

Spinelle mit substituierten Nichtmetallteilgittern. III. Einkristallzüchtung, Leitfähigkeits- und Thermokraftmessung im System $\text{ZnCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ *

J. PICKARDT UND E. RIEDEL

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin, Deutschland

Received July 31, 1970

Einkristalle im System $\text{ZnCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ wurden durch Transportreaktionen mit I_2/AlCl_3 -Gemischen als Transportmittel hergestellt. Die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft von Kristallen der Mischkristallreihe wurde gemessen und die Leitfähigkeit der Einkristalle mit der polykristallinen Produkte verglichen.

Single crystals in the mixed spinel system $\text{ZnCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ have been grown by chemical transport with I_2/AlCl_3 . Measurements of the electrical resistivity were performed on crystals of different compositions and are compared with measurements on polycrystalline samples. The Seebeck coefficient has been measured at ambient temperature.

Einleitung

Die Verbindungen ZnCr_2S_4 und ZnCr_2Se_4 , die Spinellstruktur besitzen, sind seit längerer Zeit bekannt und gut untersucht, ZnCr_2S_4 wurde bereits einkristallin hergestellt (1).

Spinelle mit substituiertem Nichtmetallteilgitter vom Typ $\text{ZnCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ wurden dagegen erst in neuerer Zeit von Riedel und Horváth (2) dargestellt. Riedel und Horváth fanden, daß ZnCr_2S_4 und ZnCr_2Se_4 eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Innerhalb dieser Reihe nehmen die Gitterkonstanten mit steigendem Se-Gehalt sehr stark und streng linear zu. Mit zunehmendem Se-Gehalt steigt auch die elektrische Leitfähigkeit. Orientierende Messungen der Leitfähigkeit erfolgten an polykristallinen Preßlingen. Für genauere Leitfähigkeitsmessungen war es notwendig, Einkristalle von ZnCr_2S_4 , ZnCr_2Se_4 sowie von Gliedern der Mischkristallreihe $\text{ZnCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ herzustellen.

Kristallzüchtung

Als Kristallzüchtungsverfahren kamen chemische Transportreaktionen und Kristallisation aus Schmelzlösungen in Frage. Einkristallzüchtungsversuche unter Verwendung von wasserfreiem

ZnCl_2 als Schmelzlösungsmittel verliefen jedoch ergebnislos.

Dagegen erwiesen sich Transportreaktionen zur Herstellung von Einkristallen als sehr geeignet. Es wurden Transportversuche mit folgenden Transportmitteln durchgeführt: Cl_2 , I_2 , HCl , AlCl_3 und Gemischen von wasserfreiem AlCl_3 und I_2 , die sich bei Transportreaktionen im System $\text{CdCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ als geeignet erwiesen hatten (3). Als Bodenkörper wurden Gemische von ZnS und Cr_2S_3 bzw. Zn , Cr und Se in stöchiometrischen Mengen eingesetzt.

Bei Verwendung von Cl_2 als Transportmittel konnte nur im Falle des ZnCr_2S_4 die Bildung von Einkristallen beobachtet werden; die Transportrate war allerdings gering. Ebenso wurde mit wasserfreiem AlCl_3 nur geringer Transport von ZnCr_2S_4 beobachtet, während ZnCr_2Se_4 besser transportiert wurde. I_2 allein erwies sich als unbrauchbar. Mit HCl erfolgte sowohl Transport von ZnCr_2S_4 als auch von ZnCr_2Se_4 , die Kristalle waren jedoch klein (Oktaeder von 1/10 mm Kantenlänge), daneben wurde die Abscheidung größerer Mengen von ZnS bzw. ZnSe beobachtet.

Die besten Transportergebnisse wurden mit Gemischen von wasserfreiem AlCl_3 und I_2 erhalten. Die Arbeitsbedingungen waren die gleichen wie bei der Kristallzüchtung im Cd-System (3). Die Transportversuche wurden in Quarzampullen von

* II. Mitt. vgl. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **373**, 15 (1970).

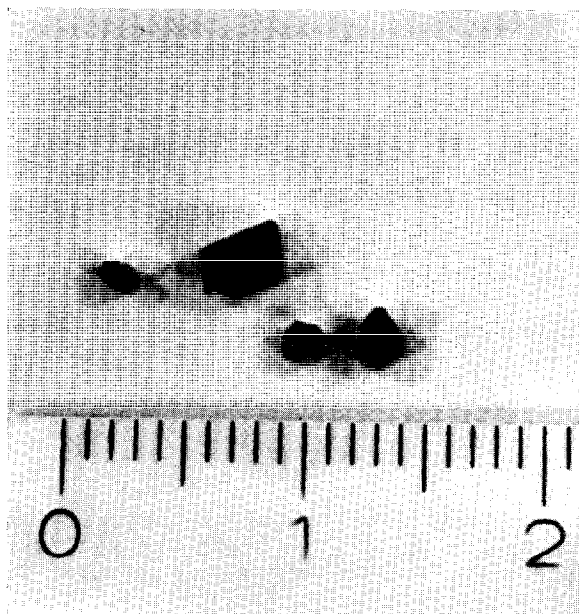


ABB. 1. Durch Transportreaktion hergestellte ZnCr_2Se_4 -Kristalle (Maßstabseinteilung in cm).

15 mm innerem Durchmesser und 150 mm Länge ausgeführt. Pro 4 g zu transportierender Substanz wurden 0.5 g AlCl_3 + 0.5 g I_2 als Transportmittel zugesetzt. Der Temperaturgradient betrug $950 \rightarrow 700^\circ\text{C}$, die Transportzeiten variierten zwischen 80 und 120 Stunden. Es wurden Kristalle der Zusammensetzung $\text{ZnCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ mit $x = 0, 0.2, 0.55$ und 0.76 von 1–2 mm Kantenlänge und von ZnCr_2Se_4 mit bis zu 4 mm Kantenlänge (Abb. 1) erhalten. Unseres Wissens wurde bisher nur der Spinell ZnCr_2S_4 einkristallin dargestellt (1). Der Mischkristallparameter x der Kristalle wurde anhand der Gitterkonstanten ermittelt, die aus Guinieraufnahmen von zerkleinertem Kristallmaterial unter Verwendung von Gold als Eichsubstanz erhalten wurden.

Elektrische Messungen

Der spezifische Widerstand der Einkristalle wurde mit Hilfe einer Vierpunktmeßmethode nach van der Pauw (4) bestimmt. Die integrale Thermospannung wurde zwischen Zimmertemperatur und 200°C gemessen, sie verlief in diesem Temperaturbereich mit guter Näherung linear. In Tabelle I sind

TABELLE I

GITTERKONSTANTEN a , SPEZIFISCHER WIDERSTAND VON EINKRISTALLEN ρ_{295}^E UND POLYKRISTALLINEN PROBEN ρ_{295}^P UND SEEBECK-KOEFFIZIENT Θ IN ABHÄNGIGKEIT VON x IM SYSTEM $\text{ZnCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$

x	a (Å)	ρ_{295}^E (Ω cm)	ρ_{295}^P (Ω cm)	Θ ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)
0	9.99 ₄			
0.20	10.07 ₃	$4 \cdot 10^3$	10^7	– 200
0.55	10.25 ₆	$4 \cdot 10^2$	10^4	– 700
0.76	10.36 ₇	$1 \cdot 10^1$	10^3	– 570
1	10.48 ₈	2	10^1	– 490

für verschiedene Einkristalle der Mischkristallparameter x , die Gitterkonstante a , der spezifische Widerstand ρ_{295}^E bei 295°K und der Seebeck-Koeffizient Θ bei Zimmertemperatur zusammengestellt. Zum Vergleich sind die spezifischen Widerstände ρ_{295}^P , die bei 295°K an polykristallinen Proben gleicher Zusammensetzung gemessen wurden, angegeben.

Die Änderung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigt bei Einkristallen und polykristallinen Proben den gleichen Gang, die Werte für polykristalline Proben liegen jedoch um einige Zehnerpotenzen höher als die der Einkristalle, was mit der geringen Sinterung der bei 900°C dargestellten polykristallinen Proben (2) in Einklang steht.

Dank

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Reuter, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, möchten wir für seine großzügige Unterstützung und für das Interesse an dieser Arbeit danken.

Literaturverzeichnis

1. H. D. LUTZ UND CS. VON LOVASZ, *Angew. Chemie* **80**, 562 (1968).
2. E. RIEDEL UND E. HORVÁTH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 248 (1969).
3. J. PICKARDT, E. RIEDEL UND B. REUTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **373**, 15 (1970).
4. L. J. VAN DER PAUW, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).