

Chemischer Transport fester Lösungen, 26 [1]. Untersuchungen zur Mischphasenbildung und zum chemischen Transport in den Systemen $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$, $\text{NbS}_2/\text{TaS}_2$ und $\text{NbSe}_2/\text{TaSe}_2$

Chemical Vapour Transport of Solid Solutions, 26 [1]. Formation of Mixed Phases and Chemical Vapour Transport in the Systems $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$, $\text{NbS}_2/\text{TaS}_2$ and $\text{NbSe}_2/\text{TaSe}_2$

U. Hotje, R. Wartchow und M. Binnewies

Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, Callinstr. 9, D-30167 Hannover
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Binnewies. E-mail: binn@mbox.aca.uni-hannover.de

Z. Naturforsch. **60b**, 1241 – 1249 (2005); eingegangen am 30. September 2005

Professor Gerhard Thiele zum 70. Geburtstag gewidmet

In the systems $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$, $\text{NbS}_2/\text{TaS}_2$ und $\text{NbSe}_2/\text{TaSe}_2$ complete miscibility in the solid state has been observed by powder X-ray investigations. Mixed crystals as well as the binary compounds can be prepared by chemical vapour transport reactions using iodine as transport agent in the temperature gradient $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$. The gaseous species $\text{TiI}_3(\text{g})$, $\text{TiI}_4(\text{g})$, $\text{NbI}_4(\text{g})$ and $\text{TaI}_4(\text{g})$ are responsible for the transport effect.

Key words: Chemical Vapour Transport (CVT), Mixed Crystals of $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$, $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}$, $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$

Einleitung

Die Strukturchemie der Disulfide von Titan, Niob und Tantal ist vielfältig. Während TiS_2 , wie auch TiSe_2 im Cadmiumiodid-Typ mit oktaedrischer Koordination der Titan-Atome kristallisiert [2], befinden sich die Niob-Atome in NbS_2 und NbSe_2 in trigonal prismatischer Umgebung; sie kristallisieren im MoS_2 -Typ, von dem zwei Stapelvarianten, die 2H- und die 3R-Form beschrieben sind [3,4]. Von NbSe_2 ist darüber hinaus auch noch eine 4H-Phase bekannt [5]. In den verschiedenen polymorphen Modifikationen von TaS_2 und TaSe_2 kennt man sowohl die oktaedrische wie auch die trigonal prismatische Koordination der Tantal-Atome [6]. Tantal nimmt also gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen dem CdI_2 - und dem MoS_2 -Typ ein. Unlängst haben wir darüber berichtet [1,7], dass in den Systemen $\text{TaS}_2/\text{MoS}_2$, $\text{TaSe}_2/\text{MoSe}_2$, $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$, $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$, $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$, $\text{TaS}_2/\text{TaSe}_2$ und $\text{TiSe}_2/\text{TaSe}_2$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ lückenlose Mischkristallreihen auftreten, keinerlei Mischphasenbildung konnten wir hingegen in den Systemen $\text{TiS}_2/\text{MoS}_2$ und $\text{TiSe}_2/\text{MoSe}_2$ beobachten. Ziel dieser Untersuchung war es, das Mischungsverhalten in Systemen $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$, $\text{TaS}_2/\text{NbS}_2$ und

$\text{TaSe}_2/\text{NbSe}_2$ und das damit im Zusammenhang stehende Transportverhalten zu untersuchen.

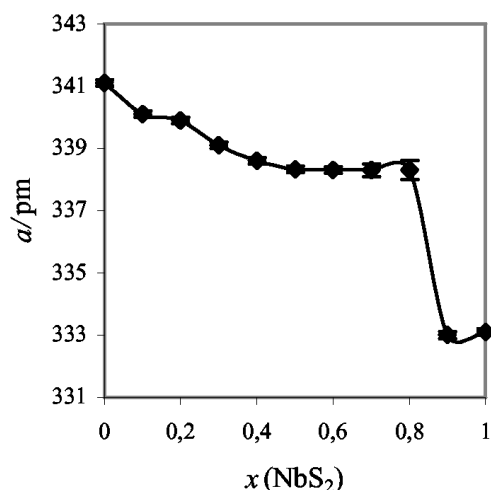
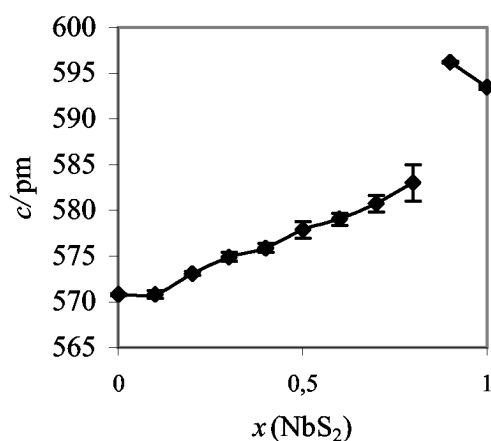
Der chemische Transport der genannten Verbindungen ist im Prinzip bekannt [11]. Er erfolgt endotherm mit Iod als Transportmittel bei Temperaturen um $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Genauere Untersuchungen über die transportwirksamen Gasspezies liegen jedoch nicht vor.

Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend berichten wir über präparative und röntgenographische Untersuchungen zur Mischbarkeit in den genannten Systemen sowie über deren Transportverhalten.

Untersuchungen zur Mischbarkeit in den Systemen $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$, $\text{NbS}_2/\text{TaS}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$ und $\text{NbSe}_2/\text{TaSe}_2$

Vor der Durchführung der Transportversuche haben wir in einer gesonderten Versuchsreihe röntgenographisch das Ausmaß der Mischbarkeit in den Systemen $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$, $\text{TaS}_2/\text{NbS}_2$ und $\text{TaSe}_2/\text{NbSe}_2$ untersucht. Hierzu haben wir die Komponenten in unterschiedlichen Anteilen in Gegenwart von wenig Iod als Mineralisator bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ vier Tage getempert und das gepulverte Produkt anschließend

Abb. 1. Gitterkonstante a im System $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$.Abb. 2. Gitterkonstante c im System $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$.

röntgenographisch untersucht. Es ergaben sich dabei folgende Ergebnisse.

$\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$

Das System $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$ erweist sich bei der Versuchstemperatur als lückenlos mischbar. Die Gitterkonstante a zeigt starke Abweichungen vom Vegard'schen Verhalten. Bei $x = 0,8$ und $0,9$ ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$) fällt a abrupt um ca. 6 pm ab, während c um ca. 13 pm ansteigt, das Zellvolumen bleibt hingegen konstant*. Diese plötzlichen Änderungen von a und c fallen mit dem Übergang von der 2H- in die 3R-Modifikation zusammen (Abb. 1–3). TiS_2 kristallisiert in der 1T-

*Um einen Vergleich der Zellvolumina der verschiedenen Stapelvarianten zu ermöglichen, haben wir diese auf das Zellvolumen 1T-Phase normiert, indem das Zellvolumen der 2H Modifikation durch zwei und das der der 3R-Modifikation durch drei dividiert wurde.

Tab. 1. Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$.

Verbindung	ABK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$ Stapelfolge	QBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$ Stapelfolge	SBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$ Stapelfolge	Transportrate / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
TiS_2	341,1(1)	340,9(1)	340,8(1)	0,030
	570,8(1)	570,3(1)	571,5(3)	
	57,50(1)	57,40(1)	57,50(2)	
$\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{S}_2$	1T	1T	1T	0,005
	340,1(1)	340,1(1)	340,0(1)	
	570,8(4)	571,0(1)	570,7(1)	
$\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{S}_2$	57,19(4)	57,20(4)	57,14(3)	0,002
	1T	1T	1T	
	339,9(1)	339,8(1)	339,9(3)	
$\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{S}_2$	573,1(2)	573,4(3)	573,5(16)	0,007
	57,35(2)	57,33(3)	57,38(14)	
	1T	1T	1T	
$\text{Nb}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{S}_2$	339,1(1)	339,3(1)	339,3(4)	0,003
	574,9(5)	574,3(3)	574,4(6)	
	57,25(5)	57,24(3)	57,30(10)	
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{S}_2$	1T	1T	1T	0,005
	338,6(1)	338,9(1)	338,8(1)	
	575,9(5)	576,7(2)	578,4(2)	
$\text{Nb}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{S}_2$	57,18(4)	57,37(2)	57,51(1)	0,010
	1T	1T	1T	
	338,6(1)	338,8(1)	338,5(2)	
$\text{Nb}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{S}_2$	577,9(2)	577,8(2)	576,0(1)	0,010
	57,37(2)	57,43(1)	57,14(8)	
	1T	1T	1T	
$\text{Nb}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{S}_2$	338,3(1)	338,6(1)	338,6(1)	0,020
	1158,1(13)	1155(1)	1157(1)	
	114,8(1)	114,7(1)	114,9(1)	
$\text{Nb}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{S}_2$	2H	2H	2H	0,010
	338,3(2)	333,2(1)	338,5(2)	
	1161,5(18)	1792(1)	579,3(1)	
NbS_2	115,09(2)	172,2(1)	57,49(9)	0,010
	2H	3R	1T	
	338,3(3)	332,8(1)	338,3(1)	
NbS_2	1166(4)	1786,1(8)	581,4(6)	0,010
	115,5(3)	171,3(1)	57,61(5)	
	2H	3R	1T	
NbS_2	333,0(1)	333,0(1)	333,1(1)	0,010
	1788,7(4)	1787(1)	1791(1)	
	171,8(1)	171,6(1)	172,2(1)	
NbS_2	3R	3R	3R	0,010
	333,3(1)	333,7(1)	333,5(2)	
	1788(1)	1787(1)	1786(3)	
NbS_2	172,0(9)	172,3(1)	172,0(2)	0,010
	3R	3R	3R	
	3R	3R	3R	

Phase, während die Stapelungen im NbS_2 der 3R-Modifikation folgen. Im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ muss also mit steigendem x ein Phasenübergang zwischen diesen beiden Modifikationen stattfinden. Für Werte $x \leq 0,5$ sind die Mischphasen isotyp zu TiS_2 (1T). Die durch Tempern erhaltenen Mischphasen $\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{S}_2$, $\text{Ti}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{S}_2$ und $\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{S}_2$ liegen in der 2H-Modi-

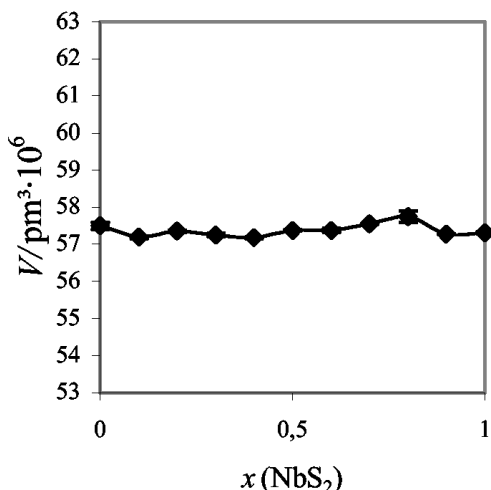


Abb. 3. Zellvolumen V im System TiS₂/NbS₂.

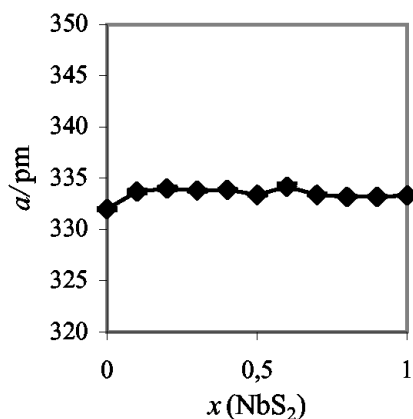


Abb. 4. Gitterkonstante a im System TaS₂/NbS₂.

fikation vor. Die 3R-Modifikation tritt bei $x \geq 0,9$ auf (Tab. 1). Der Übergang von der 1T- in die 3R-Form erfolgt also nicht unmittelbar, sondern über eine 2H-Form, die wir bei NbS₂ ansonsten nicht beobachtet haben.

NbS₂ / TaS₂

Nb⁴⁺- und Ta⁴⁺-Ionen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, zum Einen durch die gemeinsame d¹-Konfiguration, zum Anderen durch identische Ionenradien ($r(\text{Nb}^{4+}) = r(\text{Ta}^{4+}) = 82 \text{ pm}$). Hieraus lässt sich schließen, dass auch die Gitterparameter der Disulfide annähernd gleich sein sollten. Vollständige Mischbarkeit im festen Zustand wird also erwartet. Unsere Experimente bestätigen diese Erwartung. Für a, c und V der binären Randverbindungen und der Mischphasen finden wir nahezu gleiche Werte (Abb. 4–6).

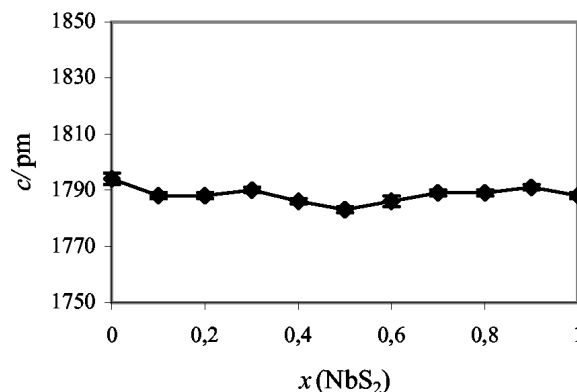


Abb. 5. Gitterkonstante c im System TaS₂/NbS₂.

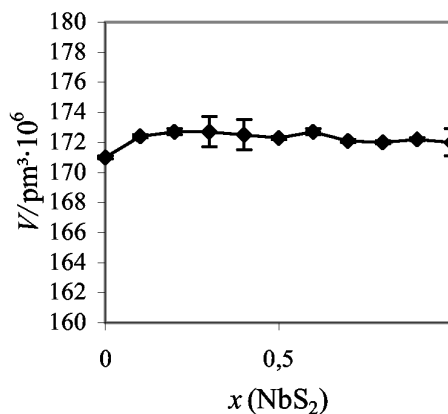


Abb. 6. Zellvolumen V im System TaS₂/NbS₂.

Wie in einer früheren Arbeit erläutert [8], neigt TaS₂ zur Polymorphie. So liegen die 3R- und die 2H-Modifikation häufig nebeneinander vor. Dieses beobachten wir auch hier bei allen durch Tempern erhaltenen Mischphasen. Die Gitterparameter der 2H-Modifikation ließen sich lediglich für die Mischphasen Nb_{0,8}Ta_{0,2}S₂ und Nb_{0,9}Ta_{0,1}S₂ bestimmen und verfeinern (Tab. 2).

TiSe₂ / NbSe₂

Das System TiSe₂/NbSe₂ erweist sich bei der Versuchstemperatur als lückenlos mischbar (Tab. 3). Alle hergestellten Mischphasen mit $x \leq 0,9$ (Ti_{1-x}Nb_xSe₂) liegen in der 1T-Modifikation vor, während NbSe₂ in der 2H-Modifikation kristallisiert. Der Cadmiumiodid-Typ dominiert hier ganz eindeutig bei den Mischphasen, in denen die Niob-Atome eine oktaedrische Koordination einnehmen. Offenbar genügen schon geringe Anteile an TiSe₂ (10 %) in den Mischphasen, um den Niob-Atomen die in diesen Stoffsys-

Verbindung	ABK1 <i>a</i> /pm <i>c</i> /pm <i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶ Stapelfolge	ABK2 <i>a</i> /pm <i>c</i> /pm <i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶ Stapelfolge	QBK <i>a</i> /pm <i>c</i> /pm <i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶ Stapelfolge	SBK <i>a</i> /pm <i>c</i> /pm <i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶ Stapelfolge	Trans- port- rate /mg·h ⁻¹
TaS ₂	331,7(2)	332,0	331,6(1)	331,5(2)	0,76
	1211(3)	1794(2)	1196(3)	1206(4)	
	115,4(2)	171,0(1)	113,8(3)	114,8(3)	
	2H	3R	2H	2H	
Nb _{0,1} Ta _{0,9} S ₂	nicht zu verfeinern	333,7(2) 1788(1) 172,4(1) 3R	333,6(1) 1789(1) 172,5(1) 3R	333,8(2) 1789(1) 172,6(2) 3R	0,44
	nicht zu verfeinern	334,0(2)	333,6(2)	333,8(1)	
		1788(1)	1787(2)	1788(1)	
		172,7(2)	172,3(2)	172,5(1)	
Nb _{0,2} Ta _{0,8} S ₂	nicht zu verfeinern	333,8(1) 1790(1) 172,7(1) 3R	333,9(1) 1790(1) 172,8(1) 3R	334,1(2) 1787(1) 172,7(1) 3R	0,59
	nicht zu verfeinern	333,9(1)	334,1(1)	333,9(1)	
		1786(1)	1787(1)	1789(1)	
		172,5(1)	172,7(1)	172,7(1)	
Nb _{0,3} Ta _{0,7} S ₂	nicht zu verfeinern	334,0(1) 1783(1) 172,3(1) 3R	333,8(3) 1786(2) 172,4(2) 3R	334,1(3) 1786(2) 172,6(2) 3R	0,19
	nicht zu verfeinern	334,2(3)	334,0(3)	334,2(2)	
		1786(2)	1783(3)	1785(1)	
		172,7(2)	172,3(3)	172,6(2)	
Nb _{0,4} Ta _{0,6} S ₂	nicht zu verfeinern	333,4(1) 1789(1) 172,1(1) 3R	333,0(1) 1789(1) 171,9(1) 3R	334,1(1) 1783(1) 172,3(1) 3R	0,10
	nicht zu verfeinern	333,2(1)	333,4(1)	332,4(1)	
		1209(2)	1790(1)	1200(3)	
		115,5(2)	172,0(1)	114,8(2)	
Nb _{0,5} Ta _{0,5} S ₂	nicht zu verfeinern	333,2(1) 1196(2) 114,4(1) 2H	333,3(1) 1791(1) 172,3(1) 3R	332,4(1) 1200(2) 114,8(2) 2H	0,08
	nicht zu verfeinern	332,2(1)	333,2(1)	332,4(1)	
		1789(1)	1791(1)	1791(1)	
		172,0(1)	172,3(1)	172,3(1)	
Nb _{0,6} Ta _{0,4} S ₂	nicht zu verfeinern	333,3(1) 1788(1) 172,0(9) 3R	333,7(1) 1787(1) 172,3(1) 3R	333,5(2) 1786(3) 172,0(2) 3R	0,05
	nicht zu verfeinern	333,4(1)	333,0(1)	334,1(1)	
		1789(1)	1789(1)	1783(1)	
		172,1(1)	171,9(1)	172,3(1)	
Nb _{0,7} Ta _{0,3} S ₂	nicht zu verfeinern	332,2(1) 1209(2) 115,5(2) 2H	333,2(1) 1790(1) 172,3(1) 3R	332,4(1) 1200(3) 114,8(2) 2H	0,12
	nicht zu verfeinern	332,2(1)	333,2(1)	332,4(1)	
		1196(2)	1791(1)	1200(2)	
		114,4(1)	172,2(1)	114,8(2)	
Nb _{0,8} Ta _{0,2} S ₂	nicht zu verfeinern	333,3(1) 1788(1) 172,0(9) 3R	333,7(1) 1787(1) 172,3(1) 3R	333,5(2) 1786(3) 172,0(2) 3R	0,04
	nicht zu verfeinern	333,3(1)	333,7(1)	333,5(2)	
		1788(1)	1787(1)	1786(3)	
		172,0(9)	172,3(1)	172,0(2)	
Nb _{0,9} Ta _{0,1} S ₂	nicht beobachtet	3R	3R	3R	0,01
	nicht beobachtet	3R	3R	3R	
		3R	3R	3R	
		3R	3R	3R	

Tab. 2. Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System NbS₂/TaS₂*.

* In diesem System war der Ausgangsbodenkörper in der Regel zweiphasig. Die beiden Phasen werden hier mit ABK1 und ABK2 bezeichnet.

temen ungewohnte oktaedrische Koordination aufzuzwingen. Die Gitterkonstanten *a* der Mischphasen ändern sich bis hin zu $x \leq 0,9$ annähernd linear mit der Zusammensetzung. Sie folgen jedoch keiner Vegard'schen Geraden, sondern liegen oberhalb und knicken bei $x \geq 0,9$ nach unten hin ab (Abb. 7). Entsprechendes gilt für die Gitterkonstante *c* (Abb. 8), die einzelnen Werte liegen jedoch unterhalb der Vegard'schen Geraden (Abb. 8). Das Zellvolumen ist

weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung (Abb. 9).

NbSe₂ / TaSe₂

Erwartungsgemäß haben wir in diesem System vollständige Mischbarkeit beobachtet. Die binären Randphasen und alle Mischphasen kristallisieren in der 2H-Modifikation.

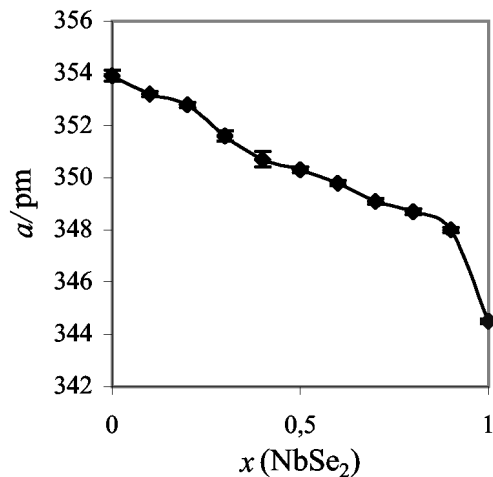


Abb. 7. Gitterkonstante *a* im System TiSe₂/NbSe₂.

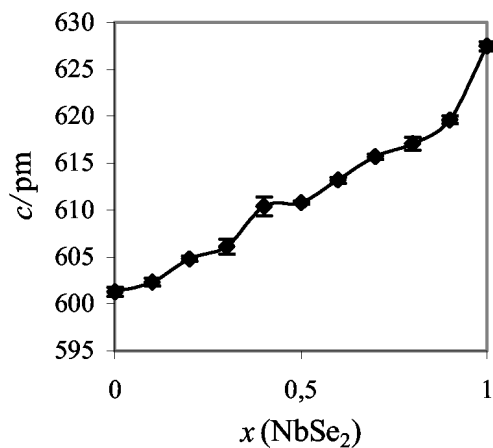


Abb. 8. Gitterkonstante *c* im System TiSe₂/NbSe₂.

Analog zum NbS₂/TaS₂-System sind auch in diesem System die Gitterparameter *a*, *c* und *V* über den gesamten Bereich der Zusammensetzungen konstant (Abb. 10–12).

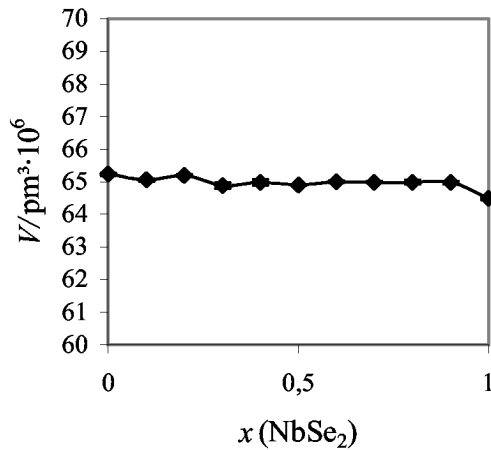
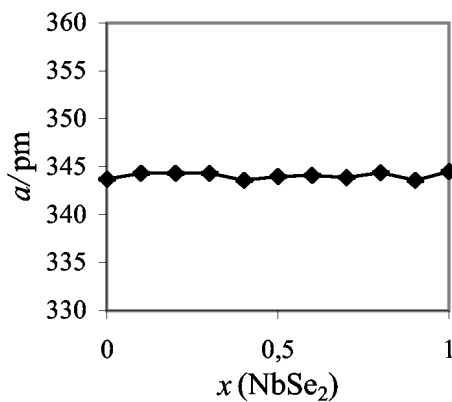
Transportexperimente

Die Transportexperimente wurden im Temperaturgradienten 1000 → 900 °C mit Iod als Transportmittel durchgeführt. Als Ausgangsbodenkörper wurden Gemenge der zuvor röntgenographisch charakterisierten Sulfide bzw. Selenide eingesetzt. Die Zusammensetzung der eingesetzten Gemenge wurde systematisch in Schritten von 10 mol% variiert und das Transportverhalten untersucht. Die eingesetzten Ausgangsbodenkörper sowie die Quellen- und Senkenbodenkörper nach dem Transport wurden röntgenographisch

Tab. 3. Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System TiS₂/NbS₂.

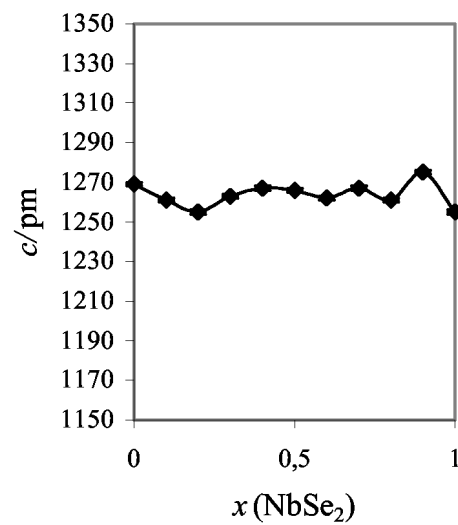
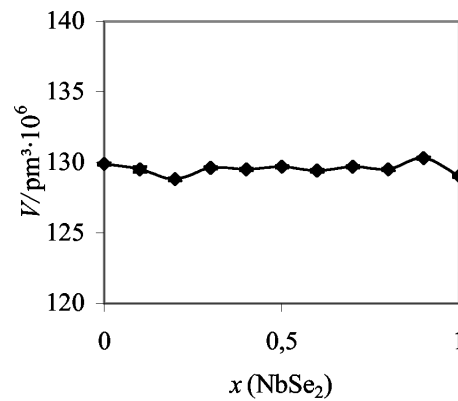
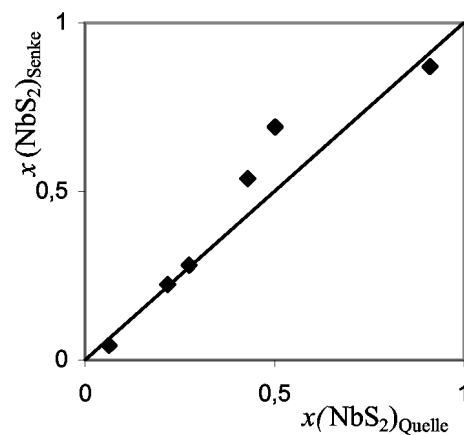
Verbindung	ABK	QBK	SBK	Transportrate/mg·h ⁻¹
	<i>a</i> /pm <i>c</i> /pm <i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶ Stapelfolge	<i>a</i> /pm <i>c</i> /pm <i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶ Stapelfolge	<i>a</i> /pm <i>c</i> /pm <i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶ Stapelfolge	
TiSe ₂	353,9(2)	354,6(2)	354,4(1)	0,12
	601,3(5)	600,8(4)	600,2(3)	
	65,24(4)	65,44(5)	65,29(3)	
Nb _{0,1} Ti _{0,9} Se ₂	1T	1T	1T	0,29
	353,2(1)	353,6(9)	352,9(2)	
	602,3(4)	602,2(2)	603,9(1)	
Nb _{0,2} Ti _{0,8} Se ₂	65,06(4)	65,20(2)	65,13(9)	0,25
	1T	1T	1T	
	352,8(1)	352,6(1)	352,4(1)	
Nb _{0,3} Ti _{0,7} Se ₂	604,8(3)	605,4(7)	604,7(3)	0,20
	65,19(3)	65,19(6)	65,03(3)	
	1T	1T	1T	
Nb _{0,4} Ti _{0,6} Se ₂	351,6(2)	351,7(1)	351,7(3)	0,29
	606,1(8)	607,1(3)	610,0(1)	
	64,88(8)	65,02(3)	65,33(11)	
Nb _{0,5} Ti _{0,5} Se ₂	1T	1T	1T	0,16
	350,7(3)	351,2(3)	350,9(1)	
	610,4(10)	610,2(6)	608,6(3)	
Nb _{0,6} Ti _{0,4} Se ₂	64,99(9)	65,16(7)	64,90(3)	0,22
	1T	1T	1T	
	350,3(1)	350,3(2)	350,3(1)	
Nb _{0,7} Ti _{0,3} Se ₂	610,8(2)	610,1(6)	612,6(4)	0,13
	64,91(1)	64,83(6)	65,10(3)	
	1T	1T	1T	
Nb _{0,8} Ti _{0,2} Se ₂	349,8(1)	349,6(2)	349,9(1)	0,42
	613,2(3)	613,1(7)	614,2(4)	
	65,00(3)	64,91(7)	65,14(4)	
Nb _{0,9} Ti _{0,1} Se ₂	1T	1T	1T	0,20
	349,1(1)	349,1(2)	349,2(2)	
	615,7(3)	616,2(9)	615,2(7)	
NbSe ₂	64,99(3)	65,04(8)	65,98(6)	0,75
	1T	1T	1T	
	348,7(1)	348,5(1)	348,6(2)	
NbSe ₂	617,1(7)	617,4(3)	617,9(9)	0,75
	64,99(6)	64,94(2)	65,04(7)	
	1T	1T	1T	
NbSe ₂	348,0(1)	347,9(1)	348,4(1)	0,75
	619,6(4)	619,1(3)	620,3(4)	
	64,98(4)	64,91(2)	65,22(4)	
NbSe ₂	1T	1T	1T	0,75
	344,5(1)	344,7(1)	344,3(1)	
	1255(1)	1255(1)	1254(2)	
NbSe ₂	129,0(1)	129,2(1)	128,8(1)	0,75
	2H	2H	2H	
	2H	2H	2H	

charakterisiert. Die Zusammensetzung von Mischphasen wurde, wenn möglich, röntgenographisch aus den Gitterkonstanten bestimmt. Ergänzend hierzu wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt. Bei allen Transportexperimenten wurde nur ein geringer Anteil des Quellenbodenkörpers in die Senke überführt.

Abb. 9. Zellvolumen V im System $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$.Abb. 10. Gitterkonstante a im System $\text{TaSe}_2/\text{NbSe}_2$.

$\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$

Die Produkte scheiden sich in Form dünner, goldener hexagonaler Plättchen ab, deren Kantenlänge bis zu einem Zentimeter betragen kann. Bei einigen Experimenten haben wir einen Modifikationswechsel bei der Überführung des Bodenkörpers von der Quelle in die Senke gefunden (Tab. 1); gelegentlich fanden wir auch zwei Modifikationen nebeneinander. Dies kann mit der um $100\text{ }^\circ\text{C}$ niedrigeren Temperatur zusammenhängen. Da damit zu rechnen ist, dass die verschiedenen Stapelvarianten der hier untersuchten Schichtsulfide und -selenide sich in ihrer thermodynamischen Stabilität kaum unterscheiden, kann dies aber auch von Zufälligkeiten abhängen. Für letzteres spricht die Beobachtung, dass nach dem Transport in der Quelle eine andere Modifikation vorlag als wir eingesetzt hatten, obwohl die Temperatur bei der Herstellung des Ausgangsbodenkörpers identisch ist mit der Tempe-

Abb. 11. Gitterkonstante c im System $\text{TaSe}_2/\text{NbSe}_2$.Abb. 12. Zellvolumen V im System $\text{TaSe}_2/\text{NbSe}_2$.Abb. 13. Zusammensetzung von Mischphasen $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ im Quellen- und Senkenraum.

ratur der Quelle (1000 °C). In Abb. 13 sind die Zusammensetzungen der Bodenkörper in Quelle und Senke dargestellt. Der Transport erfolgt im Wesentlichen kongruent, lediglich bei mittleren Zusammensetzungen kommt es zu einer gewissen Anreicherung von NbS₂. Die Bestimmung der Zusammensetzung von Quellen- und Senkenbodenkörper erfolgte aus den Gitterkonstanten. Das Auftreten mehrerer Modifikationen nebeneinander bei den Mischphasen mit $0,4 < x < 0,9$ (Ti_{1-x}Nb_xS₂) gestattete auf röntgenographischem Wege keine zuverlässige Bestimmung der Zusammensetzung und auch keine Aussage über mögliche Anreicherungs-effekte. Die Transportraten sind sehr niedrig, eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der eingesetzten Bodenkörper ist nicht zu erkennen.

NbS₂/TaS₂

Die Mischphasen scheiden sich in Form hexagonaler, dünner, grülicher Plättchen ab. Die Bodenkörper in Quelle und Senke bestehen für x -Werte kleiner als 0,8 (Nb_xTa_{1-x}S₂) aus der 2H- und 3R-Modifikation. (In Tab. 2 sind der Übersichtlichkeit wegen nur die Gitterkonstanten der 3R-Form aufgeführt). Eine Ausnahme bildet hierbei der Senkenbodenkörper der Mischphase Nb_{0,2}Ta_{0,8}S₂; hier kristallisiert der Senkenbodenkörper ausschließlich in der 3R-Schichtfolge. Die Quellenbodenkörper der Mischphasen Nb_{0,8}Ta_{0,2}S₂ und Nb_{0,9}Ta_{0,1}S₂ kristallisieren in der 3R-Phase, während die Senkenbodenkörper ausschließlich in der 2H-Modifikation auftreten.

Bei den Transportraten lässt sich ein eindeutiger Trend erkennen: Mit steigendem Tantalgehalt der Mischphase steigt die Transportrate erheblich an. Da die Gitterkonstanten aller Mischphasen praktisch identisch sind, war es auf röntgenographischem Wege nicht möglich, die Zusammensetzung der Bodenkörper in der Senke zu bestimmen und Aussagen zu möglichen Anreicherungs-effekten zu machen. Orientierende EDX-Untersuchungen einzelner Senkenbodenkörper haben gezeigt, dass der Transport im Wesentlichen kongruent verläuft.

TiSe₂/NbSe₂

Die Produkte scheiden sich bei einem nahezu kongruenten Transport in Form rötlicher bis bräunlicher Plättchen ab. Die Transportraten sind wesentlich höher als beim entsprechenden Sulfid-System, was mit einer günstigeren Gleichgewichtslage zusammenhängen dürfte. Eine klare Abhängigkeit der Transportraten von der Zusammensetzung des Bodenkörpers ist nicht zu

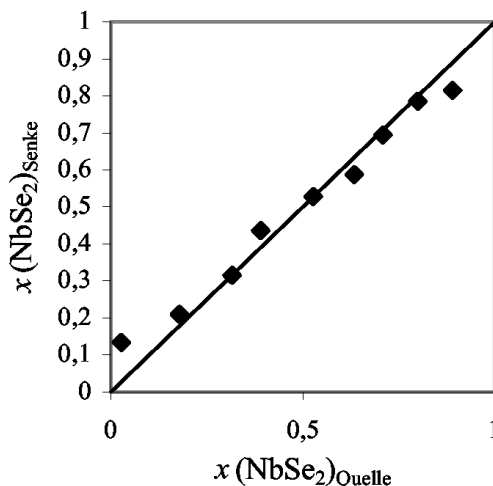


Abb. 14. Zusammensetzung von Mischphasen Ti_{1-x}Nb_xSe₂ im Quellen- und Senkenraum.

erkennen. Abb. 14 zeigt, dass der Transport kongruent verläuft.

NbSe₂/TaSe₂

Die Produkte scheiden sich in Form hexagonaler, dünner, grülicher Plättchen ab. Die Transportraten liegen auch hier deutlich über denen des entsprechenden Sulfid-Systems. Eine klare Abhängigkeit der Transportraten von der Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers ist nicht zu erkennen.

Eine röntgenographische Bestimmung der Zusammensetzung der Senkenbodenkörper ist auch in diesem System nicht möglich. Orientierende EDX-Untersuchungen der erhaltenen Senkenbodenkörper weisen auf einen kongruenten Transport hin.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Um Aufschluss über die transportwirksamen Gasspezies zu erhalten, haben wir massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei haben wir eine früher beschriebene Messanordnung verwendet [9]. Da die Gleichgewichtslage bei der Reaktion der hier untersuchten Chalkogenide mit Iod unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Untersuchungen (niedriger Gesamtdruck) jedoch sehr ungünstig ist, haben wir die Reaktion der Metalle Titan, Niob und Tantal mit Iod bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Im Falle des Titans haben wir die in Tab. 5 angeführten Ionen beobachtet. Das Auftreten von TiI₄⁺ zeigt eindeutig die Bildung von TiI₄(g), die Temperaturab-

Tab. 4. Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System NbSe₂/TaSe₂.

Verbindung	ABK	QBK	SBK	Transportrate/mg·h ⁻¹
	<i>a</i> /pm	<i>a</i> /pm	<i>a</i> /pm	
	<i>c</i> /pm	<i>c</i> /pm	<i>c</i> /pm	
	<i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶	<i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶	<i>V</i> /pm ³ · 10 ⁶	
Stapelfolge	Stapelfolge	Stapelfolge		
TaSe ₂	343,7(2)	43,3(2)	343,6(2)	3,70
	1280(1)	1274(1)	1300(4)	
	130,9(1)	130,0(1)	132,9(3)	
Nb _{0,1} Ta _{0,9} Se ₂	2H	2H	2H	0,71
	344,3(1)	343,6(2)	343,4(2)	
	1261(2)	1274(3)	1296(4)	
Nb _{0,2} Ta _{0,8} Se ₂	129,5(2)	130,2(3)	132,3(3)	0,76
	2H	2H	2H	
	344,3(1)	343,8(2)	344,1(2)	
Nb _{0,3} Ta _{0,7} Se ₂	1255(1)	1275(4)	1258(4)	0,27
	128,8(1)	130,5(4)	128,9(4)	
	2H	2H	2H	
Nb _{0,4} Ta _{0,6} Se ₂	344,3(1)	343,9(1)	343,6(1)	0,28
	1263(1)	1267(1)	1272(1)	
	129,6(1)	129,8(1)	130,1(1)	
Nb _{0,5} Ta _{0,5} Se ₂	2H	2H	2H	0,70
	343,6(1)	344,0(1)	344,0(2)	
	1267(1)	1266(1)	1260(2)	
Nb _{0,6} Ta _{0,4} Se ₂	129,5(1)	129,7(1)	129,1(2)	0,42
	2H	2H	2H	
	344,0(1)	344,2(2)	344,1(1)	
Nb _{0,7} Ta _{0,3} Se ₂	1266(1)	1260(2)	1268(1)	0,30
	129,7(1)	129,3(2)	130,0(1)	
	2H	2H	2H	
Nb _{0,8} Ta _{0,2} Se ₂	344,1(1)	344,0(1)	344,0(2)	0,53
	1262(1)	1263(2)	1276(2)	
	129,4(1)	129,4(2)	130,8(2)	
Nb _{0,9} Ta _{0,1} Se ₂	2H	2H	2H	0,19
	343,9(1)	344,2(1)	344,2(1)	
	1267(1)	1261(1)	1256(1)	
NbSe ₂	129,7(1)	129,3(1)	128,9(1)	0,75
	2H	2H	2H	
	344,4(1)	344,5(1)	344,2(1)	
NbSe ₂	1261(1)	1261(1)	1265(1)	0,75
	129,5(1)	129,6(1)	129,8(1)	
	2H	2H	2H	
NbSe ₂	343,6(1)	344,3(2)	344,2(1)	0,19
	1275(1)	1252(4)	1256(2)	
	130,3(1)	128,5(4)	128,9(1)	
NbSe ₂	2H	2H	2H	0,75
	344,5(1)	344,7(1)	344,3(1)	
	1255(1)	1255(1)	1254(2)	
NbSe ₂	129,0(2)	129,2(1)	128,8(1)	0,75
	2H	2H	2H	

hängigkeit der Intensitäten der angeführten Ionen weisen jedoch darauf hin, dass mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße TiI₃(g) gebildet wird. Auch eine Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die Seite der Ausgangsstoffe Titan und Iod wird erkennbar. In diesem Zusammenhang ist zu sagen, dass die Verhältnisse bei den präparativen Arbeiten, bedingt durch den

Tab. 5. Massenspektrum der Gasphase im System Ti(s)/I₂(g).

Ion	Relative Häufigkeit/%		
	550 °C	650 °C	750 °C
I ⁺	50	70	100
I ₂ ⁺	0	0	0
Ti ⁺	34	31	21
TiI ⁺	35	39	27
TiI ₂ ⁺	77	100	76
TiI ₃ ⁺	100	100	60
TiI ₄ ⁺	23	10	2

Tab. 6. Massenspektrum der Gasphase im System Nb(s)/I₂(g).

Ion	Relative Häufigkeit/%	
	350 °C	470 °C
I ⁺	100	100
I ₂ ⁺	65	9
Nb ⁺	2,5	1,9
NbI ⁺	3,3	2,9
NbI ₂ ⁺	3,3	2,9
NbI ₃ ⁺	10,4	8,4
NbI ₄ ⁺	6	4,6

höheren Gesamtdruck, deutlich anders sind. Eine Berechnung der Partialdrücke und ihrer Temperaturfunktion zeigt, dass bei den präparativen Arbeiten TiI₄(g) die transportwirksame Gasspezies ist.

Entsprechende Messungen wurden im System Niob/Iod durchgeführt. Die gefundenen Ionen und ihre Intensitäten sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die Massenspektren zeigen unter diesen Bedingungen eindeutig die Bildung von NbI₄(g). Bei höheren Gesamtdrücken ist gegebenenfalls noch mit der Bildung von NbI₅(g), nicht aber mit dem Auftreten niederer Niobiodide zu rechnen. Literaturangaben zum chemischen Transport von NbSe₂ gehen von NbI₃(g) als transportwirksamer Spezies aus [10]. Dies ist mit unseren Untersuchungen nicht in Einklang zu bringen.

Der Transport von TaS₂ und TaSe₂ erfolgt über TaI₄(g) [1]. Gegebenfalls ist zusätzlich mit der Bildung von TaOI₃(g) zu rechnen, das in Gegenwart von Spuren Sauerstoff oder Wasser offenbar leicht gebildet wird [1].

Zusammenfassung

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die Systeme TiS₂/NbS₂, TiSe₂/NbSe₂, NbS₂/TaS₂ und NbSe₂/TaSe₂ sich durch vollständige Mischbarkeit auszeichnen. Für die Systeme TiS₂/NbS₂ und TiSe₂/NbSe₂ war dies durchaus unerwartet, da in den Dichalkogeniden des Titans eine oktaedrische Koordination der Metall-Atome vorliegt, in denen des Niobs hingegen eine trigonal

prismatische. Für die den strukturell entsprechenden Systemen $\text{TiS}_2/\text{MoS}_2$ und $\text{TiSe}_2/\text{MoSe}_2$ haben wir unlängst über eine vollständige Unmischbarkeit berichtet [1]. In den hier bearbeiteten Systemen lassen sich die Mischphasen durch Tempern der binären Verbindungen in Gegenwart von Iod als Mineralisator oder auch durch chemischen Transport mit Iod problemlos darstellen.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Mischphasen wurden die Elemente Ti-Pulver (E. Merck AG, 99 %), Ta-Pulver (Hermann C. Starck, Berlin, 99 %), Nb-Pulver (Hermann C. Starck, Berlin, 99 %), Schwefelblume (99,5 %, E. Merck AG) und Se-Pulver (grau) (99,5 %, E. Merck AG) in der gewünschten Zusammensetzung mit einer Ansatzmenge von je 1 g in zuvor ausgeheizte, zylindrische Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 8 mm (Wandstärke 1 mm) und einer Länge von *ca.* 150 mm gefüllt. Es wurde jeweils 10 mg Iod (99,9 %, Riedel de Haen) als Mineralisator hinzugefügt. Die Ampullen wurden mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die Sublimation des Iods zu unterbinden, evakuiert und abgeschmolzen. Die Mischungen wurden in einem Röhrenofen bei 1000 °C vier Tage getempert.

Ein kleiner Teil der so erhaltenen Produkte wurde für die röntgenographischen Untersuchungen verwendet, der Rest

als Quellenbodenkörper bei den Transportexperimenten eingesetzt (ausgeheizte Quarzampullen Länge 150 mm, Innendurchmesser 8 mm). Als Transportmittel wurden 11 mg Iod eingesetzt. Dies entspricht einem Anfangsdruck bei der mittleren Transporttemperatur von *ca.* 0,6 bar. Die Transportampullen wurden in einem Röhrenofen mit zwei unabhängig voneinander regelbaren Heizzonen eingebracht. Als günstig hat sich der Temperaturgradient 1000 → 900 °C erwiesen. Vor dem chemischen Transport (Transportdauer 96 h) wurde ein zwölfstündiger Klartransport durchgeführt.

Anschließend wurden die Gitterparameter der getemperten Edukte sowie der Quellen- und Senkenbodenkörper aus den Pulverdiffraktogrammen (Stoe Pulverdiffraktometrie System Stadi P mit PDS, $\text{Cu-K}\alpha_1$) mit dem Werner Algorithmus (STOE WinXPow Ver. 1.08) bestimmt. Die Zusammensetzungen der Senkenbodenkörper wurden aus den Gitterparametern ermittelt. Zur Kontrolle wurden EDX-Analysen (EDAX:Phoenix, Genesis) durchgeführt. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer MAT 212, (Varian MAT, Bremen) durchgeführt.

Dank

Für finanzielle Förderung danken wir der DFG, die diese Arbeit im Rahmen des SPP 1136 unterstützt hat, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie. Herrn Dr. E. Milke danken wir für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

-
- [1] 25. Mitt.: U. Hotje, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Naturforsch.* **60b**, 1235 (2005).
[2] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th. Ed., Clarendon Press, Oxford (1986).
[3] F. Kadijk, F. Jellinek, *J. Less Common Met.* **19**, 421 (1969).
[4] F. Jellinek, H. Brauer, H. Müller, *Nature*, **185**, 376 (1960).
[5] B. E. Brown, D. J. Beerstein, *Acta Cryst.* **18**, 31 (1965).
[6] F. Jellinek, *J. Less-Comm. Metals* **4**, 9 (1962).
[7] U. Hotje, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 403 (2005).
[8] U. Hotje, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 403 (2005).
[9] M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 156 (1977).
[10] G. Vacquier, A. Caselot, *J. Crystal Growth* **130**, 259 (1993).
[11] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/M (1988).