

STRUCTUUR EN MAGNETISCHE  
EIGENSCHAPPEN VAN ENIGE TERNAIRE  
OVERGANGSMETAALPNICTIDEN

J. W. ROELOFSEN

BIBLIOTHEEK  
GORLAEUS LABORATORIA CHEMIE  
Wassenaarseweg — Postbus 75  
LEIDEN

# STRUCTUUR EN MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN ENIGE TERNAIRE OVERGANGSMETAALPNICTIDEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN  
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE  
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE  
RECTOR MAGNIFICUS DR K. A. H. HIDDING, HOOG-  
LERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, TEN  
OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE  
VERDEDIGEN OP DONDERDAG 8 JUNI 1967 TE 16 UUR

DOOR

JAN WILLEM ROELOFSEN

GEBOREN TE RHEDEN IN 1937

DRUCO DRUKKERIJBEDRIJVEN N.V. — LEIDEN

STRICTUR EN MAGNETISCHE  
EIGENSCHAPPEN VAN ENIGE FERVAAR  
OVERGANGSMETAALPUNCTEN

VERHOOR

DE VERHOOR VAN DE GEDR. VAN TONEN EN  
DE VERHOOR EN VERHOOR VAN TONEN  
DE VERHOOR EN VERHOOR VAN TONEN  
DE VERHOOR EN VERHOOR VAN TONEN  
DE VERHOOR EN VERHOOR VAN TONEN  
DE VERHOOR EN VERHOOR VAN TONEN  
DE VERHOOR EN VERHOOR VAN TONEN  
DE VERHOOR EN VERHOOR VAN TONEN

Promotor: Prof. Dr A.E. van Arkel

DOOR

JAN WILLEM KORTSEN

GEBOORTEN IN 1871

HOOFDSTUK I. INLEIDING	7
1.1. De $NaCl$ - en $KCl$ -structuur	7
1.2. De $TiCl_3$ -structuur	8
1.3. De $TiCl_2$ -structuur	9
1.4. De $KCl$ -structuur	10
HOOFDSTUK II. SAMENSTELING VAN DE PREPARATEN EN AANGEGELIJFTE VAN DE OPSTELLING VAN DE NAAMDELIJKE RECEPTIABILITEITSWETTINGEN	12
HOOFDSTUK III.	20
3.1. $TiCl_3$ , $TiCl_2$ en $TiCl_4$	20
3.2. $NaCl$ , $KCl$ en $LiCl$	21
3.3. $CrCl_3$ , $CrCl_2$ en $CrCl$	22
3.4. Het systeem $TiCl_3$ - $IP$	23
3.5. Het systeem $TiCl_3$ - $CrCl_3$	24
3.6. Andere mengsystemen met $TiCl_3$	25
3.7. Het systeem $IP$ - $CrCl_3$	26
3.8. De systemen $NaCl$ - $TiCl_3$ , $NaCl$ - $KCl$ en $NaCl$ - $CrCl_3$	27
3.9. Het systeem $TiCl_3$ - $NaCl$	28
3.10.1 Het systeem $TiCl_3$ - $CrCl_3$	29
3.10.2 De menging	30
3.10.3 Receptiabiliteitswettingen	31
3.11.1 Het systeem $TiCl_3$ - $NaCl$	32
3.11.2 Receptiabiliteitswettingen	33
3.12. De systemen $TiCl_3$ - $NaCl$ , $TiCl_3$ - $CrCl_3$ en $TiCl_3$ - $NaCl$	34
3.13. Het systeem $NaCl$ - $CrCl_3$	35
3.14. De systemen $CrCl_3$ - $NaCl$ , $CrCl_3$ - $TiCl_3$ en $CrCl_3$ - $CrCl_3$	36
3.15. Het systeem $NaCl$ - $NaCl$	37
3.16. Het systeem $TiCl_3$ - $CrCl_3$	38
HOOFDSTUK IV. TOEWIJZING EN BEWAARDING	40
TOEWIJZING	41

Aan de nagedachtenis van mijn vader  
Aan mijn moeder

*Promotor: Prof. Dr. A. E. van Arkel*

aan de Universiteit van Amsterdam  
aan de Faculteit der Letteren

# INHOUD.

HOOFDSTUK I	INLEIDING	blz. 7
1.1.	<i>De NaCl - en ZnO-structuur</i>	7
1.2.	<i>De NiAs-structuur</i>	8
1.3.	<i>De TiP-structuur</i>	9
1.4.	<i>De MnP-structuur</i>	10
HOOFDSTUK II	BEREIDING VAN DE PREPARATEN EN BESCHRIJVING VAN DE OPSTELLING VOOR DE MAGNETISCHE SUSCEPTIBILITEITSMETINGEN	16
HOOFDSTUK III		20
3.1.	<i>TiP, TiAs en TiSb</i>	20
3.2.	<i>VP, VAs en VSb</i>	21
3.3.	<i>CrP, CrAs en CrSb</i>	22
3.4.	<i>Het systeem TiP - VP</i>	22
3.5.	<i>Het systeem TiP - CrP</i>	23
3.6.	<i>Andere mengsystemen met TiP</i>	25
3.7.	<i>Het systeem VP - CrP</i>	25
3.8.	<i>De systemen ScAs-TiAs, ScAs-VAs en ScAs-CrAs</i>	25
3.9.	<i>Het systeem TiAs - VAs</i>	26
3.10.1	<i>Het systeem TiAs-CrAs</i>	27
3.10.2	<i>De structuuranalyse van het <math>Ti_{0,5}Cr_{0,5}As</math></i>	29
3.10.3	<i>Magnetische susceptibiliteitsmetingen</i>	36
3.11.1	<i>Het systeem TiAs - MnAs</i>	38
3.11.2	<i>Magnetische susceptibiliteitsmetingen</i>	42
3.12.	<i>De systemen TiAs-FeAs, TiAs-CoAs en TiAs-NiAs</i>	43
3.13.	<i>Het systeem VAs - CrAs</i>	43
3.14.	<i>De systemen CrAs-MnAs, CrAs-FeAs en CrAs-CoAs</i>	44
3.15.	<i>Het systeem MnAs - NiAs</i>	45
3.16.	<i>Het systeem TiSb - CrSb</i>	45
HOOFDSTUK IV	SAMENVATTING EN DISCUSSIE	46
	SUMMARY	51

10

11

12

13

14

15

# DEEL 1: INLEIDING

1.1	De WOI - en WOP-structuur
1.2	De WOI-structuur
1.3	De WOP-structuur
1.4	De WOI-structuur

16

## DEEL 2: DE WOI-EN WOP-STRUCTUUR

17

## DEEL 3: DE WOI-EN WOP-STRUCTUUR

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

## DEEL 4: DE WOI-EN WOP-STRUCTUUR

## DEEL 5: DE WOI-EN WOP-STRUCTUUR



## HOOFDSTUK I

### INLEIDING

De verbindingen  $MX$ , waarin  $M$  een element uit de eerste reeks der overgangsmetalen is en  $X$  is zwavel, seleen, telluur, fosfor, arseen of antimoon kristalliseren over het algemeen niet in de door het ionogene bindingsmodel voor deze verbindingen voorspelde  $NaCl$ - of  $ZnO$ -structuur.

De voor deze verbindingen gevonden structuren worden gekenmerkt door korte afstanden tussen kationen, die omringd zijn door een octaëder van anionen, terwijl de anionen omringd zijn door een trigonaal prisma van kationen. Hoewel voor een aantal van deze verbindingen de verhouding van de stralen van het kation en van het anion een zodanige waarde heeft dat er een tetraëdrische omringing van het kation verwacht zou kunnen worden, is deze alleen bij  $MnS$ ,  $MnSe$  en  $CuTe$  gevonden.

Hieronder volgt een korte beschrijving van de voor ionogene verbindingen verwachte  $NaCl$ - en  $ZnO$ -structuur en van de gevonden  $NiAs$ -,  $TiP$ - en  $MnP$ -structuur. De kristallografische eigenschappen van de binaire verbindingen zijn, tenzij er literatuurreferenties opgegeven zijn, ontleend aan Wyckoff: *Crystal Structures*<sup>1)</sup>.

#### 1.1. De $NaCl$ - en $ZnO$ -structuur.

Dichtst gepakte lagen van bollen kunnen op verschillende manieren op elkaar gestapeld worden en zo een dichtst gepakte bolstapeling vormen.

Wanneer de stapelingsvolgorde  $ABCABC...$  is, ontstaat de kubische dichtste bolstapeling. De hexagonale dichtste bolstapeling wordt verkregen door de lagen in de volgorde  $ABAB...$  op elkaar te stapelen.

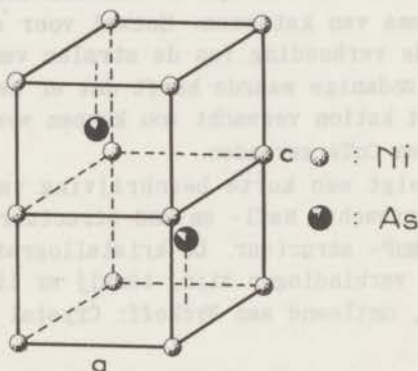
Wanneer in de kubische dichtste stapeling van anionen de octaëderholten bezet worden met kationen ontstaat de  $NaCl$ -structuur. De hexagonale  $ZnO$ -structuur ontstaat wanneer in de hexagonale dicht-

ste anion -stapeling de helft van de tetraëderholten op een geordende wijze met kationen bezet worden.

De NaCl-structuur is voor verbindingen van de metalen uit de eerste overgangsreeks gevonden bij de oxyden en nitriden en bij MnS en MnSe. Voor ScP,<sup>2)</sup> ScAs en ScSb, waarin het kation de edelgasconfiguratie heeft, is ook de NaCl-structuur gevonden, terwijl het ScS,<sup>3)</sup> hoewel het kation hier in een lagere valentietoestand is, eveneens in deze structuur kristalliseert.

### 1.2. De NiAs-structuur

Wanneer in de hexagonale dichtste stapeling van anionen de octaëderholten bezet worden met kationen ontstaat de NiAs-structuur (fig. I.1). Voor de ionen worden in de hexagonale cel de volgende



NiAs-structuur

Fig. I.1.

posities opgegeven : kationen (000) en (00 1/2); anionen (1/3, 2/3, z) en (2/3, 1/3, z+1/2). Over het algemeen wordt verondersteld dat  $z=1/4$  maar er zijn in de literatuur geen bepalingen van de waarde van  $z$  te vinden.

In de NaCl-structuur is elke anionoctaëder gekoppeld met acht-tien andere octaëders, twaalf hiervan hebben een ribbe en zes hebben een hoekpunt gemeenschappelijk met de centrale octaëder. In de NiAs-structuur is elke anionoctaëder gekoppeld met twintig andere, twee hiervan hebben een vlak, zes hebben een ribbe en

twaalf hebben een hoekpunt gemeenschappelijk met de centrale octaëder. Tengevolge van de koppeling van de octaëders door een gemeenschappelijk vlak ontstaan tussen de kationen in de ketens evenwijdig aan de c-as korte afstanden. Het gevolg hiervan is dat de Madelungconstante van het NiAs-rooster lager is dan die van het NaCl-rooster, waarin deze korte afstanden niet voorkomen. De waarde van de Madelungconstante berekend op de kortste kation-anion afstand is voor het NiAs-rooster ( $c/a = 1,60$ ): 1,725 en is voor het NaCl-rooster: 1,747. Een ander gevolg van de verschillen in koppeling van de anionoctaëders tussen de NaCl- en NiAs-structuur is dat het anion in de eerste structuur door een octaëder en in de tweede structuur door een trigonaal prisma van de kationen omgeven is.

Voor de ideale NiAs-structuur, dat is de structuur die ontstaat wanneer de octaëderholten in de hexagonale dichtste stapeling bezet worden met kationen zonder dat er vervormingen van het rooster optreden, is de verhouding der assen  $c/a = 2/3\sqrt{6} = 1,63$ . De voor deze verhouding gevonden waarden blijken echter te variëren van 1,3 tot ongeveer 2. De afwijkingen van de waarde 1,63 worden door Goodenough<sup>4)</sup> verklaard door aan te nemen dat er naast de octaëdrisch omringde kationen ook kationen voorkomen in de trigonaal bipyramidale holten, die gevormd worden door twee door een gemeenschappelijk vlak gekoppelde tetraëders.

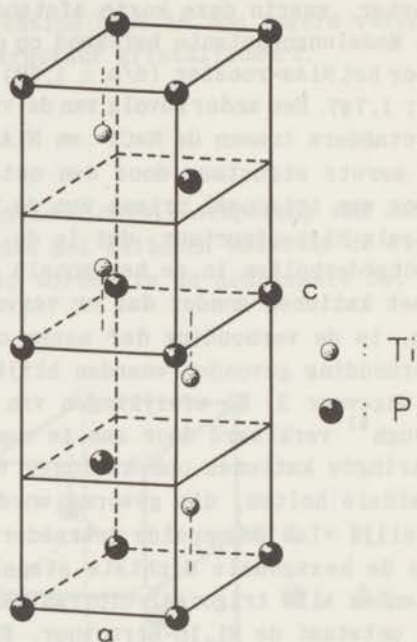
Wanneer in de hexagonale dichtste stapeling van anionen alle octaëderholten en alle trigonaal bipyramidale holten bezet worden met kationen ontstaat de  $Ni_2In$ -structuur. Er zijn geen experimentele gegevens die er op wijzen dat kationen in de trigonaal bipyramidale holten de afwijking van de c/a-verhouding van de waarde 1,63 veroorzaken.

De NiAs-structuur wordt vermeld voor bijna alle sulfiden, seleniden, telluriden en antimoniden van de metalen der eerste overgangsreeks en voor VP, MnAs en NiAs.

### 1.3. De TiP-structuur.

Naast de stapelingswijzen van anionlagen, die leiden tot de kubische of hexagonale dichtste stapelingen, komen er ook gemengd kubisch-hexagonale stapelingen voor. Een dergelijke stapeling is gevonden in de TiP-structuur (fig. I.2). Het anionrooster wordt verkregen door de anionlagen in de volgorde ABACAB... op elkaar te stapelen. In de hexagonale cel bezetten de kationen en de anionen de posities:





TiP - structuur

Fig. 1.2.

kationen  $(1/3, 2/3, z)$ ;  $(2/3, 1/3, \bar{z})$ ;  $(2/3, 1/3, z+1/2)$ ;  $(1/3, 2/3, 1/2-z)$   
anionen  $(000)$ ;  $(001/2)$ ;  $(1/3, 2/3, 3/4)$ ;  $(2/3, 1/3, 1/4)$ .

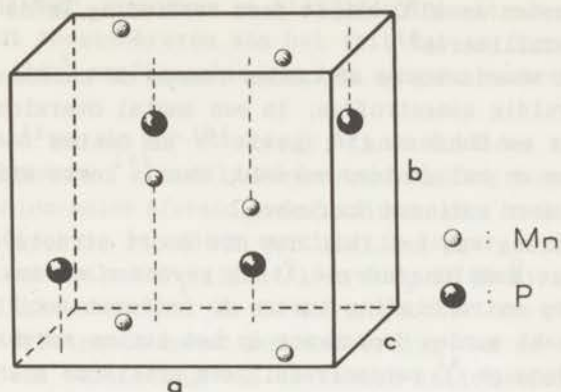
Voor het TiP wordt voor  $z$  een waarde van 0,125 aangenomen, voor het ZrAs wordt voor  $z$  de waarde 0,116 opgegeven.

Doordat de stapeling gemengd kubisch-hexagonaal is, vormen de kationen geen ketens evenwijdig aan de  $c$ -as meer, zoals dat het geval is in het NiAs, maar komen ze in paren voor.

Deze structuur komt behalve bij het TiP ook voor bij het TiAs, ZrP, ZrAs, HfP<sup>5)</sup> en HfAs<sup>6)</sup>

#### 1.4. De MnP-structuur.

De MnP-structuur (fig. I.3) kan worden opgevat als een ortho-



MnP - structuur

Fig. I.3.

rhombische deformatie van de NiAs-structuur. In de orthorhombische cel bezetten zowel de kationen als de anionen de posities:  $\pm(uv \frac{1}{4})$  en  $\pm(\frac{1}{2}-u, v+\frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ . Voor de kationen zijn de waarden van de parameters ongeveer  $u = 0,20$ ,  $v = 0,01$  en voor de anionen  $u = 0,60$  en  $v = 0,20$ . De NiAs-structuur kan ook orthorhombisch en met dezelfde posities als MnP-structuur beschreven worden. De waarden voor de parameters zijn dan voor de kationen:  $u = \frac{1}{4}$ ,  $v = 0$  en voor de anionen:  $u = \frac{7}{12}$ ,  $v = \frac{1}{4}$ .

Door de deformatie komen de kationen in zig-zag ketens te liggen. Bovendien ontstaan er korte afstanden tussen de anionen. Voor de kortste anion-anion afstand in het CrP, MnP, FeP en CoP wordt door Rundqvist et al.<sup>7)</sup> respectievelijk de waarden 2,64 Å, 2,66 Å, 2,64 Å en 2,70 Å vermeld. Een ander gevolg van de deformatie is dat het trigonale kationprisma, dat de anionen omringt, vervormd wordt. Het blijkt dat de ene driehoek van het trigonale prisma kleiner wordt, terwijl de andere groter wordt. Het anion is niet meer symmetrisch door kationen omringd en is, aangezien de waarde van parameter  $v$  kleiner is dan  $\frac{1}{4}$ , verschoven in de richting van de grotere driehoek van het gedeformeerde prisma van kationen. Dit zal leiden tot polarisatie van het anion.

De MnP-structuur is gevonden voor de fosfiden, uitgezonderd VP en TiP, voor de arseniden, uitgezonderd TiAs en NiAs, van de metalen der eerste overgangsreeks. Voor het MnAs is in het tempera-

tuurinterval  $40^{\circ}\text{C}$  tot  $120^{\circ}\text{C}$  de MnP-structuur gevonden. Boven de  $120^{\circ}\text{C}$  en beneden de  $40^{\circ}\text{C}$  blijkt deze verbinding in de NiAs-structuur te kristalliseren<sup>4)</sup>.

Structuren waarin korte afstanden tussen de kationen voorkomen worden veelvuldig aangetroffen. In een aantal overzichtsartikelen door Schäfer en Schnering<sup>9)</sup>; Lewis<sup>10)</sup> en Cotton<sup>11)</sup> worden een aantal oxyden en halogeniden vermeld, waarin korte afstanden tussen twee of meer kationen voorkomen.

Ter verklaring van het feit dat dit soort structuren, ondanks de ongunstige Madelungenergie, toch gevonden worden, neemt van Arkel<sup>12)</sup> een extra binding tussen de kationen aan. Deze binding zou veroorzaakt worden door denog op het kation aanwezige d-electronen. Goodenough<sup>4)</sup> veronderstelt een kritische afstand  $R_c$  tussen de kationen, is de kation-kation afstand kleiner dan  $R_c$  dan zal er delocalisatie van de d-electronen optreden, is deze afstand groter dan  $R_c$  dan zullen de electronen beschreven kunnen worden met een gelocaliseerd electronenmodel. Tengevolge van de anisotropie van de 3d-golffuncties zal het volgens Goodenough mogelijk zijn dat er naast gelocaliseerde ook gedelocaliseerde electronen voorkomen.

Hoewel er tot nu toe geen verbindingen, waarin kationen met een edelgasconfiguratie voorkomen, gevonden zijn die in de NiAs-structuur kristalliseren, is dit nog geen directe aanwijzing dat deze structuur inderdaad ontstaat door binding tussen de kationen.

Franzen<sup>13)</sup> beschouwt de interactie tussen metaal en niet-metaal de oorzaak van het ontstaan van de NiAs-structuur bij de chalcogeniden van overgangsmetalen. Verondersteld wordt dat de metaal-metaal binding hier geen belangrijke rol speelt en dat de korte metaal-metaal afstanden in het rooster veroorzaakt worden door de eisen die de interactie tussen metaal en niet-metaal aan het rooster stelt. Voor de binding tussen het metaal en het niet-metaal zouden de d-banen van het niet-metaal nodig zijn.

Aangenomen wordt dan dat er "molecular orbitals" gevormd worden, die transformeren volgens de symmetrie van een trigonaal prisma. Het ontstaan van de NiAs-structuur zou dan berusten op het feit dat de anionen streven naar een trigonaal prismatische omringing. De "molecular orbitals" zouden slechts voor  $2/3$  met electronen bezet zijn, hetgeen aanleiding zou geven tot een hoog electrisch geleidingsvermogen. Dat deze trigonaal prismatische omringing niet bij de oxyden gevonden wordt, schrijft Franzen toe aan het moei-



lijk toegankelijk zijn van de d-banen van het zuurstof. Dat MnS en MnSe in de NaCl-structuur en niet in de NiAs-structuur kristalliseren wordt toegeschreven aan het feit dat in deze redenering de stabiele  $(3d)^5$ -configuratie van het mangaan verbroken zou moeten worden.

Het ontstaan van de MnP-structuur bij de fosfiden en arseniden wordt door Samsonov<sup>14)</sup> verklaard dooreen binding tussen de ionen. De kortste anion-anion afstand in de fosfiden, die in de MnP-structuur kristalliseren, is echter aanzienlijk langer ( $2,60 \text{ \AA}$ ) dan in de polyfosfiden zoals  $\text{FeP}_2$  ( $2,20 \text{ \AA}$ ) en  $\text{CoP}_3$  ( $2,30 \text{ \AA}$ ). Bij de overgang van de NiAs-structuur in de MnP-structuur die plaats vindt van VP naar CrP treedt naast een verkorting van de anion-anion afstand ook een verkorting van de kation-kation afstand op. In het VP is elk vanadium door acht vanadium omringd, twee hiervan op  $3,11 \text{ \AA}$  en zes op  $3,18 \text{ \AA}$ , terwijl de omringing van chroom door chroom in het CrP is: twee op  $2,768 \text{ \AA}$ , twee op  $2,796 \text{ \AA}$ , twee op  $3,113 \text{ \AA}$  en twee op  $4,09 \text{ \AA}$ . Dat deze structuur bij de fosfiden pas bij het CrP op gaat treden zou veroorzaakt worden door het feit dat tengevolge van het toenemend aantal d-electronen de (covalente) metaal-fosfor binding verzwakt wordt. Hierdoor zou deze binding meer ionogeen worden. Bovendien zou de binding tussen de metaalionen tengevolge van de geleidelijke opvulling van de d-banen zwakker worden.

De Madelungconstante van de NiAs-structuur is lager dan die van de NaCl-structuur. Bij de berekening van de waarde van deze constante wordt verondersteld dat de ionen bolsymmetrisch zijn. Dit is echter voor de ionen van de overgangsmetalen niet het geval.

Wanneer in een verbinding de d-electronen van de kationen homopolaire bindingen vormen, zal dit tot uiting komen in de magnetische eigenschappen van die verbinding. Het experimenteel bepaalde magnetisch moment zal lager zijn dan het moment dat op grond van de lading van het kation verwacht zou worden. Door Kawakubo<sup>15)</sup> wordt het gedrag van het  $\text{VO}_2$  toegeschreven aan een overgang van een homopolaire binding tussen de  $\text{V}^{4+}$ -ionen in een metallische binding. Het  $\text{VO}_2$  dat bij kamertemperatuur kristalliseert in een structuur, waarin kationparen voorkomen, gaat bij  $67^\circ\text{C}$  over in de rutiel structuur. Deze structuurovergang gaat gepaard met een sterke toename van het electrisch geleidingsvermogen en van de magnetische susceptibiliteit. Tot aan de overgangstemperatuur is de magnetische susceptibiliteit vrijwel onafhankelijk van de tem-

peratuur. Boven het overgangspunt blijkt demagnetische susceptibiliteit te voldoen aan de  $\mu^+$  van Curie-Weiss. Voor het magnetisch moment wordt  $2,16\mu_B$  <sup>16)</sup> gevonden. Ter verklaring van de temperatuur-afhankelijkheid van de magnetische susceptibiliteit van het  $V_2O_3$  wordt door Goodenough <sup>4)</sup> eveneens de vorming van homopolaire bindingen tussen de kationen aangenomen.

Indien er naast de d-electronen, die deelnemen aan de vorming van een homopolaire binding, nog gelocaliseerde en ongepaarde electronen bij het kation aanwezig zijn, zal verwacht worden dat de magnetische susceptibiliteit bij hogere temperatuur aan de wet van Curie-Weiss voldoet en dat het magnetisch moment overeen zal komen met het aantal gelocaliseerde en ongepaarde electronen.

Wanneer echter de electronen beschreven worden als collectieve electronen, die de energieniveaus van een band bezetten, blijkt de beschrijving van de temperatuur-afhankelijkheid van de magnetische susceptibiliteit ingewikkeld te zijn. In het geval dat  $E_F(0) \gg kT$ ,  $E_F(0)$  is de Fermi energie voor  $T = 0^\circ K$ , dit is de voorwaarde voor een brede band, blijkt de magnetische susceptibiliteit veroorzaakt door de collectieve electronen laag en onafhankelijk van de temperatuur te zijn <sup>4)</sup>. Volgens Stoner <sup>17)</sup> zal voor een niet te brede, niet geheel gevulde, band de magnetische susceptibiliteit veroorzaakt door de collectieve electronen bij hoge temperatuur aan de wet van Curie-Weiss voldoen.

Behalve dat de kationen door middel van de nog aanwezige d-electronen bindingen zouden kunnen vormen, zou het ook mogelijk kunnen zijn dat de kationen met verschillende ladingen in het rooster voorkomen. Een dergelijke splitsing van lading is gevonden voor een aantal verbindingen waarin, zoals in het  $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$  <sup>2-18)19)</sup>, twee verschillende kationen voorkomen. Indien de verschillend geladen kationen geordend over de kationposities verdeeld worden, zal zowel de Madelungenergie als de polarisatie-energie kunnen toenemen. Er moet echter een zekere hoeveelheid ionisatie-energie opgebracht worden. Hoewel in het NiAs-rooster de toename van de Madelungenergie niet voldoende is om de toename van de ionisatie-energie te compenseren en aangezien de polarisatie-energie moeilijk te berekenen is, is door het maken van mengverbindingen van twee binaire verbindingen getracht na te gaan of een splitsing van lading in het NiAs-rooster mogelijk is.

Tijdens dit onderzoek is door Boller en Nowotny <sup>20)</sup> een artikel gepubliceerd waarin de structuren beschreven worden, die in de mengsystemen Ti-(Cr, Mo, W)-(P, As) zijn gevonden.



## LITERATUUR

1. R.W.G. Wyckoff: Crystal structures. 2<sup>nd</sup> ed. Interscience Publishers.
2. E. Parthé, E. Parthé: Acta Cryst. 16:71 (1963)
3. J.P. Dismukes, J.G. White : Inorg. Chem. 3: 1220 (1964)
4. J.B. Goodenough : Magnetism and the chemical bond  
Interscience Publishers Wiley New York 1963
5. W. Jeitschko, H. Nowotny : Monatsh. Chem. 93; 1107 (1962)
6. W. Jeitschko, H. Nowotny ; Monatsh. Chem. 93; 1284 (1962)
7. S. Rundqvist, P.C. Nawapong : Acta Chem.Scand. 19: 1006 (1965)
8. R.H. Wilson, J.S. Kasper,: Acta Cryst. 17 ; 95 (1964)
9. H. Schäfer, H.G. Schnering : Angew. Chem. 20 : 833 (1964)
10. J. Lewis: Pure and Appl. Chem. vol. 10 : 11 (1965)
11. F.A. Cotton,: Quart. Rev. 20 (1966)
12. A.E. van Arkel : Molekullen en Kristallen, van Stockum Den Haag (1961)
13. H.F. Franzen : J.Inorg. Nucl. Chem. 28: 28: 1575 (1966)
14. G.V. Samsonov : J. Struct. Chem. 4: 362 (1963)
15. T. Kawakubo : J. Phys.Soc. Japan 20 : 516 (1965)
16. K. Kosuge, T. Takada, S.Kachi: J.Phys.Soc. Japan 18 : 318 (1963)
17. E.C. Stoner : Proc. Roy.Soc.London A165 : 372 (1938)
18. G.H. Jonker, S. van Houten : Halbleiterprobleme 6; 118 (1961)
19. R. Chevallier: Bull. Soc. Chim. France (1953) : 973
20. H. Boller, H. Nowotny : Monatsh. Chem. 96 : 852 (1965)

## HOOFDSTUK II

### BEREIDING VAN DE PREPARATEN EN BESCHRIJVING VAN DE OPSTELLING VOOR DE MAGNETISCHE SUSCEPTIBILITEITSMETINGEN

De preparaten zijn gemaakt door de elementen in de juiste verhoudingen in met een oliepomp geëvacueerde en daarna dichtgesmolten kwartsbuisen te verhitten. Aangezien titaan bij hoge temperatuur met kwarts reageert, is bij het maken van de titaan-bevattende preparaten eerst enige tijd verhit op 500-600°C. Na afkoeling tot kamertemperatuur zijn de reactieprodukten gepoederd en weer in geëvacueerde kwartsbuisen ingesmolten. In de meeste gevallen zijn de preparaten de tweede keer gedurende een week verhit op 1100-1200°C. De afkoeling geschiedde met een snelheid van 100°C per dag. Om na te gaan of er bij hoge temperaturen fasen optreden die bij kamertemperatuur niet stabiel zijn, zijn een aantal preparaten snel vanaf 1200 of 1300°C afgekoeld door ze in een bak met water af te schrikken.

De röntgenopnamen zijn gemaakt met een Guinier-de Wolff camera. De röntgendiffractogrammen zijn opgenomen met een Philips poederdiffractometer. In beide gevallen is gebruik gemaakt van Cu-K $\alpha$  straling.

#### *De balans voor de magnetische susceptibiliteitsmetingen*

Voor de meting van de magnetische susceptibiliteit is gebruik gemaakt van de Faraday methode. Wordt een stof in een inhomogeen magnetische veld gebracht dan wordt op deze stof een kracht uitgeoefend. Wanneer aan bepaalde voorwaarden voldaan is, zal deze kracht verticaal gericht zijn en kan dan gemeten worden als een gewichtsverandering. Tijdens de meting bevindt het preparaat zich in een meetvat van kwarts dat na geëvacueerd te zijn, dichtgesmolten is. Aangezien kwarts diamagnetisch is, zal de correctie die voor het lege kwartsvat toegepast moet worden, onafhankelijk van de temperatuur zijn en er kan dus volstaan worden met de bepaling van deze correctie bij kamertemperatuur.

Het magnetisch veld wordt opgewekt door een electromagneet die op gestabiliseerde spanning is aangesloten. Met behulp van een paar variabele weerstanden kan de stroomsterkte in de magneet gevarieerd worden.

De gewichtsverandering, die meetvat met preparaat in het magnetisch veld ondervindt, wordt gemeten met een automatische Ugine-Eyraud balans type B80, die geëvacueerd kan worden. Deze balans bestaat uit een juk, aan de ene kant hiervan hangt aan een kwartsdraad het meetvat, aan de andere kant hangt een staaftmagneetje, dat zich in het magnetisch veld van een spoel bevindt. De gewichtsverandering van het meetvat kan nu gecompenseerd worden door een verandering van de stroomsterkte in deze spoel. Deze compensatie wordt door de balans automatisch uitgevoerd, doordat wanneer de balans uit evenwicht is er een verandering optreedt in de belichting van een fotocel, die in het elektrisch circuit van deze spoel is opgenomen. Hierdoor verandert de stroomsterkte in de spoel en wordt de balans weer in evenwicht gebracht. In het elektrisch circuit van deze spoel is een variabele potentiometer opgenomen. Het signaal hierover wordt geregistreerd op een 2,5 mv Honeywell recorder. Tussen de potentiometer en de recorder is een verzwakker geschakeld, die 1/1, 3/4, 1/2 of 1/4 van het signaal doorgeeft aan de recorder.

Het is gebleken dat het strooiveld van de magneet het magnetisch veld in de compensatorspoel beïnvloedt. Door onder de balans een ijzeren plaat te leggen is deze beïnvloeding voor een groot deel opgeheven. De beïnvloeding die dan nog overblijft is gering en is opgenomen in de correctie voor het lege meetvat.

De meting bij de temperatuur van vloeibare stikstof is de enige meting die bij een temperatuur beneden kamertemperatuur gedaan is. Het meetvat bevindt zich tijdens deze meting in een kwartsbuis, waaromheen zich een Dewarvat met vloeibare stikstof bevindt. De meting bij temperaturen boven kamertemperatuur zijn verricht in een kwartsbuis, waaromheen een bifilair gewikkelde oven geplaatst is. De temperatuur van deze oven wordt geregeld met een variac die op gestabiliseerde spanning is aangesloten. De temperatuur van het meetvat wordt gemeten met een Pt-PtRh thermokoppel, dat zich een paar millimeter onder het meetvat bevindt. De spanning van dit thermokoppel wordt gemeten met een Pye-potentiometer.

Om na te gaan of deze opstelling voldoet voor metingen boven kamertemperatuur is de magnetische susceptibiliteit van  $Gd_2O_3$  gemeten. De magnetische susceptibiliteit van deze verbinding is door



Arajs et al.<sup>1)</sup> gemeten tot 1500°K en blijkt te voldoen aan de wet van Curie-Weiss,  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ . Voor de Curie-constante C per gramion Gd en voor  $\theta$  worden respectievelijk de waarden 7,80 en - 17°K vermeld. In fig. II,1 is de met bovenbeschreven opstelling gemeten

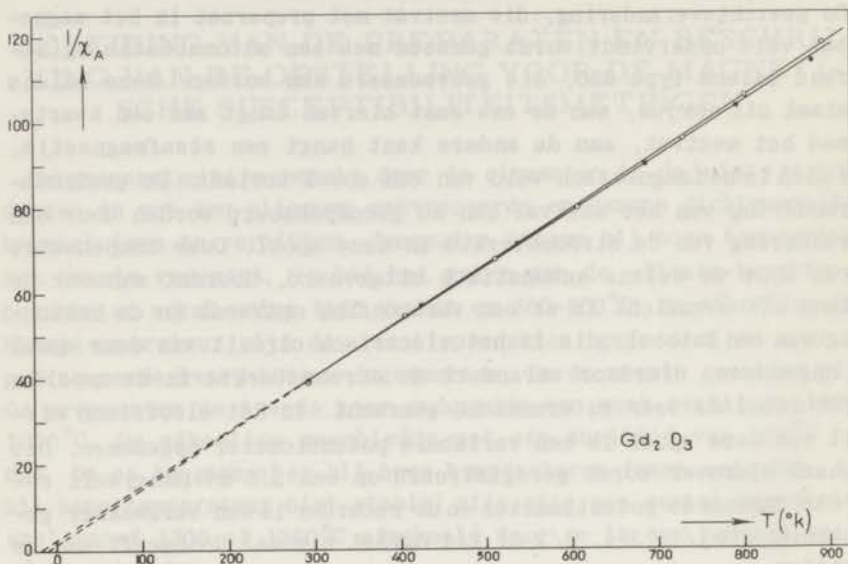


Fig. II.1.

susceptibiliteit van het  $Gd_2O_3$  reciprook uitgezet tegen T. De uit de twee metingen bepaalde waarden van C en  $\theta$  zijn:  
 $C = 7,7^4$ ,  $\theta = -13^\circ K$  en  $C = 7,7^7$  en  $\theta = -15^\circ K$ .

De magnetische susceptibiliteit van een verbinding kan uit een meting berekend worden met de formule :

$$(U - U_v)_i C_i = \chi_g G$$

Hierin zijn U en  $U_v$  respectievelijk de gewichtsverandering van het meetvat met preparaat en van het lege meetvat.  $\chi_g$  is de magnetische susceptibiliteit per gram en G is het gewicht van de ingewogen hoeveelheid stof.  $C_i$  is een constante die evenredig is met het produkt van de veldsterkte en de gradiënt van de veldsterkte van het magnetisch veld. De uitslagen U en  $U_v$  en de constante  $C_i$  zijn afhankelijk van de sterkte van het magnetisch veld. De waarden van de constante  $C_i$  zijn voor de stroomsterkten 8, 9, 10, 11 en 12 Ampère door de magneet bepaald met het  $HgCo(CNS)_4$  als ijkstof.<sup>2)</sup>

De metingen bij een zelfde temperatuur zijn uitgevoerd in een

serie van metingen bij de stroomsterkten 8,9,10,11 en 12 Ampère. Er zijn telkens minstens vier van deze series opgenomen. Over het algemeen was de reproduceerbaarheid van de uitslagen goed. De uitslagen bij eenzelfde temperatuur en stroomsterkte zijn na gemiddeld te zijn vermenigvuldigd met de bijbehorende waarden van  $C_1$ . De zo verkregen vijf waarden voor  $\chi_g$  zijn daarna gemiddeld. Door de  $\chi_g$  met het moleculaire gewicht van het preparaat te vermenigvuldigen wordt de magnetische susceptibiliteit per gram molecuul  $\chi_{mol}$  verkregen. Door bij de  $\chi_{mol}$  de moleculaire diamagnetische correctie op te tellen en deze vervolgens reciprook uit te zetten tegen de temperatuur T, uitgedrukt in °K, kan nagegaan worden of de magnetische susceptibiliteit van de gemeten verbinding voldoet aan de wet van Curie-Weiss.

De waarden van de diamagnetische correctie van de kationen zijn ontleend aan een tabel in Selwood : Magnetochemistry<sup>3)</sup>, terwijl de waarden van  $P^{3-}$  en  $As^{3-}$  ontleend zijn aan Angus.<sup>4)</sup>

## LITERATUUR

1. S. Arajs, R.V. Colvin : J. Appl. Phys.: 33: 2517 (1962)
2. B.N. Figgis, R.S. Nyholm : J.C.S. (1958): 4190  
B.N. Figgis, R.S. Nyholm : J.C.S. (1959): 338
3. P.W. Selwood : Magnetochemistry 2nd ed. 1956 Interscience Publishers
4. W.R. Angus : Proc. Roy. Soc. London A 136 : 573 (1932)

## HOOFDSTUK III

In dit hoofdstuk worden de resultaten vermeld van de experimenten die gedaan zijn aan enige binaire verbindingen en aan enige mengsystemen.

### 3.1. $TiP$ , $TiAs$ en $TiSb$ .

De verbindingen  $TiP$  en  $TiAs$  zijn isomorf en kristalliseren in de  $TiP$ -structuur. Het  $TiSb$ <sup>1)</sup> kristalliseert in de  $NiAs$ -structuur. Volgens Bachmayer et al.<sup>2)</sup> bestaat er een  $TiAs$ -fase met 55 at. % titaan, die in de  $NiAs$ -structuur kristalliseert. Pogingen om deze fase te maken hebben geen succes gehad. Ook zijn er op de röntgenopnamen van het snel vanaf  $1200^{\circ}C$  afgekoelde  $TiAs$  geen aanwijzingen te vinden dat deze verbinding bij hoge temperatuur in een andere structuur overgaat.

Irani et al.<sup>3)</sup> verwachten, aangezien  $ZrP$  en  $HfP$  bij hoge temperatuur onder verlies van fosfor overgaan in de  $NaCl$ -structuur, hetzelfde gedrag voor het  $TiP$ . Het  $TiP$  is daarom snel vanaf  $1300^{\circ}C$  afgekoeld, maar op de röntgenopnamen komen geen reflecties voor die op het ontstaan van een kubische fase wijzen.

Ripley<sup>4)</sup> heeft het elektrisch geleidingsvermogen van het  $TiP$  gemeten bij  $-197^{\circ}C$  en  $20^{\circ}C$  en komt tot de conclusie dat deze verbinding een metallische geleider is.

De magnetische susceptibiliteit van het  $TiP$  en van het  $TiAs$  is laag en is niet duidelijk temperatuur-afhankelijk. Bij  $20^{\circ}C$  zijn de waarden van de magnetische susceptibiliteit voor het  $TiP$  en het  $TiAs$  na correctie voor het diamagnetisme respectievelijk  $0,08 \cdot 10^{-3}$  e.m.e. en  $0,09 \cdot 10^{-3}$  e.m.e. Deze twee verbindingen sluiten zich aan bij andere titaanverbindingen zoals  $TiS$ ,  $TiSe$ ,  $TiTe$  en  $TiSb$ ,<sup>5)</sup> waarvoor eveneens een zwak en temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme gevonden is.

### 3.2. VP, VAs en VSb.

VP is het enige binaire fosfide van de elementen uit de eerste reeks der overgangsmetalen dat in de NiAs-structuur kristalliseert. Dezelfde structuur is gevonden voor het VSb,<sup>6)</sup> terwijl het VAs in de orthorhombische MnP-structuur kristalliseert. Zowel het VP als het VAs zijn na verhitting op 1200°C snel afgekoeld. Er zijn geen aanwijzingen gevonden dat deze verbindingen bij deze temperatuur in een andere structuur overgaan.

In figuur III,1 is voor het VP de magnetische susceptibiliteit,

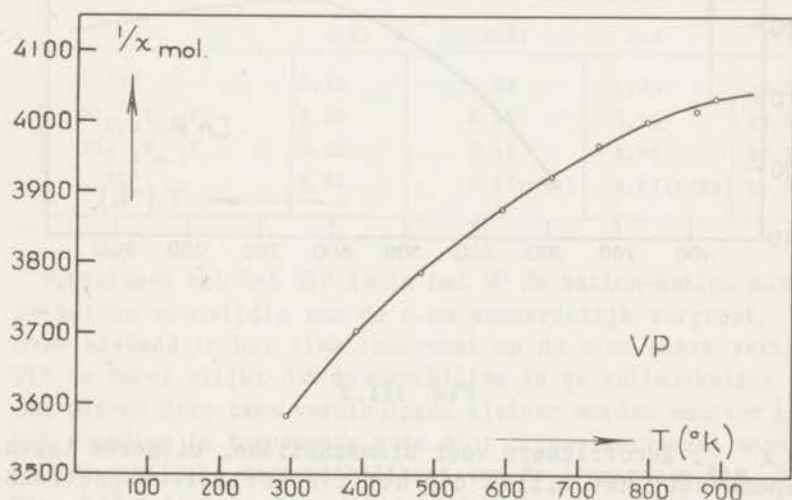


Fig. III, 1

die gecorrigeerd is voor diamagnetisme, reciprook tegen de temperatuur  $T$  uitgezet. Het blijkt dat, hoewel de  $\chi_{\text{mol}}$  wel afneemt bij stijgende temperatuur, er niet aan de wet van Curie-Weiss voldaan wordt. Voor het VAs is bij stijgende temperatuur tot 900°K een geringe toename van de  $\chi_{\text{mol}}$  gevonden. Deze verbinding is misschien antiferromagnetisch met een Néel-temperatuur boven 900°K.



### 3.3. CrP, CrAs en CrSb.

Het CrP en het CrAs zijn isomorf en kristalliseren in de MnP-structuur. Voor het CrSb is de NiAs-structuur gevonden. Uit de röntgenopnamen van de snel vanaf 1200°C afgekoelde verbindingen CrP en CrAs blijkt dat deze verbindingen bij deze temperatuur geen structuurovergang ondergaan hebben. In figuur III,2 is voor het

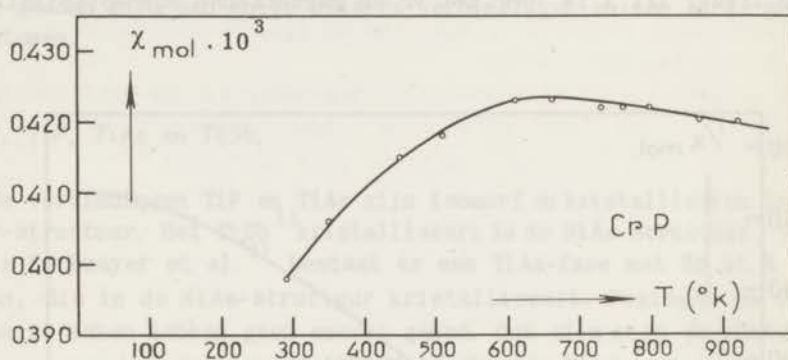


Fig. III,2

CrP de  $\chi_{\text{mol}}$ , gecorrigeerd voor diamagnetisme, uitgezet tegen de temperatuur. Het blijkt dat het CrP antiferromagnetisch is met een Néel-temperatuur bij ongeveer 600°K. Het CrAs<sup>7)</sup> en het CrSb<sup>8)</sup> zijn ook antiferromagnetisch met Néel-temperaturen bij respectievelijk 823°K en 720°K. Boven de Néel-temperatuur is de magnetische susceptibiliteit van het CrAs nagenoeg onafhankelijk van de temperatuur.

### 3.4. Het systeem TiP - VP.

Van dit systeem zijn de preparaten  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$ , waarin x is 0,1; 0,2;...0,8 ingewogen. Na verhitting op 1100°C zijn deze prepara-



ten langzaam afgekoeld. De röntgenpatronen van de preparaten  $\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{P}$  en  $\text{Ti}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{P}$  kunnen volledig hexagonaal en op dezelfde manier als het  $\text{VP}$  geïndiceerd worden. Op de röntgenopnamen van de preparaten waarvoor  $x \leq 0,6$  komen naast de reflecties van deze hexagonale fase ook reflecties van het  $\text{TiP}$  voor.

Er lost dus wel een zekere hoeveelheid  $\text{TiP}$  op in het  $\text{VP}$ , maar de oplosbaarheid van  $\text{VP}$  in  $\text{TiP}$  is waarschijnlijk gering.

Voor de roosterconstanten van de homogene preparaten zijn de volgende waarden gevonden. In deze tabel is ook opgenomen het moleculaire volume  $V(\text{\AA}^3)$  berekend per anion.

Tabel III, 2

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$c/a$	$V(\text{\AA}^3)$
VP	3,18	6,22	1,95	27,2
$\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{P}$	3,20	6,17	1,93	27,4
$\text{Ti}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{P}$	3,25	6,15	1,89	28,1
$\text{TiP}$	3,51	5,87 ( $=\frac{1}{2}c$ )	1,67 ( $c/2a$ )	31,3

Vergeleken met het  $\text{TiP}$  is in het  $\text{VP}$  de kation-kation afstand in de ketens evenwijdig aan de  $c$ -as aanmerkelijk vergroot, terwijl deze afstand in het vlak loodrecht op de  $c$ -as sterk verkort is. Uit de tabel blijkt dat de verschillen in de kation-kation afstanden tussen deze twee verbindingen kleiner worden wanneer in het  $\text{VP}$  het vanadium in toenemende mate door titaan vervangen wordt.

De magnetische susceptibiliteit van de preparaten  $\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{P}$  en  $\text{Ti}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{P}$  is laag, neemt bij stijgende temperatuur wel af, maar voldoet niet aan de wet van Curie-Weiss.

### 3.5. Het systeem $\text{TiP-CrP}$ .

Ter bepaling van de fasen in dit systeem zijn de preparaten met samenstelling  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$ , waarin  $x$  varieert van 0,1 tot 0,9, verhit op  $1100^\circ\text{C}$ . Na langzame afkoeling tot kamertemperatuur blijkt uit de röntgenopnamen dat er mengsels van  $\text{TiP}+\text{CrP}$  ontstaan zijn. De preparaten  $\text{Ti}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{P}$ ,  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  en  $\text{Ti}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{P}$  zijn vervolgens na verhitting op  $1300^\circ\text{C}$  snel afgekoeld. Het röntgenpatroon

van het snel afgekoelde  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  kan hexagonaal geïndiceerd worden. Dit preparaat is waarschijnlijk isomorf met het isoëlectronische VP (NiAs-structuur) en heeft dus een andere structuur dan de componenten. De roosterconstanten en de c/a-verhouding van  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  zijn :  $a = 3,35 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,88 \text{ \AA}$  en  $c/a = 1,76$ , terwijl voor het VP :  $a = 3,18 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,22 \text{ \AA}$  en  $c/a = 1,95$ . In het  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  is de kortste kation-kation afstand ( $= 1/2 c = 2,94 \text{ \AA}$ ) veel korter dan in het VP ( $= 1/2 c = 3,11 \text{ \AA}$ ), maar is vrijwel gelijk aan de kortste titaan-titaan afstand in het TiP ( $2,93 \text{ \AA}$ ) en is veel langer dan de kortste chroom-chroom afstand in het CrP ( $2,768 \text{ \AA}$ ).

Het röntgenpatroon van het snel afgekoelde  $\text{Ti}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{P}$  bestaat behalve uit reflecties, die op dezelfde manier als het  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  en met de roosterconstanten  $a = 3,36 \text{ \AA}$  en  $c = 5,87 \text{ \AA}$  geïndiceerd kunnen worden, uit reflecties van een TiP isomorfe fase. De roosterconstanten van deze fase zijn :  $a = 3,47 \text{ \AA}$  en  $c = 11,53 \text{ \AA}$ . De Literatuurwaarden van de roosterconstanten van TiP zijn :  $a = 3,51 \text{ \AA}$  en  $c = 11,75 \text{ \AA}$ .

Op de röntgenopnamen van het snel afgekoelde  $\text{Ti}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{P}$  komen de reflecties van het  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  niet waarneembaar voor. Dit preparaat is waarschijnlijk isomorf met CrP, de roosterconstanten zijn  $a = 6,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,37 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,12 \text{ \AA}$ . De literatuurwaarden van de roosterconstanten van CrP zijn :  $a = 5,94 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,36 \text{ \AA}$  en  $c = 3,11 \text{ \AA}$ .

Wanneer het snel afgekoelde  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  verhit wordt op  $700^\circ\text{C}$  treedt er ontmenging in TiP en CrP op.

In dit systeem lost er dus bij hoge temperatuur zowel wat CrP in het TiP als wat TiP in het CrP op. Bovendien ontstaat er bij de samenstelling  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  bij hoge temperatuur een fase die in de NiAs-structuur kristalliseert.

De resultaten van dit onderzoek komen goed overeen met die van Boller en Nowotny<sup>9)</sup>.

Aangezien het  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  slechts bij hoge temperatuur stabiel is, is het niet goed mogelijk om bij temperaturen boven kamertemperatuur de magnetische susceptibiliteit te bepalen. De metingen zijn daarom zo uitgevoerd, dat na elke meting bij een bepaalde temperatuur, de meting bij kamertemperatuur herhaald is om na te gaan of er al ontmenging opgetreden was. Het blijkt dat bij stijgende temperatuur de magnetische susceptibiliteit toeneemt. Het  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{P}$  is dus waarschijnlijk antiferromagnetisch.

### 3.6. Andere mengsystemen met TiP.

Er zijn geen aanwijzingen gevonden dat in TiP titaan door scandium, mangaan of zink vervangen kan worden.

### 3.7. Het systeem VP - CrP.

Na verhitting van de preparaten  $V_{1-x}Cr_xP$ , waarin  $x$  varieert van 0,2 tot 0,8, op  $800^\circ C$  blijkt er een mengsel van VP en CrP ontstaan te zijn. De preparaten met  $x = 0,4$ ; 0,6 en 0,8 zijn na verhitting op  $1300^\circ C$  snel afgekoeld. De röntgenpatronen van deze preparaten kunnen orthorhombisch en op dezelfde manier als dat van het CrP geïndiceerd worden. De waarden van de roosterconstanten zijn :

Tabel III, 2

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å <sup>3</sup> )
$V_{0,6}Cr_{0,4}P$	6,04	5,40	3,14	25,6
$V_{0,4}Cr_{0,6}P$	6,02	5,38	3,13	25,3
$V_{0,2}Cr_{0,8}P$	6,00	5,34	3,11	24,9
CrP	5,94	5,36	3,11	24,8

### 3.8. De systemen ScAs-TiAs; ScAs-VAs en ScAs-CrAs.

Uit de röntgenopnamen van de preparaten met ingewogen samenstelling  $Sc_{0,5}M_{0,5}As$ , waarin M titaan, vanadium of chroom is en die verhit zijn op  $800^\circ C$ , blijkt dat de reactieprodukten uit twee fasen bestaan. Ook na verhitting op  $1200^\circ C$  gevolgd door snelle afkoeling zijn er nog steeds twee fasen aanwezig.

In het röntgenpatroon van het  $Sc_{0,5}Ti_{0,5}As$  komen de reflecties van een hexagonale en van een kubische fase voor. De roosterconstanten van de hexagonale fase zijn :  $a = 3,64 \text{ Å}$ ,  $c = 12,08 \text{ Å}$  en van de kubische fase :  $a = 5,45 \text{ Å}$ . Na snelle afkoeling vanaf  $1200^\circ C$  zijn de roosterconstanten van deze fasen respectievelijk :  $a = 3,66 \text{ Å}$ ,  $c = 12,14 \text{ Å}$  en  $a = 5,39 \text{ Å}$ . De literatuurwaarden van de roosterconstanten van het TiAs zijn :  $a = 3,64 \text{ Å}$ , en  $c = 12,06 \text{ Å}$  en voor ScAs :  $a = 5,487 \text{ Å}$ .



Op de röntgenopnamen van de preparaten  $\text{Sc}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{As}$  en  $\text{Sc}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{As}$  komen de reflecties van een orthorhombische en van een kubische fase voor. De röntgenpatronen van deze twee preparaten zijn voor en na de snelle afkoeling niet verschillend. De roosterconstanten van de orthorhombische fase in het preparaat  $\text{Sc}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{As}$  zijn :  $a = 6,29 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,84 \text{ \AA}$  en  $c = 3,37 \text{ \AA}$  terwijl voor de orthorhombische fase in het preparaat  $\text{Sc}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{As}$  de waarden  $a = 6,19 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,66 \text{ \AA}$  en  $c = 3,50 \text{ \AA}$  gevonden zijn. De roosterconstante van de kubische fase is in beide gevallen  $a = 5,46 \text{ \AA}$ . De literatuurwaarden van de roosterconstanten van het VAs en het CrAs zijn respectievelijk :  $a = 6,32 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,88 \text{ \AA}$  en  $c = 3,33 \text{ \AA}$  en  $a = 6,22 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,74 \text{ \AA}$  en  $c = 3,48 \text{ \AA}$ .

Het is dus mogelijk dat in het ScAs wat TiAs, VAs en CrAs oplost en dat in het TiAs, VAs en CrAs wat ScAs oplost. De systemen ScP-TiP en ScAs-TiAs verschillen dus in zoverre dat in het eerste systeem geen aanwijzingen gevonden zijn dat er wat ScP in het TiP oplost, terwijl er waarschijnlijk wat ScAs oplost in het TiAs.

### 3.9. Het systeem TiAs - VAs.

Ter bepaling van de fasen in dit systeem zijn de preparaten met samenstelling  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{As}$ , waarin  $x = 0,1; 0,2; \dots 0,9$ , verhit op  $1100^\circ\text{C}$ . Na langzame afkoeling tot kamertemperatuur blijkt uit de röntgenopnamen dat de preparaten waarvoor  $x = 0,1$  tot en met  $x = 0,5$  uit een hexagonaal te indiceren fase bestaan. Het röntgenpatroon van het  $\text{Ti}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{As}$  is zeer diffuus. Op de röntgenopnamen van het  $\text{Ti}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{As}$ ,  $\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{As}$  en het  $\text{Ti}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{As}$  komen naast de reflecties van een orthorhombisch te indiceren fase nog een aantal extra reflecties voor, waarvoor geen indicering gevonden is. De waarden van de roosterconstanten van de hexagonale fasen zijn:

Tabel III, 3

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$c/a$	$v(\text{\AA}^3)$
TiAs <sup>9)</sup>	3,64	6,11	1,67	35,0
$\text{Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{As}$	3,63	6,11	1,68	34,9
$\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{As}$	3,62	6,10	1,69	34,6
$\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{As}$	3,60	6,11	1,70	34,3
$\text{Ti}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{As}$	3,58	6,12	1,71	34,0
$\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{As}$	3,55	6,13	1,73	33,5

Deze preparaten zijn waarschijnlijk isomorf met het NiAs. Het blijkt dat wanneer het percentage vanadium in het TiAs-rooster toeneemt, dit vooral de lengte van de a-as beïnvloedt.

Van de preparaten  $\text{Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{As}$  en  $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{As}$  is bij temperaturen boven kamertemperatuur de magnetische susceptibiliteit gemeten. Hoewel de magnetische susceptibiliteit bij stijgende temperatuur wel afneemt, is deze afname zo gering dat hieruit geen magnetische momenten berekend zijn. De waarden van de voor het diamagnetisme gecorrigeerde  $\chi_{\text{mol}}$  zijn voor deze verbindingen bij kamertemperatuur:  $0,345 \cdot 10^{-3}$  e.m.e. ( $\text{Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{As}$ );  $0,388 \cdot 10^{-3}$  e.m.e. ( $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{As}$ ). Bij hogere temperatuur is dit:  $0,320 \cdot 10^{-3}$  e.m.e. ( $726^\circ\text{K}$   $\text{Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{As}$ ) en  $0,371 \cdot 10^{-3}$  e.m.e. ( $916^\circ\text{K}$   $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{As}$ ).

### 3.10.1 Het systeem TiAs - CrAs.

Van dit systeem zijn de preparaten met samenstelling  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ , waarin  $x = 0,1; 0,2; \dots 0,9$  ingewogen. Na verhitte op  $1100^\circ\text{C}$  gevolgd door langzame afkoeling tot kamertemperatuur blijkt uit de röntgenopnamen dat de preparaten, waarvan  $x = 0,1$  tot en met  $x = 0,6$ , uit een hexagonaal te indiceren fase bestaan. Het röntgenpatroon van het  $\text{Ti}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{As}$  kan orthorhombisch geïndiceerd worden; dit preparaat is waarschijnlijk isomorf met het CrAs. Door een serie preparaten na verhitte op  $1300^\circ\text{C}$  snel af te koelen, is nagegaan of het homogeniteitsgebied van de hexagonale fase zich bij hogere temperaturen verder uitstrekt dan  $x = 0,6$ . Het röntgenpatroon van het snel afgekoelde  $\text{Ti}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{As}$  kan echter orthorhombisch geïndiceerd worden.

Uit een röntgenfluorescentieanalyse van het  $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{As}$  is gebleken dat dit preparaat verontreinigd is met zirkoon, dat als verontreiniging in het gebruikte titaan voorkomt. Een aantal preparaten is gemaakt met titaan, dat geen aantoonbare hoeveelheid zirkoon bevat. Hieruit is gebleken dat het zirkoon geen invloed heeft op het ontstaan van de hexagonale fase in dit systeem.

De roosterconstanten van deze fase zijn bepaald uit met KCl gelykte Guinieropnamen. De roosterconstanten van de preparaten A5,D en 2 zijn bovendien bepaald met de poederdiffractometer.

Tabel III, 4

	a(Å)	c(Å)	c/a	v(Å <sup>3</sup> )	opmerkingen
Ti <sub>0,9</sub> Cr <sub>0,1</sub> As K	3,63	6,09	1,68	34,7	
A <sub>1</sub>	3,63	6,10	1,68	34,8	
Ti <sub>0,8</sub> Cr <sub>0,2</sub> As L	3,63	6,06	1,67	34,6	
A <sub>2</sub>	3,64	6,07	1,67	34,8	
Ti <sub>0,7</sub> Cr <sub>0,3</sub> As M	3,63	6,05	1,67	34,5	
A <sub>3</sub>	3,63	6,04	1,67	34,5	
311	3,62	6,03	1,67	34,2	snel afgekoeld vanaf 1300°C.
Ti Cr As A <sub>6</sub> 0,65 0,35	3,63	6,03	1,66	34,4	
Ti <sub>0,6</sub> Cr <sub>0,4</sub> As N	3,63	6,03	1,66	34,4	
A <sub>4</sub>	3,63	6,00	1,65	34,2	
312	3,63	6,02	1,66	34,3	snel afgekoeld vanaf 1300°C.
Ti Cr As O 0,5 0,5	3,62	5,97	1,65	33,9	
A <sub>5</sub>	3,61 <sup>4</sup>	5,94 <sup>8</sup>	1,65	33,6	
313	3,62	5,98	1,65	33,9	snel afgekoeld vanaf 1300°C.
D	3,61 <sup>2</sup>	5,92 <sup>9</sup>	1,64	33,5	
2	3,61 <sup>2</sup>	5,93 <sup>9</sup>	1,64	33,6	
Ti <sub>0,4</sub> Cr <sub>0,6</sub> As P	3,61	5,91	1,64	33,3	
316	3,59	5,89	1,64	32,9	snel afgekoeld vanaf 1300°C.

De voor de orthorhombische fase bepaalde waarden van de rooster-constanten zijn:

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å <sup>3</sup> )	
Ti <sub>0,3</sub> Cr <sub>0,7</sub> As 315	6,27	5,82	3,55	32,4	snel afgekoeld vanaf 1300°C.
Ti <sub>0,1</sub> Cr <sub>0,9</sub> As A7	6,24	5,69	3,48	30,9	
CrAs	6,22	5,74	3,48	31,0	



Uit bovenstaande tabel blijkt dat wanneer er een geringe hoeveelheid CrAs oplost in het TiAs, dit een structuurovergang van de TiP-in de NiAs-structuur tot gevolg heeft. Bovendien wordt bij toenemende vervanging van titaan door chroom zowel de a-as als de c-as korter.

De resultaten van het onderzoek aan dit systeem komen goed overeen met die van Boller en Nowotny.<sup>9)</sup>

### 3.10.2 De structuuranalyse van het $Ti_{0,5}Cr_{0,5}As$ .

De indicering van het röntgenpatroon van deze fase doet vermoeden dat het preparaat in de NiAs-structuur kristalliseert. Van het preparaat  $Ti_{0,5}Cr_{0,5}As(2)$  dat gemaakt is uit zirkoonvrij titaan is een poederdiffractogram gemaakt. Om de voorkeursoriëntatie zo goed mogelijk tegen te gaan, is het preparaat zeer goed gepoederd en door een zeefje heen gewerkt. Hierna is het poeder gesmolten met hars. De intensiteiten van de reflecties zijn bepaald met een planimeter.

De berekeningen van de structuurfactoren en de structuurverfijningen zijn uitgevoerd op de XI-rekenmachine van C.R.I. te Leiden. Hierbij is gebruik gemaakt van een programma van Rietveld van het R.C.N. in Petten.

De berekeningen zijn gedaan aan de volgende modellen :

1. Statistische verdeling van de kationen over de posities (000) en  $(00\frac{1}{2})$  en de anionen op  $(1/3, 2/3, z)$  en  $(2/3, 1/3, \bar{z})$
2. Statistische verdeling van de kationen over de posities (000) en  $(00\frac{1}{2})$  en de anionen op  $(1/3, 2/3, z)$  en  $(2/3, 1/3, z+\frac{1}{2})$

De laatste rangschikking van ionen wordt over het algemeen opgegeven voor de NiAs-structuur. Hierbij wordt dan aangenomen dat  $z = 1/4$ . Voor deze waarde van  $z$  zijn deze twee rangschikkingen echter equivalent. Indien de waarde van  $z$  afwijkt van  $1/4$  heeft dit in deze twee rangschikkingen verschillende gevolgen. In model 1 betekent dit dat het anion niet meer in het zwaartepunt van het trigonale kationprisma ligt. Het kation blijft echter in het zwaartepunt van de anionoctaëder. Bovendien liggen de anionlagen niet meer op gelijke afstand van elkaar; deze afstand wordt afwisselend groter en kleiner dan  $1/2c$ . In model 2 zal de afwijking van  $z$  van de waarde  $1/4$  ook tot gevolg hebben dat het anion uit het zwaartepunt van het kationprisma schuift, maar bovendien zit het kation niet meer in het centrum van de anionoctaëder. De anionlagen blijven echter op gelijke afstand  $1/2c$  van elkaar.

In de structuurverfijning volgens de methode van de kleinste kwadraten is  $z$  als variabele meegenomen. Voor het verstrooiend vermogen van de kationen is dat van vanadium gebruikt. Aangezien de intensiteit van de reflectie 223/107 niet op een nauwkeurige wijze te bepalen was, is deze reflectie niet in de berekening opgenomen. Wanneer aan de niet waargenomen reflecties een intensiteit, die kleiner is dan de juist waarneembare, wordt toegekend, worden voor de betrouwbaarheidsindex  $R$  en voor  $z$  voor deze twee modellen de volgende waarden gevonden.

	$R(\%)$	$z$	
model 1	8,08	0,243	$R = \frac{\sum  F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2 }{\sum F_{\text{obs}}^2} \times 100 \%$
model 2	8,02	0,230	

Voor de waarde van de  $z$ -parameter in model 2 wordt voor een aantal niet waargenomen reflecties een zo hoge waarde voor  $F_{\text{calc}}^2$  gevonden, dat deze reflecties waarneembaar zouden moeten zijn. Het blijkt dus dat de waarde 0,230 te laag is. Wordt de structuurverfijning uitgevoerd alleen met de waargenomen reflecties dan wordt voor de  $R$ -index voor beide modellen een waarde van ongeveer 6% gevonden. De hierbij behorende waarde van de  $z$ -parameter is voor de modellen 1 en 2 respectievelijk 0,230 en 0,222.

Teneinde na te gaan of de afwijking van de  $z$ -parameter van de waarde 0,250 significant is, is een structuurverfijning uitgevoerd waarbij de  $z$ -parameter 0,250 en niet variabel is, terwijl alleen de schaalfactor en de temperatuurfactor gevarieerd worden. Deze berekening geeft voor de  $R$ -index een waarde van 8,50%. Het verschil tussen deze waarde en de waarden, die berekend zijn voor de twee modellen waarbij  $z$  wel variabel is, is te gering om te kunnen besluiten welke van de twee modellen de juiste is en hoe groot een eventuele afwijking van de waarde 0,250 van de  $z$ -parameter is.

Met de "step-scanner" van de diffractometer is gezocht naar extra reflecties die zouden kunnen wijzen op een geordende verdeling van titaan en chroom over de kationposities. Deze extra reflecties zijn niet gevonden, maar dit kan misschien toegeschreven worden aan het geringe verschil tussen de verstrooiende vermogens



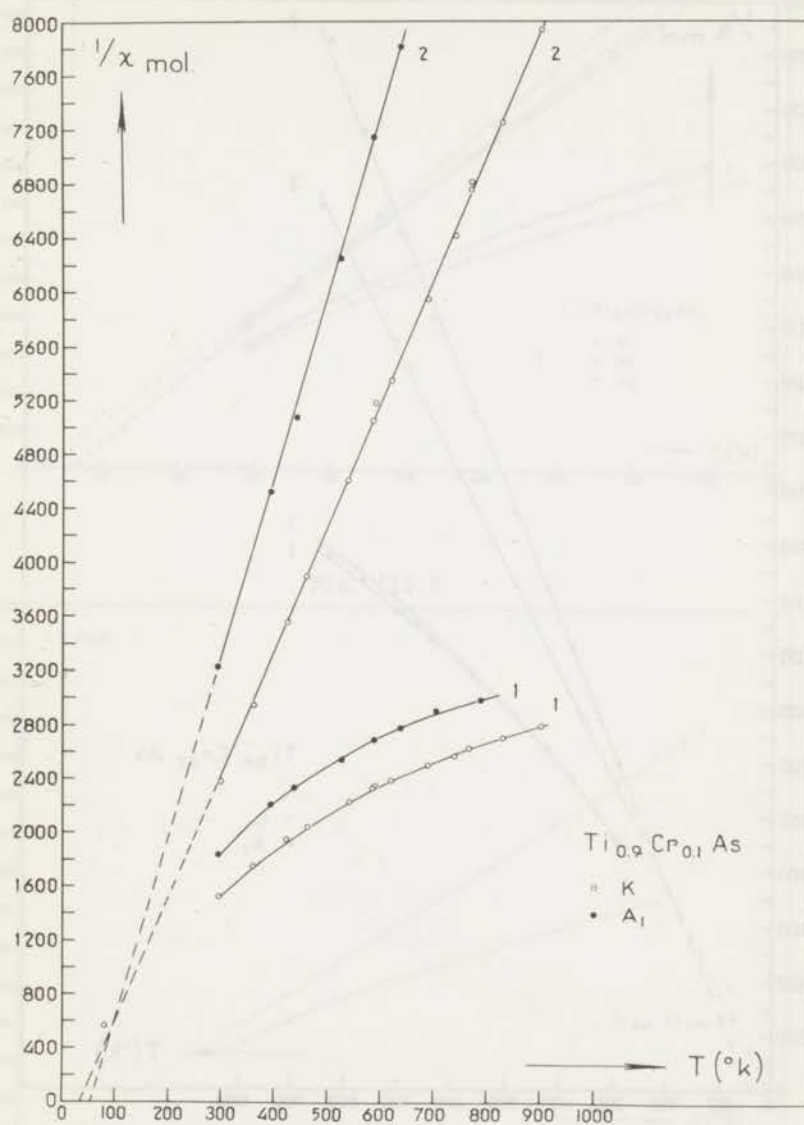


Fig. III,3

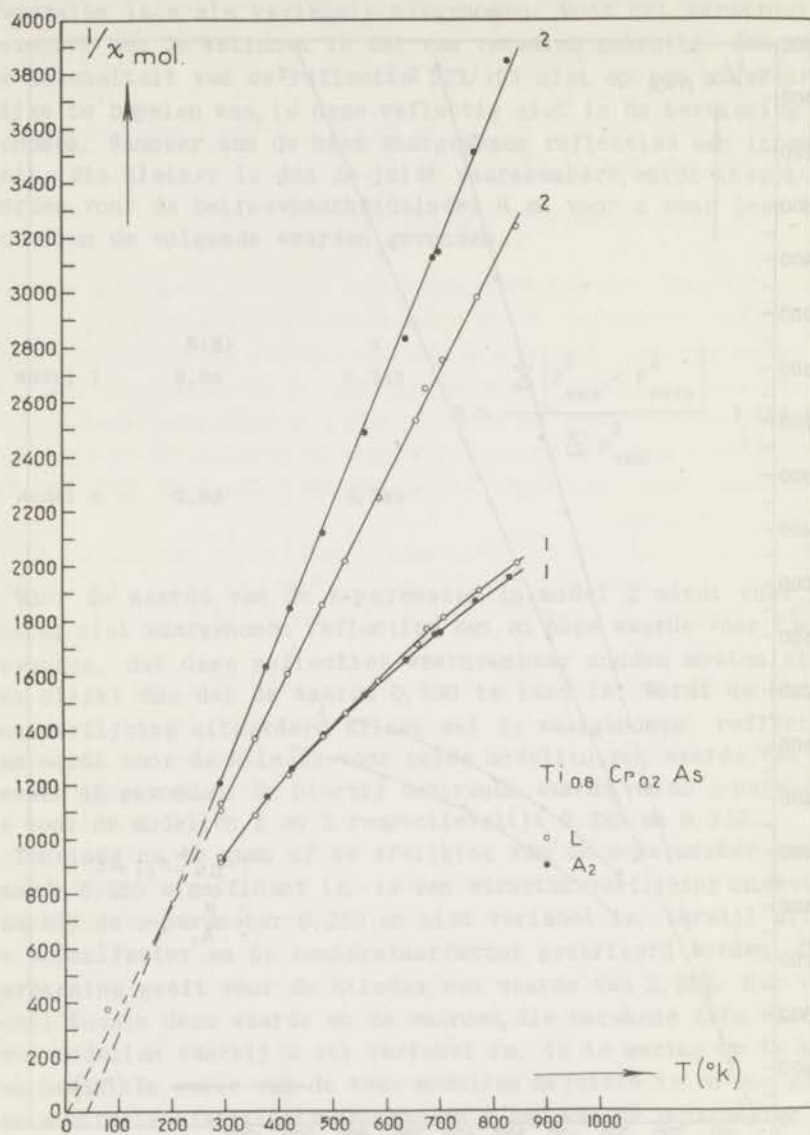


Fig. III,4

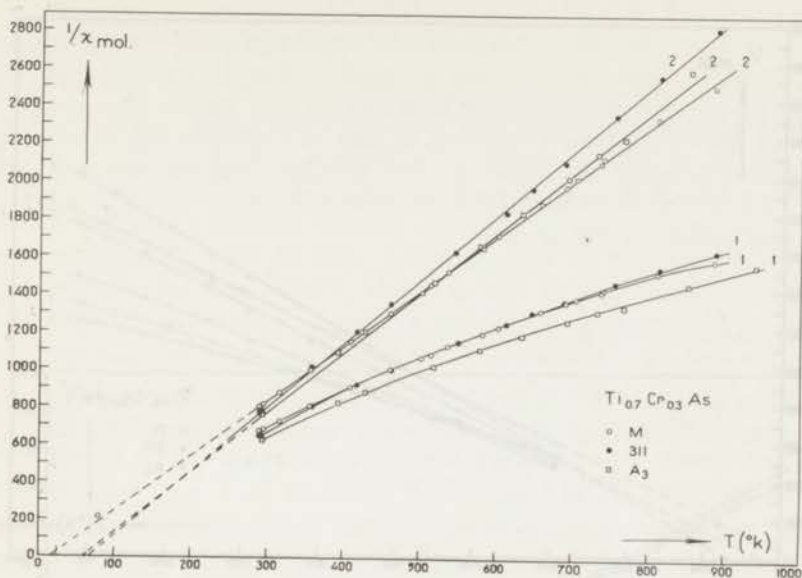


Fig. III,5

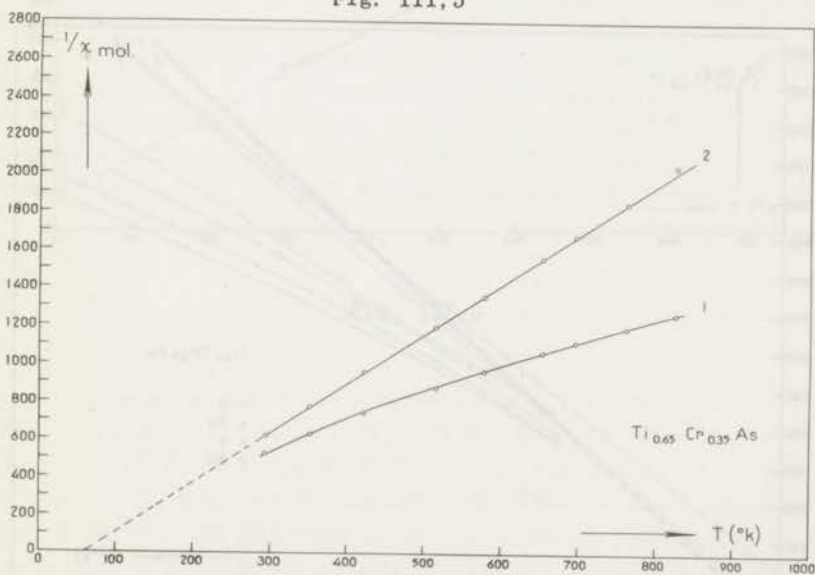


Fig. III,6

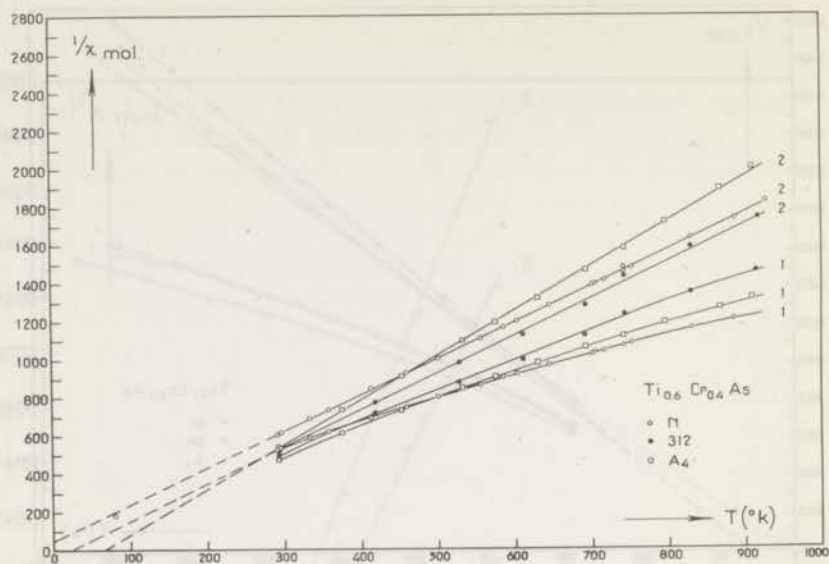


Fig. III,7

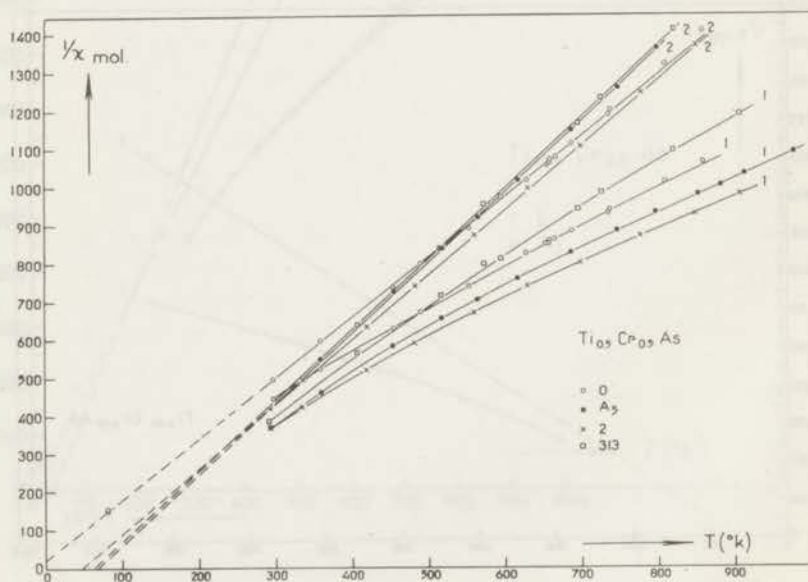


Fig. III,8

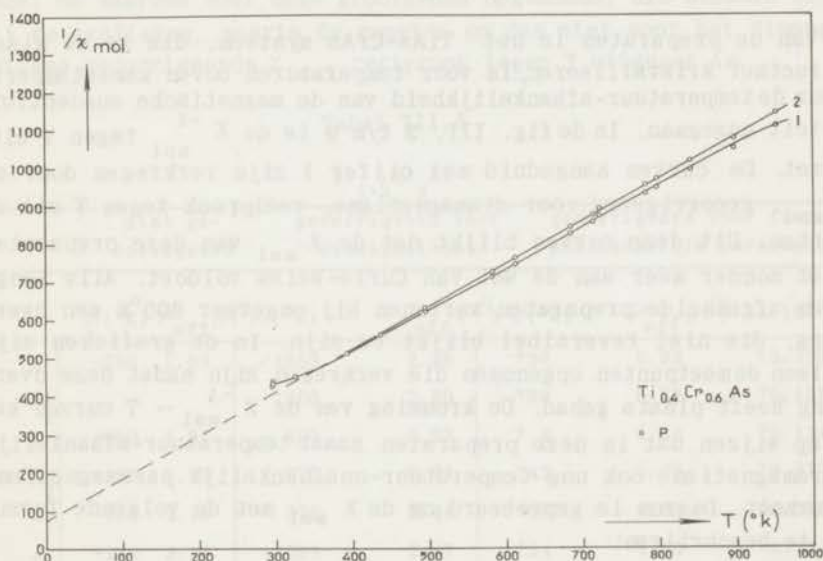


Fig. III,9

van titaan en chroom. Aangezien de verstrooiende vermogens van chroom en zirkoon wel duidelijk verschillen, is nagegaan of het  $\text{Zr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{As}$  uit een homogene fase bestaat. Na verhitting op  $1100^\circ\text{C}$  gevolgd door langzame afkoeling blijkt uit de röntgenopnamen dat het reactieproduct uit  $\text{ZrAs}$  en  $\text{CrAs}$  bestaat. Ook na verhitting op  $1300^\circ\text{C}$  gevolgd door snelle afkoeling blijkt er nog steeds  $\text{ZrAs}$  en  $\text{CrAs}$  aanwezig te zijn.

### 3.10.3 Magnetische susceptibiliteitsmetingen.

Van de preparaten in het  $\text{TiAs-CrAs}$  systeem, die in de  $\text{NiAs}$ -structuur kristalliseren, is voor temperaturen boven kamertemperatuur de temperatuur-afhankelijkheid van de magnetische susceptibiliteit nagegaan. In de fig. III, 3 t/m 9 is de  $\chi_{\text{mol}}^{-1}$  tegen  $T$  uitgezet. De curven aangeduid met cijfer 1 zijn verkregen door de  $\chi_{\text{mol}}$ , gecorrigeerd voor diamagnetisme, reciprook tegen  $T$  uit te zetten. Uit deze curven blijkt dat de  $\chi_{\text{mol}}$  van deze preparaten niet zonder meer aan de wet van Curie-Weiss voldoet. Alle langzaam afgekoelde preparaten vertonen bij ongeveer  $600^\circ\text{K}$  een overgang, die niet reversibel blijkt te zijn. In de grafieken zijn alleen de meetpunten opgenomen die verkregen zijn nadat deze overgang heeft plaats gehad. De kromming van de  $\chi_{\text{mol}}^{-1} - T$  curven kan erop wijzen dat in deze preparaten naast temperatuur-afhankelijk paramagnetisme ook nog temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme voorkomt. Daarom is geprobeerd om de  $\chi_{\text{mol}}$  met de volgende formule te beschrijven:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \theta} + A$$

Hierin is  $C$  de molaire Curie-constante,  $\theta$  is de asymptotische Curie-temperatuur en  $A$  is een molaire temperatuur-onafhankelijke correctie. De parameters  $C$ ,  $\theta$  en  $A$  zijn bepaald met de XI-rekenmachine. Bij deze berekeningen is uitgegaan van de  $\chi_{\text{mol}}$ , die niet voor diamagnetisme gecorrigeerd is. De metingen bij de temperatuur van vloeibare stikstof zijn niet in deze berekeningen opgenomen. In curve 2 is  $\chi_{\text{mol}}$ , die voor temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme gecorrigeerd is, reciprook tegen  $T$  uitgezet. Het verschil tussen de gemeten  $\chi_{\text{mol}}$  en de uit de waarden van  $C$ ,  $\theta$  en  $A$  bere-



kende  $\chi_{\text{mol}}$  is over het algemeen kleiner dan 1%.

Uit de fig. III, 3 t/m 9, blijkt dat er voor curve 2 een lineair verband tussen  $\chi_{\text{mol}}^{-1}$  en T bestaat. Een zelfde verband bestaat er misschien bij hoge temperatuur voor curve 1. Uit de richtingscoëfficiënten  $1/C$  van deze rechten kunnen de effectieve momenten  $\mu_{\text{eff}} (= \sqrt{8C\mu_B})$  berekend worden. In onderstaande tabel zijn voor de preparaten  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$  voor  $x = 0,1 - 0,6$  de waarden van het effectieve magnetische moment, van  $\theta$  en van de temperatuur-onafhankelijk paramagnetische correctie A vermeld. Tevens zijn in deze tabel de waarden voor deze grootheden opgenomen, die bepaald zijn uit de grafieken, waarin de gemeten en dus niet voor het diamagnetisme gecorrigeerde  $\chi_{\text{mol}}$  reciprook tegen T uitgezet is.

Tabel III, 5

$\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$

		niet gecorrigeerd		gecorrigeerd voor diamagnetisme		gecorrigeerd voor temperatuur onafhankelijk paramagnetisme		
x		$\theta(^{\circ}\text{K})$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	$\theta(^{\circ}\text{K})$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	$\theta(^{\circ}\text{K})$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	A. $10^{+3}$ e.m.e.
0,1	K	-750	1,93	-1050	2,36	+36	0,93	+0,158
	A <sub>1</sub>			-1200	2,30	+50	0,78	+0,158
0,2	L	-300	1,97	- 400	2,22	+ 4	1,43	+0,114
	A <sub>2</sub>	-260	1,95	- 375	2,21	+42	1,29	+0,177
0,3	M	-280	2,26	- 325	2,44	+16	1,65	+0,156
	A <sub>3</sub>	-210	2,28	- 265	2,47	+54	1,58	+0,224
	311					+60	1,54	+0,181
0,35	A <sub>6</sub>	-112	2,30	- 212	2,56	+54	1,75	+0,223
0,4	N	-212	2,57	- 325	2,83	-34	2,06	+0,178
	A <sub>4</sub>	- 85	2,33	- 162	2,55	+63	1,85	+0,186
	312					+19	2,04	+0,038
0,5	O	- 95	2,56	- 150	2,73	-18	2,24	+0,155
	A <sub>5</sub>	-150	2,75	- 180	2,90	+68	2,06	+0,262
	313	+ 5	2,33	- 85	2,57	+65	2,06	+0,128
	D	+ 5	2,46	- 25	2,60	+45	2,29	+0,092
	2	-172	2,85	- 230	3,04	+47	2,16	+0,269
0,6	P	- 82	2,73	- 162	2,95	-67	2,67	+0,027

Uit de grafiek voor het  $\text{Ti}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{As}$  blijkt dat deze verbinding misschien antiferromagnetisch is met een Néel-temperatuur in de buurt van kamertemperatuur.

### 3.11.1 Het systeem $\text{TiAs-MnAs}$ .

Ook in dit systeem blijkt een menggebied voor te komen waarin de preparaten waarschijnlijk isomorf zijn met het  $\text{NiAs}$ . Deze hexagonale fase is gevonden voor de preparaten  $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  voor  $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$  en  $0,4$ . Op de röntgenopnamen van de preparaten met meer mangaan komen naast de reflecties van het  $\text{Ti}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{As}$  ook nog een aantal reflecties voor, die ook hexagonaal maar met andere waarden van de roosterconstanten geïndiceerd kunnen worden. De roosterconstanten van deze fase zijn:  $a = 3,70 \text{ \AA}$  en  $c = 5,72 \text{ \AA}$ , de literatuurwaarden van de roosterconstanten van het hexagonale  $\text{MnAs}$  zijn:  $a = 3,71 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,69 \text{ \AA}$ .

De voor de homogene preparaten uit de met KCl geijkte Guinier-opnamen bepaalde roosterconstanten zijn:

Tabel III, 6

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$c/a$	$V(\text{\AA}^3)$
$\text{Ti}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$	3,65	6,10	1,67	35,2
$\text{Ti}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{As}$	3,65	6,10	1,67	35,2
$\text{Ti}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{As}$	3,65	6,10	1,67	35,2
$\text{Ti}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{As}$	3,66	6,08	1,66	35,3
$\text{Ti}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{As}$	3,66	6,07	1,66	35,2
$\text{Ti}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{As}$	3,66	6,08	1,66	35,3
$\text{Ti}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{As}$	3,66	6,06	1,66	35,1
$\text{Ti}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{As}$	3,66	6,05	1,65	35,1

Het blijkt dat reeds een gering percentage mangaan in het  $\text{TiAs}$ -rooster de structuurovergang van de  $\text{TiP}$ - in de  $\text{NiAs}$ -structuur veroorzaakt. Bovendien blijkt dat toenemende vervanging van titaan in het  $\text{TiAs}$  slechts zeer geringe veranderingen van de afmetingen van de eenheidscel tot gevolg heeft.



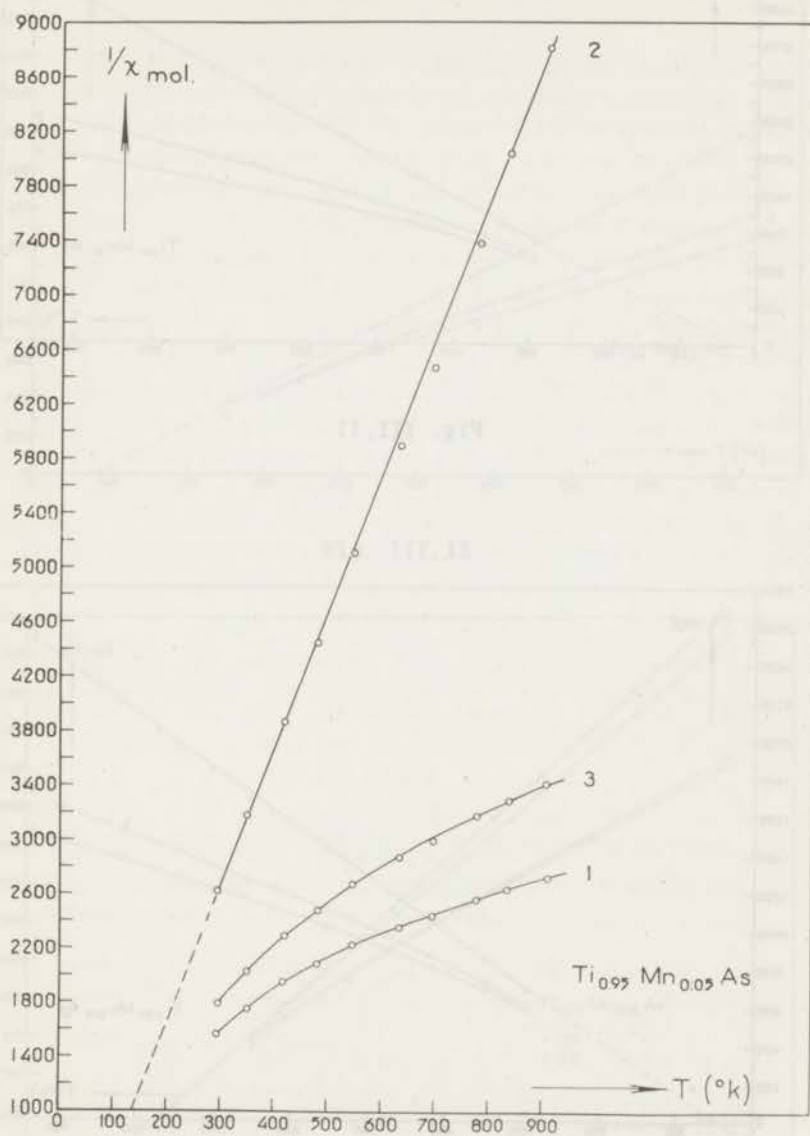


Fig. III, 10

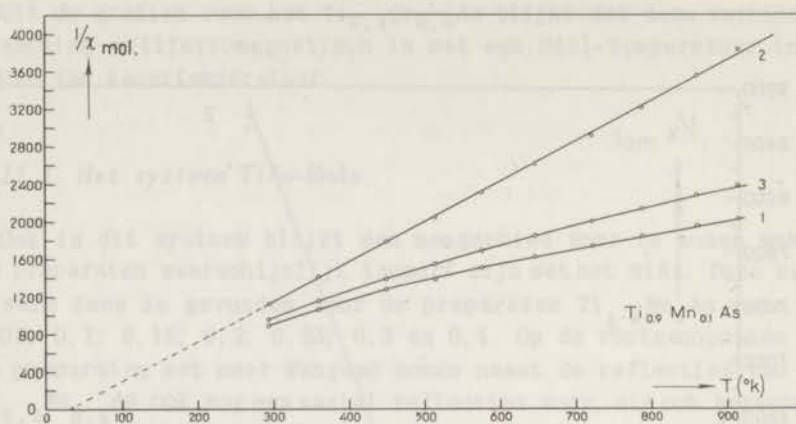


Fig. III, 11

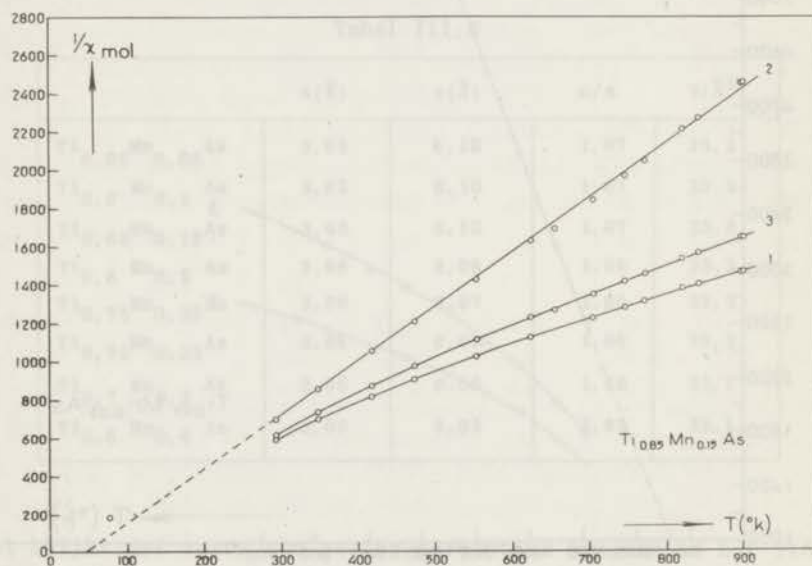


Fig. III, 12

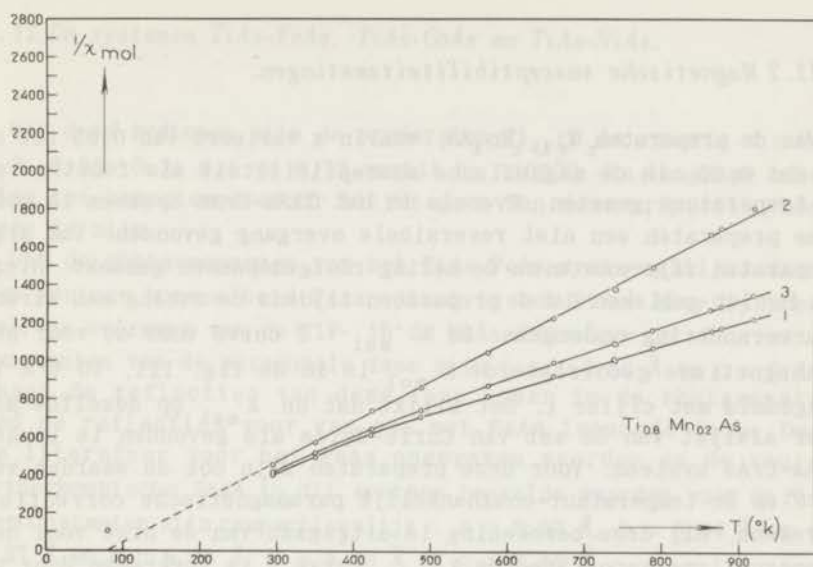


Fig. III, 13

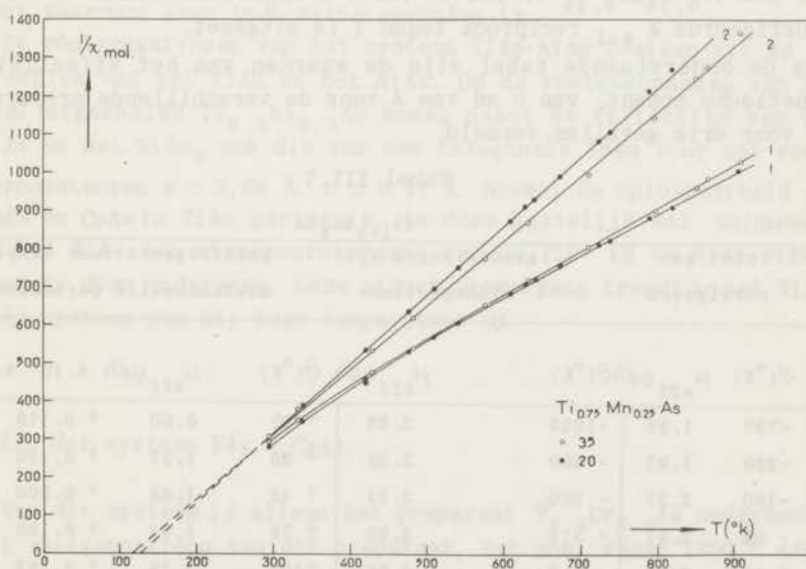


Fig. III, 14

### 3.11.2 Magnetische susceptibiliteitsmetingen.

Van de preparaten  $Ti_{1-x}Mn_xAs$ , waarin  $x$  varieert van 0,05 tot en met 0,25, is de magnetische susceptibiliteit als functie van de temperatuur gemeten. Evenals in het  $TiAs-CrAs$  systeem is voor deze preparaten een niet reversibele overgang gevonden. Van alle preparaten zijn voor en na de meting röntgenopnamen gemaakt. Hieruit is niet gebleken dat de preparaten tijdens de meting een structuurverandering ondergaan. De  $\chi_{mol}^{-1} - T$  curve voor de voor het diamagnetisme gecorrigeerde  $\chi_{mol}$  is in de fig. III, 10 t/m 14 aangeduid met cijfer 1. Het blijkt dat de  $\chi_{mol}$  op dezelfde manier afwijkt van de wet van Curie-Weiss als gevonden is in het  $TiAs-CrAs$  systeem. Voor deze preparaten zijn ook de waarden van  $C$ ,  $\theta$  en de temperatuur-onafhankelijk paramagnetische correctie  $A$  berekend. Bij deze berekening is uitgegaan van de niet voor het diamagnetisme gecorrigeerde  $\chi_{mol}$ . Curve 2 is verkregen door de  $\chi_{mol}$  na correctie voor het temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme reciprook uit te zetten tegen  $T$ . In de grafieken is behalve voor het  $Ti_{0,75}Mn_{0,25}As$  ook de curve 3 opgenomen, waarin de niet gecorrigeerde  $\chi_{mol}$  reciprook tegen  $T$  is uitgezet.

In de onderstaande tabel zijn de waarden van het effectieve magnetische moment, van  $\theta$  en van  $A$  voor de verschillende preparaten voor drie gevallen vermeld.

Tabel III, 7

$Ti_{1-x}Mn_xAs$							
niet gecorrigeerd		gecorrigeerd voor diamagnetisme			gecorrigeerd voor temperatuur onafhankelijk paramagnetisme		
$x$	$\theta(^{\circ}K)$	$\mu_{eff}$	$(\mu\beta)\theta(^{\circ}K)$	$\mu_{eff}$	$(\mu\beta)\theta(^{\circ}K)$	$\mu_{eff}$	$A \cdot 10^3 \text{ e.m.e.}$
0,05	-737	1,96	-1025	2,38	+ 27	0,90	+ 0,179
0,1	-250	1,97	- 400	2,28	+ 30	1,37	+ 0,158
0,15	-160	2,27	- 260	2,51	+ 48	1,68	+ 0,200
0,2	- 60	2,41	- 115	2,59	+ 79	1,94	+ 0,189
0,25	+ 30	2,52	- 5	2,66	+107	2,19	+ 0,163
0,25	+ 27	2,54	- 37	2,74	+121	2,10	+ 0,237



### 3.12. De systemen $\text{TiAs-FeAs}$ , $\text{TiAs-CoAs}$ en $\text{TiAs-NiAs}$ .

Van deze systemen zijn de preparaten  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{As}$ , waarin  $x = 0, 1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,5$  en  $0,75$ , verhit op  $1100^\circ\text{C}$ . Na langzame afkoeling tot kamertemperatuur blijkt geen van deze preparaten homogeen te zijn.

Uit de röntgenopnamen van het  $\text{TiAs-FeAs}$  systeem blijkt dat er een geringe hoeveelheid  $\text{FeAs}$  oplost in het  $\text{TiAs}$ . Hierbij treedt weer de overgang van de  $\text{TiP-}$  in de  $\text{NiAs-}$ structuur op. De roosterconstanten van de hexagonale fase zijn :  $a = 3,66 \text{ \AA}$  en  $c = 6,11 \text{ \AA}$ . Naast de reflecties van deze fase komen in de röntgenpatronen de reflecties voor van een met  $\text{FeAs}$  isomorfe fase. De in de literatuur voor het  $\text{FeAs}$  opgegeven waarden en de voor de orthorhombische fase in dit systeem bepaalde waarden voor de roosterconstanten zijn respectievelijk :  $a = 6,03 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,44 \text{ \AA}$  en  $c = 3,37 \text{ \AA}$  en  $a = 6,09 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,45 \text{ \AA}$  en  $c = 3,44 \text{ \AA}$ .

Op de röntgenopnamen van het systeem  $\text{TiAs-CoAs}$  komen naast de reflecties die hexagonaal en met de roosterconstanten  $a = 3,70 \text{ \AA}$  en  $c = 6,11 \text{ \AA}$  geïndiceerd kunnen worden, een aantal reflecties voor waarvoor geen indicering gevonden is.

De röntgenpatronen van het systeem  $\text{TiAs-NiAs}$  bestaan uit de reflecties van het  $\text{TiAs}$  en het  $\text{NiAs}$ . Op de röntgenopnamen van het snel afgekoelde  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{As}$  komen naast de reflecties van het  $\text{NiAs}$  en het  $\text{NiAs}_2$  ook die van een hexagonale fase voor met roosterconstanten  $a = 3,68 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,11 \text{ \AA}$ . Hoewel de oplosbaarheid van  $\text{FeAs}$  en  $\text{CoAs}$  in  $\text{TiAs}$  gering is, is deze kennelijk wel voldoende om het  $\text{TiAs}$  een structuurovergang van de  $\text{TiP-}$  in de  $\text{NiAs-}$ structuur te doen ondergaan. Deze structuurovergang treedt in het  $\text{TiAs-NiAs}$  systeem pas bij hoge temperatuur op.

### 3.13. Het systeem $\text{VAs - CrAs}$ .

Van dit systeem is alleen het preparaat  $\text{V}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{As}$  onderzocht. Het röntgenpatroon van dit preparaat, dat snel vanaf  $1200^\circ\text{C}$  afgekoeld is, kan orthorhombisch en op dezelfde manier als  $\text{VAs}$  geïndiceerd worden. De waarden voor de roosterconstanten van deze fase en van  $\text{VAs}$  en  $\text{CrAs}$  zijn :

Tabel III,8

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å <sup>3</sup> )
VAs	6,317	5,879	3,334	31,0
V <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> As	6,25	5,73	3,38	30,3
CrAs	6,222	5,74	3,486	31,0

Verhitting van het snel afgekoelde preparaat blijkt geen ontmenging tot gevolg te hebben. De magnetische susceptibiliteit van dit preparaat neemt tot 1000°K steeds toe.

### 3.14. De systemen CrAs-MnAs, CrAs-FeAs en CrAs-CoAs.

Van deze systemen zijn alleen de preparaten Cr<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>As onderzocht. Na snelle afkoeling van 1200°C blijken de preparaten Cr<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>As en Cr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>As homogeen te zijn. De röntgenpatronen van deze preparaten kunnen orthorhombisch en op dezelfde manier als het CrAs geïndiceerd worden. In het röntgenpatroon van het Cr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>As komt naast een aantal reflecties die orthorhombisch geïndiceerd kunnen worden, nog een aantal reflecties voor, waarvoor geen indicering gevonden is.

De roosterconstanten van de homogene preparaten en van CrAs, MnAs en CoAs zijn :

Tabel III,9

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å <sup>3</sup> )
MnAs	6,39	5,64	3,63	32,7
Cr <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> As	6,23	5,68	3,56	31,5
CrAs	6,22	5,74	3,48	31,0
Cr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> As	6,17	5,45	3,47	29,2
CoAs	5,87	5,29	3,46	26,9

### 3.15. Het systeem MnAs - NiAs

Het MnAs kristalliseert beneden  $40^{\circ}\text{C}$  en boven  $120^{\circ}\text{C}$  in de NiAs-structuur. Tussen  $40^{\circ}\text{C}$  en  $120^{\circ}\text{C}$  is voor deze verbinding de MnP-structuur gevonden. In verband hiermee is geprobeerd mengverbindingen tussen MnAs en NiAs te maken. Hoewel de indruk bestaat dat deze mengverbindingen wel bestaan, is het niet gelukt om ze zonder verontreiniging van  $\text{NiAs}_2$  te maken.

### 3.16. Het systeem TiSb - CrSb

De verschillende pogingen om mengverbindingen tussen deze twee isomorfe verbindingen temaken, zijn allemaal mislukt. In de meeste gevallen is er  $\text{TiSb}_2$  ontstaan, terwijl bovendien de kwartsbuizen sterk aangetast werden.

## L I T E R A T U U R

1. A. Kjekskus, F. Grønvold, J. Thorbjørnsen : Acta Chem. Scand. 16: 1493 (1962)  
H. Nowotny, J. Pesl : Monatsh. Chem. 82 : 336 (1951)
2. K. Bachmayer, H. Nowotny, A. Kohl : Monatsh. Chem. 86: 39 (1955)
3. K.S. Irani, K.A. Gingerich : J. Phys. Chem. Solids 24 : 1153 (1963)
4. R.L. Ripley : J. Less Common Metals 4 : 496 (1962)
5. K. Adachi : J. Phys. Soc. Japan 16 : 2187 (1961)
6. B. Grison, P.A. Beck : Acta Cryst. 15: 807 (1962)
7. M. Yuzuri : J. Phys. Soc. Japan 15 : 2007 (1960)
8. F.K. Lotgering, E.W. Gorter : J. Phys. Chem. Solids 3 : 238 (1957)
9. H. Boller, H. Nowotny : Monatsh. Chem. 96 : 852 (1965)

# HOOFDSTUK IV

## SAMENVATTING EN DISCUSSIE

In tabel IV,1 is een overzicht gegeven van de structuren die voorkomen in de in hoofdstuk III beschreven mengsystemen.

Tabel IV, 1

x =	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$Ti_{1-x}V_xP$	B <sub>1</sub>	B <sub>1</sub> +B8	B <sub>1</sub> +B8	B <sub>1</sub> +B8	B <sub>1</sub> +B8	B <sub>1</sub> +B8	B <sub>1</sub> +B8	B8	B8	B8	B8
$Ti_{1-x}Cr_xP^{+)}$	B <sub>1</sub>		B <sub>1</sub> +B8			B8			B31		B31
$Ti_{1-x}Cr_xP$	B <sub>1</sub>					B <sub>1</sub> +B31					B31
$Sc_{1-x}Ti_xP$	B1					B1+B <sub>1</sub>					B <sub>1</sub>
$Ti_{1-x}Mn_xP$	B <sub>1</sub>					B <sub>1</sub> +B31					B31
$V_{1-x}Cr_xP^{+)}$	B8				B31		B31		B31		B31
$Sc_{1-x}Ti_xAs$	B1					B1+B <sub>1</sub>					B <sub>1</sub>
$Sc_{1-x}V_xAs$	B1					B1+B31					B31
$Sc_{1-x}Cr_xAs$	B1					B1+B31					B31
$Ti_{1-x}V_xAs$	B <sub>1</sub>	B8	B8	B8	B8	B8		B31+o	B31+o	B31+o	B31
$Ti_{1-x}Cr_xAs$	B <sub>1</sub>	B8	B8	B8	B8	B8	B8	B31		B31	B31
$Ti_{1-x}Mn_xAs$	B <sub>1</sub>	B8	B8	B8	B8	B8+B8'			B8+B8'	B8+B8'	B8'
$Ti_{1-x}Fe_xAs$	B <sub>1</sub>	B8+B31	B8+B31	B8+B31		B8+B31					B31
$Ti_{1-x}Co_xAs$	B <sub>1</sub>	B8+o	B8+o	B8+o		B8+o					B31
$Ti_{1-x}Ni_xAs$	B <sub>1</sub>	B <sub>1</sub> +B8	B <sub>1</sub> +B8	B <sub>1</sub> +B8		B <sub>1</sub> +B8					B8
$V_{1-x}Cr_xAs$	B31					B31					B31
$Cr_{1-x}Mn_xAs^{+)}$	B31					B31					B8
$Cr_{1-x}Fe_xAs^{+)}$	B31					B31+o					B31
$Cr_{1-x}Co_xAs^{+)}$	B31					B31					B31

B1: NaCl-structuur, B8: NiAs-structuur, B31: MnP-structuur, B<sub>1</sub>: TiP-structuur, o: onbekende fase, <sup>+</sup>) snel afgekoeld vanaf 1200 °C.



Het blijkt dat in VP ongeveer 30% vanadium door titaan vervangen kan worden. Er zijn geen aanwijzingen gevonden dat in het TiP-rooster titaan door vanadium vervangen kan worden. In het systeem TiP-CrP is vooral de bij hoge temperatuur voorkomende fase  $Ti_{0,5}Cr_{0,5}P$  interessant. Dit preparaat is behalve isomorf ook isoelectronisch met VP.

Uit het onderzoek aan de systemen TiAs-MAs, waarin Meen element uit de eerste reeks der overgangsmetalen is, blijkt dat een geringe vervanging van titaan in het TiAs-rooster door het andere metaal een structuurovergang van de TiP- in de NiAs-structuur tot gevolg heeft. VAs, CrAs en MnAs blijken goed, maar FeAs, CoAs en NiAs blijken slecht oplosbaar te zijn in TiAs.

In hoofdstuk III is aangetoond dat voor het preparaat  $Ti_{0,5}Cr_{0,5}As$  geen definitieve keuze uit de door de waarde van de z-parameter van het anion bepaalde rangschikkingen gedaan kan worden.

Van de met NiAs isomorfe preparaten in de systemen TiAs-VAs, TiAs-CrAs en TiAs-MnAs is bij verschillende temperaturen de magnetische susceptibiliteit gemeten. Alleen van de preparaten in de laatste twee systemen is de  $\chi^{-1}$  tegen T uitgezet (fig. III, 3-14). Van geen van deze preparaten blijkt de magnetische susceptibiliteit, gecorrigeerd voor diamagnetisme, in het hele temperatuurgebied te voldoen aan de wet van Curie-Weiss. Bij hoge temperatuur is er mogelijk wel een lineair verband tussen  $\chi^{-1}$  en T. Wanneer de magnetische susceptibiliteit echter gecorrigeerd wordt voor temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme, wordt er wel in het hele temperatuurgebied een lineair verband tussen de gecorrigeerde  $\chi^{-1}$  en T gevonden.

Indien in deze preparaten de magnetische momenten van de kationen niet afhankelijk zijn van de samenstelling zullen de effectieve magnetische momenten van de preparaten  $Ti_{1-x}M_xAs$  voldoen aan de betrekking:

$$\mu_{eff}^2 = (1-x)\mu_{Ti}^2 + x\mu_{Mn}^2$$

In figuur IV,1 zijn voor de preparaten  $Ti_{1-x}Cr_xAs$  de effectieve magnetische momenten uit tabel III,5 na gemiddeld te zijn, gekwadeerd en uitgezet tegen x. Voor de preparaten  $Ti_{1-x}Mn_xAs$  zijn in deze figuur de kwadraten van de magnetische momenten uit tabel III,7 tegen x uitgezet. De drie getrokken rechten in deze figuur

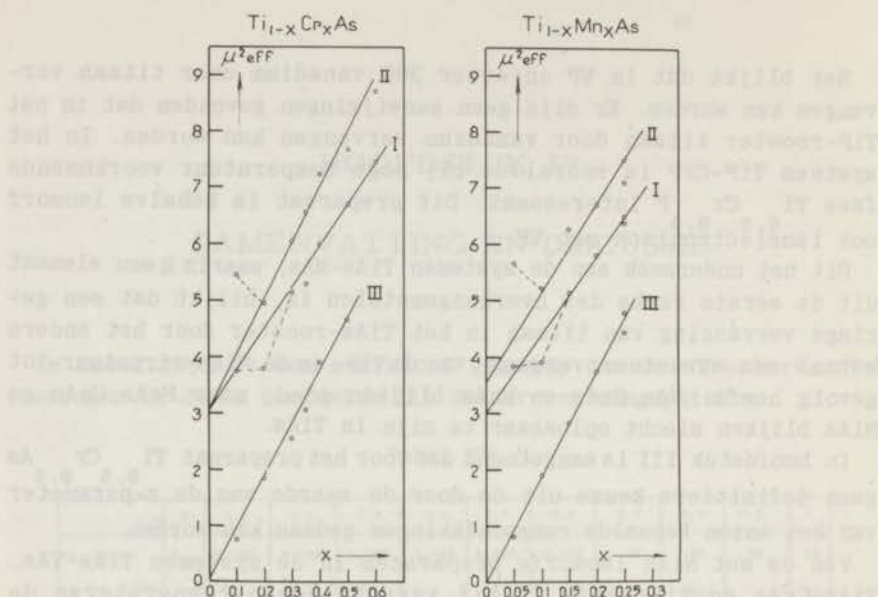


Fig. IV,1.

hebben betrekking op de magnetische momenten berekend uit demagnetische susceptibiliteit die (I) niet gecorrigeerd is, (II) gecorrigeerd is voor diamagnetisme en (III) gecorrigeerd is voor temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme.

Uit deze figuur blijkt dat er een zekere overeenkomst bestaat tussen deze twee systemen. In beide systemen wordt slechts voor geval III een lineair verband tussen  $\mu^2_{eff}$  en  $x$  gevonden. Extrapolatie van deze rechte naar  $x=0$  levert voor titaan een magnetisch moment van nul Bohr magnetonen op. De magnetische momenten van chroom en mangaan waarmee de rechten III beschreven kunnen worden zijn respectievelijk 3,0 en 4,3  $\mu_B$ . Hieruit kan de conclusie getrokken worden dat, wanneer in deze preparaten inderdaad temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme voorkomt, zowel het titaan als het chroom en mangaan ongeveer één electron hebben afgestaan aan het rooster en dus in vier-waardige toestand in het rooster voorkomen. De aan het rooster afgestane electronen zijn mogelijk de oorzaak van het temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme.

De structuren die gevonden zijn voor de fosfiden, arseniden en antimoniden van de metalen van de eerste overgangsreeks met samenstelling  $MX$ , worden gekenmerkt door het voorkomen van kortere afstanden tussen de kationen dan mogelijk zouden zijn in de  $NaCl$ -

of ZnO-structuur, die op grond van de verhouding van de ionenstralen voor deze verbindingen verwacht zouden kunnen worden.

In tabel IV,2 zijn enige kristallografische gegevens vermeld van de fosfiden en arseniden. Voor alle antimoniden wordt de NiAs-structuur gevonden, die met uitzondering van het TiSb een zeer korte c-as hebben.

Tabel IV, 2

		a(Å)	b(Å)	c(Å)	I(Å)	II(Å)	III(Å)
TiP	B <sub>i</sub>	3,51		11,65	2,91	3,51	3,51
VP	B8	3,18		6,22	3,11	3,18	3,18
CrP	B31	5,94	5,366	3,13	2,768	2,796	3,113
MnP	B31	5,916	5,260	3,173	2,704	2,816	3,172
FeP	B31	5,793	5,187	3,093	2,658	2,791	3,093
CoP	B31	5,599	5,076	3,281	2,605	2,751	3,281
TiAs	B <sub>i</sub>	3,64		12,06	3,01	3,64	3,64
VAs	B31	6,317	5,879	3,334			
CrAs	B31	6,222	5,741	3,486	2,96	2,94	3,48
MnAs	B31	6,39	5,64	3,63	2,85	3,35	3,63
FeAs	B31	6,028	5,439	3,373	2,81	2,85	3,37
CoAs	B31	5,869	5,292	3,458	2,65	3,41	3,45
NiAs	B8	3,602		5,009	2,50	3,60	3,60

I: kation-kation afstand in de richting van de b-as in de MnP-structuur en in de richting van de c-as in de NiAs-structuur, II en III kation-kation afstanden in het vlak loodrecht op de b-as. Al deze afstanden komen tweemaal voor.

Uit de tabel blijkt dat het gebied waarin de MnP-structuur voorkomt in ligt tussen twee gebieden waarin de NiAs-structuur gevonden wordt. Voor het VP wordt een NiAs-structuur gevonden met een vrij lange c-as en een sterk verkorte a-as en dus met een hoge waarde van de c/a-verhouding. Voor de overige fosfiden wordt de MnP-structuur gevonden. Uit de tabel blijkt dat de afstanden tussen de kationen in de MnP-structuur veel korter zijn dan in het VP, maar bovendien blijkt dat het verschil tussen de afstanden van de kationen in de richting van de b-as (deze richting komt overeen met die van de c-as in het NiAs) en in het vlak loodrecht op de b-as groter te worden wanneer het aantal 3d-electronen toeneemt. Eenzelfde tendens wordt gevonden bij de arseniden. Dit kan



er op wijzen dat toename van het aantal 3d-electronen tot gevolg heeft dat de interacties in de a-richting van de NiAs-structuur zwakker en in de c-richting sterker worden. Bovendien blijkt uit de reeks VP-VAs-VSb dat wanneer het anion groter wordt er eveneens een verzwakking van de interacties in de richting van de a-as en een versterking van de interacties in de richting van de c-as optreedt. Dit komt overeen met de veronderstelling van van Arkel<sup>1)</sup> dat de MnP-structuur opgevat kan worden als een overgangsstructuur tussen twee verschillende NiAs-structuren, die weliswaar dezelfde symmetrie hebben maar waarin de interacties verschillend zijn.

Resumerend kan dus gezegd worden dat de NiAs-structuur met een lange c-as, die als de VP-structuur aangeduid zal worden, via de MnP-structuur overgaat in de NiAs-structuur met een korte c-as. Dit wordt geïllustreerd in de reeks TiAs-Ti<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>As-CrAs-MnAs-FeAs-CoAs-NiAs, waar de MnP-structuur blijkt in te liggen tussen de VP-structuur van het Ti<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>As (c=5,90-6,00Å) en de NiAs-structuur van het NiAs (c=5,00Å). Het is mogelijk dat in de NiAs-structuur met korte c-as covalente bindingen een rol spelen. Dit zou dan een verklaring kunnen zijn van het feit dat er wat betreft de oplosbaarheid in TiAs een groot verschil bestaat tussen VAs, CrAs en MnAs enerzijds en FeAs, CoAs en NiAs anderzijds.

Zoals in hoofdstuk III is beschreven blijkt het preparaat Ti<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>P bij hoge temperatuur stabiel en isomorf met VP te zijn. De a-as van dit preparaat is langer en de c-as is korter dan die van het VP. Hoewel het Ti<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>As isoelectronisch is met het VAs is dit preparaat hiermee niet isomorf. Dit moet misschien toegeschreven worden aan het feit dat bij de arseniden de interacties in de a-richting van het NiAs-rooster zwakker zijn dan bij de fosfiden.

Wanneer het percentage vanadium in het VP-rooster van het TiAs toeneemt zal verwacht worden dat de a-as korter wordt, bij vervanging van titaan door chroom zal verwacht worden dat zowel de a- als de c-as korter worden bij toenemend percentage chroom in het rooster. In het systeem TiAs-MnAs wordt verwacht dat een toenemend percentage mangaan in het rooster slechts geringe verkorting van de a-as en een aanmerkelijke verkorting van de c-as tot gevolg zal hebben. Zoals uit de tabellen III, 3, 4, 6 blijkt, voldoen deze systemen op een redelijke wijze aan de verwachtingen.

1) A.E. van Arkel: persoonlijke mededeling



## SUMMARY

The remarkable sequence of crystal structures found in the series  $\text{ScP}(\text{B}_1)$ ,  $\text{TiP}(\text{B}_1)$ ,  $\text{VP}(\text{B}_8)$ ,  $\text{CrP}(\text{B}_{31})$  and in the series  $\text{ScAs}(\text{B}_1)$ ,  $\text{TiAs}(\text{B}_1)$ ,  $\text{VAs}(\text{B}_{31})$ ,  $\text{CrAs}(\text{B}_{31})$  gave rise to an investigation of the existence, structure and magnetic properties of mixed compounds in these series.

In chapter I a description is given of the structures  $\text{NaCl}(\text{B}_1)$ ,  $\text{TiP}(\text{B}_1)$ ,  $\text{NiAs}(\text{B}_8)$  and  $\text{MnP}(\text{B}_{31})$ . With the exception of the  $\text{NaCl}$ -structure these structures are characterized by short distances between the cations.

In chapter II the synthesis of the samples and the equipment for the magnetic susceptibility measurements are described. The samples were prepared by heating mixtures of the elements for one week in evacuated silica tubes at about  $600^\circ\text{C}$ . After cooling the samples were ground and heated again for one week in evacuated silica tubes at about  $1100^\circ\text{C}$ . After this heating period the samples were cooled slowly ( $100^\circ\text{C}/\text{day}$ ). In order to get information about the existence of high-temperature phases some samples were quenched from  $1200$ - $1300^\circ\text{C}$ .

A Guinier-de Wolff X-ray camera and a Philips powder diffractometer were used for the identification of the samples. The magnetic susceptibility was determined by means of the Faraday method. The force exerted on the sample by the inhomogeneous magnetic field was measured with an automatic Ugine-Eyraud balance. The signal of this balance was recorded on a 2.5 mv Honeywell recorder. The apparatus was calibrated with  $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$  and measurements of the magnetic susceptibility of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  up to  $900^\circ\text{C}$  (fig. II, 1) were performed to check the apparatus up to this temperature. The results of these measurements agree very well with literature data.

In chapter III the experiments on some binary and ternary phosphides and arsenides are described.

For  $\text{TiP}$  and  $\text{TiAs}$  up to  $900^\circ\text{K}$  temperature-independent paramagnetism was found. Up to  $900^\circ\text{K}$  the magnetic susceptibility of  $\text{VP}$  decreased but did not obey the Curie-Weiss law, whereas that of

VAs increased. CrP was found to be antiferromagnetic (Fig.III,2)

In the ternary system TiP-VP it was found that in VP about 30% vanadium can be replaced by titanium. The lattice constants of the samples in this system crystallizing in the NiAs-structure are given in table III.1. In the system TiP-CrP at high temperature a phase  $Ti_{0.5}Cr_{0.5}P$  was found to be isomorphous with VP. This phase is not stable at room temperature but decomposes into TiP+CrP. The lattice constants of  $Ti_{0.5}Cr_{0.5}P$  are  $a=3.35\text{\AA}$ ,  $c=5.88\text{\AA}$  and  $c/a=1.76$ . The samples in the system VP-CrP given in table III,2 were quenched from  $1200^{\circ}\text{C}$ . These samples crystallize in the MnP-structure(B31). No indications were found that in TiP titanium can be replaced by scandium, manganese or zinc.

In the systems ScAs-MAs in which M is titanium, vanadium or chromium a small solubility of one compound into the other was found. In the systems TiAs-MAs in which M is V,Cr,Mn,Fe or Co a small substitution of titanium by the other metal caused a structure change from the TiP- into the NiAs-structure. VAs,CrAs and MnAs show a very good solubility into TiAs, whereas for FeAs,CoAs and NiAs no appreciable solubility in TiAs was found.

In the tables III,3 ,4 ,6 the lattice constants of the samples crystallizing in the NiAs-structure are given. Attempts to prepare mixed compounds in the system TiSb-CrSb were not successful. The samples  $V_{0.5}Cr_{0.5}As$ ,  $Cr_{0.5}Mn_{0.5}As$  and  $Cr_{0.5}Co_{0.5}As$  were found to crystallize in the MnP-structure.

An X-ray structure analysis was performed of the sample  $Ti_{0.5}Cr_{0.5}As$ . Assuming that this compound crystallizes in the NiAs-structure, structure refinement calculations were made for the arrangements:

- 1.Statistical distribution of the cations over the positions (000) and (001/2) and the anions at  $(1/3,2/3,z)$  and  $(2/3,1/3,\bar{z})$
  - 2.Statistical distribution of the cations over the positions (000) and (001/2) and the anions at  $(1/3,2/3,z)$  and  $(2/3,1/3,z+1/2)$
- These calculations were also made for  $z=1/4$ . In this case the two arrangements are equivalent. For all three cases a R-value of about 8% was found. Thus it was not possible to make a choice between these arrangements.

The magnetic susceptibility of the samples  $Ti_{1-x}Cr_xAs$  and  $Ti_{1-x}Mn_xAs$  crystallizing in the NiAs-structure was measured. The  $\chi^{-1}$ -T curves of the samples are given in fig.III, 3-14. The curves indicated by 1 were obtained by plotting  $\chi^{-1}$ , corrected for diamagnetism, against T. The curvature of these curves may indicate the presence of temperature-independent paramagnetism.



Therefore it was attempted to describe the magnetic susceptibility by:  $\chi = \frac{C}{T-\theta} + A$ . In the curves indicated by 2 the  $\chi^{-1}$  corrected for this temperature-independent paramagnetism is plotted against T. In this case there is a linear relationship between  $\chi^{-1}$  and T. In tables III, 5, 7 in the first, second and third column the magnetic moment  $\mu = \sqrt{8C\mu_B}$  are given in case  $\chi$  is not corrected, is corrected for diamagnetism and for temperature independent paramagnetism, respectively. For the first two cases it was assumed that there is a linear relationship between  $\chi^{-1}$  and T at high temperature.

The results obtained in chapter III are summarized in the first table of chapter IV. In this chapter also a discussion of the magnetic susceptibility measurements is given.

When it is assumed that in the compounds  $Ti_{1-x}M_xAs$  the magnetic moments of titanium and M are independent of the composition a linear relationship between the squares of the magnetic moments of the samples and x is expected. In fig. IV, 1 the squares of the magnetic moments given in table III, 5 and 7 are plotted against x for the three cases. A linear relationship between  $\mu_{eff}^2$  and x is only found for the case in which there is a temperature-independent paramagnetic contribution to the magnetic susceptibility. Extrapolation of the straight line III to x=0 gives for the magnetic moment of titanium a value of approximately zero Bohr magnetons. The magnetic moments of chromium and manganese are found to be 3.0 and 4.3  $\mu_B$  respectively. A possible explanation of these results is that both titanium and chromium or manganese yield about one electron to the lattice. These collective electrons may cause the temperature-independent paramagnetism.

The MnP-structure found for some phosphides and arsenides of the transition metals may be a transition structure between two NiAs-structures as suggested by van Arkel. These structures have the same symmetry but differ in the lengths of the axes of the unit cell. The NiAs-lattice of VP is characterized by a very short a-axis and a long c-axis, whereas the lattice of NiAs and of the antimonides are characterized by a short c-axis. The same difference has been found between  $Ti_{0.5}Cr_{0.5}As$  and NiAs. This may indicate that as the number of 3d-electrons on the cation increases the interactions causing short distances in the direction of the c-axis increase. The same occurs in the series VP-VAs-VSb where MnP-structures of VAs lies between the two different NiAs-structures. For the sample  $Ti_{0.5}Cr_{0.5}P$ , stable at high temperature and isomorphous with VP, it is expected that because titanium would

give weaker interactions in the direction of the a-axis and because both titanium and chromium show strong interactions in the direction of the c-axis the a-axis will be longer and the c-axis will be shorter than in VP. This agrees with what is actually found.

The sample  $Ti_{0.5}Cr_{0.5}As$  is isoelectronic but not isomorphous with VAs. This may be caused by the fact that in the arsenides the interactions in the direction of the a-axis are relatively weaker than in the phosphides.

In the system TiAs-VAs it is expected that with increasing amount vanadium in the lattice the a-axis will become shorter. In the system TiAs-CrAs an increasing amount of chromium in the lattice should cause a shortening of both a- and c-axis, whereas in the system TiAs-MnAs with increasing percentage manganese a contraction in the direction of the c-axis will be expected. It is seen from tables III, 3, 4, 6 that the experimental results agree with these expectations.



Hieronder volgt een kort overzicht van mijn academische studie.

In 1955 werd ik ingeschreven aan de Rijksuniversiteit te Leiden. Het candidaatsexamen F werd afgelegd in mei 1959. Het doctoraal-examen met hoofdvak anorganische scheikunde en bijvakken theoretische organische scheikunde en wiskunde werd afgelegd in maart 1962 bij de hoogleraren Dr A.E. van Arkel, Dr L.J. Oosterhoff en Dr C. Visser.

Na aanvankelijk aan een ander onderwerp gewerkt te hebben, werd sinds begin 1964 gewerkt aan het onderzoek waarvan de resultaten in dit proefschrift vermeld zijn.

Sinds 1959 ben ik als assistent en sinds 1965 als hoofd-assistent verbonden aan het laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie der Rijksuniversiteit te Leiden.

Allen die hebben bijgedragen aan de totstandkoming van dit proefschrift ben ik zeer erkentelijk. In het bijzonder ben ik veel dank verschuldigd aan de heren A.B.A. Schippers, Drs. G.J. Verschoor, dr D.J.W. IJdo, Drs. J. de Goede en aan het personeel van het laboratorium.

Mej. Drs. A.M. Ras ben ik erkentelijk voor het ter beschikking stellen van het rekenprogramma voor de magnetische susceptibiliteitsmetingen.

Mej. H. Heyl en de heren W.F. Tegelaar en H.J. de Haas ben ik dankbaar voor de hulp verleend bij het tot standkomen van het manuscript.



## STELLINGEN

1. Indien de overgang boven  $500^{\circ}\text{C}$  in de  $\chi^{-1}$ -T curve van het  $\text{Fe}_2\text{As}$  inderdaad veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , zoals verondersteld wordt door Katsuraki en Achiwa, wordt het magnetisch moment van  $\text{Fe}_2\text{As}$  niet uit het juiste gedeelte van deze curve berekend.

H. Katsuraki, N. Achiwa: J. Phys.Soc. Japan 21: 2238 (1966)

2. De door Haraldsen et al. gevonden hoge waarde van het magnetisch moment van het  $\text{CoTe}_2$  kan het gevolg zijn van het voorkomen van temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme waarvoor geen correctie is toegepast.

H. Haraldsen, F. Grønvald, T. Hurlen: Z.Anorg. Allg.Chem. 283: 143 (1956)

3. In verband met de veronderstelling van het bestaan van twee verschillende NiAs-structuren is het interessant de mengsystemen van NiAs met de arseniden van de andere overgangsmetalen te onderzoeken.

4. De door Boller en Nowotny vermelde hoge temperatuurmodificatie van TiAs, die kristalliseert in de NiAs-structuur, kan het gevolg zijn van de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid overgangsmetaal als onzuiverheid.

H. Boller, H. Nowotny: Monatsh.Chem.: 96: 565 (1965)

5. De oxydatie-reductie experimenten gedaan door Wold et al. aan het systeem  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  geven geen informatie over de ladingen van de kationen in het  $\text{FeVO}_3$ .

A. Wold, D. Rogers, R.J. Arnott, N. Menyuk: J.Appl. Phys.Suppl. 33: 1208 (1962)

6. In de hydrogeneringsreactie van het methylacetoacetaat met een Raney-Nikkel katalysator die gemodificeerd is met L-glutaminezuur blijkt een van de pH van de modificeringsvloeistof afhankelijke asymmetrische activiteit op te treden. De bewering van Izumi et al. dat een dergelijk effect niet optreedt wanneer de katalysator gemodificeerd wordt met L-2 methylglutaminezuur wordt door hun experimenten niet afdoende bewezen.

Y. Izumi, S. Akabori, H. Fukawa, S. Tatumi,  
M. Imaida, T. Fukada, S. Komatu: Proc. third intern.  
congress of Catalysis Amsterdam 1964 II: 13

7. De uitspraak van Kennard, Riva di Sanseverino en Rollett, dat cyclopentaaanringen gekoppeld aan cyclohexaan systemen in envelop conformatie voorkomen, is gefundeerd op een onjuiste interpretatie van röntgengegevens.

O. Kennard, L. Riva di Sanseverino, S. Rollett:  
Tetrahedron 23: 131 (1967)

8. De verklaring van Burchard voor het verschil in associatiesnelheden van amylose fracties met een klein en groot molecuulair gewicht is twijfelachtig.

W. Burchard: Makromol. Chem. 59: 16 (1963)

9. Gewoonlijk wordt het elektrisch veld in een golfgeleider gemeten met behulp van een staande golfdetector. Indien het kristal dat hierbij gebruikt wordt in het kwadratisch gebied werkt, heeft het verkregen signaal uitgezet als functie van de plaats van de antenne in alle gevallen een sinusoidaal verloop. Op meerdere plaatsen kan men afbeeldingen vinden van het staande golfpatroon, die hiermee in strijd zijn.

R.W. Tinnell: Introductory Microwave Techniques  
1965, blz. 15



