NOTIZEN 1261

Über Hochdruckphasen des CdIn₂Te₄ und HgIn₂Te₄ mit NaCl-Struktur

K.-J. RANGE, W. BECKER und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Z. Naturforschg. 23 b, 1261 [1968]; eingegangen am 9. April 1968)

Bei hohen Drucken gehen CuInTe₂ und AgInTe₂ aus der Chalkopyritstruktur in die NaCl-Struktur über ¹. Eine ähnliche Umwandlung fanden wir nun auch bei den ternären Chalkogeniden CdIn₂Te₄ und HgIn₂Te₄, die bei Atmosphärendruck in der Zinkblende-ähnlichen Thiogallatstruktur kristallisieren und bei hohen Drukken in die NaCl-Struktur übergehen.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben ² durch Reaktion stöchiometrischer Gemenge der binären Komponenten in evakuierten Quarzampullen bei 1050 °C (CdIn₂Te₄) bzw. 850 °C (HgIn₂Te₄) dargestellt. Die Gitterkonstanten der homogenen Produkte stimmten mit den Literaturwerten überein. Die Präparation zu den Druckversuchen und die Druckbehandlung erfolgten in der bereits beschriebenen Weise ¹.

Nach dreistündiger Druckbehandlung bei 40 kbar, 400 °C (CdIn₂Te₄) bzw. 65 kbar, 400 °C (HgIn₂Te₄) waren beide Verbindungen quantitativ in eine neue Phase umgewandelt, deren Röntgendiagramm sich kubisch flächenzentriert indizieren ließ. Der Gang der Intensitäten stimmt mit der NaCl-Struktur überein. Die röntgenographischen Daten der neuen Hochdruckformen sind in Tab. 1 mit denen der Ausgangsverbindungen verglichen. In beiden Modifikationen bilden die Telluratome kubisch dichteste Packungen. Bei der Hochdruckumwandlung gehen die Kationen, die in den Ausgangsverbindungen regelmäßig auf die tetraedrischen Plätze verteilt sind, statistisch in oktaedrische Lagen.

Die Hochdruckphasen mit NaCl-Struktur sind bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur bemerkenswert stabil. Nach zweimonatiger Lagerung waren noch keine Anzeichen einer Rückumwandlung festzustellen. Mit steigender Temperatur nimmt die Stabilität der Hochdruckphasen dagegen stark ab. Bei 200 °C sind sie schon nach kurzer Zeit vollständig umgewandelt. Hierbei entstehen aber nicht die Ausgangsphasen mit

Thiogallatstruktur, sondern zwei neue Phasen mit Zinkblendestruktur, deren röntgenographische Dichten denen der Ausgangsphasen praktisch gleich sind (Tab. 1). Die Kationen sind hier statistisch über ³/₄ der

5		$CdIn_2Te_4$	$HgIn_2Te_4$
	Gitterkonstanten [Å]	a = 6.21 $c = 12.40$	a = 6.19 $c = 12,37$
Thiogallat- Struktur	Dichte ϱ_x [g·cm ⁻³]	5,93	6,62
NaCl- Struktur	Gitterkonstanten $[\mathring{A}]$ Dichte ϱ_{x} $[\mathbf{g} \cdot \mathbf{cm}^{-3}]$	a = 6.10 6.23	a = 6,07 $6,97$
Zinkblende- Struktur	Gitterkonstanten [Å] Dichte ϱ_x $[g \cdot cm^{-3}]$	a = 6,20 5,95	a = 6,20 $6,56$

Tab. 1. Röntgenographische Daten der verschiedenen Phasen von CdIn₂Te₄ und HgIn₂Te₄.

Tetraederplätze des Zinkblendegitters verteilt. Das Umwandlungsschema lautet also:

$CdIn_2Te_4$	(Thiogallatstruktur)	$HgIn_2Te_4$	
\	400° C, 40 kbar	+	400 °C, 65 kbar
$CdIn_2Te_4$	(NaCl-Struktur)	$HgIn_2Te_4$	
\	200 °C, 1 bar	\	200 °C, 1 bar
CdIn,Te,	(Zinkblende-Struktur)	$HgIn_2Te_4$	

Zinkblendephasen mit statistischer Kationenverteilung bilden sich auch bei der Rückumwandlung von Hochdruckphasen ternärer Chalkogenide mit Spinellstruktur 3 bzw. dichter Zinkblendestruktur 4. Wie in diesen Fällen kann auch beim CdIn₂Te₄ und HgIn₂Te₄ noch nicht entschieden werden, ob diese Verteilung bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck thermodynamisch stabil ist, oder ob die Einstellung der geordneten Kationenverteilung in diesem Temperaturbereich kinetisch gehemmt ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

¹ K.-J. RANGE, G. ENGERT, J. ENGELS u. A. WEISS, Z. Naturforschg. 23 b, 1008 [1968].

² H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Störger u. G. Störger, Z. anorg. allg. Chem. 279, 241 [1955].

³ K.-J. RANGE, W. BECKER u. A. Weiss, Z. Naturforschg. 23 b, 1009 [1968].

⁴ K.-J. Range, J. Engels u. A. Weiss, Z. Naturforschg. 23 b, 1266 [1968].