Verteilung und Valenz der Kationen in Spinellsystemen mit Eisen und Vanadium, VIII

Gitterkonstanten, Mößbauer-Spektren und elektronische Eigenschaften der Mischkristallreihe FeV_2O_4–Fe_3O_4

Distribution and Valence of the Cations in Spinel Systems with Iron and Vanadium, VIII

Lattice Constants, Mössbauer Spectra and Electronic Properties of the Solid Solution FeV_2O_4–Fe_3O_4

Erwin Riedel*, Jörg Kähler und Norbert Pfeil

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **44b**, 1427–1437 (1989); eingegangen am 20. Juni 1989

Iron-Vanadium Spinels, Mössbauer Spectra, Valence Distribution, Charge Hopping, Seebeck Effect

From lattice constants and Mössbauer data the valence distribution and an energy-level diagram of the spinel system $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$ have been derived. In the range $0.3 \leqq x \leqq 1.5$ the transition from normal to inverse spinels takes place. The Mößbauer spectra with $1.0 \leqq x \leqq 2.0$ consist of two sets of sextets corresponding to tetrahedral and octahedral sites. Typical values of isomer shift and internal magnetic field strength due to the different environments of the iron ion result from the superimposed sextets of the octahedral site pattern. Neighbouring V ions enhance the conduction electron density and diminish the strength of the magnetic interaction. Mößbauer data, Seebeck coefficients and activation energies lead to a model of both tetrahedral and octahedral conduction based on charge hopping. For $Fe_{1.9}V_{1.1}O_4$ there exists only one iron species.

1. Einleitung

Die Mischkristalle aus dem normalen Spinell $Fe^{2+}(V_2^{3+})O_4$ und dem inversen Spinell $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ wurden bereits mehrfach untersucht [1–10]. Die Valenzverteilung in der Mischkristallreihe $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$ ist durch die Lage der beiden elektronischen Gleichgewichte

$$Fe_O^{3+} + V_O^{3+} \rightleftharpoons Fe_O^{2+} + V_O^{4+}$$

$$Fe_T^{2+} + Fe_O^{3+} \rightleftharpoons Fe_T^{3+} + Fe_O^{2+}$$

bestimmt. Während über Fe_3O_4 in der Literatur einheitliche Auffassungen bestehen, wurden für die Mischkristalle unterschiedliche Valenzverteilungen diskutiert.

In früheren Untersuchungen [11, 12] konnte durch Messung der Seebeck-Koeffizienten am Spinell $ZnFeVO_4$, in den Fe^{2+}-Ionen bzw. V^{4+}-Ionen eingebaut wurden, die Valenzverteilung $Zn(Fe^{3+}V^{3+})O_4$ ermittelt werden. Für die Energie des Elektronenübergangs $Fe^{3+} + V^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + V^{4+}$ wurde 0,35 eV bestimmt. Im Festkörper ist – anders als in Lösungen – die Ionenkombination $Fe^{3+} + V^{3+}$ stabil.

Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung der Lage des Gleichgewichts $Fe_T^{2+} + Fe_O^{3+} \rightleftharpoons Fe_T^{3+} + Fe_O^{2+}$ und der Energie des Elektronenübergangs in der Mischkristallreihe $Fe_{1-\lambda}^{2+}Fe_\lambda^{3+}(Fe_\lambda^{2+}Fe_{x-\lambda}^{3+}V_{2-x}^{3+})O_4$ mit der Mößbauer-Spektroskopie. Mit den relativen Energieniveaus, den gemessenen Seebeck-Koeffizienten und Aktivierungsenergien wird der Leitungsmechanismus diskutiert.

2. Präparation und Untersuchungsmethoden

Die Mischkristalle $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ wurden durch Festkörperreaktion aus den Endgliedern FeV_2O_4 und Fe_3O_4 hergestellt; die Herstellung der Endglieder erfolgte aus Fe, Fe_2O_3 und V_2O_3. Der Oxidationsgrad von V_2O_3 wurde durch chemische Analyse kontrolliert [13]. Die Reaktionen wurden unter Ölpumpenvakuum in Platinschiffchen bei 1000 °C durchgeführt. Für FeV_2O_4 und Fe_3O_4 betrug die Reaktionszeit viermal 24 h, für die Mischkristalle dreimal 24 h. Zwischen den Sinterungen wurden die zu

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1100–1427/$ 01.00/0

Tabletten gepreßten Reaktionsmischungen pulverisiert und erneut gepreßt.

Die verwendeten Untersuchungsmethoden wurden bereits beschrieben [14]. Ergänzend sei erwähnt, daß die Mößbauer-Spektren nicht mehr in 500 sondern in 1000 Kanälen gespeichert wurden und bei den fits für jedes Sextett ein Intensitätsverhältnis 3:2:1:1:2:3 angenommen wurde.

3. Röntgenographische Untersuchung

Die Spinelle der Mischkristallreihe waren nur im Bereich $x \geqq 0{,}2$ phasenrein. Bei kleineren x-Werten wurden V_2O_3-Reflexe gefunden, deren Intensitäten mit steigendem x schwächer wurden. Die Untersuchungen zur Nichtstöchiometrie des Spinells FeV_2O_4 sind bereits in einer früheren Mitteilung [15] veröffentlicht. FeV_2O_4 wurde bei Sauerstoffdrücken von $10^{-16{,}4}$ bis $10^{-9{,}9}$ bar dargestellt. Der entstandene Spinell enthält immer Fe^{3+}-Ionen auf den Oktaederplätzen, daneben tritt eine Fremdphase mit Korundstruktur auf. Der Fremdphasenanteil und die Konzentration der Fe^{3+}-Ionen nehmen mit zunehmendem Sauerstoffdruck zu. Bei $p_{O_2} = 10^{-16{,}2}$ bar hat die Fe^{3+}-Konzentration ein Minimum, der Spinell hat die Zusammensetzung $Fe^{2+}(Fe^{3+}_{0{,}03}V^{3+}_{1{,}97})O_4$, die Fremdphase konnte als V_2O_3 identifiziert werden. Bei kleineren O_2-Drücken werden die Eisenionen zu metallischem Eisen reduziert. Auch von anderen Autoren [s. 16] wurden bei der Darstellung von FeV_2O_4 im Ölpumpenvakuum V_2O_3-Fremdreflexe beobachtet. Die Mößbauer-Untersuchungen zeigen, daß bei 1000 °C ein Spinell der ungefähren Zusammensetzung $Fe^{2+}(Fe^{3+}_{0{,}1}V^{3+}_{1{,}9})O_4$ entsteht [16]. Die nichtphasenreinen Spinelle sind also Glieder der Mischkristallreihe $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ zwischen $x = 0{,}1$ und $x = 0{,}2$.

Die Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ (Abb. 1) liegen bis $x = 0{,}86$ oberhalb, im Bereich $x > 0{,}86$ unterhalb der Vegard-Geraden. Sie sind im Anfangsbereich der Mischkristallreihe nahezu konstant. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen anderer Autoren überein [2, 7]. Zum Vergleich ist der berechnete Verlauf der Gitterkonstanten für die hypothetische Spinellreihe mit Normalverteilung angegeben. Dazu wurden die folgenden Ionenabstände verwendet: $(Fe^{2+}-O)_T = 200{,}0$ pm, $(Fe^{3+}-O)_O = 203{,}5$ pm, $(V^{3+}-O)_O = 202{,}4$ pm [17]. Der Verlauf der Gitterkonstanten zeigt, daß mit zunehmendem x ein Übergang von der überwiegend normalen zur inversen Kationenverteilung erfolgt. Aus den Gitterkonstanten können die folgenden Kationenverteilungen abgeschätzt werden:

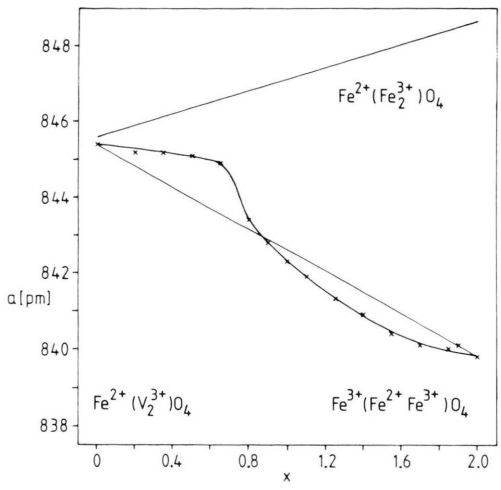

Abb. 1. Gitterkonstanten in der Spinellmischkristallreihe $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$.

$x = 0{,}3$ $\quad Fe^{2+}_{0{,}9}Fe^{3+}_{0{,}1}(Fe^{2+}_{0{,}1}Fe^{3+}_{0{,}2}V^{3+}_{1{,}7})O_4$

$x = 0{,}86$ $\quad Fe^{2+}_{0{,}57}Fe^{3+}_{0{,}43}(Fe^{2+}_{0{,}43}Fe^{3+}_{0{,}43}V^{3+}_{1{,}14})O_4$

$x = 1{,}0$ $\quad Fe^{2+}_{0{,}4}Fe^{3+}_{0{,}6}(Fe^{2+}_{0{,}6}Fe^{3+}_{0{,}4}V^{3+})O_4$

$x = 1{,}7$ $\quad Fe^{2+}_{0{,}1}Fe^{3+}_{0{,}9}(Fe^{2+}_{0{,}9}Fe^{3+}_{0{,}8}V^{3+}_{0{,}3})O_4$

Bei $x = 0{,}86$ ist auf den Oktaederplätzen die Konzentration der Fe^{2+}-Ionen gleich der der Fe^{3+}-Ionen. Die Kationenverteilung von Fe_2VO_4 wurde bereits aus den Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe $ZnFeVO_4-Fe_2VO_4$ ermittelt [17].

4. Mößbauer-Spektren

Bei Raumtemperatur sind die Mischkristalle $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ im Bereich $x < 0{,}67$ paramagnetisch, bei $x > 0{,}67$ ferrimagnetisch. Gut fitbare Spektren wurden von ferrimagnetischen Spinellen nur für $x \geqq 1{,}2$ erhalten.

4.1 Raumtemperaturspektren des paramagnetischen Bereichs

Die Spektren des Bereichs $x \leqq 0{,}6$ sind in der Abb. 2 dargestellt, ihre Parameter in der Tab. I angegeben. Bei $x = 0{,}04$ und $x = 0{,}12$ stammt die Hauptabsorption mit $\delta = 0{,}92$ mm/s von Fe^{2+}-Ionen des Tetraederplatzes, die Absorption mit $\delta =$

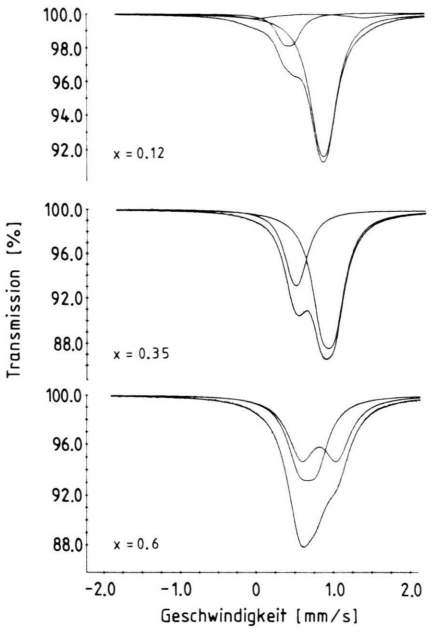

Abb. 2. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren der Mischkristalle $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$ für $x \leqq 0{,}6$.

Tab. I. Raumtemperatur-Mößbauer-Parameter der Spinelle $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ für $x \leqq 0{,}6$.

x	δ [mm/s]	$\bar{\delta}$ [mm/s]	ΔE [mm/s]	FA [%]
0,04	0,921	0,853	0,12	83
	0,458		0,14	12
	0,669		1,50	5
0,12	0,919	0,835	0,12	77
	0,455		0,14	15
	0,739		1,46	8
0,35	0,905	0,780	0,16	69
	0,502		0,09	31
0,5	0,809	0,737	0,41	61
	0,640		0,27	39
0,6	0,791	0,722	0,45	53
	0,645		0,22	47

δ = Isomerieverschiebung (relativ zu Eisen), ΔE = Quadrupolaufspaltung, FA = Flächenanteil.

0,46 mm/s von Fe^{3+}-Ionen des Oktaederplatzes. Spinelle des Bereichs $x < 0{,}2$ sind nicht phasenrein, und (vgl. Abschn. 2) übereinstimmend mit den Röntgenergebnissen ist der Mößbauer-spektroskopisch gefundene Fe(III)-Anteil am Gesamteisen großer als dem x-Wert entspricht.

Bei $x = 0{,}35$ betragen die Isomerieverschiebungen 0,90 und 0,50 mm/s, die Mößbauer-Spektren lassen ebenso wie die Gitterkonstanten den beginnenden Übergang zur inversen Verteilung erkennen.

Bei $x = 0{,}5$ und $x = 0{,}6$ wurden die Spektren durch zwei Dubletts angepaßt. Die Fits ergeben aber unsichere Werte (vgl. Abschn. 3.4), wie besonders die Flächenanteile zeigen. Aus den Werten der Isomerieverschiebungen folgt aber, daß auf beiden Gitterplätzen Fe(II) und Fe(III) nicht unterscheidbar sind und ein schneller Elektronenaustausch (hopping) zwischen Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen stattfindet. Die für tetraedrisch koordinierte Eisenionen relativ großen Quadrupolaufspaltungen von 0,41 und 0,45 mm/s können durch die inhomogene Besetzung der benachbarten Oktaederplätze mit Ionen unterschiedlicher Ladung erklärt werden.

4.2 Spektren im Bereich $1{,}2 \leqq x \leqq 2{,}0$

Die Spektren wurden zwischen 77 K und Raumtemperatur gemessen. Die Raumtemperaturspektren sind in Abb. 3 dargestellt, die Parameter in der Tab. II angegeben. Bei großen x-Werten zeigen die Spektren zwei gut aufgelöste Sextetts. Das magnetisch stärker aufgespaltene Sextett stammt von tetraedrisch koordinierten Fe^{3+}-Ionen, das andere von oktaedrisch koordinierten Eisenionen mit gemischter Ladung. Wie bei Fe_3O_4 erfolgt auf den Oktaederplätzen ein schneller Ladungsaustausch zwischen Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen. Mit abnehmendem x verbreitert sich die Absorption des Sextetts der oktaedrisch koordinierten Eisenionen. Die Verbreiterung kann durch eine Überlagerung einer mit abnehmendem x steigenden Anzahl einzelner Sextetts erklärt werden. Als Ursache wird die unterschiedliche Besetzung der sechs nächsten Oktaederplätze mit Eisen- und Vanadiumionen angenommen, so daß verschiedene Polyedertypen (6Fe/0V, 5Fe/1V, 4Fe/2V ...) auftreten, die unterschiedliche Hyperfeinfelder verursachen. Bei Annahme statistischer Verteilung der Fe- und V-Ionen können die Häufigkeiten der Polyeder in Abhängigkeit von x berechnet werden (Abb. 4). Bei den Fits wurden die Halbwertsbreiten mit dem Faktor 1 und die Intensitäten entsprechend den Häufigkeiten der Polyeder korreliert. Polyeder mit einer relativen Häufigkeit kleiner als 0,1 konnten nicht erfaßt werden. Die Isomerieverschiebung und die magnetische Aufspaltung wurden frei variiert. Die Anpassung einer Quadrupolaufspaltung ist nicht gelungen.

Tab. II. Mößbauer-Parameter der Spinelle $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ für $1{,}2 \leqq x \leqq 1{,}9$ (Werte zwischen 295 und 77 K, siehe [16]).

x	T [K]	δ [mm/s]	$\bar{\delta}_A/\bar{\delta}_B$ [mm/s]	$\bar{\delta}$ [mm/s]	B [T]	$\bar{B}_{int_A}/\bar{B}_{int_B}$ [T]	FA [%]
1,9	295	0,285	0,285	0,532	48,8	48,8	36
		0,663	0,670		45,6	45,2	49
		0,695			44,1		15
	77	0,387	0,387	0,636	50,5	50,5	47
		0,805	0,853		49,3	48,5	40
		1,005			45,8		13
1,8	295	0,293	0,293	0,538	48,5	48,5	37
		0,664	0,683		45,4	44,4	34
		0,703			43,8		23
		0,715			41,7		6
	77	0,400	0,400	0,645	50,4	50,4	49
		0,817	0,883		49,4	47,7	28
		0,945			46,4		18
		1,013			43,1		5
1,7	295	0,297	0,297	0,539	48,1	48,1	38
		0,647	0,689		45,3	43,7	23
		0,699			43,7		25
		0,729			41,5		11
		0,796			38,9		3
1,6	295	0,301	0,301	0,538	47,7	47,7	39
		0,623	0,690		45,1	42,9	16
		0,694			43,5		25
		0,725			41,3		15
		0,778			38,0		5
	77	0,398	0,398	0,650	50,2	50,2	49
		0,782	0,887		49,7	46,8	15
		0,874			46,9		22
		1,019			43,6		14
1,5	295	0,285	0,294	0,549	47,8	47,1	17
		0,302			46,5		18
		0,601	0,686		45,2	42,2	12
		0,671			43,2		24
		0,720			41,0		20
		0,764			37,7		9
1,4	295	0,298	0,311	0,560	47,6	46,4	9
		0,311			46,7		13
		0,324			45,2		13
		0,651	0,699		43,5	41,0	24
		0,709			40,9		26
		0,759			37,2		15
	77	0,420	0,411	0,668	50,4	49,8	24
		0,402			49,2		23
		0,787	0,900		48,7	45,9	20
		0,932			45,6		21
		1,030			41,7		12
1,3	295	0,295	0,329	0,556	46,9	45,4	12
		0,314			45,7		15
		0,378			43,8		13
		0,686	0,705		42,6	39,5	18
		0,700			39,9		24
		0,733			35,6		18
1,2	295	0,310	0,414	0,584	45,7	43,8	17
		0,385			43,9		18
		0,576			41,3		14
		0,665	0,749		39,4	34,6	10
		0,709			37,8		18
		0,773			33,0		15
		0,905			24,2		8

T = Temperatur, δ = Isomerieverschiebung, B = interne Magnetisierung, FA = Flächenanteil.

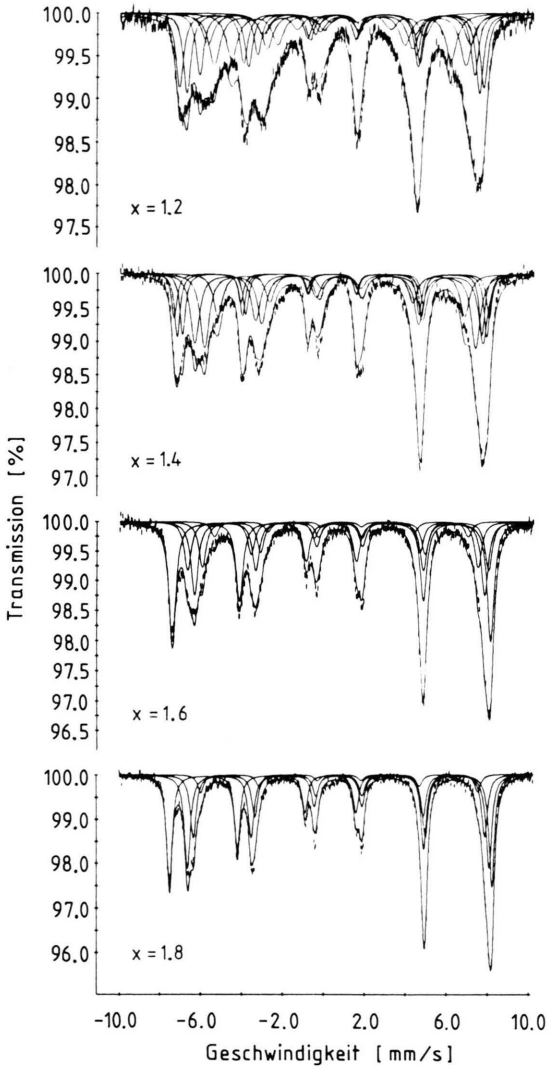

Abb. 3. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren der Mischkristalle $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$ im Bereich $1{,}2 \leqq x \leqq 2{,}0$.

Unterhalb $x = 1{,}5$ zeigt auch die Absorption der tetraedrisch koordinierten Eisenionen eine Verbreiterung durch Überlagerung mehrerer Sextetts. Die Isomerieverschiebungen der Sextetts sind nahezu gleich. Die Zunahme der Isomerieverschiebung mit abnehmendem x zeigt eine zunehmende Besetzung der Tetraederplätze mit Fe^{2+}-Ionen. Aus der Abwesenheit eines Fe(II)-Sextetts folgt, daß auch auf dem Tetraederplatz hopping stattfindet. Mit abnehmendem x überlagern sich Sextettkomponenten des Tetraeder- und des Oktaederplatzes, so daß die erhaltenen Parameter unsicherer werden; z.B. nimmt der Flächenanteil der Tetraederplatzsextetts mit abnehmender Temperatur zu.

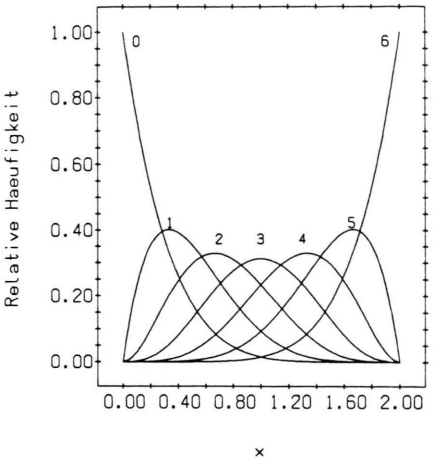

Abb. 4. Relative Häufigkeiten der Polyedertypen im Spinellsystem $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$. 6: 6Fe/0V, 5: 5Fe/1V, 4: 4Fe/2V, 3: 3Fe/3V, 2: 2Fe/4V, 1: 1Fe/5V, 0: 0Fe/6V.

Im Bereich $1{,}2 \leqq x \leqq 2{,}0$ erhält man für jeden Polyedertyp charakteristische Isomerieverschiebungen. Für Raumtemperatur sind sie in der Abb. 5 dargestellt. Die Mittelwerte betragen 0,64 für den Polyedertyp 6Fe/0V, 0,68 für 5Fe/1V, 0,71 für 4Fe/2V, 0,77 für 3Fe/3V und etwa 0,9 mm/s für 2Fe/4V. Je mehr Vanadiumionen ein Polyeder enthält, um so

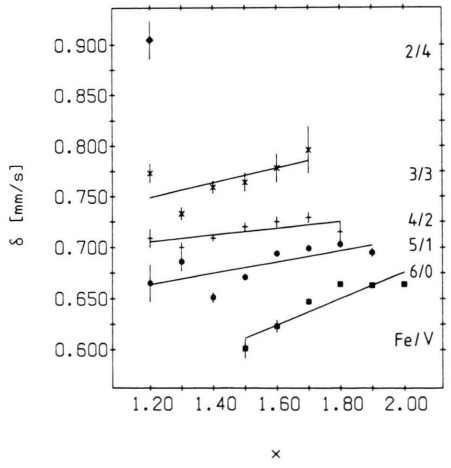

Abb. 5. Isomerieverschiebungen der verschiedenen Polyedertypen im System $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$.

größer ist die Elektronendichte der Leitungselektronen an dem von ihnen umgebenen Eisenion. Die hopping-Elektronen sind also nicht statistisch über die Eisenionen des Oktaederplatzes verteilt. Die Isomerieverschiebungen der Polyeder 6Fe/0V, 5Fe/1V und 4Fe/2V werden mit abnehmendem x kleiner. Für den Typ 6Fe/0V beträgt die Abnahme zwischen $x = 2$ und $x = 1{,}5$ 0,06 mm/s. Dies ist durch den Einfluß benachbarter vanadiumreicher Polyeder der zweiten Koordinationssphäre zu erklären. Je höher ihr Anteil ist, um so mehr Leitungselektronen werden aus den vanadiumarmen Polyedern abgezogen.

Mit abnehmender Temperatur erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, Leitungselektronen an Energieminima anzutreffen; daher ist für die verschiedenen Polyedertypen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Elektronendichte zu erwarten. Dies wird durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebungen der Polyedertypen bestätigt (Abb. 6). Je größer die Anzahl der V-Ionen eines Polyedertyps ist, um so stärker wächst die Isomerieverschiebung mit abnehmender Temperatur und zwar stärker als durch die Hochtemperaturnäherung des Dopplershifts zweiter Ordnung $d\delta/dT = -0{,}74 \cdot 10^{-3}\ mms^{-1}K^{-1}$ gegeben ist. Übereinstimmung damit ist z.B. für die Polyeder 6Fe/0V bei $x = 1{,}8$ und 5Fe/1V bei $x = 1{,}4$ vorhanden. Die größeren $d\delta/dT$-Werte können als Anwachsen der Elektronendichte mit abnehmender Temperatur interpretiert werden.

Auch die internen Magnetisierungen zeigen für jeden Polyedertyp charakteristische Werte. Die Mittelwerte betragen bei Raumtemperatur 45,4 T für

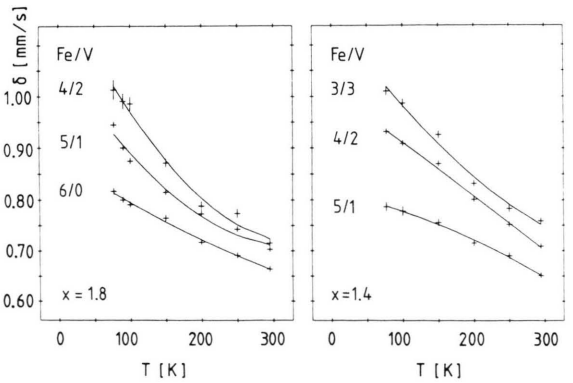

Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebungen der Polyedertypen von $Fe_{2,8}V_{0,2}O_4$ und $Fe_{2,4}V_{0,6}O_4$.

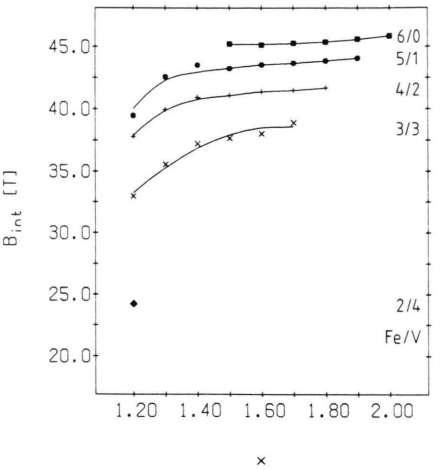

Abb. 7. Interne Magnetisierungen der verschiedenen Polyedertypen im System $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$.

den Polyedertyp 6Fe/0V, 43,0 T für 5Fe/1V, 40,6 T für 4Fe/2V, 36,7 T für 3Fe/3V und 24,2 T für 2Fe/4V (Abb. 7). Die zunehmende Anzahl benachbarter Vanadiumionen bewirkt eine zunehmende Schwächung der magnetischen Induktion.

Fe_3O_4 wurde wie von Häggström [18] angegeben mit 3 Sextetts gefittet. Für das Flächenverhältnis der beiden Sextetts des Oktaederplatzes wurde aber nicht wie theoretisch gefordert 1:3 sondern 1:2 gefunden (Tab. III). Unterhalb 119 K, der Verwey-Temperatur, erfolgt eine spontane Ordnung der Elektronen auf dem Oktaederplatz, so daß Mößbauerspektroskopisch neben dem Sextett der Fe^{3+}-Ionen des Tetraederplatzes zwei Sextetts mit gleichem Flächenanteil von oktaedrisch koordinierten Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen zu erwarten sind. Gefunden wurde aber eine weitere Linie, deren mittlere Isomerieverschiebung zeigt, daß die Ordnung unvollständig ist und immer noch ein Teil der Eisenionen auf den Oktaederplätzen an einem schnellen Elektronenaustausch beteiligt sind. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Flächenanteil der hopping-Linie ab, der Ordnungsgrad erhöht sich (Tab. III). Bei den Mischkristallen wurde keine Verwey-Ordnung festgestellt. Lediglich beim Mischkristall mit $x = 1{,}9$ wurde eine schwache Fe^{2+}-Linie beobachtet (Tab. III).

4.3 Spektren im Bereich $0{,}8 \leqq x \leqq 1{,}2$

Die Raumtemperaturspektren der Mischkristalle mit $x = 0{,}8$ und $x = 1{,}0$ sind in der Abb. 8 darge-

Tab. III. Mößbauer-Parameter für Fe_3O_4 und $Fe(Fe_{1,9}V_{0,1})O_4$ (Werte zwischen 297 und 122 K siehe [16]).

x	T [K]	δ [mm/s]	$\bar{\delta}_A/\bar{\delta}_B$ [mm/s]	$\bar{\delta}$ [mm/s]	ΔE [mm/s]	B_{int} [T]	B_{int_A}/B_{int_B} [T]	FA [%]
2,0	295	0,288	0,288	0,528	−0,002	49,2	49,2	36
		0,664	0,664		0,023	46,1	45,8	43
		0,664^K			−0,070^K	45,2		21
	122	0,379	0,379	0,611	0,005	50,5	50,5	41
		0,771	0,771		0,003	48,7	48,1	26
		0,771^K			−0,008^K	47,6		33
	117	0,386	0,386	0,638	0,010	50,9	50,9	37
		0,506	0,790		0,027	52,5	48,5	12
		0,827			0,215	49,3		44
		1,046			−1,823	36,3		7
	100	0,389	0,389	0,640	0,008	50,5	50,5	39
		0,519	0,801		0,023	52,3	48,5	21
		0,921			0,486	49,6		31
		1,044			−1,762	36,2		5
	77	0,390	0,390	0,647	0,011	50,6	50,6	38
		0,534	0,807		0,029	52,5	48,5	24
		0,949			0,538	49,8		28
		1,049			−1,778	36,2		10
1,9	77	0,396	0,396	0,662	0,016	50,6	50,6	44
		0,830	0,873		0,229	49,7	47,7	33
		0,869			−0,057	46,0		19
		1,275			−1,928	38,1		4

T = Temperatur, δ = Isomerieverschiebung, ΔE = Quadrupolaufspaltung, B = interne Magnetisierung, FA = Flächenanteil, K = korreliert.

stellt, in der Tab. IV die Parameter für $x = 1{,}0$ und $x = 1{,}1$ angegeben.

Im Bereich $0{,}8 \leqq x \leqq 1{,}2$ wurden Spektren auch oberhalb der Néel-Temperatur bis 700 K aufgenommen. Einige Spektren sind in der Abb. 9 dargestellt,

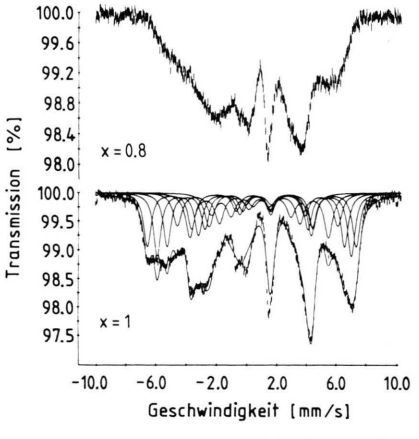

Abb. 8. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren von Fe_2VO_4 und $Fe(Fe_{0,8}V_{1,2})O_4$.

die Parameter enthält die Tab. V. Die meisten Spektren wurden mit zwei Dubletts gefittet. Die einzelnen Linien können nicht bestimmten Plätzen oder Eisenspezies zugeordnet werden. Bei $x = 0{,}9$ besteht das Spektrum zwischen 400 und 600 K nur aus einer einzigen Linie, deren Halbwertsbreite mit steigender Temperatur abnimmt. Es gibt also nur eine einzige Eisenspezies, das sechste d-Elektron ist statistisch auf beide Plätze des Spinellgitters verteilt und vollständig delokalisiert. Dies entspricht der Zusammensetzung $Fe^{2+}_{0,53}Fe^{3+}_{0,47}(Fe^{2+}_{0,47}Fe^{3+}_{0,43}V^{3+}_{1,1})O_4$. Auch aus den Gitterkonstanten erhält man eine statistische Verteilung der Fe^{2+}-Ionen für $x = 0{,}9$.

Auch bei $x = 0{,}8$ besteht das Spektrum bei 500 und 600 K aus einer einzigen Linie, die Halbwertsbreite ist aber größer als bei $x = 0{,}9$.

4.4 Die Kationenverteilung

In der Mischkristallreihe $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$ ändert sich die durchschnittliche Oxidationszahl der Eisenionen von +2 bei FeV_2O_4 über +2,5 bei Fe_2VO_4 auf +2,67 bei Fe_3O_4. Dementsprechend erniedrigt sich die mittlere Isomerieverschiebung von 0,93 über 0,62

x	δ [mm/s]	$\bar{\delta}_A/\bar{\delta}_B$ [mm/s]	$\bar{\delta}$ [mm/s]	B_{int} [T]	$\bar{B}_{int_A}/\bar{B}_{int_B}$ [T]	FA [%]
1,0	0,340	0,486	0,621	42,8	39,7	18
	0,507			39,8		21
	0,608			36,4		18
	0,713	0,804		32,9	27,5	13
	0,807			28,4		17
	0,890			21,1		13
1,1	0,314	0,441	0,596	44,7	42,2	15
	0,396			42,8		19
	0,589			39,6		18
	0,704	0,769		36,5	31,5	17
	0,767			31,9		19
	0,869			23,7		12

Tab. IV. Raumtemperatur-Mößbauer-Parameter der Spinelle $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ für $x = 1{,}0$ und $x = 1{,}1$.

δ = Isomerieverschiebung, B = interne Magnetisierung, FA = Flächenanteil.

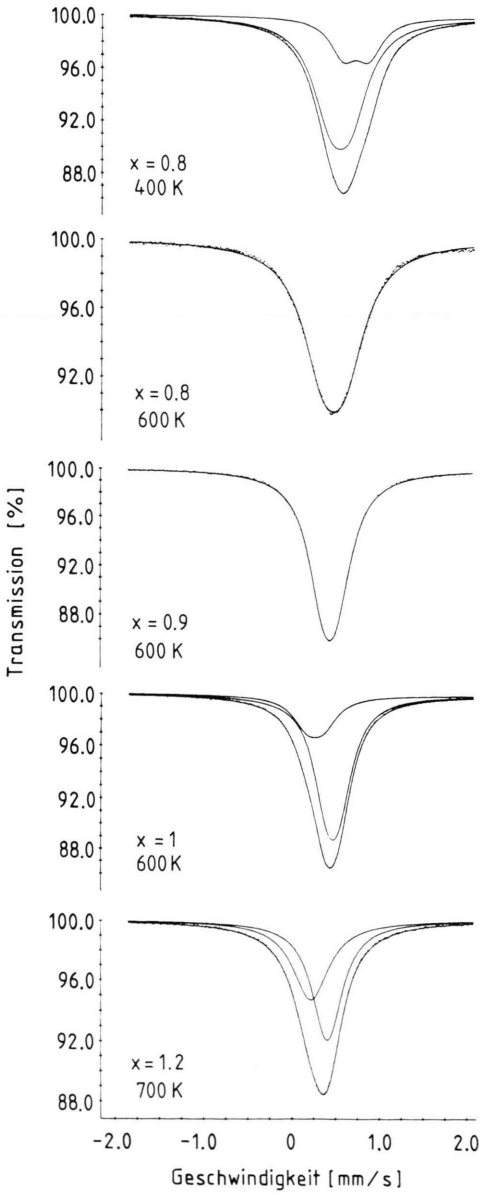

Abb. 9. Hochtemperatur-Mößbauer-Spektren der Mischkristalle $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$ im Bereich $0{,}8 \leqq x \leqq 1{,}2$.

Tab. V. Hochtemperatur-Mößbauer-Parameter der Spinelle $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ für $x = 0{,}8$, $x = 0{,}9$ und $x = 1{,}0$.

x	T [K]	δ [mm/s]	$\bar{\delta}$ [mm/s]	ΔE [mm/s]	FA [%]
0,8	400	0,724	0,587	0,29	25
		0,541		0,23	75
	500	0,526	0,526	0,21	100
	600	0,463	0,463	0,25	100
0,9	420	0,560	0,560	0,22	100
	500	0,509	0,509	0,19	100
	600	0,442	0,442	0,16	100
1,0	460	0,544	0,521	0,14	94
		0,196		–	6
	500	0,524	0,489	0,17	89
		0,192		–	11
	550	0,499	0,460	0,15	84
		0,216		0,16	16
	600	0,467	0,414	0,14	75
		0,257		0,19	25

T = Temperatur, δ = Isomerieverschiebung, ΔE Quadrupolaufspaltung, FA = Flächenanteil.

auf 0,53 mm/s (Abb. 10). Bei $x = 0{,}8$ und $x = 0{,}9$ konnten aus Raumtemperaturspektren keine Isomerieverschiebungen ermittelt werden. Die an diesen Stellen sowie die bei $x = 1{,}0$ und $x = 1{,}2$ zusätzlich eingetragenen Werte wurden aus den mittleren Isomerieverschiebungen der zwischen 400 und 700 K aufgenommenen Spektren durch Extrapolation auf Raumtemperatur ermittelt. Der Dopplershift zweiter Ordnung beträgt $-0{,}62 \cdot 10^{-3}$ ($x = 0{,}8$), $-0{,}66 \cdot 10^{-3}$ ($x = 0{,}9$) und $-0{,}76 \cdot 10^{-3}$ mm/s ($x = 1{,}0$ und $x = 1{,}2$). Die mittleren Isomerieverschiebungen

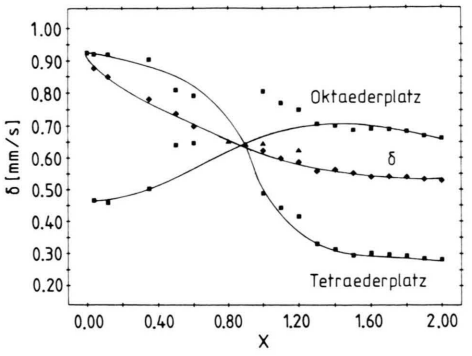

Abb. 10. Isomerieverschiebungen im Spinellsystem $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$.

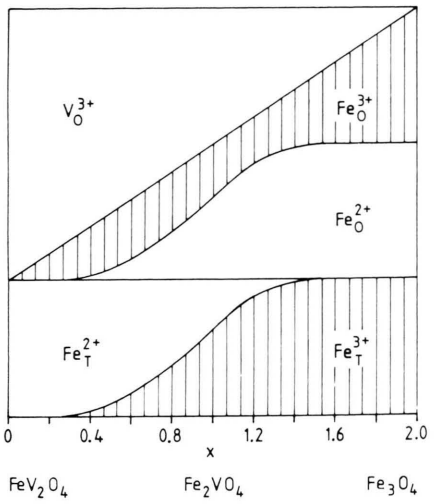

Abb. 11. Schematische Kationenverteilung im Spinellsystem $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$.

der Eisenionen der beiden kristallographischen Plätze ergeben für den Bereich $x \leqq 0{,}4$ annähernd Normalverteilung, für $x \geqq 1{,}5$ inverse Verteilung. Im Übergangsbereich sind die Fits mit Unsicherheiten behaftet. Bei $x = 0{,}5$ und $x = 0{,}6$ zeigen sowohl Flächenanteil (vgl. Tab. I) als auch Isomerieverschiebungen Abweichungen. Im Bereich $1 \leqq x \leqq 1{,}2$ sind die Isomerieverschiebungen für den Oktaederplatz zu groß. Die Ursache ist die schon erwähnte Überlagerung von Tetraeder- und Oktaedersextetts. Die Hochtemperaturspektren bei $x = 0{,}9$ zeigen, daß nur eine Eisenspezies vorhanden ist und daß beide Gitterplätze bezüglich der Isomerieverschiebung nicht unterscheidbar sind. Daher müssen sich die Kurven der Isomerieverschiebungen bei $x = 0{,}9$ schneiden. Die Überprüfung des Kurvenverlaufs ergibt bei $x = 1$ für die Oxidationszahl des Tetraederplatzes +2,62, dies stimmt mit der Oxidationszahl +2,6 der aus Gitterkonstanten ermittelten Kationenverteilung $Fe^{2+}_{0,4}Fe^{3+}_{0,6}(Fe^{2+}_{0,6}Fe^{3+}_{0,4}V^{3+})O_4$ gut überein.

Die in der Abb. 11 dargestellte schematische Kationenverteilung folgt übereinstimmend aus Mößbauer-Spektren und Gitterkonstanten.

5. Elektronische Eigenschaften

Der Verlauf der Thermokraft der Mischkristallreihe $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$ bei Raumtemperatur ist in der Abb. 12 dargestellt. Die Spinelle mit $x < 0{,}6$ sind p-Halbleiter, mit $x > 0{,}6$ n-Halbleiter. Die Thermokraftwerte für den nichtphasenreinen Bereich $x < 0{,}2$ bleiben unberücksichtigt; dafür werden von verschiedenen Autoren unterschiedliche Werte angegeben. Die Thermokraft kann mit dem Modell lokalisierter Ladungsträger interpretiert werden [19, 20]. Die Mößbauer-Spektren zeigen, daß hopping auf beiden Gitterplätzen zu berücksichtigen ist. Für die Thermokraft gilt dann die Beziehung [20]

$$\theta\, eT = \frac{-n_T\mu_T(E_T - E_F + \alpha) + n_O\mu_O(E_F + \beta)}{n_T\mu_T + n_O\mu_O}$$

Es bedeuten: $E_T - E_F$ Abstand Fermi-Niveau – Tetraederniveau; E_F Abstand Fermi-Niveau – Oktaederniveau; α, β Transportkonstanten; n_T, n_O Ladungsträgerkonzentrationen, μ_T, μ_O Beweglichkeiten auf dem Tetraeder- bzw. Oktaederniveau.

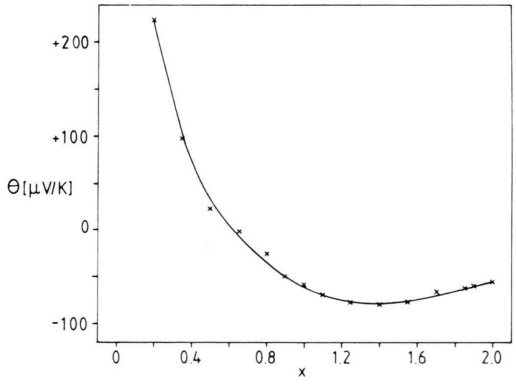

Abb. 12. Raumtemperatur-Thermokraft im Spinellsystem $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$.

Die Verteilung der Fe^{2+}-Ionen auf die beiden Gitterplätze bedeutet Verteilung des sechsten d-Elektrons der Fe-Ionen auf die energetisch unterschiedlichen Oktaeder- und Tetraederplätze. Diese Verteilung kann mit der Fermi-Statistik beschrieben werden. Relativ zum Energieniveau der Oktaederplätze erhält man für das Energieniveau der Tetraederplätze, also für die Energie des Elektronenübergangs $Fe_T^{2+} + Fe_O^{3+} \rightarrow Fe_T^{3+} + Fe_O^{2+}$

$$E_T = kT \ln \frac{\lambda^2}{(1-\lambda)(x-\lambda)}$$

und für das Fermi-Niveau

$$E_F = kT \ln \frac{\lambda}{x-\lambda}$$

Die in der Abb. 13 dargestellte relative Lage der Energieniveaus ist mit λ-Werten (vgl. Abschn. 1) berechnet worden, die Mößbauer-spektroskopisch aus den Isomerieverschiebungen des Tetraederplatzes ermittelt wurden (Abb. 10). Es werden folgende λ-Werte benutzt:

x	0,3	0,6	0,86	0,9	1,0	1,2	1,3
λ	0,05	0,16	0,43	0,47	0,60	0,88	0,94

Bei $x = 0{,}9$ sind Oktaeder- und Tetraederniveau energiegleich, die Eisenionen sind nicht unterscheidbar. Dies stimmt mit den Mößbauer-Spektren überein. Nur bei $x = 0{,}9$ zeigen die Spektren im paramagnetischen Bereich eine einzige Linie (Abb. 9). Es gibt nur eine Eisenspezies, das sechste d-Elektron ist statistisch verteilt und vollständig delokalisiert.

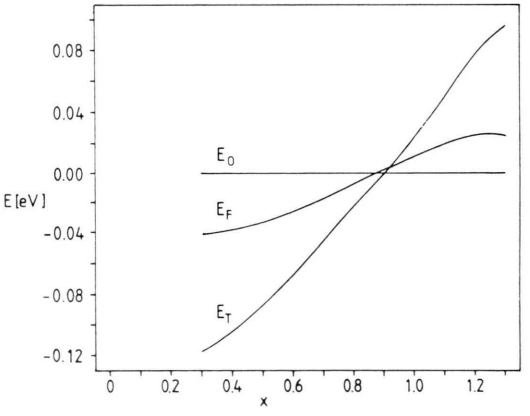

Abb. 13. Relative Lage der Energieniveaus im Spinellsystem $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$.

Bei $x = 0{,}86$ und $x = 2{,}0$ sind Oktaeder- und Fermi-Niveau energiegleich, die Konzentrationen der Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen auf dem Oktaederplatz sind gleich.

Die p-leitenden Mischkristalle sind Eigenhalbleiter mit Elektronenleitung auf dem Oktaederplatz und Defektelektronenleitung auf dem Tetraederplatz. Bei kleinen x-Werten ist wegen der geringen Konzentration der Eisenionen auf dem Oktaederplatz die Beweglichkeit der Defektelektronen größer (vgl. Abb. 4) und es resultiert p-Leitung. Aus den Thermokraftwerten läßt sich bei Vernachlässigung der Transportkonstanten ableiten, daß das Beweglichkeitsverhältnis μ_T/μ_O von 2 bei $x = 0{,}3$ auf 1 bei $x = 0{,}45$ abnimmt. Bereits bei $x = 0{,}6$ ist die Beweglichkeit der Elektronen auf dem Oktaederplatz größer: $\mu_T/\mu_O = 0{,}6$. Aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands zwischen 20° und 500 °C wurde bei $x = 0{,}9$ eine Aktivierungsenergie von $q = 0{,}14$ eV gefunden, sie kann als Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Ladungsträger interpretiert werden. Mit abnehmendem x nimmt auf Grund der Aktivierung von Ladungsträgern die Aktivierungsenergie zu. Die Berechnung nach $q = 0{,}14$ eV $+ (E_O - E_T)$ eV [20] ergibt 0,17 eV bei $x = 0{,}6$, 0,19 eV bei $x = 0{,}45$ und 0,20 eV bei $x = 0{,}3$. Die gemessenen Werte sind 0,16 eV, 0,18 eV und 0,24 eV.

Im Bereich $1{,}0 \leqq x \leqq 2{,}0$ ändern sich die Seebeck-Koeffizienten nur wenig, sie liegen zwischen etwa -60 und -80 μV/K. Bei bevorzugter Oktaederleitung wären auf Grund der Ionenverteilungen kleine positive Seebeck-Koeffizienten zu erwarten. Für das in der Abb. 13 abgeleitete Energieniveauschema wird bei jedem x eine einheitliche Energie der Eisenionen auf Oktaederplätzen vorausgesetzt. Die Mößbauer-Spektren zeigen jedoch (Abb. 5), daß es verschiedene Polyedertypen gibt, deren Besetzung mit Elektronen unterschiedlich ist und deren Energieabstand vom Tetraederplatz also unterschiedlich sein müssen. Bei Eisenionen in Polyedern mit zunehmender Zahl der umgebenden V-Ionen wächst die Besetzungswahrscheinlichkeit mit Elektronen, der Abstand vom Tetraederniveau und vom Fermi-Niveau nimmt zu. Auch die Beweglichkeit der Ladungsträger kann unterschiedlich sein. Der Leitungsmechanismus ist also sehr kompliziert und die Seebeck-Koeffizienten können nicht mit der Beziehung $\theta eT = E_F + \beta$ berechnet werden.

[1] M. Lensen, Ann. Chimie **4,** 891 (1959).
[2] D. B. Rogers, R. J. Arnott, A. Wold und J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids **24,** 347 (1963).
[3] M. J. Rossiter, J. Phys. Chem. Solids **26,** 775 (1965).
[4] B. N. Varskoi, A. N. Ilina und N. V. Gogareva, Russ. J. Phys. Chem. **40,** 447 (1966).
[5] J. C. Bernier und P. Poix, Ann. Chimie **2,** 81 (1967).
[6] S. K. Banerjee, W. O. Reilly, T. C. Gibb und N. N. Greenwood, J. Phys. Chem. Solids **28,** 1323 (1967).
[7] M. Wakihara, Y. Shimizu und T. Katsura, J. Solid State Chem. **3,** 478 (1971).
[8] M. Abe, M. Kawachi und S. Nomura, J. Solid State Chem. **10,** 351 (1974).
[9] M. P. Gupta und H. B. Mathur, J. Phys. C **8,** 370 (1975).
[10] J. D. Lee und D. Schroeer, J. Phys. Chem. Solids **37,** 739 (1976).
[11] E. Riedel, G. Colsmann und B. Reuter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72,** 880 (1968).
[12] G. Colsmann, B. Reuter und E. Riedel, Z. Anorg. Allg. Chem. **401,** 41 (1973).
[13] B. Reuter, J. Jaskowsky und W. Laqua, Z. Anal. Chem. **214,** 185 (1965).
[14] E. Riedel, T. Dützmann und N. Pfeil, Z. Naturforsch. **35b,** 1257 (1980).
[15] VII. Mitt.: E. Riedel und J. Kähler, Z. Naturforsch. **44b,** 875 (1989).
[16] J. Kähler, Dissertation, TU Berlin (1984).
[17] VI. Mitt.: E. Riedel, A. Ostermann und J. Kähler, Z. Naturforsch. **44b,** 869 (1989).
[18] L. Häggström, H. Annersten, T. Ericsson, R. Wäppling, W. Karner und S. Bjarman, Hyperfine Interactions **5,** 201 (1978).
[19] G. H. Jonker und S. van Houten, Halbleiterprobleme, S. 118, Band VI, Vieweg und Sohn, Braunschweig (1961).
[20] G. H. Jonker, J. Phys. Chem. Solids **9,** 165 (1959).