

Untersuchungen der Zersetzungsgleichgewichte und zur Phasenbreite der Molybdäntelluride

G. KRABBES

Dresden, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR

Inhaltsübersicht. Zwischen 1100 und 1373 K wurde der Te_2 -Druck über Mo_3Te_4 bzw. MoTe_2 oder über Gemischen im Koexistenzgleichgewicht zwischen $\text{Mo}/\text{Mo}_3\text{Te}_4$, $\text{Mo}_3\text{Te}_4/\text{MoTe}_2$ bzw. MoTe_2/Te , fl. gemessen. Sowohl für MoTe_2 als auch für Mo_3Te_4 werden keine größeren Stöchiometrieabweichungen nachgewiesen. Zahlenwerte s. „Abstract“.

Investigation of Decomposition Equilibria and the Phase Fields of Molybdenum Tellurides

Abstract. The Te_2 -pressure over Mo_3Te_4 and MoTe_2 as well as over equilibrium mixtures of $\text{Mo} + \text{Mo}_3\text{Te}_4$, $\text{Mo}_3\text{Te}_4 + \text{MoTe}_2$, and $\text{MoTe}_2 + \text{Te}$, l., respectively, has been measured directly between 1100 and 1373 K. No remarkable deviations from stoichiometry exist for MoTe_2 as well as for Mo_3Te_4 . The coexistence pressures are for $\text{Mo}/\text{Mo}_3\text{Te}_4$: $\lg p/10^5 \text{ Pa} = 5.56 - 9879/T$, and for $\text{Mo}_3\text{Te}_4/\text{MoTe}_2$: $\lg p/10^5 \text{ Pa} = 8.398 - 11790/T$. Third law enthalpies are derived: $\Delta_f H^\circ(298, \text{Mo}_3\text{Te}_4) = -195.5 \pm 10$ with $S^\circ(298) = 268$, and $\Delta_f H^\circ(298, \alpha\text{MoTe}_2) = -89.5 \pm 11$ with $S^\circ(298) = 115.3$ (values in kJ/mol and $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively).

1. Einführung

Im System Mo–Te werden MoTe_2 und Mo_3Te_4 als stabile Verbindung beschrieben. MoTe_2 entsteht unterhalb 800°C als $\alpha\text{-MoTe}_2$ hexagonal mit MoS_2 -Schichtstruktur, oberhalb 900°C als $\beta\text{-MoTe}_2$ mit deformierter $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Struktur [1, 2], Mo_3Te_4 hat die Raumnetzstruktur des Mo_3Se_4 und der verwandten Chevrelphasen [3]. Unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen können Einkristalle von MoTe_2 [4] sowie von Mo_3Te_4 durch chemische Transportreaktionen erhalten werden [5].

Nach OPALOVSKIJ u. Mitarb. [6] entsteht Mo_3Te_4 bei der thermischen Zersetzung von MoTe_2 im Vakuum, wobei aus den Röntgenaufnahmen der Zersetzungsprodukte auf ein Homogenitätsgebiet der Mo_3Te_4 -Phase geschlossen wurde. In einer späteren Arbeit [7] wird der Zersetzungsdruck gemessen, ein Hinweis auf die Phasenbreite fehlt. Demgegenüber schlußfolgern SPIESSER u. Mitarb. [8, 9] aus Dichtemessungen auf beträchtliche temperaturabhängige Homogenitätsgebiete sowohl für MoTe_2 ($1,98 \geq x \geq 1,86$) als auch für Mo_3Te_4 ($1,52 \geq x \geq 1,22$),

bezogen auf MoTe_x bei 900°C nach [9]. Die vorliegende Arbeit verfolgte das Ziel, durch Messung des Gleichgewichtsdruckes $p(\text{Te}_2)$ zwischen 1100 und 1371 K die Gleichgewichtszusammensetzung im erwarteten Homogenitätsgebiet sowie die Zusammensetzung der Phasen im Koexistenzgleichgewicht zu bestimmen und die thermochemischen Eigenschaften unter Berücksichtigung der aktuellen Stöchiometrie zu ermitteln.

2. Angaben zu den Experimenten

$\beta\text{-MoTe}_2$ wurde durch zweimalige Temperung eines stöchiometrischen Gemisches von frisch mit H_2 reduziertem Reinst-Molybdänpulver (metall. Verunreinigungen 10 ppm) und Tellur ($>99,9\%$ Te) bei 900°C für jeweils 3 Tage in zugeschmolzenen Quarzampullen hergestellt. Zwischen den Temperungen erfolgte eine nochmalige Durchmischung. Bei Temperaturen um 800°C wurde $\alpha\text{-MoTe}_2$ erhalten. Analog wurde Mo_3Te_4 bei 900°C hergestellt.

Die Gleichgewichtsdruckmessung erfolgte in einem Quarzglas-Bourdonmanometer, welches mit mehreren Füllstutzen versehen war. In die Füllstutzen wurden aufbrechbare Ampullen eingebracht, die das zu untersuchende Tellurid bzw. zusätzliches Mo oder Te enthielten und die nach Evakuieren des Manometers im Fortgange der Messungen mit einem angeschmolzenen Magnethammer geöffnet werden konnten. Aus der genauen Einwaage der Komponenten, dem gemessenen Druck und dem Volumen des inneren Manometerteiles, unter Berücksichtigung der Gaszusammensetzung folgt die Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers im Gleichgewicht.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1. MoTe_2

3.1.1. Zersetzungsgleichgewicht des MoTe_2

Die Gleichgewichtsdrücke, gemessen mit verschiedenen Einwaagen von $\beta\text{-MoTe}_2$ zwischen 300 und 700 mg ($v = 35$ ml) liegen im Bereich der Fehlergrenze auf der Linie II in Abb. 1.

Die Tatsache, daß beliebige Mischungen zwischen Mo_3Te_4 und $\beta\text{-MoTe}_2$ sowie Syntheseprodukte mit Bruttozusammensetzungen $1,4 \leq x \leq 1,98$ ebenfalls Gleichgewichtsdrücke entsprechend der Linie II ergeben, bestätigt, daß es sich dabei um das Zersetzungsgleichgewicht



handelt. Das entspricht auch den Ergebnissen der Röntgenphasenanalyse (Guinier-Aufnahmen) des Rückstandes. Im untersuchten Temperaturbereich gehören Bodenkörper mit Gleichgewichtszusammensetzungen $1,99 \pm 0,01 > x > 1,325 \pm 0,005$ zur Koexistenzlinie, so daß mit $x = 1,99 \pm 0,01$ die untere Grenze des Homogenitätsgebietes von MoTe_2 festgestellt wird, während $x = 1,325 \pm 0,005$ der oberen Grenze von Mo_3Te_4 entspricht.

Die mit $\alpha\text{-MoTe}_2$ unterhalb 1173 K erhaltenen Meßwerte weichen nicht signifikant von der Linie II ab. Mittels DTA wurde die Umwandlungstemperatur zu 1150 ± 10 K ermittelt und mit der geschätzten Umwandlungswärme $\Delta H_u = 4,8$ kJ/mol der strichpunktierte Teil der Linie II konstruiert.

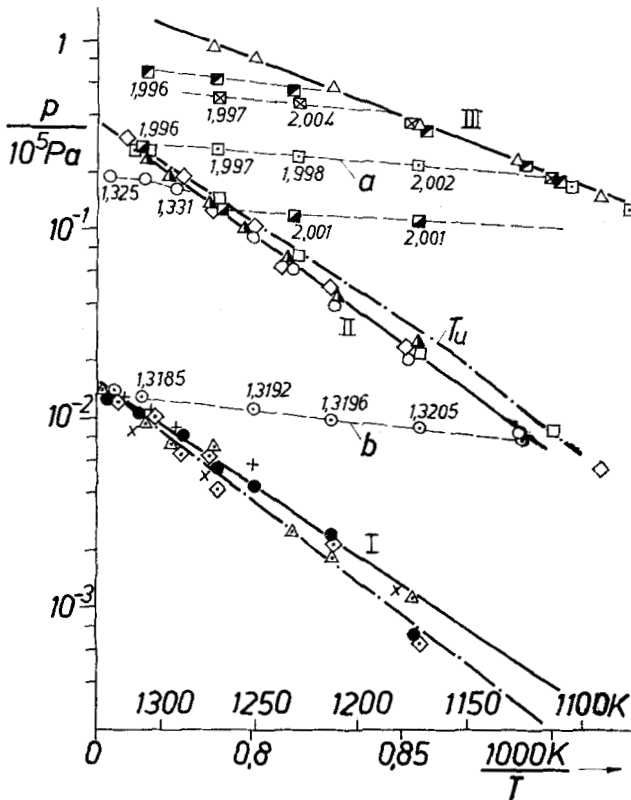


Abb. 1 Tellurdruck über MoTe_x -Bodenkörpern in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Monovariante Gleichgewichte: I- $\text{Mo}/\text{Mo}_3\text{Te}_4/\text{Gas}$, II- $\text{Mo}_3\text{Te}_4/\text{MoTe}_2/\text{Gas}$, III- MoTe_2/Te , I/Gas. Die Zahlen an den Meßpunkten innerhalb der Homogenitätsgebiete geben die Zusammensetzung x des Gleichgewichtsbodenkörpers an. Die Symbole kennzeichnen Messungen mit unterschiedlichen Ausgangsmischungen und unterschiedlichen Ausgangszusammensetzungen x_0 (Angabe in Klammern): \blacksquare 498 mg MoTe_2 + 14 mg Te (2,08), \square 502 mg MoTe_2 + 30 mg Te (2,16), \boxtimes 502 mg MoTe_2 + 61 mg Te (2,33), \blacksquare 498 mg MoTe_2 + 74 mg Te (2,42), \square 502 mg MoTe_2 (2,00), \diamond 700 mg „ $\text{MoTe}_{1,7}$ “ + 40 mg Te (1,97), \diamond 600 mg „ $\text{MoTe}_{1,6}$ “ + 88 mg Mo (1,095), \triangle 308 mg Te, \blacktriangle 308 mg Te + 154 mg Mo (1,50), \triangle 308 mg Te + 231 mg Mo (1,00), \circ 548 mg „ $\text{MoTe}_{1,4}$ “ (1,40), \odot 548 mg „ $\text{MoTe}_{1,4}$ “ + 11 mg Mo (1,33), \bullet 548 mg „ $\text{MoTe}_{1,4}$ “ + 23 mg Mo (1,245), $+$ 100 mg $\text{MoTe}_{1,31}$ (1,31), \times isopiestic Experimente. Die strichpunktierten Linien sind berechnet mit den Daten nach dem 3. Hauptsatz.

3.1.2. MoTe_2 mit zugesetztem Tellur

Die Zersetzung des MoTe_2 kann verhindert werden, wenn in einem der Einfüllstutzen eine Te enthaltende Ampulle geöffnet wird, so daß bei der nachfolgenden Messung $p(\text{Te}_2)$ oberhalb der Linie II liegt. In Richtung fallender Temperatur läuft der gemessene Druck (Kurvenczug a) auf eine weitere monovariante Linie III zu. Linie III stellt den Sättigungsdruck über flüssigem Tellur dar, wovon man sich überzeugt, indem bei einer weiteren Meßreihe zunächst nur Te im Manometer ist.

Die Gleichung der Geraden III ist

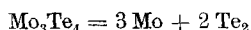
$$\lg p/10^5 \text{ Pa} = 4,909 - 6233/T \pm 0,03 (1000 - 1273 \text{ K}),$$

der gemessene Druck stimmt gut mit dem tabellierten Dampfdruck von Te, fl. überein [10, 11].

Als Gleichgewichtszusammensetzung des Bodenkörpers mit dem höchsten Te-Gehalt, die noch unterhalb der Linie III liegt, wird $x = 2,005 \pm 0,01$ gefunden, so daß innerhalb der Fehlergrenzen die obere Phasengrenze bei stöchiometrischen MoTe_2 liegen sollte und das Homogenitätsgebiet von $\text{MoTe}_{2-\delta}$ nur schmal ist: $0,01 \geq \delta \geq 0$.

3.2. Zersetzungsgleichgewicht und Homogenitätsgebiet von Mo_3Te_4

Als obere Grenzzusammensetzung der Mo_3Te_4 -Phase war bereits $\text{MoTe}_{1,235}$ ermittelt (3.1.1.). Eine Probe mit dem exakten Verhältnis $x = 4/3$ gibt Te_2 an die Gasphase, wobei bei entsprechender Wahl des Verhältnisses Einwaage/Volumen der Gleichgewichtsdruck sich entlang der Linie b einstellt (Abb. 1), bis bei einem Gleichgewichtsbodenkörper $x = 1,31$ die monovariante Linie I erreicht wird. Innerhalb der Fehlergrenze stellt sich ein Druck entsprechend Linie I über beliebigen Mischungen aus $\text{Mo} + \text{Mo}_3\text{Te}_4$ bis zu einer Bruttozusammensetzung $x = 1,31 \pm 0,01$ ein, weshalb diese Linie dem Zersetzungsgleichgewicht



zuzuordnen ist. Ein MoTe existiert nicht, wie auch durch Röntgenphasenanalyse bestätigt wurde. Das Homogenitätsgebiet der Phase Mo_3Te_4 ist ebenfalls schmal: $1,31 \pm 0,01 \leq x \leq 1,325 \pm 0,005$, die stöchiometrische Zusammensetzung wird höchstens erreicht, keinesfalls überschritten.

Durch eine isopiestic Anordnung [12] wurde die Lage der Zersetzungsline I, die im Manometer wegen der niedrigen Zersetzungsdrücke nur mit relativ großer Streuung ermittelt werden kann, zusätzlich bestätigt.

4. Thermochemische Auswertung

Die experimentellen Ergebnisse widerlegen die Existenz größerer Stöchiometrieabweichungen sowohl für MoTe_2 wie für Mo_3Te_4 . Für die thermochemische Auswertung kann von der Idealzusammensetzung ausgegangen werden. Von einer Bestimmung partieller molarer Größen für die engen Homogenitätsgebiete wird Abstand genommen.

4.1. Mo_3Te_4

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Tellurdampf überwiegend Te_2 enthält [11], folgt aus der Zersetzungsline I für das Bildungsgleichgewicht von Mo_3Te_4 :



$$\lg p(\text{Te}_2)/10^5 \text{ Pa} = 5,56 - 9879/T \pm 0,078 (1173 \dots 1373 \text{ K}) \quad (1)$$

Die Auswertung nach dem 2. Hauptsatz ergibt daraus unmittelbar für eine mittlere Temperatur $T = 1300 \text{ K}$:

$$1/2 \Delta_B H^\circ(\text{Mo}_3\text{Te}_4) = \Delta_R H^\circ(\text{I}) = (189,2 \pm 18) \text{ kJ/mol}$$

$$1/2 \Delta_B S^\circ(\text{Mo}_3\text{Te}_4) = \Delta_R S^\circ(\text{I}) = (106,5 \pm 10) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Für die Herleitung von Standardwerten sollte jedoch die Methode des 3. Hauptsatzes zuverlässiger sein, zumal infolge der ungünstig kleinen experimentellen Druckwerte insbesondere die Steigung der Geraden I mit einem systematischen Fehler behaftet sein kann. Für die Standardentropie von Mo_3Te_4 findet man bei BREWER und LAMOREAUX [13] den akzeptablen Schätzwert

$$S^\circ(\text{Mo}_3\text{Te}_4, 298) = 268 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Für die Umrechnung von T auf 298 K benötigte thermodynamische Funktionen enthält Tab. 1. Damit folgt aus dem Meßwert

$$2 \cdot \Delta_R G^\circ(\text{I}, 1300) = \Delta_B G^\circ(\text{Mo}_3\text{Te}_4, 1300) = (-101540 \pm 3800) \text{ J/mol}$$

$$\text{nach } \Delta_B H^\circ(\text{Mo}_3\text{Te}_4, 298) = -T \cdot 2\Delta_R \left(\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T} \right) + 2\Delta_R G^\circ(\text{I}, 1300)$$

als Wert für die Standardbildungsenthalpie

$$\Delta_B H^\circ(\text{Mo}_3\text{Te}_4, 298) = (-195,5 \pm 10) \text{ kJ/mol.}$$

Tabelle 1 Werte der Funktion $(G^\circ(T) - H^\circ(298))/T$ zur Auswertung nach dem 3. Hauptsatz (in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

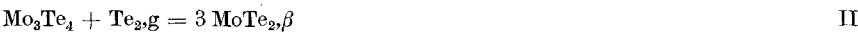
	298 K	1300 K	Bem.
Mo_3Te_4	-268	$-398,4 \pm 6$	[13]
MoTe_2	$\alpha: -115,3$ [16]	$\beta: -173,1 \pm 9$	[13] ^{a)}
$\beta\text{-MoTe}_2$	-119,5	$-176,8 \pm 8$	[13]
Mo	-28,63	-46,82	[14]
Te_2	f: -99,04	g: -165,06	[15] ^{b)}

^{a)} MoTe_2 im Standardzustand

^{b)} der Bezugszustand ist der Standardzustand bei 298 K

4.2. MoTe_2

Unter Berücksichtigung der Gleichgewichte im Tellurdampf [11] ergibt sich aus der Zersetzungslinie II für das Gleichgewicht



$$\lg p(\text{Te}_2)/10^5 \text{ Pa} = 8,398 - 11790/T \pm 0,013 \text{ (1100...1333 K)} \quad (2)$$

Für eine mittlere Temperatur $T = 1200 \text{ K}$ erhält man nach dem 2. Hauptsatz unmittelbar

$$\Delta_R H^\circ(\text{II}, 1200) = (-225,8 \pm 1,3) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_R S^\circ(\text{II}, 1200) = (-160,8 \pm 1) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

und nach Kombination von Gl. (2) mit Gl. (1):

$$\Delta_B H^\circ(\text{MoTe}_2, 1200) = (-122,6 \pm 8,5) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_B S^\circ(\text{MoTe}_2, 2200) = (-124,6 \pm 9) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Die Standardentropie von $\alpha\text{-MoTe}_2$ bei Raumtemperatur wurde von KIWIA und WESTRUM [16] gemessen:

$$S^\circ(298, \alpha\text{MoTe}_2) = 115,3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Damit kann die Standardenthalpie für MoTe_2 vorteilhafter nach dem 3. Hauptsatz ermittelt werden. Aus dem experimentellen Wert

$$\Delta_R G^\circ(\text{II}, 1300) = (-16711 \pm 325) \text{ J/mol}$$

folgt die freie Standardbildungsenthalpie

$$\begin{aligned} \Delta_B G^\circ(\beta\text{-MoTe}_2, 1300) &= 1/3 \Delta_R G^\circ(\text{II}, 1300) + 2/3 \Delta_R G^\circ(\text{I}, 1300) \\ &= (-39416 \pm 1300) \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Mit den thermodynamischen Funktionen der Tab. 1 erhält man daraus als Wert für die Standardbildungsenthalpie

$$\Delta_B H^\circ(\beta\text{-MoTe}_2, 298) = (-85,0 \pm 10) \text{ kJ/mol}$$

und

$$\Delta_B H^\circ(\alpha\text{-MoTe}_2, 298) = (-89,5 \pm 11) \text{ kJ/mol}.$$

5. Diskussion

Das aus den Messungen folgende geringe Homogenitätsgebiet von MoTe_2 und Mo_3Te_4 steht im Widerspruch zu den von SPIESSER u. Mitarb. [8, 9] aus Dichtemessungen gezogenen Schlußfolgerungen. Die gemessenen Zersetzungsdrücke des MoTe_2 stimmen andererseits gut mit Messungen von OPALOWSKIJ [7] überein. Das aus der Vakuumzersetzung geschlußfolgerte Existenzgebiet von Mo_3Te_4 [6] kann durch diese Methode vorgetäuscht worden sein. Die für die Standardenthalpien angegebenen Fehler resultieren zu einem beträchtlichen Teil aus der Unsicherheit der Entropie von Mo_3Te_4 und aus den durch Extrapolation erhaltenen Funktionswerten der Tab. 1 für Mo_3Te_4 und MoTe_2 . Orientierende kalorimetrische Messungen bestätigten einerseits, daß die Unsicherheit der Schätzung für 1300 K weit unter dem in [13] angegebenen Fehler von $\pm 16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegt, andererseits scheinen die Schätzwerte für C_p zu klein und die daraus abgeleiteten Standardenthalpien eher als untere (negative) Grenzwerte anzusehen zu sein. Bis zum Vorliegen exakter kalorimetrischer Werte kann die Verwendung der unter 4. abgeleiteten Daten empfohlen werden.

Herrn Prof. H. OPPERMANNS sei für anregende und wertvolle Diskussionen und Frau W. HÖPPNER für die exakte Ausführung experimenteller Arbeiten gedankt. Den Herren G. KUNZE und Dr. A. MASŁOW ist für die Kalorimetermessungen zu danken.

Literatur

- [1] MANOLIKAS, C.; VAN LANDUYT, J.; AMELINKX, S.: Phys. Stat. Sol. (a) **53** (1979) 327.
- [2] REVOLINSKY, E.; BEERTSEN, D. J.: J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) 523.
- [3] CHEVREL, R.; SERGENT, C.; PRIGENT, J.: Mat. Res. Bull. **9** (1974) 1487.
- [4] BRIXNER, L. H.: J. Inorg. Nucl. Chem. **24** (1962) 257.
- [5] KRABBES, G.: 3rd European Conference on Solid State Chem. 1986, Regensburg **1** (1986) 118.
- [6] OPALOVSKIJ, A. A.; FEDOROV, V. E.: Neorg. Mater. **2** (1966) 443.
- [7] OPALOVSKIJ, A. A.; FEDOROV, V. E.; LOBKOV, E. U.; CIKANOVSKIJ, B. J.: Zh. Fis. Khim. **45** (1971) 1864.
- [8] SPIESSER, M.; ROUXEL, J.: C. R. Acad. Sci., Ser. C, **265** (1967) 92.
- [9] SPIESSER, M.; ROUXEL, J.; KERRIOU, M.; GOUREAUX, M. G.: Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 1427.
- [10] BROOKS, L. S.: J. Am. Chem. Soc. **74** (1952) 227.
- [11] MILLS, K. C.: Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides, London, 1974.
- [12] KOMAREK, K. L.: Z. Metallkunde **64** (1973) 406.
- [13] BREWER, L.; LAMOREAUX, R. H.: in: Atomic Energy Review, Special Issue Nr. 7, IAEA Wien 1980.
- [14] Termodinamicheskie svojstva individualnykh veshchestv, Band 4, Moskau 1982.
- [15] BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O.: Thermochemical properties of inorganic substances, Supplement. Berlin: Springer 1978.
- [16] KIWIA, H. L.; WESTRUM Jr., E. F.: J. Chem. Thermodynamics **7** (1975) 683.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1986.

Anshr. d. Verf.: Dr. sc. nat. G. KRABBES, Zentralinstitut f. Festkörperphysik u. Werkstoffforschung
d. AdW d. DDR, Helmholtzstr. 20, Dresden DDR-8027,