Hochdruckreaktionen quaternärer Chalkogenide mit Schichtstruktur

High-Pressure Reactions of Quaternary Layered Chalcogenides

N. Berand ^{a,*}, H. Haeuseler ^{b,*}, K.-J. Range ^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-93040 Regensburg

^b Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität-GH-Siegen, D-57068 Siegen

Z. Naturforsch. **51 b**, 785–789 (1996); eingegangen am 17. November 1995

High-Pressure Phase Transitions, Spinel-Type Chalcogenides, Olivine-Type Chalcogenides, Layered Chalcogenides

The layered chalcogenides $\text{CoGa}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{S}_4$, $\text{CoGa}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_4$, $\text{CoGa}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{S}_4$, CoGaInS_4 , $\text{MnGa}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}_4$, $\text{MnGa}_{1.4}\text{Sc}_{0.6}\text{S}_4$, $\text{MnGa}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_4$, $\text{MnIn}_2\text{S}_{1.6}\text{Se}_{2.4}$ and $\text{CdIn}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{1.9}$ have been investigated under high-pressure - high-temperature conditions ($p \leq 60$ kbar, $T \leq 1600^\circ\text{C}$). $\text{MnIn}_2\text{S}_{1.6}\text{Se}_{2.4}$ and $\text{CdIn}_2\text{S}_{2.1}\text{Se}_{1.9}$ show a phase transition to spinel-type compounds ($a = 11.022(2)$ and $a = 11.059(1)$ Å, respectively). $\text{MnGa}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{S}_4$ forms a high-pressure polymorph with an olivine-type structure ($a = 12.856(3)$, $b = 7.500(3)$, $c = 6.128(2)$ Å). All other compounds decompose under the conditions applied. The results of a Rietveld structure refinement for the two high-pressure spinels are presented.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe neuer quaternärer Chalkogenide, die in einer der polytypen Formen der ZnIn_2S_4 -Struktur kristallisieren, dargestellt und röntgenographisch charakterisiert [1 - 11]. Von der Stammverbindung ZnIn_2S_4 weiß man schon seit längerer Zeit [12], daß sie sich unter Druck in eine Phase mit Spinellstruktur umwandelt, wie dies nach der Druck-Koordinations-Regel [13] zu erwarten ist. Über das Verhalten der übrigen Verbindungen unter erhöhtem Druck ist dagegen bisher nichts bekannt. Wir haben daher Untersuchungen zur Strukturchemie dieser Verbindungen bei hohen Drücken durchgeführt, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

Experimentelles

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgte nach den in der Literatur [2 - 11] angegebenen Verfahren. Die Edukte wurden vor den Druckexperimenten röntgenographisch mittels Guinier-Aufnahmen (Guinier IV, Enraf-Nonius, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) mit SiO_2 als innerem Standard untersucht. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe des Programms LSUCR [14] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Sie befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. H. Haeuseler oder Prof. K.-J. Range.

Die Hochdruckexperimente erfolgten in einer modifizierten Belt-Apparatur [15] unter Verwendung von Bornitrid als Tiegelmateriale. Nach dem Ende der Reaktion bei den gewünschten p,T-Bedingungen (übliche Reaktionszeit war 30 min) wurden die Substanzen auf Normalbedingungen abgeschreckt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte anhand von Röntgendiagrammen, die mit einem Automatischen Pulverdiffraktometer STADI-P (Stoe) aufgenommen wurden (Flachpräparate, $\text{CuK}\alpha_1$, linearer PSD, Transmissionsmodus) [16].

Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Verbindungen $\text{CoGa}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_4$, $\text{CoGa}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{S}_4$ und $\text{CoGa}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{S}_4$ zersetzen sich unter Hochdruckbedingungen.

Die Zersetzung von $\text{CoGa}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_4$ beginnt bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (30 min bei 30 kbar, 800°C) und ist nahezu vollständig bei 40 kbar, 1000°C . Das Hauptprodukt der Zersetzung kann kubisch mit $a = 5.213(3)$ Å indiziert werden, eine Gitterkonstante, die mit der von Pardo [17] für eine Ga-reiche Phase mit Zinkblendestruktur im System $\text{CoS-Ga}_2\text{S}_3$ gefundenen in sehr guter Übereinstimmung steht.

$\text{CoGa}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{S}_4$ und $\text{CoGa}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{S}_4$ sind dagegen stabiler und verändern sich bis 30 kbar und 800°C nicht. Erst bei 40 kbar und 1000°C beginnt ihre Zersetzung, die aber selbst bei 60 kbar und 1400°C

	MnIn ₂ S _{1,6} Se _{2,4}	CdIn ₂ S _{2,1} Se _{1,9}
Strukturtyp	Spinell	
Raumgruppe	Fd $\bar{3}$ m	
<i>a</i> [Å]	11,022(2)	11,059(1)
<i>V</i> [Å ³]	1339,0(7)	1352,5(4)
<i>Z</i>	8	
F(000)	1846,6	1935,6
Diffraktometer	Stoe-STADI-P	
Radiation	CuK α (λ = 1,54056 Å)	
Monochromator	Ge (111)	
Scan-Modus	$\theta/2\theta$ in Transmission	
2θ -Bereich [°]	5,00 - 89,98	6,00 - 126,48
Anzahl der Messpunkte	4250	6075
Schrittweite [°]	0,02	0,02
Transmissionsfaktor <i>I</i> / <i>I</i> ₀	0,37	0,625
Anzahl der Messpunkte für die Verfeinerung	4250	6024
Profilform	Lorentz	Lorentz
Verfeinerte Profilparameter	15	16
Verfeinerte Strukturparameter	7	6
Anzahl der Reflexe	39	73
<i>R</i> (p), <i>R</i> (wp)	0,046, 0,060	0,069, 0,091
<i>R</i> (I, <i>hkl</i>)	0,059	0,051

Tab. I. Kristallographische Daten sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Rietveld-Strukturverfeinerung für die Hochdruckspinelle MnIn₂S_{1,6}Se_{2,4} und CdIn₂S_{2,1}Se_{1,9}.

Zuverlässigkeitsindices für Rietveld-Verfeinerungen: $R(p) = \sum |Y_{io} - Y_{ic}| / \sum Y_{io}$; $R(wp) = [\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum w_i Y_{io}^2]^{0.5}$; $R(I, hkl) = \sum |I_{ko} - I_{kc}| / \sum I_{ko}$, wobei *Y*_{io} bzw. *Y*_{ic} = beobachtete bzw. berechnete Intensitäten am Punkt *i*; *w*_{*i*} = Gewicht der Intensität des *i*-ten Schrittes; *I*_{ko} bzw. *I*_{kc} = beobachtete bzw. berechnete integrierte Intensitäten des *k*-ten Bragg-Reflexes.

für die Ti-Verbindung bzw. bei 60 kbar und 1600°C (jeweils 30 min) für die Cr-Verbindung noch nicht vollständig ist. Hauptbestandteil der Reaktionsprodukte sind Phasen mit α -FeGa₂S₄-Struktur, deren Pulverdiagramme aber – vermutlich bedingt durch Textureffekte – deutliche Intensitätsverschiebungen aufweisen. Die wenigen, relativ schwachen Fremdreflexe können im Falle von CoGa_{1,7}Ti_{0,3}S₄ auf die im Cr₃S₄-Typ kristallisierende Verbindung CoTi₂S₄ zurückgeführt werden. Im Fall des CoGa_{1,6}Cr_{0,4}S₄ bildet sich offensichtlich nicht die im Spinelltyp kristallisierende Verbindung CoCr₂S₄, sondern, wie ein Vergleich mit den in der Ti-Verbindung auftretenden Fremdreflexen zeigt, eine ebenfalls im Cr₃S₄-Typ kristallisierende Substanz, eventuell eine Hochdruckmodifikation des Spinells CoCr₂S₄.

Auch im Falle des CoGaInS₄ erfolgt durch die Hochdruckexperimente (jeweils 30 min bei 30 kbar, 800°C bzw. bei 40 kbar, 1000°C) eine nahezu vollständige Veränderung der Röntgendiagramme. Im Produkt des Experiments bei 60 kbar, 1000°C (30 min) werden keine Reflexe des Edukts mehr beobachtet. Ob es sich bei der Hochdruckreaktion allerdings um eine Zersetzung in bisher unbekannte Hochdruckphasen oder um eine Phasenumwandlung handelt, kann anhand des bisher vorliegenden experimentellen Materials noch nicht geklärt werden.

Das Verhalten der Mn-haltigen Sulfide unter Hochdruckbedingungen ähnelt weitgehend dem der Co-Verbindungen. So zersetzen sich die Verbindungen MnGa_{1,5}Cr_{0,5}S₄ bei 40 kbar, 1000°C (30 min) teilweise und MnGa_{1,4}Sc_{0,6}S₄ bei 60 kbar, 1200°C (30 min) vollständig in bisher unbekannte Produkte.

MnGa_{0,8}In_{1,2}S₄ wandelt sich bei 30 kbar, 800°C (30 min) in eine Phase mit Olivinstruktur mit den Gitterkonstanten *a* = 12,856(3), *b* = 7,500(3) und *c* = 6,128(2) Å um. Im Pulverdiagramm treten jedoch noch einige schwache Fremdreflexe auf, die auch bei höheren Drücken (bis 60 kbar und 1000°C) erhalten bleiben. Da zugleich bei 60 kbar die orthorhombische Verzerrung geringer zu werden scheint, ist eine teilweise Veränderung der chemischen Zusammensetzung beim Übergang in die Hochdruckphase mit Olivinstruktur nicht auszuschließen.

MnIn₂S_{1,6}Se_{2,4} (bei 20 kbar, 1000°C, 30 min) und CdIn₂S_{2,1}Se_{1,9} (bei 30 kbar, 1000°C, 120 min) zeigen saubere Druckumwandlungen in den Spinelltyp, wobei als Gitterkonstanten *a* = 11,022(2) bzw. *a* = 11,059(1) Å erhalten wurden. Beide Ergebnisse sind nicht überraschend, da sowohl MnIn₂Se₄ [18] als auch CdIn₂Se₄ [19,20] Hochdruckphasen mit Spinellstruktur bilden, bei hohen Drücken also in den Systemen MnIn₂S₄–MnIn₂Se₄ und CdIn₂S₄–CdIn₂Se₄ vermutlich lückenlose Mischkristallreihen mit Spinellstruktur auftreten.

Tab. II. Strukturparameter und ausgewählte Atomabstände für $\text{MnIn}_2\text{S}_{1,6}\text{Se}_{2,4}$ mit Spinellstruktur (Ursprung im Zentrum von 3m ; * Festgehalten).

Atom	Punktlage	Besetzungs- faktor	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}[\text{\AA}^2]$
Mn(1)	8a ($\bar{4}3\text{m}$)	0,42(4)	1/8	1/8	1/8	0,022(6)
In(1)	8a ($\bar{4}3\text{m}$)	0,58(4)	1/8	1/8	1/8	0,022(6)
Mn(2)	16d ($\bar{3}\text{m}$)	0,32(3)	1/2	1/2	1/2	0,021(6)
In(2)	16d ($\bar{3}\text{m}$)	0,68(3)	1/2	1/2	1/2	0,021(6)
S	32e ($\bar{3}\text{m}$)	0,4*	0,2565(8)	x/a	x/a	0,012(5)
Se	32e ($\bar{3}\text{m}$)	0,6*	0,2565(8)	x/a	x/a	0,012(5)
Atomabstände [$\text{\AA}$]						
(Mn/In) $^{\text{tet}}$ – S/Se 2,510(9) (4 $\times$) S/Se – S/Se 3,69(1) (3 $\times$)						
(Mn/In) $^{\text{oct}}$ – S/Se 2,686(9) (6 $\times$) S/Se – S/Se 3,90(1) (6 $\times$)						
S/Se – S/Se 4,10(1) (3 $\times$)						

Rietveld-Strukturverfeinerung der Hochdruck-spinelle $\text{MnIn}_2\text{S}_{1,6}\text{Se}_{2,4}$ und $\text{CdIn}_2\text{S}_{2,1}\text{Se}_{1,9}$

Für die Hochdruckspinelle $\text{MnIn}_2\text{S}_{1,6}\text{Se}_{2,4}$ und $\text{CdIn}_2\text{S}_{2,1}\text{Se}_{1,9}$ wurden Strukturverfeinerungen nach der Rietveld-Methode durchgeführt. Hierzu wurde das PFSR (Pattern Fitting Structure Refinement)-Programm im Stoe-STADI-P Software-Paket verwendet. Die Meßparameter am Pulverdiffraktometer STADI-P sind Tab. I zu entnehmen.

Der erste Schritt war die Profilverfeinerung für die gemessenen Pulverdiagramme. Es wurden 15 (bzw. 16 für die Cd-Verbindung) Parameter verfeinert: der Skalenfaktor, der 2θ -Nullpunkt, drei Halbwertsbreiten-Parameter, 9 (bzw. 10) Untergrundkoeffizienten für Tchebychev-Polynome 8. (bzw. 9.) Grades sowie die Gitterkonstante a .

Bei der anschließenden Strukturverfeinerung wurden 7 (bzw. 6 für die Cd-Verbindung) Parameter verfeinert: der Skalierungsfaktor, der x-Parameter von S/Se, die Besetzungsfaktoren für Mn/In in 8a und 16d und für S/Se in 32e, sowie die isotropen Auslenkungsparameter für Mn/In (bzw. Cd und In) und für S/Se. Es wurde Vollbesetzung für alle Kationen- und Anionenpunktlagen angenommen. Um zu starke Korrelationen zu vermeiden, wurden die Besetzungsfaktoren der Kationen für die Mn-Verbindung nicht gleichzeitig mit dem Skalierungsfaktor und den isotropen Auslenkungsparametern freigegeben.

Die Ergebnisse der Rietveld-Strukturverfeinerungen, die abschließenden R-Werte sowie die allgemeinen kristallographischen Daten für die

Tab. III. Strukturparameter und ausgewählte Atomabstände für $\text{CdIn}_2\text{S}_{2,1}\text{Se}_{1,9}$ mit Spinellstruktur (Ursprung im Zentrum von 3m ; * Festgehalten).

Atom	Punktlage	Besetzungs- faktor	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}[\text{\AA}^2]$
Cd	8a ($\bar{4}3\text{m}$)	1,0*	1/8	1/8	1/8	0,042(3)
In	16d ($\bar{3}\text{m}$)	1,0*	1/2	1/2	1/2	0,035(3)
S	32e ($\bar{3}\text{m}$)	0,52(4)	0,2580(6)	x/a	x/a	0,035(5)
Se	32e ($\bar{3}\text{m}$)	0,48(4)	0,2580(6)	x/a	x/a	0,035(5)
Atomabstände [$\text{\AA}$]						
Cd^{tet} – S/Se 2,548(7) (4 $\times$) S/Se – S/Se 3,660(9) (3 $\times$)						
In^{oct} – S/Se 2,679(7) (6 $\times$) S/Se – S/Se 3,914(9) (6 $\times$)						
S/Se – S/Se 4,160(9) (3 $\times$)						

zwei Hochdruckspinelle können Tab. I entnommen werden. Die Atomkoordinaten, Besetzungs- und isotropen Auslenkungsfaktoren sowie die resultierenden Bildungslängen sind für $\text{MnIn}_2\text{S}_{1,6}\text{Se}_{2,4}$ in Tab. II, für $\text{CdIn}_2\text{S}_{2,1}\text{Se}_{1,9}$ in Tab. III zusammengestellt. Die Abbn. 1 und 2 zeigen das beobachtete und das berechnete Röntgenpulverdiagramm sowie deren Differenzkurve für die zwei Hochdruckspinelle.

Diskussion

Das Hochdruckverhalten der hier untersuchten Verbindungen wird offensichtlich durch die große Tetraederpräferenz des Ga^{3+} bzw. seine geringe Neigung zu oktaedrischer Koordination gesteuert. Dadurch tritt bei den Verbindungen, die pro Formeleinheit mehr als ein Ga enthalten, Zersetzung ein, und nicht eine Umwandlung in den Olivin- oder Spinelltyp, die eine wenigstens teilweise oktaedrische Umgebung für das Ga^{3+} erfordern würden. In^{3+} kann dagegen auch mit oktaedrischer Umgebung auftreten, wodurch bei den Verbindungen $\text{MnIn}_2\text{S}_{1,6}\text{Se}_{2,4}$ und $\text{CdIn}_2\text{S}_{2,1}\text{Se}_{1,9}$ die Druckumwandlung in den Spinelltyp ermöglicht wird.

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg "Komplexität in Festkörpern: Phononen, Elektronen und Strukturen") und der Fonds der Chemischen Industrie förderten diese Arbeit durch Forschungsbeihilfen. Beiden Institutionen gilt unser besonderer Dank. Wir danken ferner Herrn Dr. Manfred Zabel für seine Hilfe bei der Sammlung der Pulverdiffraktometerdaten.

Abb. 1. Beobachtetes und berechnetes Pulverdiagramm sowie Differenzkurve für $\text{MnIn}_2\text{S}_{1,6}\text{Se}_{2,4}$. Abb. 2. Beobachtetes und berechnetes Pulverdiagramm sowie Differenzkurve für $\text{CdIn}_2\text{S}_{2,1}\text{Se}_{1,9}$.

- [1] W. A. Shand, *Phys. Stat. Solidi* **A3**, K77 (1970).
- [2] H. Haeuseler, *J. Solid State Chem.* **29**, 121 (1979).
- [3] L. Dagguy-Smiri, Nguyen-Huy Dung, M. P. Pardo, *Mat. Res. Bull.* **15**, 861 (1980).
- [4] L. Gastaldi, S. Viticoli, M. Guittard, A. Thomas, M. Wintenberger, J. Flahaut, *Mat. Res. Bull.* **20**, 1483 (1985).
- [5] H. Haeuseler, *Naturwissenschaften* **73**, 264 (1986).
- [6] H. Haeuseler, *Mat. Res. Bull.* **21**, 709 (1986).
- [7] H. D. Lutz, W. Buchmeier, H. Siewert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 118 (1986).
- [8] H. Haeuseler, W. Kwarteng-Acheampong, *J. Solid State Chem.* **72**, 324 (1988).
- [9] H. Haeuseler, W. Kwarteng-Acheampong, *Mat. Res. Bull.* **24**, 939 (1989).
- [10] H. Haeuseler, W. Cordes, *Mat. Res. Bull.* **25**, 1371 (1990).
- [11] H. Haeuseler, H. J. Stork, *J. Mater. Chem.* **2**, 145 (1992).
- [12] K.-J. Range, W. Becker, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **24b**, 811 (1969).
- [13] K.-J. Range, *Chemie in unserer Zeit* **6**, 180 (1976).
- [14] H. T. Evans, D. E. Appleman, D. S. Handwerker, *Ann. Meeting Prog.* 42, Am. Crystallogr. Assoc., Cambridge, Mass. (1963).
- [15] K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch.* **30b**, 889 (1975).
- [16] N. Berand, Dissertation, Regensburg (1993).
- [17] M.-P. Pardo, *Mat. Res. Bull.* **17**, 1477 (1982).
- [18] N. Berand, K.-J. Range, *J. Alloys Comp.*, to be published.
- [19] K.-J. Range, W. Becker, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1654 (1969).
- [20] K. Handrick, Dissertation, Regensburg (1985).