

Eine Hochdruckphase des ZnIn_2S_4 mit Spinellstruktur

KLAUS-JÜRGEN RANGE, W. BECKER und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. **24 b**, 811—812 [1969]; eingegangen am 11. Februar 1969)

ZnIn_2S_4 geht bei 40 kbar, 400 °C in eine Hochdruck-Modifikation mit normaler Spinellstruktur über.

ZnIn_2S_4 kristallisiert bei Atmosphärendruck in einem rhomboedrischen Schichtengitter mit $a = 12,58 \text{ \AA}$ und $\alpha = 17,6^\circ$ (in hexagonaler Aufstellung $a = 3,85 \text{ \AA}$, $c = 37,06 \text{ \AA}$)¹. Die Struktur kann von einer leicht verzerrten dichtesten Packung der Schwefelatome abgeleitet werden, deren Schichten in Richtung der c -Achse mit der Periode 12 aufeinanderfolgen. Von den 6 Indiumatomen in der Elementarzelle besetzen 3 Oktaederlücken, während die restlichen 3 zusammen mit den 3 Zinkatomen in Tetraederlücken sitzen. Jeweils vier Schwefelschichten bilden mit den zwischen ihnen liegenden Kationenschichten ein Schichtpaket. Da die analog zusammengesetzten Verbindungen CdIn_2S_4 und HgIn_2S_4 bei Normaldruck im Spinellgitter kristallisieren², in dem zwei Drittel der Kationen oktaedrisch koordiniert sind, erwarteten wir für ZnIn_2S_4 eine druckinduzierte Phasenumwandlung unter Erhöhung der Koordinationszahl.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindung wurde ein stöchiometrisches Gemenge von ZnS und In_2S_3 zu einer Pastille gepreßt, in einer evakuierten Quarzampulle 12 Stdn. bei 1000 °C erhitzt und anschließend bei 600 °C 12 Stdn. getempert. Hierbei fiel das ZnIn_2S_4 in Form musivgoldähnlicher, biegsamer Blättchen mit guter Spaltbarkeit parallel zur Blättchenebene an. Das Debye-Scherrer-Diagramm stimmte mit der in der Literatur¹ angegebenen Struktur überein. Die Hochdruckversuche wurden in der bereits früher beschriebenen Weise³ in einer Zweitempel-Apparatur durchgeführt.

Die Interferenzen der Normaldruck-Modifikation verschwanden, wenn das Präparat 2 Stdn. bei 400 °C einem Druck von 40 kbar ausgesetzt und anschließend auf Normaldruck und Zimmertemperatur abgeschreckt wurde. Dafür trat eine neue Interferenz-

folge auf, die sich unter Annahme einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle mit $a = 10,59 \text{ \AA}$ indizieren ließ und deren Intensitätsabfolge große Ähnlichkeit mit der von CdIn_2S_4 und HgIn_2S_4 hatte (Tab. 1). Intensitätsrechnungen stellten sicher, daß in der Hochdruckmodifikation des ZnIn_2S_4 Spinellstruktur vorliegt. Mit der gemessenen Gitterkonstante und $Z = 8$ errechnet sich für diese eine Dichte von $4,74 \text{ g/cm}^3$. Das Molverhalten verkleinert sich bei der Umwandlung also um 7 Prozent.

hkl	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}^*$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}^{**}$
111	0,0160	0,0159	50	58
220	0,0423	0,0423	22	27
311	0,0583	0,0582	200	194
222	0,0635	0,0635	17	17
400	0,0843	0,0846	110	104
331	0,1017	0,1005	12	12
422	0,1278	0,1270	13	12
511/333	0,1428	0,1428	96	82
440	0,1693	0,1693	150	148
531	0,1853	0,1852	19	15
620	0,2132	0,2126	5	5
533	0,2277	0,2275	23	25
622	0,2336	0,2328	14	13
444	0,2538	0,2539	22	22
711/551	0,2699	0,2698	9	8
642	0,2958	0,2962	5	5
731/553	0,3120	0,3121	30	38
800	0,3389	0,3385	16	20
822/660	0,3807	0,3809	2	3
751/555	0,3969	0,3968	23	25
662	0,4012	0,4020	6	5
840	0,4226	0,4232	26	30

Tab. 1. Röntgenographische Daten der Hochdruck-Modifikation des ZnIn_2S_4 . * Für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit $a = 10,59 \text{ \AA}$. ** Für Normalstruktur mit $x = 0,380$.

Zur Klärung der Frage, ob die Hochdruck-Spinellphase des ZnIn_2S_4 normale oder inverse Struktur besitzt, wurden die theoretischen Intensitäten für beide Kationenverteilungen mit verschiedenen Schwe-

¹ F. LAPPE, A. NIGGLI, R. NITSCHKE u. J. G. WHITE, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. **117**, 146 [1962].

² H. HAHN u. W. KLINGLER, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 177 [1950].

³ K.-J. RANGE, G. ENGERT, J. ENGELS u. A. WEISS, Z. Naturforschg. **23 b**, 1008 [1968].

felparametern zwischen $x = 0,375$ und $x = 0,400$ berechnet und mit den beobachteten Intensitäten verglichen. Aus den Zuverlässigkeitsquotienten und den Intensitätsverhältnissen verschiedener Linienpaare ergab sich, daß die inverse Struktur eindeutig aus-

	Zuverlässigkeits-Quotient R bei einem Parameter					
	$x = 0,375$	0,380	0,385	0,390	0,395	0,400
Normale Spinellstruktur	0,090	0,075	0,095	0,146	0,212	0,275
Inverse Spinellstruktur	0,174	0,172	0,187	0,213	0,253	0,293

Tab. 2. Zuverlässigkeits-Quotienten für normale und inverse Spinellstruktur.

geschlossen werden kann (Tab. 2). In der Hochdruckphase des ZnIn_2S_4 sind also alle Indiumatome oktaedrisch, alle Zinkatome tetraedrisch koordiniert. Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wurde mit $x = 0,383$ erhalten ($R = 0,065$; Tab. 1). Die resultierenden Bindungslängen sind in Tab. 3 zusammengestellt

und mit den Werten für die Normaldruck-Modifikation verglichen. Die Dimensionen der ZnS_4 -Tetraeder sind in beiden Phasen nahezu gleich. In den InS_6 -Oktaedern verkürzt sich der Abstand um ca. 3,7 Prozent. Für das in der Normaldruck-Modifikation tetraedrisch koordinierte In erhöht sich dagegen der Abstand beim Übergang in die oktaedrische Lücke um $0,16 \text{ \AA}$ ($= 6,9\%$).

Die Hochdruck-Spinellphase ist bei Atmosphärendruck bemerkenswert stabil. Nach einjähriger Aufbewahrung in Feuchtigkeits-geschützter Atmosphäre waren noch keine Anzeichen einer Rückumwandlung festzustellen. Erst bei Temperaturen über 500°C bildet sich die Normaldruckphase zurück. Intermediäre Phasen mit Defektzinkblende-Struktur, wie sie bei der Rückumwandlung der Hochdruck-Spinellphasen des ZnAl_2Se_4 , CdAl_2S_4 und CdAl_2Se_4 beobachtet wurden⁴, treten beim ZnIn_2S_4 nicht auf.

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

	Elementarzelle	Punktlagen	Dichte [g/cm ³]	Bindungslängen [Å]		
				Zn _{tetr.} -S	In _{tetr.} -S	In _{okt.} -S
Normaldruck- Modifikation (nach l. c. ¹)	Rhomboedrisch	In _I : 3a mit $z = 0,166$	4,42	2,37	2,40	2,69
	R $3m-C_{3v}^3$	In _{II} : 3a mit $z = 0,937$				
	$a = 3,85 \text{ \AA}$	Zn: 3a mit $z = 0,396$				
	$c = 37,06 \text{ \AA}$	S _I : 3a mit $z = 0,040$				
	$Z = 3$	S _{II} : 3a mit $z = 0,294$				
	(in hexagonaler Aufstellung)	S _{III} : 3a mit $z = 0,459$				
		S _{IV} : 3a mit $z = 0,872$				
Hochdruck- Modifikation	Kubisch	Zn: 8b	4,74	2,38 ₄	—	2,56 ₅
	Fd $3m-O_h^7$	In: 16c				
	$a = 10,59 \text{ \AA}$	S: 32e mit $x = 0,383$				
	$Z = 8$					

Tab. 3. Elementarzellen, Dichten und Bindungslängen der verschiedenen Modifikationen von ZnIn_2S_4 .

⁴ K.-J. RANGE, W. BECKER u. A. WEISS, Z. Naturforschg. **23 b**, 1009 [1968].