

Gitterschwingungsspektren XVIII.* Chromthio- und Chromselenospinelle mit 1 : 1-Ordnung auf den Tetraederplätzen

H. HAEUSELER UND H. D. LUTZ

Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, D 5900 Siegen 21, Postfach 21 02 09

Received April 11, 1977

The infrared spectra of spinel-type compounds $A^+A^{3+}Cr_4X_8$ ($A^+ = \text{Li, Cu, Ag}$; $A^{3+} = \text{Al, Ga, In}$; $X = \text{S, Se}$) have been measured. The spectra show that the spinels $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$, $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$, $\text{CuGaCr}_4\text{S}_8$, $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$, $\text{AgInCr}_4\text{S}_8$, $\text{CuGaCr}_4\text{Se}_8$, $\text{CuInCr}_4\text{Se}_8$, and $\text{AgInCr}_4\text{Se}_8$, whose structures cannot be determined by X-ray methods in all cases, have a structure with 1 : 1 ordering on the tetrahedral site (space group $F\bar{4}3m$). No ordering takes place in $\text{AgGaCr}_4\text{S}_8$. The spectra of the ordered spinels are discussed in relation to two-mode type spectra of spinel mixed crystals.

Einleitung

Die Spinellstruktur erlaubt eine sehr große Zahl von Überstrukturvarianten, die durch Ordnung der Atome auf den Tetraeder- oder Oktaederplätzen bewirkt werden. Ein relativ häufiges Ordnungsprinzip ist dabei die 1 : 1 Ordnung auf den Tetraederplätzen, die schon längere Zeit bei Oxospinellen bekannt ist (1). Die ersten Vertreter geordneter Thio- und Selenospinelle wurden von Lotgering *et al.* (2) dargestellt und untersucht. Eine Reihe weiterer Verbindungen der Zusammensetzung $A^+A^{3+}Cr_4X_8$ ($A^+ = \text{Li, Cu, Ag}$; $A^{3+} = \text{Al, Ga, In}$ und $X = \text{S, Se}$) wurden von Pinch *et al.* (3) dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. Bei einem Teil der Substanzen läßt sich aufgrund des gleichen Streuvermögens der auf den Tetraederplätzen befindlichen Atome A^+ und A^{3+} röntgenographisch nicht klären, ob die 1 : 1 Ordnung vorliegt oder nicht. Wir haben daher versucht, diese Frage mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Untersuchungen zu klären.

*XVII. Mitteilung: H. D. Lutz, P. Willich, und H. Haueseler, *Z. Naturforsch.* 31a, 847-852 (1976).

Copyright © 1977 by Academic Press, Inc.
All rights of reproduction in any form reserved.
Printed in Great Britain

Durch Ordnung der Atome auf den Tetraederplätzen erniedrigt sich die Symmetrie der Spinellstruktur wegen des Wegfalls des Symmetriezentrums von $Fd\bar{3}m$ (Punktgruppe O_h) nach $F\bar{4}3m$ (Punktgruppe T_d).

Die Faktorgruppenanalyse von auf den Tetraederplätzen 1 : 1 geordneten Spinellen (4) ergibt für den Wellenvektor $k = 0$ die folgenden irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma = 3A_1 + 3E + 3F_1 + 7F_2.$$

Die Schwingungen der Rassen A_1 , E und F_2 sind Raman-aktiv, die der Rasse F_2 IR-aktiv. Für Spinelle ohne Ordnung auf den Tetraederplätzen (5) ergeben sich die folgenden irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + F_{1g} + 4F_{1u} + 3F_{2g} + 2F_{2u}.$$

Hier sind die Schwingungen der Rassen A_{1g} , E_g und F_{2g} Raman-aktiv, die der Rasse F_{1u} IR-aktiv.

Daraus folgt, daß die Ordnung der Atome A^+ und A^{3+} auf den Tetraederplätzen sich gegenüber den ungeordneten Phasen durch eine Vermehrung der IR-Absorptionsmaxima von 4 auf 7 bemerkbar machen sollte.

TABELLE I

GITTERKONSTANTEN VON QUATERNÄREN CHROMTHIO-
UND CHROMSELENOSPINELLEN

| | a_0 | Lit (3) | Ordnung ^a |
|-------------------------------------|------------|---------|----------------------|
| LiGaCr ₄ S ₈ | 9.982(4) | 9.974 | + |
| LiInCr ₄ S ₈ | 10.137(10) | 10.127 | + |
| CuGaCr ₄ S ₈ | 9.928(4) | 9.920 | ? |
| CuInCr ₄ S ₈ | 10.068(3) | 10.065 | + |
| AgGaCr ₄ S ₈ | 10.001(8) | 10.063 | - |
| AgInCr ₄ S ₈ | 10.217(3) | 10.215 | ? |
| CuGaCr ₄ Se ₈ | 10.450(4) | 10.444 | ? |
| CuInCr ₄ Se ₈ | 10.593(5) | 10.580 | + |
| AgInCr ₄ Se ₈ | 10.736(6) | 10.724 | ? |

^a Nach röntgenographischen Untersuchungen.**Experimentelle Ergebnisse**

Die FIR-Spektren der in Tabelle I angegebenen quaternären Chromthio- und Chromselenospinelle sowie der im normalen Spinelltyp kristallisierenden Verbindungen ZnCr₂S₄ und ZnCr₂Se₄ sind in den Abb. 1–3 zusammengestellt.

Das Spektrum der nach röntgenographischen Untersuchungen ungeordneten Verbindung AgGaCr₄S₈ zeigt erwartungs-

gemäß nur sehr breite Absorptionsmaxima ohne irgendwelche Aufspaltungen oder zusätzliche Banden. Bei den geordneten Verbindungen LiGaCr₄S₈, LiInCr₄S₈, CuInCr₄S₈, CuAlCr₄S₈ und CuInCr₄Se₈ sind in allen Fällen zusätzliche Absorptionsmaxima zu beobachten. Das Gleiche gilt für CuGaCr₄S₈, AgInCr₄S₈, CuGaCr₄Se₈ und AgInCr₄Se₈, deren Strukturen röntgenographisch nicht bestimmt werden können.

Diskussion

Bei der Interpretation der Spektren muß berücksichtigt werden, daß es auch dann zu einer Vermehrung der Absorptionsmaxima kommen kann, wenn, wie z. B. bei ZnHgCr₄S₈ (6), ZnHgCr₄Se₈ (7) und MgCoCr₄O₈, MgZnCr₄O₈ sowie MgCdCr₄O₈ (8), nach röntgenographischen Untersuchungen keine Ordnung der Atome auf den Tetraederplätzen vorliegt. Das tritt insbesondere dann ein, wenn sich Massen, Atomabstände und Kraftkonstanten der verschieden besetzten Tetraeder stark unterscheiden, wobei ausschließlich das langwelligste Absorptionsmaximum aufgespalten wird. Eine solche Aufspaltung ist

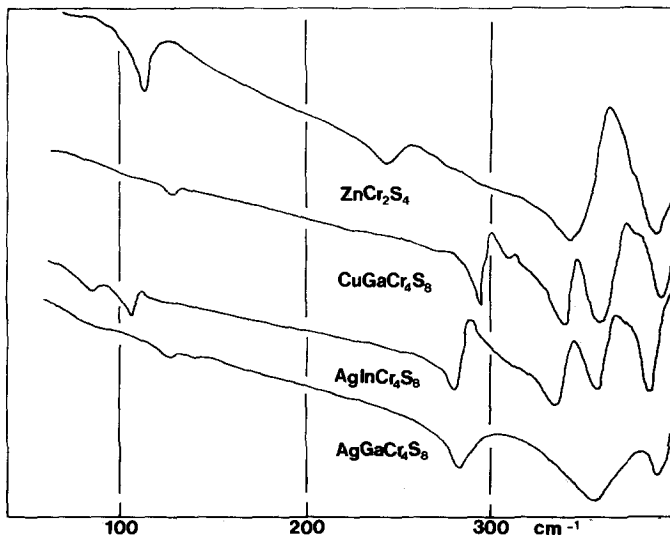


FIG. 1. IR-Spektren von ZnCr₂S₄, CuGaCr₄S₈ (1:1 geordnet), AgInCr₄S₈ (1:1 geordnet) und AgGaCr₄S₈ (ungeordnet) (röntgenographische Ergebnisse siehe Tabelle I; Nujol/RIIC FS 720).

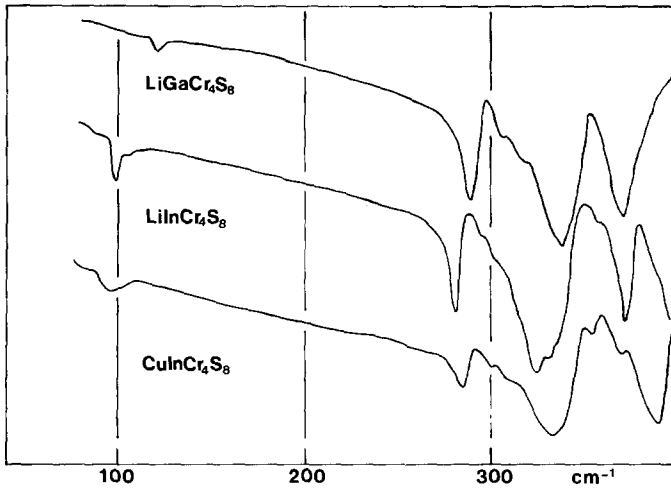


FIG. 2. IR-Spektren der 1:1 geordneten quaternären Chromthiospinelle $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$, $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ und $\text{CuInCr}_4\text{S}_8$ (vgl. Fig. 1).

jedoch bei den hier untersuchten Substanzen weder bei statistischer ($\text{AgGaCr}_4\text{S}_8$) noch bei geordneter ($\text{CuInCr}_4\text{S}_8$) Verteilung der Atome zu beobachten. Es treten dagegen zusätzliche Absorptionsmaxima im kurzwelligen Teil des Spektrums auf, die von sehr unterschiedlicher Intensität sind.

Zusätzliche Absorptionsmaxima im kurzwelligen Teil des Spektrums treten auch bei Mischkristallen des Typs $\text{CdCr}_x\text{In}_{2-x}\text{S}_4$ auf (6), die wir auf eine nicht vollkommen statistische Verteilung der Atome auf den

Okttaederplätzen der Spinellstruktur zurückführen. Bei den hier untersuchten Verbindungen können die zusätzlichen Banden jedoch nicht durch solche Effekte erklärt werden, da wegen der sehr großen oktaedrischen site-preference-energy des Cr^{3+} die Okttaederplätze ausschließlich mit Cr besetzt sind.

Das bedeutet, daß die Spektren der Substanzen, bei denen die 1:1 Ordnung röntgenographisch nicht nachgewiesen werden kann, nicht als Mischkristallspektren interpretiert

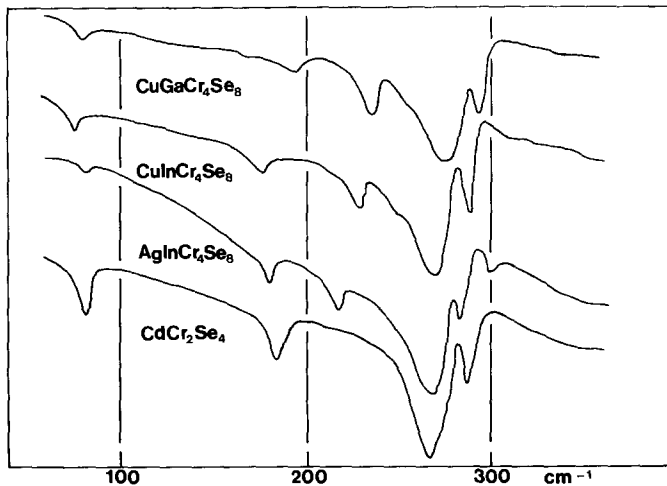


FIG. 3. IR-Spektren der 1:1 geordneten quaternären Chromselenospinnelle $\text{CuGaCr}_4\text{Se}_8$, $\text{CuInCr}_4\text{Se}_8$ und $\text{AgInCr}_4\text{Se}_8$ sowie des ternären Spinells ZnCr_2Se_4 (vgl. Fig. 1).

werden können. Wir nehmen daher an, daß die Verbindungen $\text{CuGaCr}_4\text{S}_8$, $\text{AgInCr}_4\text{S}_8$, $\text{CuGaCr}_4\text{Se}_8$ und $\text{AgInCr}_4\text{Se}_8$ wie auch die meisten anderen Vertreter dieser Substanzklasse in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit 1:1 Ordnung auf den Tetraederplätzen kristallisieren.

Experimentelles

Die Darstellung der untersuchten Proben erfolgte durch Zusammensintern der binären Sulfide, Selenide bzw. der Elemente in evakuierten Quarzampullen bei 800°C . $\text{LiInCr}_4\text{S}_8$ und $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$ wurden durch Überleiten von mit CS_2 gesättigtem Argon über ein Gemisch aus Li_2CO_3 , Cr_2O_3 und In_2O_3 bzw. Ga_2O_3 bei 900°C dargestellt. Alle Proben wurden anschließend in mehreren Abschnitten von jeweils 60 hr Dauer bei 600°C getempert.

Die röntgenographische Charakterisierung der Präparate erfolgte mit Hilfe von Guinier-

Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) (vgl. Tabelle I).

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in Nujol bzw. CsJ mit dem Fourierspektralphotometer FS720 der Fa. RIIC bzw. mit dem Gitterspektrographen 325 der Fa. Perkin Elmer.

References

1. J. C. JOUBERT AND A. DURIF, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **89**, 26 (1966).
2. F. K. LOTGERING, R. P. V. STAPELE, G. H. A. M. V. D. STEEN, AND J. S. V. WIERINGEN, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 799 (1969).
3. H. C. PINCH, M. J. WOODS, AND E. LOPATIN, *Mater. Res. Bull.* **5**, 425 (1970).
4. B. A. DE ANGELIS, V. G. KERAMIDAS, AND W. B. WHITE, *J. Solid State Chem.* **3**, 358 (1971).
5. H. D. LUTZ, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1417 (1969).
6. H. D. LUTZ AND H. HAEUSELER, *J. Solid State Chem.* **13**, 215 (1975).
7. K. WAKAMURA, T. ARAI, S. ONARI, K. KUDO, AND T. TAKAHASHI, *J. Phys. Soc. Japan* **35**, 1430 (1973).
8. J. PREUDHOMME AND P. TARTE, *Spectrochim. Acta Part A* **27**, 1817 (1971).