NOTIZEN

Darstellung und Kristalldaten der isotypen Aluminium (Gallium)-Indium-Sulfide $\text{Al}_2\text{In}_4\text{S}_9$ und $\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$

Preparation and Crystal Data of the Isotypic Aluminium (Gallium) Indium Sulphides $\text{Al}_2\text{In}_4\text{S}_9$ and $\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$

M. Schulte-Kellinghaus und V. Krämer*

Kristallographisches Institut
der Universität Freiburg, Hebelstraße 25,
D-7800 Freiburg

Z. Naturforsch. **37b**, 390–391 (1982);
eingegangen am 28. Oktober 1981

Aluminium Indium Sulphide,
Gallium Indium Sulphide, Crystal Data

The title compounds were prepared by chemical vapour transport. They crystallize in the space group $P\bar{3}m1$ with the lattice parameters $a = 7.532(3)$ (7.589(5)) and $c = 36.54(2)$ (36.70(5)) Å. X-ray powder diffraction data are listed and the T, x phase diagram of the system AlInS_3 – In_2S_3 is shown.

Bei der Untersuchung des Systems Al_2S_3 – In_2S_3 [1] wurde neben dem Aluminium-Indium-Sulfid AlInS_3 [2] die Bildung der neuen Verbindung $\text{Al}_2\text{In}_4\text{S}_9$ beobachtet (Abb. 1). Diese ist isotyp zu $\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$, das im System Ga_2S_3 – In_2S_3 gefunden wurde [3, 4].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Volker Krämer.

Die Präparation beider Verbindungen erfolgte durch chemischen Transport über die Gasphase mit einem Halogen. In evakuierten Quarzglasampullen (Länge 15 cm, Durchmesser 15 mm) wurden die in stöchiometrischen Mengen eingewogenen Elemente mit dem Transportmittel Brom (5 mg/cm^3) innerhalb 3 Tagen auf 700°C erhitzt und anschließend 2 Tage bei dieser Temperatur getempert. Auf dem Sinterkuchen waren bis zu 1 mm^3 große Kristalle von AlInS_3 ($\text{Ga}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{S}_3$, $0 \leq x \leq 0,2$) und In_2S_3 aufgewachsen. Anschließend wurde 7 Tage bei einem Gradienten von 800 – 750 (750 – 700) $^\circ\text{C}$ transportiert. In der Wachstumszone hatten sich orangefarbene (rote) Einkristalle gebildet, $0,2 \text{ mm}$ dicke Plättchen mit bis zu 5 mm Durchmesser. Der Transport gelingt nur oberhalb 750 (700) $^\circ\text{C}$, unterhalb dieser Phasengrenze bildet sich AlInS_3 ($\text{Ga}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{S}_3$) und In_2S_3 ($\text{Ga}_2\text{In}_8\text{S}_{15}$) im entsprechenden Mengenverhältnis. Daher werden beide Verbindungen als Hochtemperaturphasen angesehen, die bei Normalbedingungen metastabil vorliegen. Eine Zersetzung wurde selbst nach mehreren Jahren nicht beobachtet.

Die zu $\text{Ga}_2\text{In}_8\text{S}_{15}$ (Ga_2S_3 : $\text{In}_2\text{S}_3 = 1:4$) [3, 4] analoge Verbindung wurde im System Al_2S_3 – In_2S_3 nicht gefunden.

$\text{Al}_2\text{In}_4\text{S}_9$ und $\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$ schmelzen im geschlossenen System inkongruent bei 890 (915) $^\circ\text{C}$. Ihre thermische Stabilität an Luft ist gering, auf der Thermowaage ist die Oxidation ab 260 (350) $^\circ\text{C}$ zu beobachten. Sie kristallisieren als flache hexagonale Prismen mit den Formen $\{001\}$ und $\{100\}$. Einkristallaufnahmen liefern die Lauegruppe $\bar{3}m$. Precession- und Weissenbergaufnahmen zeigen keine systematischen Auslöschungen, damit ergeben sich die möglichen Raumgruppen $P\bar{3}m1$, $P3m1$ und $P321$.

Die Pulverdaten enthält Tab. I. Die Reflexe wurden mit einer Guinier-de-Wolff-Kamera (Enraf-Nonius) und CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ Å}$) unter Verwendung von kubischem As_2O_3 ($a = 11,0765 \text{ Å}$) als innerem Standard aufgenommen. Die Intensitäten wurden mit einem automatischen Filmdensitometer gemessen. Durch Vergleich mit Einkristallaufnahmen wurden alle Reflexe indiziert. Mit Hilfe des Rechenprogramms LSUCRE [5] wurden die Gitterkonstanten verfeinert (s. Tab. II).

Pulver- und Einkristallaufnahmen beider Verbindungen zeigen einige schwache, diffuse Reflexe. Hochtemperaturaufnahmen (Simon-Guinier-Kamera) bis 850°C ergaben jedoch keine Veränderung im Linienmuster. Damit bleibt das Auftreten einer weniger geordneten Struktur mit kleinerer Elementarzelle oberhalb der Phasengrenze von 750 (700) $^\circ\text{C}$ fraglich.

Das Absorptionsspektrum wurde mit einem Spektralphotometer (Varian, Cary-17) zwischen 400

h k l			$\text{Al}_2\text{In}_4\text{S}_9$ d_{beob}	d_{ber}	I/I_1	$\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$ d_{beob}	d_{ber}	I/I_1	Tab. I. Röntgenpulverdaten von $\text{Al}_2\text{In}_4\text{S}_9$ und $\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$.
0	0	3	12,1812	12,1793	29	12,2971	12,2339	11	
1	0	0	6,5126	6,5232	2	6,5569	6,5719	8	
0	0	6	6,0948	6,0896	21	6,1241	6,1170	11	
0	0	9	4,0618	4,0598	34	4,0818	4,0780	26	
2	0	1	3,2540	3,2487	81	3,2744	3,2729	56	
2	0	2	3,2104	3,2108	24	3,2326	3,2345	20	
2	0	4	3,0721	3,0716	78	3,0912	3,0536	73	
2	0	5				2,9929	2,9992	8	
2	0	7	2,7664	2,7660	37	2,7817	2,7843	17	
2	0	8	2,6536	2,6542	61	2,6696	2,6724	30	
2	1	1				2,4775	2,4783	2	
2	0	10	2,4322	2,4331	46	2,4471	2,4481	16	
2	0	13	2,1298	2,1291	10	2,1394	2,1414	2	
3	0	6				2,0653	2,0624	2	
2	0	14	2,0373	2,0378	28	2,0482	2,0493	11	
2	2	0	1,8842	1,8831	100	1,8981	1,8971	100	
2	0	16	1,8712	1,8707	2				
2	2	3	1,8616	1,8610	2	1,8763	1,8747	3	
2	0	17	1,7942	1,7947	22	1,8049	1,8043	11	
2	2	9	1,7089	1,7083	24	1,7213	1,7201	12	
4	0	1	1,6309	1,6292	6	1,6409	1,6413	8	
4	0	4	1,6045	1,6054	17	1,6187	1,6173	12	
4	0	7	1,5579	1,5566	2				
4	0	8	1,5371	1,5358	8	1,5469	1,5468	5	
4	0	24	1,5223	1,5224	2				
0	0	10	1,4895	1,4892	9	1,5004	1,4996	2	

Tab. II. Kristalldaten.

	$\text{Al}_2\text{In}_4\text{S}_9$	$\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$
a	7,532(3)	7,589(5) Å
c	36,54(2)	36,70(5) Å
V	1795(1)	1830(3) Å ³
Z	5	5
D_x	3,705	4,023 g/cm ³
$D_{\text{pykn.}}$	3,73	4,10 g/cm ³

und 800 nm aufgenommen. Die Absorptionskante liegt bei 487 (600) nm. Im Unterschied zu den nicht-zentrosymmetrischen Verbindungen AlInS_3

und $\text{Ga}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{S}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) wurde kein SHG-Effekt festgestellt. Ebenso verliefen Untersuchungen auf Piezoelektrizität, Ferroelektrizität und optische Aktivität negativ. Daher werden $\text{Al}_2\text{In}_4\text{S}_9$ und $\text{Ga}_2\text{In}_4\text{S}_9$ als zentrosymmetrisch angesehen (Raumgruppe $P\bar{3}m1$). Strukturbestimmungen zur Raumgruppenbestätigung und Klärung der Kristallchemie sind in Vorbereitung.

Das Rechenzentrum der Universität Freiburg stellte Rechenzeit zur Verfügung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

- [1] M. Schulte-Kellinghaus, Dissertation, Universität Freiburg 1981.
 [2] M. Schulte-Kellinghaus und V. Krämer, Acta Crystallogr. B **35**, 3016 (1979).
 [3] V. Krämer, R. Nitsche und J. Ottemann, J.

- Cryst. Growth **7**, 285 (1970).
 [4] V. Krämer, J. Thermal Anal. **16**, 295 (1979).
 [5] H. T. Evans, D. E. Appleman und D. S. Handwerker, Ann. Meeting Program **42**, Am. Crystallogr. Assoc., Cambridge, Mass. 1963.