

FIR- und Ramanspektren von ternären Chalkogeniden des Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber

H. HAEUSELER

Laboratorium für Anorganische Chemie der GH Siegen, 5900 Siegen 21, Germany

Received December 12, 1977; in revised form May 15, 1978

The FIR-spectra of the compounds AB_2X_4 with $A = \text{Zn, Cd, Hg}$; $B = \text{Ga, In}$ and $X = \text{S, Se}$ and the Raman-spectra of AGa_2S_4 with $A = \text{Zn, Cd, Hg}$ have been recorded on powder samples. By comparison of the spectra of $ZnGa_2S_4$ with both the group theoretical predictions and the spectra of $CdGa_2S_4$ and $HgGa_2S_4$, the space group of $ZnGa_2S_4$, which cannot be determined by X-ray methods, is determined to be $I\bar{4}$. For the three possible space groups of compounds with the stoichiometry AB_2X_4 crystallizing in defect zinkblende-type structures $I\bar{4}$, $I\bar{4}2m$, and $P\bar{4}2m$ a unit-cell group analysis and Cartesian symmetry coordinates are given.

Die optischen Phononen ternärer Chalkogenide $A^I B^{III} X_2$ mit Chalkopyritstruktur sind in jüngster Zeit intensiv untersucht worden (1–5). In enger struktureller Verwandtschaft mit der Chalkopyritstruktur stehen zahlreiche Verbindungen der Zusammensetzung $A^{II} B_2^{III} X_4$, die in Defektvarianten des Chalkopyritgitters (6) kristallisieren. Besonders häufig ist dabei nach Untersuchungen von Hahn *et al.* (7) die Raumgruppe $I\bar{4}$. Daneben müssen aber für einige Verbindungen auch die Raumgruppen $I\bar{4}2m$ und $P\bar{4}2m$ diskutiert werden.

Ausgehend von der Frage nach den Strukturen von $ZnGa_2S_4$ und $ZnGa_2Se_4$, die mit röntgenographischen Methoden wegen des nahezu gleichen Streuvermögens von Zn und Ga nicht geklärt werden können, haben wir damit begonnen, die Schwingungsspektren von Verbindungen der Stöchiometrie AB_2X_4 , die in Zinkblende-Defektstrukturen kristallisieren, zu untersuchen.

Experimentelles

Die Darstellung der untersuchten Substanzen erfolgte durch Zusammensintern der binären Sulfide bzw. Selenide in evakuierten Quarzampullen bei 900°C . Um phasenreine gut kristallisierte Produkte zu erhalten, wurden die Proben mehreren Glühperioden von jeweils drei Tagen Dauer unterworfen.

Die Produkte wurden röntgenographisch mit Hilfe von Guinier Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$) charakterisiert. Die Gitterkonstanten stimmen mit den Literaturwerten (7) gut überein. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Fourierspektralphotometer RIIC FS 720 und dem Gitterspektrometer PE 325 in Nujol bzw. CsJ. Die Ramanspektren wurden an Pulverproben in der 90° Probenanordnung mit dem Laser-Ramanspektrometer Coderg T 800 unter Verwendung der Linien bei 514,5 und 488,0 nm eines Argon-Ionen-Lasers aufgenommen.

Schwingungsabzählung und Symmetriekoordinaten

CdGa_2S_4 , HgGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , HgGa_2Se_4 , ZnIn_2Se_4 und HgIn_2Se_4 kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}$ (S_4^2) mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle (7).

Formal läßt sich diese Struktur aus der Chalkopyritstruktur dadurch ableiten, daß 2 Metallagen unbesetzt bleiben. Die Basiszelle für die Abzählung der Gitterschwingungen und die Aufstellung von Symmetriekoordinaten enthält eine Formeleinheit AB_2X_4 . Sie entspricht der in der c -Achse halbierten Elementarzelle (vgl. Abb. 1).

Das Ergebnis der Schwingungsabzählung (Wellenvektor $k = 0$) zeigt die Tabelle I. IR-aktiv sind die Schwingungen der Rassen B und E , Raman-aktiv die Schwingungen vom Typ A , B und E .

TABELLE I

GITTSCHWINGUNGEN DER THIOGALLATE AB_2X_4 (RAUMGRUPPE $I\bar{4}$)^a

	n_A	n_B	n_X	$\sum n$	T	
A	—	—	3	3	—	Ra
B	1	2	3	5	1	Ra, IR
E	1	2	3	5	1	Ra, IR

^a n_A , n_B , n_X = Zahl der unabhängigen Symmetriekoordinaten (vgl. Tab. IV) der Metallatome A und B sowie der Nichtmetallatome X ; $\sum n$ = Gesamtzahl der Gitterschwingungen; T = Translationen.

Für ZnGa_2S_4 und ZnGa_2Se_4 muß nach Hahn *et al.* (7) neben der Raumgruppe $I\bar{4}$ auch die sehr ähnliche Struktur der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ (D_{2d}^{11}) diskutiert werden, die als eine Defektvariante der Stannitstruktur aufgefaßt werden kann.

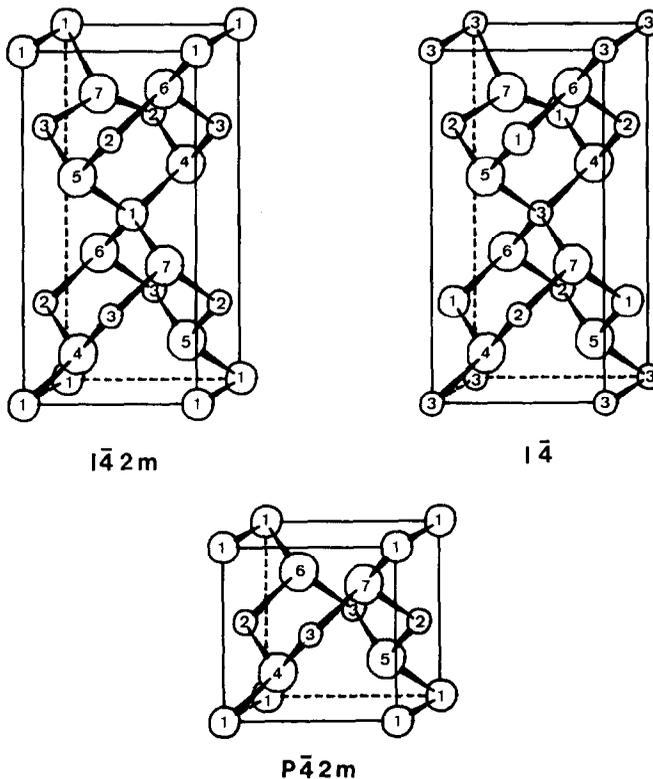


ABB. 1. Elementarzellen von Zinkblende-Defekt-Strukturen der Stöchiometrie AB_2X_4 in den Raumgruppen $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}$ und $P\bar{4}2m$: 1 = A-Atome; 2, 3 = B-Atome; 4, 5, 6, 7 = X-Atome

TABELLE II

GITTERSCHWINGUNGEN DER THIOGALLATE AB_2X_4
(RAUMGRUPPE $I\bar{4}2m$)^a

	n_A	n_B	n_X	$\sum n$	T	
A_1	—	—	2	2	—	Ra
A_2	—	—	1	1	—	
B_1	—	1	1	2	—	Ra
B_2	1	1	2	3	1	Ra, IR
E	1	2	3	5	1	Ra, IR

^a n_A, n_B, n_X = Zahl der unabhängigen Symmetriekoordinaten (vgl. Tab. V) der Metallatome A und B sowie der Nichtmetallatome X ; $\sum n$ = Gesamtzahl der Gitterschwingungen; T = Translationen.

Die Elementarzelle (vgl. Abb. 1) enthält 2, die Basiszelle nur 1 Formeleinheit AB_2X_4 . Die Tabelle II zeigt die aus der Basiszellengruppe folgende Verteilung der Gitterschwingungen auf die verschiedenen Rassen. IR-aktiv sind die Schwingungen der Rassen B_2 und E , Raman-aktiv die Schwingungen vom Typ A_1, B_1, B_2 und E (vgl. auch Miller *et al.* (8)).

$CdIn_2Se_4$ kristallisiert nach Hahn *et al.* (7) in der Raumgruppe $P4_2m$ (D_{2d}^1) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle, wobei die Metallatome schichtweise die Tetraederlücken des Selenteilgitters besetzen (vgl. Abb. 1). Das Ergebnis der Schwingungsabzählung für den Wellenvektor $k = 0$ ist in der Tab. III zusammengestellt. IR-aktiv sind die Schwingungen der Rassen B_2 und E , Raman-

TABELLE III

GITTERSCHWINGUNGEN VON $CdIn_2S_4$ (RAUMGRUPPE $P4_2m$)^a

	n_{Cd}	n_{In}	n_{Se}	$\sum n$	T	
A_1	—	—	2	2	—	Ra
A_2	—	1	1	2	—	
B_1	—	—	1	1	—	Ra
B_2	1	1	2	3	1	Ra, IR
E	1	2	3	5	1	Ra, IR

^a n_{Cd}, n_{In}, n_{Se} = Zahl der unabhängigen Symmetriekoordinaten (vgl. Tab. VI) der Metallatome Cd und In sowie der Nichtmetallatome Se ; $\sum n$ = Gesamtzahl der Gitterschwingungen; T = Translationen.

TABELLE IV

SYMMETRIEKOORDINATEN DER THIOGALLATE AB_2X_4
(RAUMGRUPPE $I\bar{4}$)^a

A	$q_1 = \frac{1}{2}(x_4 - x_5 + y_6 - y_7)$
	$q_2 = \frac{1}{2}(x_6 - x_7 - y_4 + y_5)$
	$q_3 = \frac{1}{2}(z_4 + z_5 - z_6 - z_7)$
B	$q_4 = z_1 \quad q_5 = z_2 \quad q_6 = z_3$
	$q_7 = \frac{1}{2}(x_6 - x_7 + y_4 - y_5)$
	$q_8 = \frac{1}{2}(x_4 - x_5 - y_6 + y_7)$
	$q_9 = \frac{1}{2}(z_4 + z_5 + z_6 + z_7)$
E	$q_{10} = x_1 \quad q_{11} = x_2 \quad q_{12} = x_3$
	$q_{13} = \frac{1}{2}(x_4 + x_5 + x_6 + x_7)$
	$q_{14} = \frac{1}{2}(y_4 + y_5 - y_6 - y_7)$
	$q_{15} = \frac{1}{2}(z_4 - z_5 - z_6 + z_7)$

^a In der Rasse E ist jeweils nur die reale Komponente der entarteten Symmetriekoordinaten angegeben. Die Numerierung der Atome bezieht sich auf Abb. 1.

TABELLE V

SYMMETRIEKOORDINATEN DER THIOGALLATE AB_2X_4
(RAUMGRUPPE $I\bar{4}m$)^a

A_1	$q_1 = \frac{1}{2(2^{1/2})}(x_4 - x_5 - x_6 + x_7 - y_4 + y_5 - y_6 + y_7)$
	$q_2 = \frac{1}{2}(z_4 + z_5 - z_6 - z_7)$
A_2	$q_3 = \frac{1}{2(2^{1/2})}(x_4 - x_5 + x_6 - x_7 - y_4 + y_5 + y_6 - y_7)$
	$q_4 = \frac{1}{(2^{1/2})}(z_2 - z_3)$
B_1	$q_5 = \frac{1}{2(2^{1/2})}(x_4 - x_5 - x_6 + x_7 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7)$
	$q_6 = z_1 \quad q_7 = \frac{1}{(2^{1/2})}(z_2 + z_3)$
	$q_8 = \frac{1}{2(2^{1/2})}(x_4 - x_5 + x_6 - x_7 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7)$
B_2	$q_9 = \frac{1}{2}(z_4 + z_5 + z_6 + z_7)$
	$q_{10} = x_1 \quad q_{11} = \frac{1}{(2^{1/2})}(x_2 + x_3)$
E	$q_{12} = \frac{1}{(2^{1/2})}(y_2 - y_3)$
	$q_{13} = \frac{1}{2}(x_4 + x_5 + x_6 + x_7)$
	$q_{14} = \frac{1}{2}(y_4 + y_5 - y_6 - y_7)$
	$q_{15} = \frac{1}{2}(z_4 - z_5 + z_6 - z_7)$

^a Vgl. Tabl IV.

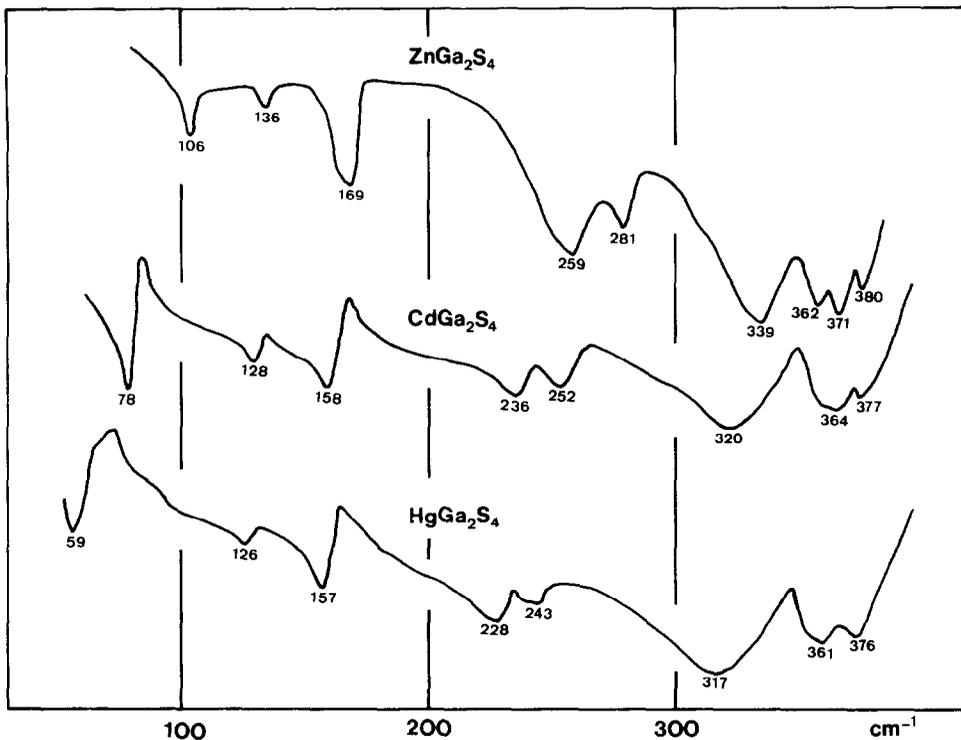


ABB. 2. IR-Spektren von ZnGa₂S₄, CdGa₂S₄ und HgGa₂S₄ (Nujol/RIIC FS720).

Bei den im Chalkopyritgitter kristallisierenden Verbindungen CuGaS₂ und CuInS₂ findet man aufgrund weitreichender elektrostatischer Wechselwirkungen Aufsplittings in transversale und longitudinale Schwingungen in der Größenordnung von 20–30 cm⁻¹ (4). Für HgIn₂Te₄ wird eine TO-LO-Aufspaltung von max. 10 cm⁻¹ beobachtet (8). Man muß daher auch bei den hier untersuchten Verbindungen ein TO-LO-splitting in etwa der gleichen Größe erwarten.

In dem Ramanspektrum des ZnGa₂S₄ treten 6 Schwingungsfrequenzen auf, die nicht in den IR-Spektren beobachtet werden können (vgl. Tab. VII). Diese müssen teilweise LO-Schwingungen zugeordnet werden, da nur die 3 ramanaktiven Schwingungen der Rasse A nicht auch gleichzeitig IR-aktiv sind. So müssen sicherlich die Raman-Linien bei 356 und 398 cm⁻¹ LO-Schwingungen zugeordnet werden, wobei sich in beiden Fällen eine TO-LO-Aufspaltung von 18 cm⁻¹ ergibt. Für

die LO-Schwingung bei 356 cm⁻¹ findet man die entsprechende TO-Schwingung im IR- und Raman-Spektrum innerhalb der Meßgenauigkeit bei der gleichen Frequenz. Dies deutet darauf hin, daß in den IR-Spektren dieser Verbindungen die Frequenzen der Absorptionsmaxima in guter Näherung mit den Eigenfrequenzen der TO-Moden übereinstimmen.

Exakte Werte für die TO- und LO-Frequenzen und ihre Zuordnung können jedoch nur über IR-Reflexionsuntersuchungen bzw. Ramanmessungen an Einkristallen erhalten werden.

Da für die zusätzlich im Ramanspektrum auftretenden Linien neben einem TO-LO-splitting auch die Möglichkeit von Ramanprozessen 2. Ordnung in Betracht gezogen werden muß, haben wir das Raman-Spektrum von CdGa₂S₄ auch bei 120 K gemessen, ohne jedoch daraus einen Hinweis auf Zwei-Phononen-Prozesse zu erhalten.

Ein Vergleich der IR- und Raman-Spektren

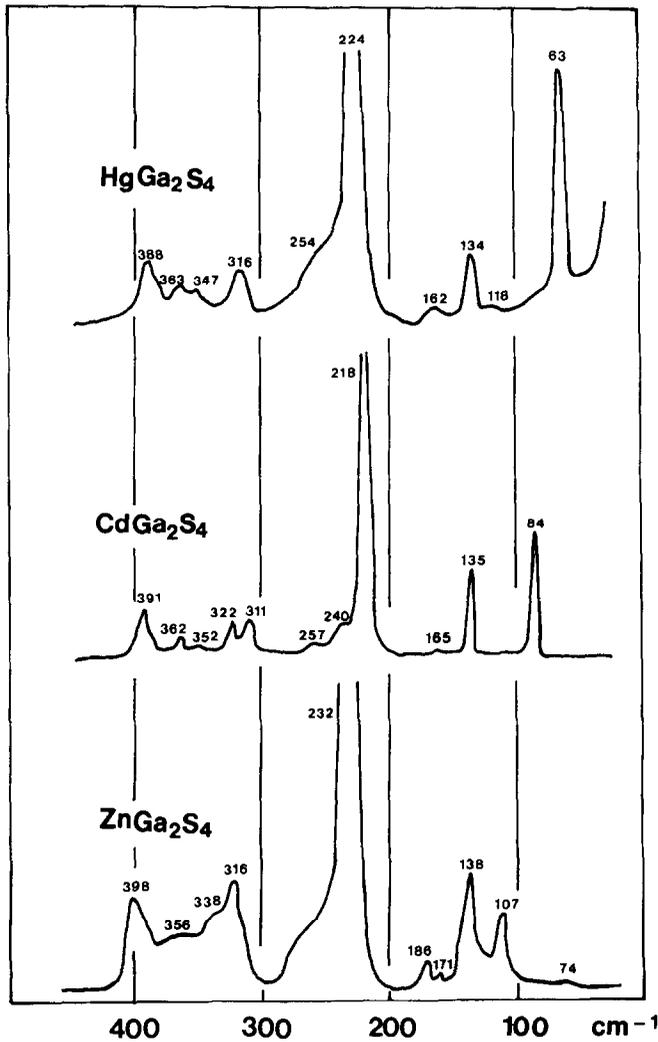


ABB. 3. Raman-Spektren von ZnGa_2S_4 , CdGa_2S_4 und HgGa_2S_4 (514.5 nm , Auflösung $3,5 \text{ cm}^{-1}$, Coderg T 800).

zeigt, daß alle Schwingungsfrequenzen beim Austausch sowohl der zwei- bzw. dreiwertigen Metallatome als auch der Chalkogenatome mit steigendem Atomgewicht langwellig verschoben werden. Der Einfluß der Massen auf die Lage der Maxima ist jedoch bei den verschiedenen Schwingungen sehr unterschiedlich. So werden z. B. in den IR-Spektren der Verbindungen ZnGa_2S_4 , CdGa_2S_4 und HgGa_2S_4 (vgl. Abb. 2) das langwelligste Maximum ($106\text{--}78\text{--}59 \text{ cm}^{-1}$) und die Maxima im Bereich von $230\text{--}340 \text{ cm}^{-1}$ ($259\text{--}236\text{--}228$, $281\text{--}252\text{--}243$ und $339\text{--}320\text{--}317 \text{ cm}^{-1}$) beson-

ders stark verschoben. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die IR-Spektren der Verbindungen AGa_2Se_4 (vgl. Abb. 4) und AlIn_2Se_4 (vgl. Abb. 5). Dies deutet offensichtlich auf eine besonders starke Beteiligung der zweiwertigen Metalle an diesen Schwingungen hin.

Beim Austausch von Gallium gegen Indium werden dagegen, wie man z.B. durch Vergleich der IR-Spektren von ZnGa_2Se_4 und ZnIn_2Se_4 (vgl. Abb. 4 und 5) erkennen kann, die kurzwelligen Maxima stark langwellig verschoben, während alle anderen Maxima nur Verschiebungen von $<20 \text{ cm}^{-1}$ erfahren. Dies

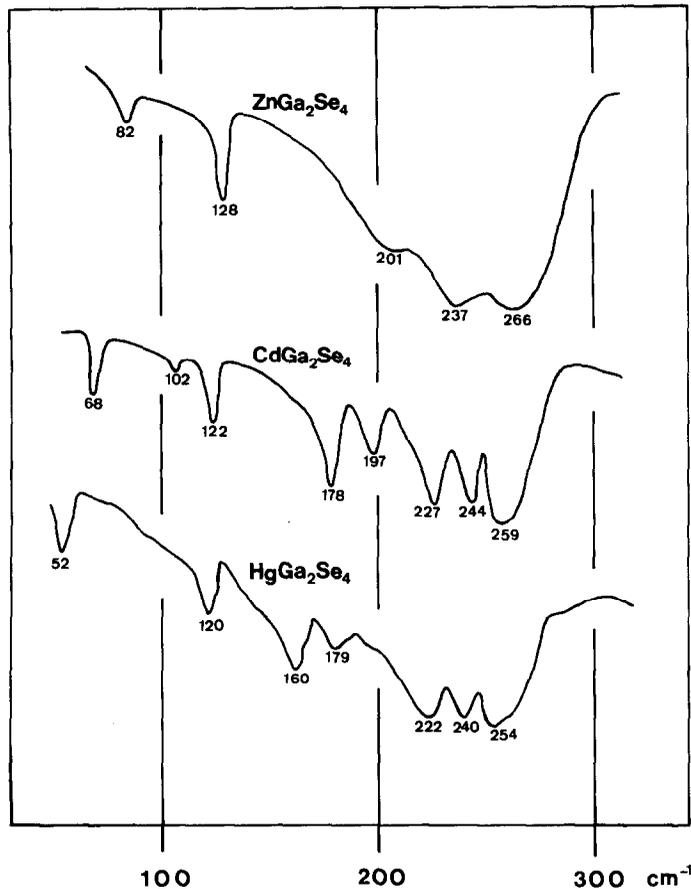


ABB. 4. IR-Spektren von ZnGa_2Se_4 , CdGa_2Se_4 und HgGa_2Se_4 (Nujol/RIIC FS720).

demonstriert die intensive Beteiligung der dreiwertigen Metallatome insbesondere an den kurzwelligeren Schwingungen. Aber auch die Chalkogenatome haben auf die kurzwelligeren Schwingungen sehr großen Einfluß (vgl. die Spektren von CdGa_2S_4 und GdGa_2Se_4 in Abb. 2 und 4).

Bei den Verbindungen AlIn_2Se_4 und ZnGa_2Se_4 (vgl. Abb. 4 und 5) fällt auf, daß die IR-Spektren im kurzwelligen Bereich nur sehr wenig strukturiert sind. Die relativ großen Halbwertsbreiten der Absorptionsmaxima könnten durch eine Störung der Translations-symmetrie, d. h. eine nicht vollständige Ordnung der Metallatome, verursacht sein.

Schwingungsformen

Da die Struktur der Raumgruppe $I\bar{4}$ eine Defektvariante der Chalkopyritstruktur ist, kann man annehmen, daß sich die Schwingungsformen der Normalschwingungen in den beiden Strukturen nur wenig unterscheiden. Berücksichtigt man ferner die Beziehungen zwischen der Punktgruppe D_{2d} und ihrer Untergruppe S_4 , so findet man, daß die Normalschwingungen der Rassen A_1 und A_2 des Chalkopyrits in der Rasse A der Punktgruppe S_4 , die Schwingungen der Rassen B_1 und B_2 in der Rasse B sowie die Schwingungen der Rasse E in der Rasse E auftreten.

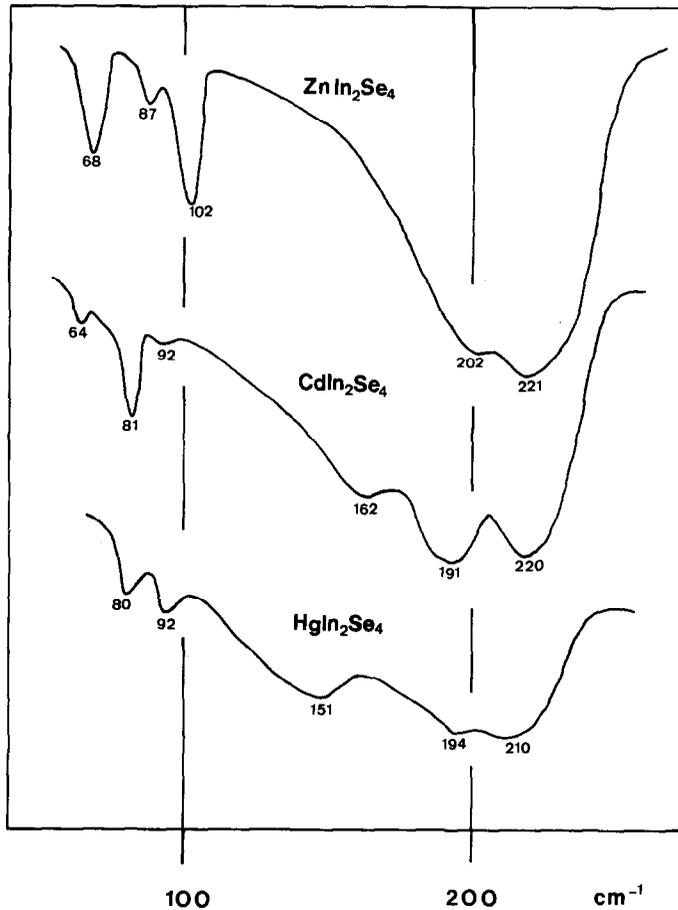


ABB. 5. IR-Spektren von ZnIn_2Se_4 , CdIn_2Se_4 und HgIn_2Se_4 (Nujol/RIIC FS720).

Von Holah *et al.* (9) und von Lauwers *et al.* (10) sind Schwingungsformen für die Gitterschwingungen des Chalkopyritgitters angegeben worden, wobei die Ergebnisse von Lauwers auf einer Kraftkonstantenrechnung unter Einbeziehung von long-range-Kräften beruhen.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse und der in Tab. IV angegebenen Symmetriekoordinaten ergeben sich die in der Tab. VIII zusammengestellten Linearkombinationen von Symmetriekoordinaten in den Normalschwingungen der Thiogallate mit der Raumgruppe $I\bar{4}$. Die daraus resultierenden Schwingungsformen der Gitterschwingungen sind in der Abb. 6 dargestellt.

Die Schwingungen ν_6 , ν_8 , ν_{11} und ν_{12} sollten

aufgrund ihres größeren Valenzschwingungsanteils kurzwelliger liegen als die Schwingungen ν_4 , ν_5 , ν_9 und ν_{10} , die einen relativ großen Winkeldeformationscharakter besitzen. Die Schwingungen ν_7 und ν_{13} sollten aufgrund der damit verbundenen relativ großen Dipolmomentsänderung zu starken Absorptionen im IR-Spektrum Anlaß geben. Die Schwingungen ν_2 und ν_3 , die im Chalkopyritgitter inaktiv sind, erwarten wir bei den Thiogallaten nur mit sehr geringer Intensität, so daß sie unter den experimentellen Bedingungen wahrscheinlich nicht beobachtet werden können.

Unter Zugrundelegung dieser Kriterien und der Zuordnung der Chalkopyritspektren von Koschel *et al.* (4) sowie Lauwers *et al.* (10) haben wir eine Zuordnung auch für die Gitter-

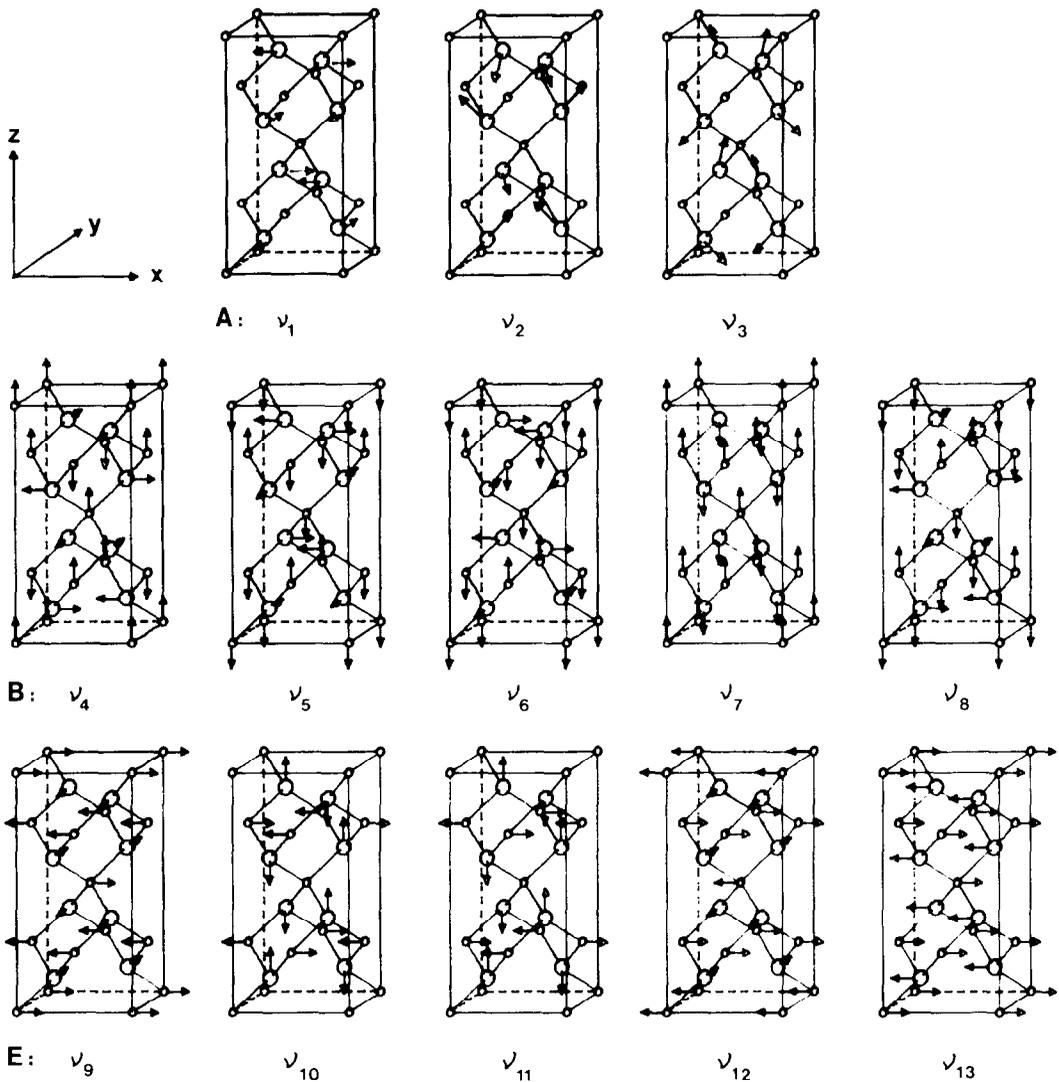


ABB. 6. Schwingungsformen der Gitterschwingungen der Thiogallate in der Raumgruppe $I4$ (vgl. Abb. 1).

schwingungen der Thiogallate vorgenommen (vgl. Tab. VII). Der experimentelle Beweis dieser Zuordnung kann jedoch nur durch Messungen an Einkristallen erfolgen.

Struktur von $ZnGa_2S_4$ und $ZnGa_2Se_4$

Die beiden von Hahn *et al.* (7) für $ZnGa_2S_4$ und $ZnGa_2Se_4$ vorgeschlagenen Raumgruppen unterscheiden sich nach der Schwingungsabzählung (vgl. Tab. I und II) in

der Zahl der IR- bzw. Ramanaktiven Schwingungsfrequenzen. Danach erwartet man in der Raumgruppe $I4$ 10 IR-aktive und 13 Raman-aktive Schwingungen und in der Raumgruppe $I4_2m$ 8 IR- und 12 Raman-aktive Schwingungen.

Experimentell beobachtet werden im IR-Spektrum des $ZnGa_2S_4$ (vgl. Abb. 1) 9 Absorptionsmaxima und im Raman-Spektrum (vgl. Abb. 2) 7 Linien. Das bedeutet, daß aufgrund der Zahl der im IR-Spektrum beobachteten Schwingungen die Raumgruppe

TABELLE VIII

LINEARKOMBINATIONEN DER SYMMETRIEKOORDINATEN IN DEN SCHWINGUNGSFORMEN DER GITTERSCHWINGUNGEN DER THIOGALLATE IN DER RAUMGRUPPE $I\bar{4}^a$

	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_7	q_8	q_9	q_{10}	q_{11}	q_{12}	q_{13}	q_{14}	q_{15}
ν_1		+													
ν_2	+		+												
ν_3	+		-												
ν_4				-	+	+		+	(-)						
ν_5				-	+	-	-		(+)						
ν_6				-	+	-	+		(+)						
ν_7				+	+	+			-						
ν_8				+	-	-		+	(-)						
T_z				+	+	+			+						
ν_9										-	-	+		+	
ν_{10}										-	+				+
ν_{11}										+	-				+
ν_{12}										+	+	-		+	
ν_{13}										+	+	+	-		
T_x										+	+	+	+		

^a Vgl. Tab. IV und Abb. 6.

$I\bar{4}2m$ für die Struktur des $ZnGa_2S_4$ ausgeschlossen werden muß. $ZnGa_2S_4$ kristallisiert demnach, wie schon die starke Ähnlichkeit sowohl der IR- als auch der Ramanspektren von $ZnGa_2S_4$ mit denen von $CdGa_2S_4$ und $HgGa_2S_4$ vermuten läßt, in der Raumgruppe $I\bar{4}$.

Das IR-Spektrum des $ZnGa_2Se_4$ weist nur 5 Absorptionsmaxima auf, von denen die drei kurzwelligsten relativ breit sind, ein Bild wie es auch das IR-Spektrum des nach Hahn *et al.* (7) in der Raumgruppe $I\bar{4}$ kristallisierenden $ZnIn_2Se_4$ zeigt. Die ebenfalls in der Raumgruppe $I\bar{4}$ kristallisierenden Verbindungen $CdGa_2Se_4$ und $HgGa_2Se_4$ (7) zeigen dagegen wie $ZnGa_2S_4$ sehr viel stärker strukturierte IR-Spektren. Eine Entscheidung darüber, ob $ZnGa_2Se_4$ in der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ oder $I\bar{4}$ kristallisiert, ist daher aufgrund dieser Untersuchungen nicht möglich.

Note added in proof: Anmerkung bei der Korrektur: Nach Einsendung dieser Arbeit erschien eine Unter-

suchung von V. Ju. Slivka *et al.*, *Ukr. Fiz. Zh.* **22**, 1951 (1977) über Schwingungsspektren von $CdGa_2S_4$.

Literatur

1. J. P. v. D. ZIEL, A. E. MEIXNER, H. M. KASPER, UND J. A. DITZENBERGER, *Phys. Rev. B* **9**, 4286 (1974).
2. W. H. KOSCHEL, V. HOHLER, A. RÄUBER, UND J. BAARS, *Solid State Commun.* **13**, 1011 (1973).
3. W. H. KOSCHEL, F. SORGER, UND J. BAARS, *J. Phys.* **9**, 177 (1975).
4. W. H. KOSCHEL UND M. BETTINI, *Phys. Status Solidi B* **72**, 729 (1975).
5. A. S. POPLAVNOI UND V. G. TJUTEREV, *J. Phys.* **9**, 169 (1975).
6. K.-J. RANGE UND H.-J. HÜBNER, *Z. Naturforsch. B* **30**, 145 (1975).
7. H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A.-D. STÖRGER, UND G. STÖRGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 241 (1955).
8. A. MILLER, D. J. LOCKWOOD, A. MACKINNON, UND D. WEARE, *J. Phys. C* **9**, 2997 (1976).
9. G. D. HOLAH, J. S. WEBB, UND H. MONTGOMERY, *J. Phys. C* **7**, 3875 (1974).
10. H. A. LAUWERS UND M. A. HERMANN, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 983 (1977).