

Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität zum Studium des Bindungsverhaltens von Eisen in $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$

PETER KÖHLER, JÜRGEN PEBLER, UND KLAUS SCHMIDT

Fachbereich Chemie der Universität Marburg und Sonderforschungsbereich 127

Received November 1, 1972; in revised form July 17, 1978

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ mit $0.0026 \leq x \leq 0.015$ ergeben für die monokline M_1 -Halbleiterphase im Tieftemperaturbereich $T < 120^\circ\text{K}$ ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.03 \mu_B$ pro Fe-Atom. Abweichungen vom Curie-Weiss Verhalten oberhalb $T = 120^\circ\text{K}$ werden auf das Vorhandensein von elektrischen Ladungsträgern im V^{4+} -Leitungsband zurückgeführt. Die hohe effektive Masse ($m_e \approx 100 m_0$) wird durch die beim Transport mitgeführte Spinpolarisationswolke bedingt. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien, bestimmt aus der Analyse der magnetischen Suszeptibilität und aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen legt eine aktivierte Hopping-Beweglichkeit der Ladungsträger nahe. Diese Hopping-Beweglichkeit ist auf Anderson-Lokalisierung aufgrund von Unordnung zurückzuführen, die durch die fremddotierten Fe^{3+} - bzw. F^- -Ionen hervorgerufen wird.

Ein Vergleich mit Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen zeigt, daß am lokalisierten Fe^{3+} -Ion oberhalb von $T = 120^\circ\text{K}$ eine Reduzierung der 3d-Elektronenzahl am Fe-Atom in $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ beobachtet wird.

An analysis of the magnetic susceptibility of $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ with $0.0026 \leq x \leq 0.015$ in the semiconducting M_1 -phase yields a magnetic moment of 5.03μ per Fe^{3+} ion. Deviations from the Curie-Weiss behavior above $T = 120^\circ\text{K}$ are due to the existence of current carriers n , in the V^{4+} -conduction band. The very high effective mass ($m_e \approx 100 m_0$) of the carriers can be explained by the spin polarization cloud which they carry along. A comparison between the activation energy determined from the average slope of the $\log n$ vs T^{-1} curve and from electric conductivity measurements implies an activated hopping mobility of the charge carriers.

This hopping mobility is due to the onset of the Anderson localization resulting from disorder which is induced by the foreign (Fe^{3+} , F^-)-ions. Mössbauer-spectroscopic measurements also confirm a reduction of the localized 3d-electrons of the Fe^{3+} -cation in $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ above $T = 120^\circ\text{K}$.

Einleitung

Untersuchungen des Mössbauer-Effekts ergaben ein mikroskopisches Bild für die lokale elektronische und kristallographische Deformation an der Fe^{3+} -Position in $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$, worüber wir kürzlich berichtet haben (1). Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an dem System $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ mit $0.0026 \leq x \leq 0.015$ gewähren einen Einblick in das mikroskopische Verhalten der Halbleiterphase im Temperaturbereich $4.2^\circ\text{K} \leq T \leq 340^\circ\text{K}$.

Experimentelles

Die Darstellung der Proben durch Sintern der binären, analytisch überprüften Ausgangssubstanzen (V_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 und VF_3) im zugeschmolzenen Pt-Rohr wurde an anderer Stelle bereits beschrieben (1). Ergänzend wurde der Fluoridgehalt des fertigen Sinterprodukts nach dem Pyrohydrolysenverfahren nach Warf (2) überprüft und bestätigt.

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an dem System $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$

wurden mittels eines Vibrationsmagnetometers nach Foner durchgeführt. Zur Eichung und Kalibrierung des Gerätes diente eine genau eingewogene Probe reinsten Nickels. Mit Hilfe eines Helium-Verdampferkryostats in Verbindung einer elektronisch regelbaren Heizung konnte die Temperatur im Bereich $4.8 \leq T \leq 290^\circ\text{K}$ variiert und auf $\Delta T/T \sim 10^{-3}$ konstant gehalten. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit einer kalibrierten GaAs-Diode. Oberhalb von Raumtemperatur wurde die magnetische Suszeptibilität der Proben in einem kontinuierlich aufheizbaren Ofen bis zu $T = 400^\circ\text{K}$ bestimmt. Da die Proben keine Feldstärkeabhängigkeit des Magnetischen Moments zeigten, wurden die Messungen bei konstantem Magnetfeld zwischen 12 500 Oe und 18 700 Oe vorgenommen. Die magnetischen Momente wurden jeweils um den diamagnetischen Anteil des Probenhalters und der einzelnen Ionen korrigiert.

Meßergebnisse

Ein wesentliches Merkmal der monoklinen $M_1(P2_1/c)$ -Phase, der Tieftemperaturphase von VO_2 , ist die getwistete Kationen-Kationen Anordnung entlang der Pseudorutilachse c_r (3), die alternierend $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ -Abstände von 2.65 Å und 3.12 Å anstelle der regelmäßigen $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ -Abstände von 2.87 Å in der tetragonalen Rutil-Phase $R(P4_2/mnm)$ (Hochtemperaturphase) besitzen. Die 3d-Elektronen der $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ -Paare (ein Elektron pro V^{4+} -Ion) sind homöopolar gebunden, so daß reines VO_2 nur einen schwach ausgebildeten van Vleck'schen Paramagnetismus zeigt. In der Tat findet man innerhalb der Isolatorphase für $T < T_i$ nur eine kleine, temperaturunabhängige magnetische Suszeptibilität von $\chi_{\text{VO}_2} = 6.6 \cdot 10^{-5}$ e.m.u./mol (4). Beim Übergang von der Isolator-zur metallischen Phase wird eine sprunghafte Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität um etwa eine

Zehnerpotenz registriert. Für $T \geq T_i$ ist näherungsweise das Curie-Weiss Gesetz erfüllt.

Werden M^{3+} -Spurenelemente wie z.B. $M = \text{Cr, Fe, Al}$ auf äquivalente V^{4+} -Positionen in die VO_2 -Matrix eingebaut, so sollte für $T < T_i$ ein temperaturabhängiger Paramagnetismus zu beobachten sein, der dem Curie-Weiss Gesetz gehorcht und dessen magnetisches Gesamtmoment proportional der Konzentration des Spurenelements ist. Untersuchungen an $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ von J. P. Pouget *et al.* (5) ergeben weitgehend lineares Verhalten der reziproken magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur. Abweichungen von der Linearität von $\chi^{-1}(T)$ werden von den Autoren oberhalb $T = 120^\circ\text{K}$ gefunden und auf die Ausbildung lokalisierter V^{4+} -Momente innerhalb der $M_2(C\bar{2})$ -Phase zurückgeführt. Deutungsschwierigkeiten des Verhaltens der magnetischen Suszeptibilität ergeben sich insofern, als an allen diskutierten Meßproben neben der M_2 -auch die trikline $M_3(C\bar{1})$ -Struktur als Uebergangsphase von $M_1 \rightarrow M_2$ beobachtet wird, in der die Bindungsverhältnisse der Vanadiumatome weitgehend ungeklärt sind. Vorteilhaft erscheint es uns daher, das analoge $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ -System zu studieren, in dem die (aus Gründen der Ladungsneutralität eingebrachten) Fluoridionen eine Stabilisierung der M_1 -Phase zu höheren Temperaturen und Konzentrationen bewirken (1). Das Studium des Phasendiagramms von $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ zeigt, daß innerhalb der Phasenbreite $0 < x \leq 0.0045$ Strukturverhältnisse wie in reinem VO_2 vorliegen (1). Für $x = 0.0026$ erfolgt der M_1/R -Übergang bei $T_i = T_{M_1/R} = 336.8^\circ\text{K}$. Innerhalb des Bereiches $0.005 \leq x \leq 0.01$ wird die Phasenfolge $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow R$ beobachtet; für $x = 0.005$ liegen die Uebergangstemperaturen bei $T'_i = T_{M_1/M_2} = 327^\circ\text{K}$ und $T_i = T_{M_2/R} = 332^\circ\text{K}$. Erst für Konzentrationen $x \geq 0.01$ wird die $M_3(\text{Cl})$ -Struktur als Zwischenphase registriert, und zwar für Temperaturen $T > 240^\circ\text{K}$.

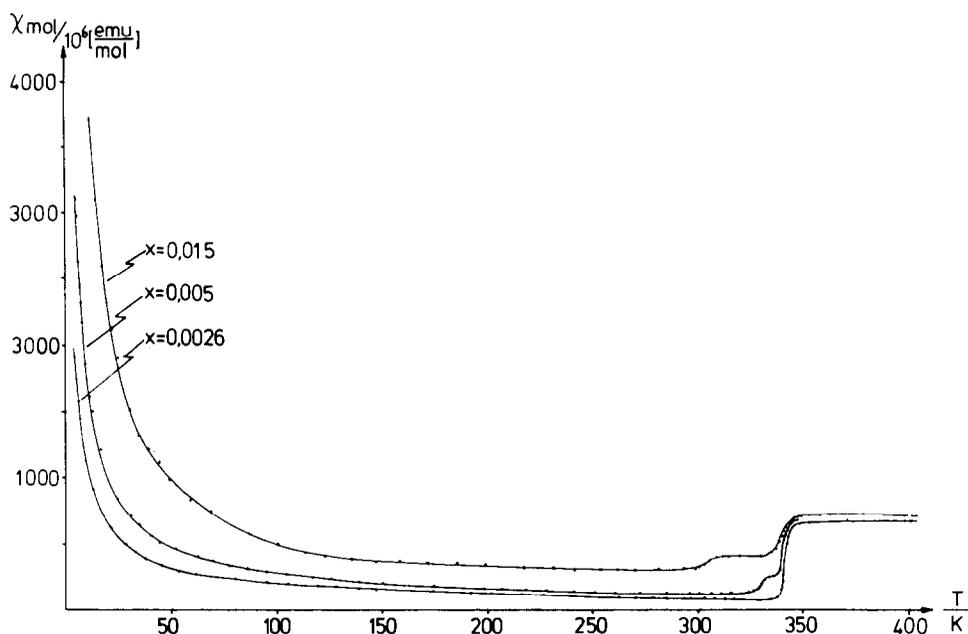


ABB. 1. Molare magnetische Suszeptibilität χ von $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ als Funktion der Temperatur T für die Konzentrationen $x = 0.0026$, $x = 0.005$ und $x = 0.015$.

In Abb. 1 ist die molare magnetische Suszeptibilität in $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ für $x = 0.0026$, $x = 0.005$ und $x = 0.015$ im Temperaturintervall $4.8^\circ K \leq T \leq 400^\circ K$ dargestellt. Vergleicht man die oben mitgeteilten Ubergangstemperaturen mit denen, die aus den $\chi(T)$ -Messungen (vgl. Abb. 1) zu entnehmen sind, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Es fällt auf, daß die M_1/M_2 -Phasenumwandlung ($x = 0.005$) die magnetische Suszeptibilität unbeeinflusst läßt. Außerdem finden wir in Analogie zu $V_{1-x}Cr_xO_2$ bzw. $V_{1-x}Fe_xO_2$, daß innerhalb der M_2 -Phase ($x = 0.005$ und $x = 0.015$), für die röntgenographisch zwei Untergitter V(1) und V(2), mössbauer-spektroskopisch entsprechend zwei Fe^{3+} -Positionen beobachtet werden, die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ näherungsweise temperaturunabhängig ist. Die nahezu sprunghafte Zunahme von χ beim M_1/M_2 -bzw. M_3/M_2 -Phasenübergang für $x = 0.005$ kann auf lokalisierte V^{4+} -Momente in der V(1)-Kette zurückgeführt

werden, wie dies ^{51}V -NMR-Messungen an $V_{1-x}Cr_xO_2$ nahelegen (5).

Abb. 2 zeigt die Darstellung der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} als Funktion der Temperatur T für $x = 0.0026$, $x = 0.005$ und $x = 0.015$, wobei von der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(x, T)$ der konstante Beitrag $\chi_{VO_2} = 6.6 \cdot 10^{-5}$ emu/mol abgezogen wurde, so daß χ nur noch den unmittelbaren Einfluß des Fe^{3+} -Kations in der VO_2 -Matrix darstellt.

Diskussion

1. Spinkonfiguration der $Fe^{3+}-V^{4+}$ -Gruppierung

Der Abb. 2 ist zu entnehmen, daß das Curie-Weiss Gesetz

$$\chi^{-1}(T) = 1/C \cdot (T - \theta) \quad (1)$$

ungeachtet des vorliegenden Phasenbereiches nur unterhalb von $T = 120^\circ K$ erfüllt ist. Zur Ermittlung der Curie-Weiss Konstanten C und der Temperaturen θ paßten wir Gl.(1)

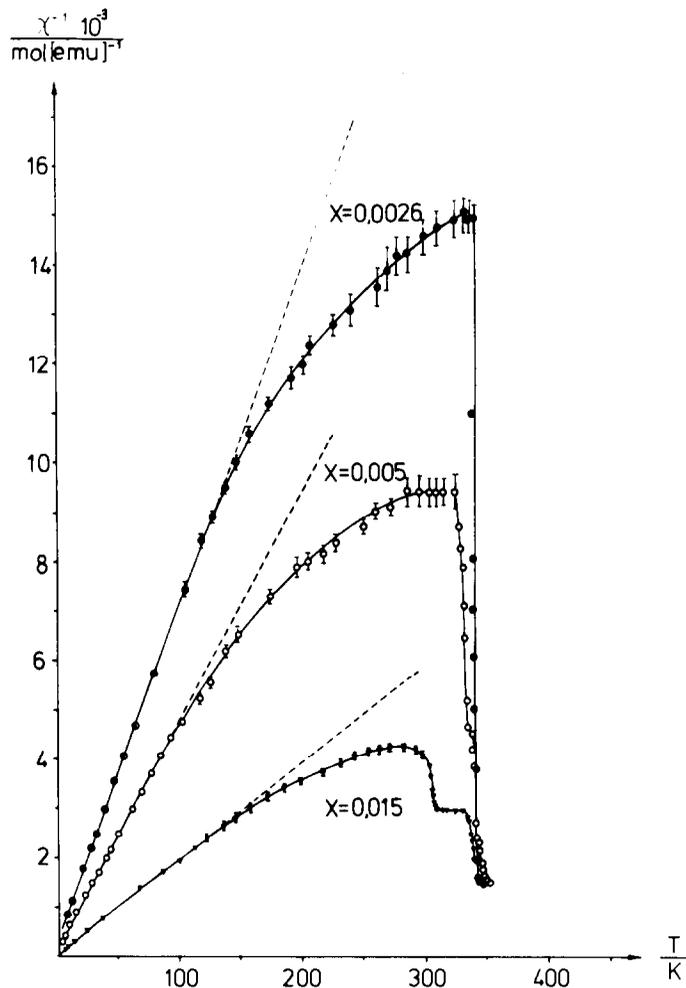


ABB. 2. Reziproke molare magnetische Suszeptibilität χ^{-1} als Funktion der Temperatur T für $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$. Die unterbrochen gezeichnete Kurve ist die aus Abb. 3 extrapolierte Curie-Weiss-Gerade.

an die Meßwerte χ^{-1} für $T \leq 30^\circ K$ an (vgl. Abb. 3). Die ermittelten Anpassungsparameter sind in Tabelle I aufgeführt. Die Curie-Weiss-Konstanten $C(x)$ stellen eine lineare Abhängigkeit

$$C(x) = C \cdot x + C_0$$

als Funktion des Konzentrationsparameters x dar, wobei $C_0 = 0.0055(8)$ e.m.u. $\text{mol}^{-1} K$ als ein Reinheitskriterium der VO_2 -Matrix aufgefaßt werden darf. Aus dem berechneten Anstieg der Funktion $C(x)$: $C/x =$

TABELLE I

CURIE-WEISS-KONSTANTEN C UND TEMPERATUREN θ VON $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ FÜR VERSCHIEDENE KONZENTRATIONEN x

Konzentration x	$C/\text{emu mol}^{-1} K$	θ/K
0.0026	$8.3 \cdot 10^{-3}$	-2.2
0.005	$16 \cdot 10^{-3}$	-2.4
0.015	$48 \cdot 10^{-3}$	-2.7
0.024	$76 \cdot 10^{-3}$	-3.1
0.040	$128 \cdot 10^{-3}$	-3.9

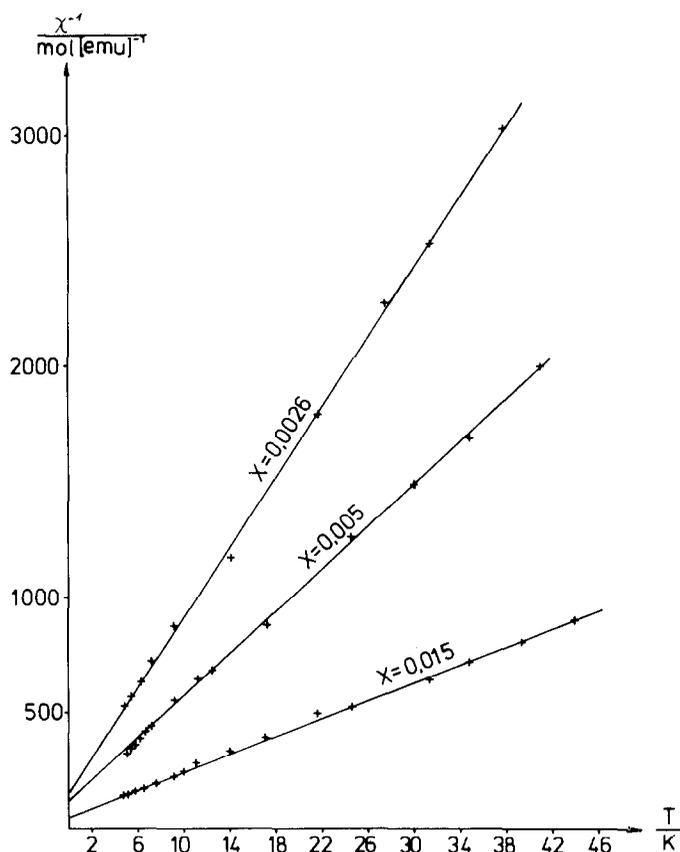


ABB. 3. Feziproke magnetische Suszeptibilität χ^{-1} als Funktion der Temperatur für $T < 45^\circ\text{K}$. Aus dem Anstieg der Curie-Weiss-Geraden wurde im Temperaturintervall $4.8^\circ\text{K} \leq T \leq 30^\circ\text{K}$ der Koeffizient C bestimmt.

$3.2 \text{ e.m.u. mol}^{-1}\text{K}$ ergibt sich ein effektives Moment pro Fe-Atom von

$$\mu_{\text{eff}} = 2.82(C/x)^{1/2} = 5.03(8)\mu_B.$$

Dieses ist nahezu identisch mit dem für $V_{1-x}Fe_xO_2$ gefundenen Wert (6). Dieses ermittelte magnetische Moment spricht für eine Elektronenkonfiguration von vier ungepaarten $3d$ -Elektronen am Fe-Atom. Demgegenüber ergeben Untersuchungen des Mössbauer-Effekts an ^{57}Fe (1) zweifelsfrei, daß das Fe-Ion als Fe^{3+} -high-spin in der Matrix vorliegt. Das Temperaturverhalten der Isomerieverschiebung δ schließt allerdings nicht die Möglichkeit einer kovalenten Fe^{3+} - V^{4+} -Bindung aus [vgl. (1)], bei der ein

Elektron des $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ mit einem Elektron des nächstbenachbarten $\text{V}^{4+}(3d^1)$ mit einem Elektron des nächstbenachbarten $\text{V}^{4+}(3d^1)$ eine homöopolare Bindung entlang der Pseudorutilachse c_r eingeht. Auf eine vergleichende Erörterung der Isomerieverschiebungsergebnisse (1) werden wir später eingehen. Folgende Fallunterscheidungen für mögliche Spinzustände können getroffen werden.

1. Fe^{3+} - V^{4+} -Gruppierung mit lokalisierten $3d^5$ - und $3d^1$ -Konfiguration.

Im Falle 1 betrüge das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 6.16 \mu_B$, was mit dem experimentellen Befund $\mu_{\text{eff}} = 5.03 \mu_B$ nicht im Einklang steht.

2. Kovalente $\text{Fe}^{3+}\text{-V}^{4+}$ -Gruppierung (vgl. Abb. 4a).

Dieses Modell mit vier freien ungepaarten $3d$ -Elektronen steht in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis für den Tieftemperaturbereich $T < 120^\circ\text{K}$. Das theoretische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 4.89\mu_{\text{B}}$ ($S = \frac{4}{2}$, $g = 2$) im Vergleich zum gemessenen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.03\mu_{\text{B}}$.

Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität für $T > 120^\circ\text{K}$ bedeutet eine Zunahme des effektiven magnetischen Moments pro Fe-Atom. Der Fall eines frei beweglichen Elektrons im $3d$ -Leitungsband der V^{4+} -Ionen ist auszuschließen, da dies eine Abnahme des magnetischen Moments pro Eisenatom entsprechen würde, was im Widerspruch zum experimentellen Verlauf der Suszeptibilität steht. Aus dem Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ läßt sich nun die Zahl der Ladungsträger n , die für die Leitfähigkeit σ verantwortlich sind, in $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ berechnen:

$$\chi(T) = (N - n)(\mu_{\text{Fe}^{3+}}^2 + \mu_{\text{V}^{4+}}^2)/3kT + n\mu_c^2/3kT. \quad (2)$$

N ist die Anzahl der Fe^{3+} - bzw. der benachbarten V^{4+} -Ionen im VO_2 Gitter. $\mu_{\text{Fe}^{3+}}$ bzw. $\mu_{\text{V}^{4+}}$ sind die effektiven Momente der Eisen- bzw. Vanadiumionen in dieser Gruppierung.

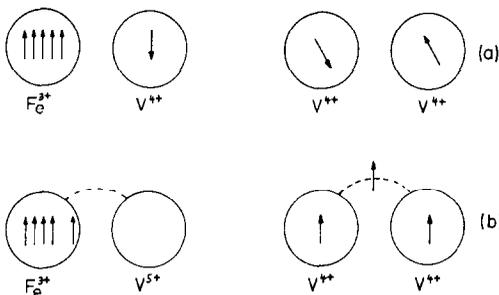


ABB. 4. Mögliche Spinkonfigurationen für die $\text{Fe}^{3+}\text{-V}^{4+}$ -Gruppierung in $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$: (a) Spinkonfiguration bei Vorhandensein einer kovalenten Bindung zwischen dem Fe^{3+} - und dem V^{4+} -Ion. (b) Mögliche Spinkonfiguration bei Existenz von quasi-freien Ladungsträgern in $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$.

μ_c ist das effektive Moment der Ladungsträger. Gl.(2) läßt sich in der Form

$$\chi(T) = N(\mu_{\text{Fe}^{3+}}^2 + \mu_{\text{V}^{4+}}^2)/3kT + n[\mu_c^2 - (\mu_{\text{Fe}^{3+}}^2 + \mu_{\text{V}^{4+}}^2)]/3kT$$

schreiben. $N(\mu_{\text{Fe}^{3+}}^2 + \mu_{\text{V}^{4+}}^2)/3kT$ ist die Curie-Weiss-Suszeptibilität. Aus Gl. (3) ist erkennbar, daß

$$\mu_c^2 > (\mu_{\text{Fe}^{3+}}^2 + \mu_{\text{V}^{4+}}^2), \text{ da für } T_1 > T_2 \chi(T_1) \geq \chi(T_2).$$

Die Summe der beiden Momentquadrate ist gleich dem effektiven Momentquadrat, bestimmt aus dem Anstieg der reziproken Suszeptibilität für $T < 30^\circ\text{K}$:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = (5.03)^2 \mu_{\text{B}}^2$$

Um das magnetische Moment μ_c der Ladungsträger zu berechnen, gehen wir von einer von A. Z. Zylbersztejn und N. F. Mott (7) an $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ entwickelten Modellvorstellung aus.

Die $\text{Fe}^{3+}\text{-V}^{4+}$ -Spingruppierung geht unter Abgabe eines Elektrons in die Spinkonfiguration $\text{Fe}^{3+}\text{-V}^{5+}$ über. Diese Konfiguration hat einen effektiven Spin $S = \frac{5}{2}$. Durch thermische Aktivierung ins Leitungsband wandert dieses Elektron innerhalb einer $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ -Gruppierung hin und her. Dabei polarisiert es die Spinnomente der benachbarten V^{4+} -Ionen so, daß Parallelstellung aller drei Spinnomente erreicht wird. Nach der Hund'schen Regel beträgt das entstehende Spinnmoment $S = \frac{3}{2}$. Für den Gesamtspinbeitrag des ionisierten Donators zum effektiven Moment μ_c gilt demnach $\mu_c = 7.07\mu_{\text{B}}$, so daß die Bedingung $\mu_c^2 > \mu_{\text{Fe}^{3+}}^2 + \mu_{\text{V}^{4+}}^2$ erfüllt ist.

Die Bewegung des Elektrons in dem durch die $3d$ -Orbitale der V^{4+} -Ionen gebildeten Leitungsbandes läßt sich nun so interpretieren, daß ein Elektron, einer $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ -Spinkonfiguration angehörend, durch Spinpolarisation und Fluktuation in benachbarten V^{4+} -Paaren eine Parallelstellung der

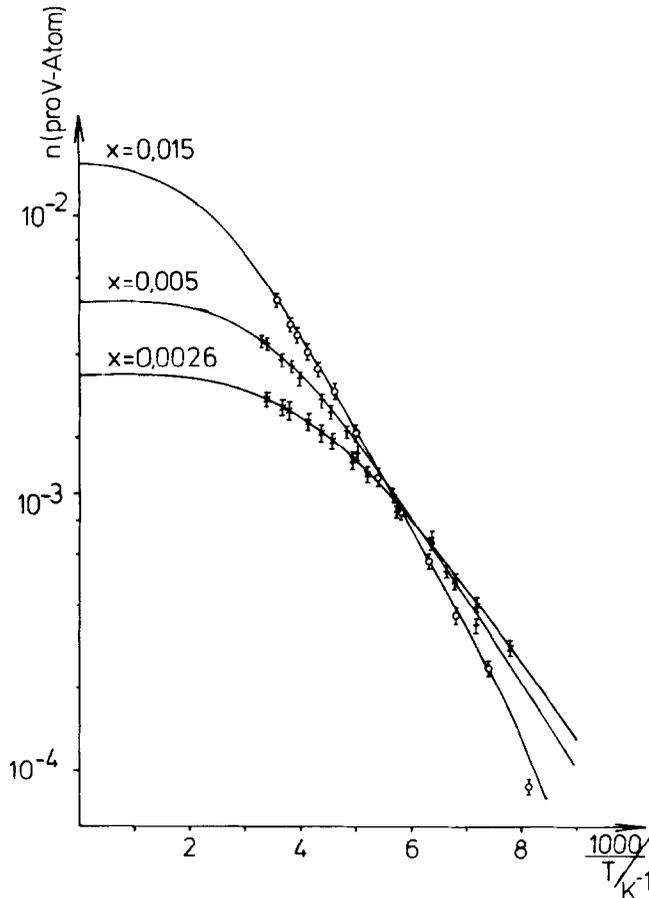


ABB. 5. Temperaturabhängigkeit der Ladungsträger pro Vanadiumatom, wie sie aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen nach Gl. (3) (vgl. Text) bestimmt wurde. Die durchgezogenen Kurven sind eine Anpassung an die Meßwerte gemäß Gl. (4).

Momente zum Spinmoment des 3d-Elektrons erreicht wird. Durch diese Einstellung gleicher Elektronenenergien benachbarter V^{4+} - V^{4+} -Gruppierungen wird ein Uebergang des Elektrons von einer V^{4+} -Gruppierung zur nächsten ermöglicht.

Die thermische Aktivierungsenergie E_{th} ins Leitungsband läßt sich nun bestimmen: in einem Halbleiter, der N Donatoratome und N_A kompensierende Akzeptoren ($N_A < N$) enthält, ist die Zahl der Ladungsträger n als Funktion der Temperatur T gegeben durch (8):

$$n(T) = -\frac{1}{2}(N_A + N_c) + \frac{1}{2} \times [(N_A + N_c)^2 + 4N_c(N - N_A)]^{1/2} \quad (4)$$

mit

$$N_c = (2\pi m_e kT / \hbar^2)^{3/2} \exp(-E_{th}/kT),$$

wobei N_c die effektive Zustandsdichte im Leitungsband ist. E_{th} ist die thermische Aktivierungsenergie der Ladungsträger in das Leitungsband der v^{4+} -Ionen, m_e ist die effektive Elektronenmasse.

Eine Anpassung der Gl. (4) an die aus der Suszeptibilität bestimmten Ladungsträger $n(T)$ wurde durch Variation der Parameter E_{th} , m_e und N_A vorgenommen. Die beste Anpassung wurde durch die in Tabelle II zusammengestellten Parameterwerte erreicht.

TABELLE II

ANPASSUNGSPARAMETER E_{th} , m_e UND N_A , DIE SICH AUS EINEM FIT GEMÄß GL. (4) AN DIE DURCH SUSZEPTIBILITÄTSMESSUNGEN BESTIMMTEN LADUNGSTRÄGERZAHL N ALS FUNKTION DER TEMPERATUR FÜR $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ ERGEBEN HABEN

x	E_{th}/meV	m_e/m_0	$N_A/V\text{-Atom}$
0.0026	90	106	$2 \cdot 10^{-5}$
0.005	99	100	$2 \cdot 10^{-5}$
0.015	115	85	$1 \cdot 10^{-4}$

Die sehr hohe Elektronenmasse ist auf die beim Transport mitgeführte Spinpolarisationswolke der Ladungsträger zurückzuführen.

Bei einer Abschätzung der Bandbreite W_b im Modell der Näherung bei fester Bindung (tight binding approximation) [9] findet man etwa einen Wert von $W_b \approx 0.05$ eV. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie kT ($T = 300^\circ\text{K}$), was daraufhindeutet, daß die effektive Masse der Ladungsträger in der richtigen Größenordnung abgeschätzt wurde.

Interessant erscheint uns ein Vergleich der Aktivierungsenergien, wie sie aus der Anpassung nach Gl. (4) und aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (10) an den gleichen Proben gefunden wurde.

Als Beispiel diene die Verbindung mit der Konzentration $x = 0.005$.

Die Aktivierungsenergie E_a bestimmt aus Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit beträgt im Temperaturbereich $250^\circ\text{K} \leq T \leq 300^\circ\text{K}$ $E_a = 291$ meV.

$\sigma(T)$ enthält sowohl die Aktivierungsenergie E_{th} der Ladungsträger n als auch die für die Driftbeweglichkeit E_μ der Elektronen. Die Aktivierungsenergie, bestimmt nach Gl. (4), enthält dagegen nur die thermische Aktivierungsenergie E_{th} ins Leitungsband der V^{4+} -Ionen. Eine Gegenüberstellung der beiden Aktivierungsenergien $E_{th} = 99$ meV und $E = E_a + E_{th} = 291$ meV

zeigt, daß offensichtlich die Driftbeweglichkeit der Ladungsträger aktiviert sein muß, d.h. der Ladungstransport erfolgt über einen aktivierten Hopping-Prozeß.

Durch Fremddotierung der VO_2 -Matrix mit Fe^{3+} -bzw. F^- -Ionen wird das Elektronenpotential derart gestört, daß es zu einer Verengung des bereits sehr schmalen-Bandes ($W_b \approx 0.05$ eV) kommt. Dies kann Anlaß zu lokalisierten V^{4+} -Zuständen im Leitungsband geben, so daß daher über diese Zustände eine Hopping-Beweglichkeit der Ladungsträger ermöglicht wird. Wir gingen zur Diskussion der erzielten Meßergebnisse für das $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ -System von der Prämisse aus, daß die lokalisierten Fluoridionenzustände energetisch alle tief, d.h. weit unterhalb des Fermi-Niveaus liegen und somit keinen Beitrag zum elektronischen Transportprozeß liefern. Dies scheint gerechtfertigt zu sein, da im Vergleich zu den O^{2-} -Ionen die elektronegativeren F^- -Ionen keine wesentlichen V-F-II-Bindungen ausbilden.

Eine Abschätzung der Beweglichkeit aus der gemessenen Ladungsträgerkonzentration und der Leitfähigkeit (10)

$$\sigma(T = 300^\circ\text{K}, x = 0.005) =$$

$$2.2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$n(T = 300^\circ\text{K}, x = 0.005) = 2.1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$$

zu

$$\mu_D = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/(\text{Vs})$$

läßt sich nur über einen Hopping Prozeß der Ladungsträger erklären.

Vergleich der Suszeptibilitäts- und Mössbauer-spektroskopischen Messungen

Wie wir bereits durch Untersuchungen des Mössbauer-Effekts an $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ in (1) dargelegt haben, werden für Eisenkonzentrationen $x \leq 0.008$ in den Halbleiterphasen M_2 und M_3 zwei unterscheidbare Eisenpositionen Fe(1) und Fe(2) entsprechend zwei V-Positionen in der Matrix beobachtet

(1). Eine Zuordnung der lokalen Fe-Positionen zu den strukturellen V^{4+} -Plätzen in den beiden Ketten mit homöopolarer V^{4+} - V^{4+} -Bindung bzw. lokalisierten V^{4+} -Momenten wurde mössbauerspektroskopisch bestätigt.

Der Temperaturverlauf der Isomeriewerschiebung und damit der lokalen Debye-Temperatur des Eisens im System $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ ist für die Fe(1)-Position in der monoklinen Phase nahezu unabhängig von der Eisenkonzentration (1). Eine Anpassung des Temperaturverlaufs der Isomeriewerschiebung ergab $\theta_D = 420(20)^\circ K$. Die Fe(2)-Position bzw. Fe-Position für $x \leq 0.008$ zeigt einen von der Eisenkonzentration abhängigen Verlauf der Isomeriewerschiebung. Ausgehend von einer lokalen Debye-Temperatur $\theta_D = 420^\circ K$ stellt die Differenz der Isomeriewerschiebungen (vgl. Abb. 6) zwischen den beiden Eisenplätzen bzw. zwischen dem Fe(1)- und dem Fe-Platz für $x \leq 0.008$ ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung σ_0 (Iso-

meriewerschiebung minus quadratischer Dopplereffekt) der Fe(2)- bzw. Fe-Position dar. Geht man davon aus, daß einem 3d-Elektron eine Isomeriewerschiebung von $\Delta\delta = 0.5 \text{ mm s}^{-1}$ (11) entspricht, dann findet man für die untersuchten Verbindungen die in Tabelle III zusammengefaßten Aenderungswerte in der Anzahl der 3d-Elektronen am Fe^{3+} -Ion.

Die in Tabelle IV angegebenen Aenderungswerte Δn der Ladungsträger n beruhen auf der Vorstellung, daß ein Elektron der V^{4+} - Fe^{3+} -Gruppierung thermisch aktiviert wird, so daß eine Konfiguration V^{5+} - Fe^{3+} entsteht.

TABELLE III
AENDERUNG DER ZAHL DER 3d-ELEKTRONEN
AM Fe-ION IN $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$

x	$\Delta T/K$	$\Delta\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta n/\text{pro Fe-Atom}$
0.0026	120-320	0.04	$8 \cdot 10^{-2}$
0.005	120-300	0.04	$8 \cdot 10^{-2}$
0.015	120-300	0.05	$10 \cdot 10^{-2}$

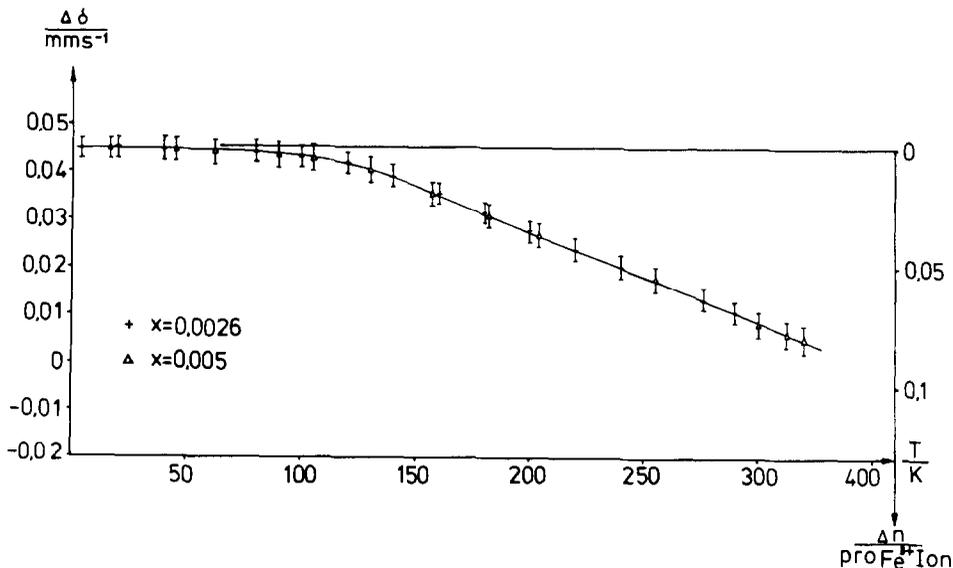


ABB. 6. Die Differenz der Isomeriewerschiebung $\Delta\delta$, die ein Maß für die Aenderung Δn der 3d-Elektronen am Fe^{3+} -Ion darstellt, als Funktion der Temperatur T für $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$ mit $x = 0.0026$ und $x = 0.005$ (1).

TABELLE IV

AENDERUNG Δn DER LADUNGSTRÄGER, BESTIMMT AUS DEN MAGNETISCHEN SUSZEP- TIBILITÄTSMESSUNGEN AN $V_{1-x}Fe_xO_{2-x}F_x$

X	$\Delta T/K$	$\Delta n/V\text{-Atom}$
0.0026	120-300	$2.5 \cdot 10^{-3}$
0.005	120-300	$3.6 \cdot 10^{-3}$
0.015	120-280	$5.2 \cdot 10^{-3}$

Durch Ueberlappung des $3d$ -Orbitals des Fe^{3+} -Ions mit den leeren π -Orbitalen des V^{5+} -Ions kommt es zu einer Delokalisierung der $3d$ -Elektronendichte am Eisenion. Man sollte daher eine Proportionalität zwischen der Aenderung der Zahl der $3d$ -Elektronen am Fe^{3+} -Ion und der Aenderung der Zahl der Ladungsträger n , wie sie aus den $\chi(T)$ -Messungen bestimmt wurden, erwarten. Dieser Zusammenhang wurde durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Literaturverzeichnis

1. J. PEBLER UND K. SCHMIDT, *Z. Naturforsch. B* **32**, 1125 (1977). J. PEBLER UND K. SCHMIDT, *Z. Naturforsch. B* **32**, 711 (1977).
2. J. C. WARF, *Anal. Chem.* **26**, 342 (1954).
3. R. HECKINGBOTTOM UND J. W. LINNETT, *Nature* **194**, 678 (1962); J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1972).
4. J. P. POUGET, P. LEDERER, D. S. SCHREIBER, H. LAUNOIS, D. WOHLLEBEN, A. CASSELOT, UND G. VILLENEUVE, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1961 (1972).
5. J. P. POUGET, H. LAUNOIS, T. M. RICE, P. DERNIER, A. GROSSARD, G. VILLENEUVE, UND P. HAGENMULLER, *Phys. Rev. B* **10**, 1801 (1974).
6. E. POLLERT, G. VILLENEUVE, F. MENIL, UND P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **12**, 159 (1976).
7. A. ZYLBERSZTEJN UND N. F. MOTT, *Phys. Rev. B* **11**, 4383 (1976).
8. A. SMITH, "Semiconductors," S. 90, (Cambridge Univ. Press, Cambridge (1959)).
9. J. B. GOODENOUGH, *Progr. Solid State Chem.* **5**, 145 (1971).
10. J. PEBLER, K. SCHMIDT, UND G. WEISER, Veröffentlichung in Vorbereitung.
11. J. DANON, *Tech. Rept. Ser. Intern. At. Energy Agency* **50**, 89 (1966).