

Gitterschwingungsspektren. XIV *

NiAs- und Fe_3Se_4 -Struktur

H. D. Lutz, H. Haeuseler und P. Willich

Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Siegen, Deutschland

(Z. Naturforsch. 30 a, 308–311 [1975]; eingegangen am 25. Januar 1975)

Lattice Vibration Spectra. XIV. NiAs and Fe_3Se_4 Structure

The results of a factor group analysis, the symmetry coordinates and vibrational modes of the lattice vibrations of compounds crystallizing in NiAs structure respectively NiAs defect structure (Fe_3Se_4 type) are presented. A normal coordinate treatment of the NiAs structure is performed using the GF-matrix-method assuming a valence force field with 3 force constants.

1. Einleitung

Vom NiAs-Gitter (B8-Typ) sind zahlreiche Über- und Defektstrukturen bekannt¹, unter denen der Fe_3Se_4 -(Cr_3S_4)-Struktur eine besondere Bedeutung zukommt, da in ihr eine große Anzahl ternärer Übergangsmetallchalcogenide kristallisieren^{2,3}. Im Rahmen unserer Arbeiten über Gitterschwingungen von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung AB_2X_4 ^{4–6} haben wir am NiAs- sowie am Fe_3Se_4 -Gitter eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt.

2. Faktorgruppenanalyse Symmetriekoordinaten und Schwingungsformen

2.1 NiAs-Struktur

Die Raumgruppe des NiAs-Strukturtyps ist P6/mmc (D_{6h}^4). Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten AX. Die Faktorgruppenanalyse (Wellenvektor $k=0$) ergibt die folgenden irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma = B_{2g} + E_{2g} + 2A_{2u} + B_{1u} + 2E_{1u} + E_{2u}.$$

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

Für die Ableitung der Symmetriekoordinaten wurden den Symmetrieelementen entsprechend die Basiskoordinaten so gewählt, daß die x - und die y -Achse einen Winkel von 60° einschließen und die z -Achse senkrecht dazu steht (vgl. Abbildung 1). Die Symmetriekoordinaten sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Da bei der NiAs-Struktur in jeder

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. Lutz, Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, D-5900 Siegen-Weidenau, Paul-Bonatz-Straße 9–11.

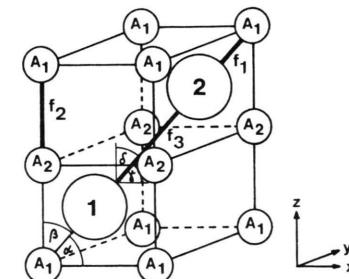


Abb. 1. Die Basiszelle des NiAs-Gitters. 1, 2 = Nichtmetallatome; A_1, A_2 = Metallatome; $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = für die Kraftkonstantenrechnung benutzte Winkel zwischen den Valenzkoordinaten und Basiskoordinaten; f_1, f_2, f_3 = Kraftkonstanten (es ist jeweils eine der entsprechenden Valenzkoordinaten eingezeichnet).

Tab. 1. Die Symmetriekoordinaten der Gitterschwingungen des NiAs-Gitters. Die Indices entsprechen der Numerierung der Atome in Abbildung 1. In den Rassen E_{2g} , E_{1u} und E_{2u} ist jeweils nur eine der entarteten Symmetriekoordinaten angegeben.

$$\begin{aligned} B_{2g}: q_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (z_1 - z_2), \\ E_{2g}: q_2 &= \frac{1}{2} (x_1 - x_2 + y_1 - y_2), \\ A_{2u}: q_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (z_1 + z_2), \\ q_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (z_{A_1} + z_{A_2}), \\ B_{1u}: q_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (z_{A_1} - z_{A_2}), \\ E_{1u}: q_6 &= \frac{1}{2} (x_1 + x_2 - y_1 - y_2), \\ q_7 &= \frac{1}{2} (x_{A_1} + x_{A_2} - y_{A_1} - y_{A_2}), \\ E_{2u}: q_8 &= \frac{1}{2} (x_{A_1} - x_{A_2} + y_{A_1} - y_{A_2}). \end{aligned}$$

* XIII. Mitteilung: H. D. Lutz und H. Haeuseler, J. Phys. Chem. Solids (zur Veröffentlichung eingesandt).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Rasse maximal zwei Schwingungen, d. h. nur zwei unabhängige Symmetriekoordinaten, auftreten, ist die Ableitung der Schwingungsformen trivial. Die Symmetriekoordinaten können an den Linearkombinationen nur entweder beide mit gleichem (= Translationen) oder mit unterschiedlichem Vorzeichen beteiligt sein (vgl. Abbildung 2).

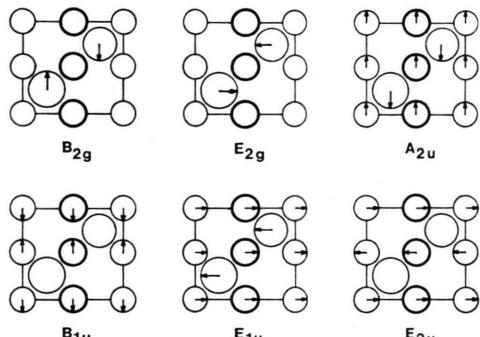


Abb. 2. Die Schwingungsformen der Gitterschwingungen des NiAs-Gitters (Projektion auf die 1120-Ebene).

2.2 NiAs-Defektstruktur (Fe_3Se_4 -Typ)

Die Raumgruppe der NiAs-Defektstruktur ist $I\bar{2}/m$ (C_{2h}^3). Die der Faktorgruppenanalyse zugrunde gelegte Basiszelle (vgl. Abb. 3) beruht auf dem Strukturvorschlag von Jellinek⁷ und Bouchard⁸. Sie enthält eine Formeleinheit AB_2X_4 bzw. A_3X_4 .

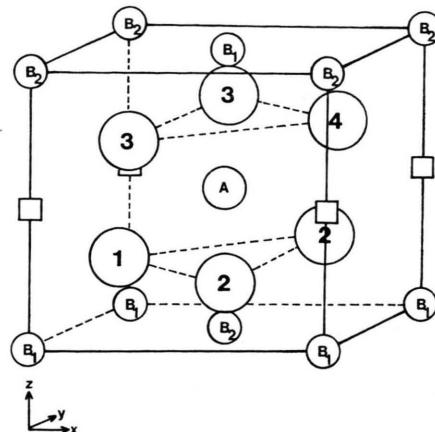


Abb. 3. Die Basiszelle des Fe_3Se_4 -Gitters. 1, 2, 3, 4 = Nichtmetallatome; A = zweiwertiges Metall; B₁, B₂ = dreiwertiges Metall; □ = Leerstelle.

Das Ergebnis der Schwingungsabzählung (Wellenvektor $k = 0$) ist:

$$\Gamma = 6 A_g + 3 B_g + 4 A_u + 8 B_u.$$

Die Schwingungen der Rassen A_u und B_u sind IR-aktiv, die der Rassen A_g und B_g Raman-aktiv. Die Symmetriekoordinaten und wahrscheinliche Linearkombinationen der Symmetriekoordinaten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

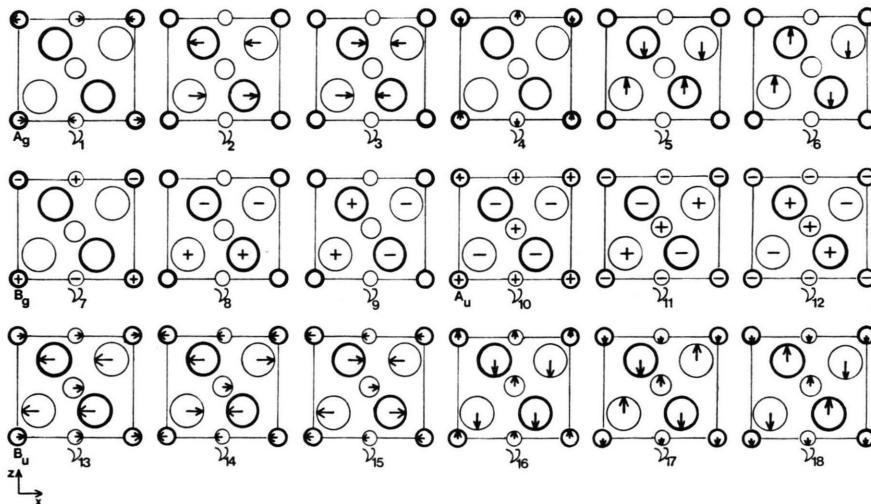


Abb. 4.
Die Schwingungsformen
der Gitterschwingungen
des Fe_3Se_4 -Gitters
(Projektion auf die
010-Ebene).

Bei der Eliminierung überzähliger Linearkombinationen zur Ableitung der Schwingungsformen des Fe_3Se_4 -Gitters (vgl. Abb. 4) gingen wir von der An-

nahme aus, daß es sich bei den Gitterschwingungen der NiAs-Defektstruktur um λ_{∞} - und λ_g -Schwingungen des NiAs-Grundgitters handelt.

Tab. 2. Die Symmetriekoordinaten q und die „Normalkoordinaten“ Q der Gitterschwingungen des Fe_3Se_4 -Gitters. Die Indices entsprechen der Numerierung der Atome in der Abbildung 2. T_x, T_y, T_z = Translationen.

\mathbf{A}_g :	$q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{B1} - x_{B2})$	$Q_1 = q_1$
	$q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (z_{B1} - z_{B2})$	$Q_2 = q_3 + q_4$
	$q_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_4)$	$Q_3 = q_3 - q_4$
	$q_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_2 - x_3)$	$Q_4 = q_2$
	$q_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (z_1 - z_4)$	$Q_5 = q_5 + q_6$
	$q_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (z_2 - z_3)$	$Q_6 = q_5 - q_6$
\mathbf{B}_g :	$q_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_{B1} - y_{B2})$	$Q_7 = q_7$
	$q_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 - y_4)$	$Q_8 = q_8 + q_9$
	$q_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_2 - y_3)$	$Q_9 = q_8 - q_9$
\mathbf{A}_u :	$q_7 = y_A$	$Q_{10} = q_{10} + q_{11} - q_{12} - q_{13}$
	$q_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_{B1} + y_{B2})$	$Q_{11} = q_{10} - q_{11} + q_{12} - q_{13}$
	$q_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 + y_4)$	$Q_{12} = q_{10} - q_{11} - q_{12} + q_{13}$
	$q_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_2 + y_3)$	$T_y = q_{10} + q_{11} + q_{12} + q_{13}$
\mathbf{B}_u :	$q_{14} = x_A$	$Q_{13} = q_{14} + q_{16} - q_{18} - q_{19}$
	$q_{15} = z_A$	$Q_{14} = q_{14} - q_{16} + q_{18} - q_{19}$
	$q_{16} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{B1} + x_{B2})$	$Q_{15} = q_{14} - q_{16} - q_{18} + q_{19}$
	$q_{17} = \frac{1}{\sqrt{2}} (z_{B1} + z_{B2})$	$Q_{16} = q_{15} + q_{17} - q_{20} - q_{21}$
	$q_{18} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_4)$	$Q_{17} = q_{15} - q_{17} + q_{20} - q_{21}$
	$q_{19} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_2 + x_3)$	$Q_{18} = q_{15} - q_{17} - q_{20} + q_{21}$
	$q_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} (z_1 + z_4)$	$T_x = q_{14} + q_{16} + q_{18} + q_{19}$
	$q_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} (z_2 + z_3)$	$T_z = q_{15} + q_{17} + q_{20} + q_{21}$

3. Normalkoordinatenrechnungen an der NiAs-Struktur

Für die Normalkoordinatenrechnung haben wir ein Valenzkraftmodell mit drei Kraftkonstanten gewählt und dabei mit den folgenden Kraftkonstanten gearbeitet (vgl. Abb. 1):

1. eine Kraftkonstante (12 Valenzkoordinaten) zwischen benachbarten Metall- und Nichtmetallatomen f_1 ,
2. eine Kraftkonstante (2 Valenzkoordinaten) zwischen benachbarten Metallatomen f_2 (Die Konstante f_2 entspricht jedoch nicht dem kürzesten Metall-Metall-Abstand. Dieser würde erst für Schwingungen mit einem Wellenvektor $k \neq 0$ Bedeutung erlangen.)
3. eine Kraftkonstante (6 Valenzkoordinaten) zwischen benachbarten Nichtmetallatomen f_3 . Für dieses Kraftmodell ergibt sich folgender Ausdruck für die potentielle Energie des schwingenden Systems:

$$2 E_{\text{pot}} = f_1 \sum_{i=1}^{12} [\mathcal{A}(r_{AX})_i]^2 + f_2 \sum_{i=1}^2 [\mathcal{A}(r_{AA})_i]^2 + f_3 \sum_{i=1}^6 [\mathcal{A}(r_{XX})_i]^2.$$

Die Berechnung der Eigenfrequenzen erfolgte nach der Wilsonschen GF-Matrix-Methode (vgl. Shimanouchi et al.⁹). In Tab. 3 sind die für die verschiedenen Rassen sich ergebenden F_{XSM} -Matrizen zusammengestellt.

Die Eigenwerte λ der F_{XSM} -Matrizen, die mit den Eigenfrequenzen der Normalschwingungen ν_i nach

$$\lambda_i = 4 \pi^2 \nu_i^2$$

zusammenhängen, können durch Lösung der Säkulargleichung

$$|F_{\text{XSM}} - E| = 0$$

erhalten werden.

Tab. 3. Die Elemente der F_{XSM} -Matrizen der NiAs-Struktur. $\mu_A = \sqrt{1/M_A}$, $\mu_X = \sqrt{1/M_X}$; $\alpha, \beta, \gamma, \delta$: vgl. Abbildung 1.

B_{2g} :	$6 \mu_A^2 (f_1 \cos^2 \beta + 2 f_3 \cos^2 \delta)$
E_{2g} :	$6 \mu_X^2 (f_1 \cos^2 \alpha + 2 f_3 \cos^2 \gamma)$
A_{2u} :	$\begin{pmatrix} 6 f_1 \mu_A^2 \cos^2 \beta & -6 f_1 \mu_A \mu_X \cos^2 \beta \\ -6 f_1 \mu_A \mu_X \cos^2 \beta & 6 f_1 \mu_X^2 \cos^2 \beta \end{pmatrix}$
B_{1u} :	$2 \mu_A^2 (3 f_1 \cos^2 \beta + 2 f_2)$
E_{1u} :	$\begin{pmatrix} 2 f_1 \mu_A^2 \cos^2 \alpha & -2 f_1 \mu_A \mu_X \cos^2 \alpha \\ 2 f_1 \mu_A^2 \cos^2 \alpha & -2 f_1 \mu_A \mu_X \cos^2 \alpha \end{pmatrix}$
E_{2u} :	$6 \mu_A^2 f_1 \cos^2 \alpha$

In den IR-aktiven Rassen ergeben sich folgende Lösungen:

$$A_{2u}: \lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = 6 (\mu_A^2 + \mu_X^2) f_1 \cos^2 \beta;$$

$$E_{1u}: \lambda_3 = 0, \quad \lambda_4 = 2 (\mu_A^2 + \mu_X^2) f_1 \cos^2 \alpha$$

(α, β : vgl. Abb. 1, $\mu_A = \sqrt{1/M_A}$, $\mu_X = \sqrt{1/M_X}$). In den Rassen B_{2g} , E_{2g} , B_{1u} und E_{2u} , in denen jeweils nur eine Schwingung auftritt, entsprechen die Werte für λ direkt den Elementen der F_{XSM} -Matrizen (Einzelheiten des Rechenverfahrens vgl. ^{6, 10}).

Von den zwei IR-aktiven Gitterschwingungen des NiAs-Gitters kann beim MnTe, wie Untersuchungen von Povstyanyi et al.¹¹ und Onari et al.¹² gezeigt haben, nur eine als relativ breites Maximum sowohl im Reflexionsspektrum (142 cm^{-1}) als auch im Absorptionsspektrum (154 cm^{-1}) beobachtet werden. Spektren von weiteren Verbindungen mit NiAs-Struktur konnten bisher wegen der hohen Lichtabsorption dieser Verbindungen nicht erhalten wer-

den. Eine Zuordnung der beobachteten Schwingung zu einer der beiden IR-aktiven Moden ist nicht möglich.

Aus den Ausdrücken für λ_2 und λ_4 läßt sich das Wellenzahlverhältnis der beiden IR-aktiven Schwingungen des NiAs-Gitters zu 1,4 berechnen. Daraus ergibt sich, daß das zweite Absorptionsmaximum des MnTe je nach Zuordnung der beobachteten Schwingung bei ca. 107 bzw. 210 cm^{-1} auftreten sollte.

Der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ F. Hulliger, Structure and Bonding **4**, 154 [1968].
- ² F. Hulliger, Structure and Bonding **4**, 158 [1968].
- ³ H. D. Lutz u. K. H. Bertram, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 185 [1973].
- ⁴ H. D. Lutz, Z. Naturforsch. **24 a**, 1417 [1969].
- ⁵ H. D. Lutz u. H. Haeuseler, J. Solid State Chem. (im Druck).
- ⁶ H. D. Lutz u. H. Haeuseler, J. Phys. Chem. Solids (zur Veröffentlichung eingesandt).
- ⁷ F. Jellinek, Acta Cryst. **10**, 620 [1957].

- ⁸ R. J. Bouchard u. A. Wold, J. Phys. Chem. Solids **27**, 591 [1966].
- ⁹ T. Shimanouchi, M. Tsuboi u. T. Miyazawa, J. Chem. Phys. **35**, 1597 [1961].
- ¹⁰ H. Haeusseler, Dissertation Univ. Köln 1973.
- ¹¹ L. V. Povstyanyi, V. I. Kut'ko u. A. I. Zvyagin, Fiz. Tverd. Tela **14**, 1561 [1972] (Soviet Phys. Solid State **14**, 346 [1972]).
- ¹² S. Onari, T. Arai u. K. Kudo, Solid State Commun. **14**, 507 [1974].