

## Darstellung von Schwermetallchalkogenid-Einkristallen durch chemischen Transport mit Aluminiumchlorid

Von

H. D. Lutz, Cs. Lovász<sup>1</sup>, K. H. Bertram<sup>2</sup>, M. Srećković und U. Brinker

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 12. Januar 1970)

Durch chemischen Transport mit wasserfr.  $\text{AlCl}_3$  als Transportmittel konnten folgende Schwermetallsulfide und -selenide in Form von Einkristallen erhalten werden:  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{S}_8$ ,  $\text{CrS}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cr}_7\text{Se}_8$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{CoS}$ ,  $(\text{Co})$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_{0,83}\text{Cr}_{0,17}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$ . Der Mechanismus des Transports mit  $\text{AlCl}_3$  und die Darstellung größerer Einkristalle werden diskutiert.

### *Growing of Chalcogenide Single Crystals by Chemical Transport with Aluminium Chloride*

Single crystals of the following compounds have been grown by chemical transport with anhydrous aluminium chloride as transporting agent:  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{S}_8$ ,  $\text{CrS}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cr}_7\text{Se}_8$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{CoS}$ ,  $(\text{Co})$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_{0,83}\text{Cr}_{0,17}\text{S}$ ,  $\text{Ni}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$ . The growing of larger crystals and the mechanism of the transport with  $\text{AlCl}_3$  are discussed.

Schwermetallchalkogenospinelle und andere Schwermetallchalkogenide haben in den letzten Jahren wegen ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften zunehmendes Interesse gefunden. Von sehr vielen dieser Verbindungen, insbesondere von Chromsulfiden, die uns im Zusammenhang mit elektrischen und optischen Untersuchungen interessieren, konnten jedoch, wie für entsprechende physikalische Messungen erforderlich, bisher keine Einkristalle dargestellt werden. Bei Versuchen, durch Anwendung chemischer Transportreaktionen geeignete Kristalle zu erhalten, zeigte sich, daß mit dem zum Transport von Sulfiden im allgemeinen verwendeten Jod (vgl. Schäfer<sup>3</sup> sowie Nitsche<sup>4</sup>) binäre und

<sup>1</sup> Cs. Lovász, Teil der Dissertation, Universität Köln 1969.

<sup>2</sup> K.-H. Bertram, Teil der Diplomarbeit, Universität Köln 1970.

<sup>3</sup> H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verl. Chemie, Weinheim (1962).

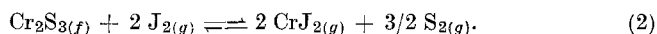
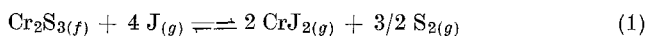
<sup>4</sup> R. Nitsche, Fortschr. Miner. **44**, 231 (1967)

ternäre Chromsulfide nur sehr schwierig transportiert werden können. Wir haben deshalb die Bedingungen des chemischen Transports von Chromverbindungen bei Verwendung anderer Transportmittel untersucht.

### 1. Thermodynamik des chemischen Transports von Chromchalkogeniden

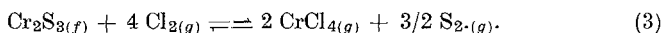
Der chemische Transport von Chromverbindungen kann im Temperaturbereich bis 1100° C nur über die flüchtigen Halogenide CrJ<sub>2</sub>, CrBr<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub> und CrCl<sub>4</sub> erfolgen. Da im System Chrom—Schwefel nur unzulängliche kalorische Daten<sup>5</sup> bekannt sind, ist die thermodynamische Berechnung der Transportgleichgewichte nicht möglich.

Bei Verwendung von Jod als Transportmittel sollte der Transport von Chromsulfid nach der Reaktion (1) bzw. (2) verlaufen.



Unsere Transportversuche mit Jod (Partialdruck bis 1,5 Atm) waren jedoch negativ<sup>1</sup>. *Wehmeier*<sup>6</sup> konnte aber inzwischen zeigen, daß sich Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bei einem höheren Joddruck wahrscheinlich nach Gl. (2) transportieren läßt.

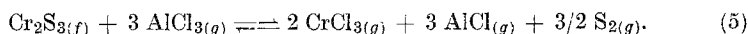
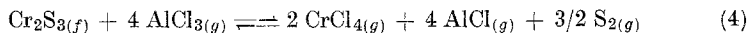
Das flüchtigste Chromhalogenid ist CrCl<sub>4</sub>, das im Bereich von 400 bis 1000° C als monomere, gasförmige Verbindung vorliegt. Wir versuchten daher, den Transport des Chroms über CrCl<sub>4</sub> erfolgen zu lassen. Mit elementarem Chlor als Transportmittel würde sich folgende Transportreaktion ergeben, bei der jedoch wegen des verschiedenen Vorzeichens von Reaktionsenthalpie und -entropie ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ) kein guter Transporteffekt zu erwarten ist:



Wesentlich günstigere Bedingungen (gleiches Vorzeichen für Reaktionsentropie und Reaktionsenthalpie)<sup>3</sup> liegen vor, wenn man statt Chlor Chlorverbindungen als Transportmittel verwendet, welche in einer endothermen Reaktion das zum Transport erforderliche Chlor abgeben und durch Vergrößerung der Anzahl der Moleküle gasförmiger Komponenten — nach Abgabe des Chlors bleibt im Gegensatz zur Verwendung von elementarem Chlor ein „Molekülrest“ zurück — die Entropiebilanz der Transportreaktion günstig beeinflussen. Eine solche Verbindung ist, wie im folgenden gezeigt wird, das wasserfreie Aluminiumchlorid, bei dessen Verwendung folgende Transportreaktionen denkbar sind:

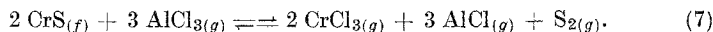
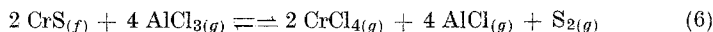
<sup>5</sup> D. E. Wilcox und L. A. Bromley, Ind. Engng. Chem. **55**, 32 (1963).

<sup>6</sup> F. Wehmeier, Dissertation, Univ. Münster 1967.

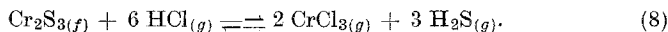


Nach welcher dieser Reaktionen der Transport mit  $\text{AlCl}_3$  erfolgt, muß offen bleiben. Beide Reaktionen sind stark endotherm und verlaufen mit einem beträchtlichen Entropiegewinn, so daß die freie Reaktionsenthalpie im Temperaturbereich von  $1000^\circ \text{C}$  einen für einen günstigen Transporteffekt genügend kleinen Wert annimmt.

Schwefelärmere Sulfide des Chroms kann man ebenfalls mit  $\text{AlCl}_3$  transportieren, obwohl die Molzahlbilanz ungünstiger wird.



Mit Jod oder anderen Halogenen konnten dagegen niedrigere Chromsulfide nicht transportiert werden. Auch mit Chlorwasserstoff gelingt nur der Transport von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ :



Schließlich lassen sich ganz analog Chromselenide und ternäre Chromchalkogenide<sup>7</sup> transportieren. In allen Fällen erfolgt der Transport in Richtung abnehmender Temperatur.

Im Verlauf unserer weiteren Untersuchungen stellten wir uns die Frage, ob der Transport der Chromchalkogenide tatsächlich mit  $\text{AlCl}_3$  als Transportmittel erfolgt oder ob das bei höheren Temperaturen durch thermische Dissoziation gebildete Chlor bzw. durch Reaktion mit Feuchtigkeitsspuren gebildeter Chlorwasserstoff den Transport bewirkt.

*Heise* und *Wieland*<sup>8</sup> konnten im gasförmigen Aluminiumchlorid Chlor und Aluminiummonochlorid erst ab  $1150^\circ \text{C}$  UV-spektroskopisch nachweisen. Extrapoliert man ihre Meßwerte auf  $1000^\circ \text{C}$ , so folgt, daß bei einem  $\text{AlCl}_3$ -Partialdruck von 0,5 Atm. weniger als 1 ppm Chlor im Gasraum vorhanden sein kann. Diese Chlormenge ist für die von uns beobachteten Transporteffekte sicher um Größenordnungen zu klein.

Mit Chlorwasserstoff kann  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  zwar transportiert werden (siehe oben), die transportierte Menge bleibt jedoch weit hinter den mit  $\text{AlCl}_3$  erhaltenen Mengen zurück. Schließlich konnten wir feststellen, daß wasserfreies Aluminiumchlorid auch in unter extremen Feuchtigkeitsschluß vorbereiteten Ampullen (vgl. unter 4) einen gleich guten Transporteffekt zeigt.

<sup>7</sup> H. D. Lutz und Cs. Lovász, *Angew. Chem.* **80**, 562 (1968).

<sup>8</sup> M. Heise und K. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **34**, 2182 (1951).

## 2. Chemischer Transport von Chrom-, Nickel- und Kobaltchalkogeniden mit wasserfreiem Aluminiumchlorid

Die von uns bisher mit wasserfreiem Aluminiumchlorid transportierten Schwermetallchalkogenide sind in den Tab. 1—4 zusammengestellt. Die große Zahl der in Form von Einkristallen erhaltenen Verbindungen läßt erkennen, daß  $\text{AlCl}_3$ , das erstmals von *Troost* und *Hautefeuille*<sup>9</sup>, später von *Klemm*<sup>10</sup>, zum Transport von Aluminium verwendet wurde, ein außerordentlich vielseitig anwendbares Transportmittel ist.

Ein merklicher Einbau von Chlorid in die transportierten Chalkogenide konnte nicht beobachtet werden. Die Bindung von Feuchtigkeits Spuren durch Reaktion zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verhindert die Ausbildung einer Oxidschicht auf dem Bodenkörper, welche den Transport behindern würde. Schließlich soll die im Vergleich zu  $\text{HCl}$  oder  $\text{Cl}_2$  verhältnismäßig einfache Handhabung des Aluminiumchlorids hervorgehoben werden.

Die in Tab. 3 zusammengestellten Chalkogenospinell-Einkristalle wurden in Form gut ausgebildeter Oktaeder mit einer Kantenlänge bis 3 mm erhalten (vgl. unter 3). Einkristalle von  $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4$  und  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$

Tabelle 1. Binäre Chromchalkogenide

Kristall	Temperaturgefälle	Kristallform	Größe (mm)	Strukturinformation
$\text{Cr}_2\text{S}_3^a$	1000 → 920° C	sechseckige Plättchen	10 · 10 · 0,5	rhomboedrisch
$\text{Cr}_2\text{S}_3^b$	1000 → 820° C	dreieckige Plättchen	0,5 · 0,5 · 0,1	trigonal
$\text{Cr}_3\text{S}_4$	1000 → 920° C	sechseckige Pyramiden	1 · 1 · 1	monoklin
$\text{Cr}_5\text{S}_6$	1000 → 950° C	dreieckige Plättchen	0,5 · 0,5 · 0,1	trigonal
$\text{Cr}_7\text{S}_8$	1000 → 980° C	sechseckige Plättchen	0,5 · 0,5 · 0,1	hexagonal
$\text{Cr}_{(\sim 1)\text{S}}$	1000 → 980° C	Bruchstücke sechseck. Pl.	0,2 · 0,2 · 0,1	hexagonal
$\text{Cr}_2\text{Se}_3$	950 → 900° C	sechseckige Plättchen	20 · 20 · 0,5	rhomboedrisch
$\text{Cr}_7\text{Se}_8$	980 → 920° C	sechseckige Plättchen	0,3 · 0,3 · 0,1	monoklin

<sup>a</sup> Einkristalle von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  konnten auch mit Brom<sup>4</sup> oder Jod<sup>6</sup> erhalten werden.

<sup>b</sup> Mit  $\text{HCl}$  als Transportmittel.

<sup>9</sup> *L. Troost* und *P. Hautefeuille*, *Ann. Chim. Physique* [5] **7**, 452 (1876).

<sup>10</sup> *W. Klemm*, *E. Voss* und *K. Geiersberger*, *Z. anorg. Chem.* **256**, 15 (1948).

Tabelle 2. Chemischer Transport von Kobalt sowie von Nickel- und Kobaltsulfiden

Kristall	Temperaturgefälle	Kristallform	Größe (mm)	Strukturinformation
Co	970 → 950° C	dreieckige Pl., Nadeln	0,3 · 0,3 · 0,1	hexagonal
CoS <sub>2</sub>	880 → 800° C	Polyeder, Oktaeder	3 · 3 · 3 (Polyeder)	Pyrit-Typ
CoS	880 → 800° C	sechseckige Plättchen	1 · 1 · 0,3	hexagonal
NiS <sub>2</sub>	830 → 800° C	Würfel	1 · 1 · 1	Pyrit-Typ
NiS	850 → 820° C	sechseckige Plättchen	1 · 1 · 0,4	NiAs-Typ
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	860 → 830° C	pseudomorph	—	rhomboedrisch

wurden auch von *Philipsborn*<sup>11</sup> sowie von *Neida* und *Shick*<sup>12</sup> durch Umsetzung von CrCl<sub>3</sub> mit ZnSe bzw. CdSe dargestellt. *Lotgering*<sup>13</sup> erhielt CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Einkristalle in Form dünner Plättchen beim Transport mit Jod.

Tabelle 3. Chromchalkogenospinelle<sup>7</sup>

Kristall	Temperaturgefälle	Bodenkörper
ZnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1000 → 850° C	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + ZnS
CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1000 → 800° C	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + CdS
MnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1000 → 900° C	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + MnS
ZnCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	850 → 650° C	Elemente
CdCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	850 → 700° C	Elemente
HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	750 → 600° C	Elemente
CuCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	900 → 700° C	Elemente

Von ternären Nickel-Chromsulfiden ist bisher nur das monokline NiCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> bekannt<sup>14</sup>. Unsere Versuche ergaben (vgl. Tab. 4), daß Nickel im Nickelsulfid bis zu 25% durch Chrom ersetzt werden kann. Alle Nickelchromsulfid-Einkristalle wurden in Form sechseckiger Plättchen erhalten.

### 3. Versuche zur Darstellung größerer Einkristalle

Die Darstellung von größeren Chalkogenid-Einkristallen haben wir nach drei verschiedenen Methoden versucht: Temperaturpendelver-

<sup>11</sup> *H. von Philipsborn*, J. Appl. Physics **38**, 955 (1967).

<sup>12</sup> *A. R. von Neida* und *L. K. Shick*, J. Appl. Phys. **40**, 1013 (1969).

<sup>13</sup> *F. K. Lotgering*, Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, S. 533 (1964).

<sup>14</sup> *R. J. Bouchard* und *A. Wold*, J. Phys. Chem. Solids **27**, 591 (1966).

Tabelle 4. Ternäre Nickel-Chromsulfide

Kristall	Temperatur- gefälle	Größe (mm)	Struktur- information
$\text{Ni}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{S}$ ( $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ )	1000 $\rightarrow$ 850°C	20 · 20 · 1	monoklin
$\text{Ni}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{S}$	850 $\rightarrow$ 830°C	1 · 1 · 0,1	hexagonal
$\text{Ni}_{0,83}\text{Cr}_{0,17}\text{S}$ ( $\text{Ni}_5\text{CrS}_6$ )	1030 $\rightarrow$ 980°C	2 · 1 · 0,5	hexagonal
$\text{Ni}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$ ( $\text{Ni}_3\text{CrS}_4$ )	1020 $\rightarrow$ 970°C	0,5 · 0,5 · 0,2	hexagonal

fahren<sup>3</sup>, selektive Kühlung mit Preßluft<sup>4</sup> und Verwendung von „Impfkristallen“.

Das Temperaturpendelverfahren brachte beim Transport von Chromthiospinellen gegenüber der konventionellen Arbeitsweise keine Vorteile. Es wurden entweder nur kleine Kristalle oder bei einem kleinen Temperaturgradienten (950—900° C) nur  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  erhalten.

Günstigere Bedingungen für eine Keimauslese bietet die selektive Kühlung der Transportampullen, vor allem jedoch die Verwendung von Impfkristallen. Nach beiden Verfahren konnten wir die Größe der Kristalle von 0,5 bis 1 mm auf etwa 3 mm Kantenlänge verbessern.

### Experimenteller Teil

Die zum Transport der Chalkogenide verwendeten 10—15 cm langen Quarzampullen werden im Trockenkasten mit 1—2 g Substanz (bis auf wenige Ausnahmen stöchiometrische Mengen der Elemente) und etwa 100 mg wasserfr.  $\text{AlCl}_3$  gefüllt. Nach dem Evakuieren werden die Ampullen an einem Knallgasgebläse zugeschmolzen und etwa 80 Stdn. in einem Temperaturgradientenofen erhitzt. Impfkristalle können ohne Behinderung durch pulverförmige Ausgangssubstanzen in die Abscheidungszone der Ampulle gebracht werden, wenn man die Elemente vorher in der Ampulle miteinander reagieren läßt, so daß das gebildete Sulfid als schwarze Masse an der Wand der Ampulle haften bleibt<sup>2</sup>.

Zur Untersuchung des chemischen Transports mit  $\text{AlCl}_3$  unter völligem Feuchtigkeitsausschluß wurde die mit  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  gefüllte Ampulle im Hochvak. ausgeheizt (600° C) und nach dem Abkühlen das  $\text{AlCl}_3$  aus einer zweiten Ampulle in die Transportampulle sublimiert<sup>1</sup>.

Die Identifizierung der Kristalle erfolgte röntgenographisch mit Hilfe von Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen. Die analytische Zusammensetzung der erhaltenen ternären Nickel-Chromsulfide wurde polarographisch an den jeweils durch Röntgenaufnahmen charakterisierten Kristallen bestimmt.

Herrn Prof. Dr. *F. Fehér* sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung.