

Die Kristallstruktur von ZnSnAs_2

VON O. G. FOLBERTH UND H. PFISTER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG Erlangen, Deutschland

(Eingegangen am 16. September 1959)

Unlike the other $A^{II}B^{IV}C_2^V$ compounds, ZnSnAs_2 does not crystallize in the chalcopyrites type ($E1_1$) but has a zinc blende structure ($a = 5.851 \pm 0.001 \text{ \AA}$) with a random distribution of Zn and Sn among the metal sites. An explanation of this difference of type is seen in the greater similarity of the polarizability of the Zn-As and the Sn-As bond than of the bonds in the other $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -compounds.

Innerhalb der halbleitenden Verbindungen der Art $A^{II}B^{IV}C_2^V$, die vornehmlich im Chalkopyrit-Gitter ($E-1_1$ Typ) kristallisieren (Folberth & Pfister, 1956; Goodman, 1957; Pfister, 1958; Goodman, 1958; Folberth, 1959), nimmt die Verbindung ZnSnAs_2 dadurch eine bemerkenswerte Ausnahmestellung ein, dass sie im Zinkblende-Gitter kristallisiert.

Die durch Zusammenschmelzen der Komponenten hergestellten ZnSnAs_2 -Proben sind nach dem Debye-Scherrer-Verfahren untersucht worden. Sie zeigen lediglich das einfache Reflex-Diagramm des Zinkblende-Gitters. Die Reflexe sind scharf ausgebildet und auch die in das $K\alpha$ -Dublett aufgespaltenen Rückwärtsinterferenzen zeigen keinerlei Verbreiterungen, die auf eine tetragonale Verzerrung der Elementarzelle schliessen lassen. Die Zn- und Sn-Atome sind demnach statistisch auf die Metallagen des Zinkblende-Gitters verteilt, da eine geordnete Verteilung infolge der unterschiedlichen Atomradien zu einer tetragonalen Verzerrung der Elementarzelle führen müsste.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden mit Cu $K\alpha$ -Strahlung Röntgenaufnahmen nach der asymmetrischen Methode von Straumanis hergestellt. Zur Korrektur des Absorptionseinflusses wurden die aus den Rückwärtsinterferenzen ermittelten Gitterkonstantenwerte mit Hilfe der Funktion

$$\frac{1}{2} (\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$$

auf $\theta = 90^\circ$ extrapoliert (Taylor & Sinclair, 1945; Nelson & Riley, 1945). An drei verschiedenen Proben ergab sich ein Gitterkonstantenwert

$$a = 5,851 \pm 0,001 \text{ \AA} .$$

Tabelle 1. Vergleich der beobachteten Reflexintensitäten von ZnSnAs_2 mit den berechneten Intensitäten

hkl	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{berechn.}}$
111	100	100
200	1,4	1,0
220	73	70,0
311	46	44,7
400	11	11,0
331	16	17,3
422	20	22,5

In Übereinstimmung damit errechnet sich bei der Annahme, dass die Metallagen des Zinkblende-Gitters ungeordnet zur Hälfte mit Zn- und zur Hälfte mit Sn-Atomen besetzt sind, aus den von Pauling & Huggins (1934) angegebenen Atomradien der Tetraederkoordination ein Gitterkonstantenwert $a = 5,85 \text{ \AA}$.

Zur weiteren Kontrolle sind die relativen Intensitäten der Röntgenreflexe von ZnSnAs_2 mit einem Zählrohr-Interferenz-Goniometer gemessen worden. Sie sind in Tabelle 1 den nach der Beziehung

$$I_{hkl} = \text{const.} \times NLP |F_{hkl}|^2$$

berechneten Intensitäten gegenübergestellt. Dabei ist N der Flächenhäufigkeitsfaktor, L der Lorentzfaktor und P der Polarisationsfaktor. Da die Schichtdicke der Pulverproben gross gegen die Eindringtiefe der Cu $K\alpha$ -Strahlung war, erübrigt sich eine Absorptionskorrektur. Die Strukturformfaktoren F_{hkl} wurden unter der Annahme berechnet, dass die Metallagen des Zinkblende-Gitters ungeordnet je zur Hälfte mit Zn- und Sn-Atomen besetzt sind. Man findet im Rahmen der Messgenauigkeit Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Reflexintensitäten. Damit dürfte sichergestellt sein, dass ZnSnAs_2 in einem Zinkblende-Gitter kristallisiert, in dem die Zn- und Sn-Atome, statistisch verteilt, die Metallagen besetzen.

Dieses Ergebnis widerspricht einer früheren Mitteilung (Goodman, 1957), nach der ZnSnAs_2 Chalkopyritstruktur hat. Angaben über die Gitterkonstanten wurden dabei allerdings nicht gemacht. Um sicher zu sein, dass es sich bei der von uns gefundenen Zinkblendestruktur nicht etwa um eine unterkühlte Hochtemperaturmodifikation von ZnSnAs_2 handelt, wurde eine Probe vom Schmelzpunkt, der zu 780°C . bestimmt wurde, sehr langsam (mit etwa 10° pro Stunde) auf Zimmertemperatur abgekühlt. Auch bei dieser Probe wurden wiederum die gleichen Zinkblende-Reflexe gefunden.

Wie lässt sich nun diese Zinkblendestruktur von ZnSnAs_2 verstehen? Wie schon ausgeführt, wäre auf Grund der covalenten Tetraederradien (Pauling & Huggins, 1934) in gleicher Weise wie bei den übrigen $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen Chalkopyritstruktur zu er-

warten, da die Radiendifferenz der A^{II} - und B^{IV} -Atome in ZnSnAs₂ nicht geringer ist als in den im Chalkopyrit-Gitter kristallisierenden Verbindungen ZnGeAs₂ und CdSnAs₂.

Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, dass eine Betrachtung der Polarisationsverhältnisse eine befriedigende Antwort auf die aufgeworfene Frage liefert. In einer früheren Arbeit wurde herausgestellt, dass tetraedrische Phasen nur dann existieren, wenn die Valenzelektronenstruktur nicht zu sehr verzerrt ist (Folberth, 1958).

Es wurde weiter darauf hingewiesen (Folberth, 1958), dass sich $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen mit Chalkopyritstruktur offensichtlich nur dann bilden können, wenn in den verschiedenen Valenzen die Polarisation der Valenzelektronen in Richtung auf die höher geladenen C^V -Rümpfe nicht zu unterschiedlich ist. Es ist nun sofort einzusehen, dass, wenn die Polarisation der beiden Valenzen $A^{II}-C^V$ und $B^{IV}-C^V$ sich mehr und mehr angleicht, das ZnS-Gitter gegenüber dem Chalkopyrit-Gitter bevorzugt wird. Bei nahezu gleicher Polarisation lassen sich die Valenzen mit geringem Energieaufwand gegeneinander austauschen. Dadurch wird eine statistische Verteilung der A^{II} - und B^{IV} -Atome über das eine Teilgitter, also der Übergang vom Chalkopyrit-Gitter zum Zinkblende-Gitter, möglich; dies umso eher, als die Zinksulfid-Struktur dabei aus entropischen Gründen an Stabilität gewinnt.

Das Auftreten der Zinkblendestruktur bei ZnSnAs₂ wird demnach verständlich, wenn es sich herausstellt, dass die Polarisation in den beiden verschiedenen Valenzen des ZnSnAs₂ untereinander ähnlicher ist als in den übrigen untersuchten $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen. Eine exakte Berechnung der Polarisation ist leider nicht möglich; im folgenden soll hierfür eine einfache Abschätzung gegeben werden. Die Polarisation der Valenzelektronen ist sehr stark von dem Bindungscharakter abhängig, d.h. je ionogener eine Bindung ist, umso mehr sind die Valenzelektronen in Richtung auf das Anion polarisiert.

Nun ist sicherlich eine $A^{II}-C^V$ -Valenz ionogener als eine $B^{IV}-C^V$ -Valenz, da die Ladungsdifferenz der Rümpfe im ersten Falle 3 Elementarladungen, im letzteren aber nur eine Elementarladung beträgt. Man wird also voraussetzen dürfen, dass in allen hier interessierenden Verbindungen die $A^{II}-C^V$ -Valenzen stärker polarisiert sind als die $B^{IV}-C^V$ -Valenzen. Neben dieser Ladungsdifferenz ist weiterhin die Grösse der an der Valenz beteiligten Atome für die Polarisation von entscheidender Bedeutung. Grössere Atome mit mehreren abgeschlossenen Schalen sind stärker polarisierbar als kleinere mit weniger Schalen.

Betrachten wir nun die vier Verbindungen ZnGeAs₂, CdGeAs₂, ZnSnAs₂ und CdSnAs₂, so treten hier die beiden $A^{II}-C^V$ -Valenzen Zn-As und Cd-As sowie die beiden $B^{IV}-C^V$ -Valenzen Ge-As und Sn-As auf. Da das Cd-Atom grösser als das Zn-Atom ist, wird die Valenz Cd-As stärker polarisiert sein als die Valenz Zn-As. Aus dem gleichen Grunde ist die Sn-As-Valenz

stärker polarisiert als die Ge-As-Valenz. Wenn man die vier Valenzen nach zunehmender Polarisation ordnet, so erhält man die folgende Reihung: Ge-As, Sn-As, Zn-As, Cd-As. Daraus ergibt sich sofort, dass diejenige der hier betrachteten vier $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen, bei der die Polarisation der $A^{II}-C^V$ - und der $B^{IV}-C^V$ -Valenzen untereinander am nächsten kommen, das ZnSnAs₂ ist. Für diese Verbindung ist demnach die kubische Struktur am ehesten zu erwarten.

An diesem Bild ändert sich nichts Entscheidendes, wenn man die Polarisation mit einer etwas besseren Näherung abschätzt. Hierzu eignet sich eine früher mitgeteilte Formel für die relative Polarisation (Folberth, 1958):

$$J = (E_{\text{ion}}/E_{\text{cov.}})(Z_1 + Z_2)^{3/2}. \quad (1)$$

Dabei ist E_{ion} der ionogene, $E_{\text{cov.}}$ der covalente Bindungsanteil und Z_1 bzw. Z_2 die Ordnungszahl der beiden an der Bindung beteiligten Atome.

Setzt man diese Grössen nach dem vorgeschlagenen Berechnungs-Schema (Folberth, 1958) ein, so erhält man die in Tabelle 2 wiedergegebenen Werte. Da bei den hier betrachteten Valenzen die Ladungsdifferenz der Rümpfe verschieden ist, wurde der ionogene Bindungsanteil I_{ion} nicht wie früher mit Hilfe der Mulliken'schen Regel sondern über die Elektronegativitäten (Gordy & Thomas, 1956) berechnet.

Tabelle 2. Relative Polarisation der Valenzen von ZnGeAs₂, CdGeAs₂, ZnSnAs₂ und CdSnAs₂

Valenztyp	Valenz	Relative Polarisation nach Formel (1)
$B^{IV}-C^V$	Ge-As	6,76
	Sn-As	10,3
$A^{II}-C^V$	Zn-As	39,7
	Cd-As	60,4

Jede der hier in Betracht gezogenen $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen enthält sowohl Valenzen vom $A^{II}-C^V$ - als auch vom $B^{IV}-C^V$ -Typ. Vergleicht man die Polarisation der entsprechenden Paare miteinander, so stellt man fest, dass sie sich im ZnSnAs₂ am nächsten kommen.

Kürzlich wurde auch in einer anderen Verbindungsgruppe festgestellt, dass in ähnlicher Weise sowohl geordnete als auch entsprechende ungeordnete Strukturen auftreten können.

Die Verbindungen der Art $A^IB^VC_2^{VI}$ kristallisieren vornehmlich in einem NaCl-Gitter, in dem die A^I - und B^V -Atome statistisch über das eine der kubisch flächenzentrierten Gitter verteilt sind (Wernick *et al.*, 1958). Einige dieser Verbindungen treten aber noch in einer Tieftemperatur-Modifikation mit leicht verzerrter NaCl-Struktur auf, in der die A^I - und B^V -Atome geordnet verteilt sind. Im Gegensatz zu den $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen, bei denen die geordnete Struktur die Regel ist und die ungeordnete (lediglich bei ZnSnAs₂) die Ausnahme bildet, ist hier die ungeordnete Struktur die Regel und die geordnete die Ausnahme.

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man bedenkt, dass wir es bei den $A^{IV}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen mit sp^3 -ähnlichen, relativ festen und starren Valenzen zu tun haben, während bei den $A^{IV}B^VC_2^{VI}$ -Verbindungen Bindungen vorliegen, die denen der $A^{IV}B^{VI}$ -Verbindungen (z.B. PbTe) ähnlich sein dürften (Wernick *et al.*, 1958). Diese Art der Bindung ist aber im allgemeinen weniger fest und auch nicht so sehr an starre Valenzwinkel gebunden (Krebs & Schottky, 1954; Dehlinger, 1957), wie es bei den Bindungen der Zinkblende- und Chalkopyritstrukturen der Fall ist.

Wir danken Frau Dr. G. Giesecke für die Herstellung und Auswertung der Röntgen-Aufnahmen.

Literatur

DEHLINGER, U. (1957). *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 279.

FOLBERTH, O. G. & PFISTER, H. (1956). Vortrag am Int. Coll. über 'Halbleiter und Phosphore', S. 474. Braunschweig: Vieweg.

FOLBERTH, O. G. (1958). *Z. Naturforsch.* **13a**, 856.

FOLBERTH, O. G. (1959). *Z. Naturforsch.* **14a**, 94.

GOODMAN, C. H. L. (1957). *Nature, Lond.* **179**, 828.

GOODMAN, C. H. L. (1958). *J. Phys. Chem. Sol.*, **6**, 305.

GORDY, W. & THOMAS, W. J. O. (1956). *J. Chem. Phys.* **24**, 439.

KREBS, H. & SCHOTTKY, W. (1954). *Halbleiterprobleme* **1**, 25.

NELSON, J. B. & RILEY, D. P. (1945). *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160.

PAULING, L. & HUGGINS, M. L. (1934). *Z. Kristallogr.* **87**, 205.

PFISTER, H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 221.

TAYLOR, A. & SINCLAIR, H. (1945). *Proc. Phys. Soc.* **57**, 126.

WERNICK, J. H., GELLER, S. & BENSON, K. E. (1958). *J. Phys. Chem. Sol.* **7**, 240.

Acta Cryst. (1960). **13**, 201

The Crystal Structure of *bis*-Acetylacetonone Beryllium

BY V. AMIRTHALINGAM, V. M. PADMANABHAN AND JAGDISH SHANKAR

Chemistry Division Atomic Energy Establishment Trombay, Bombay, India

(Received 1 April 1959 and in revised form 29 June 1959)

The crystal structure of *bis*-acetylacetonone beryllium has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystals are monoclinic with

$$a = 13.49, \quad b = 11.32, \quad c = 7.76 \text{ \AA}; \quad \beta = 100^\circ 48'.$$

There are four molecules per unit cell and the space-group was fixed as $P2_1$ with two molecules forming one asymmetric unit. Inequality relations and trial-and-error methods gave the approximate structure and refinements were made by two-dimensional Fourier summation. Due to severe overlapping in electron density, the atomic co-ordinates could not be refined to a great accuracy. Oxygen co-ordination about the beryllium is tetrahedral, and the acetylacetonone radical is planar within experimental error.

Introduction

This paper is the second in a series from these laboratories dealing with the crystal structure of metallic acetylacetonates. Recently the structure and properties of metal chelates and coordination compounds have attracted the attention of many investigators. Acetylacetonone chelate is a representative of such metal chelate compounds.

The unit cell and space group of *bis*-acetylacetonone-beryllium has been determined by Bullen (1957). His values are

$$a = 13.45, \quad b = 11.30, \quad c = 7.74 \text{ \AA}; \quad \beta = 100.8^\circ.$$

The space group is $P2_1$, or $P2_1/m$ with four molecules in the unit cell.

Experimental

Bis-acetylacetonone beryllium crystallises from aqueous solution as needles elongated parallel to the c -axis. Well-developed crystals show prominent (100) planes, cleavage is perfect along the plane (110). Laue photographs with the (100) plane perpendicular to the X-ray beam show strong diffuse scattering, indicating large thermal vibrations of the atoms. Rotation and Weissenberg layer-line photographs about the b and c axes with Cu $K\alpha$ radiation gave the cell dimensions

$$a = 13.49, \quad b = 11.32, \quad c = 7.76 \text{ \AA}; \quad \beta = 100^\circ 48',$$

with four molecules per unit cell. The only systematic absence is $0k0$ when k is odd, thereby indicating the space group as $P2_1$, or $P2_1/m$ confirming the results of