

University of Groningen

## Enige ternaire chalcogendien van chroom vanadium, niobium en tantaal

Omloo, Wilhelmus Petrus Franciscus Antonius Maria

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

1969

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Omloo, W. P. F. A. M. (1969). *Enige ternaire chalcogendien van chroom vanadium, niobium en tantaal*. s.n.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

## SAMENVATTING

Dit proefschrift beschrijft de studie van een aantal ternaire sulfiden en seleniden van de overgangsmetalen chroom, vanadium, niobium en tantaal; de onderzochte verbindingen bevatten naast het overgangsmetaal of een eenwaardig metaal (Li, Na, K, Cu, Ag) of een groot tweewaardig metaal (Sr, Ba, Pb, Eu). De meeste dezer verbindingen waren nog niet eerder bereid.

Hoofdstuk I beschrijft de bereiding en de structuren der verbindingen  $A_p NbX_2$  en  $A_p TaX_2$ , waarbij A een alkalimetaal (Li, Na, K) is en  $X = S$  of Se. Deze verbindingen zijn opgebouwd uit hexagonale platen  $NbX_2$  resp.  $TaX_2$  met de alkalimetalen tussen de platen.

De verbindingen bleken homogeen te zijn bij  $p \approx \frac{2}{3}$ ; bij  $Na_p NbS_2$  en  $Na_p TaS_2$  werden homogeniteitsgebieden van ongeveer  $\frac{1}{3} < p \leq \frac{2}{3}$  gevonden. Nb en Ta zijn steeds trigonaal-prismatisch omringd; Na en K zijn in de seleniden eveneens trigonaal-prismatisch omringd, in de sulfiden soms oktaëdrisch, soms trigonaal-prismatisch. In tegenstelling tot de analoge verbindingen van Mo en W, zijn de verbindingen  $A_p NbX_2$  en  $A_p TaX_2$  thermisch zeer stabiel.

Hoofdstuk II beschrijft het onderzoek van verbindingen  $ACrX_2$ , waarbij A een eenwaardig metaal (Na, Cu, Ag) is en  $X = S, Se$ . De verbindingen zijn romboëdrisch met het metaal A tussen de  $CrX_2$ -platen. De eerder voorgestelde structuur van  $NaCrX_2$  (met zowel Na als Cr oktaëdrisch omringd) kon worden bevestigd. Daarentegen bleken de eerder voorgestelde structuren van  $CuCrX_2$  en  $AgCrX_2$  onjuist; in de door ons gevonden structuren is Cr weer omringd door een oktaëder, Cu en Ag door een gedeformeerde tetraëder van X. De magnetische eigenschappen der verbindingen  $ACrX_2$  worden bediscussieerd. Het diffuse reflectiespectrum van  $NaCrS_2$  wordt geïnterpreteerd met behulp van het Tanabe-Sugano-diagram voor  $Cr^{3+}$  met de parameters:  $Dq = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B \approx 550 \text{ cm}^{-1}$ ; ( $\beta \approx 0.60$ ).

In Hoofdstuk III worden de bereiding en enige fysische eigenschappen van een nieuwe groep van verbindingen  $ACr_2X_4$  besproken, waarbij A een groot tweewaardig kation ( $Sr^{2+}$ ,

$Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ) is en  $X = S$  of  $Se$ . De verbindingen zijn hexagonaal met negen formule-eenheden in de eenheidscel; het zijn ferrimagnetische halfgeleiders met optische bandafstanden van 1-1.5 eV. Analoge verbindingen met  $X = Te$  konden niet worden bereid, evenmin als sulfiden of seleniden met  $A = Mg, Ca, Sn$ ; met  $A = Sm$  of  $Yb$  werden sterk verontreinigde produkten verkregen. Wel werden de verbindingen  $SrV_2X_4$  en  $EuV_2X_4$  ( $X = S, Se$ ) verkregen, die isotyp zijn met de chroomverbindingen.  $SrV_2S_4$  is metalliek met een nagenoeg temperatuursonafhankelijk paramagnetisme. Verbindingen  $AV_2X_4$  met  $A = Mg, Ca, Sn, Yb$  konden niet worden bereid; met  $Ba$  en  $Pb$  werden de verbindingen  $BaVX_3$  resp.  $PbVX_3$  verkregen.

In de Appendix wordt de meting van diffuse reflectiespectra van  $(NH_4)_2MoS_4$  en van de verbindingen  $A_3VX_4$ ,  $A_3NbX_4$  en  $A_3TaX_4$  ( $A = K, Cu, Tl$ ;  $X = S, Se$ ) beschreven. De spectra van  $(NH_4)_2MoS_4$  en  $K_3VS_4$  konden worden geïnterpreteerd met behulp van het door Viste en Gray gegeven M. O. -schema van het  $MnO_4^-$  ion. De spectra der overige verbindingen waren van mindere kwaliteit; wel werd gevonden dat de energie van de absorptiekanten en absorptiemaxima toeneemt van  $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$  en  $Se \rightarrow S(\rightarrow O)$ . Ook de infraroodspectra der sulfiden (boven  $400\text{ cm}^{-1}$ ) werden onderzocht en geïnterpreteerd.

## SUMMARY

This thesis describes the investigation of some ternary sulphides and selenides of the transition metals chromium, vanadium, niobium and tantalum. The compounds investigated contain either a monovalent metal (Li, Na, K, Cu, Ag) or a large divalent metal (Sr, Ba, Pb, Eu) in addition to the transition metal. Most of the compounds had not been prepared previously.

A description of the preparation and structures of the compounds  $A NbX_2$  and  $A_p TaX_2$  where A indicates an alkali metal (Li, Na, K) and  $X = S$  or Se, is given in chapter I.

The compounds have hexagonal structures, built up by stacking triple layers or "slabs" XMX on top of each other; the alkali metals are situated between the slabs.

The compounds turned out to be homogeneous for a value of  $p \approx \frac{2}{3}$ ; for  $Na_p NbS_2$  and  $Na_p TaS_2$  we found a composition range of approximately  $\frac{1}{3} < p \leq \frac{2}{3}$ . The coordination of Nb and Ta is always trigonal-prismatic; in the selenides Na and K are also in trigonal-prismatic coordination, in the sulphides both trigonal-prismatic and octahedral coordinations are found. In contrast with the corresponding compounds of Mo and W, the compounds  $A_p NbX_2$  and  $A_p TaX_2$  are very stable, even at high temperatures.

Chapter II deals with compounds  $ACrX_2$ , where A is a monovalent metal (Na, Cu, Ag) and  $X = S, Se$ . All the compounds are rhombohedral with the metal ions A between the  $CrX_2$  slabs.

The structures of  $NaCrS_2$  and  $NaCrSe_2$  determined previously were confirmed. However, the earlier proposed structures of  $CuCrX_2$  and  $AgCrX_2$  turned out to be incorrect. In the atomic arrangement derived by us the chalcogens are in a (somewhat distorted) cubic close packing with Cr in octahedral holes and Cu or Ag in tetrahedral holes. While the octahedra around Cr are regular, the tetrahedra around Cu and Ag are distorted.

The magnetic properties of the compounds  $ACrX_2$  are discussed. The diffuse reflection spectrum of  $NaCrS_2$  is given and interpreted with the aid of the Tanabe-Sugano diagram

for  $\text{Cr}^{3+}$  with field parameters  $Dq = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B \approx 550 \text{ cm}^{-1}$  ( $\beta \approx 0.60$ ).

Chapter III deals with the preparation and physical properties of a new class of compounds  $\text{ACr}_2\text{X}_4$ , where A forms large divalent cations ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ). The compounds are hexagonal with nine units of  $\text{ACr}_2\text{X}_4$  in the unit cell. The compounds were found to be ferrimagnetic semiconductors with optical band gaps of 1-1.5 eV. Neither the corresponding compounds with  $\text{X} = \text{Te}$ , nor the sulphides or selenides with  $\text{A} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sn}$  could be prepared. For  $\text{A} = \text{Sm}$  and  $\text{Yb}$  very impure compounds were obtained. We also prepared the isostructural compounds  $\text{AV}_2\text{X}_4$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Eu}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ).  $\text{SrV}_2\text{S}_4$  is metallic with nearly temperature-independent paramagnetism. For  $\text{A} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Yb}$  no compounds  $\text{AV}_2\text{X}_4$  were obtained; for  $\text{A} = \text{Ba}$  and  $\text{Pb}$  we obtained  $\text{BaVX}_3$  and  $\text{PbVX}_3$ .

The diffuse reflection spectra of  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{A}_3\text{VX}_4$ ,  $\text{A}_3\text{NbX}_4$  and  $\text{A}_3\text{TaX}_4$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Cu}, \text{Tl}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) are described in the appendix.

The spectra of  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  and  $\text{K}_3\text{VS}_4$  are interpreted by a M.O. scheme, as given for  $\text{MnO}_4^-$  by Viste and Gray.

The spectra of the other compounds are of rather poor quality; nevertheless, it is found that the energy of the absorption edges and absorption maxima increases in the order  $\text{V} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ta}$  and  $\text{Se} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{O}$ . The infrared spectra of the sulphides (above  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) were also investigated and interpreted.