

Phasenuntersuchungen im System 2Ha-TaS₂-2Hc-MoS₂

Investigations on Phases in the System 2Ha-TaS₂-2Hc-MoS₂

Peter Remmert, Edmund Fischer, Hans-Ulrich Hummel*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Z. Naturforsch. **49b**, 1175–1178 (1994); eingegangen am 15. April 1994

Ternary Phases, Preparation, Phase Transition

Ternary phases in the system TaS₂-MoS₂ have been obtained by thermal reactions at 1050 °C of binary layered disulfides and NH₄Cl as promotor.

Ternary phases Ta_{1-x}Mo_xS₂ exist in the range $0.5 \leq x \leq 0.9$. In the range of $0.25 \leq x \leq 0.55$ the reactions are quantitative and the phase-compositions are determined by the amounts of the starting materials. For $x < 0.2$ 1T-TaS₂ and for $x > 0.60$ 2Hc-MoS₂ are contaminating the resulting ternary phases.

Ternary phases have been characterized by X-ray powder diffraction and are indexed rhombohedrally on the basis of a 3R-structure with metals in trigonal-prismatic coordination. The phases Ta_{1-x}Mo_xS₂ with $0.25 \leq x \leq 0.55$ show a reversible transition of higher order associated with a change in the electrical conductivity mechanism. Below 420 K the phases show semiconductivity while above 460 K metallic conductivity is observed.

Einleitung

Die Dichalkogenide MS₂ von Übergangsmetallen der IV., V. und VI. Nebengruppe kristallisieren in hexagonalen oder rhomboedrischen Strukturen mit trigonal-prismatischer oder oktaedrischer Metallkoordination zwischen Schichten dichtest gepackter Schwefelatome. Die Stapelfolge der MS₂-Einheiten in Richtung der hexagonalen c-Achse bestimmt die Struktur.

Von MoS₂ werden drei polytype Modifikationen beschrieben: 1T-MoS₂ mit oktaedrisch koordiniertem Mo und einer S-Mo-S-Einheit pro Elementarzelle (CdI₂-Typ) [1], 2Hc-MoS₂ mit trigonal-prismatisch koordiniertem Mo und zwei S-Mo-S-Einheiten pro Elementarzelle [2] und 3R-MoS₂ mit ebenfalls trigonal-prismatisch koordiniertem Mo, aber 3 S-Mo-S-Einheiten in c-Richtung [2]. Während 1T-MoS₂ und 3R-MoS₂ metastabile Polytype darstellen, ist 2Hc-MoS₂ die bei Normalbedingungen stabile Modifikation und kristallisiert mit der Raumgruppe P6₃/mmc mit S-Positionen in (2/3 1/3 z) (B-Lage) und (1/3 2/3 z') (C-Lage) und Mo in (1/3 2/3 z'') (c-Lage) und (2/3 1/3 z''') (b-Lage). Damit kann die Stapelfolge der

MoS₂-Einheiten in c-Richtung beschrieben werden: BcB/CbC [3].

Von Tantaldisulfid existieren mindestens 6 polytype Modifikationen: 1T- [4], 2Ha- [5], 3R- [4], 4Hb- [6] und 6R-TaS₂ [4]. Die 1T-Modifikation ist bei Raumtemperatur metastabil und wandelt sich im Bereich zwischen 200 und 300 °C in 2Ha-TaS₂ um, das bei Normalbedingungen die einzige stabile Modifikation darstellt [7]. 2Ha-TaS₂ kristallisiert analog zu 2Hc-MoS₂ mit der Raumgruppe P6₃/mmc, jedoch mit der Stapelfolge BaB/CaC der S-Ta-S-Einheiten [5]. In 2Ha-TaS₂ sind die Metallatome also direkt übereinander gestapelt, wogegen sie in 2Hc-MoS₂ versetzt in c-Richtung angeordnet sind.

Aufgrund vergleichbarer Größen- und Koordinationsverhältnisse in Verbindungen MS₂ ist eine Vielzahl von Substitutionsvarianten im Kationenteilgitter zu erwarten [8]. So wird die Substitutionsmischkristallreihe Ta_{1-x}M_xS₂ beschrieben, wobei das Metall M Ti, Zr, Hf, V, Nb und W sein kann und x Werte zwischen 0 und 1 annimmt [8]. Dagegen wurde für M = Mo bislang nur über das Auftreten einer Linienphase mit $x = 0,5$ berichtet: Ta_{0,5}Mo_{0,5}S₂ [9]. Ta_{0,5}Mo_{0,5}S₂ kristallisiert mit der Raumgruppe R3m und den Gitterkonstanten $a = 3,246$ und $c = 18,077$ Å und einer statistischen Lagebesetzung mit den Metallen Ta und Mo in 0 0 1/6. Im folgenden berichten wir über unsere Un-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Hans-Ulrich Hummel.

tersuchungen zur Existenz des quasi-binären Phasendiagramms TaS₂–MoS₂.

Die Substitutionsmischkristalle Ta_{1-x}Mo_xS₂

Da TaS₂ und MoS₂ bei Temperaturen oberhalb 1000 °C schwefelarme Spezies MS_{2-x} bilden, wurde zur Beschleunigung der Festkörperreaktion zwischen beiden Disulfiden NH₄Cl als Mineralisator verwendet [10–12]. Jeweils stöchiometrische Gemische wurden 14 d bei 1050 °C getempert und anschließend abgeschreckt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden durch Pulverdiffraktometrie beschrieben. Die Charakterisierung der gebildeten Phasen erfolgte anhand von Reflexen des Typs 00*l*, die aufgrund der ausgeprägten Textur bei Schichtverbindungen des vorliegenden Typs besonders ausgeprägt sind. Tabelle I gibt eine Übersicht über die im Bereich $0 < x \leq 0,9$ des Systems (1–*x*) TaS₂+*x* MoS₂ beobachteten Phasen. Abb. 1 enthält exemplarisch vier Pulverdiffraktogramm-Ausschnitte im Bereich $13 \leq 2\theta \leq 16^\circ$.

Nach den vorliegenden Untersuchungen existiert die Mischkristallreihe Ta_{1-x}Mo_xS₂ im Be-

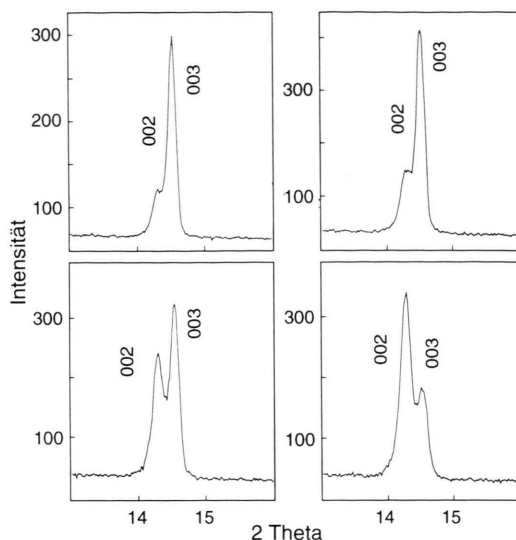


Abb. 1. Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen von Ta_{1-x}Mo_xS₂ zwischen 13 und 16° (2 Theta) mit *x* = 0,6 (oben links), *x* = 0,7 (oben rechts), *x* = 0,8 (unten links) und *x* = 0,9 (unten rechts).

Tab. I. Die röntgenographisch nachgewiesenen Phasen im quasibinären System (1–*x*)TaS₂–*x*MoS₂. Im Bereich $x < 0,25$ und $x > 0,55$ ist die exakte Zusammensetzung der ternären Mischkristalle nicht anzugeben, da die Bildungsreaktionen unvollständig verlaufen.

<i>x</i>	2 Theta	Verbindung	<i>h k l</i>
0,05	14,570	Ta _{1-y} Mo _y S ₂	0 0 3
	14,97	1T–TaS ₂	0 0 1
0,10	14,585	Ta _{1-y} Mo _y S ₂	0 0 3
	14,97	1T–TaS ₂	0 0 1
0,16	14,605	Ta _{1-y} Mo _y S ₂	0 0 3
	14,97	1T–TaS ₂	0 0 1
0,20	14,627	Ta _{1-y} Mo _y S ₂	0 0 3
	14,98	1T–TaS ₂	0 0 1
0,25	14,628	Ta _{0,75} Mo _{0,25} S ₂	0 0 3
0,30	14,623	Ta _{0,7} Mo _{0,3} S ₂	0 0 3
0,35	14,630	Ta _{0,65} Mo _{0,35} S ₂	0 0 3
0,40	14,630	Ta _{0,6} Mo _{0,4} S ₂	0 0 3
0,45	14,642	Ta _{0,55} Mo _{0,45} S ₂	0 0 3
0,50	14,646	Ta _{0,5} Mo _{0,5} S ₂	0 0 3
0,55	14,648	Ta _{0,45} Mo _{0,55} S ₂	0 0 3
0,60	14,410	2Hc–MoS ₂	0 0 2
	14,660	Ta _{1-z} Mo _z S ₂	0 0 3
0,70	14,410	2Hc–MoS ₂	0 0 2
	14,665	Ta _{1-z} Mo _z S ₂	0 0 3
0,80	14,410	2Hc–MoS ₂	0 0 2
	14,665	Ta _{1-z} Mo _z S ₂	0 0 3
0,90	14,420	2Hc–MoS ₂	0 0 2
	14,687	Ta _{1-z} Mo _z S ₂	0 0 3

reich $0,05 \leq x \leq 0,9$, wobei für $0,05 \leq x \leq 0,2$ stets noch 1T–TaS₂ und für $0,60 \leq x \leq 0,9$ noch 2H–MoS₂ auftritt. Über die exakte Zusammensetzung der Mischkristalle in diesen Bereichen kann daher keine genaue Aussage getroffen werden. Dagegen ist im Bereich $0,25 \leq x \leq 0,55$ die Zusammensetzung der Mischkristalle Ta_{1-x}Mo_xS₂ durch die Einwaage der binären Sulfide gegeben, die Festkörperreaktion verläuft hier also vollständig.

Die Phasen der Mischkristallreihe lassen sich zwanglos unter Annahme einer 3R-Struktur mit

Tab. II. Kristallographische Einzelheiten zur Mischkristallreihe 3R–Ta_{1-x}Mo_xS₂.

<i>x</i>	3R–Ta _{1-x} Mo _x S ₂ 0,05 ≤ <i>x</i> ≤ 0,90
Raumgruppe	R3m, Nr. 160
Atomlagen	
Ta/Mo (3m)	0 0 1/6
S(1) (3m)	0 0 5/12
S(2) (3m)	0 0 7/12
Gitterkonstanten-Bereiche	
<i>a</i> [Å]	3,307 – 3,215
<i>c</i> [Å]	18,231 – 18,102
<i>c</i> [Å]	5,513 – 5,630

der Schichtfolge BaB/AcA/CbC und statistischer Besetzung der Metallpositionen a, b und c indizieren.

Demnach befinden sich die Metalle Ta und Mo ausschließlich in trigonal-prismatischer Umgebung.

Die Gitterkonstante a von Ta_{1-x}Mo_xS₂ zeigt eine deutliche Abhängigkeit von x . Dabei nimmt a mit zunehmendem Mo-Gehalt ab, wobei im Bereich $x < 0,4$ eine negative Abweichung von der Vegardschen Geraden auftritt (Abb. 2) [13]. Auch die Gitterkonstante c nimmt mit zunehmendem x ab, wie aus Abb. 3 erkennbar ist.

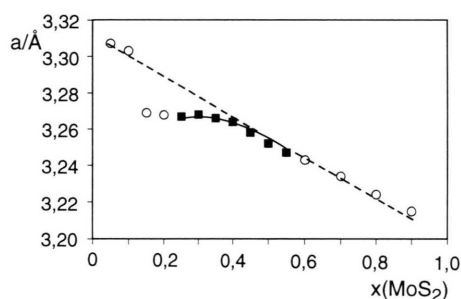


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten a in Ta_{1-x}Mo_xS₂ als Funktion von x . Kreise entsprechen den Phasen, deren exakte Zusammensetzung nicht durch die Einwaage bestimmt ist (vgl. Text).

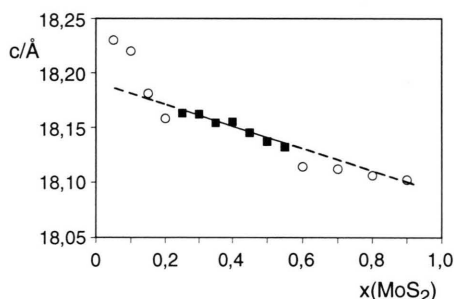


Abb. 3. Verlauf der Gitterkonstanten c in Ta_{1-x}Mo_xS₂ als Funktion von x . Kreise entsprechen den Phasen, deren exakte Zusammensetzung nicht durch die Einwaage bestimmt ist (vgl. Text).

Da sich die effektiven Ionenradien von Mo⁴⁺ (0,84 Å) und Ta⁴⁺ (0,82 Å) nur gering unterscheiden [14], müssen mit zunehmendem Mo-Gehalt die kovalenten Bindungsverhältnisse zunehmen, um den Verlauf der Vegard'schen Geraden zu erklären. Damit in Einklang stehen die jeweiligen

M–S-Bindungslängen in den binären Sulfiden: 2Ha–TaS₂: Ta–S = 2,468(2) Å; 2Hc–MoS₂: Mo–S = 2,41(2) Å [15, 16].

Temperaturabhängige Eigenschaften der Mischkristalle Ta_{1-x}Mo_xS₂

Alle Mischkristalle Ta_{1-x}Mo_xS₂ mit $0,25 \leq x \leq 0,55$ zeigen beim Aufheizen bei ca. 222 °C einen endothermen Effekt in der Differenz-Thermoanalyse. Dieser Effekt ist reversibel (im Abkühlmodus nahezu ohne Hysterese) und zeigt keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Abb. 4).

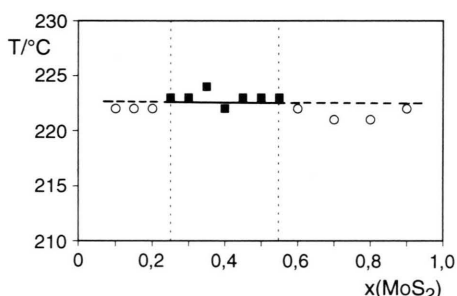


Abb. 4. Verlauf der Onset-Temperatur für die Phasenübergänge in Ta_{1-x}Mo_xS₂ als Funktion von x im Aufheizmodus.

In Pulverdiffraktogrammen verschiedener Mischkristalle Ta_{1-x}Mo_xS₂, die im Bereich RT bis 350 °C aufgenommen wurden, findet sich kein Indiz für eine Symmetrieveränderung bei der Phasenumwandlung. Abb. 5 zeigt die Volumenzunahme als Funktion der Temperatur der Phase Ta_{0,65}Mo_{0,35}S₂.

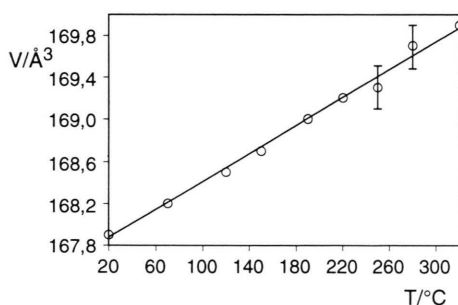


Abb. 5. Die Volumenexpansion von Ta_{0,65}Mo_{0,35}S₂ im Temperaturbereich 20–300 °C.

Die lineare Regressionsanalyse ergibt

$$V(T) = 167,7(1) + 0,0068(2) \cdot T$$

mit dem linearen Volumenausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0,0068(2) \text{ } \text{\AA}^3/\text{ }^\circ\text{C}$. Es zeigt sich im untersuchten Temperaturbereich keine Anomalie in der thermischen Ausdehnung, so daß die beobachtete Phasenumwandlung auf einen enantiotropen OD-Übergang höherer Ordnung zurückgeführt wird [17].

Zur Messung der elektrischen Transporteigenschaften wurden Pulverpreßlinge der Mischkristalle im Bereich $0,25 \leq x \leq 0,55$ untersucht. Abb. 6 zeigt den Verlauf des Widerstands von Ta_{0,5}Mo_{0,5}S₂ als Funktion der Temperatur.

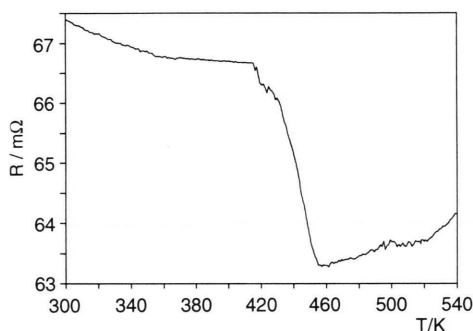


Abb. 6. Verlauf des Widerstands von Ta_{0,5}Mo_{0,5}S₂ im Temperaturbereich 300–540 K.

Man erkennt bis ca. 420 K ein typisches Halbleiterverhalten, d. h. der Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Zwischen 420 und 460 K fällt der Widerstand steil ab, um für

$T > 460 \text{ K}$ wieder zuzunehmen. Oberhalb 460 K liegt metallische Leitung vor. Der beobachtete Phasenübergang ist daher mit einer Veränderung in der elektrischen Transporteigenschaft von Ta_{1–x}Mo_xS₂ verknüpft.

Experimentelle Methoden

1T–TaS₂, 2Ha–TaS₂ sowie 2Hc–MoS₂ wurden, wie in der Literatur beschrieben, dargestellt [18, 19]. Zur Synthese von Mischkristallen Ta_{1–x}Mo_xS₂ wurde eine dem Molenbruch entsprechende Menge 1T–TaS₂ und 2Hc–MoS₂ mit 10 mg NH₄Cl in einer Kugelmühle aufgemahlen. Ca. 400 mg des homogenisierten Ausgangsgemisches wurden in eine zuvor ausgeheizte Kieselglasampulle verbracht, 14 d bei 1050 °C unter Vakuum getempert und anschließend abgeschreckt.

Die qualitativen und quantitativen Phasenanalysen im Temperaturbereich RT bis 350 °C wurden mittels einem Huber Pulverdiffraktometer mit Heizaufsatz und Kapillartechnik durchgeführt (CuK_α-Strahlung, Ge-Monochromator).

Das thermische Verhalten wurde mit einem Simultan-Thermo-Analyser, Modell 429, Netzsch, untersucht. Probeneinwaage ca. 50 mg, Duran-Ampullen, Korundtiegel, Al₂O₃-Referenz, $T = 5 \text{ K/min}$, N₂-Atmosphäre.

Zur temperaturabhängigen Widerstandsmessung diente ein Keithley Micro-Ohmmeter 580 und zur simultanen Temperaturmessung ein Keithley Multimeter 195 A mit Pt100-Sonde. Die Pulverpreßlinge mit $d = 11 \text{ mm}$ wurden nach 4-Punkt-Technik kontaktiert.

Dank

Diese Arbeit wurde von Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] F. Wypych, R. Schöllhorn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1992**, 1386.
- [2] F. Jellinek, Nature **185**, 376 (1960).
- [3] B. W. Brown, D. J. Beernsten, Acta Crystallogr. **18**, 31 (1965).
- [4] F. Jellinek, J. Less Common Met. **4**, 9 (1962).
- [5] J. F. Revelli, W. A. Philips, J. Solid State Chem. **9**, 176 (1974).
- [6] F. J. DiSalvo, J. Phys. Chem. Solids **34**, 1357 (1973).
- [7] A. Lerf, Habilitationsschrift, TU München, Garching (1991).
- [8] F. Levy, Physica **105B**, 195 (1981).
- [9] M. Saeki, M. Onoda, J. Less Common Met. **135**, 147 (1987).
- [10] W. Biltz, A. Köcher, Z. Anorg. Allg. Chem. **238**, 81 (1938).
- [11] Y. Suzuki, Mater. Res. Bull. **16**, 1085 (1981).
- [12] H.-U. Hummel, R. Fackler, Z. Anorg. Allg. Chem. **605**, 189 (1991).
- [13] L. Vegard, Z. Physik **5**, 17 (1921).
- [14] F. R. Gamble, J. Solid State Chem. **9**, 358 (1974).
- [15] G. A. Wieggers, R. J. Haange, J. L. De Boer, Acta Crystallogr. **C64**, 1598 (1990).
- [16] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, Adv. Phys. **18**, 193 (1969).
- [17] W. Laqua, M. Lerch, C. Stüber, Z. Anorg. Allg. Chem. **594**, 167 (1991).
- [18] J. F. Revelli, F. J. DiSalvo, Inorg. Synthesis, **XIX**, 35 (1979).
- [19] H. Schäfer, J. Solid State Chem. **8**, 14 (1973).