

## VI. PUNKTFEHLORDNUNG UND DIFFUSION IM EISENOXID HÄMATIT ( $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ )

Wie beim Eisenoxid Magnetit ist auch die Zusammensetzung des Hämatits variabel und hängt von der Temperatur und dem Sauerstoffpotential ab. Die Phasenbreite, soweit überhaupt bekannt, ist jedoch wesentlich geringer als beim Magnetit. Das Verhältnis Eisen zu Sauerstoff ist größer als  $2/3$ , d.h.  $\epsilon > 0$ . Es tritt, abhängig von der Betrachtungsweise, ein Kationenüberschuß oder ein Sauerstoffunterschluß auf. Über die dieser Nichtstöchiometrie zugrundeliegenden Punktfehlordnungsgleichgewichte ist nur wenig bekannt. Für eine genaue Analyse fehlt es zur Zeit noch an genügend genauen Meßdaten für fehlordnungsbedingte Eigenschaften des Hämatits. Erschwerend kommt noch hinzu, daß zu erwarten ist, daß die Transporteigenschaften des Hämatits infolge seiner hexagonalen Kristallstruktur richtungsabhängig sind. Hierzu sind im Augenblick jedoch noch keine systematischen Untersuchungen bekannt. Die bislang durchgeführten Messungen zur Nichtstöchiometrie, zur elektrischen Leitfähigkeit und zur Diffusion von Sauerstoff und Eisen erfolgten in der Regel an polykristallinem Material. Wenn zur Ermittlung von Transporteigenschaften ausnahmsweise Einkristalle verwendet wurden, beschränkten sich die Messungen jeweils nur auf eine Kristallorientierung.

Um ein Bild über den derzeitigen Kenntnisstand zur Punktfehlordnung und den damit verknüpften Transporteigenschaften des Hämatits zu vermitteln, sollen im nächsten Abschnitt zunächst mögliche Punktfehlstellengleichgewichte im Hämatit und die sich daraus für bestimmte Grenzfälle ergebenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten besprochen werden. In den folgenden Abschnitten werden dann Literaturdaten zur Nichtstöchiometrie, zur elektrischen Leitfähigkeit und zur Diffusion von Sauerstoff-

und Eisenionen auch im Hinblick auf die im Hämatit eingestellten Punktfehlstellen-gleichgewichte diskutiert.

### VI.1. Punktfehlstellengleichgewichte in $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$

Prinzipiell sind für den Hämatit als einfache mögliche Punktfehlstellen Leerstellen im Kationen- und Anionenteilgitter, Eisen- und Sauerstoffionen auf Zwischengitterpositionen und als elektronische Fehlstellen Elektronen und Defektelektronen zu formulieren. Bezüglich der Elektronen ist denkbar, daß diese bei Eisenionen, die dann als  $\text{Fe}^{2+}$  zu formulieren wären, lokalisiert sind. Für Defektelektronen ist es möglich, daß eine Lokalisierung bei Sauerstoffionen erfolgt, die dann als  $\text{O}^-$  bezeichnet werden müßten. Auf die Diskussion von möglichen Assoziaten, bestehend aus entgegengesetzt geladenen Fehlstellen, soll, da diese für die spätere Besprechung von Meßwerten nicht notwendig ist, verzichtet werden. Für die Bildung der angesprochenen Fehlstellen können folgende Reaktionsgleichungen formuliert werden:

a) für die Bildung elektronischer Fehlstellen:



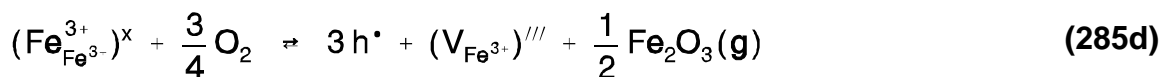
b) für die Bildung von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter:



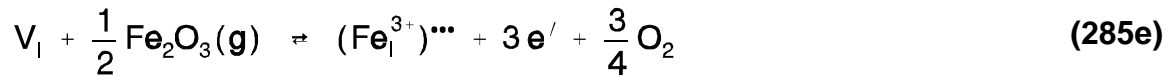
c) für die Bildung von Sauerstoffionen im Zwischengitter:



d) für die Bildung von Leerstellen im Kationenteilgitter:



e) für die Bildung von Eisenionen im Zwischengitter:



Die Elektroneutralitätsbedingung lautet:

$$[e'] + 2[(\text{O}_I^{2-})''] + 3[(\text{V}_{\text{Fe}^{3+}})'''] = [h\cdot] + 2[(\text{V}_{\text{O}^{2-}})'] + 3[(\text{Fe}_I^{3+})'''] \quad (286)$$

Zur Ableitung von Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen von Punktfehlstellen wurde das Konzept der Punktfehlstellenthermodynamik unter der Annahme einer idealen Lösung von Punktfehlstellen benutzt. Die nahezu konstante Aktivität des Hämatits wurde näherungsweise gleich eins gesetzt und die Konzentrationen unbesetzter Zwischengitterpositionen wurden als konstant angenommen. Im folgenden sollen nun die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen der verschiedenen Leerstellen und Zwischengitterionen für den Fall angegeben werden, daß jeweils nur eine dieser Spezies überwiegt. Wird angenommen, daß die thermische elektronische Fehlordnung nur sehr gering ist, so resultieren für die verschiedenen Grenzfälle folgende Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten:

$$[(\text{V}_{\text{O}^{2-}})'] \propto [e'] \propto a_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (287\text{a})$$

$$[(\text{O}_I^{2-})''] \propto [h\cdot] \propto a_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (287\text{b})$$

$$[(\text{V}_{\text{Fe}^{3+}})'''] \propto [h\cdot] \propto a_{\text{O}_2}^{3/16} \quad (287\text{c})$$

$$[(\text{Fe}_I^{3+})'''] \propto [e'] \propto a_{\text{O}_2}^{-3/16} \quad (287\text{d})$$

Ist dagegen die thermische elektronische Fehlordnung sehr groß ( $[h] \sim [e']$ ), so ergeben sich die nachstehenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten:

$$[(V_{O^{2-}})^{\bullet\bullet}] \propto a_{O_2}^{-1/2} \quad (288a)$$

$$[(O_i^{2-})^{\prime\prime}] \propto a_{O_2}^{1/2} \quad (288b)$$

$$[(V_{Fe^{3+}})^{\prime\prime\prime}] \propto a_{O_2}^{3/4} \quad (288c)$$

$$[(Fe_i^{3+})^{\prime\prime\prime}] \propto a_{O_2}^{-3/4} \quad (288d)$$

Bezüglich der Nichtstöchiometrie des  $Fe_{2+\epsilon}O_3$  ist zu erwarten, daß Leerstellen im Sauerstoffteilgitter und/oder Eisenionen im Zwischengitter die dominierenden Punktfehler sind. Mögliche Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Stöchiometrieabweichung  $\epsilon$ ,  $d \log \epsilon / d \log a_{O_2}$  wären also  $-1/6$ ,  $-3/16$ ,  $-1/2$  und  $-3/4$  beim Vorliegen einer der angesprochenen Grenzfälle. Für die elektrische Leitfähigkeit des Hämatits sind, da es hierfür nicht nur auf die Konzentrationen der Ladungsträger, sondern auch auf deren Beweglichkeiten ankommt, für die verschiedenen Grenzfälle die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten  $d \log \sigma / d \log a_{O_2}$   $-1/6$ ,  $1/6$ ,  $3/16$ ,  $-3/16$  und  $0$  möglich, wenn elektronische Leitung überwiegt und die Beweglichkeiten von den Ladungsträgerkonzentrationen unabhängig sind. Für die Sauerstoffdiffusion folgen unter der Annahme einer konzentrationsunabhängigen Ionenbeweglichkeit als mögliche Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten  $d \log D_O / d \log a_{O_2}$   $-1/6$  und  $-1/2$ , sowie unter bestimmten Bedingungen, die hier nicht näher erläutert werden sollen, auch  $1/6$  und  $1/2$  und für die Eisentracerdiffusion  $d \log D_{Fe}^* / d \log a_{O_2}$   $3/16$  und  $3/4$ , bzw. auch  $-3/16$  und  $-3/4$ , je nach Grenzfall.

## VI.2. Nichtstöchiometrie von $\text{Fe}_{2+\varepsilon}\text{O}_3$

In der Literatur sind eine Reihe von Arbeiten bekannt, die direkte oder auch indirekte Angaben zur Nichtstöchiometrie des Hämatits enthalten [201,273,275, 276,279,282—284,286,287,331—335]. Bei der Mehrzahl der in diesen Arbeiten beschriebenen Experimente handelt es sich um isotherme oder auch um nicht isotherme Abbauprobversuche. Vereinzelt wurden auch Analysen von Proben durchgeführt, die nach einer Temperung unter eindeutig definierten Bedingungen abgeschreckt worden sind. Die Sauerstoffdrucke bei den Abbauprobversuchen wurden in der Regel barometrisch bestimmt und nur in einem Falle mit Hilfe von EMK-Messungen. Etwas problematisch bei allen Messungen zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Fe}_{2+\varepsilon}\text{O}_3$  ist die Festlegung von Absolutwerten für die Stöchiometrieabweichung  $\varepsilon$ . Meistens wurde hierfür angenommen, daß  $\varepsilon$  bei 1 bar Sauerstoffdruck gleich null ist. Diese Annahme wird aber wahrscheinlich mit steigender Temperatur immer weniger zutreffen.

Eine kritische Sichtung und Zusammenfassung von Literaturangaben zur Nichtstöchiometrie des Hämatits ist, bis auf einen eigenen Anfang hierzu [163] (vgl. Anhang IX.2.), im Schrifttum nicht bekannt. Ebenso fehlt bislang eine genügend abgesicherte Analyse der Nichtstöchiometrie bezüglich der ihr zugrundeliegenden Fehlordnungsgleichgewichte. Von Meurer [201] wurden zum Beispiel für 1184 °C bestimmte Änderungen von  $\varepsilon$  zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-1}$  bar Sauerstoffdruck mit einer Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit  $d \log \varepsilon / d \log a_{\text{O}_2} = -3/16$  angepaßt, während zu niedrigeren Sauerstoffaktivitäten hin ein wesentlich stärkerer Anstieg von  $\varepsilon$  auftritt. Noch größere Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten und auch größere  $\varepsilon$ -Werte werden dagegen ermittelt, wenn zum Beispiel Meßwerte zum isothermen Abbau von Hämatit von Schmahl [276] und von Komarov und Oleinikov [334] auf  $\varepsilon$  in  $\text{Fe}_{2+\varepsilon}\text{O}_3$  umgerechnet und analysiert werden. Dies zeigt Abbildung 78.

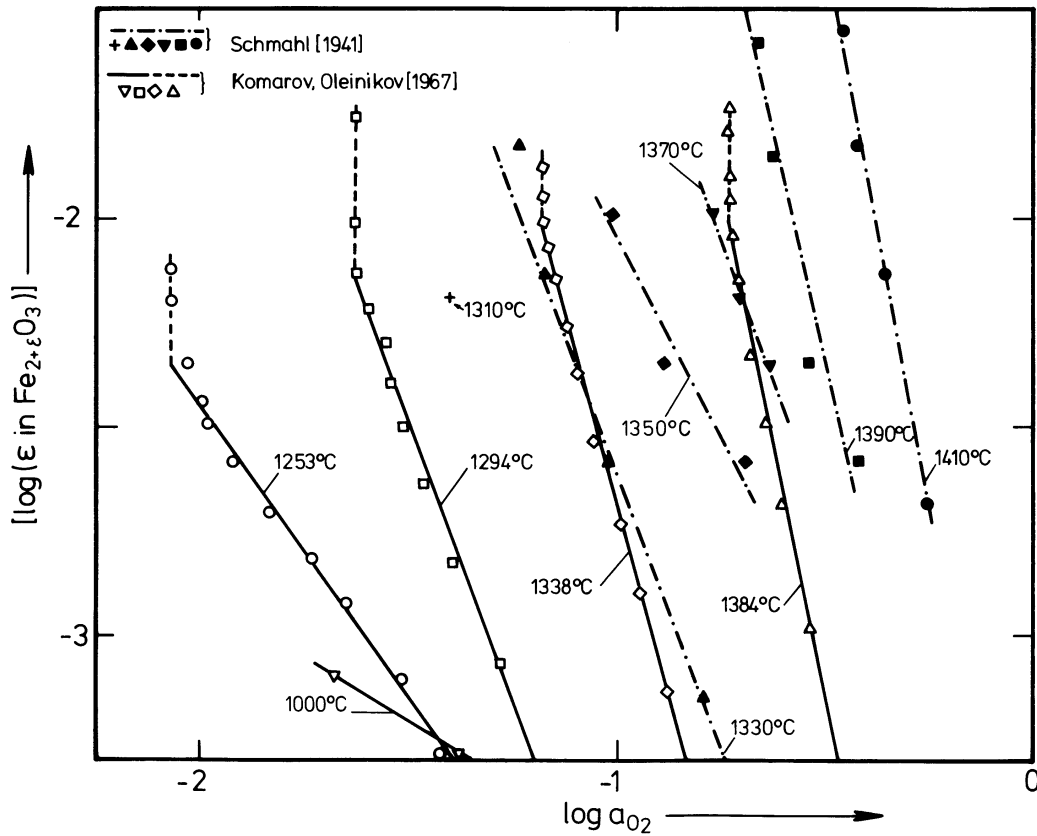


Fig. 78: Zusammenfassung von Literaturdaten zur Nichtstöchiometrie des Hämatits als Funktion der Sauerstoffaktivität für verschiedene Temperaturen.

Die Meßergebnisse der letztgenannten Autoren reichen teilweise in das Zweiphasengebiet Magnetit/Hämatit hinein; dieses ist durch die senkrecht verlaufenden, gestrichelten Linien in Bild 78 gekennzeichnet. Zwischen den Meßwerten von Schmahl [276] und von Komarov und Oleinikov [334] besteht eine recht gute Übereinstimmung. Für  $\epsilon$  ist in beiden Fällen eine sehr starke Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit zu beobachten, die mit keinem der im vorausgegangenen Abschnitt diskutierten Fehlordnungsgleichgewichte zu erklären ist. Denkbar ist, daß die in Bild 78 enthaltenen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten nur scheinbar sind und durch eine falsche Festlegung von Absolutwerten für  $\epsilon$  bedingt werden. In

den weiteren zitierten Arbeiten zur Nichtstöchiometrie des Hämatits sind nur Einzelangaben für  $\varepsilon$ , zum Beispiel für den Fall, daß sich Hämatit im Gleichgewicht mit Magnetit befindet, enthalten, oder aber stark streuende Daten für  $\varepsilon$ , die sich hinsichtlich der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $\varepsilon$  nicht auswerten lassen.

Zusammenfassend folgt daher, daß aufgrund der Literaturangaben zur Nichtstöchiometrie zwar feststeht, daß das Verhältnis Eisen zu Sauerstoff im Hämatit größer als  $2/3$  ist, jedoch eine Identifizierung der der Nichtstöchiometrie zugrunde liegenden Fehlstellengleichgewichte hieraus nicht möglich ist.

### VI.3. Elektrische Leitfähigkeit des $\text{Fe}_{2+\varepsilon}\text{O}_3$

Bei Raumtemperatur ist Hämatit ein guter Isolator, der jedoch bei genügend hohen Temperaturen zu einem Halbleiter mit einer relativ hohen elektrischen Leitfähigkeit wird ( $\sigma_{1100\text{ °C}} \sim 1\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Der genaue Mechanismus der elektronischen Hochtemperaturleitung des Hämatits, wie auch die Art der daran beteiligten Ladungsträger, sind jedoch noch nicht vollständig bekannt. Messungen zum Seebeck-Koeffizienten [313,336—338] zeigen, daß bei niedrigeren Temperaturen zwar n-Leitung überwiegt, bei sehr hohen Temperaturen aber auch eine p-Leitung dominierend werden kann. Wann der p-n-Übergang auftritt, hängt auch von der Reinheit des betrachteten Hämatits ab. Als Mechanismus für die elektrische Leitung wird in den neueren Arbeiten [137,338—340] eine Leitung mittels großer Polaronen oder auch eine Bandleitung diskutiert.

Zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Hämatits sind nur wenige Untersuchungen bekannt. Die erste stammt von Wagner und Koch [206]. Hierbei wurde die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des  $\text{Fe}_{2+\varepsilon}\text{O}_3$  bei  $1000\text{ °C}$  zwischen  $0,21$  und  $3,6\cdot 10^{-3}$  bar Sauerstoffdruck

ausgemessen und festgestellt, daß die elektrische Leitfähigkeit sauerstoffaktivitätsunabhängig ist. Dieses wurde dahingehend gedeutet, daß die thermische elektronische Fehlordnung gegenüber den sauerstoffaktivitätsabhängigen Fehlordnungsgleichgewichten überwiegt und daher eine Eigenhalbleitung vorliegt. Das wird im wesentlichen auch durch Meßwerte von Tannhauser [313] für 1100 und 1386 °C bestätigt, die nur sehr geringe Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten aufweisen. Die geringen zu beobachtenden Leitfähigkeitsänderungen mit der Sauerstoffaktivität deuten darauf hin, daß eine n-Leitung überwiegt. Die dritte Arbeit, in der die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Hämatits untersucht worden ist, wurde von Chang und Wagner [341] publiziert. Zwischen 950 °C ( $1 \geq a_{\text{O}_2} \geq 10^{-4}$ ) und 1305 °C ( $1 \geq a_{\text{O}_2} \geq 10^{-1}$ ) konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit durch diese Autoren keine Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des  $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$  festgestellt werden. Auch dieses bestätigt erneut, daß die thermische elektronische Fehlordnung im Hämatit recht groß sein muß. Für die im Abschnitt VI.1. diskutierten Fehlordnungsgleichgewichte bedeutet dieses eine Einschränkung auf die mit Gleichung (288) angegebenen Grenzfälle.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Hämatit ist in einer Reihe von Arbeiten [313,336,337,340—344] experimentell untersucht worden. Oberhalb von 900 °C stimmen die von den verschiedenen Autoren ermittelten Leitfähigkeitswerte recht gut miteinander überein. Für die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit des Hämatits wurden Werte im Bereich zwischen 1 und 1,2 eV angegeben. Die Leitfähigkeitsdaten für hohe Temperaturen sind recht unempfindlich gegenüber Verunreinigungen. Dieses ist nur möglich, wenn die thermische elektronische Fehlordnung genügend groß ist. Als Beispiel für die in der Literatur angegebenen



Leitfähigkeitswerte sind in Abbildung 79 von Chang und Wagner [341] an Luft bestimmte Meßwerte für den Temperaturbereich zwischen 950 und 1420 °C wiedergegeben. Diese können durch den folgenden Ausdruck zusammengefaßt werden:

$$\sigma = 1,98 \cdot 10^4 \cdot \exp \left[ - \frac{1,185 \text{ (eV)}}{k \cdot T} \right] \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (289)$$

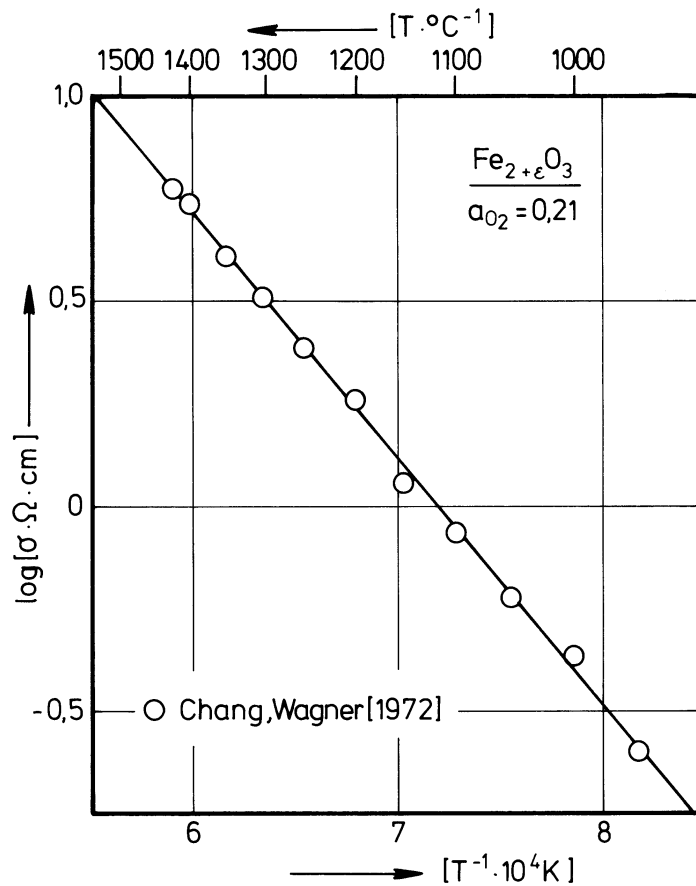


Fig. 79: Elektrische Leitfähigkeit des Hämatits an Luft als Funktion der Temperatur.

Für die Messungen wurden natürliche  $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ -Einkristalle verwendet. Die gezeigten Leitfähigkeitswerte gelten für die elektrische Leitung in Richtung der c-Achse des  $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ ; Ergebnisse für andere Orientierungen wurden nicht angegeben.

#### VI.4. Sauerstoffionendiffusion in $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$

Zur Sauerstoffdiffusion im Hämatit sind in der Literatur nur drei Arbeiten bekannt [345—347]. Sie stammen von Kingery et al. [345], Hagel [346] und von Calvert et al. [347]. Bei den beiden ersten dieser Arbeiten wurden an polykristallinem Hämatit Isotopenaustauschexperimente durchgeführt und dabei Sauerstoffdiffusionskoeffizienten bei konstanten Sauerstoffaktivitäten als Funktion der Temperatur bestimmt. Diese Sauerstoffaktivitäten betragen 0,197 bzw. 0,164. Inwieweit die Messergebnisse durch Korngrenzendiffusion beeinflusst worden sind, ist unbekannt. Die von Kingery et al. [345] und von Hagel [346] ermittelten Sauerstoffdiffusionsdaten sind in Abbildung 80 als Funktion der Temperatur dargestellt. Der vollständigste der gezeigten Datensätze von Hagel [346] zeigt eine Temperaturabhängigkeit vom Arrhenius-Typ und kann durch folgende Gleichung zusammengefaßt werden:

$$D_{\text{O}} = 2,04 \cdot \exp \left[ - \frac{326,4 \text{ (kJ/mol)}}{R \cdot T} \right] \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \quad (290)$$

Informationen hinsichtlich der Punktfehlordnung im Hämatit können aus den in Abbildung 80 gezeigten Daten nicht hergeleitet werden. Hierzu sind Meßergebnisse zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Sauerstoffdiffusion besser geeignet, wie sie von Calvert et al. [347] bestimmt worden sind. Über diese Untersuchungen sind zur Zeit jedoch noch keine Einzelheiten bekannt; es wurde nur in einer Inhaltsangabe für einen Vortrag [347] darüber berichtet. Danach sind bei 1200 °C an Einkristallen von  $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$  Sauerstoffdiffusionskoeffizienten bestimmt worden, die eine Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit  $d \log D_{\text{O}}^* / d \log a_{\text{O}_2}$  von -0,2 aufweisen sollen. Da diese nicht mit der für eine Sauerstoffdiffusion über Leerstellen zu er-

wartenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $-0,5$  übereinstimmt, wird von Calvert et al. [347] vorgeschlagen, daß im Hämatit Fehlstellenkomplexe auftreten.

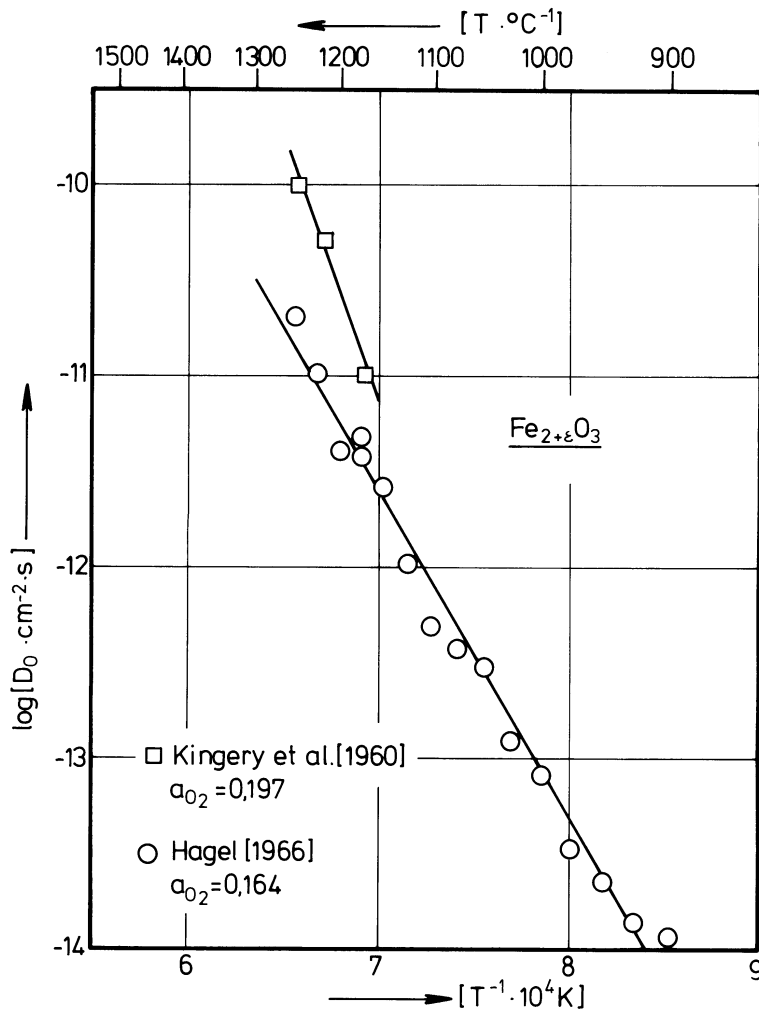


Fig. 80: Sauerstoffdiffusionskoeffizienten im Hämatit bei Sauerstoffaktivitäten von 0,197 bzw. 0,164 als Funktion der Temperatur.

#### VI.5. Eisentracerdiffusion im $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$

Zur Eisentracerdiffusion im Hämatit sind Meßergebnisse aus vier verschiedenen Arbeiten [294,341,348,349] bekannt. Bei den Untersuchungen von Lindner [348], Himmel et al. [294] und von Izvekov et al. [349] wurde nur die

Temperaturabhängigkeit der Eisentracerdiffusion an Luft bzw. bei 1 bar Sauerstoffdruck an polykristallinen Proben untersucht. Die einzigen Messungen auch als Funktion der Sauerstoffaktivität stammen von Chang und Wagner [341]. Diese Autoren haben bei 1200 und 1300 °C und bei Sauerstoffaktivitäten zwischen 1 und  $10^{-2}$  Eisentracerdiffusionskoeffizienten an natürlichen Einkristallen in Richtung der c-Achse bestimmt. Messungen mit anderen Kristallorientierungen wurden nicht durchgeführt. Ihre Meßergebnisse sind in Abbildung 81 als Funktion der Sauerstoffaktivität dargestellt. Für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit  $d \log D_{\text{Fe}}^* / d \log a_{\text{O}_2}$  wird bei 1200 °C ein Wert von  $-0,72$  und für 1300 °C von  $-0,68$  gefunden. Diese Werte stimmen recht gut mit der im Abschnitt VI.1. abgeleiteten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $-0,75$  für die Konzentration von Eisenionen im Zwischengitter für den Fall einer hohen thermischen elektronischen Fehlordnung überein.

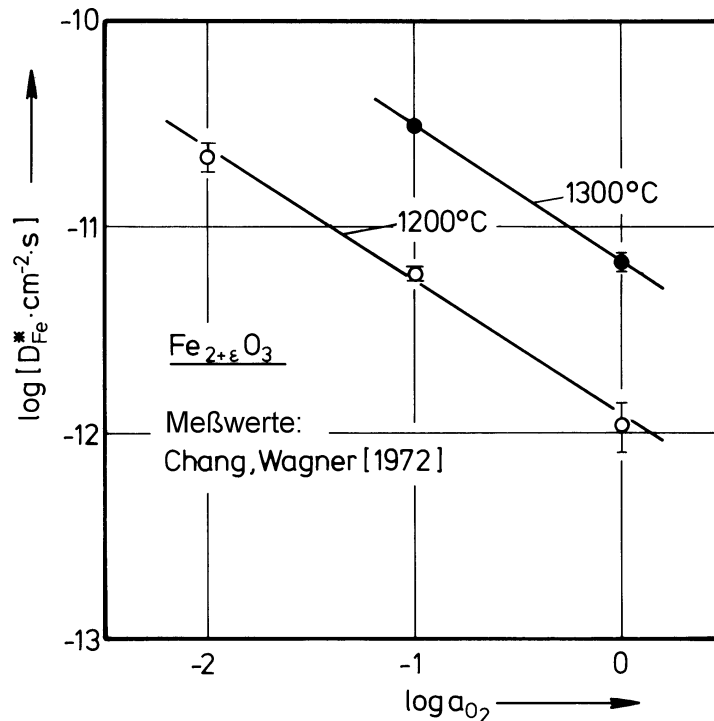


Fig. 81: Eisentracerdiffusionskoeffizienten für Hämatit als Funktion der Sauerstoffaktivität für 1200 und 1300 °C nach Chang und Wagner [341].

Eine Zusammenfassung aller Daten zur Temperaturabhängigkeit der Eisentracerdiffusion bei Sauerstoffaktivitäten von 0,21 und 1 aus den bereits zitierten Arbeiten ist in Bild 82 wiedergegeben. Aus dieser Zusammenstellung

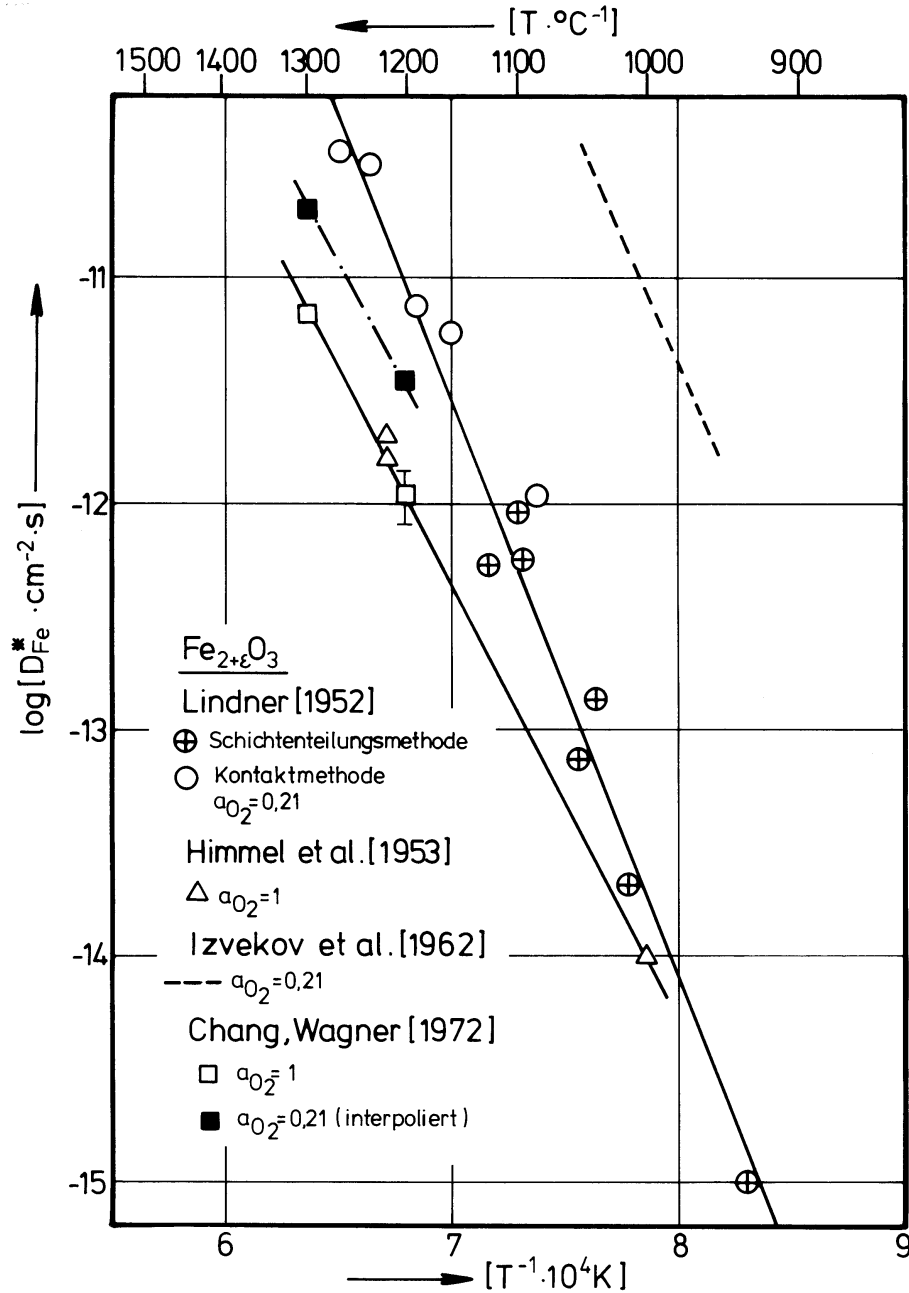


Fig. 82: Daten zur Eisentracerdiffusion im Hämatit bei Sauerstoffdrucken von 0,21 und 1 bar als Funktion der Temperatur.

ist zu entnehmen, daß die von Izvekov et al. [349] angegebenen Diffusionskoeffizienten deutlich höher als die der übrigen Autoren liegen und wahrscheinlich kaum einer Volumendiffusion zuzuordnen sind. Werden die in Abbildung 82 gezeigten Eisentracerdiffusionsdaten mit den in Fig. 80 angegebenen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten verglichen, so ergibt sich, daß diese von vergleichbarer Größenordnung sind. Da unbekannt ist, wie die verschiedenen Meßergebnisse zur Eisentracer- und zur Sauerstoffdiffusion durch Korngrenzendiffusionsvorgänge beeinflußt werden und weiterhin auch zur Richtungsabhängigkeit der Diffusion der verschiedenen Ionen nichts bekannt ist, sind hieraus jedoch keine weitergehenden Schlüsse möglich.