

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

Investigations on Phases in the System 2 Ha–TaS₂–2 Hc–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 ≤ x ≤ 0.9. In the range of 0.25 ≤ x ≤ 0.55 the reactions are quantitative and the phase-compositions are determined by the amounts of the starting materials. For x < 0.2 1 T–TaS₂ and for x > 0.60 2 Hc–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 3 R-structure with metals in trigonal-prismatic coordination. The phases Ta_{1-x}Mo_xS₂ with 0.25 ≤ x ≤ 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: 1 T–MoS₂ mit oktaedrisch koordiniertem Mo und einer S–Mo–S-Einheit pro Elementarzelle (CdI₂-Typ) [1], 2 Hc–MoS₂ mit trigonal-prismatisch koordiniertem Mo und zwei S–Mo–S-Einheiten pro Elementarzelle [2] und 3 R–MoS₂ mit ebenfalls trigonal-prismatisch koordiniertem Mo, aber 3 S–Mo–S-Einheiten in c-Richtung [2]. Während 1 T–MoS₂ und 3 R–MoS₂ metastabile Polytypen darstellen, ist 2 Hc–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: 1 T– [4], 2 Ha– [5], 3 R– [4], 4 Hb– [6] und 6 R–TaS₂ [4]. Die 1 T-Modifikation ist bei Raumtemperatur metastabil und wandelt sich im Bereich zwischen 200 und 300 °C in 2 Ha–TaS₂ um, das bei Normalbedingungen die einzige stabile Modifikation darstellt [7]. 2 Ha–TaS₂ kristallisiert analog zu 2 Hc–MoS₂ mit der Raumgruppe P6₃/mmc, jedoch mit der Stapelfolge BaB/CaC der S–Ta–S-Einheiten [5]. In 2 Ha–TaS₂ sind die Metallatome also direkt übereinander gestapelt, wogegen sie in 2 Hc–MoS₂ versetzt in c-Richtung angeordnet sind.

Aufgrund vergleichbarer Größen- und Koordinationsverhältnisse in Verbindungen MS₂ ist eine Vielzahl von Substitutionsvarianten im Kationen-Teilgitter 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 Liniensphase 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 Lagesetzung 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 00l, die aufgrund der ausgeprägten Textur bei Schichtverbindungen des vorliegenden Typs besonders ausgeprägt sind. Tabelle I gibt eine Übersicht über die im Bereich 0 < x ≤ 0,9 des Systems (1-x)TaS₂+xMoS₂ beobachteten Phasen. Abb. 1 enthält exemplarisch vier Pulverdiffraktogramm-Ausschnitte im Bereich 13 ≤ 2θ ≤ 16°.

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

Tab. I. Die röntgenographisch nachgewiesenen Phasen im quasibinären System (1-x)TaS₂–xMoS₂. Im Bereich x < 0,25 und x > 0,55 ist die exakte Zusammensetzung der ternären Mischkristalle nicht anzugeben, da die Bildungsreaktionen unvollständig verlaufen.

x	2 Theta	Verbindung	h k l
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
	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
	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
	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
	14,410	2Hc–MoS ₂	0 0 2
0,60	14,660	Ta _{1-z} Mo _z S ₂	0 0 3
	14,410	2Hc–MoS ₂	0 0 2
0,70	14,665	Ta _{1-z} Mo _z S ₂	0 0 3
	14,410	2Hc–MoS ₂	0 0 2
0,80	14,665	Ta _{1-z} Mo _z S ₂	0 0 3
	14,420	2Hc–MoS ₂	0 0 2
0,90	14,687	Ta _{1-z} Mo _z S ₂	0 0 3

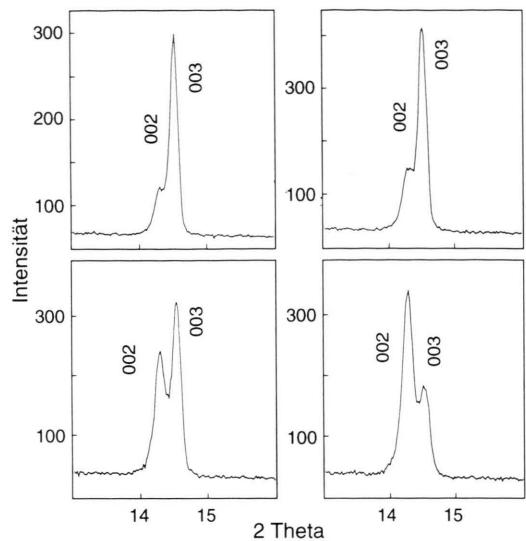


Abb. 1. Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen von Ta_{1-x}Mo_xS₂ zwischen 13 und 16° (2 Theta) mit x = 0,6 (oben links), x = 0,7 (oben rechts), x = 0,8 (unten links) und x = 0,9 (unten rechts).

reich 0,05 ≤ x ≤ 0,9, wobei für 0,05 ≤ x ≤ 0,2 stets noch 1T-TaS₂ und für 0,60 ≤ x ≤ 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 ≤ x ≤ 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 zwangslässig unter Annahme einer 3R-Struktur mit

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

x	Raumgruppe	Atomlagen	3R–Ta _{1-x} Mo _x S ₂ 0,05 ≤ x ≤ 0,90
	Ta/Mo (3m)	0 0 1/6	
	S(1) (3m)	0 0 5/12	
	S(2) (3m)	0 0 7/12	
	Gitter- konstanten-Bereiche		
	a [Å]	3,307 – 3,215	
	c [Å]	18,231 – 18,102	
	c [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.

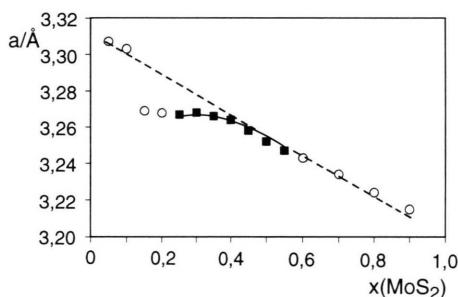


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten a in Ta_{1-x}Mo_xS₂ als Funktion von x. Kreise entsprechen den Phasen, deren exakte Zusammensetzung nicht durch die Einwaage bestimmt ist (vgl. Text).

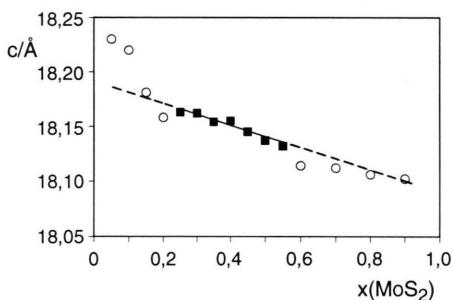


Abb. 3. Verlauf der Gitterkonstanten c in Ta_{1-x}Mo_xS₂ als Funktion von x. Kreise entsprechen den Phasen, deren exakte Zusammensetzung nicht durch die Einwaage bestimmt ist (vgl. Text).

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: 2 Ha–TaS₂: Ta–S = 2,468(2) Å; 2 Hc–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 ≤ x ≤ 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).

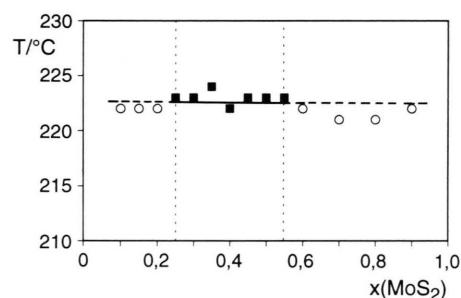


Abb. 4. Verlauf der Onset-Temperatur für die Phasenübergänge in Ta_{1-x}Mo_xS₂ als Funktion von x im Aufheizmodus.

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.

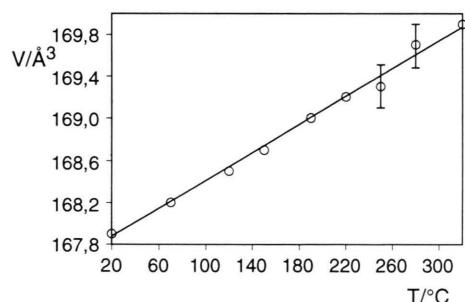


Abb. 5. Die Volumenexpansion von Ta_{0,65}Mo_{0,35}S₂ im Temperaturbereich 20–300 °C.

Die lineare Regressionsanalyse ergibt

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

mit dem linearen Volumenausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0,0068(2) \text{ \AA}^3/\text{C}$. 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 $\text{Ta}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$ als Funktion der Temperatur.

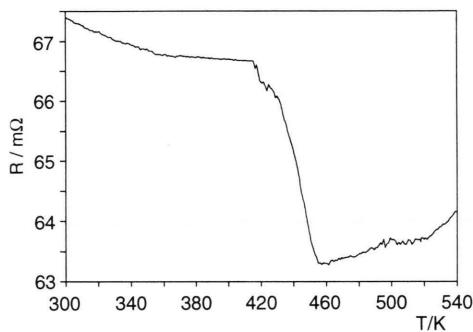


Abb. 6. Verlauf des Widerstands von $\text{Ta}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$ im Temperaturbereich 300–540 K.

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

$T > 460$ K wieder zuzunehmen. Oberhalb 460 K liegt metallische Leitung vor. Der beobachtete Phasenübergang ist daher mit einer Veränderung in der elektrischen Transporteigenschaft von $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ verknüpft.

Experimentelle Methoden

1 T–TaS₂, 2 Ha–TaS₂ sowie 2 Hc–MoS₂ wurden, wie in der Literatur beschrieben, dargestellt [18, 19]. Zur Synthese von Mischkristallen $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ wurde eine dem Molenbruch entsprechende Menge 1 T–TaS₂ und 2 Hc–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, Korundiegel, Al₂O₃-Referenz, T = 5 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 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. Beersten, *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. Lefr, *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. Wiegers, 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).