

Synthese, Struktur und Eigenschaften der tantalreichen Silicidchalkogenide $Ta_{15}Si_2Q_xTe_{10-x}$ (Q = S, Se)

Stephan Debus und Bernd Harbrecht*

Marburg, Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 2000.

Professor Herbert Jacobs zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die quaternären Tantalasilicidchalkogenide $Ta_{15}Si_2Q_xTe_{10-x}$ (Q = S, Se) sind durch Umsetzung entsprechender Gemenge aus Dichalkogeniden, Silicium und Tantal bei 1770 K in zugeschweißten Molybdäntiegeln herstellbar. Ihre Struktur wurde aus den intensivsten Reflexen von ca. 3 μ m dicken faserigen Einkristallen bestimmt und über Rietveld-Profilanpassungen von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen phasenreiner Präparate bestätigt. $Ta_{15}Si_2S_{3.5}Te_{6.5}$ bzw. $Ta_{15}Si_2Se_{3.5}Te_{6.5}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m mit $Z = 2$, $a = 2393.7(1)$ pm, $b = 350.08(2)$ pm, $c = 1601.2(1)$ pm, $\beta = 124.700(4)^\circ$ bzw. $a = 2461.3(2)$ pm, $b = 351.70(2)$ pm, $c = 1601.7(1)$ pm, $\beta = 124.363(5)^\circ$. Dreifach überdachte trigonal-prismatische Ta_9Si -Cluster, die durch eingeschlossene Siliciumatome stabilisiert sind, können als cha-

rakteristische Baugruppe der Struktur angesehen werden. Die Cluster sind zu Doppelsträngen kondensiert. Weitere Tantalatome verknüpfen die Stränge zu Schichten. Die verbleibenden Valenzen auf deren Oberflächen werden von Chalkogenatomen abgesättigt, die entsprechend einseitig von drei, vier oder fünf Ta-Atomen koordiniert sind. Der Zusammenhalt der ca. 1 nm dicken, von Chalkogenatomen bedeckten Lamellen wird durch einzelne verbrückende Ta–S–Ta- bzw. Ta–Se–Ta-Bindungen und Dispersionswechselwirkungen zwischen den Chalkogenatomen vermittelt. Die Silicidchalkogenide sind mäßig gute metallische Leiter, die trotz ausgeprägter Anisotropie der Struktur zwischen 10 und 310 K keine elektronischen Instabilitäten erkennen lassen.

Synthesis, Structure, and Properties of the Tantalum-rich Silicide Chalcogenides $Ta_{15}Si_2Q_xTe_{10-x}$ (Q = S, Se).

Abstract. The quaternary tantalum silicide chalcogenides $Ta_{15}Si_2Q_xTe_{10-x}$ (Q = S, Se) are accessible from proper, compacted mixtures of the respective dichalcogenides, silicon and elemental tantalum at 1770 K in sealed molybdenum tubes. The structures were determined from the strongest X-ray intensities of fibrous crystals with cross sections of about 3 μ m and confirmed by fitting the profile of single phase X-ray diffractograms. The phases $Ta_{15}Si_2S_{3.5}Te_{6.5}$ and $Ta_{15}Si_2Se_{3.5}Te_{6.5}$ crystallize in the monoclinic space group C2/m with two formula units per unit cell, $a = 2393.7(1)$ pm, $b = 350.08(2)$ pm, $c = 1601.2(1)$ pm, $\beta = 124.700(4)^\circ$, and $a = 2461.3(2)$ pm, $b = 351.70(2)$ pm, $c = 1601.7(1)$ pm, $\beta = 124.363(5)^\circ$, respectively. Tri-capped trigonal prismatic Ta_9Si clusters stabilized by encapsulated Si atoms can be seen as the characteristic unit of the structure. The clusters are fused

into twin columns which are connected by additional Ta atoms, thus forming corrugated layers. The remaining valences at the surfaces of the layered Ta–Si substructure are saturated by those of chalcogen atoms which are coordinated only from one side by three, four or five Ta atoms. Few bridging covalent Ta–S–Ta and Ta–Se–Ta bonds and, otherwise, dispersive interactions between the Q atoms hold these nearly one nanometer wide slabs together. The phases are moderate metallic conductors. There is no evidence for any electronic instability within 10–310 K in spite of the high anisotropy of the structures.

Keywords: Silicides; Chalcogenides; Tantalum clusters; Crystal structure

Einleitung

Im Zuge der systematischen Erschließung neuer tantalreicher Chalkogenide sind wir vor einigen Jahren auf eine Reihe von Verbindungen gestoßen, die wie $Ta_9M_2S_6$ (M = Fe, Co, Ni) [1, 2], $Ta_{11}M_2Se_8$ (M = Fe,

Co, Ni) [3, 4], Ta_8MSe_8 (M = Co, Ni) [5] ein Übergangsmetall der Eisengruppe enthalten. Sie stellen eindrucksvolle Beispiele für Strukturen dar, bei denen die Minderheitskomponente die Strukturbildung maßgeblich steuert. Die hohe Affinität der Metalle untereinander führt zur Bildung intermetallischer Cluster, die ihre Stabilität zu einem wesentlichen Teil aus den optimierten Wechselwirkungen zwischen den eingekapselten Metallatomen und den peripheren Tantalatomen beziehen. Als Ergebnis findet man tetrakaidekaedrische Ta_9M -Cluster, in denen die Tantalatome in den Eckpunkten eines von vierzehn Drei-

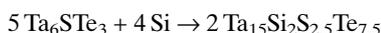
* Prof. Dr. B. Harbrecht
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
D-35032 Marburg
Tel.: 049 (0)64 21 28-2 56 68
Fax: 049 (0)64 21 28-2 89 17
e-mail: harbrecht@chemie.uni-marburg.de

ecksflächen begrenzten Polyeders, eines dreifach überdachten trigonalen Prismas liegen. Die Cluster sind über trans-ständige Prismenflächen zu Strängen kondensiert. Deren Verknüpfung untereinander ist jeweils verbindungspezifisch und hängt vom Maß der Oxidation der intermetallischen Teilstruktur durch das Chalkogen ab. Da die Chalkogenatome insofern ähnlich wie die Metallatome von Tantal umgeben sind, als ihre Koordinationsfigur ein Fragment eines dreifach überdachten trigonalen Prismas darstellt, bezeichnen wir diese Phasen als Tetrakaidekaeder-Phasen [1, 6]. Dieses Bauprinzip ist nicht auf Tantalchalkogenide begrenzt. Niob bildet strukturell verwandte, metallreichere Sulfide: $\text{Nb}_6\text{M}_{1-x}\text{S}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Fe}-\text{Cu}$) [6–8], $\text{Nb}_9\text{M}_{2-x}\text{S}_{3+x}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) und $\text{Nb}_8\text{M}_{2-x}\text{S}_{4+x}$ [6, 7]. Von den Metallen der vierten Gruppe kennt man entsprechende Telluride: Hf_8MTe_6 ($\text{M} = \text{Mn}-\text{Ni}, \text{Ru}$) [9], Hf_5MTe_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) [10] und Zr_6MTe_2 ($\text{M} = \text{Mn}-\text{Ni}, \text{Ru}, \text{Pt}$) [11]. Von den Tantalteelluriden Ta_4ETe_4 ($\text{E} = \text{Cr}, \text{Fe}-\text{Ni}, \text{Si}$) [12–15] her weiß man, dass clusterstabilisierende Metallatome der Eisen-Gruppe durch Silicium isomorph ersetzt werden können. Sollte dies auch für Ta_9M -Cluster zutreffen, dann ließe sich so die Strukturchemie der Tetrakaidekaederphasen auf weitere Stoffsysteme ausdehnen. $\text{Ta}_{11}\text{Si}_2\text{Se}_8$ [16] und $\text{Nb}_6\text{Si}_{1-x}\text{S}_{2+x}$ [17] sind erste Belege dafür, dass die Eisengruppenmetalle in Tetrakaidekaederphasen in der Tat durch Silicium ersetzbar sind. Aber auch Phasen wie $\text{Nb}_{11}\text{Si}_2\text{Se}_{11}$ oder $\text{Mo}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Si}(\text{S},\text{Te})_3$ [17] sind zugänglich, von denen man keine entsprechend zusammengesetzten intermetallischen Chalkogenide kennt. $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2(\text{S},\text{Te})_{10}$, ein Oxidationsprodukt von Ta_6STe_3 [18], und das formelgleiche Selenidtellurid, über die wir hier berichten, zählen ebenfalls dazu.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Homogenitätsgebiete

Tantalreiche Chalkogenide lassen sich mit Silicium unter Bildung kondensierter, interstitiell stabiler Clusterverbindungen partiell oxidieren. Aus dem metallreichen Chalkogenid Ta_6STe_3 [18] entsteht dabei im ersten Schritt unter weitgehender Reorganisation der Atome in etwa ein Nanometer dicken zweidimensionalen Strukturbereichen als Hauptprodukt das Silicidchalkogenid $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2(\text{S},\text{Te})_{10}$:



Mikrokristalline, röntgenographisch einphasige Präparate der quaternären Phasen $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Q}_x\text{Te}_{10-x}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) sind aus entsprechend zusammengesetzten Presslingen der zuvor innig vermengten Dichalkogenide, Silicium und Tantal nach mehrstündiger Reaktion bei 1770 K in gasdicht verschweißten Molybdäntiegeln zugänglich. Die Pulver sind dunkelgrau und zeigen beim Verreiben schmierstoffähnliche mechanische

Eigenschaften. An Luft zerfallen sie innerhalb weniger Tage zu weitgehend röntgenamorphem Pulvern. Chemische Transportreaktionen (Ta -Tiegel, 1570–1670 K, 2–4 d) in Gegenwart unterschiedlicher Mineralisatoren (I_2 , TeI_4 , TeBr_4) lieferten die Zielverbindungen in Form watteartig verflochtener Fasern (Abb. 1). Trotz vielfältiger Variation der Synthesebedingungen gelang es uns bisher nicht, Kristalle in einer für eine präzise Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchung ausreichenden Größe zu erhalten.

Mehrtägige Umsetzungen bei 1320 K lieferten pyrophore Produkte, die zu größten Teilen aus Phasen vom Ta_4SiTe_4 -Typ [12] bestanden. Die thermische Nachbehandlung bei 1573 K führte binnen weniger Stunden zu den Zielverbindungen. $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2(\text{S},\text{Te})_{10}$ zeigt nach Temperexperimenten von mehreren Wochen bei 1320 K keine merklichen Veränderungen. Folglich ist die relativ hohe Synthesetemperatur eher auf eine bei moderaten Temperaturen kinetisch gehemmte denn auf die entropiegestützte Bildung der Verbindung bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Umsetzungen, bei denen dem Eduktgemenge anstelle von Silicium Eisen bzw. Nickel zugesetzt worden war, lieferten – anders als bei $\text{Ta}_{11}\text{E}_2\text{Se}_8$ [3, 4, 16] und Ta_4ETe_4 [12–15] mit z. B. $\text{E} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Si}$ – keine Hinweise auf die Bildung isostruktureller 3d-Metall-Verbindungen.

Um die Ausdehnung der Homogenitätsgebiete dieser gemischten Silicidchalkogenide $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Q}_x\text{Te}_{10-x}$

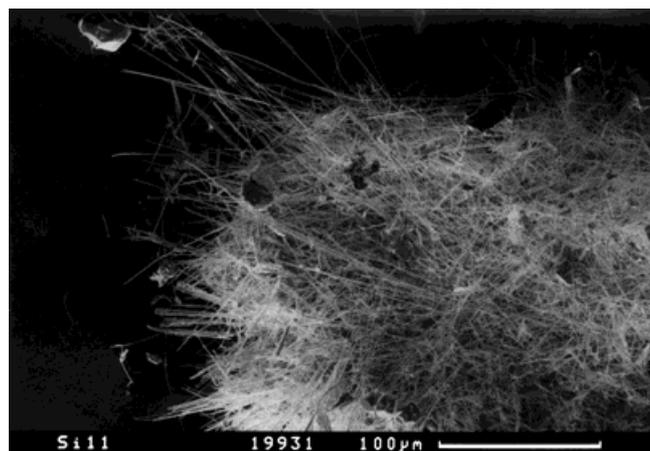


Abb. 1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme faseriger Einkristalle von $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2(\text{S},\text{Te})_{10}$.

Tabelle 1 Gitterparameter von $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Q}_x\text{Te}_{10-x}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) an den Stabilitätsgrenzen der jeweiligen Homogenitätsgebiete

	a/pm	b/pm	c/pm	$\beta/^\circ$	$V/10^6 \text{ pm}^3$
$\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{S}_4\text{Te}_6$	2391.8(2)	349.63(2)	1600.1(1)	124.84(1)	1098.3(4)
$\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Se}_7\text{Te}_3$	2427.5(5)	348.89(5)	1592.1(3)	124.93(1)	1105.6(6)
$\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Se}_3\text{Te}_7$	2461.3(2)	351.70(2)	1601.7(1)	124.36(1)	1144.5(4)

(Q = S, Se) abschätzen zu können, wurde der Chalkogenanteil x bei der Synthese (Mo-Tiegel, 1770 K) variiert. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, unterscheidet sich das Selenid vom Sulfid der röntgenographischen Phasenanalyse nach deutlich in der Phasenbreite. Während das Selenidtellurid ein breites Homogenitätsgebiet um die äquimolare Chalkogenzusammensetzung ($3 \leq x \leq 7$) aufweist, erstreckt sich das Phasengebiet des Sulfidtellurids um die 1:2-Zusammensetzung ($2.5 \leq x \leq 4$). In schwefel- bzw. selenreicheren Proben wurden zusätzlich Phasen vom $2\text{H-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ - [19] bzw. $\text{Ta}_{11}\text{Fe}_2\text{Se}_{11}$ -Typ [3] identifiziert. Tellurreichere Präparate enthielten eine quasikristalline Phase vom $\text{dd-Ta}_{1,6}\text{Te}$ -Typ [20, 21] als Beimengung.

Physikalische Eigenschaften

An zwei verschiedenen Einkristallen der Zusammensetzung $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Se}_5\text{Te}_5$ (Ta-Tiegel, I_2 als Transportmittel) wurden Vierpunkt-Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die Messgenauigkeit war wegen der geringen Größe der Kristallfasern relativ zur Kontaktfläche erheblich eingeschränkt. $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Se}_5\text{Te}_5$ ist demnach ein mäßiger metallischer Leiter (Abb. 2), dessen spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur mit etwa $0.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ etwa 15 mal größer ist als der von bcc-Tantal ($12.4 \mu\Omega \text{ cm}$ [22]) und etwa eine Größenordnung kleiner als der von $\text{Ta}_{11}\text{Si}_2\text{Se}_8$ [16]. An einem röntgenographisch fremdphasenfreien Präparat gleicher Zusammensetzung wurden die magnetischen Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke ($H \leq 5.5 \text{ T}$) und der Temperatur (1.8–330 K) gemessen. Die Probe zeigte oberhalb von 50 K einen für metallische Leiter typischen, nahezu temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus (χ_{mol} (100 K) = $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, χ_{mol} (300 K) = $1.35 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Einen exponentiellen Anstieg unterhalb von 50 K bis χ_{mol} (1.8 K) = $4.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ führen wir teilweise auf eine nachgewiesene paramagnetische Verunreinigung des Probenträgers zurück.

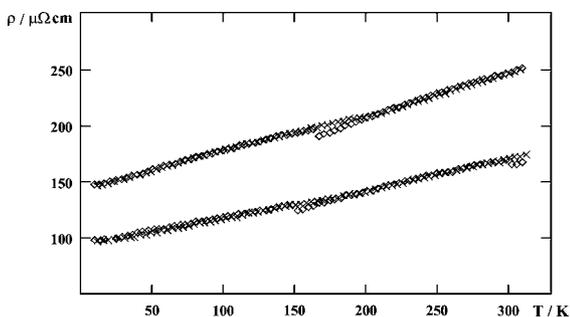


Abb. 2 Spezifische Widerstände zweier Einkristalle von $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Se}_5\text{Te}_5$ in Abhängigkeit von der Temperatur; Durchmesser der Kristallnadeln: 1 bzw. $1.5 \mu\text{m}$; Stromstärke: 50 bzw. $100 \mu\text{A}$; jeweils Abkühl- (Rauten) und Aufheizkurve (Kreuze).

Struktur und chemische Bindung

Die Silicidchalkogenide $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Q}_x\text{Te}_{10-x}$ (Q = S, Se) kristallisieren in einem eigenen Strukturtyp in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur besteht aus 14 kristallographisch verschiedenen Atomen: Ta1–Ta8, Q1–Q5 und Si1. Vier der Chalkogen-Atomlagen sind statistisch von beiden Chalkogenen besetzt, nur eine Lage wird ausschließlich von Schwefel bzw. Selen belegt. Alle Atome befinden sich in Spiegelebenen in den Höhen $y = 0$ und $1/2$. Hierin besteht noch ein formaler Bezug zur kubisch innenzentrierten Anordnung von Tantal, der Hauptkomponente der Verbindung. Soweit es nicht ausdrücklich angegeben ist, beziehen sich die nachfolgenden Abstandsangaben auf das Selenidtellurid.

Als zentrale Baugruppe dieser Silicidchalkogenide können tetrakaidekaedrische, durch Silicium-Atome interstitiell stabilisierte Ta_9Si -Cluster angesehen werden, welche über trans-ständige Prismenflächen zu Strängen ${}^1_\infty[\text{Ta}_6\text{Si}]$ kondensiert sind. Die Stränge sind wie in der Struktur von $\text{Ta}_{11}\text{Si}_2\text{Se}_8$ [16] über gemeinsame periphere Ta-Atome paarweise verschmolzen. Zusätzliche Tantalatome, die in ihrer Anordnung noch die kubisch innenzentrierte Struktur des Elements fragmentarisch erkennen lassen, verknüpfen die Doppelstränge ${}^1_\infty[\text{Ta}_{11}\text{Si}_2]$ untereinander zu Lamellen, deren freie Valenzen an der Oberfläche von den Chalkogen-Atomen abgesättigt werden. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, umfasst die Elementarzelle zwei derartige, etwa ein Nanometer dicke Schichten, die in Projektionsrichtung längs der kurzen kristallographischen b -Achse jeweils um eine halbe Translation versetzt sind. Dieses Bauprinzip lässt klar erkennen, dass diese Phasen ihre Stabilität aus dem Synergismus von homo- und heteronuklearen Bindungswechselwirkungen beziehen. Starke homonukleare Bindungen sind auf

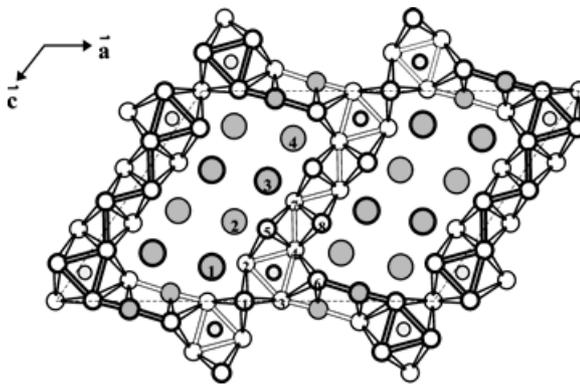


Abb. 3 Ausschnitt der Struktur von $\text{Ta}_{15}\text{Si}_2\text{Se}_{6,0}\text{Te}_{4,0(15)}$ als Projektion auf (010); Hervorhebung bindender Ta–Ta- und Ta–Se1-Kontakte und Nummerierung der kristallographisch verschiedenen Ta- und Q-Lagen (weiß: Ta, hellgrau: Si, dunkelgrau: Chalkogen; dünn [dick] umrandet: $y = 0$ [$1/2$]).

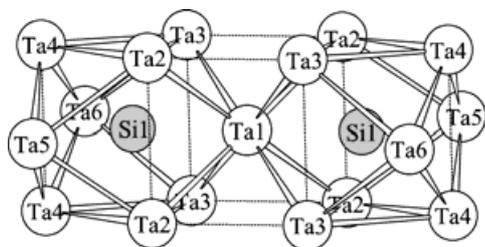


Abb. 4 Zwei über ein gemeinsames Ta-Atom verknüpfte tetraikaedrische Ta_9Si -Cluster.

die Ta-Teilstruktur begrenzt. Sie kommen in zahlreichen Ta-Ta-Abständen zum Ausdruck, die mit 283–324 pm im Bereich interatomarer Kontakte in bcc-Tantal (286 bzw. 330 pm [23]) liegen. Die Teilstrukturen von Silicium und Chalkogen sind räumlich getrennt, was die dominante Affinität der Nichtmetalle zur Mehrheitskomponente Tantal widerspiegelt: $d_{Si-Ta} = 249\text{--}275$ pm und $d_{O-Ta} = 261\text{--}302$ pm. Die Abstände Si-Si (≥ 351 pm), Si-Q (≥ 400 pm) und Q-Q ($d_{Te-Te} \geq 351$) liegen weit außerhalb kovalenter Bindungsabstände. Dementsprechend sind auch die Wechselwirkungen zwischen den nanometerdicken Schichtpaketen schwach. Ihr Zusammenhalt ist durch wenige kovalente Ta-Se- bzw. Ta-S-Kontakte und zusätzliche Wechselwirkungen vom van der Waals-Typ gewährleistet.

Die charakteristische Baugruppe der Struktur, zwei über Ta1 verschmolzene, dreifach überdachte trigonal-prismatische Ta_9Si -Cluster, ist in Abb. 4 dargestellt. Der mittlere Ta-Si-Abstand ist mit 261 pm vergleichbar mit dem in $Ta_{11}Si_2Se_8$ (262 pm [16]) und damit etwas kleiner als in binären Siliciden (z. B. 267 pm in Ta_5Si_3 (Mn_5Si_3 -Typ) [24]). Aus der spezifischen Orientierung beider Ta_9Si -Tetraikaedraer zueinander ergibt sich für Ta1 eine verzerrt kubische Koordination von acht Ta-Atomen. Die Cluster sind in den quaternären Verbindungen im Vergleich zum Selenid $Ta_{11}Si_2Se_8$ [16] längs der pseudo-dreizähligen Achse parallel zur kurzen b-Achse um etwa 4 pm aufgeweitet, dafür aber in der pseudo-trigonalen Ebene um etwa 3 pm verkürzt. Da die kürzesten Te-Te-Kontakte zwischen den Atomen auftreten, die über die Translation in b-Richtung gekoppelt sind, lässt sich das jeweils verbindungspezifische Verzerrungsmuster der Cluster bei gleicher integraler Ta-Si-Bindungsstärke (bewertet nach den Abständen) mit der Minimierung abstoßender Wechselwirkungen zwischen den Chalkogen-Atomen deuten. Ta7 und Ta8 verknüpfen die kolumnaren ${}^1_{\infty}[Ta_{11}Si_2]$ -Baugruppen zur schichtartig aufgebauten Teilstruktur. Diese Zwischenbereiche lassen sich als Fragmente der kubisch innenzentrierten Elementanordnung deuten, die an der Peripherie teilweise von den Te-Atomen ergänzt werden. Sie bedecken die Oberflächen der Ta-Teilstruktur, was der Struktur insgesamt einen niederdimensionalen Charakter ver-

leiht. Entsprechend sind die Chalkogenatome einseitig, und zwar von drei bis fünf Ta-Atomen, umgeben. Berücksichtigt man die unterschiedliche Größe der Chalkogenatome und die Gemischtbesetzung der Lagen, dann liegen die gemittelten Abstände im Abstandsspektrum entsprechend koordinierter Chalkogenatome anderer tantalreicher Chalkogenide [1, 3, 12, 18, 26]. Die Chalkogenatome jener Lage, die ausschließlich von dem leichteren Homologen eingenommen wird, haben eine besondere Funktion: sie verbrücken die Ta6 benachbarter Schichtpakete. Allerdings ist die einzelne Bindung zur benachbarten Schicht dem Abstand von 286 pm nach bewertet erheblich schwächer als die drei Bindungen zur ersten Schicht (261 pm ($2\times$) und 263 pm). Die Kontakte zwischen den Chalkogen-Atomen untereinander sind locker. Die Abstände deuten auf van der Waals-Wechselwirkungen hin. Einige Abstandsverkürzungen gegenüber der Summe der van der Waals-Radien lassen sich auf Matrixeffekte, die von der Optimierung der Bindungswechselwirkungen in der Ta-Teilstruktur herrühren, zurückführen. Auffällig kurz sind nur die Interschichtabstände Se1-Se1 (324 pm) und Se1-Q4 (336 pm). So kurze Abstände sind nicht untypisch für metallreiche Selenide, z. B. 327 pm in $Ta_{11}Si_2Se_8$ [16] bzw. 311 pm in Ta_8NiSe_8 [5]. Die Interschichtkontakte des quaternären Selenids liegen ansonsten im Erwartungsbereich von van der Waals-Abständen (≥ 385 pm). Sie sind beim Sulfid deutlich kürzer (≥ 368 pm). Im van der Waals-Bereich zwischen den Schichten aneinandergrenzender Chalkogenatome befinden sich trigonal-prismatische und einfach überkappt trigonal-prismatische Lücken. Sie sind groß genug ($\langle d_{Z-Q} \rangle = 290$ pm, Z: Zentrum der Lücke), um kleinen Metallionen Platz zu bieten. Intercalationsexperimente werden zeigen, ob diese metallreichen Silicidchalkogenide sich unter milden Bedingungen weiter reduzieren lassen und in Bereichen aneinandergrenzender Schichten von Chalkogenatomen für die Aufnahme von Gästen hinreichend flexibel sind.

Experimenteller Teil

Synthese: Die Silicidchalkogenide $Ta_{15}Si_2Q_xTe_{10-x}$ (Q = S, Se) sind ausgehend von den jeweiligen Dichalkogeniden, Tantal und Silicium über Hochtemperatur-Synthesen zugänglich. Fremdphasenfreie, mikrokristalline Proben wurden im 800 mg-Maßstab aus entsprechenden Eduktgemengen in gasdicht verschweißten Molybdäntiegeln erhalten (Induktionsofen: 1770 K, 2 h). Umsetzungen in Tantaliegeln (widerstandsbeheizte Rohrröfen: 1570–1670 K, 2–4 d) lieferten mehrphasige Reaktionsprodukte, in denen die Verbindungen $Ta_{15}Si_2Q_xTe_{10-x}$ (Q = S, Se) im Gemenge mit stärker reduzierten Tantalchalkogeniden – in der Regel $Ta_5(S,Te)_2$ [25] bzw. $Ta_5(Se,Te)_3$ [26] und/oder $Ta_2(Se,Te)$ [27]) – vorlagen. In Gegenwart verschiedener Mineralisatoren (wenige Milligramm I_2 , TeI_4 oder $TeBr_4$) wurden die Silicidchalkogenide grobkristallin in Form von watteartig verflochtenen, biegsamen Fasern erhalten (Faserdurchmesser gewöhnlich

Tabelle 2 Messtechnische und kristallographische Daten zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Ta₁₅Si₂S_{3.5}Te_{6.5(8)} und Ta₁₅Si₂Se_{6.0}Te_{4.0(15)}^{a)}

Kristallographische Daten		Ta ₁₅ Si ₂ S _{3.5} Te _{6.5(8)}	Ta ₁₅ Si ₂ Se _{6.0} Te _{4.0(15)}
röntgenogr. ermittelte Zusammensetzung			
Raumgruppe (Nr.)/Z		C 2/m (12)/2	
Gitterparameter:	a/pm	2411(1)	2446(1)
	b/pm	351.4(1)	350.96(9)
	c/pm	1601.7(9)	1599.0(7)
	β°	124.75(6)	124.79(5)
	V/10 ⁶ pm ³	1115.1(9)	1127.4(8)
molare Masse/gmol ⁻¹		3714.9	3757.0
berechnete Dichte/gcm ⁻³		11.06	11.07
Datensammlung			
Kristallgröße/μm ³		230×2×2	350×3×3
Diffraktometer (Strahlung/Monochromator)		IPDS (Mo-Kα/Graphit)	
φ-Drehbereich/φ-Inkrement/2θ _{max}		0–180°/1.0°/61°	0–120°/1.0°/52°
gemessene Reflexe: gesamt/I ₀ > 2σ(I ₀)		5883/354	2618/436
Datenreduktion			
Programme		Diffraktometersoftware/X-RED [32]	
symm.-unab. Reflexe: gesamt/I ₀ > 2σ(I ₀)		1904/184	1184/256
R _{int} (I ₀ > 2σ(I ₀))		0.217	0.207
Strukturlösung und Verfeinerung			
Programme		SHELXS-96/SHELXL-96	
Anzahl der Parameter		45	45
R1/wR2/Goof (jeweils für I ₀ > 2σ(I ₀))		0.122/0.222/1.311	0.104/0.221/1.118
Δρ _{max} /Δρ _{min} /10 ⁻⁶ epm ⁻³		7.89/–6.19	10.26/–8.33

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-411479 angefordert werden.

Tabelle 3 Lageparameter (y = 0), Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} (/10 pm²) von Ta₁₅Si₂S_{3.5}Te_{6.5(8)} [Ta₁₅Si₂Se_{6.0}Te_{4.0(15)}]

Atom	Lage	x/a	z/c	b _{Te} ^{a)}	U _{iso}
Ta1	2a	0	[0]	–	32(3) [19(3)]
Ta2	4i	0.4365(5)	[0.4361(4)]	–	36(3) [15(2)]
Ta3	4i	0.4037(5)	[0.4076(4)]	–	38(2) [13(2)]
Ta4	4i	0.4583(5)	[0.4615(4)]	–	36(3) [11(2)]
Ta5	4i	0.0718(5)	[0.0744(4)]	–	35(3) [14(2)]
Ta6	4i	0.1561(5)	[0.1499(4)]	–	37(3) [14(2)]
Ta7	4i	0.4505(5)	[0.4489(5)]	–	33(2) [13(2)]
Ta8	4i	0.0624(5)	[0.0593(4)]	–	34(3) [15(2)]
Q1	4i	0.1488(9)	[0.1484(9)]	0.9(1) [0.3(2)]	46(5) [21(4)]
Q2	4i	0.3277(8)	[0.3291(9)]	0.8(1) [0.5(2)]	28(4) [21(4)]
Q3	4i	0.1579(9)	[0.1554(8)]	0.8(1) [0.9(2)]	35(4) [25(4)]
Q4	4i	0.3313(9)	[0.3430(9)]	0.7(1) [0.4(2)]	31(4) [19(4)]
S1 [Se1]	4i	0.289(2)	[0.285(1)]	–	22(10) [17(4)]
Si1	4i	0.025(4)	[0.027(2)]	–	63(25) [04(10)]

^{a)} b_S [b_{Se}] = 1 – b_{Te}

≤ 1 μm). Die für die Synthesen verwendeten Dichalkogenide und Tetrahalogenide wurden jeweils aus den Elementen (Ta: H. C. Starck, 99.8%; S: Riedel de Haën, chem. rein (krist.); Se: Chempur, 99.999%; Te: Fluka, 99.999%; Si: Heliotronic 99.99%; I₂: Merck, doppelt sublimiert, 99.99%; Br₂: Acros, 99.8%) in zuvor ausgeheizten, evakuierten Quarzglasampullen synthetisiert (TaQ₂: 1173 K, 72 h (Q = S) bzw. 973 K, 36 h (Q = Se, Te); TeX₄ (X = Br, I): 673 K, 48 h).

Phasen- und Elementanalysen: Zur Phasenanalyse von Ausgangssubstanzen und Reaktionsprodukten wurden Röntgen-Pulveraufnahmen nach der Guinier-Technik angefertigt (Guinier-System 600, Fa. Huber, CuKα₁-Strahlung; Si-Pulver

als interner Standard [28]). Die Verfeinerung von Gitterparametern erfolgte mit den Programmen KORGUI und ASIN [29]. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme (PW 1050/25, Fa. Philips, Ni-gefilterte CuKα-Strahlung) ausgewählter Präparate wurden mit dem Programm LHPM [30] nach der Rietveld-Methode ausgewertet. Als Startparameter der Verfeinerungen dienten die aus Einkristall-Strukturanalysen bestimmten Strukturdaten. Mikrobereichsanalysen (Rasterelektronenmikroskop: CamScan, CS4DV; EDX-Detektor: Noran Instruments) wurden an faserigen Einkristallen des Sulfidtellurids Ta₁₅Si₂(S,Te)₁₀ durchgeführt. Das untersuchte Probenmaterial entstammte einer Umsetzung, die

Tabelle 4 Interatomare Abstände/pm kleiner 350 pm für Ta₁₅Si₂Se_{6.0}Te_{4.0(15)}

Ta1–Si1	275(5)	(2×)	–Ta7	303.3(10)	(1×)	–Ta4	296.5(10)	(2×)
–Ta3	290.8(8)	(4×)	–Ta2	320.6(14)	(1×)	–Ta8	338.4(15)	(1×)
–Ta2	294.2(6)	(4×)	–Ta3	324(1)	(1×)	Q1 –Ta3	279.4(14)	(2×)
–Q1	301.8(19)	(2×)	Ta5–Si1	271(4)	(1×)	–Ta2	287.0(19)	(2×)
Ta2–Si1	263(4)	(2×)	–Q2	273.5(17)	(2×)	–Ta1	301.8(19)	(1×)
–Q2	273.9(17)	(1×)	–Ta4	286.8(11)	(2×)	Q2 –Ta5	273.5(17)	(2×)
–Q1	287.0(19)	(2×)	–Q3	296.5(15)	(1×)	–Ta2	273.9(17)	(1×)
–Ta1	294.2(6)	(2×)	–Ta7	301.2(10)	(2×)	Q3 –Ta7	273.5(15)	(2×)
–Ta5	306.0(9)	(2×)	–Ta2	306.0(9)	(2×)	–Ta8	295(2)	(1×)
–Ta3	319.6(12)	(1×)	Ta6–Se1	260.8(14)	(2×)	–Ta5	296.5(15)	(1×)
–Ta4	320.6(14)	(1×)	–Si1	269(5)	(1×)	Q4 –Ta8	277.9(14)	(2×)
–Ta3	341.9(12)	(1×)	–Q4	278.1(15)	(2×)	–Ta6	278.1(15)	(2×)
Ta3–Si1	255(3)	(2×)	–Se1	286(2)*	(1×)	–Ta4	280(2)	(1×)
–Se1	263(2)	(1×)	–Ta4	292.7(9)	(2×)	–Se1	336(2)*	(2×)
–Q1	279.4(14)	(2×)	–Ta3	316.2(11)	(2×)	Se1–Ta6	260.8(14)	(2×)
–Ta1	290.8(8)	(2×)	Ta7–Q3	273.5(15)	(2×)	–Ta3	263(2)	(1×)
–Ta6	316.2(11)	(2×)	–Ta8	283.0(10)	(2×)	–Ta6	286(2)*	(1×)
–Ta2	319.6(12)	(1×)	–Ta8	290.8(9)	(2×)	–Se1	324(4)*	(2×)
–Ta4	324.0(10)	(1×)	–Ta5	301.2(10)	(2×)	–Q4	336(2)*	(2×)
–Ta2	341.9(12)	(1×)	–Ta7	303(2)	(1×)	Si1 –Ta4	249(3)	(2×)
Ta4–Si1	249(3)	(2×)	–Ta4	303.3(10)	(1×)	–Ta3	255(3)	(2×)
–Q4	280(2)	(1×)	Ta8–Q4	277.9(14)	(2×)	–Ta2	263(4)	(2×)
–Ta5	286.8(11)	(2×)	–Ta7	283.0(10)	(2×)	–Ta6	269(5)	(1×)
–Ta6	292.7(9)	(2×)	–Ta7	290.8(9)	(2×)	–Ta5	271(4)	(1×)
–Ta8	296.5(10)	(2×)	–Q3	295(2)	(1×)	–Ta1	275(5)	(1×)

* Abstände zwischen Atomen benachbarter Schichtpakete

Tabelle 5 Parameter zu den Rietveld-Analysen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme einphasiger Proben der Zusammensetzung Ta₁₅Si₂Q_{3.5}Te_{6.5} (Q = S bzw. Se)

Mess- und globale Parameter	Ta ₁₅ Si ₂ S _{3.5} Te _{6.5}	Ta ₁₅ Si ₂ Se _{3.5} Te _{6.5}
Strahlung	Cu–K α	
Messbereich, Schrittweite (2 θ) ^o	5–80, 0.03	5–70, 0.03
Messzeit/h	52	42
Anzahl verfeinerter Parameter	49	51
Profilanpassung, Untergrund	pseudo-Voigt, verfeinert	
<i>Struktur- und Profildaten</i>		
Raumgruppe (Nr.)/Z	C 2/m (12)/2	
Gitterparameter:		
a/pm	2393.7(1)	2461.3(2)
b/pm	350.08(2)	351.70(2)
c/pm	1601.2(1)	1601.7(1)
β / ^o	124.700(4)	124.363(5)
V/10 ⁶ pm ³	1103.2(3)	1144.5(4)
Koeff. der Halbwertsbreiten:		
U	0.18(3)	0
V	–0.07(1)	–0.020(4)
W	0.046(2)	0.044(2)
Bevorzugte Orientierung: Richtung/Parameter	[100]/0.939(4)	[100]/0.972(5)
Asymmetrieparameter/Profilparameter	0.035(4)/0.88(1)	0.041(4)/0.92(2)
Profil-R-Werte: R _p /R _{wp}	0.059/0.079	0.074/0.097
Bragg-R-Werte: R _B (Ta ₁₅ Si ₂ Q _{3.5} Te _{6.5})	0.024	0.033

unter Vorgabe äquimolarer Mengen Schwefel und Tellur durchgeführt worden war. Eine unabhängige Quantifizierung des Si- und Ta-Gehalts war aufgrund der Koinzidenz von Si–K- und Ta–M-Linie im emittierten Röntgenspektrum nicht möglich. In akzeptabler Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Strukturanalysen ergab die Mittelung der Elementanalysen an sieben Kristallindividuen folgende molare Anteile an Schwefel und Tellur: 18(1)% S, 23(1)% Te.

Strukturanalysen: Überbelichtete Drehkristallaufnahmen deuteten für die Vorzugsrichtung der faserigen Einkristalle auf eine Translationsperiode von etwa 350 pm hin. Zur Strukturbestimmung wurden bei Raumtemperatur auf einem Einkristall-Diffraktometer mit Bildplatte (IPDS, Fa. Stoe) die In-

tenitätsdaten je einer Kristallnadel des Sulfidtellurids ($\varnothing = 2 \mu\text{m}$) und des Selenidtellurids ($\varnothing = 3 \mu\text{m}$) gesammelt (Tabelle 2). Die Indizierungsroutine lieferte für die intensitätsstärksten Reflexe jeweils eine triklinen Zelle ($V \approx 560 \times 10^6 \text{ pm}^3$), die in beiden Fällen innerhalb der Standardabweichungen in eine zentrierte Zelle monokliner Metrik transformiert werden konnte. Das Vorliegen monokliner Laue-Symmetrie konnte nach Abschluss der Datensammlung für die signifikant gemessenen Reflexe ($I_0 > 2\sigma(I_0)$) bestätigt werden. Da die Intensitätsdaten keine Hinweise auf zusätzliche Auslöschungen lieferten, kamen in der gewählten C-zentrierten Aufstellung die Raumgruppen C2/m, C2 und Cm in Betracht. Direkte Methoden und eine anschließende Differenz-

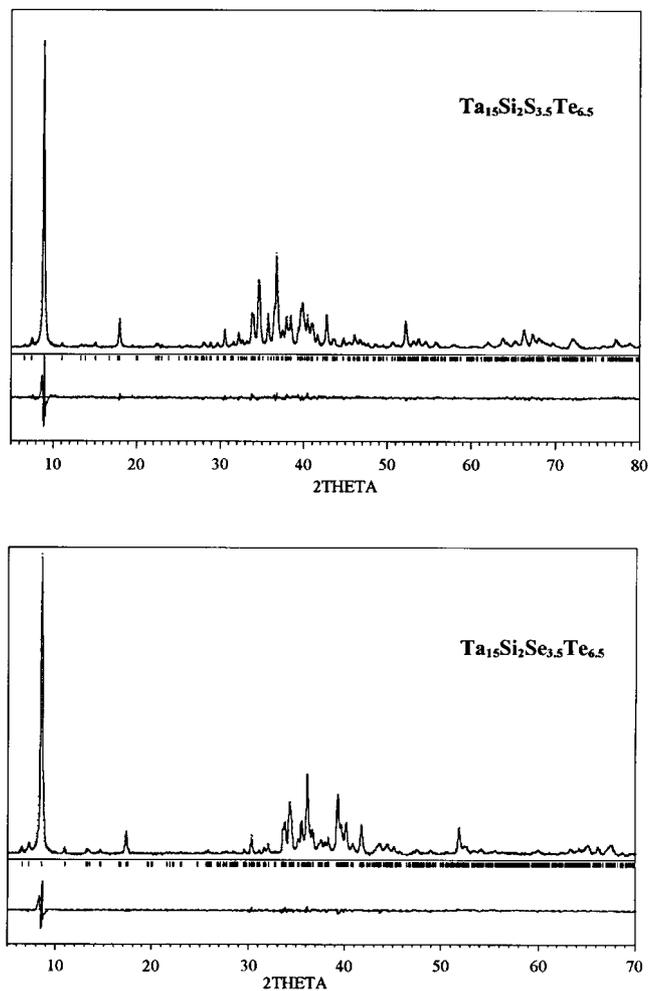


Abb. 5 Rietveld-Analysen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme einphasiger Präparate der Zusammensetzung $Ta_{15}Si_2Q_{3.5}Te_{6.5}$ (Q = S, Se); oben: Messwerte (Punkte) und berechnetes Profil (Linie), Mitte: Braggorte (senkrechte Striche), unten: Differenzdiffraktogramm (Linie).

Fouriersynthese lieferten unter Zugrundelegung der zentrosymmetrischen Raumgruppe jeweils ein vollständiges Strukturmodell (Tabelle 3). Die verfeinerten Auslenkungsparameter und interatomaren Abstände (Tabelle 4) legten nahe, dass eine der fünf kristallographisch verschiedenen Chalkogen-Atomlagen ausschließlich vom jeweiligen leichteren Chalkogen eingenommen wird (S1 bzw. Se1). Für die übrigen Chalkogen-Atomlagen wurde von Besetzungsfehlordnung ausgegangen und eine statistische Belegung unter der Einschränkung $b_{S(Se)} + b_{Te} = 1$ verfeinert. Aufgrund der geringen Reflex-Parameter-Verhältnisse wurde von einer Verfeinerung anisotroper Auslenkungsparameter abgesehen. Die abschließend berechneten Differenz-Fouriersynthesen waren frei von auffälligen Elektronendichtemaxima. Mit Kenntnis der Strukturmodelle aus den Einkristalldaten konnten röntgenographisch fremdphasenfreie Pulverproben sowohl des Sulfidtellurids als auch des Selenidtellurids hergestellt werden. Zur Überprüfung der Strukturmodelle wurden Profilanpassungen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme nach der Rietveld-Methode durchgeführt (Tabelle 5 und Abbildung 5).

Leitfähigkeits- und Suszeptibilitätsmessungen: Messungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur wurden nach einer Vierpunkt-Gleichstrom-Methode an Einkristallen des Selenidtellurids $Ta_{15}Si_2(Se,Te)_{10}$ durchgeführt. Zwei faserartige Kristallnadeln, welche einer Umsetzung von äquimolaren Mengen Selen und Tellur entstammten (Ta-Tiegel, I_2 als Mineralisator), wurden dazu längs ihrer Vorzugsrichtung vierfach mittels Kupferdrähten ($\varnothing 25 \mu m$, Puratronic) und Silberleitlack (Auroma, Doduco) kontaktiert. Kristallabmessungen und Kontaktabstände wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops bestimmt. Im Rahmen der abgeschätzten Messgenauigkeit ($\pm 30\%$) zeigten die beiden Kristallindividuen hinsichtlich der Absolutwerte und der Temperaturabhängigkeit ihrer spezifischen Widerstände ein übereinstimmendes Verhalten. Bezüglich weiterer Angaben zu Messverfahren und Ausrüstung verweisen wir auf die Literatur [27].

Magnetisierungsmessungen wurden in einem SQUID-Magnetometer (MPMS, Fa. Quantum Design) an einem fremdphasenfreien mikrokristallinen Präparat der Zusammensetzung $Ta_{15}Si_2Se_5Te_5$ ($m = 56 \text{ mg}$) im Temperaturbereich von 1.8–330 K bei äußeren Feldern bis 5.5 T durchgeführt. Die Suszeptibilitäten wurden bezüglich der diamagnetischen Beiträge des Probenträgers (Polytetrafluorethylen) und der Komponenten der Verbindung [31] korrigiert.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Firma H. C. Starck danken wir für eine Tantal-spende.

Literatur

- [1] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1985**, *113*, 349.
- [2] B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1986**, *124*, 125.
- [3] B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1988**, *141*, 59.
- [4] M. Conrad, B. Harbrecht, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 7.
- [5] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys. Comp.* **1993**, *197*, 57.
- [6] B. Harbrecht, *Habilitationsschrift*, Univ. Dortmund 1989.
- [7] B. Harbrecht, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 118.
- [8] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1990**, *161*, L37.
- [9] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 424.
- [10] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10035.
- [11] C. Wang, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6987.
- [12] M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3952.
- [13] J. Li, R. Hoffmann, E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3943.
- [14] M. E. Badding, R. L. Glitzendanner, R. P. Ziebarth, F. J. DiSalvo, *Mater. Res. Bull.* **1994**, *29*, 327.
- [15] J. Neuhausen, E. W. Finck, W. Tremel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 569.
- [16] A. Mrotzek, B. Harbrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 87.
- [17] S. Debus, *Dissertation*, Univ. Marburg 2000.
- [18] S. Debus, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 173.

- [19] F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **1962**, 4, 9.
- [20] M. Conrad, F. Krumeich, B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1383.
- [21] F. Krumeich, M. Conrad, H.-U. Nissen, B. Harbrecht, *Phil. Mag. Lett.* **1998**, 78, 357.
- [22] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim 1990.
- [23] M. H. Mueller, *Scr. Metall.* **1977**, 11, 693.
- [24] H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1953**, 84, 1.
- [25] T. Degen, B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2703.
- [26] M. Conrad, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 742.
- [27] B. Harbrecht, T. Degen, M. Conrad, *J. Alloys Compd.* **1997**, 246, 37.
- [28] R. D. Deslattes, A. Henins, *Phys. Rev. Lett.* **1973**, 31, 972.
- [29] Programmpaket Pulver, Univ. Dortmund.
- [30] C. J. Howard, R. J. Hill, AAEC Report No. M112, **1986**.
- [31] Landolt-Börnstein, Neue Serie Bd. 2/2, E. König, Springer-Verlag 1966.
- [32] X-RED, Datenreduktionsprogramm, Fa. Stoe & Cie.