

DIFFERENZTHERMOANALYSE UND KRISTALLZÜCHTUNG IM SYSTEM $\text{In}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3$ *

VOLKER KRÄMER

Kristallographisches Institut der Universität, Hebelstr. 25, D-78 Freiburg, (B.R.D.)

(Eingegangen am 5. November 1975)

ABSTRACT

The system $\text{In}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3$ was investigated by differential thermal analysis, X-ray diffraction, and chemical vapour transport. Three intermediate compounds of the compositions $\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$, InBiS_3 , and $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ were found; single-crystals were prepared. From the results of the experiments a phase diagram was constructed.

ZUSAMMENFASSUNG

Das System $\text{In}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3$ wurde mit differenzthermoanalytischen und röntgenographischen Methoden sowie durch chemischen Transport über die Gasphase untersucht. Dabei wurden drei intermediäre Verbindungen mit den Zusammensetzungen $\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$, InBiS_3 und $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ gefunden und einkristallin hergestellt. Die Untersuchungsergebnisse führten zur Erstellung eines Phasendiagramms.

EINLEITUNG

Seit geraumer Zeit befassen wir uns mit der Herstellung und Untersuchung neuer komplexer Sulfide und Chalkogenidhalogenide mit interessierenden physikalischen Eigenschaften wie z.B. der Piezo- und Ferroelektrizität oder Ferroelastizität. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen kann man übersichtlich in einem Phasenzustandsdiagramm zusammenstellen, das dann — auf thermodynamischer Grundlage beruhend — Auskunft gibt über die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasen eines Systems in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung. Die für die Erstellung eines solchen Phasendiagramms relevanten Daten entnehmen wir einmal dem angewendeten Kristallzuchtverfahren selbst, zum anderen differenzthermoanalytischen Untersuchungen. Daneben kommen die üblichen chemischen Analysen und optischen und röntgenographischen Charakterisierungsverfahren zur Anwendung.

Ein geeignetes und heute etabliertes Verfahren zur Kristallzüchtung von Sulfiden ist der chemische Transport mittels Halogenen über die Gasphase^{1,2} (CVT: chemical

*Vorgetragen am 1. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 23.–24. Juni 1975 an der Gesamthochschule Kassel.

vapour transport). Dieser hat für die Untersuchung von Phasensystemen u.a.³ zwei Vorteile:

(1) Es können Subsolidusgebiete eines Mehrkomponentensystems bei Gleichgewichtsbedingungen untersucht werden; daher können auch solche Phasen dargestellt werden, die sich z.B. wegen hoher Dampfdrucke oder peritektischer Reaktionen nicht aus Schmelzen herstellen lassen.

(2) Die entsprechenden Verbindungen eines Zweiphasengebietes fallen im allg. einkristallin und räumlich voneinander isoliert an und sind daher im folgenden leichter chemisch und physikalisch zu charakterisieren.

Mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) lassen sich Phasenumwandlungen und damit der Verlauf der Liquidus- und Solidus- (einschl. eutektischer und peritektischer) Temperaturen im untersuchten System ermitteln, wenn die Phasenumwandlungen genügend schnell und ohne kinetische Hemmungen ablaufen. Die gleiche Einschränkung gilt bei Modifikationsänderungen.

Am Beispiel des Systems $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ sollen im folgenden die durchgeführten Untersuchungen erläutert werden; auf einige aufgetretene Komplikationen wird hingewiesen.

EXPERIMENTELLES

(A) Die DTA-Experimente

Den für die differenzthermoanalytischen Untersuchungen von Sulfiden verwendeten Ampullenmesskopf zeigt Abb. 1. Es handelt sich hierbei um eine leicht modifizierte Form eines von Bollin und Kerr⁴ vorgestellten Messkopfes. Probe und Referenz befinden sich in evakuierten Quarzglasampullen (Durchmesser 7 mm, Volumen ca. 1 cm^3); die Thermoelemente (a) stecken in einer Vertiefung im Ampullenboden. Trägerplatte (b) und Block (c) bestehen aus Ergon. Die Bohrungen des Blocks können mit Fiberfraxstopfen (d) verschlossen werden.

Mischungen von Indiumsesequisulfid und Wismutsesequisulfid wurden — abgestuft in Schritten von wenigen Mol-% — in die DTA -Ampullen eingefüllt. Die Einwaage lag bei 500 mg; das freie Restvolumen über der Probe konnte durch Einfüllen von Quarzglasmehl verkleinert werden. Als Referenz diente Quarzsand, als Temperaturfixpunkt dessen $\alpha\text{-}\beta$ -Umwandlung. Die Ampullen wurden unter Verwendung einer Netzsch-DTA-Anlage mehrmals mit Geschwindigkeiten zwischen 2 und $10^\circ\text{C min}^{-1}$ aufgeheizt und abgekühlt, bis sich reproduzierbare thermische Effekte eingestellt hatten.

(B) Die chemischen Transportexperimente

Parallel zu den DTA-Untersuchungen wurden CVT-Versuche mit den Halogenen Jod, Brom und Chlor durchgeführt. Die Elemente In, Bi und S oder die binären Komponenten In_2S_3 und Bi_2S_3 wurden im gewünschten Verhältnis in Quarzglasampullen (Länge 15 cm, Durchmesser 15 mm) bei Totaleinwaagen von 10 g eingefüllt. Danach wurde die Ampulle evakuiert ($<10^{-4}$ Torr) und durch eine

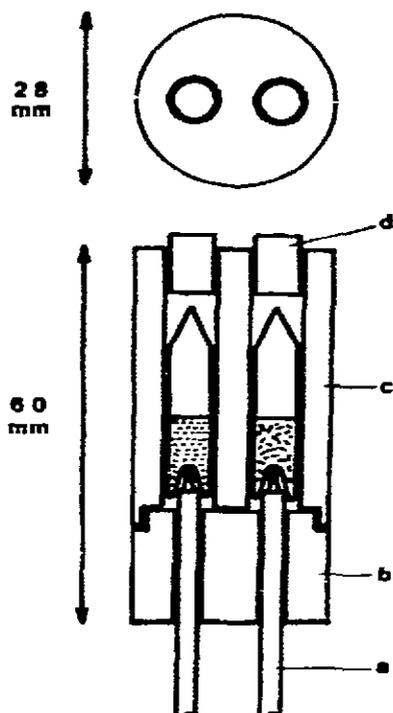


Abb. 1. DTA-Ampullenmesskopf (Erläuterungen im Text).

spezielle Vorrichtung² das Transportmittel eingebracht. Jod und Brom wurden elementar, Chlor in Form von S_2Cl_2 eingesetzt ($2-5 \text{ mg cm}^{-3}$). Die Vorreaktion der Ausgangssubstanzen zu polykristallinem Material erfolgte bei 650°C , die anschließende Kristallzuchtung bei Temperaturgradienten zwischen 680 und 600°C und einer Dauer von 2–3 Tagen.

(C) Die röntgenographische Phasenanalyse

Die bei DTA und CVT anfallenden Endprodukte wurden röntgenographisch charakterisiert. Für die Festlegung der Phasengrenzen bei Raumtemperatur wurden Pulveraufnahmen (Philips-Diffraktometer) nach der Parameter- und Intensitätsmethode (parametric method, disappearing-phase method³) ausgewertet. Einkristallaufnahmen (Laue-, Buerger-precession- und Weissenbergkamas) lieferten die Gitterkonstanten und Raumgruppen. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden Guinier-Pulverdaten (Nonius-de-Wolff-Kamera, $CuK\alpha$ -Strahlung) unter Verwendung von As_2O_3 (kubisch, $a = 11.081 \text{ \AA}$) als innerem Standard und ein Rechenprogramm, basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate, herangezogen.

EINSCHRÄNKUNGEN DES CHEMISCHEN TRANSPORTS

Der chemische Transport mittels Halogenen über die Gasphase kann versagen oder zumindest nur bedingt anwendbar sein, wenn das eingesetzte Transportmittel durch Bildung fester, thermisch stabiler Verbindungen chemisch gebunden wird.

Dieser Umstand stellte sich bei dem betrachteten System ein, da, wie sich herausstellte, Wismut eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Sulfidhalogeniden besitzt. Um das Auftreten dieser — den chemischen Transport ternärer Indium-Wismut-Sulfide störenden — Verbindungen evtl. verhindern zu können, wurden sie gezielt dargestellt, chemisch und physikalisch charakterisiert und auf ihre thermische Beständigkeit hin untersucht. Bis jetzt wurden ausser den bekannten BiSX -Verbindungen (X :Halogene) 6 gemischte Anionenverbindungen gefunden, die drei verschiedenen Verbindungstypen angehören:

(a) Die ternären Wismut-Sulfid-Halogenide vom Typ $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{X}_3$ ^{6,7}, $\text{X} = \text{J, Br}$ und Cl .

(b) Das ternäre Wismut-Sulfid-Chlorid $\text{Bi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$ ⁸, eine entsprechende Brom- oder Jodverbindung konnte nicht dargestellt werden.

(c) Die quaternären Indium-Wismut-Sulfid-Halogenide vom Typ $\text{InBi}_2\text{S}_4\text{X}^9$, $\text{X} = \text{Cl}$ und Br ; eine analoge Jodverbindung wurde nicht gefunden.

Thermogravimetrische Untersuchungen mit einer Thermowaage (Mettler TA-1/2) an den Sulfidhalogeniden in Stickstoffatmosphäre bei Normaldruck zeigten, dass die Sulfidchloride (Dissoziation bei max. 500°C) die geringste thermische Stabilität besitzen. Es wurde daher angenommen, dass die Verwendung von Chlor als Transportmittel am ehesten Erfolg bei der Züchtung ternärer Indium-Wismut-Sulfide bringen würde. In der Tat konnte hiermit neben Bi_2S_3 und den drei In_2S_3 -Modifikationen die auch bei den DTA-Experimenten gefundene Verbindung $\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ einkristallin hergestellt werden. Zusätzlich traten jedoch noch zwei weitere Verbindungen auf.

ERGEBNISSE

Die Auswertung der DTA-Kurven erfolgte in Anlehnung an die Verfahren von Gäumann¹⁰ und Etter et al.¹¹ und lieferte das in Abb. 2 dargestellte Phasenzustandsdiagramm. Die Temperaturmesspunkte sind durch kleine Kreise und Kreuze gekennzeichnet. Der sich einstellende Dampfdruck war nicht bekannt. Die indiumreiche Seite des Systems (> 90 Mol% In_2S_3) mit den drei Indiumsulfid-Modifikationen war Gegenstand gesonderter Untersuchungen^{12,13}. Auf der wismutreichen Seite liegt bei 12 Mol% In_2S_3 und 705°C ein Eutektikum, bei 32 Mol% In_2S_3 und 725°C ein Peritektikum. Die röntgenographische Phasenanalyse zeigte die Existenz einer intermediären Verbindung, chemische Analysen bestätigten die Zusammensetzung $\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$. Eine Intensitätsauswertung charakteristischer Linien der Komponenten In_2S_3 und Bi_2S_3 ergab eine Phasenbreite dieser Verbindung von einigen Mol%. Die thermischen Effekte bei 630°C und Überstrukturlinien in den Röntgenauf-

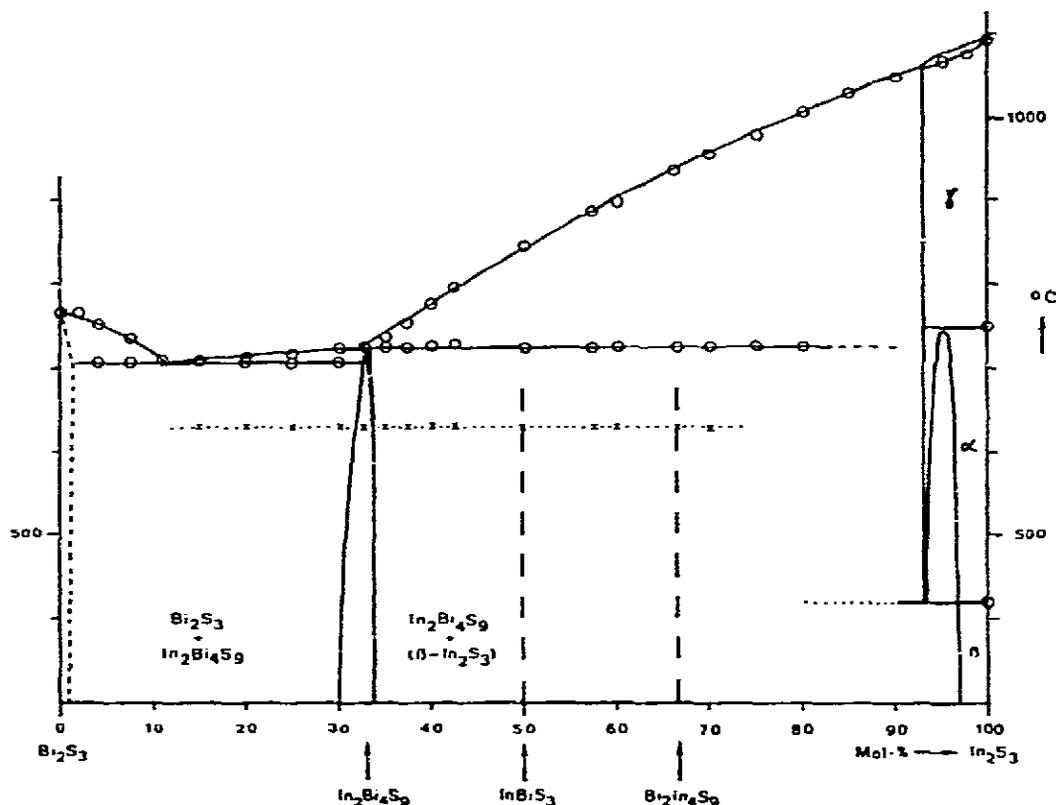


Abb. 2. Das Phasendiagramm In_2S_3 - Bi_2S_3 . Mit \circ und \times sind die DTA-Messpunkte gekennzeichnet. Die gestrichelt eingezeichneten Verbindungen InBiS_3 und $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ wurden nur beim CVT mit Halogen gefunden.

nahmen deuten auf eine Phasenumwandlung im festen Zustand hin. Als DTA-Endprodukte traten neben diesem Indium-Wismut-Sulfid stets nur Bi_2S_3 und die Tieftemperatur-Modifikation des In_2S_3 auf.

Die beiden nur beim chemischen Transport gefundenen Verbindungen sind in Abb. 2 gestrichelt eingezeichnet. Die eine Verbindung hat die Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ ¹⁴, wie chemische, Röntgenfluoreszenz- und Mikrosonden-Analysen übereinstimmend ergaben; sie wurde sowohl durch Chlor- als auch durch Jodtransport hergestellt. Letzterer lieferte den Kristall, an dem die Strukturanalyse ($R = 4.6\%$) durchgeführt wurde¹⁵. Ein für diese Arbeit wichtiges Ergebnis ist der Befund, dass kein Jod im Kristallgitter lokalisiert werden konnte.

Die andere Verbindung konnte bislang nur durch Chlortransport hergestellt und in geringen Mengen (neben gleichzeitig transportiertem $\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$) isoliert werden. Mit Hilfe von Röntgenfluoreszenz- und Mikrosondenanalysen wurde ein Verhältnis $\text{In}:\text{Bi} \approx 1:1$ ermittelt. Da auch ein geringer Chlorgehalt (<1 Gew.-%) in dieser Verbindung gefunden wurde, kann die Formel InBiS_3 noch nicht als gesichert betrachtet werden.

Die Kristalle aller drei Verbindungen (Kristalldaten siehe Tabelle 1) besitzen den gleichen nadeligen Habitus, ihre Farbe ist dunkelgrau bis schwarz. Eine eindeutige optische Unterscheidung war daher nicht möglich. Grössere Kristalle sind oft hohl ausgebildet, eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen Kristalls zeigt Abb. 3.

TABELLE 1

GITTERKONSTANTEN DER TERNÄREN INDIUM-WISMUT-SULFIDE

	$In_2Bi_4S_9$	$InBiS_3$	$Bi_2In_4S_9$
a (Å)	12.62 (3)	33.0 (5)	16.167 (12)
b (Å)	3.93 (1) · 12	3.92 (2)	3.917 (2)
c (Å)	11.67 (6)	14.4 (1)	11.111 (6)
β	105.8 (2)°	92.0 (5)°	94.1 (1)°
V (Å ³)	6683	1862	702
mögl.	C2, Cm	C2, Cm	P2 ₁ /m
Raumgr.	C2/m	C2/m	

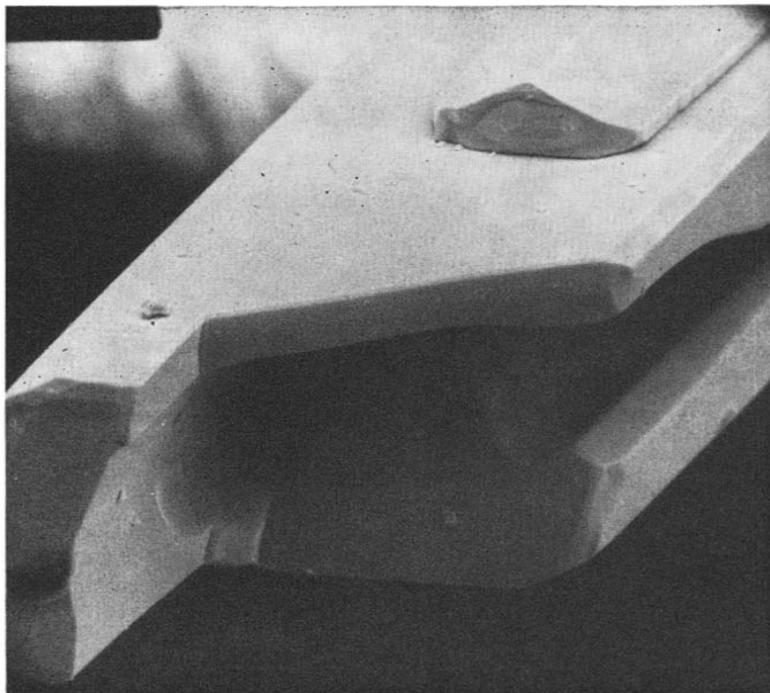


Abb. 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $Bi_2In_4S_9$ -Kristalls (Kantenlänge ca. 0.5 mm).

SCHLUSS

Das System $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ wurde auf der Suche nach neuen intermediären Verbindungen mit DTA- und CVT-Methoden untersucht. Letzteres Verfahren wurde zunächst dadurch erschwert, dass die eingesetzten Halogentransportmittel in 6 nichtflüchtigen ternären oder quaternären Sulfidhalogeniden chemisch gebunden werden können. Nach deren Charakterisierung konnten die Versuchsbedingungen jedoch so gewählt werden, dass ausser den Endgliedern des Systems die 3 neuen Indium-Wismut-Sulfide $\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$, InBiS_3 und $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ einkristallin dargestellt werden konnten. Von diesen traten die beiden letzteren nie bei DTA- oder Sinterversuchen auf, sondern nur beim CVT, wofür drei Gründe denkbar sind:

(a) Katalysatorwirkung der Halogene; hierdurch wird die zu langsame Festkörperreaktion, wegen der sich keine Gleichgewichtsbedingungen einstellen können, beschleunigt. Es handelt sich um echte ternäre Verbindungen des Systems.

(b) Mineralisatorwirkung der Halogene; geringe Mengen des Transportmittels werden im Kristallgitter eingebaut und stabilisieren die Verbindung (pseudoternäre Verbindungen).

(c) Verbindungsbildung unter Beteiligung der Halogene; die Halogene werden, wenn auch in geringer Menge, definiert eingebaut. Es handelt sich um quaternäre Sulfidhalogenide.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt scheint für die Entstehung von $\text{Bi}_2\text{In}_4\text{S}_9$ Punkt a oder b zuzutreffen, während bei InBiS_3 auch Punkt c nicht ausgeschlossen werden kann. Der Einfluss der Transportmittel muss noch mit anderen, empfindlicheren Methoden untersucht werden. Strukturanalysen der Verbindungen InBiS_3 und $\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ sind in Vorbereitung.

DANK

Der Autor dankt Frau W. Fehrenbach und Fräulein L. Rees für experimentelle Unterstützung, ferner den Herren Dr. J. Gullasch und A. Müller, Siemens AG, Karlsruhe, für die Anfertigung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und Mikrosondenanalysen sowie Herrn Prof. Dr. R. Nitsche für viele anregende Diskussionen.

Die numerischen Berechnungen wurden mit einer Univac-1106/II des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte grosszügig Sach- und Personalmittel zur Verfügung.

LITERATUR

- 1 H. Schäfer, *Chemical Transport Reactions*, Academic Press, New York, 1964.
- 2 R. Nitsche, *Fortschr. Mineral.*, 44 (1966) 231.
- 3 R. Nitsche, *J. Cryst. Growth*, 9 (1971) 238.
- 4 E. M. Bollin und P. F. Kerr, *Amer. Mineral.*, 46 (1961) 823.
- 5 B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, Mass., 1967, S. 345.
- 6 V. Krämer, *J. Appl. Crystallogr.*, 6 (1973) 499.

- 7 V. Krämer, *Z. Naturforsch.*, 29b (1974) 688.
- 8 V. Krämer, in Vorbereitung.
- 9 V. Krämer, *Mater. Res. Bull.*, 11 (1976) im Druck.
- 10 A. Gäumann, *Chimia*, 20 (1965) 82.
- 11 D. E. Etter, P. A. Tucker und L. J. Wittenberg, in R. F. Schwenker und P. D. Garn (Herausg.), *Thermal Analysis*, Academic Press, New York, 1969, S. 829.
- 12 R. Diehl, *Dissertation*. Universität Freiburg, 1972.
- 13 R. Diehl und R. Nitsche, *J. Cryst. Growth*, 20 (1973) 38.
- 14 V. Krämer und R. Nitsche, *Z. Naturforsch.*, 26b (1971) 1074.
- 15 G. Chapuis, Ch. Gnehm und V. Krämer, *Acta Crystallogr.*, B28 (1972) 3128.