

Mischkristallbildung in den Systemen  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ,  
 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  und  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$   
Chromchalkogenide, 5. Mitt.<sup>1</sup>

Von

H. D. Lutz und R.-A. Becker

unter Mitwirkung von W. Türk und V. Buch

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
Bundesrepublik Deutschland

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1972)

*Chromium Chalcogenides, V. Miscibility within the Systems*  
 $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ — $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ — $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ — $\text{CuCr}_2\text{S}_4$

The miscibility within the systems  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ — $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ — $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ — $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  was studied by annealing the elements or binary sulphides. In the thiospinels  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ , 20 per cent of cobalt and 26 per cent of copper, resp., can be substituted by nickel at 950 °C. In monoclinic  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ , only small amounts of cobalt or copper are dissolved. The formation of a complete solid solution series was observed between the semiconducting ferrimagnetic  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  and the metallic conducting ferromagnetic  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ . The deviation from Vegard's rule of lattice constants is discussed with respect to the electrical and magnetic behaviour of the solid solution series.

Durch Zusammensintern der Elemente bzw. der binären Sulfide wurde die gegenseitige Mischbarkeit in den Systemen  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ — $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ — $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  und  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ — $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  untersucht. In den Thiospinellen  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  und  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  können bis zu 20 (26) At% des Kobalts (Kupfers) durch Nickel substituiert werden (950 °C), in das monokline  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  wird nur wenig Kobalt bzw. Kupfer eingebaut. Zwischen dem halbleitenden, ferrimagnetischen Kobaltchromthiospinell und der metallisch leitenden, ferromagnetischen Kupferverbindung wurde lückenlose Mischkristallbildung beobachtet. Der von der Vegardschen Regel abweichende Verlauf der Gitterkonstanten wird im Vergleich mit dem elektrischen und magnetischen Verhalten der Mischkristallreihe diskutiert.

Die ternären Chromsulfide der Reihe  $M\text{Cr}_2\text{S}_4$  der 3d-Übergangsmetalle ( $M$  = Mangan bis Zink) kristallisieren mit Ausnahme der

Nickelverbindung im Spinellgitter,  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ <sup>2, 3</sup> sowie Hochdruckphasen von  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  und  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ <sup>4, 5</sup> in der monoklin verzerrten Nickelarsenid-Defektstruktur des  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ -Typs. Zur Bestimmung der Grenzzusammensetzung für das Umklappen des Spinellgitters in die NiAs-Defektstruktur haben wir die gegenseitige Mischbarkeit in den Systemen  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ — $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ — $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  und  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ — $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  unter-

Tabelle 1. Phasenzusammensetzung und Kristalldaten (Å) im System  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Zusammensetzung $x$	Spinell	$a_0$	$a_0^a$	monoklin	$d_{020}$	$d_{004}$
$\text{CoCr}_2\text{S}_4$	++++	9,923 <sup>b</sup>	9,918	---	—	—
0,02	++++	9,920	—	---	—	—
0,04	++++	9,918	—	---	—	—
0,08	++++	9,919	—	---	—	—
0,12	++++	9,907	—	---	—	—
0,14	++++	9,911	—	---	—	—
0,16	++++	9,909	—	---	—	—
0,18	++++	9,912	—	---	—	—
0,19	++++	9,912	—	---	—	—
0,20	++++	9,909	9,907	---	—	—
0,21	+++	(9,909) <sup>c</sup>	—	+	—	—
0,25	+++	(9,906) <sup>c</sup>	9,905	+	—	—
0,30	++	(9,909) <sup>c</sup>	9,900	++	—	—
0,60	+	—	—	+++	1,701	1,386
0,70	+	—	—	+++	1,697	1,384
0,80	+	—	—	+++	1,698	1,385
0,86	---	—	—	++++	1,701	1,385
0,90	---	—	—	++++	1,700	1,384
$\text{NiCr}_2\text{S}_4$	---	—	—	++++	1,697	1,385

<sup>a</sup> Nach *Lisnyak* und *Lichter*<sup>6</sup>.

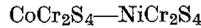
<sup>b</sup> 9,90<sup>20</sup>, 9,918<sup>6</sup>, 9,923<sup>8, 19</sup>, 9,93<sup>11</sup>, 9,932<sup>9</sup>.

<sup>c</sup> Gitterkonstante des Spinells im Zweiphasengebiet.

sucht sowie zur Ermittlung des Übergangs des elektrischen und magnetischen Verhaltens in der Mischkristallreihe zwischen dem metallisch leitenden, ferromagnetischen  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  und der halbleitenden, bei Raumtemperatur paramagnetischen Kobaltverbindung elektrische und magnetische Messungen vorgenommen.

Die *Darstellung der Präparate* erfolgte durch Zusammensintern der Elemente (oder der binären bzw. ternären Sulfide) in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen. Da im untersuchten Temperaturbereich (600—950 °C) die Einstellung der Gleichgewichte nur sehr langsam erfolgt, wurden die Proben nach jeweils 80stdg. Tempern sorgfältig gemörsert und zwei weitere Male erhitzt.

Die Röntgenaufnahmen zur Phasenanalyse und zur Bestimmung der Kristalldaten wurden nach *Straumanis* mit Cr-K $\alpha$ -Strahlung bzw. mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung in einer *Guinier*-Kamera der Firma Nonius vorgenommen. Bei den *Straumanis*-Aufnahmen wurde zur Eichung NaCl zugemischt, die *Guinier*-Aufnahmen wurden mit Al bzw. Si geeicht. Die Gitterkonstanten der Spinelle wurden aus den korrigierten  $\theta$ -Werten der höheren Reflexe bestimmt.



Im Spinellgitter des  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  können bei 950 °C bis zu 20 At% des Kobalts durch Nickel ersetzt werden (Tab. 1). Die Gitterkonstante des

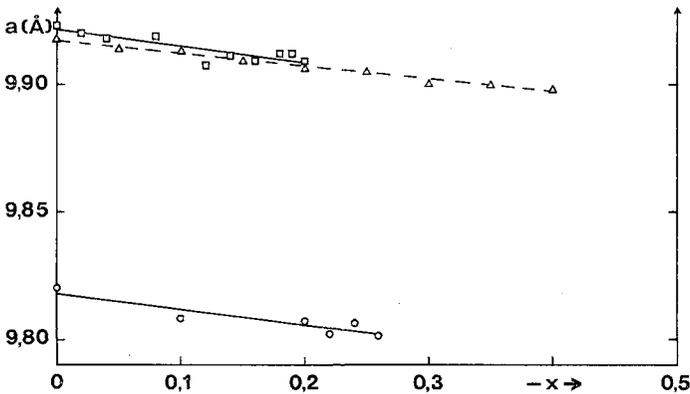


Abb. 1. Gitterkonstanten der Spinellphasen in den Systemen  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  (□, △ Lit. 6) und  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  (○)

Kobaltchromthiospinells nimmt mit steigendem Nickelgehalt von 9,923 Å des reinen  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  auf 9,909 Å ( $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ) ab (Abb. 1). Die Bestimmung der Mischungsgrenze erfolgte aus dem Verlauf der Gitterkonstanten (konstanter Wert im Zweiphasengebiet) sowie auf Grund des Auftretens der Reflexe der beiden koexistierenden Phasen in den *Guinier*-Aufnahmen.

Während unserer Untersuchungen berichteten *Lisnyak* und *Lichter*<sup>6</sup>, daß nach röntgenographischen und magnetischen Messungen bis zu 40 At% Nickel in den Kobaltchromthiospinell eingebaut werden. Die Löslichkeit des  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  in  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  nimmt nach orientierenden Messungen zwar mit steigender Temperatur zu, doch selbst nach Tempern bei 1100 °C waren in einer Probe der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$  deutlich die Reflexe des  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  zu sehen, während die Gitterkonstante der Spinellphase wie bei der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Cr}_2\text{S}_4$  9,909 Å betrug.

In das monokline  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  wird bei 950 °C nur wenig Kobalt eingebaut. Die genaue Bestimmung der Grenzzusammensetzung ist jedoch sehr schwierig, weil das monokline Sulfid aus dem heterogenen Reaktionsgemisch nicht isoliert werden kann und die Gitterkonstanten nur unwesentlich von der Zusammensetzung beeinflußt werden. Bei höherem Druck, wenn auch das

$\text{CoCr}_2\text{S}_4$  in der monoklin verzerrten NiAs-Defektstruktur kristallisiert<sup>4, 5</sup>, liegt möglicherweise vollständige Mischbarkeit vor.

$$\text{CuCr}_2\text{S}_4\text{—NiCr}_2\text{S}_4$$

Das System  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  kristallisiert bei 950 °C bis zu einem Wert von  $x = 0,26$  im Spinellgitter; in das monokline  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  wird nur sehr wenig Kupfer eingebaut (Tab. 2). Die Gitterkonstante des Spinells nimmt mit steigendem Nickelgehalt ab (Abb. 1):  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  9,820 Å,  $\text{Cu}_{0,74}\text{Ni}_{0,26}\text{Cr}_2\text{S}_4$  9,803 Å.

Tabelle 2. Phasenzusammensetzung und Kristalldaten (Å) im System  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Zusammensetzung $x$	Spinell	$a_0$	monoklin	$d_{020}$	$d_{004}$
$\text{CuCr}_2\text{S}_4$	++++	9,820 <sup>a</sup>	---	---	---
0,10	++++	9,808	---	---	---
0,20	++++	9,807	---	---	---
0,22	++++	9,802	---	---	---
0,24	++++	9,806	---	---	---
0,26	++++	9,801	---	---	---
0,28	+++	(9,800) <sup>b</sup>	+	---	---
0,60	+++	---	+	---	---
0,70	++	---	++	1,697	---
0,80	++	---	++	---	---
0,90	+	---	+++	1,698	1,385
0,96	---	---	++++	1,696	1,386
$\text{NiCr}_2\text{S}_4$	---	---	++++	1,697	1,385

<sup>a</sup> 9,814<sup>8, 10</sup>, 9,820<sup>11, 21</sup>, 9,833<sup>22</sup>.

<sup>b</sup> Gitterkonstante des Spinells im Zweiphasengebiet.

Bei Proben mit großem Kupfergehalt bzw. beim reinen  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  wurde eine teilweise Zersetzung unter Bildung von rhomboedrischem  $\text{CuCrS}_2$  beobachtet.  $\text{CuCrS}_2$ -freien Kupferchromthiospinell erhält man, wenn bei der Darstellung 600 °C nicht überschritten werden. Bei höheren Temperaturen führt der verhältnismäßig große Schwefelpartialdruck des  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  — unter Normaldruck zersetzt sich  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  zwischen 445 und 550 °C, wobei neben  $\text{CuCrS}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  elementarer Schwefel entsteht<sup>7</sup> — vielfach zu einem Zerspringen der Quarzröhrchen. Durch Einbau von Nickel und Kobalt wird der Schwefelpartialdruck stark herabgesetzt, so daß ohne Zersetzung bis auf 950 °C erhitzt werden kann.

$$\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{—CuCr}_2\text{S}_4$$

Im System  $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{—CuCr}_2\text{S}_4$  wurde eine lückenlose Mischkristallbildung zwischen dem metallisch leitenden, ferromagnetischen Kupferchromthiospinell und der halbleitenden, ferrimagnetischen Kobaltverbindung beobachtet. Der Verlauf der Gitterkonstanten entspricht jedoch nicht der Vegardschen Regel (Abb. 2).

Die geringfügige Streuung der Gitterkonstanten bei Proben unterschiedlicher Darstellung (vgl. Abb. 2) entspricht dem auch bei reinen Thiospinellen beobachteten Verhalten (vgl. Lit. in Tab. 1 und 2). Inwieweit Schwefel-

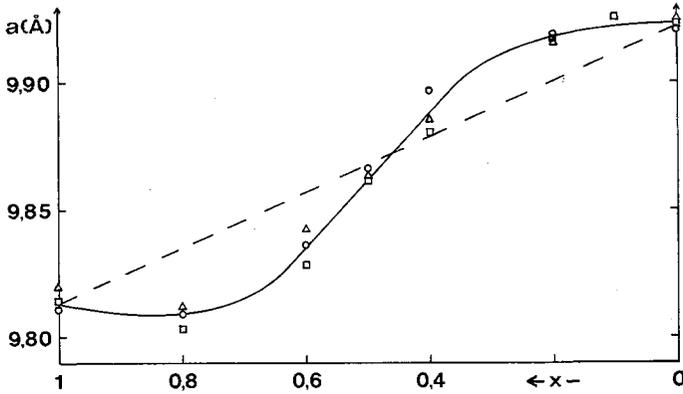


Abb. 2. Gitterkonstanten der  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ -Mischkristallreihe (○, □, △: Proben unterschiedlicher Darstellung)

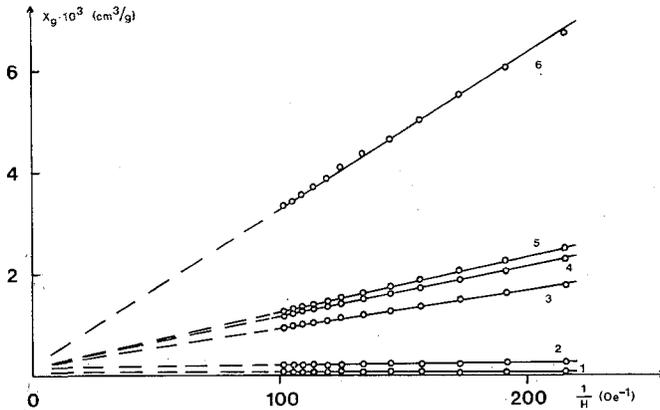


Abb. 3. Suszeptibilitäten der  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ -Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der reziproken Feldstärke [Zusammensetzung  $x$ : 1 (1), 0,8 (2), 0,4 (3), 0,5 (4) 0,6 (5), 0,2 (6)]

partialdruck bzw. Schwefelpartialdruck und Temperatur bei der Darstellung die Gitterkonstanten der Thiospinelle beeinflussen, wird zur Zeit von uns untersucht.

„Orientierende Messungen“ an Preßlingen aus polykristallinen Proben zeigten, daß die *elektrische Leitfähigkeit* schon beim Einbau von wenig

Kupfer stark zunimmt und daß die  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ -Mischkristalle oberhalb von  $x = 0,2$  metallisch leitend werden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ( $\sim \exp -q/kT$ ,  $T = 298\text{--}573\text{ K}$ ) folgt für den reinen Kobaltchromthiospinell eine Aktivierungsenergie  $q$  für die Leitfähigkeit von  $0,30\text{ eV}$  ( $0,32\text{ eV}^8$ ,  $0,27\text{ eV}^9$ ), für Proben der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_2\text{S}_4$   $0,01\text{ eV}$ .

Der *Thermokraft* der Proben kommt im gesamten Zusammensetzungsbereich ein positives Vorzeichen zu im Gegensatz zur Reihe  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , bei der nach *Lotgering* et al.<sup>10</sup> die Thermokraft mehrmals, insbesondere bei  $x = 0,5$ , das Vorzeichen wechselt.

*Suszeptibilitätsmessungen* (magnetische Waage nach *Faraday*, Feldstärke von  $5000\text{--}10\,000$  Oersted, Raumtemp.) an Mischkristallen zwischen  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  ( $T_c = 235\text{ K}^{11}$ ) und  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  ( $T_c = 420\text{ K}^{11}$ ) sind in Abb. 3 dargestellt. Aus der Abbildung läßt sich der Übergang von den bei Raumtemperatur paramagnetischen Proben zu den magnetisch geordneten Phasen erkennen (vgl. auch *Lotgering*<sup>11</sup> sowie *Haacke* und *Beegle*<sup>12</sup>). Die Molsuszeptibilität des reinen Kobaltchromthiospinells ( $T_c = 235\text{ K}^{11}$ ) wurde zu  $\chi_M = 19,5 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\text{ Mol}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) bestimmt (Literatur:  $10,8 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\text{ Mol}^{-1}$ <sup>(6)</sup>,  $\approx 14 \cdot 10^{-3}\text{ Mol}^{-1}$  (<sup>11,13</sup>)).

## Diskussion

Während die Kristallstruktur von Oxiden des Typs  $AB_2O_4$  recht gut aus den Radienverhältnissen und den Elektronegativitäten hergeleitet werden kann<sup>14</sup> —  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  kristallisiert wie andere ternäre Chromoxide im Spinellgitter (tetraedrische Umgebung des Nickels) —, so spielt bei Sulfiden und Seleniden die „site preference“-Energie eine ausschlaggebende Rolle (vgl. auch von *Philipsborn*<sup>15</sup>). Die nach den verschiedenen Bestimmungsmethoden<sup>16–18</sup> übereinstimmende Zunahme der oktaedrischen „site preference“-Energie in der Reihe  $\text{Co}^{2+} (< \text{Cu}^+) < \text{Cu}^{2+} \ll \text{Ni}^{2+} \ll \text{Cr}^{3+}$  erklärt die Kristallisation des  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  im  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ -Typ mit oktaedrischer Umgebung des Nickels trotz der nur geringen Unterschiede gegenüber  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  und  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  in den Radienverhältnissen. Die größere Löslichkeit für Nickel im Kupferchromthiospinell im Vergleich zur Kobaltverbindung (26 statt 20 At%) führen wir auf die beim Einbau von Ni nahezu unverändert bleibende Gitterkonstante des  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  zurück.

Das ungewöhnliche Verhalten der Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  wird offensichtlich von der Änderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser Spinelle beeinflusst. Mit dem Übergang zur metallischen Leitfähigkeit des  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  ist eine deutliche Verkleinerung des Molvolumens verbunden<sup>19</sup>, die sich von etwa 20 At% Kupfer bemerkbar macht (Abb. 2). Bei geringeren Kupfermengen bleiben Paramagnetismus (Raumtemperatur) und Halbleitereigenschaften des  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  erhalten. Die beobachteten Erscheinungen können auch mit dem Auftreten eines magnetostriktiven Effektes diskutiert werden.

Herrn Professor Dr. *Th. Kruck* sowie Herrn Dipl.-Chem. *G. Sylvester* danken wir für die magnetischen Messungen. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- <sup>1</sup> 4. Mitt.: *H. D. Lutz* und *K.-H. Bertram*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **393**, 59 (1972).
- <sup>2</sup> *R. J. Bouchard* und *A. Wold*, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 591 (1966).
- <sup>3</sup> *Cs. Lovász* und *H. D. Lutz*, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 313 (1970).
- <sup>4</sup> *W. Albers* und *C. J. M. Rooymans*, *Solid State Commun.* **3**, 417 (1965).
- <sup>5</sup> *R. J. Bouchard*, *Mater. Res. Bull.* **2**, 459 (1967).
- <sup>6</sup> *S. S. Lisnyak* und *B. D. Lichter*, *Trans. AIME* **245**, 2594 (1969).
- <sup>7</sup> *Y. Wada* und *K. Ametani*, *Thermochim. Acta* **2**, 237 (1971).
- <sup>8</sup> *R. J. Bouchard*, *P. A. Russo* und *A. Wold*, *Inorg. Chem.* **4**, 685 (1965).
- <sup>9</sup> *Y. Pellerin* und *P. Gibart*, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **B 269**, 615 (1969).
- <sup>10</sup> *F. K. Lotgering*, *R. P. van Stapele*, *G. H. A. M. van der Steen* und *J. S. van Wieringen*, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 799 (1969).
- <sup>11</sup> *F. K. Lotgering*, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 699 (1968).
- <sup>12</sup> *G. Haacke* und *L. C. Beegle*, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1699 (1967).
- <sup>13</sup> *P. Gibart*, *J.-L. Dormann* und *Y. Pellerin*, *Phys. Stat. Sol.* **36**, 187 (1969).
- <sup>14</sup> *K. Kugimiya* und *H. Steinfink*, *Inorg. Chem.* **7**, 1762 (1968).
- <sup>15</sup> *H. von Philipsborn*, *Z. Kristallogr.* **133**, 464 (1971).
- <sup>16</sup> *D. S. McClure*, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 311 (1957).
- <sup>17</sup> *D. Reinen*, *Structure and Bonding* **7**, 114 (1970).
- <sup>18</sup> *A. Miller*, *J. Appl. Physics Suppl.* **30**, 24 S. (1959).
- <sup>19</sup> *P. M. Raccah*, *R. J. Bouchard* und *A. Wold*, *J. Appl. Physics* **37**, 1436 (1966).
- <sup>20</sup> *Vu Van Qui* und *E. F. Bertaut*, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **90**, 109 (1967).
- <sup>21</sup> *M. Robbins*, *A. Menth*, *M. A. Miksovsky* und *R. C. Sherwood*, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 423 (1970).
- <sup>22</sup> *T. Kanomata*, *H. Ido* und *T. Kaneko*, *J. Phys. Soc. Japan* **29**, 332 (1970).