en het verloop van de intrinsieke reactie $2\text{Mn}_\text{o}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}_\text{o}^{2+} + \text{Mn}_\text{o}^{4+}$ zijn bepaald door de parameters hiervoor zo te kiezen dat de met het model berekende curven globaal hetzelfde verloop vertonen als de meetcurven bij de Seebeckcoëfficiëntmetingen. De parameterwaarden, waarbij de parameters $v_{0,\text{pt}}$, $E_{h,\text{pt}}$, C_0 , C_1 , E_1 , E_4 en HE weggelaten zijn, omdat deze toch geen invloed hebben op de resultaten van de



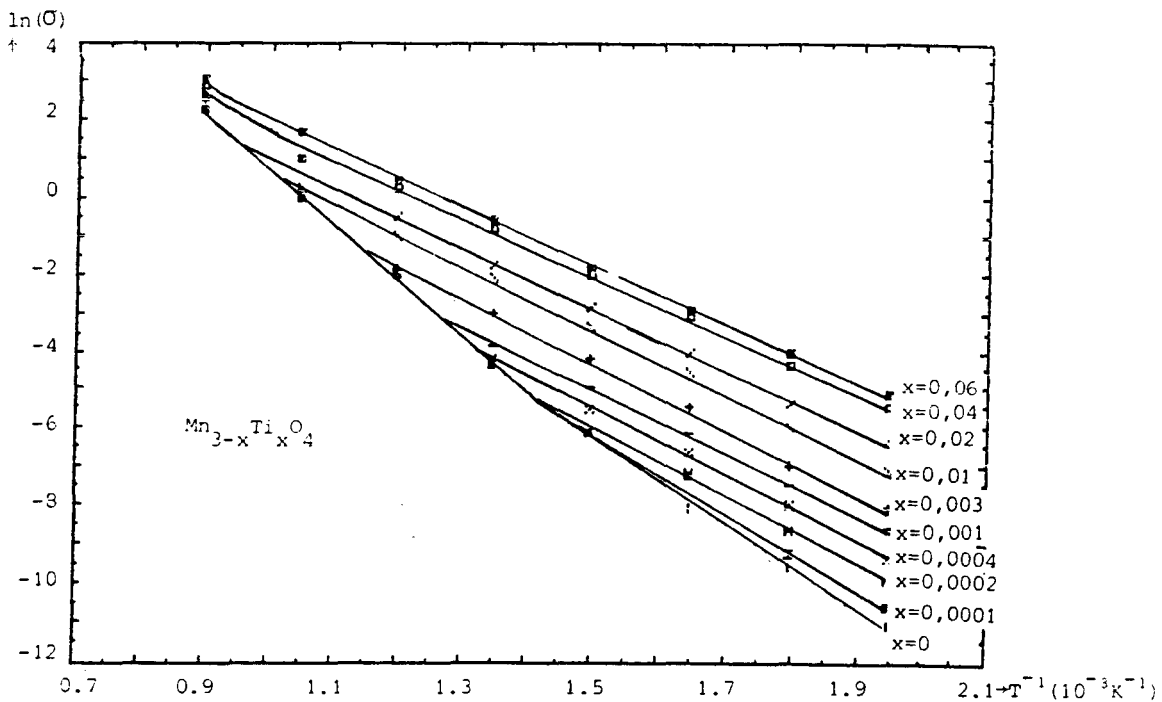
Figuur 4.3.1a Met model berekende curven voor de Seebeckcoëfficiënt in (pseudo)-
 éénkristallijne Mn_3O_4 -samples met verschillende Titaan-dopes.



Figuur 4.3.1b Gemeten curven voor de Seebeckcoëfficiënt in (pseudo)-
 éénkristallijne Mn_3O_4 -samples met verschillende Titaan-dopes



Figuur 4.3.2a Met model berekende curven voor de soortelijke geleidbaarheid in (pseudo)-éénkristallijne Mn_3O_4 -samples met verschillende Ti-dopes



Figuur 4.3.2b Gemeten curven voor de soortelijke geleidbaarheid in (pseudo)-éénkristallijne Mn_3O_4 -samples met verschillende Ti-dopes

curve-fitting, zijn gegeven in tabel 4.5. De resultaten van de curve-fitting en de resultaten van de Seebeckcoëfficiëntmetingen voor (pseudo)-éénkristallijne Mn_3O_4 -samples met verschillende Titaan-dopes zijn gegeven in respectievelijk figuur 4.3.1a

	$v_{0,po}$	$E_{h,po}$ (eV)	$v_{0,no}$	$E_{h,no}$ (eV)	K_3	E_3 (eV)	C_4
Mn_3O_4	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,00005
$Mn_{2,9999}Ti_{0,0001}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,0001
$Mn_{2,9998}Ti_{0,0002}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,0002
$Mn_{2,9996}Ti_{0,0004}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,0004
$Mn_{2,999}Ti_{0,001}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,001
$Mn_{2,997}Ti_{0,003}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,003
$Mn_{2,99}Ti_{0,01}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,01
$Mn_{2,98}Ti_{0,02}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,02
$Mn_{2,96}Ti_{0,04}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,04
$Mn_{2,94}Ti_{0,06}O_4$	174400	0,3	87200	0,55	10^{10}	3,2	0,06

Tabel 4.5. parameterwaarden voor curven van Mn_3O_4 met verschillende Ti-dopes

en figuur 4.3.1b, waarbij vast komt te staan dat met het model de gemeten "waaier" van meetcurven redelijk benaderd wordt. Er dient hierbij opgemerkt te worden dat met de nodige tijd en moeite deze benadering nog behoorlijk verbeterd had kunnen worden, maar daarhet doel hier is om aan te tonen dat de met het model berekende curven voor de weerstandmeting de meetcurven ongeveer even goed benaderen als bij de Seebeckcoëfficiëntmeting (vanwege het (pseudo)-éénkristallijn zijn van de samples), is dit achterwege gelaten. Dat het bovenstaande inderdaad het geval is, tonen figuur 4.3.2a en figuur 4.3.2b, waarin respectievelijk de resultaten van de curve-fitting en de curven van de weerstandmeting in grafieken zijn weergegeven, waarbij de natuurlijke logaritme van de soortelijke geleidbaarheid (reciproke soortelijke weerstand) is uitgezet tegen de reciproke temperatuur. Dit is derhalve een sterke aanwijzing dat de discrepanties tussen de berekende en gemeten curven bij de weerstandmetingen aan polykristallijne Co_3O_4 -samples uit vorige paragrafen van dit hoofdstuk aan korrelgrenseffecten toegeschreven kunnen worden.

4.4. De mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, de problemen bij de interpretatie van de meetresultaten

Ook aan verschillende samples met samenstellingen uit de mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ zijn zowel weerstand- en Seebeckcoëfficiëntmetingen als dilatatiemetingen verricht. De resultaten van deze metingen worden niet in dit verslag vermeld (ook niet in de appendices), daar het totaal aan meetresultaten ongeveer 400 bladzijden in beslag neemt. Wel is in Appendix C een volledige lijst van de doorgemeten samples met bijbehorende meetnummers gegeven, zodat gezien kan worden welke samples door ons doorgemeten zijn en waar deze in de tijdens dit werk bijgehouden logboeken te vinden zijn. Bij de interpretatie van de meetgegevens van de samples uit de mengreeks bleek het geleidingsmechanisme in deze samples te complex om met behulp van het eerder besproken model te verklaren. Deze complexiteit wordt veroorzaakt door o.a.:

-het ontstaan van twee "deelroosters" op de octaederplaatsen voor $0 < x < 2$ (zie de structuurformules 2.1.), namelijk een deelrooster met Mangaan-ionen en een deelrooster met Cobalt-ionen. De p-type geleiding op de octaederplaatsen kan derhalve geschieden via zowel Mn^{4+} -ionen in het Mangaan-deelrooster als via Co^{4+} -ionen in het Cobaltdeelrooster, terwijl dit voor n-type geleiding via zowel de Mn^{2+} -ionen als via de Co^{2+} -ionen kan geschieden. Het aantal mogelijkheden waarop ladingsdragers gevormd kunnen worden neemt dus sterk toe, wat de interpretatie bemoeilijkt.

-het ontstaan van twee "deelroosters" op de tetraederplaatsen voor $2 < x < 3$ (zie weer 2.1.), met weer één deelrooster met Mangaan-ionen en één met Cobalt-ionen. De p-type geleiding op de tetraederplaatsen kan derhalve geschieden via zowel Mn^{3+} -ionen in het Mangaan-deelrooster als via Co^{3+} -ionen in het Cobalt-deelrooster. Het aantal mogelijkheden waarop ladingsdragers gevormd kunnen worden neemt derhalve ook hier toe, wat weer de interpretatie bemoeilijkt.

-het ontstaan van "deelroosters" op de octaederplaatsen ($0 < x < 2$) of tetraederplaatsen ($2 < x < 3$) heeft tot gevolg dat in het totale octaeder- of tetraederrooster een bepaalde wanorde ontstaat, waarbij het onbekend is of de Cobalt- en Mangaan-ionen zich regelmatig over het rooster verdelen (en derhalve regelmatige deelroosters vormen) of dat deze verdeling wanordelijk is (en dus deelroosters ontstaan die eigenlijk geen roosters genoemd mogen worden, daar ze geen regelmaat vertonen). Uit het onjuist blijken van de correctiefactor in de formule van Heikes (2.5.) bij concentraties van vreemde ionen die hoger zijn dan (ongeveer) 0,05, volgt dat hiervoor nieuwe correctiefactoren of geheel nieuwe benaderingen afgeleid moeten worden. Uit bovenstaande blijkt dat dit door de onbekendheid van de verdeling van de kationen over het rooster niet eenvoudig is.

Daar het uitwerken van bovenstaande punten in een bruikbaar model erg ingewikkeld is en veel tijd kost, is de interpretatie van de meetresultaten voor samples uit de mengreeks in het kader van het afstudeerwerk tot nu toe achterwege gelaten.

5 Punten van aandacht voor verder onderzoek

Daar dit werk als een basis gezien moet worden voor verder onderzoek naar het geleidingsmechanisme van materialen uit de mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, is het nuttig om enige punten aan te geven waar nog extra aandacht aan geschonken moet worden:

-het is noodzakelijk voor een beter begrip van het geleidingsmechanisme in deze materialen, het in dit werk beschreven model verder uit te werken en dan met nadruk op de fysische gevolgen ervan. Daarbij moet gerealiseerd worden dat de parameterwaarden uit het model niet volkomen vast liggen. Het model geeft enkel de in paragraaf 4.2.7. samengevatte essentie weer van het geleidingsproces en de precieze uitwerking ervan hoeft niet de enige te zijn die tot een goede verklaring van de meetresultaten leidt. Daarom is het mogelijk dat het fysisch gezien noodzakelijk is deze precieze uitwerking enigzins aan te passen.

-de in dit werk verrichte geleidingsmetingen zijn bij hoge temperaturen vrij onnauwkeurig. De reden daarvan is niet helemaal duidelijk, maar om ook deze metingen te kunnen gebruiken bij een verdere uitwerking van het model is het noodzakelijk dit probleem op te lossen.

-daar bij het geleidingsmechanisme in Co_3O_4 -samples de kationvacature-concentratie een belangrijke rol speelt, is het nuttig om thermogravimetrie-metingen te verrichten onder verschillende zuurstofdrukken. Hierbij wordt het gewicht van een sample bepaald als functie van de temperatuur en/of zuurstofdruk. Daar gewichtsveranderingen enkel plaats kunnen vinden door reacties van het sample met de zuurstof uit de omgeving, worden met deze meting de oxidatieverschijnselen onderzocht. ofwel de verandering van het aantal kationvacatures als functie van temperatuur en zuurstofdruk. Hieruit kan derhalve extra informatie gehaald worden omtrent het geleidingsmechanisme in deze samples.

Literatuurverwijzingen

- [1] P.F. Bongers, "Toepassingen van de ligandenveldtheorie in de kristalchemie", Chemisch Weekblad, no 32, blz. 353-361, (1967)
- [2] D.G. Wickham en W.J. Croft, "Crystallographic and Magnetic properties of several samples containing trivalent JA-1044 Manganese", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 7, blz. 351-360, (1958)
- [3] H. Meuter, Afstudeerverslag THE, (1982)
- [4] A.J. Bosman en H.J. van Daal, "Small-polaron versus Band Conduction in some Transition-metal Oxides", Advances in Physics, Vol. 19, no 77, (1970)
- [5] P. Gerthsen, E. Kauer en H.G. Reik, "Halbleitung einiger Übergangsmetall-oxiden im Polaronenbild", Festkörperprobleme 5, (1966)
- [6] I.G. Austin en N.F. Mott, "Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials", Advances in Physics, Vol. 18, no 71, blz. 41-97, (1969)
- [7] Prof. Dr. F. van der Maesen, "Electrische Transportverschijnselen in Half-geleiders", (1985)
- [8] J.P.P.A. Boerekamps, Stageverslag THE, (1985)

Appendix A

De roosterconstanten van de verschillende samples uit de mengreeks $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ zijn met poederdiffractie-opnames bepaald. Hierbij is a de lengte van de ribbe van de eenheidscel van het kubisch spinel, en a en c de lengten van de ribben van de eenheidscel in het tetragonaal vervormde spinel (zie paragraaf 2.1.). De gevonden waarden zijn:

materiaal	a (10^{-10} m)	c (10^{-10} m)
Mn_3O_4	8,146	9,462
$\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$	8,123	9,367
CoMn_2O_4	8,100	9,195
$\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	8,197	8,709
$\text{Co}_{1,9}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_4$	8,279	/
Co_2MnO_4	8,269	/
$\text{Co}_{2,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_4$	8,255	/
$\text{Co}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$	8,178	/
$\text{Co}_{2,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_4$	8,140	/
$\text{Co}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$	8,129	/
$\text{Co}_{2,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_4$	8,114	/
$\text{Co}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$	8,094	/
Co_3O_4	8,086	/

Appendix B

Tijdens dit werk is uitvoerig gebruik gemaakt van computerprogrammatuur. Hieronder volgt een lijst van de gebruikte programma's, met daarbij een korte uitleg.

Programma's gebruikt tijdens weerstand- en Seebeckcoëfficiëntmetingen:

- GELEIDING+THERMOKRACHTBEPALING, dit programma leest de invoergegevens in voor verder gebruik en slaat deze tevens op op floppy-disk.
- HULP, dit is het controle-programma dat zorgt voor een juiste sturing van de regelingen en een juiste inlezing van de meetwaarden.
- MEAS THER DATA, dit programma leest de spanningen van belang voor de Seebeckcoëfficiëntbepaling in en slaat deze op op floppy-disk.
- MEAS CON DATA, dit programma leest de spanningen van belang voor de weerstandbepaling in en slaat deze op op floppy-disk.
- CALC THER DATA, dit programma berekent uit de gemeten spanningen de Seebeckcoëfficiënt en slaat de resultaten op op floppy-disk.
- CALC CON DATA, dit programma berekent uit de gemeten spanningen de weerstand en slaat de resultaten op op floppy-disk.

Programma's gebruikt na weerstand- en Seebeckcoëfficiëntmetingen:

- SEEPLOTTER, dit programma leest de resultaten voor de Seebeckcoëfficiënt in van floppy-disk en plot een grafiek waarin de Seebeckcoëfficiënt tegen de temperatuur wordt uitgezet.
- ACTEPLLOTTER, dit programma leest de resultaten voor de Seebeckcoëfficiënt in van floppy-disk en plot een grafiek waarin de Seebeckcoëfficiënt tegen de reciproke temperatuur wordt uitgezet.
- WEERPLOTTER, dit programma leest de resultaten voor de weerstand in van floppy-disk en plot een grafiek waarin de weerstand tegen de reciproke temperatuur wordt uitgezet.
- GELPLOTTER, dit programma leest de resultaten voor de weerstand in van floppy-disk en plot een grafiek waarin de soortelijke weerstand tegen de reciproke temperatuur wordt uitgezet.
- FILE-INLEESPROGRAMMA, dit programma leest het gewenste record uit de gewenste textfile uit en laat deze op het scherm zien.

- TIJDINSTELLING, dit programma maakt het mogelijk de interne clock van de computer op de juiste tijd in te stellen.
- TIJDBEPALING, dit programma leest de tijd van de interne clock in en laat deze op het scherm zien.
- PRINTPROGRAM, dit programma initialiseert de printer en stelt daarbij regelbreedte en paginalengte in.

Programma's gebruikt na dilatatiemeting:

- DILDI, dit programma berekend uit de met de hand ingevoerde resultaten van de dilatatiemeting de afgeleide van de dilatatie naar de temperatuur en plot een grafiek waarin deze afgeleide (thermische uitzettingscoëfficiënt) tegen de temperatuur wordt uitgezet.
- DILCOR, dit programma leest de resultaten van de dilatatiemetingen in van floppy-disk, biedt de mogelijkheid deze resultaten te corrigeren, berekend de afgeleide van de dilatatie naar de temperatuur en plot een grafiek waarin deze afgeleide tegen de temperatuur is uitgezet.
- DILNA, dit programma leest de reeds bewerkte resultaten van de dilatatiemetingen in en plot een grafiek, waarin de thermische uitzettingscoëfficiënt tegen de temperatuur wordt uitgezet.

Programma's gebruikt bij het doorrekenen van het model:

- VOLMODEL, dit programma vraagt de parameters op, berekent hiermee de Seebeckcoëfficiënt en plot een grafiek waarin de Seebeckcoëfficiënt tegen de temperatuur wordt uitgezet.
- MODELMEET, dit programma vraagt de parameters op, leest de meetwaarden van de Seebeckcoëfficiëntmeting in, berekent met de parameters de Seebeckcoëfficiënt en plot een grafiek waarin zowel de berekende als de gemeten Seebeckcoëfficiënt tegen de temperatuur worden uitgezet.
- VOLMODELGEL, dit programma vraagt de parameters op, berekent hiermee de weerstand en plot een grafiek waarin de soortelijke weerstand tegen de reciproke temperatuur wordt uitgezet.
- MODELMEETGEL, dit programma vraagt de parameters op, leest de meetwaarden van de weerstandmeting in, berekent met de parameters de weerstand en plot een grafiek waarin zowel de berekende als de gemeten soortelijke weerstand tegen de reciproke temperatuur worden uitgezet.

-LADINGPLOT, dit programma vraagt de parameters op, berekent hiermee de aantallen ladingsdragers en plot een grafiek waarin de logaritmie van de aantallen ladingsdragers tegen de temperatuur wordt uitgezet.

Appendix C

Hieronder volgt een volledige lijst van de gedane metingen aan de Seebeckcoëfficiënt en weerstand van verschillende samples, met daarbij vermeld het meetnummer (dit nummer komt overeen met het nummer van de floppy-disk waarop de gegevens zijn opgeslagen), de samenstelling van het materiaal en eventueel een korte opmerking over de kwaliteit van sample of meting.

1	Co_2MnO_4	
4	Co_3O_4	
5	Mn_3O_4	(pseudo)-éénkristallijn
6	Mn_3O_4	poly-kristallijn
7	Co_3O_4	doorgemeten in 0,05 atmosfeer zuurstofdruk
8	Mn_3O_4	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer, polykristallijn
9	CoMn_2O_4	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer
10	CoMn_2O_4	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer
11	CoMn_2O_4	sample verpulverd in opstelling tijdens meting
12	CoMn_2O_4	ontstaan van scheuren in sample tijdens meting
13	$\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer
14	$\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer
15	$\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer
16	$\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer
17	Mn_3O_4	(pseudo)-éénkristallijn
18	$\text{Co}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$	
19	$\text{Co}_{2,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_4$	
20	Co_3O_4	doorgemeten in 0,05 atmosfeer zuurstofdruk
21	Co_3O_4	doorgemeten in 0,05 atmosfeer zuurstofdruk
22	CoAl_2O_4	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer
23	ZnMn_2O_4	doorgemeten in Argon-gas-doorvoer

24	$\text{Co}_{2,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_4$	weerstandmeting niet goed
25	$\text{Co}_{2,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_4$	
26	$\text{Co}_{1,9}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_4$	
26	$\text{Co}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$	
27	$\text{Co}_{2,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$	Titaan-dope niet opgelost
28	Co_3O_4	meting niet goed
29	Co_3O_4	
30	Co_3O_4	
31	$\text{Co}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$	Titaan-dope niet opgelost
32	Co_3O_4	
33	$\text{Co}_{2,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$	Titaan-dope niet opgelost
34	$\text{Co}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$	
35	$\text{Co}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$	
36	$\text{Co}_{2,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_4$	
37	$\text{Co}_{2,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_4$	
38	$\text{Co}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$	
39	$\text{Co}_{2,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$	Titaan-dope niet opgelost
40	$\text{Co}_{2,999}\text{Mn}_{0,001}\text{O}_4$	
41	$\text{Co}_{2,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_4$	
42	$\text{Co}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$	
43	Co_3O_4	metingen bij constante temperatuur en variabele P_{O_2}
44	Co_3O_4	metingen bij constante temperatuur en variabele P_{O_2}
45	Co_3O_4	doorgemeten in 0,2 atmosfeer zuurstofdruk
46	Co_3O_4	doorgemeten in 0,001 atmosfeer zuurstofdruk
47	Co_3O_4	doorgemeten in 1 atmosfeer zuurstofdruk
48	Co_3O_4	doorgemeten in menggas-doorvoer (0,1% zuurstof)
49	$\text{Co}_{2,9955}\text{Li}_{0,0045}\text{O}_4$	
50	$\text{Co}_{2,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}_4$	weerstand te laag om te kunnen meten

52	$\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$	
54	$\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$	
55	Co_3O_4	nabehandeld op 950 °C in zuurstof
56	Co_3O_4	nabehandeld op 800 °C in zuurstof
57	$\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$	
58	$\text{Co}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$	
59	$\text{Co}_{2,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}_4$	doorgemeten in 1 atm. zuurstofdruk
60	$\text{Co}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$	
61	$\text{Co}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$	
62	$\text{Co}_{2,999}\text{Ti}_{0,001}\text{O}_4$	

Tenslotte wordt een lijst van de gedane dilatatiemetingen aan verschillende samples gegeven, met daarbij het paginanummer (van logboek) vermeld.

1	Co_2MnO_4
5	$\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4$
8	$\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
12	CoMn_2O_4
19	$\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
22	$\text{Co}_{2,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_4$
25	$\text{Co}_{1,9}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_4$
27	Co_2MnO_4
31	Co_3O_4
34	$\text{Co}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$
37	$\text{Co}_{2,995}\text{Ti}_{0,005}\text{O}_4$