

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

Gitterkonstanten, Mößbauer-Spektren und elektronische Eigenschaften der Mischkristallreihe $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_2\text{VO}_4$

Distribution and Valence of the Cations in Spinel Systems with Iron and Vanadium, VI
Lattice Constants, Mössbauer Spectra and Electronic Properties of the
Solid Solution $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_2\text{VO}_4$

Erwin Riedel*, Angela Ostermann und Jörg Kähler

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

Z. Naturforsch. **44b**, 869–874 (1989); eingegangen am 25. November 1988/22. Februar 1989

Zinc–Iron–Vanadium Spinels, Valence Distribution, Mössbauer Spectroscopy, Seebeck Effect,
Activation Energy, Charge Hopping

The cation distribution and an energy level diagram of the spinel system $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_2\text{VO}_4$ have been calculated from the lattice constants. The results are in agreement with the Mössbauer spectra. Mössbauer data, Seebeck coefficients and activation energies lead to a model of both tetrahedral and octahedral conduction based on charge hopping. For $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{VO}_4$ there exists only one iron species. Fe_2VO_4 has at room temperature the cation distribution $\text{Fe}_{0.4}^{2+}\text{Fe}_{0.6}^{3+}(\text{Fe}_{0.6}^{2+}\text{Fe}_{0.4}^{3+}\text{V}^{3+})\text{O}_4$.

1. Einleitung

Ziel der Untersuchung des Spinellsystems $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{FeV})\text{O}_4$ war:

Berechnung der Verteilung der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen im Spinellgitter aus Gitterkonstanten und Ionenabständen.

Berechnung eines Energieniveaudiagramms aus der Besetzung der Gitterplätze mit dem sechsten d-Elektron der Fe-Ionen.

Überprüfung der Verteilung und Valenz der Eisenionen mit der Mößbauer-Spektroskopie.

Interpretation der elektronischen Eigenschaften mit Hilfe des Energieniveaudiagramms und der Mößbauerdaten.

Über die verwendeten Meßmethoden wurde bereits berichtet [1, 2].

2. Präparation

Die Mischkristalle wurden durch Festkörperreaktion aus den Endgliedern ZnFeVO_4 und Fe_2VO_4 hergestellt; die Herstellung der Endglieder erfolgte aus Mischungen von ZnO , V_2O_3 , Fe_2O_3 und Fe. Die Reaktionen wurden unter Ölpumpenvakuum in Platin-

schiffchen bei 1000 °C durchgeführt. Fe_2VO_4 und ZnFeVO_4 waren nach einer Reaktionszeit von dreimal 24 Stunden, die Mischkristalle nach zweimal 24 Stunden phasenrein. Zwischen den Sinterungen wurden die zu Tabletten gepreßten Reaktionsmischungen pulverisiert und erneut gepreßt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Gitterkonstanten und Ionenverteilung

Alle Glieder der Mischkristallreihe $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_2\text{VO}_4$ konnten in polykristalliner Form phasenrein erhalten werden. Die Gitterkonstanten sind nahezu konstant (Abb. 1, Tab. I). Mit den aus Vanadium- und Eisenspinellen ermittelten Ionenab-

x	a [pm*]
0,0	842,6
0,1	842,6
0,2	842,5
0,3	842,5
0,4	842,7
0,55	842,4
0,6	842,3
0,7	842,2
0,8	842,1
0,9	842,5
1,0	842,3

Tab. I. Gitterkonstante a im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{FeV})\text{O}_4$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.

* Der durchschnittliche Fehler beträgt $\pm 0,1$ pm.

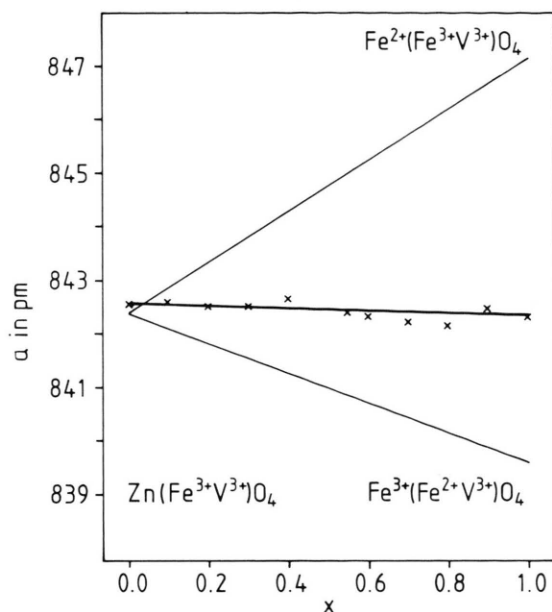


Abb. 1. Gitterkonstanten a im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{FeV})\text{O}_4$.

ständen (Tab. II) können für Fe_2VO_4 die zu erwartenden Gitterkonstanten für die Normalverteilung $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}\text{V}^{3+})\text{O}_4$ und für die inverse Verteilung $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{V}^{3+})\text{O}_4$ berechnet werden (Abb. 1). Der Ersatz von Zn^{2+} -Ionen durch Fe^{2+} -Ionen auf dem Tetraederplatz bewirkt eine Zunahme der Gitterkonstante. Der Übergang von Fe^{2+} -Ionen vom Tetraederplatz auf den Oktaederplatz und der Übergang der gleichen Anzahl von Fe^{3+} -Ionen vom Oktaederplatz auf den Tetraederplatz führen zu einer Abnahme der Gitterkonstante. Innerhalb der Mischkristallreihe kompensieren sich beide Effekte annähernd.

Die Größe des Fe^{2+} - Fe^{3+} -Austauschs wird mit dem Inversionsgrad λ beschrieben:

$\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{x-\lambda}^{2+}\text{Fe}_{\lambda}^{3+}(\text{Fe}_{\lambda}^{2+}\text{Fe}_{1-\lambda}^{3+}\text{V}^{3+})\text{O}_4$. Bei bekannten Gitterkonstanten und Ionenabständen kann λ berechnet werden. Die Abb. 2 zeigt, daß in der Misch-

$(\text{Zn}^{2+}-\text{O})_{\text{T}}$	196,7
$(\text{Fe}^{2+}-\text{O})_{\text{T}}$	200,0
$(\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{T}}$	187
$(\text{V}^{3+}-\text{O})_{\text{O}}$	202,4
$(\text{Fe}^{2+}-\text{O})_{\text{O}}$	212
$(\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{O}}$	203,5

Tab. II. Ionenabstände in Spinellen in pm [3].

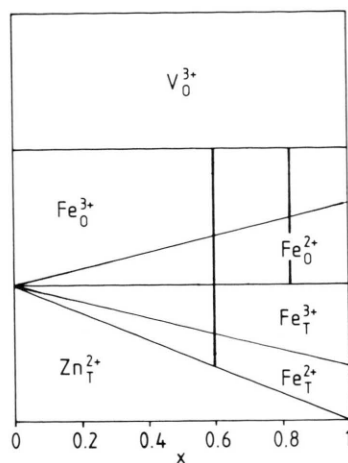


Abb. 2. Ionenverteilung im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{x-\lambda}^{2+}\text{Fe}_{\lambda}^{3+}(\text{Fe}_{\lambda}^{2+}\text{Fe}_{1-\lambda}^{3+}\text{V}^{3+})\text{O}_4$. In der Mischkristallreihe nimmt λ linear von $\lambda = 0$ bei $x = 0$ auf $\lambda \approx 0,6$ bei $x = 1$ zu.

kristallreihe ein Übergang vom normalen Spinell $\text{Zn}(\text{Fe}^{3+}\text{V}^{3+})\text{O}_4$ zum überwiegend inversen Spinell Fe_2VO_4 mit der annähernden Ionenverteilung $\text{Fe}_{0,4}^{2+}\text{Fe}_{0,6}^{3+}(\text{Fe}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_{0,4}^{3+}\text{V}^{3+})\text{O}_4$ erfolgt. Bis $x \approx 0,6$ ist das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ auf dem Oktaederplatz kleiner als auf dem Tetraederplatz, oberhalb $x \approx 0,6$ ist es größer. Es gibt in der Mischkristallreihe zwei ausgezeichnete Punkte. Bei $x \approx 0,8$ beträgt $\lambda = 0,5$, und auf dem Oktaederplatz ist die Konzentration der Fe^{2+} -Ionen gleich der der Fe^{3+} -Ionen. Bei $x \approx 0,6$ sind die Fe^{2+} -Ionen statistisch auf beide Gitterplätze verteilt.

3.2 Mößbauer-Spektren

Die Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren der Mischkristalle im Bereich bis $x = 0,4$ wurden durch drei Linien angepaßt (Abb. 3, Tab. III). Neben der von Fe^{2+} -Ionen auf Tetraederplätzen stammenden Linie mit einer Isomerieverschiebung von 0,87 mm/s [4] und der zu Fe^{3+} -Ionen gehörenden Linie mit einem shift von 0,39 mm/s [1] gibt es eine weitere Linie mit einer Isomerieverschiebung von 0,55 mm/s. Sie kann als „hopping-Linie“ interpretiert werden, die durch schnellen Elektronenaustausch zwischen Fe^{2+} -Ionen und einem Teil der Fe^{3+} -Ionen auf dem Oktaederplatz zustande kommt [5]. Der Flächenanteil der hopping-Linie nimmt mit x zu. Die Mößbauer-Spektren bestätigen also die Besetzung beider Spinellgitterplätze mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen und die

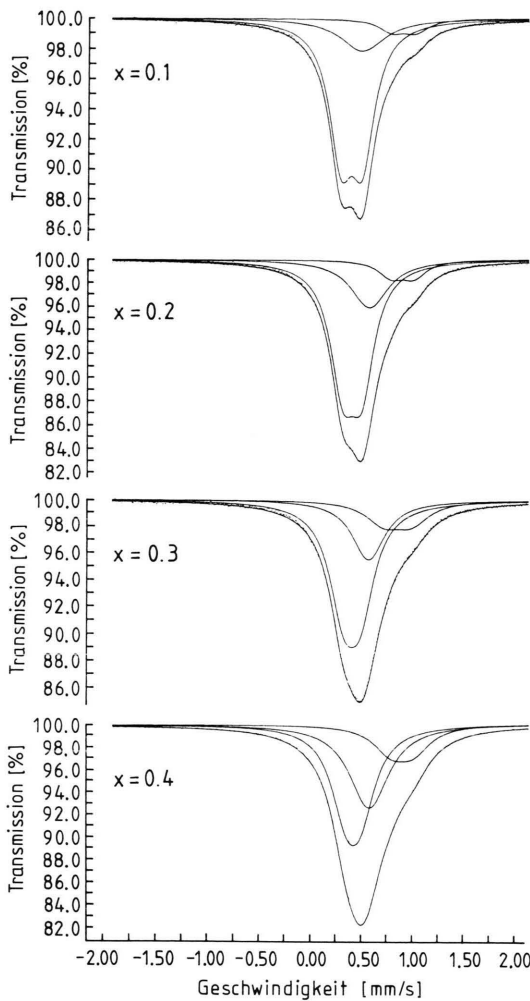


Abb. 3. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren der Spinellmischkristalle $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{FeV})\text{O}_4$ mit $x \leq 0,4$.

Tab. III. Mößbauer-Parameter im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{FeV})\text{O}_4$.

x	T in K	δ in mm/s	Δ in mm/s	Γ in mm/s	FA in %
0,1	295	0,88 ₇	0,23	0,29	8
		0,38 ₇	0,21	0,27	74
		0,48 ₉	–	0,51	18
0,2	295	0,87 ₈	0,22	0,30	10
		0,39 ₃	0,18	0,29	68
		0,55 ₉	–	0,44	22
0,3	295	0,85 ₃	0,25	0,39	14
		0,39 ₂	0,17	0,33	59
		0,55 ₄	–	0,42	27
0,4	295	0,87 ₀	0,21	0,41	18
		0,40 ₂	0,14	0,35	46
		0,55 ₅	–	0,46	36
0,2	275	0,90 ₅	0,23	0,34	11
		0,40 ₂	0,18	0,32	70
		0,58 ₉	–	0,38	19
	250	0,93 ₁	0,27	0,38	13
		0,41 ₉	0,18	0,31	72
		0,60 ₈	–	0,38	15
	225	0,94 ₈	0,31	0,43	15
		0,43 ₂	0,19	0,32	74
		0,63 ₅	–	0,34	11
	200	0,97 ₈	0,35	0,48	16
		0,44 ₇	0,19	0,32	77
		0,65 ₄	–	0,32	7
	175	1,01 ₀	0,42	0,56	18
		0,45 ₃	0,20	0,33	77
		0,66 ₅	–	0,30	5
	150	0,99 ₉	0,56	0,72	22
		0,47 ₃	0,21	0,37	78
0,6	400	0,49 ₇	0,25	0,55	100
		500	0,43 ₅	0,23	100
		600	0,36 ₆	0,24	100
0,8	450	0,51 ₇	0,21	0,48	95
		0,15 ₃	–	0,35	5
		500	0,48 ₅	0,21	92
	600	0,12 ₇	–	0,40	8
		0,42 ₁	0,16	0,41	88
		0,15 ₅	–	0,46	12

δ Isomerieverschiebung, Δ Quadrupolaufspaltung, Γ Halbwertsbreite, FA relativer Flächenanteil.

aus den Gitterkonstanten berechnete Zunahme des Inversionsgrades λ .

Die Spektren unterhalb Raumtemperatur zeigen mit abnehmender Aufnahmetemperatur eine stetige Abnahme des Flächenanteils der hopping-Linie (Abb. 4, Tab. III). Für $x = 0,2$ z. B. ist sie bei 150 K nicht mehr nachweisbar.

Die Spektren im Bereich $0,5 \leq x \leq 1$ zeigen bei Raumtemperatur magnetische Aufspaltungen [5]. Für $x = 0,6$ und $x = 0,8$ wurden Mößbauer-Spektren oberhalb der Néel-Temperatur gemessen (Abb. 5, Tab. III). Die Spektren der Mischkristalle bei $x = 0,6$ bestehen aus nur einer Linie. Es gibt nur eine

Eisenspezies; das sechste d-Elektron ist statistisch auf beide Plätze des Spinellgitters verteilt und vollständig delokalisiert. Aus der Temperaturabhängigkeit erhält man für Raumtemperatur $\delta = 0,56$ mm/s. Diese Isomerieverschiebung wird auch bei den hopping-Linien im Bereich bis $x = 0,4$ gefunden. Am hopping-Prozeß sind Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen im gleichen Verhältnis beteiligt. Die Spektren der Mischkristalle bei $x = 0,8$ bestehen aus zwei Linien. Die intensivere Linie ist nach ihrer Isomerieverschiebung (die berechnete Isomerieverschiebung für 300 K be-

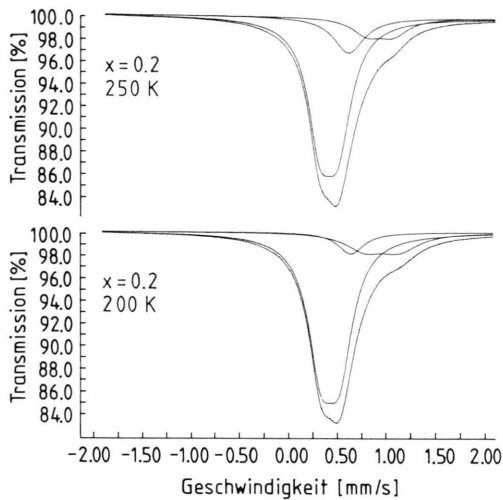


Abb. 4. Mößbauer-Spektren der Spinelmischkristalle $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{VO}_4$ ($x = 0,2$) bei 250 K und 200 K.

trägt 0,55 mm/s) eine hopping-Linie, die sich nicht einem bestimmten Gitterplatz zuordnen läßt. Der Flächenanteil der zweiten Linie nimmt mit zunehmender Temperatur zu (von 5% bei 450 K auf 12% bei 600 K). Nach ihrer Isomerieverschiebung stammt sie von Fe^{3+} -Ionen, die nicht am hopping-Prozeß beteiligt sind.

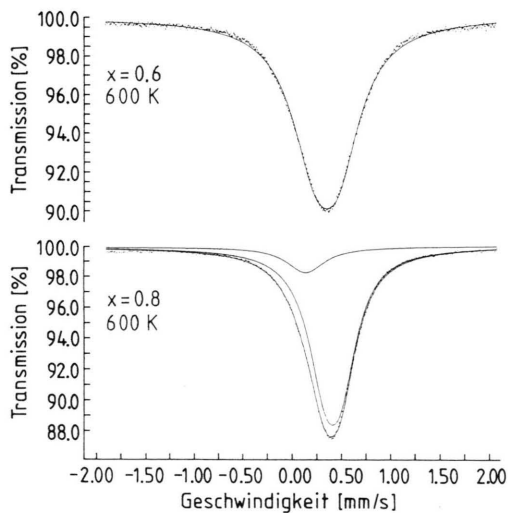


Abb. 5. Mößbauer-Spektren der Spinelmischkristalle $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{VO}_4$ ($x = 0,6$) und $\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{VO}_4$ ($x = 0,8$) bei 600 K.

3.3 Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit

An sieben Proben der Mischkristallreihe $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_2\text{VO}_4$ wurden die Thermokraft θ und der spezifische Widerstand ϱ zwischen 80 K und 300 K gemessen. Alle Proben sind *n*-Halbleiter. Der Verlauf der Thermokraft bei 300 K ist in der Abb. 6 dargestellt. Beispiele für die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft sind in der Abb. 7 dargestellt. θ ändert sich mit der Temperatur nur wenig. Bei $x = 0,55$ ist θ nahezu temperaturunabhängig. In der Abb. 7 sind auch die Temperaturabhängigkeiten des spezifischen Widerstands ϱ dargestellt. Bei allen Proben ändert sich $\lg \varrho/T$ nahezu linear mit $1/T$. Die daraus berechneten Aktivierungsenergien q sind in der Mischkristallreihe konstant, sie betragen 0,12 eV (Abb. 6).

Die Thermokraft kann mit dem Modell lokalisierter Ladungsträger interpretiert werden [6, 7]. Es muß hopping auf beiden Gitterplätzen des Spinells berücksichtigt werden. Für die Thermokraft gilt dann die Beziehung

$$\theta eT = \frac{-\sigma_T(E_T - E_F + \alpha) + \sigma_O(E_F + \beta)}{\sigma}$$

Es bedeuten: $E_T - E_F$ Abstand des Fermi-Niveaus vom Tetraederniveau; E_F Abstand des Fermi-Niveaus zum Oktaederniveau; α, β Transportkonstanten; σ_T, σ_O Teilleitfähigkeiten auf dem Tetraeder bzw. Oktaederniveau; σ Gesamtleitfähigkeit.

Die Verteilung der Fe^{2+} -Ionen auf die beiden Gitterplätze des Spinells bedeutet Verteilung des sech-

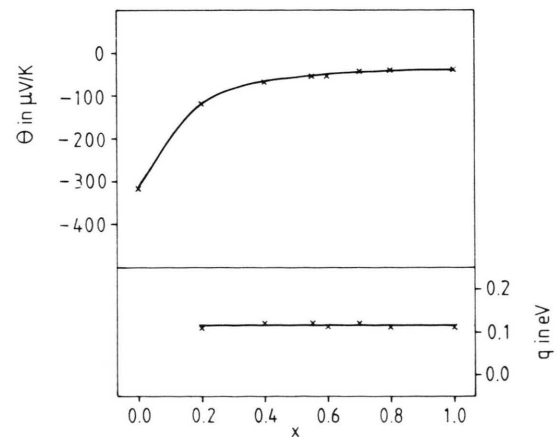


Abb. 6. Seebeck-Koeffizienten θ bei Raumtemperatur und Aktivierungsenergien q im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{VO}_4$.

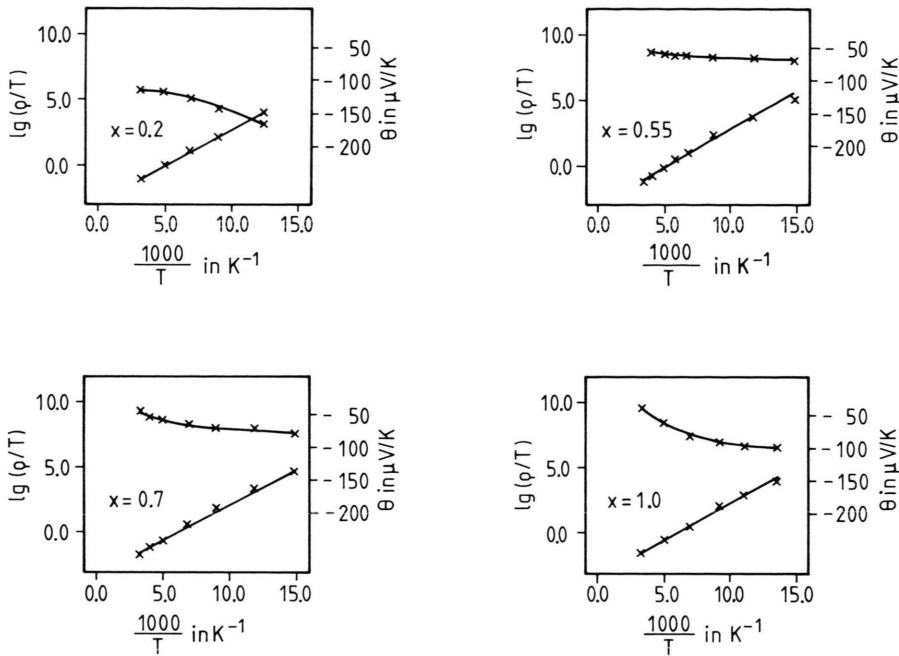


Abb. 7. Beispiele für die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten θ und des spezifischen Widerstands ρ im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{VO}_4$.

sten 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

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

und für das Fermi-Niveau

$$E_F = kT \ln \frac{\lambda}{(1-\lambda)}$$

Mit den aus den Gitterkonstanten berechneten λ -Werten kann die relative Lage der Energieniveaus berechnet werden. Abb. 8 zeigt, daß die Abstände zwischen Oktaeder- und Tetraederniveau im kT -Bereich liegen und bei $x \approx 0,6$ und $x \approx 0,8$ zwei ausgezeichnete Punkte existieren. Bei $x \approx 0,6$ sind Oktaeder- und Tetraederniveau energiegelich, die Eisenionen sind nicht unterscheidbar. Das stimmt mit den Mößbauer-Spektren überein. Nur bei $x = 0,6$ zeigen die Spektren im paramagnetischen Bereich eine einzige Linie. Es gibt danach nur eine Eisenspezies, das sechste d-Elektron ist statistisch auf beiden Plätzen

des Spinellgitters verteilt und vollständig delokalisiert. Dem entspricht die Formel

$\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}^{+2,62}(\text{Fe}^{+2,62}\text{V}^{3+})\text{O}_4$. Bei Vernachlässigung der Transportkonstante [8] erhält man für das Fermi-Niveau $E_F = \theta eT$. Mit $\theta = -54 \mu\text{V/K}$ folgt $E_F =$

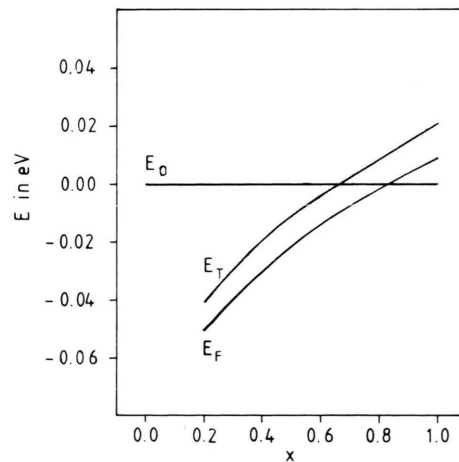


Abb. 8. Energieniveaudiagramm des Spinellsystems $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{VO}_4$.

$-0,016$ eV in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Inversionsgrad λ berechneten Wert $E_F = -0,015$ eV. Im Gegensatz zu anderen Bereichen des Mischkristalls ändert sich λ nicht mit der Temperatur und folglich auch nicht die Thermokraft. Dies wird durch das Experiment bestätigt (Abb. 7). Die gefundene Aktivierungsenergie von $0,12$ eV ist also die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Ladungsträger [9].

Im Bereich $x < 0,6$ bestimmt die Teilleitfähigkeit auf dem Oktaederplatz überwiegend θ .

Mit Ausnahme der Mischkristalle mit $x \approx 0,6$ hängt der Inversionsgrad von der Temperatur ab. Für $x < 0,6$ nimmt er mit abnehmender Temperatur zu, für $x > 0,6$ wird er kleiner. Daraus folgen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen mit abnehmender Temperatur negativere Thermokraftwerte.

-
- [1] E. Riedel, T. Dützmann und N. Pfeil, I. Teil, Z. Naturforsch. **35b**, 1257 (1980).
 - [2] G. Colsmann, Dissertation, TU Berlin (1970).
 - [3] E. Riedel und N. Pfeil, II. Teil, Z. Naturforsch. **35b**, 1261 (1980).
 - [4] E. Riedel und H. Anik, IV. Teil, Z. Naturforsch. **38b**, 1630 (1983).
 - [5] J. Kähler, Dissertation, TU Berlin (1984).
 - [6] G. H. Jonker, J. Phys. Chem. Solids **9**, 165 (1959).
 - [7] G. H. Jonker und S. van Houten, Halbleiterprobleme, S. 118, Band VI, Vieweg und Sohn, Braunschweig (1961).
 - [8] J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull. **5**, 621 (1970).
 - [9] A. J. Bosman und C. Crevecoeur, Phys. Rev. **144**, Nr. 2, 763 (1966).