

Über Hochdruckphasen des CuInSe_2 und AgInSe_2 mit dichter Zinkblendestruktur

K.-J. RANGE, J. ENGELS und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **23 b**, 1262–1263 [1968]; eingegangen am 9. April 1968)

CuInTe_2 und AgInTe_2 gehen bei Drucken über 30 bzw. 10 kbar aus der Chalkopyritstruktur mit tetraedrischer Koordination in die NaCl-Struktur mit oktaedrischer Koordination über¹. Ähnliche Phasenumwandlungen haben wir auch für die gleichfalls im Chalkopyritgitter kristallisierenden Verbindungen CuInSe_2 und AgInSe_2 erwartet².

Bei etwa 40 kbar bilden sich tatsächlich neue Hochdruckphasen mit einfachen Röntgendiagrammen, die sich kubisch flächenzentriert indizieren lassen. Der Gang der Intensitäten stimmt jedoch nicht mit dem NaCl-Typ überein und deutet auf eine Zinkblende-ähnliche Struktur (Tabn. 1 und 2).

Die Stabilität dieser Phasen bei Normaldruck und Zimmertemperatur ist sehr gering. CuInSe_2 -II wandelt sich schon nach wenigen Stdn., AgInSe_2 -II nach wenigen Tagen in eine andere, neue Modifikation mit Zinkblendestruktur um. Die Dichten dieser Zinkblendephase sind denen der Ausgangsverbindungen mit Chalkopyritstruktur sehr ähnlich und um etwa 10% niedriger als die der Hochdruckformen (Tab. 3). Aus diesem Grunde wird die Struktur der Hochdruckformen als „dichte Zinkblendestruktur“ bezeichnet.

Diese Bezeichnung „dichte Zinkblendestruktur“ ist problematisch. Sie soll nur ausdrücken, daß sich die beobachteten Intensitäten am besten mit der gleichen Atomanordnung deuten lassen, wie sie in der normalen Zinkblendestruktur vorliegt. Da im vorliegenden Fall aus der Hochdruckphase die weniger dicht gepackte normale Zinkblendestruktur entsteht, erhebt sich die Frage, warum bei hohen Drucken die gleiche Struktur mit dichter Packung (um etwa 2–3% verkürzte Bindungslängen $\text{Me}-\text{Se}$) auftritt. Man könnte vermuten, daß

hkl	CuInSe_2 —II					CuInSe_2 —III				
	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$ F _{\text{beob.}}$	$ F _{\text{ber.}}$	für NaCl-Typ	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$ F _{\text{beob.}}$	$ F _{\text{ber.}}$	für Zinkblende-Typ
111	0,0574	0,0573	168	10	182	0,0519	0,0519	168	186	
200	—	0,0763	<15	250	10	—	0,0692	<16	10	
220	0,1522	0,1527	237	220	220	0,1381	0,1384	241	227	
311	0,2101	0,2099	158	10	147	0,1910	0,1904	166	150	
222	—	0,2290	<25	200	10	—	0,2077	<24	10	
400	0,3060	0,3054	159	178	178	0,2783	0,2769	178	194	
331	0,3635	0,3626	124	8	122	0,3281	0,3288	132	125	
420	—	0,3817	<20	180	9	—	0,2461	<20	9	
422	0,4570	0,4581	186	173	173	0,4161	0,4153	200	177	
511 } 333 }	0,5152	0,5153	208	16	238	0,4685	0,4673	215	242	

Tab. 1. Röntgenographische Daten der neuen Phasen von CuInSe_2 .

hkl	AgInSe_2 —II					AgInSe_2 —III				
	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$ F _{\text{beob.}}$	$ F _{\text{ber.}}$	für NaCl-Typ	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$ F _{\text{beob.}}$	$ F _{\text{ber.}}$	für Zinkblende-Typ
111	0,0525	0,0526	212	42	209	0,0485	0,0485	217	213	
200	—	0,0702	<31	284	42	—	0,0647	<35	42	
220	0,1400	0,1404	268	255	255	0,1301	0,1295	272	260	
311	0,1935	0,1930	192	38	171	0,1787	0,1780	203	175	
222	—	0,2105	<50	231	37	—	0,1942	<50	39	
400	0,2808	0,2807	202	218	218	0,2599	0,2589	205	224	
331	0,3339	0,3334	158	33	143	0,3069	0,3075	160	145	
420	—	0,3509	<30	198	33	—	0,3237	<30	33	
422	0,4218	0,4211	222	199	200	0,3887	0,3884	228	204	
511 } 333 }	0,4752	0,4737	295	65	280	0,4355	0,4369	310	290	

Tab. 2. Röntgenographische Daten der neuen Phasen von AgInSe_2 .

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

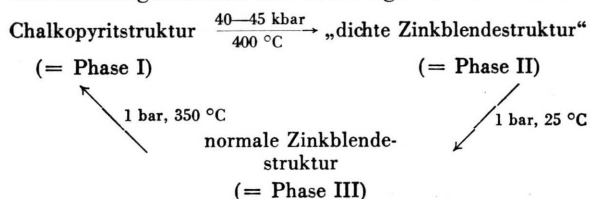
² H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. MEYER u. G. STÖRGER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 153 [1953].

		CuInSe ₂	AgInSe ₂
Chalkopyritstruktur (I)	Gitterkonstanten [Å]	$a = 5,79$	$a = 6,10$
	Dichte ρ_x [g · cm ⁻³]	$c = 11,57$ 5,79	$c = 11,69$ 5,82
„dichte Zinkblendestruktur“ (II)	Gitterkonstanten [Å]	$a = 5,58$	$a = 5,82$
	Dichte ρ_x [g · cm ⁻³]	6,42	6,43
normale Zinkblendestruktur (III)	Gitterkonstanten [Å]	$a = 5,86$	$a = 6,06$
	Dichte ρ_x [g · cm ⁻³]	5,55	5,68

Tab. 3. Röntgenographische Daten der verschiedenen Phasen von CuInSe₂ und AgInSe₂.

ein Teil der Kationen in Oktaederlücken eintritt. Bei der teilweisen Besetzung der oktaedrischen Lücken müßten die Interferenzen 200, 222 und 420 intensiver werden. Da diese Interferenzen aber nicht beobachtet wurden, läßt sich eine Besetzung von mehr als ca. 8% mit Sicherheit ausschließen. Für eine endgültige Klärung versuchen wir, größere Kristalle der neuen Phase zu erhalten.

Die ursprünglichen Chalkopyritphasen werden erst nach einer Temperung bei 350° zurückerhalten. Die Umwandlungen laufen also nach folgendem Schema ab:



In den Phasen II und III sind die Kationen statistisch auf die Tetraederplätze verteilt. Ob diese Verteilung in der Phase III bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil ist, oder ob die Einstellung der geordneten Verteilung nur kinetisch gehemmt ist, läßt sich noch nicht entscheiden.

Eine Phase mit normaler Zinkblendestruktur entsteht nach STORM et al.³ auch nach der Druckbehandlung von ZnGeAs₂, das bei Atmosphärendruck ebenfalls im Chalkopyritgitter kristallisiert. Die Autoren führen den Übergang Ordnung–Unordnung auf das intermediäre Auftreten einer Schmelze zurück. Unsere Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß auch hier als Zwischenstufe eine Hochdruckphase mit statistischer Kationenverteilung entsteht. Während bei ZnGeAs₂ die Zinkblende- und die Chalkopyritphase praktisch gleiche Dichte haben, ist beim CuInSe₂ und AgInSe₂ die Chalkopyritphase jeweils etwas dichter als die Phase mit normaler Zinkblendestruktur.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayr. Akademie der Wissenschaften für die Bereitstellung von Rechenzeit.

³ A. R. STORM, A. JAYARAMAN u. J. H. WERNICK, J. Phys. Chem. Solids **29**, 623 [1968].