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

Röntgenographische und Mößbauer-spektroskopische Untersuchung des Spinellsystems $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$

Distribution and Valence of the Cations in Spinel Systems with Iron and Vanadium, III
X-ray Investigation and Mössbauer Spectra of the Spinel System $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$

Erwin Riedel*, Hümeýra Anik und Till Dützmánn

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

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Reuter zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 1228–1233 (1981); eingegangen am 4. Mai 1981

Zinc-Iron-Vanadium Spinels, Mössbauer Spectroscopy, Valence Distribution, Charge Hopping

The spinel system $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ has been prepared by heating mixtures of ZnFeVO_4 and Fe_3O_4 at 1000 °C. The lattice constants, the oxygen parameters and the Mössbauer parameters show that a transition from a nearly normal to an inverse distribution of Fe(II) and Fe(III) exists.

1. Einleitung

In früheren Untersuchungen [1, 2] wurde durch Analyse des Seebeck-Koeffizienten und des spezifischen elektrischen Widerstands für den Spinell ZnFeVO_4 , in den durch Mischkristallbildung Fe^{2+} - bzw. V^{4+} -Ionen eingebaut wurden, die Valenzverteilung $\text{Zn}[\text{Fe}^{3+}\text{V}^{3+}]\text{O}_4$ ermittelt. Für die Energie des Elektronenübergangs $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{4+}$ wurde 0,35 eV bestimmt. Die Ladungsverteilung konnte durch Mößbauer-Untersuchungen bestätigt werden [3]. Zum Einbau von Fe^{2+} -Ionen wurden Mischkristalle aus ZnFeVO_4 und Fe_3O_4 hergestellt. Aus den elektronischen Daten wurde auf die Zusammensetzung $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}[\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{V}_{1-x}^{3+}]\text{O}_4$ geschlossen [1]. In der vorliegenden Arbeit soll die Ionenverteilung mit der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie überprüft werden.

Über die Methoden zur Ermittlung der röntgenographischen Eigenschaften sowie die Messung der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren wurde bereits berichtet [3].

2. Präparationsbedingungen

Die Mischkristalle $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ wurden durch Festkörperreaktion aus ZnFeVO_4 und Fe_3O_4 hergestellt. ZnFeVO_4 wurde aus ZnO , V_2O_3 und Fe_2O_3 , Fe_3O_4 aus Fe und Fe_2O_3 präpariert. Die Reaktionsmischungen wurden mit einem Druck von

3,5 kbar zu Tabletten gepreßt, die Reaktionen erfolgten in Platinschiffchen unter Ölpumpenvakuum. Die Reaktionstemperatur betrug 1000 °C, die Reaktionszeiten waren dreimal zwei Tage. Zwischen den Sinterungen wurden die Tabletten pulverisiert und erneut gepreßt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Gitterkonstanten und Sauerstoffparameter

Die Spinellmischkristallreihe $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ ist im Bereich $0 \leq x \leq 1$ lückenlos darstellbar. Die Gitterkonstanten a und die Sauerstoffparameter u sind in Tab. I zusammen-

Tab. I. Gitterkonstanten und Sauerstoffparameter im System $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$.

x	a [pm]	u	x	a [pm]	u
0	842,5	0,385 ₂	0,5	841,9	0,380 ₈
0,05	842,6	0,386 ₂	0,6	841,6	0,379 ₂
0,1	842,4	0,384 ₄	0,7	841,4	0,377 ₂
0,2	843,0	0,382 ₈	0,8	840,8	0,379 ₄
0,3	842,6	0,382 ₂	0,9	840,5	0,378 ₈
0,35	842,5	0,384 ₀	1	839,9	0,378 ₀
0,4	842,6	0,384 ₀			

gestellt. Der experimentell bestimmte Austausch zwischen Eisenionen der Tetraederplätze und Vanadiumionen der Oktaederplätze war stets kleiner als 2%, so daß die Besetzung der Tetraederplätze mit Vanadiumionen ausgeschlossen wird.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.
0340-5087/81/1000-1228/\$ 01.00/0

Abb. 1. Vergleich berechneter und experimenteller Gitterkonstanten (x Literaturwerte [1]).

Abb. 2. Vergleich berechneter und experimenteller Sauerstoffparameter.

In den Abbn. 1 und 2 sind neben den experimentellen Werten die theoretischen Verläufe der Gitterkonstanten und Sauerstoffparameter eingetragen. Sie wurden mit den Beziehungen

$$a = 2,0955 (\text{Me-O})_{\text{T}} + [5,8182 (\text{Me-O})_{\text{O}}^2 - 1,4105 (\text{Me-O})_{\text{T}}]^{0,5}$$

$$u = \frac{(\text{Me-O})_{\text{T}} [33 (\text{Me-O})_{\text{O}}^2 - 8 (\text{Me-O})_{\text{T}}^2]^{0,5} - 3 (\text{Me-O})_{\text{O}}^2 - 2 (\text{Me-O})_{\text{T}}^2}{24 [(\text{Me-O})_{\text{O}}^2 - (\text{Me-O})_{\text{T}}^2]} + \frac{3}{8}$$

berechnet [4]. Die dazu verwendeten Ionenabstände wurden bereits in der II. Mitt. [5] angegeben.

Der Vergleich der Gitterkonstanten zeigt, daß für $x < 0,2$ eine überwiegend normale Verteilung vorliegt, die mit zunehmendem x in die inverse Verteilung übergeht. Dies stimmt mit den Mößbauer-spektroskopischen Ergebnissen (vgl. 3.2.) überein.

Die Sauerstoffparameter bestätigen ebenfalls die inverse bzw. überwiegend inverse Verteilung bei großen x -Werten. Bei kleinen x -Werten erlauben die großen relativen Fehler der experimentellen u -Werte keine Aussage über die Ionenverteilung.

3.2. Mößbauer-Spektren

Die Mößbauer-Raumtemperaturspektren im paramagnetischen Bereich $0 < x \leq 0,3$ des Systems $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ sind in der Abb. 3 wiedergegeben, ihre Parameterwerte in Tab. II zusammengefaßt. Die Spektren wurden mit jeweils drei Dubletts gefittet. Die Linie mit dem höchsten Shift ($\delta = 0,78\text{--}0,89$ mm/s) ist sowohl auf Grund der Isomerieverschiebung als auch der Quadrupolaufspaltung Fe(II) in tetraedrischer Koordination zuzuordnen. Für $\text{Fe}[\text{V}_2]\text{O}_4$ wurde z. B. $\delta = 0,92$ mm/s

Tab. II. Mößbauer-Parameter der Spinellmischkristalle $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ für $0 < x \leq 0,3$ (Isomerieverschiebungen relativ zu Eisen).

x	FA	δ $\bar{\delta}$ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]
0,05	0,90	0,40	0,22	0,34
	0,05	0,44	0,0	0,32
	0,06	0,89	0,22	0,26
		0,43		
0,1	0,73/0,77	0,38/0,38	0,19/0,21	0,29/0,26
	0,18/0,17	0,58/0,50	0,06/0,08	0,37/0,34
	0,09/0,07	0,88/0,87	0,19/0,24	0,29/0,28
		0,46/0,43		
0,2	0,68/0,78	0,38/0,41	0,18/0,19	0,30/0,36
	0,25/0,08	0,58/0,64	0,10/0,25	0,36 K/0,30
	0,07/0,14	0,87/0,81	0,15/0,32	0,36 K/0,62
		0,47/0,48		
0,3	0,41/0,47	0,37/0,37	0,23/0,21	0,29/0,30
	0,45/0,33	0,47/0,49	0,21/0,19	0,34/0,34
	0,14/0,20	0,81/0,78	0,04/0,18	0,55/0,64
		0,48/0,49

Abb. 3. Mößbauerspektren im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ für $x = 0,1$ und $x = 0,2$.

gefunden [6]. Das Dublett mit dem niedrigsten Shift ($\delta = 0,37\text{--}0,41$ mm/s) stammt von Fe(III) in oktaedrischer Koordination. Zum Vergleich: Die Isomerieverschiebungen in System $\text{ZnV}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4$ liegen im Bereich $0,34\text{--}0,40$ mm/s [3]*. Die dritte Linie ($\delta = 0,44\text{--}0,64$ mm/s) stammt von Eisenionen des Oktaederplatzes einer mittleren Oxidationsstufe. Die größere Halbwertsbreite dieser Linie zeigt, daß keine einheitlichen Eisenspezies vorliegen und durch eine einzelne Linie nur die durchschnittliche Ladung erfaßt wird. Eine analoge Absorption, die den Elektronenaustausch zwischen den Fe^{2+} -Ionen und einem Teil der Fe^{3+} -Ionen der Oktaederplätze spiegelt, wurde auch beim Spinell $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}^{3+}_{0,25}[\text{Fe}^{2+}_{0,25}\text{Fe}^{3+}_{1,5}\text{V}_{0,25}]\text{O}_4$ gefunden [5].

Oberhalb $x = 0,3$ sind die Mößbauer-Raumtemperaturspektren magnetisch aufgespalten (Abb. 4). Das Spektrum von Fe_3O_4 besteht aus zwei überlagerten Sextetts. Das äußere schwächere Sextett ($\delta = 0,27$ mm/s) stammt von den Fe^{3+} -Ionen der Tetraederplätze. Auf den Oktaederplätzen findet ein schneller Elektronenaustausch zwischen den Fe^{2+} - und den Fe^{3+} -Ionen statt, oktaedrisch koordiniertes Eisen von Fe_3O_4 verursacht daher nur eine nicht aufgelöste Resonanzlinie etwas größerer Halbwertsbreite. Das innere intensivere Sextett des Spektrums ($\delta = 0,66$ mm/s) entspricht also Eisenionen der mittleren Oxidationsstufe $+2,5$. Die be-

Tab. III. Mößbauer-Parameter der Spinellmischkristalle $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ für $0,7 \leq x \leq 1$ (Isomerieverschiebungen relativ zu Eisen).

x	Linien	FA	δ_T [mm/s]	δ_O [mm/s]	$B_{\text{int } T}$ [T]	$B_{\text{int } O}$ [T]	I [mm/s]
0,7	6Sx	0,20	0,29		47		0,34
		0,14	0,31		45		0,46 K
			0,30		46		
		0,23		0,62		44	0,46 K
		0,21		0,63		41	0,46 K
		0,14		0,64		39	0,46 K
0,8	4Sx	0,08		0,58		36	0,46 K
				0,63		41	
		0,32	0,29		48		0,35
		0,39		0,63		45	0,44 K
		0,17		0,58		42	0,44 K
		0,12		0,83		42	0,44
0,9	5Sx			0,65		44	
		0,35	0,26		49		0,32
		0,28		0,66		45	0,33 K
		0,20		0,66		46	0,33 K
		0,13		0,67		45	0,33 K
		0,04		0,57		42	0,33 K
1,0	2Sx			0,66		45	
		0,35	0,27		49		0,24
		0,65		0,66		46	0,30

Sx = Sextett, B = magnetische Induktion, K = korreliert.

stimmten Mößbauerparameter (Tab. III) stimmen mit Literaturwerten [7–14] befriedigend überein. Die Spektren im Bereich $0,7 \leq x \leq 0,9$ wurden mit vier bis sechs Sextetts gefittet (Tab. III). Ihre Zuordnung zu den kristallographischen Plätzen des Spinellgitters ist auf Grund der Isomerieverschiebung, des Flächenanteils und der Größe der magnetischen Aufspaltung eindeutig. Von $x = 0,7$ bis $x = 1$ nimmt die mittlere Isomerieverschiebung $\bar{\delta}_T$ von $0,30$ mm/s auf $0,27$ mm/s ab, die Ionenverteilung ist also invers. Die Zunahme von δ mit abnehmendem x zeigt aber beginnende Besetzung der Tetraederplätze mit Fe^{2+} -Ionen. Der Abnahme der mittleren Oxidationsstufe der Eisenionen auf Oktaederplätzen von $+2,59$ auf $+2,50$ entspricht die Zunahme $\bar{\delta}_O$ von $0,63$ mm/s auf $0,66$ mm/s.

Auf beiden Plätzen des Gitters nimmt mit x die interne magnetische Feldstärke zu. Die magnetische Induktion auf den Tetraederplätzen $\bar{B}_{\text{int } T}$ ist größer als die mittlere magnetische Kraftflußdichte auf den Oktaederplätzen $\bar{B}_{\text{int } O}$ (Abb. 5).

Die geringen Halbwertsbreiten der Sextetts von Fe_3O_4 deuten auf eine einheitliche geometrische

* Berichtigung: In Tab. III [3] muß es heißen: $x = 0,3$ $\delta = 0,39_3$; $x = 0,75$ $\delta = 0,38_5$.

Abb. 4. Mößbauerspektren im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ für $0,7 \leq x \leq 1$.

Abb. 5. Magnetische Induktion im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ für $0,6 \leq x \leq 1$.

Umgebung der Eisenionen jedes Gitterplatzes und auf einheitliche interne magnetische Felder. Im Mischkristallbereich nehmen mit zunehmender Inhomogenität des Gitters die Halbwertsbreiten zu. Die Spektren können nur mit mehreren Sextetts unterschiedlicher magnetischer Induktion und Isomerieverschiebung beschrieben werden. Zwischen B_{int} und δ der Sextetts eines Mischkristalls ist kein Zusammenhang zu erkennen.

Fits unter Berücksichtigung zusätzlicher Quadrupolaufspaltung ergaben Aufspaltungen $\Delta < 0,02$ mm/s.

Die Spektren der Spinelle mit $0,35 \leq x \leq 0,6$ bestehen aus schlecht aufgelösten breiten Absorptionen, die durch das Anpassen einer beschränkten Zahl von Lorentzlinien nicht ausgewertet werden konnten. Für $x = 0,6$ kann nur $\bar{\delta}$ und $\bar{B}$ bestimmt werden, die einzelnen Sextetts können nicht bestimmten Gitterplätzen zugeordnet werden.

Der in der Abb. 6 für die gesamte Mischkristallreihe dargestellte Verlauf von $\bar{\delta}_T$ und $\bar{\delta}_O$ zeigt den Übergang von der im Anfangsbereich überwiegend normalen Verteilung der Eisenionen zu der vollständig inversen Verteilung bei Fe_3O_4 . Die δ -Werte für $x = 0,5$ stammen von dem bei 493 K aufgenommenen Mößbauer-Spektrum [5]. Dicht oberhalb des Schnittpunktes beider Kurven sind die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen statistisch auf den Gitterplätzen verteilt.

Abb. 6. Isomerieverschiebungen im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$.

4. Zusammenfassung

Übereinstimmend ergeben Gitterkonstantenverlauf und Mößbauer-Daten für das System $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$ die in der Abb. 7 dargestellte schematische Kationenverteilung.

Abb. 7. Kationenverteilung im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$.

- [1] E. Riedel, G. Colsmann und B. Reuter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 880 (1968).
- [2] G. Colsmann, B. Reuter und E. Riedel, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 41 (1973).
- [3] E. Riedel, T. Dützmann und N. Pfeil, Z. Naturforsch. **35b**, 1257 (1980).
- [4] P. Poix, Soc. Chim. **5**, 1085 (1965).
- [5] E. Riedel und N. Pfeil, Z. Naturforsch. **35b**, 1261 (1980).
- [6] N. Pfeil, Dissertation, TU Berlin 1978.
- [7] J. M. Daniels und A. Rosenzweig, J. Phys. Chem. Solids **30**, 1561 (1969).
- [8] W. Kündig und R. S. Hargrove, Solid State Commun. **7**, 223 (1969).
- [9] R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer und E. Segal, Phys. Rev. **122**, 5282 (1961).
- [10] D. C. Dobson, J. W. Linnet und M. M. Rahman, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2727 (1970).
- [11] M. Robbins, G. K. Wertheim, R. C. Sherwood und D. N. E. Buchanan, J. Phys. Chem. Solids **32**, 717 (1971).
- [12] W. Meisel und G. Kreysa, Z. Anorg. Allg. Chem. **395**, 31 (1973).
- [13] M. Abe, M. Kawachi und S. Nomura, J. Solid State Chem. **10**, 351 (1974).
- [14] C. M. Srivastava, S. N. Shringi und R. G. Srivastava, Phys. Rev. B **14**, 2041 (1967).