

# Mechanismen von Festkörpersynthesen bei moderaten Reaktionstemperaturen an Beispielen aus der Chemie der Chromchalkogenide:

Lithium Interkalation in  $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$  ( $y=1;2$ ) und  
Reaktionen dünner [Cr/Se]-, [Cr/Te]- und  
[Cr/Se/Te]-Multischichten

vorgelegt von Malte Behrens im März 2006

Dissertation im Fachbereich Chemie zur Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Referent/in: \_\_\_\_\_

Koreferent/in: \_\_\_\_\_

Tag der mündlichen Prüfung: \_\_\_\_\_

Zum Druck genehmigt: Kiel, \_\_\_\_\_

Der Dekan

## **Inhalt**

### **A      Einleitung – 1**

#### **1      Chromchalkogenide – 2**

- 1.1    Chromselenide – 2
- 1.1.1   Strukturen – 3
- 1.1.2   Eigenschaften – 6
- 1.1.3   Die Wirtsverbindungen  $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$  ( $y = 1; 2$ ) – 6
- 1.2    Chromtelluride – 7
- 1.2.1   Strukturen – 7
- 1.2.2   Eigenschaften – 8
- 1.3    Mögliche Anwendungen – 8

#### **2      Interkalationschemie – 9**

- 2.1    Allgemeine Konzepte – 9
- 2.1.1   Interkalation mit Ladungsübertrag – 10
- 2.2    Übergangsmetall dichalkogenide – 11
- 2.2.1   Die van der Waals-Lücke – 11
- 2.2.2   Polytypie – 12
- 2.2.3   Die elektronische Struktur der Übergangsmetall dichalkogenide – 13
- 2.2.4   Fallbeispiel  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  – 14
- 2.2.5   Fallbeispiel  $\text{A}_x\text{CrSe}_2$  ( $\text{A} = \text{Na, K}$ ) – 16
- 2.3    Synthesetechniken – 17
- 2.3.1   Lithium-Interkalation mit Butyl-Lithium – 17
- 2.3.2   Elektrochemische Interkalation – 18
- 2.4    Phasenübergänge bei Interkalationsreaktionen – 20
- 2.5    Anwendungen – 22

3	<b>Elementar modulierte Reaktanden</b> – 23
3.1	Allgemeine Konzepte – 23
3.2	Synthesen mit Multischichten – 24
3.2.1	Interdiffusion – 24
3.2.2	Nukleation – 25
3.3	Beispiele binärer Übergangsmetallchalkogenid-Multischichten – 27
3.4	Ternäre Chalkogenid-Multischichten – 29
3.5	Eigenschaften und Anwendungen von dünnen Filmen und Multischichten – 31
B	<b>Methoden</b> – 33
4	<b>Röntgenbeugung</b> – 33
4.1	Röntgenbeugung an polykristallinen Volumenproben – 34
4.2	Rietveld-Verfeinerung – 35
4.3	Röntgenbeugung an dünnen Filmen – 37
4.4	Energiedispersive in-situ-Röntgenbeugung an polykristallinen Volumenproben – 38
4.5	In-situ-Röntgenbeugung an dünnen Filmen – 39
4.6	Bestimmung der Mikrostruktur durch Röntgenbeugung – 39
5	<b>Röntgenreflektometrie</b> – 41
5.1	Röntgenreflektometrie an dünnen Multischichten – 42
5.2	In-situ-Röntgenreflektometrie – 44
6	<b>Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur</b> – 44
6.1	Nahkantenfeinstruktur (XANES) – 45
6.2	Erweiterte Feinstruktur (EXAFS) – 47
6.2.1	Datenreduktion – 48
6.2.2	Theoretische Spektren – 49
6.2.3	EXAFS von amorphen Festkörpern – 50

7      **Weitere Methoden** – 50

- 7.1    Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse – 50
- 7.2    Rasterkraftmikroskopie – 51
- 7.3    Atomabsorptionsspektroskopie – 52
- 7.4    Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung – 53
- 7.5    Magnetmessungen – 54
- 7.6    Magnetische Kernresonanzspektroskopie – 54

C      **Experimentelles** – 56

8      **Interkalationsreaktionen** – 56

- 8.1    Synthesen der Wirtsverbindungen – 56
- 8.2    Interkalationen mit Butyl-Lithium – 57
- 8.3    Deinterkalation – 58
- 8.4    Elektrochemische Interkalationen – 58

9      **Dünnfilmreaktionen** – 62

- 9.1    Die Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage – 62
- 9.2    Bedampfungspläne – 64
- 9.3    Tempern der Multischichten – 64

D      **Ergebnisse und Diskussionen – kumulativer Hauptteil** – 67

10     **Lithium-Interkalation von Cr<sub>5-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> (y = 1; 2)** – 67

- 10.1   Veröffentlichungen und Manuskripte – 67
- 10.1.1 Lithium Intercalation into Monoclinic Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>: Synthesis, Structural Phase Transition and Properties of Li<sub>x</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> (x = 0.1–2.8) – 68
- 10.1.2 Zusammenfassung zu »Lithium Intercalation into Monoclinic Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>: Synthesis, Structural Phase Transition and Properties of Li<sub>x</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> (x = 0.1–2.8)« – 77

- 10.1.3 The Reaction Mechanism of a Complex Intercalation System: In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> – 79
- 10.1.4 Zusammenfassung zu »The Reaction Mechanism of a Complex Intercalation System: In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>« – 100
- 10.1.5 A Study of Li Intercalation into Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> Using Electrochemistry, in situ Energy Dispersive X-ray Diffractometry and NMR Spectroscopy – 102
- 10.1.6 Zusammenfassung zu »A Study of Li Intercalation into Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> Using Electrochemistry, in situ Energy Dispersive X-ray Diffractometry and NMR Spectroscopy« – 130
- 10.1.7 Tuning the Magnetic Properties of Li<sub>x</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (0.2 < x < 0.7) by Directed Deintercalation of Lithium – 132
- 10.1.8 Zusammenfassung zu »Tuning the Magnetic Properties of Li<sub>x</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (0.2 < x < 0.7) by Directed Deintercalation of Lithium« – 149

## 11 Reaktionen dünner Chromchalkogenid-Multischichten – 151

- 11.1 Veröffentlichungen – 151
- 11.1.1 Synthesis of Thin Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Films from Modulated Elemental Reactants via two Amorphous Intermediates: A detailed Examination of the Reaction Mechanism – 151
- 11.1.2 Zusammenfassung zu »Synthesis of Thin Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Films from Modulated Elemental Reactants via two Amorphous Intermediates: A detailed Examination of the Reaction Mechanism« – 161
- 11.1.3 A Study of the Reactivity of Elemental Cr/Se/Te Thin Multilayers Using X-ray Reflectometry, in situ X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy – 162
- 11.1.4 Zusammenfassung zu »A Study of the Reactivity of Elemental Cr/Se/Te Thin Multilayers Using X-ray Reflectometry, in situ X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy« – 182

E	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> – 185
12	<b>Zusammenfassung</b> – 185
13	<b>Ausblick</b> – 190
F	<b>Anhang</b> – 193
14	<b>Danksagung</b> – 193
15	<b>Übersicht über alle durchgeführten Reaktionen</b> – 194
15.1	Interkalationsreaktionen – 194
15.2	Dünnfilmreaktionen – 197
16	<b>Publikationsliste / Tagungsbeiträge</b> – 199
16.1	Veröffentlichungen – 199
16.2	Tagungsbeiträge – 201
17	<b>Literatur</b> – 202



# A Einleitung

Viele festkörperchemische Reaktionen laufen bei relativ hohen Temperaturen von teilweise über 1000 °C ab. Nur bei diesen hohen Temperaturen wird eine Durchmischung der Reaktanden auf atomarer Ebene erreicht. Die chemische Reaktion wird von den Diffusionswegen der Atome im Festkörper bestimmt, und man spricht in diesem Zusammenhang von diffusionskontrollierten Reaktionen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig und um die Reaktion in endlicher Zeit abzuschließen, müssen hohe Reaktionstemperaturen verwendet werden. Ein Beispiel für diffusionskontrollierte Festkörperreaktionen ist die Synthese moderner Hochtemperatursupraleiter.

Diese bewährte und erfolgreiche Synthesemethode stößt an ihre Grenzen, wenn metastabile Produkte dargestellt werden sollen. Bei den hohen Temperaturen spielen die Aktivierungsbarrieren, die das thermodynamisch stabile Produkt von kinetisch stabilisierten Intermediaten trennen, keine Rolle. Das Reaktionssystem findet immer den Weg ins globale Minimum der freien Reaktionsenthalpie. Um neue, metastabile Materialien mit potenziell interessanten Eigenschaften herzustellen, müssen daher andere Strategien angewendet werden. Möglichkeiten, eine ausreichende Diffusion bei niedrigen Reaktionstemperaturen zu erreichen, bieten Reaktionen in Lösungsmitteln, die erfolgreich bei der solvothermalen Synthese, der Synthese aus reaktiven Schmelzen und in der Komplexchemie angewendet werden.

Zwei weitere alternative Verfahren zur Synthese metastabiler Materialien sind im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung gekommen: die Interkalationschemie und die Synthese mit elementar modulierten Reaktanden. Beide Synthesemethoden können zu kinetisch stabilisierten Produkten führen, sind aber dennoch prinzipiell verschieden, so dass sie in dieser Arbeit weitestgehend getrennt voneinander beschrieben und die Ergebnisse nacheinander diskutiert werden.

Attraktiv ist bei diesen beiden Methoden, dass die Reaktionen in Bezug auf die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus untersucht werden können. Neben der Synthese neuer Materialien mit besonderen Eigenschaften ist die Aufklärung und Charakterisierung der einzelnen Reaktionsschritte folglich ein wichtiger Aspekt in beiden Teilen dieser Arbeit. Bei

den klassischen Hochtemperaturreaktionen ist eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus nur sehr schwer möglich. Für diese Wissenslücke über viele Festkörperreaktionen hat sich die Bezeichnung »black box« etabliert. Die Kenntnis des Mechanismus einer Reaktion ist jedoch Voraussetzung für ein rationales Eingreifen des Experimentators. Die rational geplante Synthese von speziellen Materialien mit definierten Eigenschaften ist eines der großen Ziele der präparativen Festkörperchemie. In der Molekülchemie ist dies heute in gewissen Grenzen möglich, denn für viele Reaktionen sind die Mechanismen, die auftretenden Intermediate und ihre Übergangszustände bekannt und der Reaktionsablauf lässt sich beispielsweise durch Variation der Temperatur, des Lösungsmittels oder durch Einsatz von Schutzgruppen rational lenken. Um in Zukunft vergleichbare Konzepte in der Festkörperchemie zu entwickeln und ausnutzen zu können, ist es notwendig den Reaktionsablauf der Niedrigtemperatursynthesen von Festkörpern detailliert zu untersuchen und die Reaktionsmechanismen aufzuklären.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Chromchalkogenide untersucht. Die Einleitung beginnt deshalb mit einem allgemeinen Abschnitt über diese Stoffklasse, bevor in weiteren Abschnitten die Interkalationschemie und das Verfahren der elementar modulierten Reaktanden mit den entsprechenden Synthesetechniken vorgestellt werden.

## 1      **Chromchalkogenide**

In diesem Abschnitt werden die binären Chromselenide und -telluride und ihre Eigenschaften kurz vorgestellt. Bezuglich der Sulfide, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, sei auf die Literatur verweisen.<sup>1</sup> Dieses Kapitel endet mit einem Abschnitt über mögliche Anwendungen neuer Materialien, die auf Chromchalkogeniden basieren.

### 1.1    **Chromselenide**

Das Cr/Se-Phasendiagramm weist vier Gleichgewichtsverbindungen auf: CrSe, Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Cr<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, wobei Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Cr<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> dimorph vorkommen. Außerdem sind die Verbindungen Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub><sup>2,3</sup>, CrSe<sub>2</sub><sup>4</sup> und CrSe<sub>3</sub><sup>5</sup> bekannt, die thermodynamisch nicht stabil sind. CrSe<sub>3</sub> konnte bisher nur amorph erhalten werden. Ein Überblick über die Strukturen und Eigenschaften dieser Verbindungen wurde von Huppertz, Lühmann und Bensch gegeben.<sup>3</sup> Im Hinblick auf die Ergebnisse sind die Verbindungen Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> und Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> von besonderem

Interesse, so dass sie etwas ausführlicher diskutiert werden. Die ternären Verbindungen  $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$ , die sich von  $\text{Cr}_5\text{Se}_8$  ableiteten, wurden in dieser Arbeit als Wirtsverbindungen für Lithium-Interkalationen verwendet und werden nach den binären Verbindungen besprochen (Kapitel 1.1.3).

### 1.1.1 Strukturen

$\text{CrSe}$  kristallisiert im NiAs Strukturtyp (Abbildung 1a, Raumgruppe  $P6_3mc$ ).<sup>6,7</sup> Die Kristallstrukturen der anderen Chromselenide, außer  $\text{CrSe}_2$ , sind eng mit diesem Strukturtyp verwandt. In  $\text{CrSe}$  sind die Anionen hexagonal dicht gepackt und die Kationen besetzen die Oktaederlücken.  $\text{CrSe}_6$ -Oktaeder sind in der a-b-Ebene untereinander kantenverknüpft. Entlang der trigonalen Achse (kristallographische c-Achse) sind die  $\text{CrSe}_6$ -Oktaeder flächenverknüpft. Durch die Flächenverknüpfung kommen sich die Übergangsmetallkationen relativ nahe, so dass bindende Metall-Metall-Wechselwirkungen angenommen werden können. Die Selenidanionen sind von sechs Cr Nachbarn trigonal prismatisch umgeben.

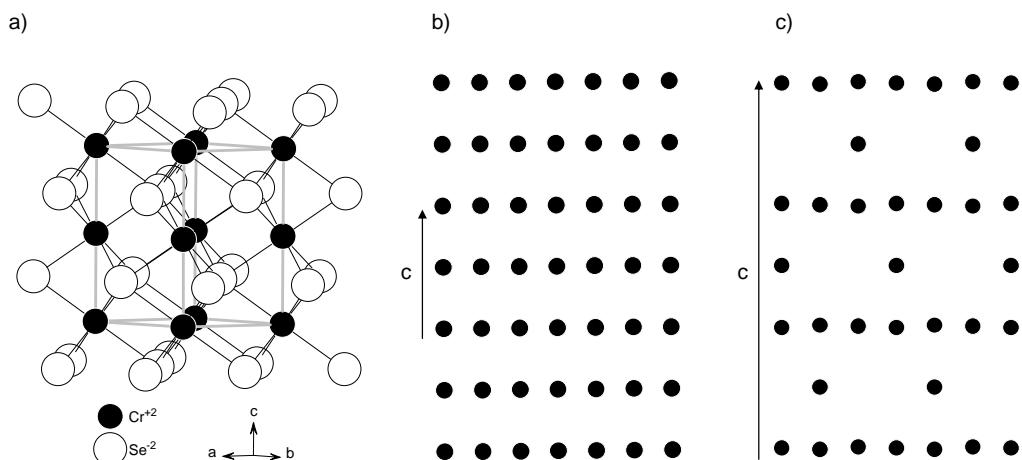


Abbildung 1 Kristallstrukturen von  $\text{CrSe}$  (a), mit Blick auf die (010)-Ebene (nur Cr, b) und von  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  in  $R\bar{3}$  mit Blick auf die (110)-Ebene (nur Cr, c).

Die Strukturen der Verbindungen mit einem geringeren Cr:Se-Verhältnis als 1:1 werden durch geordnete Einführung von Leerstellen auf den Kationengitterplätzen in jeder zweiten Übergangsmetallatomschicht senkrecht zur kristallographischen c-Achse erhalten. In  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  sind zwei Drittel dieser Plätze nicht besetzt (Abbildung 1c). Stöchiometrisches  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$

kristallisiert rhomboedrisch, während Abweichungen von der idealen Stöchiometrie zu hexagonalem  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  führen.<sup>8,9</sup> Entsprechend den Cr : Se-Verhältnissen sind in  $\text{Cr}_7\text{Se}_8$  und  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  zwischen den voll besetzten Schichten ein Viertel bzw. die Hälfte der Chromplätze nicht besetzt. Durch die Leerstellen wird die NiAs-Struktur verzerrt und die trigonale Symmetrie wird aufgegeben, da nicht alle Selenidanionen die gleiche Anzahl an Bindungspartnern aufweisen (Koexistenz von  $\text{SeCr}_4^-$ - und  $\text{SeCr}_5^-$ -Einheiten in  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ ), was die Abweichung von der hexagonalen Anordnung der Anionen verstärkt.  $\text{Cr}_7\text{Se}_8$  ist dimorph und existiert in einer monoklinen und einer hexagonalen Modifikation.<sup>7,10-12</sup>  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I2/m ( $a=6,299(2)$ ,  $b=3,607(1)$ ,  $c=11,731(3)$  Å,  $\beta=91,87^\circ$ ).<sup>12</sup> Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Cr – Se-Abstände liegen zwischen 2,484 und 2,631 Å. Die Se – Cr – Se-Bindungswinkel variieren um den idealen Oktaederwinkel zwischen 82,56 und 94,05°. Die Cr – Cr-Abstände in den voll besetzten Metallatomschichten betragen durchschnittlich 3,629 Å, der kürzeste misst 3,393 Å. Entlang der c-Achse beträgt der Cr – Cr-Abstand 3,058 Å (gestrichelt in Abbildung 2).

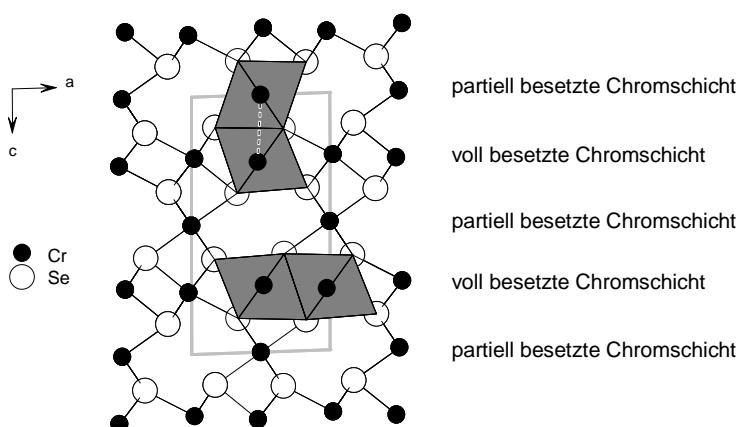


Abbildung 2 Die Kristallstruktur von  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ , Blick entlang der b-Achse, mit Beispielen für die Kanten- (unten) und Flächenverknüpfung der  $\text{CrSe}_6$ -Oktaeder.

Die monokline Verzerrung wird in den Beugungsdiagrammen nicht oder nur in geringerem Maße beobachtet, wenn die Leerstellen in den Schichten nicht vollständig geordnet sind. Für  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  wird ein Ordnung-Unordnungs-Übergang bei 900 °C beobachtet,<sup>13</sup> wobei oberhalb dieser Übergangstemperatur ein Beugungsdiagramm, welches typisch für eine Schichtverbindung des  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyps ist, gefunden wird.

Die Phasen weisen aufgrund von Variationen der Leerstellenkonzentration eine gewisse Phasenbreite auf. So wird für CrSe ein Metalldefizit beobachtet.  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  weist einen recht

großen Zusammensetzungsbereich auf ( $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Se}_4$ :  $0 \leq x \leq 0,2$ ).<sup>13,14</sup> Die genaue Stöchiometrie übt einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Probe aus.<sup>14,15</sup>

Ein niedrigeres Cr:Se Verhältnis als 2:3 erfordert die Anwesenheit von vierwertigem Chrom ( $d^2$ -Konfiguration), welches in einer Selenmatrix unter Normalbedingungen nicht stabil ist. Die Verbindung  $\text{Cr}_5\text{Se}_8$  kann daher nur bei einem Druck von 89 kbar bei 1200 °C dargestellt werden.<sup>2,3</sup>  $\text{Cr}_5\text{Se}_8$  kristallisiert entsprechend dem oben vorgestellten Konzept mit monokliner Symmetrie (Abbildung 3). Eine Aufstellung in der nicht konventionellen Raumgruppe F2/m verdeutlicht die Beziehung zur pseudohexagonalen Zelle. Die konventionelle Raumgruppe C2/m weist ein halb so großes Zellvolumen auf und ist in Abbildung 3 gestrichelt dargestellt.

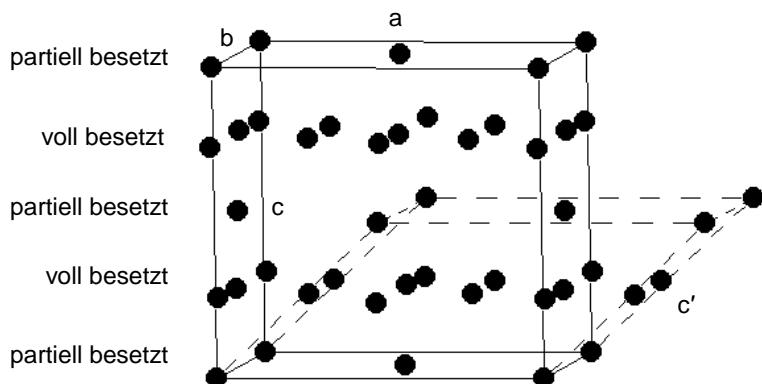


Abbildung 3 Die Kristallstruktur von  $\text{Cr}_5\text{Se}_8$  (nur Cr-Atome dargestellt)  
in der Aufstellung F2/m und C2/m (gestrichelte Elementarzelle)

Die Einkristallstruktur konnte bisher nur für nicht stöchiometrische Proben  $\text{Cr}_{5+x}\text{Se}_8$  bestimmt werden.<sup>3</sup> In diesen sind in den partiell besetzten Metallatomschichten zwei Positionen besetzt. Für  $\text{Cr}_{5,12}\text{Se}_8$  wurden kurze Cr–Cr-Abstände (2,867 und 2,951 Å) entlang der c-Achse und längere innerhalb der voll besetzten Schichten (3,250–3,573 Å) gefunden. Das vierwertige Chrom ist ein Jahn-Teller-Ion und wurde anhand der Verzerrungen der  $\text{CrSe}_6$ -Oktaeder auf Chromplätzen sowohl in der voll als auch in der partiell besetzten Chromschicht lokalisiert.

In  $\text{CrSe}_2$  ist jede zweite Chromschicht vollständig entleert und die Kristallstruktur entspricht der Übergangsmetallchalcogenide (CdI<sub>2</sub>-Strukturtyp).<sup>4</sup> Die Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CrSe}_2$ -Schichten sind vom van der Waals-Typ.  $\text{CrSe}_2$  konnte bisher nur durch Deinterkalation von A $\text{CrSe}_2$  (A = Na, K) dargestellt werden. Diese Synthese, sowie

die Struktur und die Eigenschaften von  $A_xCrSe_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) werden bei der Interkalationschemie in Kapitel 2.2.5 besprochen.

### 1.1.2 Eigenschaften

CrSe und Cr<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> sind metallische Leiter während Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> und Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Halbleiter mit kleinen Bandlücken sind.<sup>10</sup> Cr<sub>3+x</sub>Se<sub>4</sub> weist eine schlechte metallische Leitfähigkeit auf.<sup>14</sup> Für Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> wird abhängig von der Temperatur eine Bandlücke im meV-Bereich angegeben.<sup>17</sup> In den Cr-reichen Phasen führt die Existenz von Cr(II) (d<sup>4</sup>-Konfiguration) zu statischen Jahn-Teller Verzerrungen.<sup>16</sup> Rhomboedrisches Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> zeigt unterhalb von ca. 45 K antiferromagnetische Ordnung.<sup>9,17</sup> Bei Cr<sub>3+x</sub>Se<sub>4</sub> hängen die magnetischen Eigenschaften stark von x ab: Für x > 0 wird antiferromagnetische Ordnung beobachtet, während Proben mit x < 0 ferro- oder metamagnetisch sind.<sup>14,15</sup> Oberhalb von 90 K wird Curie-Weiss-Verhalten beobachtet. Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> ist ein Metall mit kompliziertem magnetischem Verhalten.<sup>2</sup> Eine Basis für die Interpretation der magnetischen Eigenschaften von Chromchalkogeniden liefert das Modell von Goodenough und Kanamori.<sup>18-20</sup> Direkte Wechselwirkungen zwischen zwei Chrom(III)ionen über halbgefüllte t<sub>2g</sub>-Orbitale führen zu antiferromagnetischer Ordnung. Indirekter 90°-Superaustausch über ein doppelt besetztes p-Orbital eines Chalkogenatoms und dem t<sub>2g</sub>-bzw. dem e<sub>g</sub>-Orbital der Chromnachbarn führt zu ferromagnetischer Kopplung. Für den direkten Austausch darf der Cr-Cr-Abstand 3,5 Å nicht überschreiten,<sup>21</sup> der indirekte Superaustausch wird bei Abweichungen vom 90°-Winkel schwächer, so dass beide Austauschwechselwirkungsmechanismen sehr sensitiv auf strukturelle Veränderungen reagieren.<sup>22</sup>

### 1.1.3 Die Wirtsverbindungen Cr<sub>5-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> (y = 1; 2)

Eine Stabilisierung der Verbindung Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>, die unter Normalbedingungen thermodynamisch nicht stabil ist, gelingt durch partielle Substitution von Chrom durch Titan.<sup>23</sup> Vierwertiges Titan liegt in der d<sup>0</sup>-Konfiguration vor und die Verbindung Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> kann in einem ionischen Bild als (Cr<sup>3+</sup>)<sub>4</sub>(Ti<sup>4+</sup>)(Se<sup>2-</sup>)<sub>8</sub> formuliert werden. Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> kristallisiert analog zu dem binären Selenid Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> mit der in Abbildung 3 gezeigten Struktur mit drei unterschiedlichen Metallatompositionen. In die Leerstellen der partiell besetzten Schichten können bei einer Interkalationsreaktion (Kapitel 2) Gäste eingebaut werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Lithium-Interkalation dieser Wirtsverbindung intensiv untersucht.

Die Verteilung der Übergangsmetallatome in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  wurde mit Neutronenbeugung bestimmt.<sup>23</sup> Die Titanatome besetzten ausschließlich Plätze in den voll besetzten Metallatomschichten.  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  ist im Temperaturbereich von 300 – 600 K paramagnetisch. Die magnetische Suszeptibilität kann durch ein Curie-Weiss-Gesetz mit einem effektiven magnetischen Moment von 4.1  $\mu_B$  und einer paramagnetischen Curie-Temperatur von -300 K beschrieben werden.<sup>23</sup> Ein derart hohes magnetisches Moment für  $\text{Cr}^{3+}$  ist in Chromchalkogeniden nicht ungewöhnlich.<sup>2</sup> Die negative paramagnetische Curie-Temperatur weist auf starke, antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen hin. Die Cr-Cr-Abstände betragen durchschnittlich 3,460 Å in den Schichten und 3,006 Å zwischen den Schichten. Die Interschichtabstände sind kurz genug für direkte antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen, während in den Schichten ferromagnetischer Superaustausch favorisiert wird. Bei tiefen Temperaturen zeigt die magnetische Suszeptibilität Spinglas-Verhalten mit einer Glastemperatur von  $T_f = 50$  K.

Mit der Verbindung  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  wurden ebenfalls Interkalationsexperimente durchgeführt. Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften sind denen von  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  sehr ähnlich. Es wird allerdings eine vierte Metallatomlage in den partiell besetzten Schichten gefunden, die nur geringfügig besetzt ist.

## 1.2 Chromtelluride

Im Cr/Te-Phasendiagramm<sup>24, 25</sup> werden neun verschiedene Phasen mit den Zusammensetzungen  $\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$  (hexagonal),  $\text{Cr}_5\text{Te}_6$  (monoklin),<sup>26, 27</sup>  $\text{Cr}_7\text{Te}_8$  (monoklin),<sup>28, 29</sup>  $\text{Cr}_7\text{Te}_8$  (hexagonal),<sup>28</sup>  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  (monoklin),<sup>28</sup>  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  (trigonale),<sup>28</sup>  $\text{Cr}_5\text{Te}_8$  (monoklin),<sup>25, 30</sup>  $\text{Cr}_5\text{Te}_8$  (trigonale),<sup>25, 30, 31</sup>  $\text{CrTe}_2$  (hexagonal)<sup>32</sup> und  $\text{CrTe}_3$  (monoklin)<sup>33</sup> beobachtet. Die Existenz einiger Phasen kann allerdings nicht als gesichert angesehen werden.<sup>25</sup>

### 1.2.1 Strukturen

Die Strukturen der Chromtelluride entsprechen denen der Chromselenide (Kapitel 1.1.1). Sie lassen sich wiederum vom NiAs Strukturtyp durch geordnetes Entfernen von Chromatomen aus jeder zweiten Metallatomschicht in der a-b Ebene ableiten, wodurch bei einigen Phasen Abweichungen von der hexagonalen Symmetrie auftreten.  $\text{CrTe}_3$  ist eine Schichtverbindung mit gewellten Schichten (Abbildung 4).<sup>33</sup> Die Kristallstruktur kann als Cr-defizitäres  $\text{CrTe}_2$  aufgefasst und als  $\text{Cr}_{2/3}\text{Te}_2$  formuliert werden. Die Chromatome in  $\text{CrTe}_3$  sind dreiwertig, was zu einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von -I für die Telluridanionen führt. Der

Ladungsausgleich erfolgt durch die Bildung von Te – Te-Bindungen, und die ionische Beschreibung kann als  $[Cr^{3+}]_2[Te]^{2-}[Te_2]^{2-}[Te_3]^{2-}$  formuliert werden. Darüber hinaus besteht eine bindende Wechselwirkung zwischen den  $[Te_x]$ -Einheiten, so dass ein polyanionisches Netzwerk in den Schichten gebildet wird.<sup>34</sup>

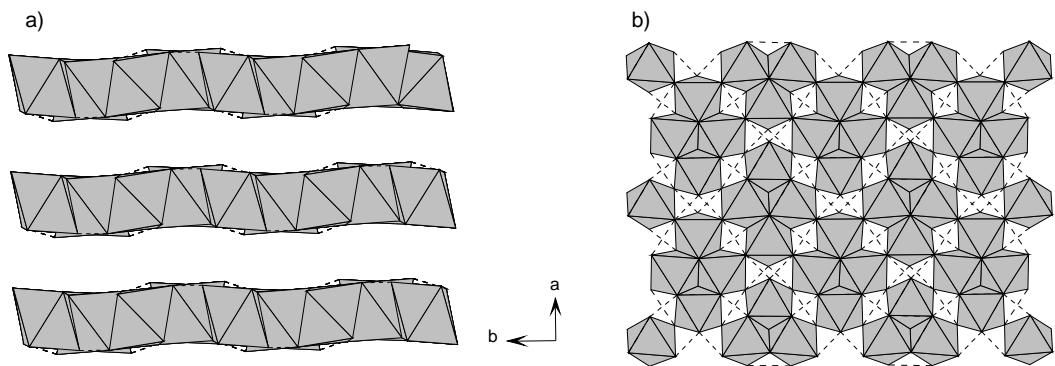


Abbildung 4 Die gewellte Schichtstruktur von  $CrTe_3$  in Polyederdarstellung mit Blick entlang der c-Achse (a), Sicht entlang der a-Achse auf eine  $CrTe_3$ -Schicht, Te–Te-Abstände unter 3,6 Å sind gestrichelt gezeichnet.

### 1.2.2 Eigenschaften

Während sich die Chromselenide am Übergang zwischen Halbleiter und Metall befinden, sind die meisten Chromtelluride metallisch. Nur  $CrTe_2$  und  $CrTe_3$  sind Halbleiter mit Bandlücken von 0,06 bzw. 0,35 eV. Alle Chromtelluride sind ferromagnetisch und weisen Curie-Temperaturen auf, die von der Zusammensetzung abhängen. Für  $Cr_{1-x}Te$  wurde  $331 \leq T_C \leq 347$  K,<sup>35-38</sup> für  $Cr_3Te_4$   $300 \leq T_C \leq 340$  K<sup>39-45</sup> und für  $Cr_2Te_3$   $170 \leq T_C \leq 180$  K angegeben.<sup>32,42,46-49</sup>

### 1.3 Mögliche Anwendungen

Anders als für  $CrO_2$ , das zur magnetischen Datenspeicherung verwendet wird, oder für die Gruppe der II–VI-Halbleiter mit ihren typischen elektrooptischen Anwendungen z.B. in Solarzellen, Fotodetektoren oder Halbleiterlasern, hat sich für Chromchalkogenide noch kein technisches Anwendungsgebiet gefunden. Aufgrund ihrer vielfältigen elektrischen und

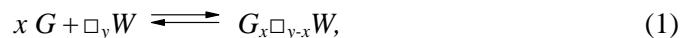
magnetischen Eigenschaften haben sie jedoch großes Potenzial im Bereich der so genannten »Spintronik« (vgl. auch Kapitel 3.5), für das geeignete ferromagnetische Halbmetalle benötigt werden. Aufgrund von theoretischen Berechnungen wurden passende Eigenschaften für CrSe bzw. CrTe in der metastabilen Zinkblende-Modifikation vorausgesagt.<sup>50</sup>

## 2 Interkalationschemie

Interkalationschemische Reaktionen sind schon seit der Interkalation von Sulfat in Graphit durch C. Schaffhäutl 1841 bekannt.<sup>51</sup> Enorme Aufmerksamkeit erhielt dieses Gebiet ab den Sechzigerjahren des letzten Jahrhunderts als die Interkalationschemie in der Technologie für wieder aufladbare Batterien zur Anwendung kam. Im folgenden Abschnitt sind die grundlegenden Konzepte, die Synthesemethoden und Anwendungen der Interkalationschemie zusammengefasst. Darüber hinaus wird auf Übergangsmetallchalcogenide als eine spezielle Klasse der Wirtsverbindungen genauer eingegangen.

### 2.1 Allgemeine Konzepte

Unter einer Interkalationsreaktion versteht man die reversible Einlagerung von Gästen in eine feste Wirtsmatrix.<sup>52-56</sup> Der Wirt sollte bei der Interkalationsreaktion seine strukturellen Eigenschaften nicht wesentlich ändern. Ein geeigneter Wirt muss Leerstellen aufweisen, die von den Gästen besetzt werden können. Diese Leerstellen müssen darüber hinaus untereinander verbunden sein, um eine Diffusion der Gäste ins Innere des Wirtes zu ermöglichen. Die Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel des Gastes sollte dabei klein sein. Als Gäste können Atome, Ionen oder Moleküle fungieren. Sie müssen in ihrer Größe zu den zur Verfügung stehenden Leerstellen im Wirt passen und eine ausreichende Mobilität bei einer Temperatur besitzen, die die Integrität des Wirtes nicht gefährdet. Interkalationsreaktionen können folgendermaßen formuliert werden:

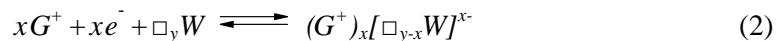


wobei G für den Gast, W für den Wirt und  $\square$  für die Leerstellen im Wirt stehen. Wie in Gleichung 1 angedeutet laufen Interkalationsreaktionen reversibel ab. Durch Deinterkalation

können die Gäste also wieder aus der Interkalationsverbindung entfernt und der Wirt unversehrt zurückerhalten werden.

### 2.1.1 Interkalation mit Ladungsübertrag

Kommt es bei der Interkalation zu einem Ladungsübertrag, findet eine Redoxreaktion zwischen Wirt und Gast statt.<sup>56</sup> Obwohl man auch einige Interkalationssysteme kennt, in denen ein Anionen / Elektronen-Transfer stattfindet, beschränken sich die folgenden Kapitel auf Kationen / Elektronen-Transferreaktionen, die in Erweiterung von Gleichung 1 für ein einwertiges Kation folgendermaßen formuliert werden können:



Interkalationsreaktionen mit Alkalimetallen verlaufen üblicherweise nach dieser Gleichung. Das Metall gibt sein Valenzelektron an den Wirt ab und wird als Kation eingebaut. Eine Voraussetzung für eine Redoxreaktion ist die Fähigkeit des Wirtes, Elektronen aufzunehmen. Diese Elektronenaufnahme kann lokal stattfinden, wobei ein bestimmtes Redoxzentrum des Wirtes reduziert wird, oder die Elektronen können von einem energetisch geeigneten Leitungsband des Wirtes aufgenommen werden und sind dann delokalisiert. Letzteres wird im »starre Bänder« Modell beschrieben.<sup>57</sup> Dieses Modell geht davon aus, dass sich die Bandstruktur des Wirtes durch das Auffüllen nicht wesentlich ändert. Dies betrifft die Form der Bänder, aber nicht unbedingt die Lage der Bänder auf der Energieskala. Nach einer Interpretation von Friedel<sup>58</sup> bewirkt das Auffüllen eines Bandes keine Erhöhung der Fermi-Energie, sondern die Energie des Bandes sinkt durch Abschirmungseffekte ab und das Fermi-Niveau bleibt konstant bis das Band gefüllt ist. Bei weiterer Interkalation durchschreitet das Fermi-Niveau dann eine Bandlücke und steigt erst dabei signifikant an.

Die elektronische Struktur des Wirtes kann durch eine Interkalationsreaktion also gezielt verändert werden. Mit ihr verändern sich auch die physikalischen Eigenschaften, die von der elektronischen Struktur abhängen, wie z.B. Wärme- und elektrische Leitfähigkeit sowie optische und magnetische Eigenschaften. In den günstigsten Fällen eröffnen Interkalationsreaktionen die Möglichkeit für den Experimentator, diese Eigenschaften eines Feststoffs durch Titration mit Elektronen stufenlos einzustellen und zu kontrollieren. Dieser Ansatzpunkt wird auch in dieser Arbeit verfolgt.

## 2.2 Übergangsmetall-dichalkogenide

Schichtverbindungen sind gut geeignete Wirte für Interkalationsreaktionen. Da der Schichtabstand in gewissen Grenzen variabel eingestellt werden kann, können auch sperrige Gäste eingebaut werden. Der Schichtcharakter erlaubt den Gästen, sich in zwei Dimensionen zu bewegen. Zum Ablauf der Redoxreaktionen muss zusätzlich eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit vorhanden sein. Diese Voraussetzung wird von den Übergangsmetall-dichalkogeniden erfüllt, deren strukturelle und elektronische Merkmale im Folgenden kurz beschrieben werden. Die Interkalationschemie mit Übergangsmetall-dichalkogeniden wird anschließend anhand von zwei Beispielen vorgestellt.

### 2.2.1 Die van der Waals-Lücke

Die Übergangsmetall-dichalkogenide  $\text{MQ}_2$  ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall der Gruppen 4 - 6}$ ,  $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$ ) gehören zu den zweidimensionalen Festkörpern und kristallisieren im  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyp oder in einer eng verwandten Variante. In einer hexagonal dichten Packung der Anionen sind die Oktaederlücken in jeder zweiten Schicht vollständig von Metallatomen besetzt. In den  $\text{MQ}_2$ -Schichten sind  $\text{MQ}_6$ -Oktaeder mit starken kovalenten Wechselwirkungen kantenverknüpft (Abbildung 5).

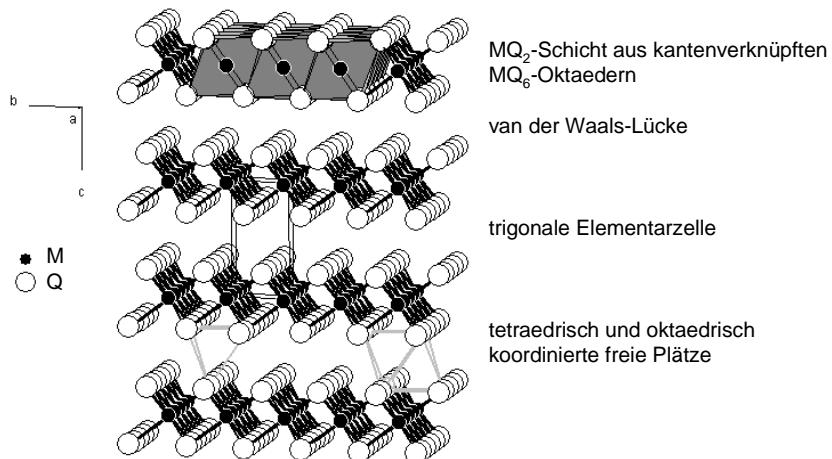


Abbildung 5 Die  $\text{CdI}_2$ -Struktur, in der viele Übergangsmetall-dichalkogenide  $\text{MQ}_2$  kristallisieren.

Diese Schichten sind nur durch schwache van der Waals-Wechselwirkungen verbunden und die leere Schicht wird als van der Waals-Lücke (vdW-Lücke) bezeichnet. Eine Konsequenz dieses Strukturaufbaus ist eine starke Anisotropie bestimmter Eigenschaften.

## 2.2.2 Polytypie

Die Übergangsmetalldichalkogenide weisen eine spezielle Art der Polymorphie auf, die so genannte Polytypie. Neben der oktaedrischen Koordination der Übergangsmetallkationen kann auch eine trigonal prismatische Koordinationsumgebung auftreten. Dies ist z.B. bei den Sulfiden und Seleniden der Metalle der Gruppen 5 und 6 der Fall. Die für einen Übergang zwischen oktaedrischer und trigonal prismatischer Koordination nötige Energie ist relativ gering, so dass viele Übergangsmetalldichalkogenide als Polytype auftreten können, die sich in der Stapelsequenz der Atomschichten unterscheiden. Man bezeichnet diese Polytype mit einer speziellen Nomenklatur,<sup>59</sup> die mit einer Zahl die in der Elementarzelle vorhandenen MQ<sub>2</sub>-Schichten, und mit einem Buchstaben die Metrik der Elementarzelle bezeichnet (T=trigonal, H=hexagonal, R=rhomboedrisch). Weitere Stapelvarianten, z.B. ob die Übergangsmetallatome direkt übereinander oder versetzt vorliegen, werden mit den Kleinbuchstaben a, b, c bezeichnet (Abbildung 6).

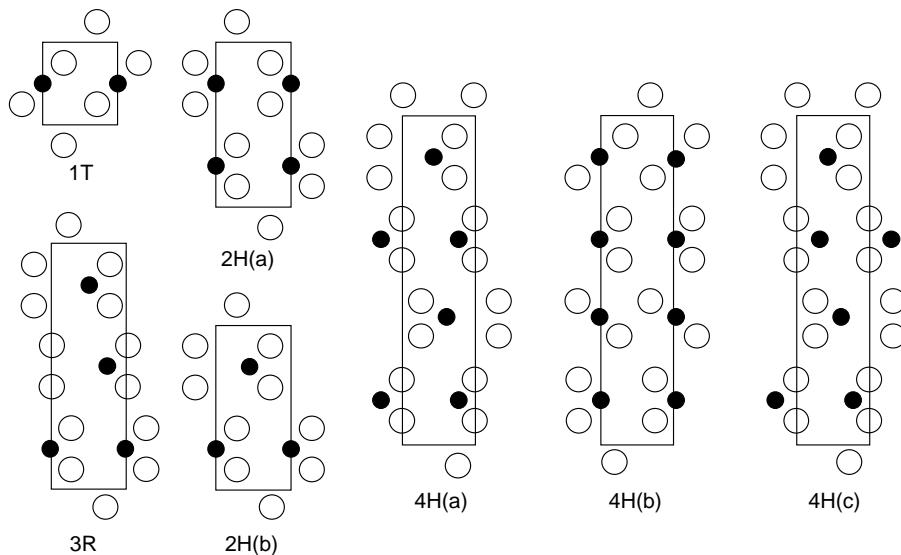


Abbildung 6 Projektion von verschiedenen Übergangsmetalldichalkogenidstrukturen auf die (11 $\bar{2}$ 0)-Ebene und ihre Bezeichnungen.

### 2.2.3 Die elektronische Struktur der Übergangsmetall-dichalkogenide

Die elektronischen Strukturen der Übergangsmetall-dichalkogenide  $\text{MQ}_2$  hängen von der Stellung von M und Q im Periodensystem ab. Zwischen einem gefüllten Valenzband, das hauptsächlich von anionischen s- und p-Zuständen dominiert wird, und einem leeren Leitungsband aus entsprechenden kationischen s- und p-Zuständen liegen die d-Bänder der Übergangsmetalle (Abbildung 7a).<sup>57,60,61</sup> Die Anzahl der Elektronen in diesen d-Zuständen sowie die Aufspaltung und die Lage dieser Bänder relativ zu Valenz- und Leitungsband bestimmen die elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetall-dichalkogenide. Die Zahl der d-Elektronen sowie die relative Lage der Bänder werden von der Art des Übergangsmetalls und des Chalkogens bestimmt, während die Aufspaltung von der Koordinationsgeometrie um das Übergangsmetall abhängt.

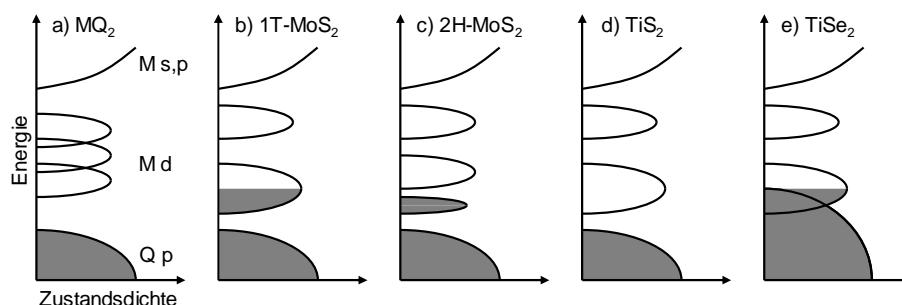


Abbildung 7 Elektronische Struktur von Übergangsmetall-dichalkogeniden allgemein (a), von 1T-MoS<sub>2</sub> (b), 2H-MoS<sub>2</sub> (c), TiS<sub>2</sub> (d), TiSe<sub>2</sub> (e).

Eine oktaedrische Koordination führt zur Aufspaltung in ein energetisch niedrigeres Band, das sechs Elektronen pro Übergangsmetall aufnehmen kann ( $t_{2g}$ -Band) und ein energetisch höheres, welches vier Elektronen aufnehmen kann ( $e_g$ -Band). Bei einer trigonal prismaticen Koordinationsumgebung spaltet das untere  $t_{2g}$ -Band in zwei Unterzustände auf. Das energetisch niedrigste kann zwei und das mittlere vier Elektronen aufnehmen. Ein Beispiel dafür, wie die Koordinationsumgebung die elektronischen Eigenschaften eines Übergangsmetall-dichalkogenids beeinflussen kann, ist Molybdändisulfid. In 2H-MoS<sub>2</sub> ist Molybdän trigonal prismatisch umgeben und in 1T-MoS<sub>2</sub> oktaedrisch. Vier der sechs Elektronen des Molybdäns werden von den Schwefel-Bändern aufgenommen. Die übrigen zwei Elektronen besetzen in 2H-MoS<sub>2</sub> das unterste d-Band, was 2H-MoS<sub>2</sub> zu einem Halbleiter macht (Abbildung 7c). In 1T-MoS<sub>2</sub> ist das untere Band nur halb gefüllt und 1T-MoS<sub>2</sub> ist folglich ein Metall (Abbildung 7b).

In  $\text{TiS}_2$  ist das Titan oktaedrisch koordiniert und hat alle vier Elektronen an den Schwefel abgegeben ( $d^0$ -Konfiguration). Folglich liegt das Fermi-Niveau in der Bandlücke zwischen dem anionischen Valenzband und dem leerem  $e_g$ -Band, so dass  $\text{TiS}_2$  ein Halbleiter ist (Abbildung 7d). Dies gilt nicht für  $\text{TiSe}_2$  und  $\text{TiTe}_2$ , die metallische Leitfähigkeit aufweisen. Dies liegt an der relativen Lage der Bänder zueinander. Für die schweren Homologen Selen und Tellur liegt die Oberkante des gefüllten Valenzbandes bei höherer Energie als beim Schwefel. Dies führt zu einer Überlappung vom anionischen Valenzband mit dem kationischen  $t_{2g}$ -Band und im Valenzband entstehen Löcher (Abbildung 7e).<sup>62</sup> Diese Überlappung wird in der Reihe Schwefel – Selen – Tellur tendenziell ausgeprägter, aber auch in Richtung der nach Titan in der ersten Übergangsmetallreihe folgenden Elemente.

Beim Gang nach rechts im Periodensystem erhöht sich außerdem die Tendenz, dass die d-Elektronen lokalisiert vorliegen. Der radiale Anteil der Wellenfunktionen reicht nicht mehr so weit in den Raum und die Überlappung der Orbitale wird schwächer. So weisen alle Titanchalkogenide eine temperaturunabhängige magnetische Suszeptibilität auf, während bei Vanadiumchalkogeniden sowohl Anteile der temperaturunabhängigen Suszeptibilität von Leitungselektronen, als auch solche mit der typischen Temperaturabhängigkeit lokalisierter magnetischer Momente beobachtet wird. Die Abschirmung und damit die Lokalisation von d-Zuständen kann sich durch Interkalation stark verändern und Übergänge im Mott'schen Sinne sind denkbar. Solche Interkalationssysteme können nicht mehr mit dem Starrbandmodell (Kapitel 2.1.1) beschrieben werden. Diese Überlegungen gelten für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Chromselenide, bei denen typischerweise lokalisierte magnetische Momente beobachtet werden. Bevor auf die relativ komplizierten Interkalations- und Deinterkalationsreaktionen von  $\text{CrSe}_2$  eingegangen wird, soll im folgenden Kapitel eine kurze Einführung in die Interkalationschemie der Übergangsmetallchalkogenide anhand des einfacheren und gut untersuchten Systems  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  gegeben werden.

## 2.2.4 Fallbeispiel $\text{Li}_x\text{TiS}_2$

Die Interkalation von  $\text{TiS}_2$  ( $\text{CdI}_2$ -Struktur) mit Lithium erfolgt durch sukzessives Besetzen der freien Oktaederplätze in den vdW-Lücken. Bei der Zusammensetzung  $\text{LiTiS}_2$  sind alle Oktaederlücken zwischen den  $\text{TiS}_2$  Schichten besetzt. Strukturell lässt sich die Interkalation als Übergang von der  $\text{CdI}_2$ - zur  $\text{NiAs}$ -Struktur auffassen. Als deutlichste strukturelle Veränderung ist eine Expansion der c-Achse des Wirtes zu beobachten, die durch den Einbau der Gäste verursacht wird. Diese Expansion ist zu Beginn der Interkalation ausgeprägt und läuft gegen  $x = 1$  in eine Sättigung. Insgesamt wird die c-Achse von 5,969 Å

in  $\text{TiS}_2$  um  $0,50 \text{ \AA}$  auf  $6,195 \text{ \AA}$  in  $\text{LiTiS}_2$  verlängert. Eine leichte Vergrößerung von  $3,407 \text{ \AA}$  auf  $3,455 \text{ \AA}$  wird auch für die a-Achse beobachtet. Das c : a-Verhältnis nimmt von  $1,672 \text{ \AA}$  für  $\text{TiS}_2$  auf  $1,793 \text{ \AA}$  für  $\text{LiTiS}_2$  zu.<sup>63</sup> Die Expansion der Gitterparameter, vor allem der a-Achse, hat nicht ausschließlich sterische Gründe, sondern ist zum Teil elektronisch bedingt. Durch den Ladungsübertrag an die  $\text{TiS}_2$ -Schichten werden diese negativ geladen und stoßen sich elektrostatisch ab.<sup>64</sup>

Im Rahmen der Doktorarbeit wurden einige Versuche im System  $\text{Li}_x\text{TiQQ}'$  ( $\text{Q}, \text{Q}' = \text{S}, \text{Se}$ ) durchgeführt und Röntgenpulverdiffraktogramme des Wirtes  $\text{TiS}_2$  und einer Probe der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,5}\text{TiS}_2$  sind in Abbildung 8 gezeigt. Die Vergrößerung der Elementarzelle durch den Lithiumeinbau wird durch eine deutliche Verschiebung der Reflexpositionen zu kleineren Beugungswinkeln deutlich. Aufgrund der kleinen Streukraft von Lithium können mit Röntgenbeugung nur die strukturellen Änderungen des Wirtes detektiert werden.

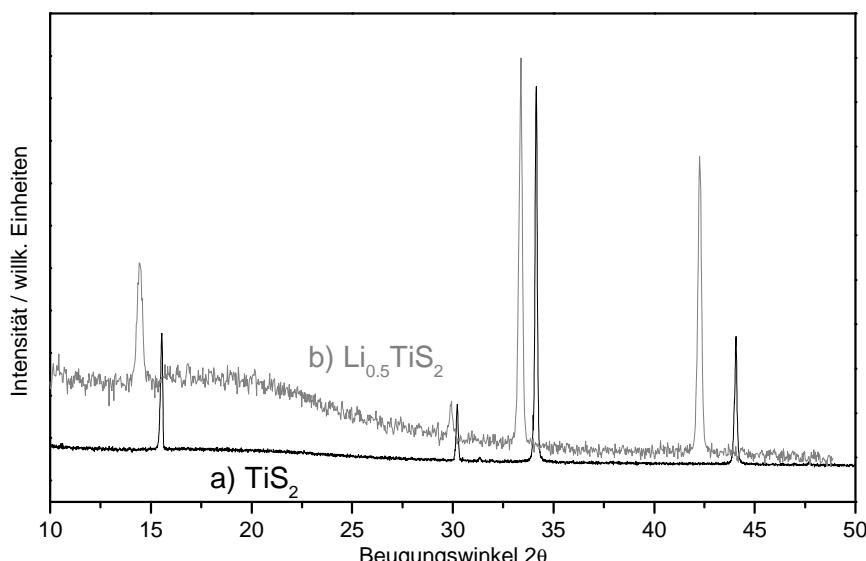


Abbildung 8 Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{TiS}_2$  (a) und  $\text{Li}_{0,5}\text{TiS}_2$  (b). Die unterschiedliche Qualität der Messungen ist in der relativ kurzen Messzeit für die empfindliche, interkalierte Probe begründet.

Die chemische Verschiebung des  ${}^7\text{Li}$ -Signals im NMR Experiment an  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  Proben entspricht den Werten von ionischem Lithium und ist ähnlich der in wässrigen  $\text{Li}^+$ -Lösungen.<sup>65</sup> Das Valenzelektron wurde an den Wirt entsprechend dem Modell  $(\text{Li}^+)_x(\text{TiS}_2)^{x^-}$  im Sinne einer Bandauffüllung abgegeben.  $\text{LiTiS}_2$  ist paramagnetisch und die magnetische Suszeptibilität temperaturunabhängig, wie für ein Metall erwartet wird.<sup>66</sup> Auch

die elektrische Leitfähigkeit ist typisch für Metalle. Im gesamten Zusammensetzungsbereich liegt  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  als einzelne, homogene Phase vor. Mit Bandstrukturrechnungen<sup>67</sup> wurde gezeigt, dass für das  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ -System das Starrbandmodell gültig ist (Kapitel 2.1.1).

Der Mechanismus der Lithium-Interkalation von  $\text{TiS}_2$  wurde *in situ* mit optischer Mikroskopie untersucht.<sup>68</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass Lithium bei der Interkalation von den Rändern in die  $\text{TiS}_2$ -Einkristallplättchen eindringt und sich in einer Front zur Mitte bewegt (Abbildung 9).

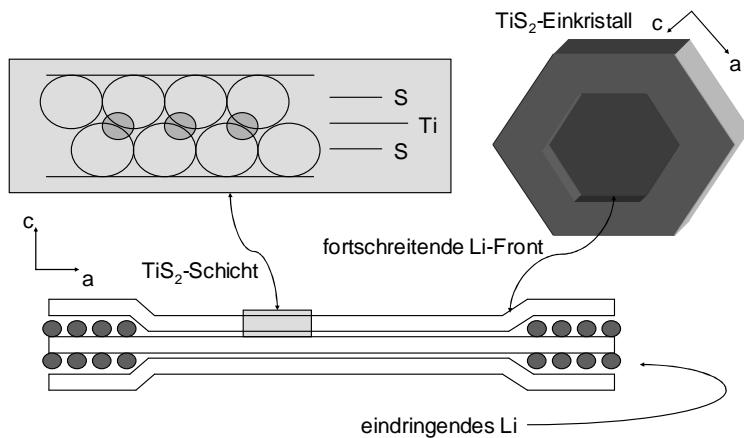


Abbildung 9 Schematische Darstellung der chemischen Li-Interkalation von  $\text{TiS}_2$ -Einkristallen mit Butyl-Lithium nach Referenz 68.

Der allgemeine Reaktionsmechanismus von Interkalationsreaktionen kann in verschiedene Stufen zerlegt werden: Der Gast muss an der Oberfläche des Wirtes chemisorbiert werden, die vdW-Lücke muss sich öffnen und das Interkalat muss nukleieren. Das Wachsen der Interkalationsverbindung findet dann durch Diffusion der Gäste ins Innere des Wirtes statt. Alle diese Schritte sind mit einer Aktivierungsbarriere versehen.

## 2.2.5 Fallbeispiel $\text{A}_x\text{CrSe}_2$ ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ )

$\text{CrSe}_2$  kann nicht über eine Hochtemperatursynthese aus den Elementen dargestellt werden. Es ist metastabil bezüglich  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  und elementarem Selen. Allerdings lassen sich die Interkalationsverbindungen  $\text{A}_x\text{CrSe}_2$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) aus den Elementen präparieren.<sup>69</sup> Durch Deinterkalation von  $\text{KCrSe}_2$  mit Iod in Acetonitril wurde  $\text{CrSe}_2$  bei niedrigen Temperaturen dargestellt.<sup>70</sup>  $\text{CrSe}_2$  kristallisiert in der  $\text{CdI}_2$ -Struktur und weist bei Raumtemperatur wahrscheinlich Defekte in Form von Chromionen auf, die in die vdW-Lücke gewandert sind

und entsprechende Frenkel-Leerstellen in den Schichten hinterlassen haben. Diese Defekte erschweren die Interpretation der magnetischen Eigenschaften und der Leitfähigkeitsmessungen.

$\text{CrSe}_2$  hat metallische Eigenschaften, was auf delokalisierte d-Elektronen hindeutet. Dagegen werden für die interkalierten Verbindungen  $\text{A}_x\text{CrSe}_2$  magnetische Momente erhalten, die für Chromverbindungen mit lokalisierten d-Elektronen typisch sind. Zusätzlich werden halbleitende Eigenschaften beobachtet.<sup>71</sup> Für  $x < 1$  liegen Chrom(IV)- neben Chrom(III)ionen vor. Die Verbindungen  $\text{A}_x\text{CrSe}_2$  mit  $0,6 < x < 0,8$  kristallisieren im 3R Typ und die Kaliumatome befinden sich in einer trigonal prismatischen Koordinationsumgebung, während die Alkaliionen in den stöchiometrischen Verbindungen  $\text{ACrSe}_2$  oktaedrisch umgeben sind. Für  $\text{K}_{0,6}\text{CrSe}_2$  wurde ein um ca. 0,2 Å kürzerer Cr – Cr-Abstand als für  $\text{KCrSe}_2$  gefunden. Dieser Effekt wurde auf die starke Abstoßung der zusätzlichen lokalisierten d-Elektronen zurückgeführt.

## 2.3 Synthesetechniken

Dieses Kapitel beschränkt sich auf Lithium-Interkalationsreaktionen. Lithium ist ein sterisch wenig anspruchsvoller und aufgrund seines geringen Molgewichts ein auch bei Raumtemperatur sehr mobiler Gast. Lithiuminterkalationsverbindungen können z.B. durch eine Hochtemperaturreaktion mit dem Wirt synthetisiert werden.<sup>72</sup> Hochtemperatursynthesen mit elementarem Lithium sind allerdings mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden, da es z.B. Quarzampullen angreift.

Hohe Reaktionstemperaturen und die damit verbundenen Nachteile werden vermieden, wenn Lithium in flüssigem Ammoniak gelöst und der Wirt in dieser Lösung suspendiert wird.<sup>73</sup> Bei dieser Technik findet allerdings häufig eine Ko-Interkalation von Ammoniakmolekülen statt, die bei erhöhter Temperatur wieder entfernt werden müssen. Im Folgenden werden die zwei Synthesewege, die im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurden – die Interkalation mit Butyl-Lithium als Lithiumquelle und die elektrochemische Reduktion des Wirtes gegen eine Lithiumelektrode – vorgestellt.

### 2.3.1 Lithium-Interkalation mit Butyl-Lithium

Lithiuminterkalationen unter Verwendung von Butyl-Lithium wurden schon vor über 30 Jahren erfolgreich mit verschiedenen Übergangsmetall dichalkogeniden durchgeführt.<sup>66, 74</sup> Dazu wird der Wirt in eine Lösung von Butyl-Lithium in Hexan (BuLi) eingebracht und bei

leicht erhöhter oder Raumtemperatur belassen. Lithium wird von der Wirtverbindung aufgenommen und als Nebenprodukt entsteht hauptsächlich Oktan.<sup>75</sup> Nach der Reaktion wird die Interkalationsverbindung filtriert und gewaschen. Aufgrund der Entzündlichkeit von BuLi an Luft setzt dieses Verfahren eine Inertgasatmosphäre voraus und kann in einer Schlenk-Apparatur oder einer »Glovebox« durchgeführt werden.

Neben dem Verzicht auf hohe Reaktionstemperaturen ist ein weiterer Vorteil dieser Methode, dass BuLi ein relativ mildes Reagenz darstellt. Eine hohe Lithiumaktivität, wie sie etwa in ammoniakalischen Lithiumlösungen vorliegt, kann zu ungewollten Nebenreaktionen führen. BuLi weist eine Potenzialdifferenz zu Li/Li<sup>+</sup> von nur ca. 1 V auf.<sup>55</sup>

Üblicherweise wird bei der Interkalation mit BuLi ein Lithiumüberschuss bezüglich des Wirtes eingesetzt. Der Wirt steht somit unter einer Art »Lithiumdruck«, der als Triebkraft der Interkalationsreaktion angesehen werden kann. Mit der Unterbrechung der Reaktion und der nachfolgenden Aufarbeitung wird dieser »Lithiumdruck« spontan entfernt. Als Folge erhält man direkt nach dem Filtrieren von Proben mit intermediären Lithiumgehalten Systeme, die nicht im Gleichgewicht vorliegen (vgl. auch Abbildung 9).<sup>64</sup> Diese Proben unterliegen einer Relaxation, in der sowohl strukturelle Veränderungen als auch eine Homogenisierung der Lithiumverteilung in der Wirtsmatrix eine Rolle spielen.

### 2.3.2 Elektrochemische Interkalation

Wie jede Redoxreaktion kann eine Interkalation mit Ladungsübertrag in die Teilschritte Reduktion und Oxidation zerlegt werden. Wenn diese beiden Prozesse räumlich getrennt und Gast und Wirt in einem Stromkreis über eine elektrische Leitung und einen geeigneten Elektrolyten verbunden werden, erhält man eine elektrochemische Zelle (Abbildung 10).

In einer solchen Zelle läuft die Interkalationsreaktion spontan ab, indem Li<sup>+</sup> an der einen Elektrode in den Elektrolyten abgegeben wird, das korrespondierende Elektron aber den Weg durch den elektrischen Leiter nimmt. An der anderen Elektrode wird Li<sup>+</sup> aus dem Elektrolyten und das Elektron aus der elektrischen Zuleitung aufgenommen und beide in den Wirt interkaliert. Lithium sollte im Elektrolyten eine hohe Aktivität und Mobilität aufweisen, der Elektrolyt muss aber gleichzeitig blockierend gegenüber den Elektronen sein.

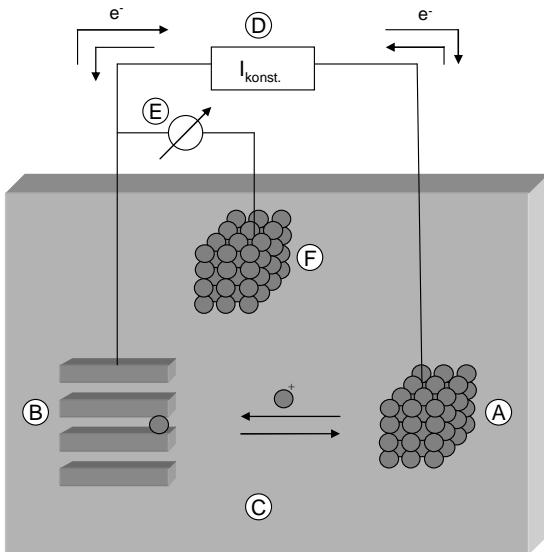


Abbildung 10 Schema einer elektrochemischen Zelle mit elementarem Lithium (A) und dem Wirt (B) als Elektroden, einem flüssigem Elektrolyten (C), einem Galvanostaten (D) und einem Spannungsmessgerät (E), das über eine Referenzelektrode (F) das Zellpotenzial misst.

Der Einsatz von elektrochemischen Zellen zur Interkalation hat entscheidende Vorteile gegenüber den chemischen Methoden. Der Elektronenfluss durch den elektrischen Kontakt ist direkt proportional zum Lithiumgehalt der Interkalationverbindung, da pro Elektron genau ein  $\text{Li}^+$  in den Wirt eingebaut wird. Wird der Strom durch den Leiter von einem Galvanostaten gesteuert, hat der Experimentator vollständige Kontrolle über den Interkalationsgrad des Produktes, der nach folgender Formel mit der Entladezeit der Zelle zusammenhängt:

$$x = \frac{I_0 \cdot t \cdot M_{\text{Wirt}}}{z_i \cdot m_{\text{Wirt}} \cdot F} \quad (3)$$

wobei  $I_0$  der durch den Galvanostaten kontrollierte konstante Strom,  $M_{\text{Wirt}}$  die Molmasse und  $m_{\text{Wirt}}$  die Masse der Wirtselektrode,  $z_i$  die Ladung des aktiven Ions ( $z_{\text{Li}} = 1$ ) und  $F$  die Faraday-Konstante sind.  $I_0$  wird im  $\mu\text{-Ampère}$ -Bereich gewählt, damit sich die Zelle nahe am inneren Gleichgewicht befindet. Deswegen sind üblicherweise relativ lange Reaktionszeiten von mehreren Tagen nötig.

Schließlich können durch simultane Messung des elektrochemischen Potenzials über eine Referenzelektrode thermodynamische Informationen über die Interkalationsreaktion erhalten werden. Die Triebkraft der Reaktion ist der Unterschied im chemischen Potenzial des Lithiums in der Interkalationselektrode  $\mu$  und in der Lithium-Gegenelektrode  $\mu_0$ . Die Arbeit, die die Zelle verrichtet, wird durch die Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden (elektromotorische Kraft, EMK) bestimmt und entspricht der Differenz der chemischen Potenziale  $\mu - \mu_0$ .<sup>60</sup>

$$-e \cdot EMK = \mu - \mu_0 \quad (4)$$

Die Messung der Zellspannung gegen den geflossenen Strom entspricht also einer Messung des chemischen Potenzials als Funktion des Interkalationsgrads. Das chemische Potenzial von Lithium in der Interkalationselektrode wird während der Reaktion ansteigen, die EMK folglich abfallen. Erreicht die EMK 0 V, dann gilt  $\mu = \mu_0$  und es kommt zur Abscheidung von Lithiummetall auf der Elektrode, d.h. das Ende der Interkalationsreaktion ist erreicht. Der Verlauf von EMK-Kurven von Interkalationszellen kann oft durch ein Gitter-Gas-Modell beschrieben werden.<sup>60</sup>

Kommt es während der Interkalationsreaktion zu einem Phasenübergang erster Ordnung, beim dem zwei Phasen mit unterschiedlichen Interkalationsgraden miteinander im Gleichgewicht stehen und die eine auf Kosten der anderen wächst ohne dass sich die Zusammensetzungen der Phasen ändern, bleibt die EMK im Zweiphasengebiet konstant und es kommt zu einem Plateau im Verlauf des Zellpotenzials.

## 2.4 Phasenübergänge bei Interkalationsreaktionen

Bei der Interkalation von Alkalimetallen in Übergangsmetall dichalkogenide können bei kleinen Interkalationsgraden so genannte »staging« Phasen auftreten. Das sind Verbindungen mit intermediären Alkalimetallgehalten, in denen entlang der c-Achse gefüllte und leere vdW-Lücken in geordneter Sequenz abwechseln. In einer »stage-3« Phase  $A_xMQ_2$  ist nur jede dritte vdW-Lücke mit Gästen interkaliert und die zwei dazwischen liegenden sind leer. Übergänge zwischen geraden und ungeraden »staging« Phasen lassen sich durch ein Domänenmodell erklären<sup>76</sup> (Abbildung 11a). Bei speziellen intermediären Zusammensetzungen sind außerdem Phasen beobachtet worden, in denen sich Gäste und Leerstellen in der vdW-Lücke geordnet verteilen. Solche Gast-Ordnungs-Phasen erfordern eine spezielle Zusammensetzung wie z.B.  $A_{0.33}MQ_2$ , oder  $A_{0.67}MQ_2$  (Abbildung 11b).

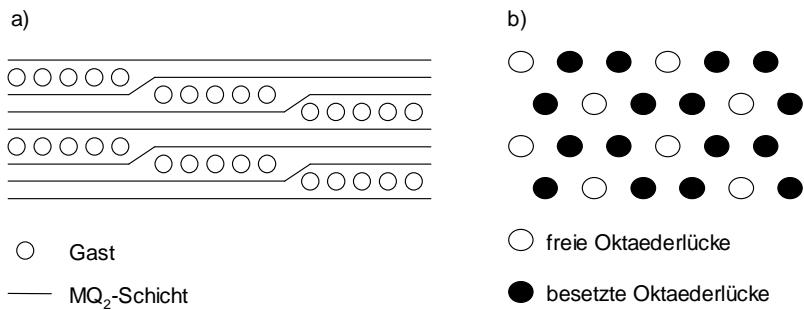


Abbildung 11 Beispiele für eine »stage-3« Phase (a, Blick senkrecht zur c-Achse) und eine Gast-Ordnungs-Phase bei  $\frac{2}{3}$ -Besetzung (b, Blick entlang der c-Achse auf eine vdW-Lücke).

Bei einigen Interkalationsreaktionen ist eine Gitterparameteraufweitung die einzige strukturelle Veränderung des Wirtes. Es sind aber auch zahlreiche Fälle beobachtet worden, in denen durch Interkalation ein struktureller Phasenübergang des Wirtes eingeleitet wird. Die Triebkräfte für solche Übergänge können vielfältig sein und sind nicht in allen Fällen gut verstanden.

Bei den Übergangsmetalldichalkogeniden treten vor allem zwei Fälle auf: eine Verschiebung der Schichten gegeneinander, was einer Veränderung der Koordination des Gastes entspricht, und die Veränderung der Koordinationsgeometrie um das Übergangsmetallkation.<sup>64,77</sup> Bei der Interkalation von Natrium in TiS<sub>2</sub> werden anfangs, wie bei Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, die Oktaederlücken zwischen den Schichten sukzessive aufgefüllt. Ab einem Interkalationsgrad von 0,78 verschieben sich allerdings die TiS<sub>2</sub>-Schichten derart, dass die Natriumkationen nun trigonal prismatisch koordiniert sind. Die größeren Alkalimetalle Kalium und Rubidium besetzten von Anfang an trigonal prismatisch koordinierte Lücken in TiS<sub>2</sub>. Je weiter die Schichten durch die Interkalation der Gäste auseinander gedrückt werden, desto wahrscheinlicher wird die trigonal prismatische Koordination der Gäste,<sup>78</sup> in der die Chalkogen-Chalkogen-Abstoßung stärker ist als in der oktaedrischen Koordination.

Ein Beispiel für die Veränderung der Koordination des Übergangsmetalls durch Interkalation ist die Lithium-Interkalation in 2H-MoS<sub>2</sub>, in dem Molybdän trigonal prismatisch umgeben ist. Durch Interkalation wird 1T-LiMoS<sub>2</sub> mit einer oktaedrischen Umgebung um die Molybdänatome gebildet. Die Triebkraft für diesen Übergang ist eine Liganzenfeldstabilisierung. 2H-MoS<sub>2</sub> ist ein Halbleiter, in dem die aufgenommenen Elektronen ein energetisch höheres Band jenseits der Bandlücke besetzen müssten. In 1T-MoS<sub>2</sub> ist das

untere d-Band dagegen nur halbbesetzt und kann Elektronen bei niedrigerer Energie aufnehmen<sup>79</sup> (vgl. Kapitel 2.2.3, Abbildung 7b,c).

Im System  $\text{Li}_x\text{ZrSe}_2$  kommt es zu einem elektronischen Übergang bei  $x = 0,4$ .  $\text{ZrSe}_2$  ist ein Halbleiter mit einem leeren  $t_{2g}$ -Band. Vor dem Übergang werden Zirkonium(IV)ionen lokal zu Zirkonium(III) reduziert, während für  $x > 0,40$  metallisches Verhalten beobachtet wird.<sup>64</sup> In anderen schichtartigen Wirtsverbindungen kommt es bei Interkalationen zu Platzwechseln der Übergangsmetallkationen<sup>80</sup> in den Schichten (z.B. bei  $\text{Li}_x\text{NiPS}_3$ )<sup>81</sup> oder in die vdW-Lücke (z.B. bei  $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ ).<sup>82</sup>

Nicht alle durch Interkalation induzierten Phasenübergänge der Wirtsverbindung laufen reversibel ab. So können z.B. in  $\text{TiS}_3$ , welches als  $[\text{Ti}^{4+} \text{S}^{2-} (\text{S}_2)^{2-}]$  formuliert werden kann, drei Lithiumatome interkaliert werden. Die ersten beiden bewirken einen Bindungsbruch in der  $(\text{S}_2)^{2-}$ -Einheit und reduzieren den Schwefel. Der Einbau dieser beiden Lithiumatome führt zu deutlichen strukturellen Veränderungen und ist nicht reversibel, während aus  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  das dritte Lithiumatom reversibel deinterkaliert werden kann.<sup>83</sup>

Solche Phasenübergänge sind von besonderem Interesse, da sie einen tiefen Einblick in die fundamentalen strukturellen und elektronischen Veränderungen ermöglichen, die durch Interkalationen hervorgerufen werden können.

## 2.5 Anwendungen

Interkalationsverbindungen kommen z.B. als Ionentauscher oder Adsorptionsmittel zur Anwendung. In der Festkörperchemie wird insbesondere die Interkalation mit gleichzeitigem Ladungstransfer benutzt, um die physikalischen Eigenschaften von Materialien gezielt zu beeinflussen (Kapitel 2.1.1). Die technischen Anwendungsgebiete der Interkalationsreaktionen mit Ladungstransfer liegen bei den wiederaufladbaren Batterien,<sup>84</sup> den elektrochromen Systemen und chemischen Sensoren.<sup>85</sup>

Wiederaufladbare Lithiumbatterien funktionieren nach dem in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Prinzip der elektrochemischen Zelle (Abbildung 10). Eine Interkalationsverbindung fungiert darin als positive Elektrode. Während der Entladung der Batterie wird sie mit Lithium interkaliert. Bei vollständiger Interkalation ist die Batterie entladen und der chemische Prozess kann beim Ladevorgang durch Anlegen einer äußeren Spannung umgekehrt werden. Die Interkalationsreaktion sollte eine hohe Zellspannung liefern, vollständig reversibel und zyklisierbar sein. Heute verwendete Systeme sind so genannte »4-Volt Oxidkathoden« wie z.B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  oder  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ . Da aus Sicherheitsgründen elementares Lithium in kommerziellen Batterien nicht verwendet wird, werden auch für die Anode Interkalationsverbindungen

eingesetzt. Diese sollten entsprechend ein niedriges und möglichst stabiles Zellpotenzial liefern. Als Interkalationsanode wird z.B. Graphit eingesetzt.

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, können durch Redoxreaktionen die physikalischen Eigenschaften von Materialien verändert werden. Dazu gehören auch optische Eigenarten. In elektrochromen Systemen verändert die Interkalationsverbindung ihre Farbe oder Transparenz in einer elektrochemischen Zelle als Funktion eines angelegten Potenzials. Solche Systeme werden z.B. in Displays oder so genannten »smart windows« verwendet. Ein Beispiel ist die Verbindung  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ , die im reduzierten Zustand dunkelblau, als Wirt  $\text{WO}_3$  aber transparent ist.

Als chemische Sensoren werden vor allem halbleitende, oxidische Interkalationsverbindungen eingesetzt. Ein Beispiel ist n-halbleitendes  $\text{MoO}_3$ , das bei Kontakt mit Wasserstoff  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  bildet. Die elektrische Leitfähigkeit erhöht sich dabei als Funktion von x und kann so als Sonde für die Wasserstoffkonzentration genutzt werden.

### 3 Elementar modulierte Reaktanden

Bei der Synthese von Festkörpern aus elementar modulierten Reaktanden werden die Ausgangselemente in alternierenden Schichten aufeinander abgeschieden und bilden ein amorphes Multischichtsystem, das als Vorstufe der eigentlichen Festkörperreaktion betrachtet werden kann. Eine chemische Reaktion dieser Multischicht setzt bei milden Temperaturen ein und führt mitunter zu Produkten, die auf anderen Präparationswegen nicht zugänglich sind. In den folgenden Kapiteln werden dieser Syntheseweg, die besonderen Eigenschaften von Multischichtvorstufen und Beispiele für Reaktionen und Produkte vorgestellt. Um die Etablierung der Synthesemethode aus elementar modulierten Reaktanden hat sich insbesondere die Arbeitsgruppe um D. C. Johnson verdient gemacht, deren Pionierarbeit auf diesem Gebiet viele Schlüsselergebnisse geliefert hat. In den folgenden Kapiteln werden überwiegend diese Arbeiten für die Diskussion der verschiedenen Aspekte herangezogen.

#### 3.1 Allgemeine Konzepte

Die Einzelschichtdicken geeigneter Multischichtvorstufen liegen im zig Å-Bereich. Die Diffusionswege, die für eine atomare Vermengung der Reaktanden zurückgelegt werden

müssen, sind dementsprechend klein. Die ablaufende Festkörperreaktion ist nicht diffusionskontrolliert wie die Reaktionen makroskopischer Gemenge.<sup>86</sup> Multischichten mit steilen Konzentrationsgradienten an den Grenzflächen weisen eine hohe freie Reaktionsenergie auf. Die Relaxation solcher Systeme zu niedrigeren Energien verläuft oft schrittweise über verschiedene amorphe oder kristalline Intermediate. Auf diese Weise können kinetisch kontrollierte, metastabile Produkte bei moderaten Reaktionstemperaturen erhalten werden.<sup>87-89</sup>

Darüber hinaus lassen sich die reaktiven Grenzflächen in Multischichten mit speziellen Techniken gut charakterisieren.<sup>90</sup> Dies erlaubt eine Untersuchung der fundamentalen Schritte des Reaktionsmechanismus wie Interdiffusion, Nukleation und Kristallwachstum, was bei Hochtemperaturmethoden nahezu unmöglich ist. Ein allgemeiner Nachteil der Festkörpersynthese aus elementar modulierten Rektanden ist der große apparative Aufwand, der zur Erstellung der Multischichtvorstufen notwendig ist (Kapitel 9).

### 3.2 Synthesen mit Multischichten

Eine Wiederholeinheit in einer binären Multischicht entspricht einem Dünnfilm-Diffusionspaar. Dünnfilm-Diffusionspaare verhalten sich bei Temperung nicht zwangsläufig analog zu Volumen-Diffusionspaaren, die bei der Reaktion alle thermodynamisch stabilen Phasen mit intermediären Zusammensetzungen durchlaufen. Vielmehr zeigen sie das Wachstum einer binären, amorphen Phase an der Grenzfläche, bis die Probe an einem Rektanden verarmt ist (Dünnfilm-Amorphisierungs-Reaktion).<sup>86,87</sup> An der neuen Grenzfläche zwischen Elementschicht und amorphem Intermediat kann es zur Nukleation weiterer Phasen kommen, bis das endgültige Gleichgewicht eingestellt ist.

Die beiden fundamentalen Vorgänge, die die Festkörperreaktionen mit elementar modulierten Rektanden dominieren, sind die Interdiffusion und die damit verbundene Bildung und das Wachstum amorpher Phasen sowie die Nukleation binärer, kristalliner Verbindungen aus dem amorphen Intermediat.

#### 3.2.1 Interdiffusion

Die Zusammensetzung von Multischichten kann als Modulationswelle der Konzentrationen der Einzelkomponenten beschrieben werden. Durch Interdiffusion wird die Amplitude der Modulationswelle geschwächt. Das Quadrat der Amplitude ist proportional zur Intensität des Überstrukturreflexes erster Ordnung in der Reflektometriekurve. Die Interdiffusion hängt

von der Wellenlänge der Modulationswelle, also den Einzelschichtdicken, und der Temperatur ab. Ein effektiver Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}_\Lambda$  kann nach der Gleichung<sup>91</sup>

$$\frac{d}{dt}[\ln A] = -\frac{8\pi^2}{\Lambda^2} \tilde{D}_\Lambda, \quad (5)$$

mit isothermen Messungen der Intensität des Überstrukturreflexes erster Ordnung bestimmt werden, wobei A die Amplitude der Modulationswelle und  $\Lambda$  ihre Wellenlänge ist. Diese Methode ist extrem empfindlich und Interdiffusionskoeffizienten der Größenordnung  $10^{-27} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  können gemessen werden, nachdem nur ca. 20 % der Atome einen Diffusionsprung ausgeführt haben.<sup>92</sup> Die anfängliche Interdiffusion in amorphen Multischichten ist oft schnell und nicht linear. Sie wird mit fortschreitender Reaktion langsamer und zeigt später lineare Abhängigkeit von der Zeit. Diese Veränderung wird auf die strukturelle Relaxation der Multischichtprobe zurückgeführt.<sup>93,94</sup> Durch Verdichtung werden z.B. Defekte abgebaut und die atomare Mobilität beim Tempern stark eingeschränkt.

### 3.2.2 Nukleation

Damit eine kristalline Verbindung aus einem amorphen Reaktionssystem entsteht, müssen »Embryonen« dieser Verbindung auf eine Größe wachsen, bei der der Gewinn an freier Reaktionsenthalpie durch die Kristallisation die Oberflächenenergie der Keime aufwiegt.<sup>86</sup> Der bevorzugte Ort für die Nukleation kristalliner Verbindungen aus Multischichten ist die Grenzflächenregion zwischen zwei Einzelschichten. Hier tragen »Stress«, Spannungen und steile Konzentrationsgradienten zu einer lokal hohen freien Energie bei. Durch die anfänglich schnelle Interdiffusion wandert die Grenzflächenregion allerdings weiter, bevor sich entsprechende Keime bilden können. Durch die Abnahme der Interdiffusionsgeschwindigkeit gleicht sie sich langsam der Keimbildungsgeschwindigkeit an. Sind beide annähernd gleich, hat die amorphe Phase ihre »kritische Schichtdicke« erreicht, und die kristalline Verbindung kann an der Grenzfläche wachsen.<sup>95</sup>

Bei so genannten »ultradünnen« Multischichten sind die Einzelschichtdicken der Elemente so gering, dass die binäre, amorphe Phase ihre kritische Schichtdicke nicht erreichen kann. Durch das Wachstum der amorphen Phase auf Kosten der Elementschichten werden letztere komplett aufgebraucht. Beim Tempern verschwinden alle Grenzflächen und eine homogene, amorphe Legierung entsteht. Oft weisen diese Legierungen eine überraschend hohe Stabilität auf. Durch ihre Bildung wird oft schon eine Großteil der Bildungsenthalpie

des kristallinen Endprodukts bezüglich der elementaren Reaktanden frei, z.B. über 90 % bei der Bildung einer amorphen Ni - Zr Legierung aus kristallinen Einzelschichten.<sup>96</sup> Die Kristallisation erfolgt abrupt bei relativ hohen Temperaturen und kann mit dem Erstarren einer unterkühlten Schmelze verglichen werden.

In Abbildung 12 sind beide Reaktionswege binärer Multischichten, die teilweise Interdiffusion und Kristallisation an der Grenzfläche und vollständige Interdiffusion mit Bildung einer amorphen Legierung als Intermediat, schematisch gezeigt. In einem ersten Schritt bildet sich aus den elementaren Einzelschichten (dunkelgrau und weiß in Abbildung 12) eine amorphe Legierung an den Grenzflächen (hellgrau). Kann sie wegen der begrenzten Dicke der Elementschichten nicht auf ihre kritische Schichtdicke anwachsen, bildet sich eine homogene, amorphe Legierung im gesamten Film (oben), aus der bei höheren Temperaturen kristalline Verbindungen wachsen (schwarz). Sind die Elementschichten so dick, dass die kritische Schichtdicke der amorphen Legierung erreicht werden kann (unten), bildet sich eine kristalline Verbindung zuerst an einer der Grenzflächen. Bei weiterer Temperaturbehandlung wächst die kristalline Phase.

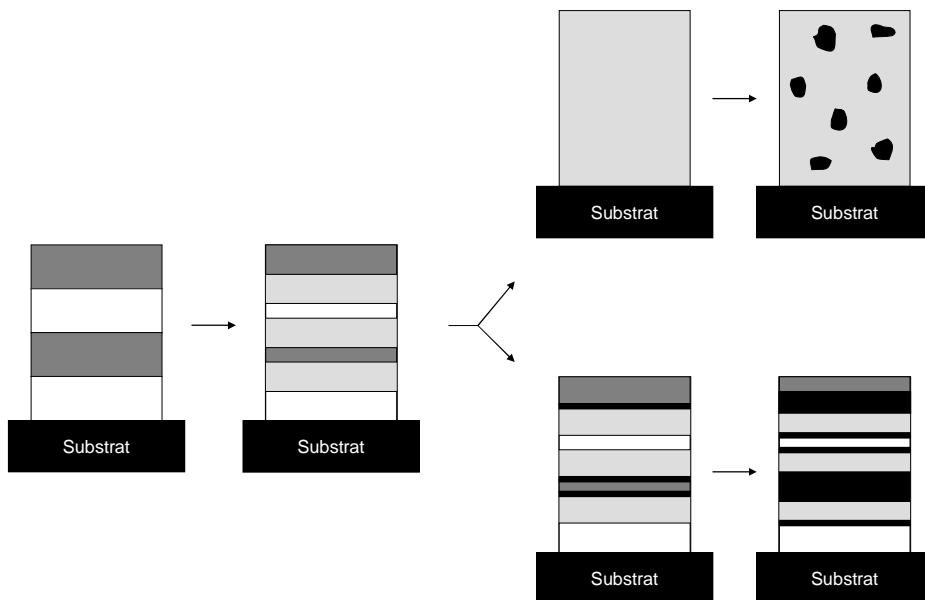


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Reaktion binärer, elementar modulierter Reaktanden für ultradünne (oben) und dünne (unten) Doppelschichten; Erläuterungen siehe Text.

Welche kristalline Phase entsteht hängt von der Zusammensetzung und von der Höhe der entsprechenden Nukleationsbarriere ab. Nukleationsbarrieren werden von verschiedenen Parametern beeinflusst. Neben dem Stress und den Spannungen im Festkörper sind dies z.B. die atomare Mobilität, Verunreinigungen, Oberflächeneffekte und Zusammensetzungunterschiede zwischen der kristallinen und der amorphen Phase. Wegen der Komplexität und des Fehlens geeigneter experimenteller Sonden für viele dieser Effekte ist eine Abschätzung der Nukleationsbarrieren in realen Reaktionssystemen sehr schwierig.<sup>86</sup> Hohe Nukleationsbarrieren können dazu führen, dass Phasen, die aufgrund des Gleichgewichtsphasendiagramms erwartet werden, trotz übereinstimmender Stöchiometrie nicht mit Dünnfilmproben erhalten werden können.

### 3.3 Beispiele binärer Übergangsmetallchalkogenid-Multischichten

Der Einfluss der Einzelschichtdicken auf den Reaktionsmechanismus wurde anhand der Synthese von  $\text{Nb}_5\text{Se}_4$  mit elementar modulierten Reaktanden untersucht.<sup>97</sup> Die Proben wiesen Zusammensetzungen nahe  $\text{Nb}:\text{Se} = 5:4$  auf und die Dicken der Nb/Se-Wiederholeinheiten variierten zwischen 18 und 192 Å. Zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen wurden gefunden. Bei Proben mit einer Dicke der Nb/Se-Wiederholeinheit über 90 Å kristallisierte  $\text{Nb}_5\text{Se}_4$  bei Temperaturen um 200 °C an der Grenzfläche zwischen den Einzelschichten unter Beibehaltung des modulierten Aufbaus der Probe. Die Proben mit einer Dicke der Nb/Se-Wiederholeinheit von unter 60 Å zeigten hingegen bei ca. 400 °C eine vollständige Interdiffusion zu einer homogenen, amorphen Legierung. Aus dieser Legierung kristallisierte  $\text{Nb}_5\text{Se}_4$  erst zwischen 550 und 600 °C. Die Energiebilanzen der einzelnen Schritte wurde aus differenzkalometrischen Messungen abgeschätzt und ein schematisches Bild der ablaufenden Reaktionen entwickelt (Abbildung 13).

Ein Beispiel für eine kinetisch stabilisierte Verbindung, die mit elementar modulierten Reaktanden synthetisiert wurde, ist  $\text{Mo}_3\text{Se}$ , das aus Mo/Se-Multifilmen der Zusammensetzung  $\text{Mo}:\text{Se} = 3:1$  und einer Dicke von ca. 10 Å für die Mo/Se-Wiederholeinheit präpariert wurde.<sup>98</sup>  $\text{Mo}_3\text{Se}$  zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb von 550 °C in elementares Molybdän und die Verbindung  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .

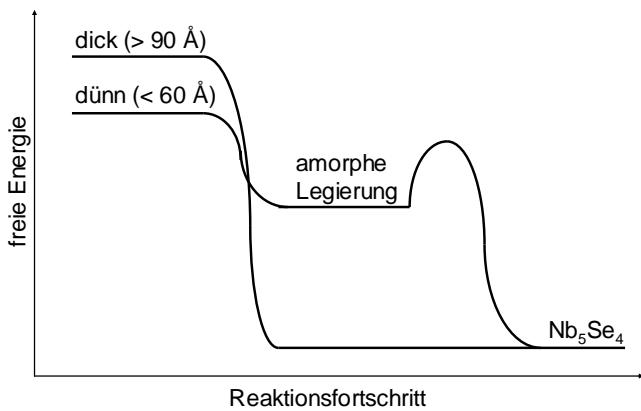


Abbildung 13 Schematischer Ablauf der Reaktionen dünner und ultradünnener Nb/Se-Multischichten nach Referenz 97.

Die Dicke der Wiederholeinheit kann auch entscheidend für die Frage sein, welche kristalline Phase zuerst auftritt. Ein Beispiel ist das System Ni/Si. Es wurden Multischichten mit der Zusammensetzung 1 : 1 und verschiedenen Dicken für die Ni/Si-Wiederholeinheit untersucht.<sup>99</sup> Bei Proben über 50 Å wuchs die amorphe Phase bis auf ihre kritische Dicke und Ni<sub>2</sub>Si kristallisierte an der Grenzfläche zwischen amorphem Silizid und der Nickelschicht. Betrug die Dicke der Wiederholeinheit zwischen 38 und 50 Å, wurden die dünneren Nickelschichten komplett konsumiert und an der Grenzfläche zwischen dem amorphen Silizid und der restlichen Siliziumschicht kristallisierten Si-reichere Phasen. Bei Wiederholeinheiten unterhalb von 20 Å fand eine komplette Interdiffusion statt und NiSi trat als erste kristalline Phase auf.

Das System Ni/Ge ist ein Beispiel für den entscheidenden Einfluss der Nukleationsbarrieren darauf, welche kristallinen Verbindungen aus den amorphen Legierungen gebildet werden.<sup>100</sup> Aus elementar modulierten Reaktanden wurden Hochtemperaturphasen, deren Strukturen sich vom NiAs-Typ ableiten lassen, bei Temperaturen synthetisiert, bei denen diese thermodynamisch nicht stabil sein sollten. Dies wurde auf die NiAs-artige Struktur der amorphen Legierung im untersuchten Zusammensetzungsbereich zurückgeführt. Die eigentlich thermodynamisch günstigeren Tieftemperaturphasen kristallisieren trotz passender Zusammensetzung nicht, da sich ihre Struktur deutlich vom NiAs-Typ unterscheidet und folglich die Nukleationsbarriere höher ist.

In den letzten Jahren wurde in unserer Arbeitsgruppe die Reaktivität dünner Cr/Te-Multischichten intensiv untersucht.<sup>101-105</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass aus den amorphen

Multischichtvorstufen zuerst  $\text{CrTe}_3$  bei einer Temperatur kristallisiert, die von der Dicke der Einzelschichten abhängig ist. Für Cr/Te-Wiederholeinheiten von unter 25 Å wurde eine Nukleationstemperatur von 100 °C gefunden, was deutlich unterhalb der Reaktionstemperatur für Volumen- $\text{CrTe}_3$  von 480 °C liegt. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich  $\text{CrTe}_3$  in  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  unter Abgabe von Tellur. Schließlich wird Tellur vollständig verdampft und ein amorpher Chromfilm bleibt zurück. Beide kristallinen Produkte weisen eine deutliche Vorzugsorientierung auf, wobei die Schichten parallel zum Substrat orientiert sind. Bei einigen Proben wurde die Kristallisation von elementarem Tellur vor der Bildung von  $\text{CrTe}_3$  bei sehr niedrigen Temperaturen beobachtet. Sobald jedoch  $\text{CrTe}_3$  kristallisierte, wurden die Reflexe von Tellur schwächer und verschwanden schließlich.

### 3.4 Ternäre Chalkogenid-Multischichten

Die Synthesemethode mit elementar modulierten Reaktanden bietet die Möglichkeit, kristalline Übergitter zu präparieren, wenn diese auf ternäre Reaktionssysteme angewendet wird. Dabei gibt die Abscheidungssequenz, mit der die Multischichtvorstufe hergestellt wird, eine Modulation zweier binären Komponenten innerhalb der Elementarzelle des kristallinen Übergitters vor. So entstehen z.B. bei der Temperung von geeigneten  $\text{Ti}/\text{Se}/\text{Nb}/\text{Se}$ -Multischichten Verbindungen der Art  $[(\text{TiSe}_2)_m/(\text{NbSe}_2)_n]$  (mit  $2 \leq m, n \leq 15$ ), bei der in einer Elementarzelle  $n$   $\text{NbSe}_2$ -Schichten auf  $m$   $\text{TiSe}_2$ -Schichten gestapelt sind.<sup>88,89,106,107</sup>

Die Bildung von  $[(\text{TiSe}_2)_m/(\text{NbSe}_2)_n]$ -Übergittern wurde mit Röntgenbeugung und -reflexion untersucht und ein Reaktionsmechanismus postuliert.<sup>106</sup> Er ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Danach beginnen die abgeschiedenen Multischichtvorstufen (a) zu interdiffundieren (b) bis es an den Grenzflächen zur Keimbildung der entsprechenden binären Komponenten kommt (b+c). Die kristallinen Bestandteile wachsen (c) und das kinetisch stabilisierte Übergitter wird gebildet (d).

Die strukturellen Eigenschaften von  $[(\text{TiSe}_2)_m/(\text{NbSe}_2)_n]$ -Proben wurden in den Richtungen senkrecht<sup>106</sup> und parallel<sup>108,109</sup> zum Substrat untersucht. Die Übergitter kristallisieren in einer strengen Vorzugsorientierung mit der kristallographischen c-Achse senkrecht zum Substrat. Die c-Achsen der binären Komponenten stimmen gut mit den Werten für Volumen- $\text{TiSe}_2$  bzw.  $-\text{NbSe}_2$  überein. Zwischen den Schichten wurden nur sehr wenige gemischte Übergangsmetallatomlagen gefunden. In der a- und b-Richtung weisen die Übergitterkristallite eine statistische Orientierung auf. Auch Domänen mit metallischem Titan wurden gefunden. Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener  $[(\text{TiSe}_2)_m/(\text{NbSe}_2)_n]$ -Proben<sup>110</sup> zeigten, dass sie von den metallischen  $\text{NbSe}_2$ -Schichten

dominiert wird. Die Sprungtemperatur zur Supraleitung ist eine Funktion des Übergitteraufbaus und nimmt mit der Anzahl der  $\text{NbSe}_2$ -Schichten in der Elementarzelle zu. Durch den Einbau von entsprechenden Übergangsmetallschichten in die Multischichtvorstufe konnten interkalierte Übergitter  $[(\text{M}_{0.33}\text{TiSe}_2)_n / (\text{M}_{0.33}\text{NbSe}_2)_m]$  mit  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$  präpariert werden.<sup>111</sup>

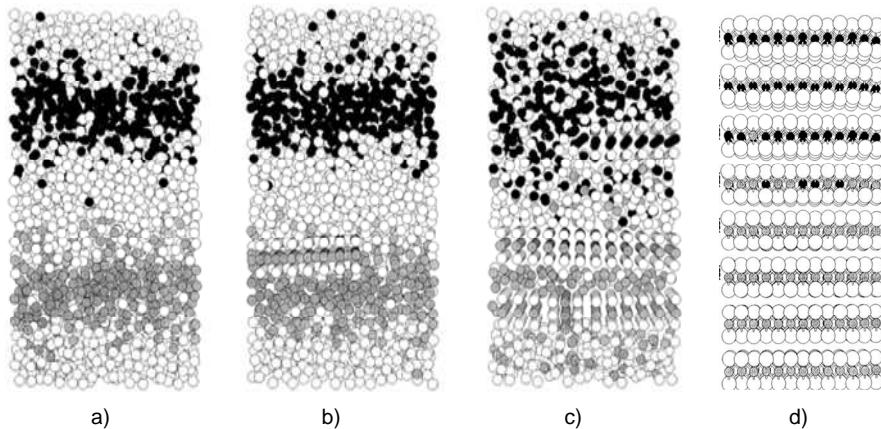


Abbildung 14 Schematische Darstellung der Bildung von  $[(\text{TiSe}_2)_m / (\text{NbSe}_2)_n]$ -Übergittern aus Ti/Se/Nb/Se-Multischichten. Die einzelnen Schritte a–d sind im Text beschrieben (entnommen aus Referenz 88)

Da der Experimentator durch die Variation des Multischichtaufbaus rational Einfluss auf die Struktur des Reaktionsprodukts nehmen kann, stellen solche Systeme einen interessanten Ansatz dar, maßgeschneiderte Festkörper zu synthetisieren. Die aktuellen experimentellen Herausforderungen sind die Erweiterung dieses Ansatzes auf andere ternäre Systeme sowie die Aufklärung der Eigenschaften der gebildeten Übergitter als Funktion der Eigenschaften der binären Komponenten und ihrer »Konzentration« im Übergitter.

Besonders geeignete Verbindungen für Übergitter sind solche, deren binäre Komponenten Schichtstrukturen bilden, da sich die vdW-Lücke als strukturell wenig anspruchsvolle »Nahtstelle« zwischen den binären Komponenten anbietet.<sup>112</sup> Schichtstrukturen sind allerdings keine Voraussetzung für die Bildung von Übergittern mit elementar modulierten Reaktanden, wie die Synthese der Übergitter-Verbindung  $[(\text{IrSb}_3)_n / (\text{CoSb}_3)_m]$  gezeigt hat, deren Komponenten im Skutterudit-Typ kristallisieren.<sup>113</sup> Eine geeignete Multischichtvorstufe darf bei der Reaktion nicht komplett interdiffundieren. Eine Kristallisation an der

Grenzfläche der Einzelschichten ist gewünscht, da die entstehende Verbindung eine Diffusionsbarriere darstellt und hilft, den modulierten Charakter der Probe zu erhalten.

### 3.5 Eigenschaften und Anwendungen von dünnen Filmen und Multischichten

Neben den Aspekten, Festkörperreaktionsmechanismen gezielt zu untersuchen und neue Verbindungen darzustellen, auf die sich diese Arbeit konzentriert, kommen dünne Filme und Multischichten in verschiedenen Gebieten zur technischen Anwendung.<sup>103</sup> Dies umfasst unter anderem dekorative, optische und tribologische Schichten z.B. zur Färbung, Entspiegelung oder Verminderung von Verschleiß und Reibung. Dünne Filme werden auch in modernen Massenspeichermedien eingesetzt. Beispiele sind die Reflexionsschicht einer CD oder die Phasenwechselschicht einer wieder beschreibbaren DVD, für die Legierungen auf Chalkogenid-Basis eingesetzt werden.<sup>114</sup> Amorphe, periodische Multischichten werden z.B. als »Röntgenspiegel« verwendet.<sup>115,116</sup>

Durch die Kombination von wenigen Einzelschichten mit besonderen elektronischen oder magnetischen Eigenschaften zu speziellen Multischichtsystemen können leistungsfähige, neue elektrische Bauteile hergestellt werden. So sind z.B. GMR- oder TMR-Elemente (giant magnetoresistance, tunnel magnetoresistance) aus ferromagnetischen Einzelschichten aufgebaut, die von einer dünnen nicht magnetischen bzw. elektrisch isolierenden Schicht getrennt sind. Der elektrische Widerstand solcher Elemente hängt davon ab, ob die Magnetisierungen der ferromagnetischen Schichten parallel oder antiparallel zueinander orientiert sind. Auf diese Weise wird der Spin der Elektronen als Informationsträger genutzt (»Spintronik«). GMR-Elemente werden als Sensoren in Festplattenleseköpfen eingesetzt und TMR-Elemente haben das Potenzial, als schaltbare Speicherelemente Anwendung zu finden.

Ein großes Potenzial wird kristallinen, chalkogenidischen Übergittern auf dem Gebiet der Thermoelektrika eingeräumt. Übergitter der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $10 \text{ \AA} / 50 \text{ \AA}$ ) weisen mit  $ZT = 2,4$  bei Raumtemperatur einen ungefähr doppelt so hohen Gütefaktor auf als die üblicherweise verwendeten Volumen-Legierungen auf  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Basis.<sup>117</sup> Dieser Effekt wird mit der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit des Kristallgitters durch die Phononen blockierenden aber Elektronen durchlässigen Grenzflächen erklärt.



## B Methoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Charakterisierungsmethoden und die verwendeten Geräte und Messplätze beschrieben. Auf die theoretischen Grundlagen der einzelnen Methoden wird dabei nur in geringem Maße eingegangen. Eine tiefer gehende Behandlung kann in der weiterführenden Literatur gefunden werden, die in den entsprechenden Kapiteln angegeben ist. Die drei Hauptmethoden, die in größerem Umfang behandelt werden, sind die Röntgenbeugung (Kapitel 4), die Röntgenreflektometrie (Kapitel 5) und die Analyse der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (Kapitel 6). Alle weiteren Methoden, die zur Anwendung kamen, sind in Kapitel 7 zusammengestellt.

### 4 Röntgenbeugung

Die Grundlagen der Röntgenbeugung und der Kristallstrukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen gehen auf Max von Laue und William Bragg zurück und sind in einer Reihe von Lehrbüchern beschrieben.<sup>118-122</sup> Sie basieren darauf, dass elektromagnetische Strahlung an Kristallen aufgrund des periodischen Aufbaus an den Netzebenen gebeugt wird, wenn die Wellenlänge im Bereich der Netzebenenabstände liegt. Die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz sind in der Bragg'schen Gleichung formuliert. Röntgenbeugung wird vor allem zur Strukturaufklärung eingesetzt und man unterscheidet die Einkristallstrukturanalyse und die Röntgenpulverbeugung. Die für diese Arbeit benutzten Beugungsmethoden basieren auf der Pulvermethode und werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt. Neben Kristallstrukturinformation enthält ein Röntgendiffraktogramm auch Informationen über die so genannte Mikrostruktur der Probe, worauf in Kapitel 4.6 eingegangen wird.

#### 4.1 Röntgenbeugung an polykristallinen Volumenproben

Idealerweise sind in einer polykristallinen Pulverprobe alle möglichen Orientierungen der Kristallite in unendlicher Zahl vorhanden. Die Reflexpositionen auf der Winkelskala enthalten die Informationen über die d-Werte der Netzebenen, also über die Gitterparameter, während die Intensitäten der Reflexe von der Lage der Atome in der Elementarzelle bestimmt werden.

Röntgenpulverbeugung wird angewendet, um

- Phasen zu identifizieren: Durch Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit berechneten Diffraktogrammen aus Datenbanken können die Reflexe bestimmten Phasen zugeordnet werden.
- Phasenmischungen quantitativ zu analysieren: Die gebeugte Intensität ist proportional zur Probenmenge. Durch Intensitätsvergleiche charakteristischer Reflexe kann die relative Zusammensetzung einer mehrphasigen Probe ermittelt werden.
- Gitterparameter zu bestimmen: Durch geeignete Verfeinerung lassen sich die exakten Reflexpositionen ermitteln und daraus die Netzebenenabstände bzw. die Gitterparameter berechnen.
- Kristallstrukturen mit der Rietveld-Methode zu verfeinern (Kapitel 4.2).
- Informationen über die Mikrostruktur der Probe zu erhalten (Kapitel 4.6).

Eine Strukturlösung aus Pulverdaten ist schwierig und gelingt nur in Ausnahmefällen.<sup>123</sup>  
Nachteile der Röntgenbeugung an Pulverproben sind z.B.:

- Amorphe Festkörperproben liefern nur wenige Informationen und eventuelle amorphe Anteile in der Probe sind schwer zu detektieren.
- Die Methode ist nicht elementspezifisch und kann zwischen im Periodensystem benachbarten Elementen nicht oder nur schlecht unterscheiden.
- Die strukturellen Informationen betreffen »nur« die langreichweitige strukturelle Ordnung, über lokale Effekte wird gemittelt.

- Reflexe schwach ausgeprägter Überstrukturen können nur selten beobachtet werden.
- Leichte Elemente wie z.B. Lithium haben eine sehr geringe Streukraft, so dass sie oft nicht detektiert werden können.
- Verunreinigungen werden nur bei Gehalten über 1 – 3 % detektiert.

Diese Nachteile können durch Anwendung komplementärer Techniken wie z.B. der Analyse der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (Kapitel 6) oder mit Neutronenbeugung kompensiert werden.

Pulverdiffraktogramme für diese Arbeit wurden mit einem Diffraktometer Stadi-P der Firma Stoe in Transmissionsgeometrie mit Cu K $\alpha$ -Strahlung (Germaniummonochromator) entweder mit einem ortsfesten, gekrümmten OED oder mit einem beweglichen, linearen OED aufgenommen. Messungen am gekrümmten OED erfordern weniger Messzeit, weisen aber einen eingeschränkten Winkelbereich (ca. 5 – 40° 2 $\theta$ ) und geringere Auflösung auf. Diese Messungen wurden für Phasenidentifizierungen genutzt. Messungen am linearen OED, der einen Winkelbereich von 3° 2 $\theta$  simultan aufnimmt, erfordern lange Messzeit, liefern aber Diffraktogramme hoher Qualität, die für Strukturverfeinerungen oder zur Prüfung der Phasenreinheit benutzt werden können.

## 4.2 Rietveld-Verfeinerung

Kristallstrukturen können mit Pulverdaten durch Anwendung der Rietveld-Methode verfeinert werden.<sup>124-126</sup> Diese Methode basiert auf einer mathematischen Anpassung eines berechneten Diffraktogramms an das experimentelle nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei werden alle berechneten Datenpunkte simultan verfeinert und die beste Anpassung an das gesamte experimentelle Diffraktogramm gesucht. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf den Modellen für die Kristallstruktur(en), instrumentellen Beiträgen, optischen Beugungseffekten und anderen probenspezifischen Charakteristika:

$$y_{i,calc} = s \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A + y_{i,bgr}, \quad (6)$$

wobei s der Skalierungsfaktor, hkl die Miller'schen Indices, F<sub>hkl</sub> der Strukturfaktor, Φ die Reflexprofilfunktion, A der Absorptionsfaktor und y<sub>i,bgr</sub> die Untergrundintensität am i-ten Messpunktes ist. L<sub>hkl</sub> enthält die Lorentzpolarisation und Multiplizitätsfaktoren und P<sub>hkl</sub> das

Modell für die Vorzugsorientierung. Diese Größen werden in jedem Verfeinerungszyklus simultan angepasst. Die Organisation der Strukturverfeinerung erfolgt über die Auswahl der Modelle und über die sukzessive Freigabe der entsprechenden Parameter zur Verfeinerung.

Im Folgenden sind globale Parameter aufgelistet und typische Startwerte bzw. Modelle in Klammern angegeben:

- der Nullpunkt der Winkelskala (0)
- der instrumentelle Beitrag zum Reflexprofil (aus Referenzmessung einer LaB<sub>6</sub>-Probe)
- die Untergrundintensität (manuell bestimmt)
- sowie die probenspezifischen Parameter Transparenz und Absorption und instrumentelle Größen wie die verwendete Wellenlänge oder eine eventuelle Dejustage der Probe

Für jede Phase individuell werden folgende Parameter festgelegt:

- die Gitterparameter
- die Atomkoordinaten x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub> und z<sub>j</sub> der kristallographisch unabhängigen Atome j in der Elementarzelle
- die thermische Auslenkung B<sub>j</sub>
- die Besetzungs faktoren N<sub>j</sub> der kristallographischen Lagen
- der Skalierungsfaktor s
- die Profilfunktion  $\Phi$  (Thomson-Cox-Hastings Profil)<sup>127</sup>
- die Parameter der Halbwertsbreiten und ihre Abhängigkeit von  $2\theta$  (Cagliotti-Funktion, drei Parameter: U, V, W)<sup>128</sup>
- Richtung hkl und Ausmaß der Vorzugsorientierung und die beschreibende Funktion P<sub>hkl</sub> (March-Dollase-Funktion)<sup>129</sup>

Gute Startwerte für die Gitterparameter und die Atomkoordinaten sind Voraussetzung für eine erfolgreiche Rietveld-Verfeinerung. Die Güte der Verfeinerung wird z.B. mit dem R-Bragg Wert angegeben:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{hkl,obs} - I_{hkl,calc}|}{\sum I_{hkl,obs}}, \quad (7)$$

wobei  $I$  für die Intensität der entsprechenden Bragg-Reflexe steht. Lassen sich durch Rietveld-Verfeinerung alle Reflexe eines Diffraktogramms im Rahmen eines sinnvollen Strukturmodells anpassen, ist dies ein guter Hinweis auf die Phasenreinheit der Probe. Die Rietveld-Verfeinerungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm »FULLPROF« durchgeführt, welches eine graphische Kontrolle der Diffraktogramme nach jedem Verfeinerungsschritt erlaubt.<sup>130</sup>

#### 4.3 Röntgenbeugung an dünnen Filmen

Dünnfilmproben zeichnen sich durch drei wesentliche Unterschiede zu polykristallinen Volumenproben aus:

- Der Film befindet sich auf einem Substrat, welches, sofern es selbst kristallin ist, Reflexe verursacht und eine Messung in Transmissionsgeometrie im Allgemeinen unmöglich macht.
- Das Probenvolumen und die Intensitäten der Reflexe sind extrem gering.
- Die Kristallite im Film sind nicht notwendigerweise statistisch orientiert wie in einem Pulver, sondern können Vorzugsorientierungen aufweisen, was zu systematischen Veränderungen der Intensitätsverhältnisse der Reflexe führen kann (Textur).

Entsprechend werden Diffraktogramme von dünnen Filmen in Reflexionsgeometrie unter Verwendung langer Messzeiten aufgenommen. Durch eine Vorzugsorientierung in einem dünnen, kristallinen Film werden die Intensitätsverhältnisse der Reflexe systematisch verändert, da die Reflexe an den Netzebenen, die häufiger die Beugungsbedingungen erfüllen, intensiver als bei einem statistisch orientierten Pulver sind. In bestimmten Fällen (pseudo-Einkristalle) tritt nur eine Reflexserie im Diffraktogramm auf. Eine Phasenidentifizierung anhand solcher linienarmen Diffraktogramme ist deutlich erschwert und eine Unterscheidung von eng verwandten Phasen ist oft nicht möglich. Die nicht beobachteten Reflexe können mit Transmissionstechniken, wie z.B. Elektronenbeugung, detektiert werden.

Röntgenbeugung an dünnen Filmen wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem D8 Advance  $\theta\text{-}\theta$ -Diffraktometer durchgeführt, welches mit einem Göbelspiegel und einem Szintillationszähler ausgestattet ist, und darüber hinaus über einen höhenverstellbaren

Probentisch verfügt, der es erlaubt jede Filmprobe unabhängig von der Dicke des Substrats exakt in den Goniometermittelpunkt zu justieren.

#### 4.4 Energiedispersiv in-situ-Röntgenbeugung an polykristallinen Volumenproben

Um die Kinetik von festkörperchemischen Reaktionen zu untersuchen sind zeitaufgelöste Experimente notwendig. Energiedispersiv in-situ-Röntgenbeugung (energy dispersive X-ray diffraction, EDXRD) mit Synchrotronstrahlung eignet sich aus folgenden Gründen sehr gut für diese Zwecke:

- Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist ausreichend, um geeignete Reaktionsgefäße zu durchdringen.
- Der energiedispersiv Detektor nimmt einen breiten Energiebereich simultan auf, was zu einer hohen Zeitauflösung des Experiments führt.
- Neben dem Reaktionsfortschritt können strukturelle Veränderungen, die sich in den Reflexlagen und –breiten bemerkbar machen, direkt detektiert werden.

In einem in-situ EDXRD-Experiment wird die Reaktion in einer speziellen Messzelle durchgeführt, die von einem »weißen« Synchrotronstrahl durchleuchtet wird. In einem festen Winkel ist hinter der Messzelle ein energiedispersiver Detektor angebracht, der die Beugungsdiagramme mit einer Zeitauflösung im Minutenbereich aufzeichnet. Die Reaktionstemperatur wird während des Experiments konstant gehalten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EDXRD-Experimente wurden am Messplatz F3 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB)<sup>131</sup> unter Verwendung einer speziellen Heiz-/Rührzelle<sup>132,133</sup> durchgeführt.

Für die kinetische Auswertung der Daten wurde der Reaktionsfortschritt  $\alpha$  aus den integralen Intensitäten charakteristischer Reflexe der beteiligten Phasen berechnet und die kinetischen Parameter der Reaktion als Funktion der Reaktionszeit nach der Methode von J. H. Sharp und J. D. Hancock<sup>134</sup> ermittelt. Diese Methode basiert auf den Arbeiten von M. Avrami zur Kinetik von Festkörperreaktionen.<sup>135-137</sup>

#### 4.5 In-situ-Röntgenbeugung an dünnen Filmen

In-situ-Röntgenbeugung an dünnen Filmen wurde mit dem D8 Advance unter Verwendung einer Hochtemperaturkammer der Firma MRI (MRI-HTK) durchgeführt. Diese Kammer ist mit einer Strahlungsheizung ausgestattet, mit welcher der Probentisch kontrolliert geheizt werden kann. Die Kammer wird mit einer Turbomolekularpumpe auf einen Druck von ca.  $10^{-5}$  bar evakuiert.

Da die Wärmeübertragung durch das Vakuum nur langsam ist, geschieht das Aufheizen mit einer gewissen Trägheit und einer geringen maximalen Geschwindigkeit. Bei der Durchführung von isothermen Experimenten ist es deshalb schwierig, den genauen Startpunkt der Reaktion festzulegen. Die in-situ-Röntgenbeugung an dünnen Filmen wurde hauptsächlich für Reaktivitätsuntersuchungen genutzt. Dazu wurde eine Heizrate festgelegt und in bestimmten Temperaturintervallen ein Diffraktogramm aufgenommen. Während der Messung wurde die Temperatur konstant gehalten.

#### 4.6 Bestimmung der Mikrostruktur durch Röntgenbeugung

Unter dem Begriff Mikrostruktur versteht man die Abweichungen realer Kristalle vom idealen Kristall, der eine exakt identische Umgebung aller Gitterpunkte aufweist. Im Röntgenpulverdiffraktogramm führen diese Abweichungen zu einer Verbreiterung der Reflexprofile, die auf zwei unabhängige Effekte zurückzuführen ist. Bei kleinen Kristalliten führt die begrenzte Größe der kohärent streuenden Domänen dazu, dass die gebeugte Intensität in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Bragg-Reflex nicht vollständig durch destruktive Interferenz ausgelöscht ist (»size«-Effekt). Weist die Probe Verspannungen auf, sind die Abstände der Netzebenen  $d$  innerhalb der Probe nicht exakt gleich. Diese Variation  $d \pm \Delta d$  führt ebenfalls zu einer Linienverbreiterung (»strain«-Effekt). Die experimentelle Linienbreite enthält Beiträge von beiden Effekten sowie einen instrumentellen Beitrag. Diese Beiträge können im Rahmen einer Linienprofilanalyse (LPA) bestimmt werden.<sup>138,139</sup> Eine LPA besteht aus folgenden Schritten:

- Individuelle Anpassung einer Profilfunktion an jedes einzelne experimentelle Linienprofil nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (ohne Strukturmodell),

- Bestimmung der instrumentellen Auflösungsfunktion durch Messung einer geeigneten Referenzprobe und Entfaltung der Reflexprofile aufgrund der Mikrostruktur und der instrumentellen Profilbeiträge,
- Erstellen einer Williamson-Hall-Auftragung<sup>140</sup> der von der Mikrostruktur verursachten reziproken, integralen Reflexbreiten  $\beta^* = \beta \cdot \cos\theta \cdot \lambda^{-1}$  gegen den reziproken d-Wert  $d^*$ ,
- Analyse der Beiträge von size- und / oder strain-Effekt aus der Williamson-Hall-Auftragung
- und Bestimmung der Kristallitgrößen  $\varepsilon$  und der Gitterspannung  $\eta$ .

Die Interpretation von Williamson-Hall-Auftragungen ist in Abbildung 15 anhand willkürlicher Beispiele gezeigt.

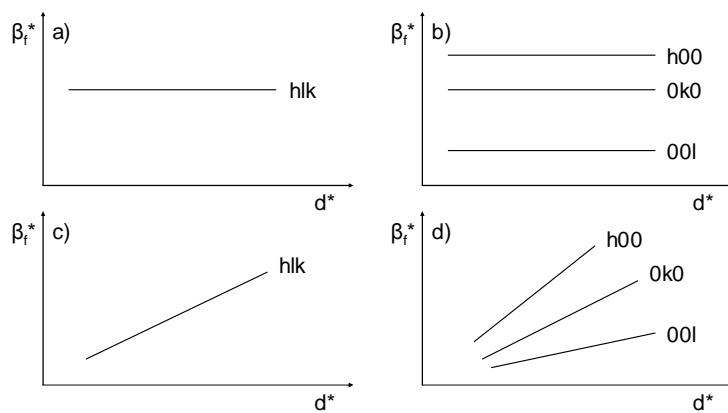


Abbildung 15 Williamson-Hall-Auftragungen von Proben mit unterschiedlicher Mikrostruktur: size-Effekt, kein strain, isotrop (a), anisotrop (b), strain, kein size-Effekt, isotrop (c), anisotrop (d).

Die Bestimmung der Kristallitgröße  $\varepsilon$  kann mit der Scherrer-Formel<sup>141</sup>  $\varepsilon = (\beta^*)^{-1}$ , die der Gitterspannung  $\eta$  nach Stokes und Wilson<sup>142</sup> über den Zusammenhang  $\eta = 2\beta^* \cdot (d^*)^{-1}$  erfolgen. Die auf diese Weise ermittelten Werte sind so genannte scheinbare Größen, die von den wahren Werten systematisch abweichen können. Die Kristallitgröße  $\varepsilon$  ist eine Durchschnittsgröße und erlaubt keine Aussage über die Kristallitgrößenverteilung in der Probe. Zur Berücksichtigung des instrumentellen Beitrags wurde das Modul »size / strain« des Programmpakets »WinXPow« benutzt.<sup>143</sup>

## 5 Röntgenreflektometrie

Im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlen ist Materie immer optisch dünner als Luft oder Vakuum. Entsprechend wird ein Röntgenstrahl an der Grenzfläche Luft / Materie bei kleinen Einfallswinkeln vom Lot weg gebrochen und es kommt zu einer externen Totalreflexion. Überschreitet der Einfallswinkel den kritischen Winkel der Totalreflexion dringt ein Teil der Röntgenstrahlung in die Probe ein, ein anderer Teil wird spiegelnd reflektiert. Dieser Vorgang beschränkt sich nicht auf die Oberfläche, sondern findet auch an jeder Grenzfläche im Inneren der Probe statt. Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindices vor und hinter den Grenzflächen kommt es bei den reflektierten Strahlen zu Gangunterschieden und zum Auftreten von Interferenzen. Eine halblogarithmische Auftragung der reflektierten Intensität gegen den Einfallswinkel (Reflektometriekurve) zeigt daher Oszillationen. Aus der Form solcher spekulären Reflektometriekurven lässt sich ein Brechungsindexprofil senkrecht zur Filmoberfläche berechnen.<sup>144</sup>

Die theoretischen Grundlagen für diese Berechnung gehen auf H. Kiessig<sup>145</sup> und L. G. Parrat<sup>146</sup> zurück. Die elektronische Dichte  $\rho$  der Probe ist proportional zum Realteil des Brechungsindex  $\delta$  und hängt mit dem kritischen Winkel der externen Totalreflexion  $\theta_C$  zusammen. Handelt es sich bei der Probe um ein Einschichtsystem, sind dem Intensitätsabfall oberhalb des kritischen Winkels regelmäßige Oszillationen überlagert. Sie entstehen durch Interferenz der Reflexionen an den Grenzflächen Luft/Film und Film/Substrat und werden Kiessig-Oszillationen genannt. Aus dem Abstand dieser Maxima bei höheren Einfallswinkeln kann die Gesamtschichtdicke des Filmes  $t$  berechnet werden:

$$t = \frac{\lambda}{2 \cdot \Delta\theta_{rad}}, \quad (8)$$

wobei  $\Delta\theta_{rad}$  den Abstand der Kiessig-Maxima im Bogenmaß und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung bezeichnet. Bei periodisch aufgebauten Multischichten treten darüber hinaus so genannte Überstrukturreflexe von höherer Intensität auf. Aus ihren Reflexpositionen lässt sich mit einem modifizierten Bragg-Gesetz die Dicke der Wiederholeinheit der Multischicht berechnen:

$$d = \frac{m \cdot \lambda}{\sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_C}}, \quad (9)$$

wobei  $m$  die Beugungsordnung des Überstrukturreflexes,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\theta$  der Einfallswinkel und  $\theta_C$  der kritische Winkel der Totalreflexion ist. Die mikroskopische Rauigkeit der Grenzflächen hat einen starken Einfluss auf das Ausmaß des Intensitätsabfalls. Dies kann mit einem Modell von L. Nevot und P. Croce berücksichtigt werden.<sup>147</sup> Theoretische Reflektometriekurven beliebiger Schichtsysteme lassen sich mit dem Programm »Refsim«<sup>148</sup> simulieren.<sup>104</sup> Das Programm erlaubt eine Anpassung an experimentelle Kurven zur Ermittlung der Probenparameter. Durch Reflektometrie lassen sich folgende Größen von einkristallinen, polykristallinen oder amorphen dünnen Schichten oder Schichtsystemen zerstörungsfrei ermitteln:

- die Schichtdicken der Einzelschichten
- die Gesamtdicke
- die Rauigkeit der äußeren und inneren Grenzflächen
- die Dichten der Einzelschichten

Reflektometriemessungen erfolgten am D8 Advance unter Verwendung eines höhenverstellbaren Probentisches mit einer Schneidkante, die exakt auf die Probenoberfläche justiert wurde, um die Streustrahlung sowie die Intensität des Primärstrahles bei sehr kleinen Einfallswinkeln zu begrenzen. Bei der Aufnahme von Reflektometriekurven ist eine exakte Justage der Probenhöhe auf den Goniometermittelpunkt, der Orientierung der Probenoberfläche parallel zum Strahl bei  $\theta = 0^\circ$  und des Nullpunkts der Winkelskala sehr wichtig. Eine Abweichung von nur  $0,005^\circ$  kann eine Veränderung der Intensitäten der Maxima von bis zu 20 % hervorrufen.

### 5.1 Röntgenreflektometrie an dünnen Multischichten

Der typische Verlauf einer Reflektometriekurve einer Multischichtprobe wird im Folgenden anhand einer Beispielmessung erläutert. Dabei handelt es sich um die Aufnahme einer amorphen  $[C/(Ni/C)_{10}]$ -Multischicht der Firma Axo (Abbildung 16).

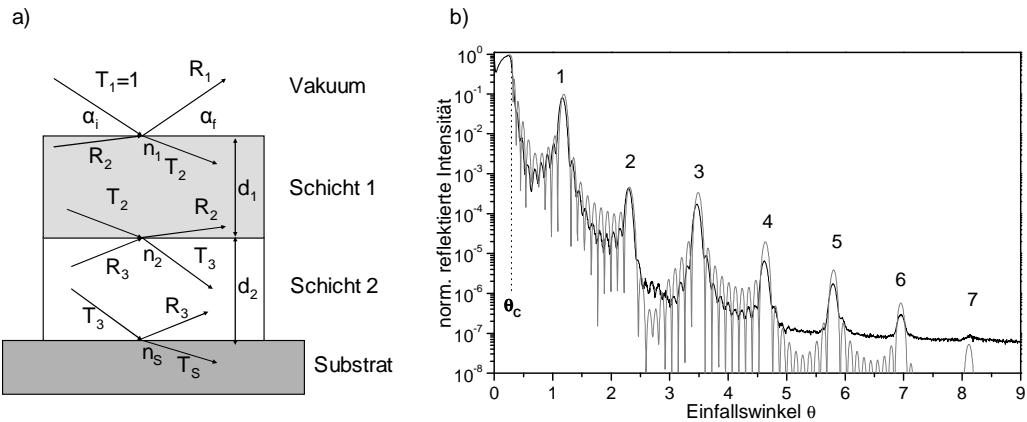


Abbildung 16 Schematisches Modell der Reflexionsvorgänge in einer Doppelschicht (a, Darstellung nach Referenzen 149, 150; zur Erläuterung der Symbole siehe Text), experimentelle und theoretische Reflektometriekurve einer  $[C/(Ni/C)_{10}]$ -Multischicht (b).

In Abbildung 16a bezeichnen  $T_j$  und  $R_j$  die Amplituden der transmittierten bzw. reflektierten ebenen Teilwellen an der entsprechenden Grenzschicht  $j$ .<sup>149,150</sup> Für die  $[C/(Ni/C)_{10}]$ -Multischicht interferieren die reflektierten Wellen zu dem in Abbildung 16b gezeigten Oszillationsmuster, das folgende Eigenheiten aufweist:

- Da bei sehr kleinen Einfallswinkeln  $\theta$  die vom Röntgenstrahl beleuchtete Fläche größer als die Probenoberfläche ist, entsteht ein Intensitätsminimum zwischen  $0^\circ \theta$  und dem kritischen Winkel.
- Bei  $I = \frac{1}{2} \cdot I_0$  liegt der kritische Winkel der Probe:  $\theta_C = 0,30^\circ$ .
- Starke Überstrukturreflexe können bis zur 7. Beugungsordnung detektiert werden. Aus ihren Positionen kann nach Gleichung 11 die Dicke der Ni/C-Wiederholeinheit zu  $38,4 \text{ \AA}$  berechnet werden.
- Die  $N=10$  Wiederholeinheiten führen zu  $N-2 = 8$  Kiessig-Maxima zwischen zwei Überstrukturreflexen.
- Aus dem Abstand der Kiessig-Maxima von  $0,116^\circ$  kann die Gesamtdicke der Probe nach Gleichung 10 zu  $38 \text{ nm}$  berechnet werden.
- Die mathematische Anpassung der theoretischen Reflektometriekurve an die experimentelle (Abbildung 16b) zeigt gute Übereinstimmung für kleine Einfallswinkel und liefert Werte für die Schichtdicken, die nicht wesentlich von den oben genannten abweichen. Aus ihr können

zusätzlich die Dicken und Dichten der Einzelschichten sowie die Rauhigkeiten der Grenzflächen bestimmt werden.

Die Reflektometriekurven der im Rahmen der Doktorarbeit hergestellten Multischichten erreichen die in Abbildung 16b gezeigte Qualität nur selten. Der Grund ist wahrscheinlich eine geringere Homogenität der Einzelschichtdicken (vgl. Kapitel 9.1). Allgemein können bei sehr dicken Schichten ( $>$  ca. 1000 Å) die Oszillationen nicht mehr aufgelöst werden, während sie bei sehr dünnen Schichten ( $<$  ca. 10 Å) nicht intensiv genug sind. Auch zu hohe Rauhigkeiten können ein Grund dafür sein, dass keine Oszillationen auftreten.

## 5.2 In-situ-Röntgenreflektometrie

In-situ-Röntgenreflektometrie wurde mit der in Kapitel 4.5 vorgestellten Ausrüstung durchgeführt. Da bei diesen Messungen meist auch der Hochwinkelbereich von Interesse war, wurde auf den Einsatz der Schneidkante verzichtet und der Winkelbereich so gewählt, dass die Messung direkt vor einem geeigneten Überstrukturreflex begonnen und bis in den Hochwinkelbereich fortgeführt wurde.

## 6 Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur

Röntgenstrahlung geeigneter Energie kann kernnahe Elektronen z.B. aus der K-Schale eines Atoms bis ins Ionisationskontinuum anregen. Die entsprechenden Röntgenphotonen werden dabei absorbiert. Im Röntgenabsorptionsspektrum zeigen sich daher bei den charakteristischen Bindungsenergien der Elektronen scharfe Absorptionskanten. Diese Kanten ist eine deutliche Feinstruktur im kantennahen Bereich (Absorptionskantenenergie  $\pm$  ca. 50 eV) überlagert. Hat das Absorberatom nächste Nachbarn, wird zudem noch eine weitere Feinstruktur von knapp jenseits der Absorptionskante bis ca. 1000 eV über der Kante in Form von schwächeren, abklingenden Oszillationen detektiert. Aus der Analyse der Nahkantenfeinstruktur (X-ray absorption near edge structure, XANES)<sup>151-153</sup> und der erweiterten Feinstruktur (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)<sup>152-155</sup> lassen sich Informationen über die lokale Koordinationsumgebung um das Absorberatom gewinnen. Beide Prozeduren werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

Das Auftreten von Röntgenabsorptionsfeinstrukturen ist seit den Zwanzigerjahren des 20. Jahrhunderts bekannt. Die theoretische Interpretation erfolgte in den Siebzigerjahren und die Entwicklung und gute Verfügbarkeit von Synchrotronquellen führte zur Etablierung der Methode während der letzten zwanzig Jahre. XANES und EXAFS werden nach dem gleichen Messprinzip üblicherweise während eines Experiments gemessen. Da eine Röntgenquelle mit einstellbarer Photonenergie benötigt wird, werden Röntgenabsorptionsmessungen in den meisten Fällen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt.<sup>152</sup> Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messplätze X1 (Se K-Kantenspektren) und E4 (Cr und Ti K-Kantenspektren) am HASYLAB benutzt.<sup>131</sup> An diesen Messplätzen kann die Wellenlänge des Synchrotronstrahls mit Hilfe von verstellbaren Einkristallmonochromatoren durchgestimmt werden. Das Absorptionssignal wurde für Volumenproben mit Ionisationskammern vor und hinter der Probe in Transmission gemessen. Für Dünnfilmproben wurde die empfindlichere Intensität der Fluoreszenzstrahlung (Emissionslinie) gemessen, die bei der Relaxation des angeregten Systems entsteht.

## 6.1 Nahkantenfeinstruktur (XANES)

Die XANES-Region unterteilt sich in einen Bereich mit diskreten Resonanzen unterhalb der Anregungsschwelle für das Kontinuum und einen Bereich mit mehrfach Streuungsresonanzen im Kontinuum. Im diskreten Bereich findet man die Anregungen der entsprechenden Rydberg-Serie  $1s \rightarrow np$ , welche bei Schweratomen nur schwach ausgeprägt sind, sowie Übergänge in angeregte gebundene Zustände bei Molekülen und in kondensierten Systemen. Die Intensitäten dieser diskreten Übergänge sind sehr empfindlich auf die Koordinationsgeometrie um das Absorberatom. In Abbildung 17 sind XANES-Spektren von Chrom,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  dargestellt. Das Spektrum von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , in dem  $\text{CrO}_4$ -Tetraeder vorliegen, zeichnet sich aufgrund des  $1s \rightarrow 3d$  Übergangs durch ein intensives Vorkanten-Signal aus.

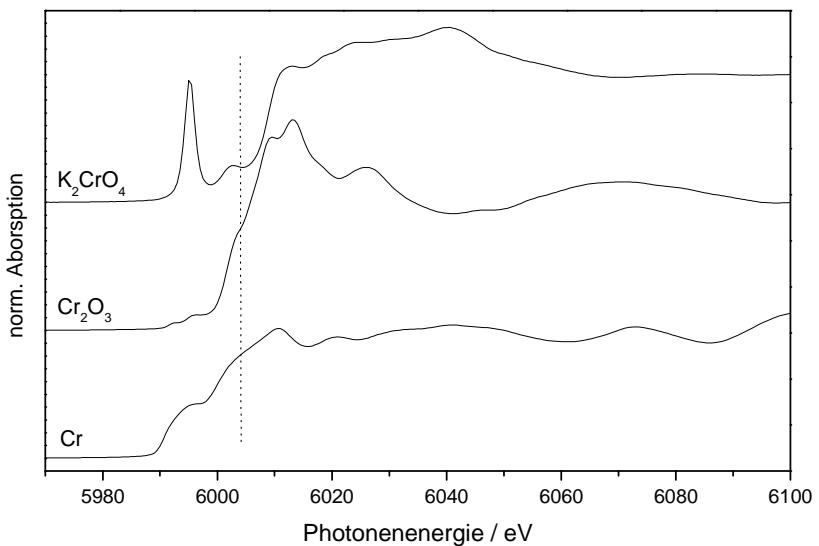


Abbildung 17 XANES-Spektren von Chrom ( $5\text{ }\mu\text{m}$ -Folie),  $Cr_2O_3$  (Pressling) und  $K_2CrO_4$  (Pressling).

Im Kontinumbereich verschmelzen Resonanzen aus mehrfach Elektronenanregung, d.h. zwei oder mehr Elektronen werden von einem Photon angeregt, mit Resonanzen aus Ein-Elektronenanregungen, die eine Mehrfachstreuung an den nächsten Nachbarn des Absorberatoms erfahren.<sup>156</sup> Eine theoretische Beschreibung dieser im Vergleich mit der EXAFS scharfen und intensiven Resonanzen ist noch nicht verlässlich. Die XANES-Spektren verschiedener Proben bzw. Referenzen können aber im Sinne eines »Fingerabdrucks« der Nahordnung um das Absorberatom miteinander verglichen werden.

Die Übergänge in der XANES sind empfindlich auf Abschirmung der kernnahen Elektronen durch Elektronendichte am Absorberatom und erfahren in Abhängigkeit seiner Wertigkeit in Verbindungen eine chemische Verschiebung. Diese Verschiebung mit steigender Oxidationszahl ist in Abbildung 17 durch eine gestrichelte Linie verdeutlicht. Mit ihrer Hilfe können die Valenzen von Absorberatomen über Referenzmessungen bestimmt und durch Redoxvorgänge verursachte Variationen untersucht werden.

## 6.2 Erweiterte Feinstruktur (EXAFS)

Die Oszillationen oberhalb der Absorptionskante (EXAFS) sind schwächer und breiter als diejenigen in der XANES. Für die EXAFS ist eine verlässliche und relativ einfache theoretische Deutung entwickelt worden, deren moderne Fassung auf D. E. Sayers, E. A. Stern und F. W. Lytle zurückgeht.<sup>157</sup> Das in das Kontinuum angeregte Elektron wird dabei als sphärische, elektromagnetische Welle aufgefasst, die vom Absorberatom ausgeht. Sie wird an den nächsten Nachbarn gestreut und die gestreute Welle interferiert mit der ursprünglichen. Diese Interferenzen werden als Oszillationen detektiert, deren Intensität und Periodizität von der Koordinationsumgebung des Absorberatoms abhängt. Lange Bindungsabstände führen z.B. zu breiteren Oszillationen und hohe Koordinationszahlen zu größeren Intensitäten. Folgende grundlegende Gleichung beschreibt die EXAFS-Oszillationen  $\chi$  in Abhängigkeit des Wellenvektors  $k$ :<sup>158</sup>

$$\chi(k) = \frac{m}{2\pi \cdot \hbar^2 \cdot k^2} \sum_j \frac{N_j \cdot t_j(2k)}{R_j^2} \cdot e^{(-2k^2 \cdot \sigma_j^2)} \cdot e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda}\right)} \cdot \sin[2k \cdot R_j + \delta_j(k)], \quad (10)$$

wobei  $m$  die Masse des Photoelektrons,  $\hbar$  die Planck'sche Konstante,  $k$  der Wellenvektor,  $N_j$  die Koordinationszahl der  $j$ -ten Schale,  $t_j$  die Rückstreuraft der Streuatome,  $R_j$  der durchschnittliche Abstand der Koordinationsschale vom Absorberatom,  $\sigma_j^2$  die mittlere quadratische Abweichung von  $R_j$  (Debye-Waller-Faktor),  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\delta_j$  die Phasenverschiebung ist. Die beiden Exponentialterme berücksichtigen die endliche Lebenszeit des angeregten Zustandes bzw. die statisch/dynamische Unordnung des Systems. Die Beiträge der einzelnen Koordinationsschalen zu  $\chi(k)$  können durch eine Fourier-Transformation analysiert werden, durch die die Koordinationsschalen als radiale Abstandsverteilung um das Absorberatom erhalten werden kann. Aufgrund der unterschiedlichen Phasen der interferierenden Wellen werden in dieser Darstellung allerdings zu kurze Bindungsabstände erhalten. Diese Phasenverschiebung kann durch theoretische Berechnung oder durch Messung geeigneter Referenzproben mit bekannten Bindungsabständen berücksichtigt werden. Durch Analyse der EXAFS werden erhalten:

- die Abstände der Koordinationsschalen um das Absorberatom  $R_j$ ,
- die Art der nächsten Nachbarn (aus  $t_j$ ),
- die entsprechenden Koordinationszahlen  $N_j$ ,

- und ein Maß für die Unordnung im System  $\sigma_j^2$  (Debye-Waller-Faktor).

EXAFS-Analysen sind komplementär zu Beugungsmethoden, deren Anwendung sich auf kristalline Systeme beschränkt, und die über die langreichweite Ordnung gemittelte Werte liefern. EXAFS-Spektroskopie ist eine elementspezifische, lokale Methode, für amorphe Proben geeignet und weist ein Detektionslimit im ppm-Bereich auf..

### 6.2.1 Datenreduktion

Die Schritte vom gemessenen Spektrum  $\mu(E)$  zur radialen Abstandsverteilung  $|FT \chi(k)|R$  sind in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

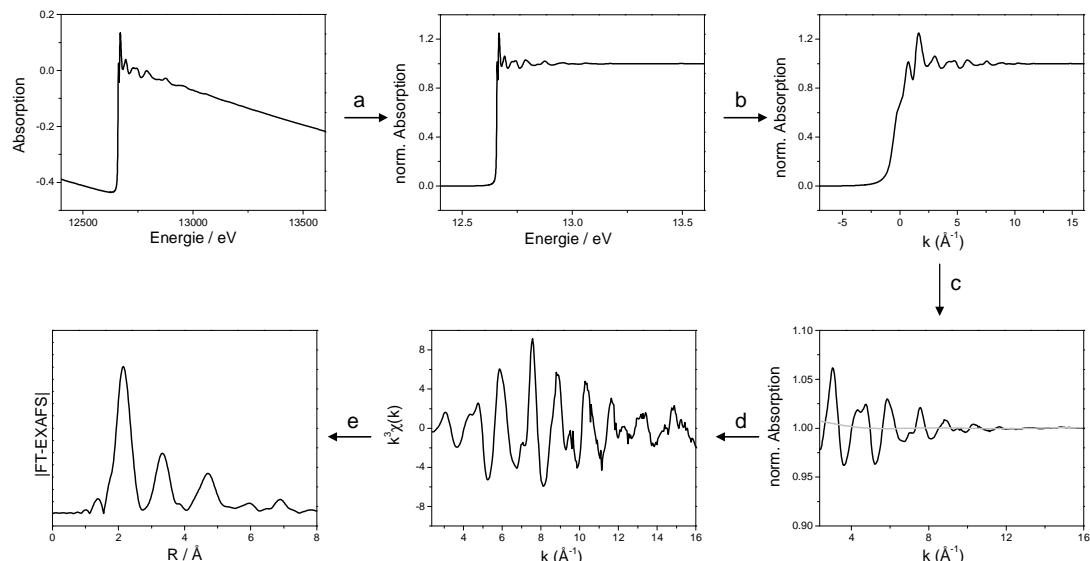


Abbildung 18 Datenreduktion eines EXAFS-Spektrums am Beispiel einer polykristallinen  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ -Probe (Pressling), die einzelnen Schritte a–e sind im Text erläutert.

Im Einzelnen sind dies<sup>153</sup>

- die Energiekalibrierung des gemessenen Spektrums  $\mu(E)$  anhand einer Referenzmessung,
- die Subtraktion des Untergrundes durch eine Anpassung an den Vorkantenbereich,

- die Normierung auf  $\mu_0=1$  (alles in Schritt a in Abbildung 18),
- die Bestimmung der Lage der Absorptionskante  $E_0$ , z.B. über die Nullstelle der zweiten Ableitung des Spektrums,
- die Transformation von  $\mu(E)$  nach  $\mu(k)$  über  $k \sim (E - E_0)^{1/2}$  (beides in Schritt b),
- die exakte Festlegung von  $\mu_0$ , z.B. durch Anpassung einer geeigneten Spline-Funktion (grau in Abbildung 18) an den EXAFS-Bereich von  $\mu(k)$  (Schritt c),
- die Umformung von  $\mu(k)$  in  $\chi(k)$  über  $\chi(k) = [\mu(k) - \mu_0(k)] \cdot \mu_0(k)^{-1}$ ,
- die Gewichtung mit  $k^n$  ( $n=1; 2; 3$ ), um die Amplitudendämpfung zu kompensieren (beides Schritt d mit  $k=3$ ),
- sowie die Fourier-Transformation von  $k^n \chi(k)$  zu  $|\text{FT } \chi(k)|(\mathbf{R})$  (Schritt e).

Die Datenreduktion der gemessenen Spektren wurde mit dem Programm »WinXAS« durchgeführt.<sup>159</sup>

### 6.2.2 Theoretische Spektren

Um genaue Werte für die Koordinationszahlen, die Debye-Waller-Faktoren und die Bindungsabstände zu ermitteln, muss das experimentelle EXAFS-Spektrum mit einem Modell mit bekannten Parametern verglichen werden. Diese Modelle können entweder aus experimentellen Spektren geeigneter Referenzsubstanzen erhalten oder theoretisch berechnet werden. Mit dem Programm »FEFF 8.20« sind solche Berechnungen ab-initio aus der Geometrie eines gegebenen Clusters von Streuatomen um ein Absorberatom möglich.<sup>160,161</sup>

Dabei laufen folgende Schritte ab:

- Die Streupotenziale werden berechnet und die absoluten Energien abgeschätzt.
- Die Phasenverschiebung, die Dipolmatrixelemente, Röntgen-streuungsquerschnitte und die Zustandsdichte werden berechnet.
- Die Hauptstreufade werden bestimmt.
- Die effektiven Rückstreuamplituden  $f_{\text{eff}}$  und die anderen EXAFS-Parameter werden für jeden Streupfad einzeln berechnet.

- Die EXAFS-Parameter eines oder mehrerer Streupfade werden kombiniert, um das theoretische EXAFS-Spektrum zu berechnen.

Die so erhaltenen Modelle können mit dem Programm »WinXAS«<sup>159</sup> an das experimentelle EXAFS-Spektrum angepasst werden. Dabei werden die interessierenden Parameter sukzessive freigegeben und verfeinert.

### 6.2.3 EXAFS von amorphen Festkörpern

Die Interpretation von EXAFS-Spektren von Proben mit mittlerer oder großer Unordnung kann erschwert sein.<sup>162</sup> Spektren solcher Proben zeigen meist nur die erste Koordinationschale um das Absorberatom, deren Amplitude sowohl von der Koordinationszahl  $N_j$  als auch vom Debye-Waller-Faktor  $\sigma_j^2$  bestimmt wird, der sich aus Beiträgen der statischen Unordnung und der dynamischen (thermischen) Unordnung zusammensetzt. Diese Beiträge können prinzipiell über temperaturabhängige Messungen getrennt werden.<sup>155</sup> Bei starker statischer Unordnung bzw. hohen Temperaturen kann für die Variation der einzelnen Abstände  $r_j$  um den Abstand der Koordinationschale  $R_j$  keine symmetrische Gauß-Verteilung, wie z.B. im korrelierten Debye-Modell, mehr angenommen werden, sondern Anharmonizitäten führen zu asymmetrischen Verteilungsfunktionen, die über einen Kummulant-Ansatz berücksichtigt werden müssen. Wird in solchen Fällen fälschlicherweise mit dem üblichen symmetrischen Ansatz gearbeitet, kann dies zu signifikanten Fehlern in den ermittelten Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren, aber auch zu Abweichungen für  $R_j$  führen. Für amorphe oder flüssige Systeme mit geringer bzw. symmetrischer Unordnung muss diese Überlegung allerdings nicht berücksichtigt werden.

## 7 Weitere Methoden

### 7.1 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Aufgrund der kleinen Wellenlänge von Elektronenstrahlung können durch Elektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM) wenige Mikrometer kleine Strukturen sichtbar gemacht werden, um auch sehr kleine Details der Proben erkennen zu können. Diese

Methode wurde vor allem für die optische Beurteilung der Kristallinität und der Korngrößen der Wirtsverbindungen für Interkalationsreaktionen genutzt.

Mit dem verwendeten Elektronenmikroskop ESEM XL 30 der Firma Philips kann zusätzlich eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (energy dispersive analysis of X-rays, EDAX) durchgeführt werden. Dabei wird die Probe mit Elektronen bestrahlt und die Atome zur Abgabe charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Der direkte Zusammenhang zwischen dem Spektrum der Fluoreszenzstrahlung und der Zusammensetzung der Probe wird für eine qualitative und halbquantitative Analyse ausgenutzt.

Die EDAX-Signale von Dünndfilmproben sind aufgrund der geringen Probenmenge nur schwach. Eine auf ca. 3 at.-% verlässliche Analyse ist möglich, wenn die zu bestimmenden Elemente Fluoreszenzlinien zeigen, die untereinander und mit dem Substratsignal nicht überlappen, eine relativ geringe Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls gewählt wird, um das Anregungsvolumen nahe der Probenoberfläche zu halten und lange Messzeiten angewendet werden.

## 7.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Topologie von Oberflächen kann mit der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) dargestellt werden. Dafür wird die Probe mit Hilfe eines Piezo-Scanners mit einer Nadel abgetastet. Die Nadel ist derart an die Probenoberfläche angenähert, dass sie durch abstoßende Wechselwirkung definiert verbogen wird (Contact-AFM). Die Biegung der Nadel, die sich an Oberflächenunebenheiten (Rauigkeit) verändert, wird mit einem Laser registriert und zu einem Topologiesignal verarbeitet.

AFM-Bilder zeigen ein Realbild der Probenoberfläche. Aus diesen Bildern kann die Oberflächenrauhigkeit (hier: root mean square roughness)  $R_{rms}$  nach folgender Formel berechnet werden:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}}, \quad (11)$$

wobei  $N$  die Anzahl an Datenpunkten und  $z$  der Wert des Topologiesignals ist. Eine besondere Anwendung der Rasterkraftmikroskopie an dünnen Filmen ist die Bestimmung der Filmdicke. Hierfür muss beim Bedampfen eine definierte Kante z.B. durch Einsatz einer

Blende entstanden sein. Durch Rastern über diese Kante kann die Gesamtfilmdicke direkt bestimmt werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 19 gezeigt.

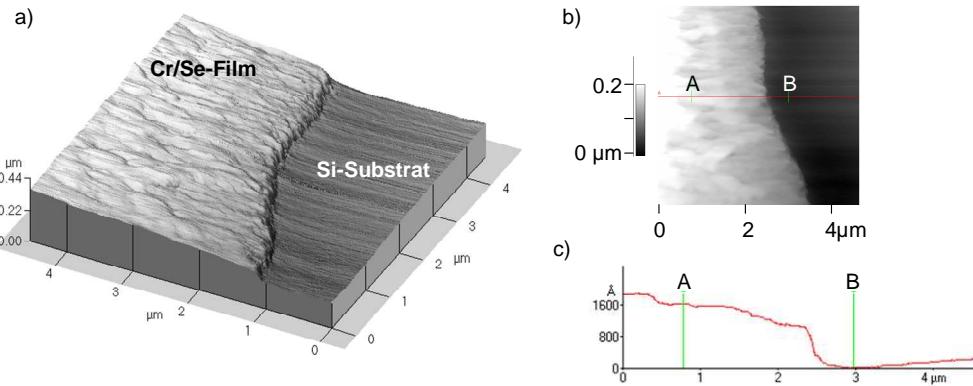


Abbildung 19 AFM-Bild einer Kante eines dünnen Cr/Se-Films (a, b), Topologie des Schnitts A-B zur Ermittlung der Filmhöhe von ca. 160 nm (c).

AFM-Bilder für diese Arbeit wurden mit einem Autoprobe CP der Firma Park erstellt und mit dem Programm »Image Processing« ausgewertet.

### 7.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Lithium kann nicht mit EDAX detektiert werden. Die Lithiumgehalte der Interkalationsverbindungen wurden deshalb mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ermittelt. Grundlage der AAS ist die Messung der Absorption bestimmter Energiebeträge  $E = hv$  durch Atome. Dabei gehen die äußeren Elektronen vom energetischen Grundzustand in einen energiereicheren, angeregten Zustand über. Man verwendet als Lichtquelle eine Lampe, die das Spektrum des zu bestimmenden Elementes aussendet. Die gewünschte Linie wird mit Hilfe eines Monochromators von den anderen Spektrallinien getrennt und durch die Absorptionszone geleitet, in der die durch thermische Dissoziation in einer Flamme oder in einem Graphitofen gebildeten Atome einen Teil des Lichtes absorbieren. Auf die Messung der Atomabsorption lässt sich das Lambert-Beer'sche Gesetz anwenden. Die Extinktion ist direkt proportional zur Konzentration eines Elementes in der Probe. Unter Verwendung von Eichlösungen mit bekannten Konzentrationen kann nun die Konzentration des interessierenden Atoms in der Probe bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Interkalationsgrades wurden interkalierten Proben in konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxid aufgelöst und der Lithium- und der Selengehalt dieser Lösungen mit einer Genauigkeit von ca. 0,5 % gemessen. Die Messungen wurden mit dem Gerät AAnalyst 300 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

#### 7.4 Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung

In einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchdringt ein fokussierter Elektronenstrahl eine dünne Probe (< 200 nm).<sup>163</sup> Sowohl abgelenkte als auch nicht abgelenkte Elektronen werden durch ein System von magnetischen Linsen auf einen Detektor, z.B. ein Fluoreszenzschirm, gelenkt und zu einem Bild verarbeitet. Aufgrund der kleinen Wellenlänge der Elektronen (0,037 Å für 100 keV Elektronen) und der Kohärenz der monoenergetischen Elektronen weisen TEM-Bilder eine laterale Auflösung von bis zu 2 Å auf. Durch ein geeignetes System magnetischer Linsen kann ein Vergrößerungsfaktor von bis zu  $10^6$  erreicht werden. Durch die geringe Dicke der Probe wird die Anzahl der Streuereignisse pro Elektron begrenzt, wodurch die Fokussierung und die Kohärenz des Elektronenstrahls nahezu beibehalten werden. TEM-Bilder weisen allerdings keine Tiefenauflösung auf.

In einem TEM können auch Elektronenbeugungsbilder aufgenommen werden. Elektronen zeigen deutlich stärkere Wechselwirkungen mit Materie als Röntgenstrahlen und auch Dünnfilmproben liefern gute Intensitäten. Während für einkristalline Proben punktförmige Reflexe entsprechend eines Schnitts durch den reziproken Raum gefunden werden, zeigen polykristalline Proben Beugungsringe, die bei texturierten Proben ungleichmäßig oder fragmentiert auftreten. Da bei der Elektronenbeugung dynamische Beugungseffekte auftreten, können die erhaltenen Reflexintensitäten Abweichungen von der Intensitätsverteilung bei der Röntgenbeugung (kinematische Näherung) aufweisen.

Ein Nachteil der Transmissionselektronenmikroskopie ist die aufwendige Probenpräparation für dünne Filme. Durch Abschleifen und Ionen-Bombardement muss das Substrat entfernt und der Film ausgedünnt werden, bis ein ausreichend dünnes, frei stehendes Filmsegment erhalten wird. EDAX-Messungen einer solchen Probe im TEM sind wegen der hohen Anregungsenergie und des fehlenden Substratuntergrunds sehr präzise. TEM-Bilder, Elektronenbeugungsmuster und EDAX-Spektren von Dünnfilmproben wurden für diese Arbeit in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Prof. Dr. W. Jäger an der Technischen Fakultät an einem STEM CM30 der Firma Philips aufgenommen.

## 7.5 Magnetmessungen

Untersuchungen des Verhaltens von Festkörperproben im magnetischen Feld sind hilfreich, um chemische Informationen über die Probe zu erhalten.<sup>164-166</sup> Dies betrifft insbesondere paramagnetische Substanzen, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen aufweisen, wie z.B. viele Übergangsmetallverbindungen. Die Abhängigkeit der Magnetisierung einer Probe vom angelegten magnetischen Feld wird von der magnetischen Suszeptibilität bestimmt, die für paramagnetische Proben positiv und von der Temperatur abhängig ist. Sie hängt direkt mit der Anzahl der ungepaarten Elektronen in der Verbindung zusammen. Oft können mit temperaturabhängigen Magnetmessungen die Oxidationszahlen der in der Probe vorhandenen Ionen bestimmt werden (»Spin only-Magnetismus«).

Zwischen den magnetischen Zentren können Wechselwirkungen auftreten, die die magnetischen Eigenschaften beeinflussen. Die Elektronen können in Bändern delokalisiert sein und zu einem temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus führen. Über die so genannten »direkten« oder »indirekten« Austauschwechselwirkungen benachbarter Zentren können langreichweitige kooperative Phänomene auftreten, welche zu Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus führen.

Die Magnetmessungen für diese Arbeit wurden an einer Faraday-Waage B-SU 20 der Firma Bruker im Temperaturbereich 80–300 K durchgeführt.

## 7.6 Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Mit magnetischer Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR) können verschiedene chemische Informationen gewonnen werden.<sup>167,168</sup> In einem NMR-Experiment wird eine makroskopische Probe in ein externes Magnetfeld definierter Richtung gebracht. Durch ein elektromagnetisches Feld im Radiofrequenzbereich, das senkrecht zum ersten Feld orientiert ist, werden Übergänge der Kernspins induziert. Die Antwort des Spinsystems der Probe wird von verschiedenen Kopplungswechselwirkungen beeinflusst. Aus den Spektren lassen sich Erkenntnisse über Struktur (Kopplung benachbarter Spins), Bindungsverhältnisse (chemische Verschiebung durch Abschirmung) und Dynamik (Einfluss der Mobilität der Sondenkerne auf die Linienbreite) des untersuchten Systems gewinnen.

Anders als bei den gut aufgelösten Spektren, die bei NMR-Messungen an Lösungen erhalten werden, zeigen Festkörper-NMR-Spektren oft nur sehr breite, unstrukturierte Absorptionssignale, da die Orientierungen der Spinvektoren zum äußeren magnetischen Feld im Festkörper fixiert und ihre Richtungen in Pulvern statistisch verteilt sind. Eine Technik,

schärfere Signale mit Festkörperproben zu erhalten, ist die »magic angle spinning« Methode (MAS), bei der die Probe mit einer mit der Linienbreite vergleichbaren Frequenz um eine Achse rotiert, die in einen Winkel von  $54,7^\circ$  zum Magnetfeld orientiert ist. Dabei wird über die anisotropen Wechselwirkungen im Pulver gemittelt.

Temperaturabhängige, MAS und statische  $^7\text{Li}$  NMR Messungen der Interkalationsproben wurden mit MSL 100 und MSL 400 Spektrometern der Firma Bruker im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Heitjans an der Universität Hannover durchgeführt.

# C Experimentelles

In diesem Kapitel werden die Synthesen beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Präparation der elementar modulierten Multischichten, die in einer speziellen Ultra-Hochvakuum-Bedampfungsanlage (UHV-Anlage, Kapitel 9.1) durchgeführt wurde, deren Weiterentwicklung Teil dieser Arbeit war.

## 8 Interkalationsreaktionen

Eine tabellarische Übersicht über die Interkalationsreaktionen ist im Anhang enthalten (Kapitel 15.1). Im Folgenden werden typische Reaktionen vorgestellt.

### 8.1 Synthesen der Wirtsverbindungen

$\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  und  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  wurden aus den Elementen dargestellt. 2 mmol-Ansätze wurden in Quarzampullen eingewogen, die evakuiert ( $p < 10^{-6}$  mbar) und anschließend abgeschmolzen wurden. Die Ampullen wurden im Ofen auf 950 °C geheizt und mindestens sieben Tage bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Wirtsverbindungen wurden in Form schwarzgrauer Pulver mit schwachem metallischem Glanz erhalten. Im SEM kann die plättchenförmige Kristallitform gut erkannt werden. Mehrere Plättchen mit den typischen Ausmaßen 2 – 15 µm sind zu größeren Agglomeraten zusammengeballt (Abbildung 20). Stichprobenartige EDAX-Messungen an verschiedenen Stellen ergaben, dass die Elemente entsprechend der eingewogenen Zusammensetzung homogen verteilt waren.

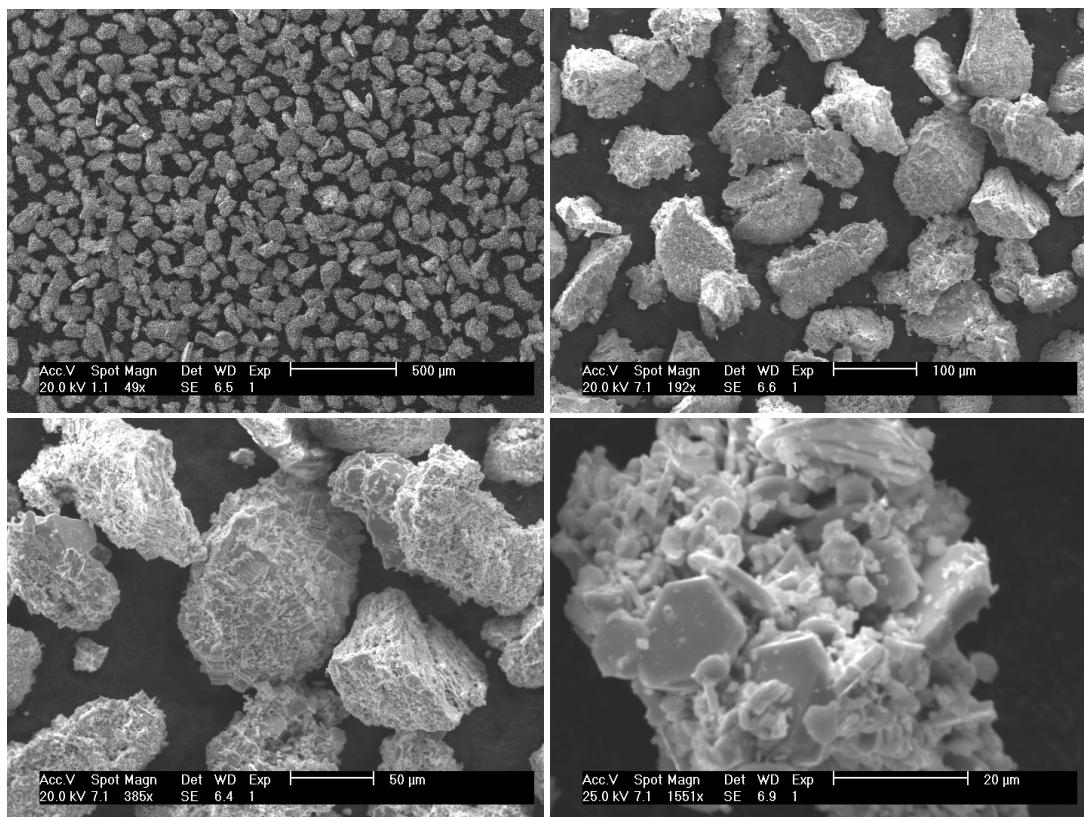


Abbildung 20 Repräsentative SEM-Aufnahmen der pulverförmigen Wirtsverbindung  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  bei verschiedenen Vergrößerungen.

Die Pulverdiffraktogramme der Wirtsverbindungen können mit den monoklinen Kristallstrukturen der Zielverbindungen erklärt werden. Rietveld-Verfeinerungen ergaben  $R_{\text{Bragg}}$ -Wert unter 10 % (Abbildung 22a, unten) für alle Proben.  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  und  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  wurden anschließend für die Interkalationsreaktionen verwendet. Um den Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößen auf die Interkalationsreaktion zu minimieren, wurde die Wirtsverbindung vor der Reaktion gesiebt und nur einzelne Fraktionen mit gut definierter Partikelgröße zur Interkalation verwendet (Abbildung 20).

## 8.2 Interkalationen mit Butyl-Lithium

Chemische Interkalationen mit BuLi wurden in einer Ar-Glovebox durchgeführt. Bei einem typischen Ansatz wurden 50 mg der Wirtsverbindung in einem Schraubdeckelglas in 5 mL 1,6 M BuLi suspendiert und regelmäßig aufgeschüttelt. Nach bestimmten Reaktionszeit-

intervallen (üblicherweise ein Tag) wurden Proben für die Röntgenbeugung und die AAS-Untersuchung entnommen und überschüssiges BuLi über einen Filtertiegel abgesaugt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit wasserfreiem Hexan gewaschen. Interkalationsreaktionen bei erhöhter Temperatur (50 – 60 °C) wurden in mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven oder fest verschlossenen Kulturröhrchen durchgeführt, die in der Glovebox präpariert, ausgeschleust, im Trockenschrank getempert und anschließend zur Aufarbeitung wieder in die Glovebox eingeschleust wurden. Die typische Reaktionszeit betrug 3–4 Tage.

Für in-situ-EDXRD-Untersuchungen wurden die Interkalationsreaktionen in Kulturröhrchen durchgeführt. Das Wirtsmaterial wurde in der Glovebox zusammen mit einem Magnetrührstäbchen eingewogen und das Röhrchen mit einem Gummistopfen verschlossen. Direkt vor der Reaktion wurde BuLi mit einer Spritze durch den Stopfen in das Röhrchen injiziert. Das Röhrchen wurde anschließend zusätzlich verschraubt, damit ein eventuell auftretender autogener Druck den Stopfen nicht aus den Röhrchen schiebt. Die Messungen wurden in dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Aufbau durchgeführt.

### 8.3 Deinterkalation

Die Deinterkalation wurde in bi-destilliertem Wasser durchgeführt. Nach bestimmten Reaktionszeitintervallen wurden Proben für die Röntgenbeugung und die AAS-Untersuchung entnommen, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. EDXRD-Untersuchungen der Deinterkalationsreaktion wurden in Kulturröhrchen in dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Aufbau durchgeführt.

### 8.4 Elektrochemische Interkalationen

Für elektrochemische Interkalationsreaktionen standen zwei Zellen zur Verfügung, die aus Teflon gefertigt und nach dem in Abbildung 10 gezeigten Schema aufgebaut sind. Die erste Zelle lässt sich durch Verschrauben hermetisch Abdichten und eignet sich für die genaue Messung des Zellpotenzials. Diese Messungen wurden in der Glovebox durchgeführt. Als Gegen- und Referenzelektroden wurden elementare Lithiumstücke verwendet. Die elektrischen Kontakte bestehen aus Molybdän, welches gegen Lithium-Interkalation inert ist. Ca. 100 – 150 mg des pulverförmigen Wirtsmaterials wurden bei einem Druck von 40 kN zu Tabletten mit einem Durchmesser von 8 mm gepresst. Anschließend wurden die Tabletten in reduzierter Ar-Atmosphäre in Glasampullen 3–4 Tage bei 540 °C gesintert.

Als Elektrolyt wurden ca. 5 mL 1 M LiClO<sub>4</sub>-Lösung in Ethylencarbonat und 1,2-Dimethoxyethan (1 : 1) verwendet. Die Interkalation wurde mit einem konstanten Strom von 100 µA durchgeführt (Galvanostat Keithley 2400 SourceMeter) und das Zellpotenzial zwischen Interkalations- und Referenzelektrode alle 30 s mit einem Multimeter (Keithley 2000 Multimeter) gemessen und mit dem Programm KEI V8<sup>105</sup> aufgezeichnet.

Die zweite Zelle ist nach oben offen.<sup>105</sup> Sie eignet sich für Messungen des Zellpotenzials und simultane in-situ-Röntgenbeugung an der Interkalationselektrode. Die Wirtstablette liegt auf einem höhenverstellbaren Molybdänstempel im Elektrolytraum. Nach der Präparation der Zelle in der Glovebox wird der Elektrolytraum mit PE-Folie versiegelt, die mit einem Gummiring fixiert wird (Abbildung 21).

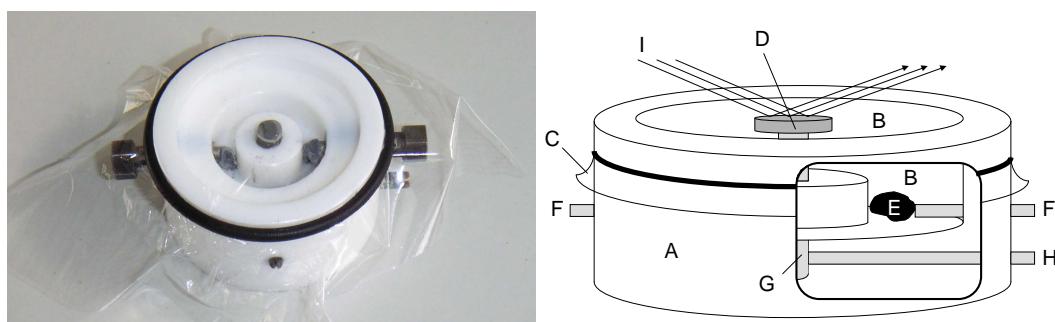


Abbildung 21 Foto und schematischer Aufbau der elektrochemischen in-situ-Zelle, A: Teflonkörper, B: Elektrolytraum, C: PE-Folie, D: Wirtselektrode, E: Li-Elektrode, F: Kontaktierung der Li-Elektrode, G: Höhenverstellung Wirtselektrode, H: Kontaktierung der Wirtselektrode, I: Röntgenstrahl.

Die versiegelte Zelle wird auf dem Röntgendiffraktometer D8 Advance (Kapitel 4.3) justiert und alle 20 min ein Diffraktogramm aufgenommen (Winkelbereich: 10 – 70 °2θ, Schrittweite: 0,05 °2θ, Messzeit pro Schritt: 0,5 s). Strukturdaten wurden mit Rietveld-Verfeinerungen ermittelt. Die geringe Messzeit, der eingeschränkte Winkelbereich und die üblicherweise starke Textur der schichtartigen Wirtsverbindungen beeinflusste die Qualität der Diffraktogramme, so dass R<sub>Bragg</sub>-Werte von 20 % erhalten wurden. Ein Beispiel für eine Rietveld-Verfeinerung der in-situ-Diffraktogramme ist in Abbildung 22b gezeigt. Die (00l)-Reflexe dominieren das Diffraktogramm. Neben den drei intensiven Reflexen der (00l)-Serie der monoklinen Phase erscheinen die 00l-Reflexe der sich bildenden trigonalen Phase bei kleineren Winkeln. Mit Kontrollmessungen und anschließender Rietveld-Verfeinerung von Diffraktogrammen der gemörserten Wirtsverbindung (Abbildung 22a)

bzw. der voll interkalierten Probe nach der elektrochemischen Interkalation (Abbildung 22c), die in Transmissionsgeometrie über einen ausreichenden Winkelbereich und mit langen Messzeiten durchgeführt wurden, konnten die Fehler der in-situ-Strukturdaten auf < 0,5 % abgeschätzt werden. Die mit in-situ-XRD detektierten Trends der strukturellen Veränderungen, z.B. die Expansion der Gitterparameter, können als verlässlich angesehen und qualitativ diskutiert werden.

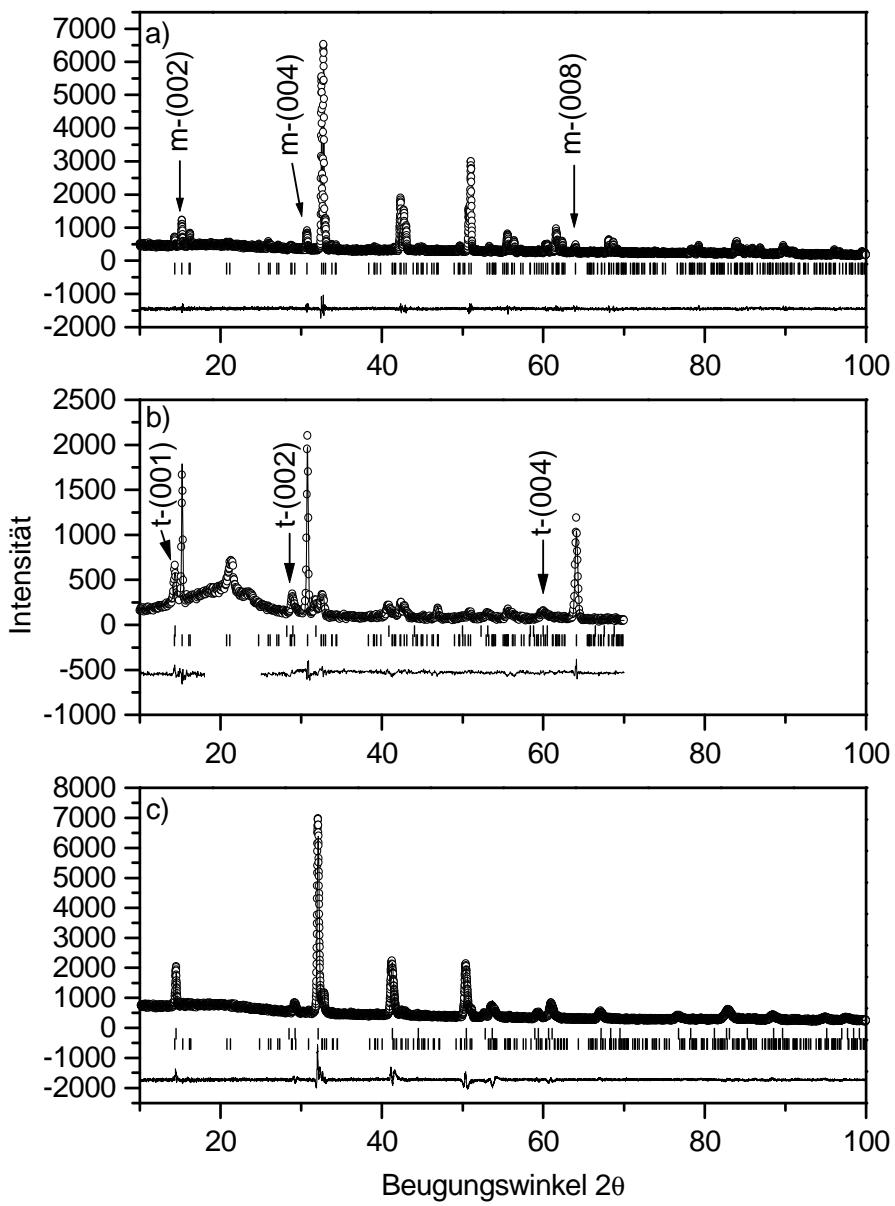


Abbildung 22 Rietveld-Verfeinerung einer Probe des  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ -Wirtes (a, Transmission); zwei-Phasen-Rietveld-Verfeinerung eines in-situ-Diffraktogramms der Wirtselektrode (b, Reflektion, (00l)-Textur,  $18-24^\circ 2\theta$ : PE-Folie) und eines Diffraktogramms der voll interkalierten Elektrode (c, Transmission); Kreise: Messung; Linie: berechnetes Diffraktogramm; senkrechte Striche: Positionen der Bragg-Reflexe; untere Linie: Differenz zwischen Experiment und Rechnung.

## 9 Dünnschichtreaktionen

Für Reaktion elementar modulierter Reaktanden müssen die entsprechenden Multischichtvorstufen synthetisiert werden. Dies geschah in einer Ultrahochvakuum (UHV)-Bedampfungsanlage nach der PVD-Methode (»physical vapor deposition«). Eine Tabelle mit den Bedampfungsparametern aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben findet sich im Anhang (Kapitel 15.2).

### 9.1 Die Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage

Die UHV-Anlage ist im Eigenbau entstanden.<sup>103,169,170</sup> Ihre Spezifikationen sind im Folgenden kurz aufgeführt:

- Schleusenkammer mit vier Plätzen für Substrathalter zum Probenwechsel ohne Belüftung des Rezipienten
- Magnetmanipulator zur Überführung der Substrathalter in den Rezipienten
- Sichtfenster zur genauen Justage der Bedampfungsposition
- Drei Plätze für Verdampferquellen
- Computergesteuertes Verschlussystem für die Verdampferquellen (»shutter«)
- Quarzwaage zur Messung von Schichtdicken
- Vakuumssystem mit zwei Turbomolekularpumpen, diversen Drucksensoren, Kryo-Kondensator und Ausheizvorrichtung

In dieser Anlage können Einzel- und Multischichten sowie Ko-Depositionsproben dargestellt werden. Dieser Aufbau wurde erfolgreich für die Synthese vieler Multischichtvorstufen in dieser Arbeit verwendet. Um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen, wurde ein Umbau der UHV-Anlage eingeleitet. Die wesentlichen Verbesserungen waren:

- Effektiver Einsatz der Quarzwaage durch Einbau eines Manipulators, der sowohl die Positionierung des Messkopfs am Bedampfungsleck zur Kalibrierung als auch eine simultane Messung während der Bedampfung an einer Position leicht neben dem Substrat erlaubt

- Einbau neuer Sichtfenster zur einfachen Justage und Funktionsüberprüfung des Shuttersystems
- Die Einbauten wurden durch einen neuen, größeren Rezipienten mit insgesamt sieben Positionen für Verdampferquellen ermöglicht, an dessen Planung Oliver Riemenschneider federführend beteiligt war und dessen Fertigung durch das Fritz-Haber-Institut der Max Planck-Gesellschaft, Berlin, geleitet wurde.
- Einbau einer zusätzlichen Turbomolekularpumpe für eine verbesserte Dynamik des Vakuums

Diese Änderungen ermöglichen, die Zusammensetzung und Schichtdicken der Multischichten deutlich besser zu kontrollieren. Die neue UHV-Anlage ist in Abbildung 23 dargestellt.

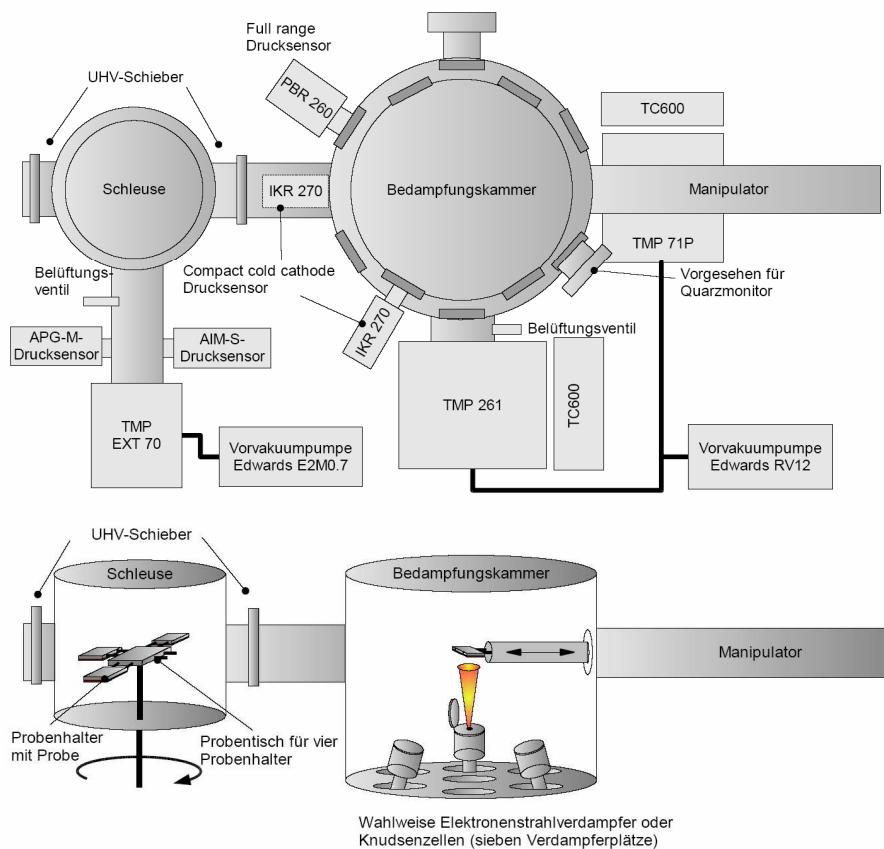


Abbildung 23 Schemazeichnungen der UHV-Anlage nach dem Umbau als Draufsicht und Seitenansicht (entnommen aus Referenz 171).

Chrom und Titan wurden mit Elektronenstrahlverdampfern (Focus EFM 3) bei einem konstanten Ionenstrom von 1 oder 2  $\mu$ A am Flussmonitor und einer Spannung von ca. 800 V zwischen Filament und Tiegel abgeschieden. Selen und Tellur wurden aus Knudsen-Zellen (Oxford Instruments) bei konstanter Temperatur verdampft. Während der Bedampfung wurde im Rezipienten ein Druck von  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  mbar erreicht. Als Substrate dienten ca. 1 cm<sup>2</sup> große Stücke von (100)-Siliziumeinkristallwafern.

## 9.2 Bedampfungspläne

Im ursprünglichen Aufbau der UHV-Anlage wurden die Einzelschichtdicken und damit auch die Zusammensetzung über die Öffnungsintervalle der Shutter bestimmt. Dabei wurde ein konstanter Fluss für Elektronenstahlverdampfer und Knudsen-Zellen angenommen und die Öffnungsintervalle innerhalb einer Multischichtsynthese wurden nicht variiert. Die Zusammensetzung und Schichtdicken wurden mit EDAX und XRR bestimmt und die erhaltenen Werte zur Kalibrierung der Parameter für die folgenden Proben genutzt. Zahlreiche Fehlerquellen, wie z.B. Variationen des Druckes, der Tiegelfüllhöhe oder der Schütteldichte der Materialien im Tiegel, führten zu Variationen in den Bedampfungsgraten und die Reproduzierbarkeit der Proben war eingeschränkt. Dies betraf insbesondere die Chalkogenschichten der Probenserien Chrom/Selen und Chrom/Selen/Tellur.

Eine deutliche Verbesserung bei der Synthese der Multischichtvorstufen wurde mit dem Umbau der UHV-Anlage erreicht. Durch den effektiven Einsatz der Quarzwaage konnten die Bedampfungsgraten der Elektronenstrahlverdampfer vor jedem Experiment genau ermittelt und die Öffnungsintervalle der Shutter angepasst werden. Die Knudsen-Zellen lieferten einen ausreichend breiten Bedampfungskegel, so dass die abgeschiedenen Schichtdicken während der Bedampfung direkt neben der Probe gemessen und die Öffnungsintervalle der Shutter direkt an das Dickeignal gekoppelt werden konnten. So konnten erfolgreich Multischichtproben mit geplanten Schichtdicken und Zusammensetzungen systematisch präpariert und reproduziert werden.

## 9.3 Temperierte Multischichten

Die Multischichten wurden von Raumtemperatur auf maximal 660 °C erwärmt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Temperung fand entweder in der MRI-HTK (Kapitel 4.5) unter in-situ-XRD-Bedingungen oder in Quarzrohren unter Argonatmosphäre im Röhrenofen statt. Typische Bedingungen für die in-situ-Temperung waren

Heizraten von 0,05 oder 0,1 °C/s und Temperaturintervalle von 10 oder 20 °C für die Aufnahmen der Diffraktogramme. Während des Abkühlens wurde alle 50 °C ein Diffraktogramm aufgenommen. Der Ofen wurde in einer Stunde auf die Zieltemperatur gebracht, dort eine Stunde gehalten und innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.



# D Ergebnisse und Diskussionen – kumulativer Hauptteil

Im kumulativen Hauptteil dieser Arbeit sind Veröffentlichungen und Originalmanuskripte zusammengestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind. Im Anschluss an die einzelnen Artikel bzw. Manuskripte werden die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen kurz zusammengefasst.

## 10 Lithium-Interkalation von $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$ ( $y = 1; 2$ )

Wichtige Vorarbeiten zur Lithium-Interkalation von  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  bzw.  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  wurden von Oliver Riemenschneider<sup>105,172</sup> und Joseph Wontcheu geleistet.<sup>173</sup> Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse bauen teilweise auf diesen Arbeiten auf.

### 10.1 Veröffentlichungen und Manuskripte

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen bzw. Originalmanuskripte zur Interkalation von Lithium in  $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$  ( $y=1; 2$ ):

- Lithium Intercalation into Monoclinic  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ : Synthesis, Structural Phase Transition and Properties of  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  ( $x = 0.1–2.8$ )
- The Reaction Mechanism of a Complex Intercalation System: In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$
- A Study of Li Intercalation into  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  Using Electrochemistry, in situ Energy Dispersive X-ray Diffractometry and NMR Spectroscopy

- Tuning the Magnetic Properties of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $0.2 < x < 0.7$ ) by Directed Deintercalation of Lithium

#### 10.1.1 Lithium Intercalation into Monoclinic $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ : Synthesis, Structural Phase Transition and Properties of $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ ( $x = 0.1 - 2.8$ )

Auf den folgenden Seiten ist die Veröffentlichung »Lithium Intercalation into Monoclinic  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ : Synthesis, Structural Phase Transition and Properties of  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  ( $x = 0.1 - 2.8$ )« von Malte Behrens, Oliver Riemenschneider, Wolfgang Bensch, Syilvio Indris, Martin Wilkening und Paul Heitjans abgedruckt, die in »Chemistry of Materials« (Ausgabe 18, 2006, S. 1569 – 1576) erschien.

# Lithium Intercalation into Monoclinic $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ : Synthesis, Structural Phase Transition, and Properties of $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ ( $x = 0.1\text{--}2.8$ )

Malte Behrens,<sup>†</sup> Oliver Riemenschneider,<sup>†</sup> Wolfgang Bensch,<sup>\*,†</sup> Sylvio Indris,<sup>‡</sup> Martin Wilkening,<sup>‡</sup> and Paul Heitjans<sup>‡</sup>

*Institute of Inorganic Chemistry, University of Kiel, Olshausenstrasse 40–60, 24098 Kiel, Germany, and Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, University of Hannover, Callinstrasse 3–3a, 30167 Hannover, Germany*

Received August 18, 2005. Revised Manuscript Received November 15, 2005

The intercalation reaction of Li into the complex ternary selenide  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  was investigated as function of time and temperature. The treatment of the host compound with a solution of butyl lithium in *n*-hexane ( $\text{BuLi}$ ) leads to Li insertion up to the composition  $\text{Li}_{2.8}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . The intercalation reaction is accompanied by a structural phase transition of the host material. The monoclinic symmetry of pristine  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  is changed to trigonal when  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  exceeds approximately 0.4. With increasing Li content the axes of the new trigonal unit cell are significantly enlarged. The structural phase transition was characterized by Rietveld refinement of X-ray (XRD) powder patterns for different values of  $x$ . The phase transition is electronically driven rather than being due to geometric reasons. Immediately after removal of the excess  $\text{BuLi}$  of partially intercalated phases, the product is not in equilibrium and undergoes a structural relaxation. When the lithiated products are treated with water, the intercalated Li is removed while the symmetry does not switch back from trigonal to monoclinic. The final composition of the deintercalated samples was always  $\text{Li}_{\sim 0.4}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . The strain of the samples introduced by the Li insertion and the phase transition was investigated with line profile analysis (LPA) of the XRD patterns. The intercalation reaction is accompanied by a strong increase of the strain. Static  $^7\text{Li}$  NMR measurements of the fully intercalated sample  $\text{Li}_{2.8}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  show a broad line due to the strong interaction of the Li nuclei with the Cr ions.  $^7\text{Li}$  magic angle spinning (MAS) NMR studies reveal the presence of two nonequivalent Li sites.

## Introduction

Lithium intercalation compounds have drawn a lot of attention during the past decades, because of their possible application as electrode materials in alkali metal batteries.<sup>1–6</sup> Formally, the host compounds are reduced during the intercalation process as they accept an electron from elemental Li (discharging the battery), or they are oxidized as Li is deintercalated (charging the battery). Investigations of intercalation reactions of transition metal dichalcogenides (TMDC) played an important role in understanding fundamental steps of intercalation processes. TMDC's ( $\text{MX}_2$  with M = transition metal of groups 4–6, X = S, Se) as host lattices have been of particular interest because of their ability

to isomorphously substitute M and/or X. Alkali metal intercalation in the van der Waals gaps between  $\text{MX}_2$  layers results in an enlargement of the interlayer distance. Structural phase transitions and changes of the electronic properties may occur during the intercalation process and have been extensively investigated. Systematic studies revealed a relation of structural and electronic features in a given series of A<sub>x</sub>M<sub>y</sub>X<sub>z</sub> compounds (A = alkali metal).<sup>7–12</sup> Some TMDC's are also suitable electrode materials for Li batteries.<sup>6,13</sup>

Most of the transition metal chalcogenides M<sub>y</sub>X<sub>z</sub> with M:X ratios > 0.5 exhibit a three-dimensional structure. In these compounds void spaces are often present in the form of tunnels, and examples of intercalation of guests in such 3D hosts are well-known.<sup>14–16</sup> The chromium chalcogenide  $\text{Cr}_5\text{Se}_8$ , which also crystallizes in a 3D structure with accessible

- \* To whom correspondence should be addressed. Telephone: +49 431 880-2406. Fax: +49 431 880-1520. E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de.
- <sup>†</sup> University of Kiel.
- <sup>‡</sup> University of Hannover.
- (1) Murphy, D. W.; Christian, P. A. *Science* **1979**, *205*, 651.
- (2) Besenhard, J. O. In *Progress in Intercalation Research*; Müller-Warmuth, W., Schöllhorn, R., Eds.; Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands, 1994.
- (3) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725.
- (4) McKinnon, W. R.; Hearing, R. R. *Mod. Aspect. Electrochem.* **1983**, *15*, 235.
- (5) Benco, L.; Barras, J.-L.; Atanasov, M.; Daul, C.; Deiss, E. *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 503.
- (6) Abraham, K. M.; Pasquariello, D. M.; Schwartz, D. A. *J. Power Sources* **1989**, *26*, 247.

- (7) Brec, R.; Prouzet, E.; Ouvrard, G. *J. Power Sources* **1993**, *43*, 277.
- (8) Molinié, P.; Trichet, L.; Rouxel, J.; Bertier, C.; Chabre, Y.; Segransan, P. *J. Phys. Chem. Solids* **1984**, *45*, 105.
- (9) Whangbo, M. H.; Trichet, L.; Rouxel, J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1824.
- (10) Frindt, R. F. *NATO ASI Ser., Ser. B (Chem. Phys. Intercalation)*, **1987**, *1987*, 172, 195.
- (11) Omloo, W. P. F. A.; Jellinek, F. *J. Less Common Met.* **1970**, *20*, 121.
- (12) Brec, R.; Deniard, P.; Rouxel, J. In *Progress in Intercalation Research*; Müller-Warmuth, W., Schöllhorn, R., Eds.; Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands, 1994.
- (13) Dominko, R.; Arèon, D.; Mrzel, A.; Zorko, A.; Cevc, P.; Venturini, P.; Gaberscek, M.; Remskar, M.; Mihailovic, D. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1531.
- (14) Schöllhorn, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 983.

sites, was shown to be stable only at high pressures and high temperatures.<sup>17,18</sup> It is believed that Cr(IV) is not stable under ambient conditions in an environment of Se or S, and one way to stabilize a compound with the Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> structure type is the partial substitution of Cr by Ti, which adopts the required oxidation state +IV much easier than Cr. According to this assumption we recently presented the new ternary selenide Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>, which is stable at room temperature and could be prepared under ambient pressure.<sup>19</sup> This compound exhibits some interesting features such as an unusual metal atom distribution and magnetic spin glass behavior. The structural relationship of Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> with the TMDC's is obvious, if Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> is treated as a partially self-intercalated compound with formula (M<sub>1</sub>M<sub>0.25</sub>)Se<sub>2</sub> (M = Cr, Ti). The 0.25 metal atoms per formula unit reside in the "van der Waals gap", leaving the remaining sites within the "gap" free for guest atoms. These void sites in the structure of Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> make this compound a promising host material for intercalation experiments. Furthermore, the electronic structure of Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> allows an intercalation of guest atoms with a simultaneous charge transfer from the guest to the host. Li intercalation in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> was found to be possible and preliminary results were presented before.<sup>20</sup> Such an intercalation with electron transfer from the guest to the host allows a stepless tuning of the electronic structure of the material. In addition, the intercalation reaction is performed under ambient conditions and is a soft chemistry route for the design of physical properties of new materials. Here, we report on the synthesis, structural properties, and NMR spectroscopic data of the intercalation and deintercalation products Li<sub>x</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> (0 < x < 3).

## Experimental Section

**Synthesis.** The host compound Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> was synthesized from the elements as described elsewhere.<sup>19</sup> Phase purity of the samples was checked with a Rietveld refinement before intercalation, which resulted in  $R_{\text{Bragg}}$  factors better than 5%. The intercalation reaction was performed in 1.6 M BuLi in *n*-hexane (BuLi) as the source of Li in a glovebox with Ar atmosphere. In a typical reaction 50 mg of Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> was suspended in 5 mL of BuLi. This is roughly a molar Li excess of 50:1. The samples were filtered and washed with *n*-hexane after the reaction. To minimize crystallite size effects, the Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> powder was sieved prior to the reaction with a  $\mu$ -sieve and only the 73–100  $\mu\text{m}$  fraction was used for the intercalation reactions. Note that these particles are agglomerates of small crystallites with a size ranging from 2 to about 15  $\mu\text{m}$ . Reactions at elevated temperatures were performed in a sealed Teflon-lined steel autoclave under Ar atmosphere at 60 °C with typical reaction time of 3 days. Deintercalation was done in demineralized water at ambient temperatures. Samples were collected from the reaction

- (15) James, A. C. W. P.; Goodenough, J. B. *J. Power Sources* **1989**, *26*, 277.
- (16) Kriger, Y. G.; Mishchenko, A. V.; Semenov, A. R.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. E. *Phys. Solid State* **2000**, *42*, 257.
- (17) Sleight, A. W.; Bither, T. A. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 566.
- (18) Huppertz, H.; Lüthmann, H.; Bensch, W. Z. *Naturforsch.* **2003**, *58B*, 934.
- (19) Bensch, W.; Sander, B.; Näther, C.; Kremer, R. K.; Ritter, C. *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 559.
- (20) Riemschneider, O.; Behrens, M.; Bensch, W.; Indris, S.; Heitjans, P. In *Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion*; Chowdari, B. V. R., Yoo, H.-L., Choi, G. M., Lee, J.-H., Eds.; World Scientific Publishing: Singapore, 2004.

mixture at certain time intervals during intercalation and deintercalation for characterization with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and chemical analysis.

**X-ray Diffraction.** X-ray diffraction (XRD) data were collected in transmission geometry on a STOE Stadi-P diffractometer equipped with a linear PSD and a Ge monochromator using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). The samples were protected against atmosphere by sealing the sample holder with X-ray transparent foil. Powder patterns were recorded in the  $2\theta$  range of 10–90° with a step width of 0.01°. The counting time per step was typically around 1 h. Rietveld refinements of the patterns were done using the program package FULLPROF.<sup>21</sup> The background was treated using linear extrapolation between manually selected points. The reflection profiles were modeled with Thompson–Cox–Hastings pseudo Voigt functions using three parameters. Preferred orientation was accounted for by the March–Dollase function. The zero point was refined as a global parameter.

The line profile analysis (LPA) was performed by single profile fitting of selected, well-resolved reflections using the program package WinXPow.<sup>22</sup> Profiles were modeled with the Pearson VII function. The integral breadths  $\beta$  were corrected for the instrumental line broadening using a powder pattern of LaB<sub>6</sub> as a standard.

**Atomic Absorption Spectroscopy.** The degree of lithiation of the samples was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) on a Perkin-Elmer AAAnalyst 300 device. The sample was dissolved in HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the Li and Se contents were analyzed in several scans. The accuracy was calculated on the basis of the number of analyses to be about 0.5%.

**Scanning Electron Microscopy.** The morphology of the samples was investigated using scanning electron microscopy (SEM) on a Philips ESEM XL-30.

**Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.** <sup>7</sup>Li NMR measurements were performed at magnetic fields of 4.7 T (resonance frequency of 78 MHz) and 9.4 T (155 MHz) with Bruker MSL 100 and MSL 400 spectrometers. Static measurements were done in the temperature range from 120 to 450 K. Magic angle spinning (MAS) NMR measurements on <sup>7</sup>Li were performed at 155 MHz with a spinning rate of 15 kHz at temperatures between 200 and 360 K. Spectra were referenced to 1 N LiCl aqueous solution.

## Results and Discussion

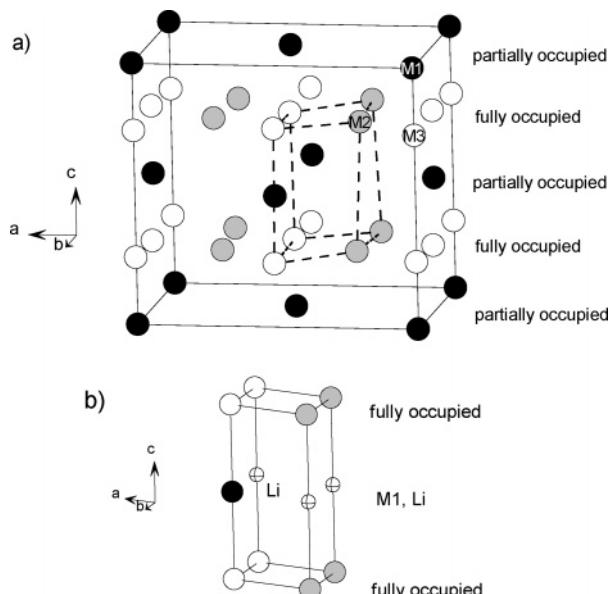
A detailed description of the structure of the host compound was already given elsewhere.<sup>19</sup> A brief introduction of the most important structural details is given in this first short paragraph. Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> crystallizes in the nonconventional space group *F*2/*m* (transformation matrix for *C*2/*m*: (001), (010), (0.5 0 0.5)). The lattice parameters are summarized in Table 1. The structure can be derived from the NiAs structure type if metal atoms are removed in an ordered way from every second metal atom layer perpendicular to the crystallographic *c*-axis, yielding empty sites in the structure. There are three crystallographically independent sites for the metal atoms: M1, M2, and M3 (Figure 1a). All metal atoms are in a distorted octahedral environment of six Se atoms. The MSe<sub>6</sub> octahedra in the fully occupied layers (M2 and M3) are connected via common edges, while half of the M3Se<sub>6</sub> octahedra share common faces with the M1Se<sub>6</sub> octahedra in the partially occupied layers. The metal

(21) Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF*; Laboratoire Leon Brillouin: Gif-sur-Yvette Cedex, France, 2005.

(22) *ProgramWinXPow*; STOE GmbH: Darmstadt, Germany, 2001.

**Table 1.** Structural Data and Details of the Structure Refinement of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8^{19}$  and  $\text{Li}_{0.65}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  Obtained after 20 day Intercalation in BuLi at Room Temperature

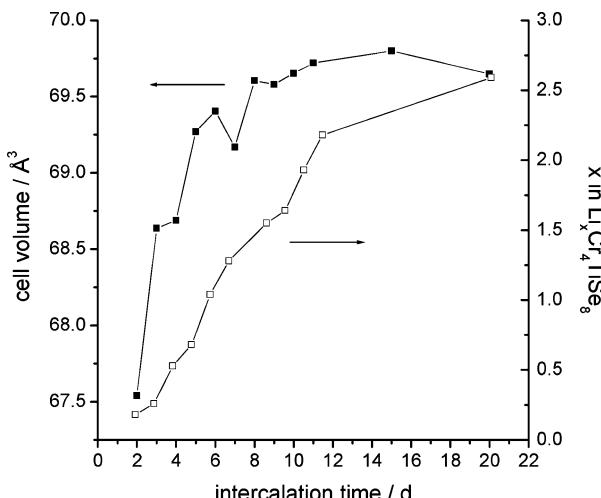
	$\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$	$\text{Li}_{0.65}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$
$a, \text{\AA}$	12.368(2)	3.626(3)
$b, \text{\AA}$	7.1808(2)	3.626(3)
$c, \text{\AA}$	11.605(2)	6.114(6)
$\alpha, \text{deg}$	90	90
$\beta, \text{deg}$	91.06(2)	90
$\gamma, \text{deg}$	90	120
$V, \text{\AA}^3$	1030.6(2)	69.648(3)
$Z$	4	1
crystal system	monoclinic	trigonal
space group	$F2/m$	$P\bar{3}m1$
refinement	single crystal: $R1^a = 2.15\%$ $WR2^a = 4.61\%$ $GOF^b = 1.012$	powder data: $R_{\text{Bragg}} = 4.52\%$ $R_{\text{wp}} = 13.7\%$ $\chi^2 = 3.63$

<sup>a</sup> For 619 reflections  $F_0 > 4\sigma F_0$ . <sup>b</sup> For all reflections.**Figure 1.** Crystal structure of (a)  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  and (b)  $\text{Li}_{x \approx 0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ . Selenium atoms are omitted for clarity. Different crystallographic metal atom sites are shown in grey, black, and white and metal atom layers are marked as fully occupied or vacant in a. In b the same color scheme for the metal atoms as in a was applied to demonstrate the structural relationship between the two phases.

distribution was determined with neutron scattering experiments, and Ti was found to reside in the fully occupied metal atom layers only (M2 and M3). All M–Se distances are in the normal range. The metal-to-metal separations are 3.299(1) and 3.399(1) and 3.602(1) Å in the fully occupied layer, and due to the face-sharing octahedra the M1–M3 atoms have short contacts of 3.005(1) Å. Such short metal-to-metal distances are typical for chromium chalcogenides.<sup>23–26</sup> For a more detailed discussion of the crystal structure and the magnetic properties of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  the reader is referred to the reference mentioned above.

The usage of BuLi as Li source was shown to be an easy and elegant route for intercalation experiments on transition

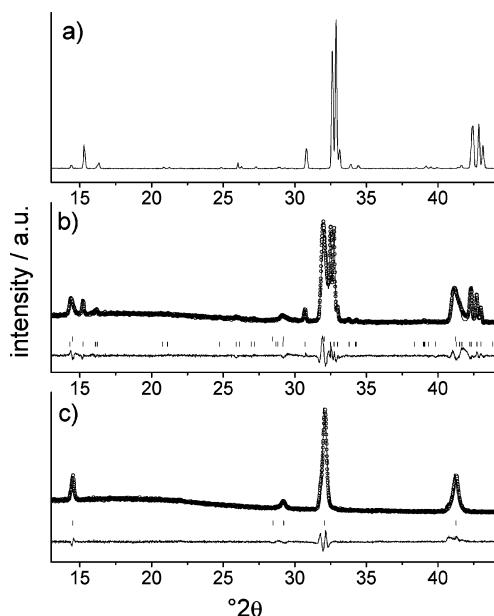
- (23) Hayashi, A.; Ueda, Y.; Kosuge, K.; Murata, H.; Asano, H.; Watanabe, N.; Izumi, F. *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 346.
- (24) Klepp, K.; Boller, H. *J. Solid State Chem.* **1983**, *48*, 388.
- (25) Bensch, W.; Helmer, O.; Näther, C. *J. Solid State Chem.* **1996**, *127*, 40.
- (26) Bensch W.; Wörner, E.; Muhler, M.; Ruschewitz, U. *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 234.

**Figure 2.** Increase of Li content  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  with intercalation time for an intercalation reaction of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  in BuLi at room temperature (open symbols) and variation of the unit cell volume of the newly developing phase  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $x' = x/4$ ) (closed symbols). The upper compositional limit with  $x = 3$  ( $x' = 0.75$ ) is not reached because the reaction is not complete at room temperature. The lines are guides for the eyes.

metal chalcogenides because the reaction proceeds under ambient conditions.<sup>27–29</sup> The application of a vast excess of Li in the solution exerts a “Li pressure” onto the host material and can be considered as the driving force of the intercalation. One has to keep in mind that this “pressure” stops immediately as the samples are removed from the solution followed by the workup. Directly after the separation of the lithiated phase from the excess BuLi usually nonequilibrated samples are obtained, and a relaxation starts that can be regarded as a room-temperature annealing.<sup>30</sup> This relaxation process will be discussed in detail below.

The reaction of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  with BuLi at room temperature was interrupted after certain reaction time intervals. It was found to be relatively fast at the beginning and to slow with increasing reaction time (Figure 2). We note that the X-ray data of the sample obtained after 7 days could not be measured directly after the workup due to technical reasons explaining the drop of the unit cell volume, whereas all other XRD patterns were taken immediately to account for the structural relaxation. Even after about 20 days the composition is about  $\text{Li}_{2.6}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ , slightly below the limit obtained by reactions at 60 °C, which are much faster, yielding samples with  $x = 2.75$  in only 3 days. When  $x$  becomes larger than approximately 0.4, a structural phase transition from monoclinic to trigonal can be observed in the XRD patterns. The new reflections are indexed on the basis of a trigonal cell with space group  $P\bar{3}m1$ . Unfortunately, the reactions at room-temperature always yield a mixture of the lithiated product and the genuine material. Figure 3 shows powder patterns of the starting material  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  (Figure 3a), of a sample with both phases (reaction at room temperature, intercalation time 6 days; Figure 3b) and of the intercalated phase obtained after a 3 day treatment with BuLi at 60 °C

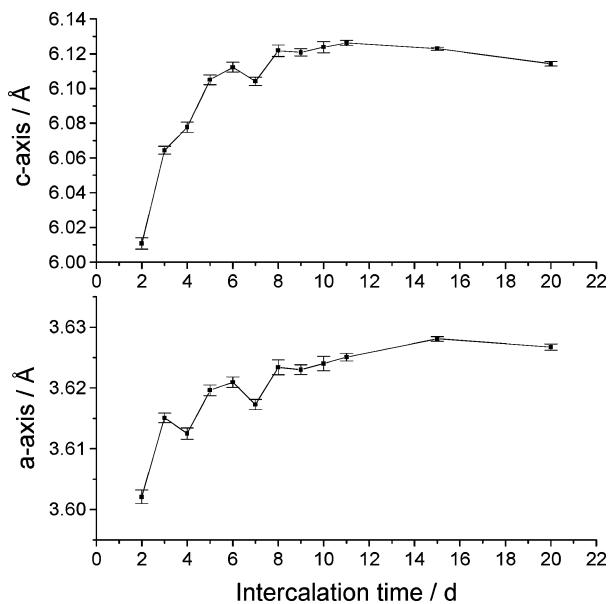
- (27) Dines, M. B. *Mater. Res. Bull.* **1975**, *10*, 287.
- (28) Whittingham, M. S.; Dines, M. B. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1387.
- (29) Schöllhorn, R. *Physica B* **1980**, *99*, 89.
- (30) Rouxel J. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1986**, *83*, 841.



**Figure 3.** Sections of the powder diffraction patterns of (a) the starting material  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ , (b) a phase mixture of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  and  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  with an average composition  $\text{Li}_{0.65}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_8$  obtained at room temperature, and (c) phase-pure product  $\text{Li}_{0.69}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  obtained at  $60^\circ\text{C}$ . Rietveld refinement was done for b and c. Open circles, experimental data; full lines, fitted pattern; vertical bars, position of Bragg reflections; bottom curve, difference between measured and fitted data.

(Figure 3c). The biphasic nature of the room temperature samples is probably due to the relatively slow diffusion of Li in the host. Well-equilibrated single-phase samples  $\text{Li}_{x>0.4}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  with intermediate intercalation degrees can be prepared by the following procedure: The fully intercalated single-phase sample obtained at temperatures above  $60^\circ\text{C}$  is allowed to relax after removal of the excess BuLi. The structural relaxation was found to be much faster for phase-pure trigonal samples than for biphasic samples as they are closer to equilibrium from the beginning. No more structural changes were detected after 3 days. The Li content can then be adjusted by deintercalation in water. The deintercalation is discussed later in more detail. The lattice parameters of the host material and the intercalated phase were determined by Rietveld refinements, and the results are summarized in Table 1. The evolution of the lattice parameters of the trigonal phase with intercalation time is shown in Figure 4. Both the  $a$  and  $c$  axes as well as the unit cell volume are enlarged with increasing Li content. For the first 6 days a pronounced increase of the cell volume with time is observed which significantly slows down at longer intercalation times. From a crystallographic point of view the trigonal reaction product should be formulated as  $\text{Li}_{x'=0.69}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  rather than  $\text{Li}_{x=2.75}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  ( $x' = x/4$ ), demonstrating the relation to TMDC's mentioned already in the Introduction. The relations between the axes are as follows:  $a(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \approx 2\sqrt{3}a(\text{Li}_{x'\approx0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2)$ ,  $b(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \approx 2a(\text{Li}_{x'\approx0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2)$ , and  $c(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \approx 2c(\text{Li}_{x'\approx0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2)$ .

The crystal structure of the developing trigonal  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  phase is shown in Figure 1b. The cell is outlined in Figure 1a in the unit cell of monoclinic  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  to demonstrate the close structural relationship between the two phases. In the structural model used for the Rietveld refinements Li atoms were not considered. In the TMDC-



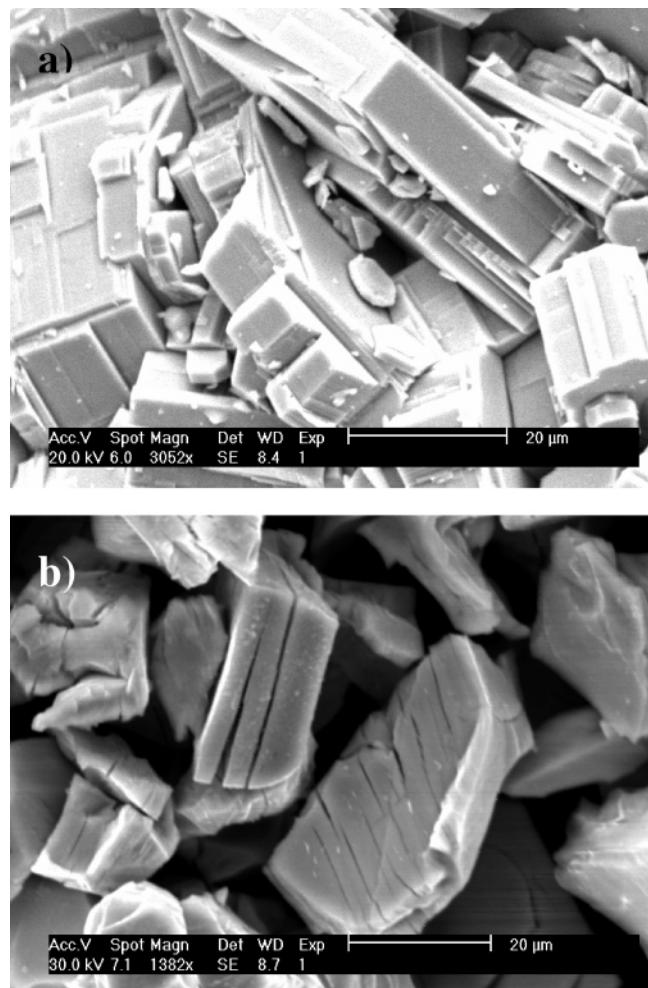
**Figure 4.** Variation of the lattice parameters of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  with intercalation time. Note the different scales for the two plots. The  $c$ -axis is enlarged about three times as much as the  $a$ -axis. The lines are guides for the eyes.

like structure, the M2/M3 atoms of the monoclinic phase are structurally equal and form the fully occupied layer of the trigonal phase (Figure 1). The M1 atom is located in the van der Waals gap together with the  $\text{Li}^+$  ions. It can be assumed that the M1 atom is not mobile and the true cell of the intercalated phase should be larger than that used for the refinements. But in the powder patterns no additional reflections were found indicating a superstructure. Hence, in the discussion of the experimental results the structural model applied for the Rietveld refinements is used.

The  $\text{MSe}_6$  octahedra are less distorted in  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  than in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ , with all angles being near the ideal values. The M–Se distances in the fully intercalated material are  $2.646(1)$  Å for octahedra located in the partially occupied metal atom layers and  $2.514(1)$  Å for octahedra in the full metal atom layers, which is on average  $0.048$  Å longer than in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . The M–M distances within the full layers measure  $3.625(1)$  Å, and the interlayer distance is  $3.057(1)$  Å.

In the monoclinic host structure the intralayer M–M separations are  $3.299$ ,  $3.399$ , and  $3.602$  Å (average,  $3.460$  Å). In the intercalated material the intralayer M–M distance of  $3.625$  Å is about 4.7% longer than the average distance in the pristine compound, and the interlayer distance is expanded by roughly 2%. In this respect the system does not behave like a layered phase where the main lattice parameter expansion upon intercalation is usually found perpendicular to the layers.<sup>31</sup> This is clearly the effect of the Cr atoms in the van der Waals gap, which pins the layers together by Cr–Se interactions. Nevertheless, also a weak intralayer expansion was observed in TMDC's which can be attributed mainly to electronic effects. A strong elongation of the intralayer Cr–Cr distance was found for the intercalation of K in  $\text{CrSe}_2$ .<sup>32</sup> The Cr–Cr separation is  $0.2$  Å longer in  $\text{KCrSe}_2$  than in  $\text{K}_{0.6}\text{CrSe}_2$ . This effect was attributed to

(31) Whittingham, M. S. *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 41–99.

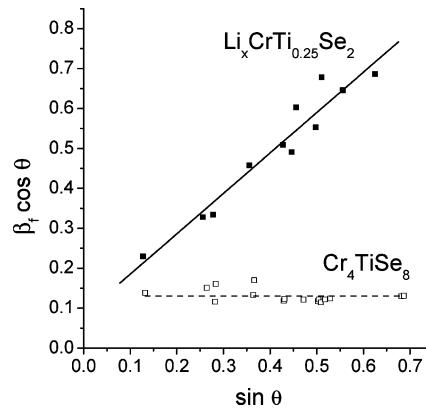


**Figure 5.** SEM micrographs of the starting material  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  (a) and the lithiated phase  $\text{Li}_{0.25}\text{CrTi}_{0.75}\text{Se}_2$  (b).

the increasing number of d electrons localized on the Cr centers and the resulting stronger repulsion. In the  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8/\text{Li}_{0.25}\text{CrTi}_{0.75}\text{Se}_2$  system an increase of the M–M distance in the full metal atom layers is observed, which is a hint that the main redox centers of the host are located in the fully occupied metal atom layers and that electrons are transferred from Li to these centers during the intercalation process. It cannot be decided from the XRD results whether Ti or Cr or both are reduced by the Li intercalation. First electrochemical results strongly suggest that Ti is reduced first.<sup>33</sup>

The Li atoms could not be located, but it can be assumed that the Li atoms reside in octahedral voids. Another possibility is that  $\text{Li}^+$  is located in tetrahedral sites. However, this is not very likely because very short intralayer  $\text{Li}^{\text{tetra}}\text{--Cr}$  contacts of 2.245(1) Å would result. Due to the electrostatic repulsion between  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Li}^+$ , the octahedral sites should be favored. The shortest  $\text{Li}^{\text{oct}}\text{--Cr/Ti}$  distance is then 3.057(1) Å.

As noted above the platelike crystals of the starting material measure typically 2 to about 15 μm (Figure 5a), and an interesting observation is that during the intercalation reaction the crystal morphology significantly changes. SEM



**Figure 6.** Williamson–Hall plot to identify the nature of line broadening introduced by Li intercalation in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . Open squares, reciprocal integral breadths  $\beta^*$  for selected, well-resolved reflections of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ ; dashed line, the fit; full squares,  $\beta^*$  for selected, well-resolved reflections of  $\text{Li}_{0.25}\text{CrTi}_{0.75}\text{Se}_2$ ; full line, the linear fit.

investigations reveal that after the intercalation reaction the crystals exhibit pronounced damages (Figure 5b). The crystallites show cleavages which are parallel to the lateral extension of the crystals; i.e., they are orientated perpendicular to the c-axis resembling typical TMDC materials and demonstrating the structural relationship of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  to the TMDC's.

In the X-ray powder patterns of the newly developing trigonal phase a pronounced reflection profile broadening compared to the starting material is obvious (Figure 3). A line profile analysis (LPA) was applied to identify the microstructural effects that might contribute to the broadening.<sup>34</sup> The nature of the broadening is then identified from a Williamson–Hall (W–H) plot (Figure 6).<sup>35</sup> The data for the reflections of the starting material  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  are on a horizontal line, indicating that strain can be neglected. This is a typical result for a material prepared at high temperature. The apparent size of coherent diffracting domains determined by the W–H plot is about 626 Å. On the other hand, the data points of the intercalated trigonal phase are on a straight line with a positive slope, indicating that the line broadening is due to a pronounced isotropic strain effect. Semiquantitative evaluations applying the Wilson equation<sup>36</sup> show that the strain is increased by a factor of approximately 10 during the intercalation process. The large amount of strain present in the lithiated product is visible in the SEM micrographs showing cracks and further damage on the surface (Figure 5b). According to the LPA the average apparent crystallite size of the intercalated material is about 533 Å. This reduction by roughly 15% compared to the starting material might be a result of the cleavage of the crystals introduced by the strain.

An interesting observation suggests that the reaction products are not in full equilibrium when the intercalation is stopped. In the powder patterns of samples at intermediate Li concentrations and after removal of the excess BuLi a significant shift of the reflections of the lithiated trigonal phase to higher scattering angles with time is observed, being

(32) Wiegers, G. A. *Physica B* **1980**, *99*, 151.

(33) Behrens, M.; Kiebach, R.; Riemenschneider, O.; Bensch, W. *Chem. Eur. J.*, accepted.

(34) Langford, J. I.; Louer, D.; Sonneveld, E. J.; Visser, J. W. *Powder Diffr.* **1986**, *1*, 211.

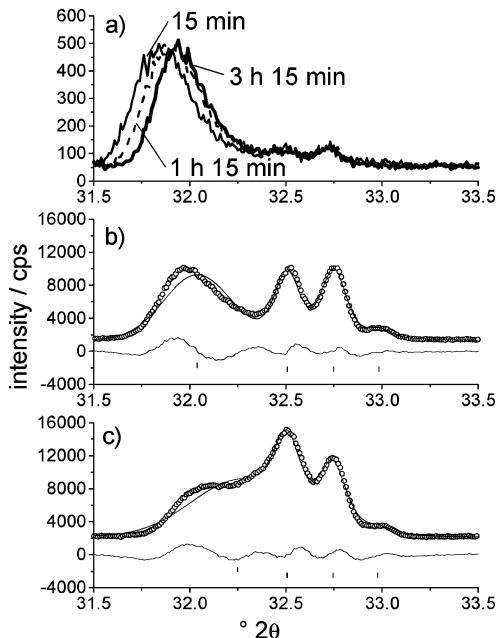
(35) Williamson, G. K.; Hall, W. H. *Acta Metall.* **1954**, *1*, 22.

(36) Stokes, A. R.; Wilson, A. J. C. *J. Proc. Phys. Soc.* **1944**, *56*, 174.

**Table 2.** Selected Results of the Two-Phase Rietveld Refinement of a Sample Containing a Mixture of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  and  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  Immediately after Intercalation and after a 6 Week Storage and of a Phase-Pure Trigonal Equilibrated Sample<sup>a</sup>

	"Li <sub>0.65</sub> Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub> "		<i>t</i> -Li <sub>x</sub> CrTi <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		Li <sub>0.19</sub> CrTi <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> (Li <sub>0.75</sub> Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub> )	
	<i>m</i> -Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub>		<i>t</i> -Li <sub>x</sub> CrTi <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>			
	immediately	6 weeks	immediately	6 weeks		
$R_{\text{Bragg}}$ , %	8.7	10.2	4.84	7.03	9.92	
$a$ , Å	12.383(1)	12.384(2)	3.6224(4)	3.6096(8)	3.6039(4)	
$b$ , Å	7.191(7)	7.1918(9)				
$c$ , Å	11.63(1)	11.637(2)	6.115(1)	6.012(3)	6.025(1)	
$\beta$ , deg	90.982(5)	90.970(8)				
$V$ , Å <sup>3</sup>	1036.03(4)	1036.37(5)	69.501(4)	67.846(7)	67.769(3)	
M1–M3, Å	2.82(1)	2.94(2)				
M2–M2, Å	3.17(2)	3.37(2)			no significant variation of atomic coordinates	

<sup>a</sup> The average compositions were Li<sub>0.65</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> and Li<sub>0.75</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>, respectively.



**Figure 7.** In-situ XRD patterns of the (101) reflection in Li<sub>x</sub>~0.75CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (a). Rietveld refinement of a sample with coexisting Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> and Li<sub>x</sub>-CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> immediately after intercalation (b) and after a 6 week storage (c). Average composition: Li<sub>0.65</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>. Selected results are summarized in Table 2. Only the fingerprint region of the XRD pattern from 31.5 to 33.5° 2θ is shown. Open circles, experimental data; full lines, fitted pattern; bottom curve, difference between measured and fitted data; vertical bars, position of Bragg reflections.

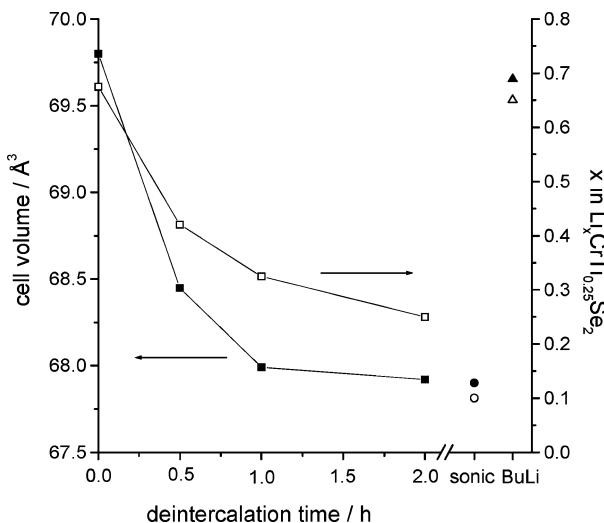
indicative of a relaxation of the system. The position of the most intense (101) reflection was recorded on a short time scale every 15 min (Figure 7a), showing that the relaxation occurs quite fast and immediately after workup of the sample. More precise data were obtained recording a full pattern with longer counting times of a sample containing the two phases with an average composition Li<sub>0.65</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> (Figure 7b,c). The first pattern was recorded immediately after intercalation and the second after 6 weeks storage time in an Ar glovebox. Obviously, the trigonal lattice parameters of the initial state are larger than in the relaxed state. The composition of the sample is not affected during relaxation. Rietveld refinement of the data shows that the unit cell volume of the trigonal phase shrinks by 2.4% during the 6 weeks relaxation, while the lattice parameters of the monoclinic phase seem not to be significantly affected (Table 2). But careful analysis of the atomic coordinates reveals some pronounced changes in the monoclinic phase. Immediately after the intercalation was stopped the M1–M3 bond as well as the M2–M2 distance

are shorter than in the host material (Table 2). But after 6 weeks relaxation time the two separations M2–M2 and M2–M3 are longer than before, and also M1–M3 is expanded but without reaching the value in the monoclinic starting material. We note that the intralayer M2–M3 and M2–M2 separations of the relaxed monoclinic phase are near the M–M distance found for the relaxed trigonal phase (Table 2). It can be assumed that an electron transfer to M atoms of the monoclinic host is responsible for the alterations of interatomic M–M distances. Relaxation processes in the trigonal intercalated phase may be responsible for the observation that the lattice parameters slightly decrease at long intercalation, as seen in Figure 4, because intercalation and relaxation have opposed effects onto the lattice parameters.

A possible explanation for the relaxation processes is that different fractions of the starting material are intercalated to a different degree. Due to slow Li diffusion the surface regions of the host crystallites are assumed to exhibit a higher Li content than the inner domains. The relaxation is then a homogenization of the Li distribution in the grains. Some Li ions might also reside in tetrahedral sites in the freshly intercalated material which then move to more favorable octahedral sites during the relaxation process.

The relaxation process is governed by the Li diffusion from the Li-rich trigonal to the Li-poor monoclinic domains of the sample. According to the Rietveld data the trigonal fraction of the Li<sub>0.65</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> sample increases during the 6 week relaxation from 45.7 to 51.4%. This leads to a partial deintercalation of the trigonal domains on average. As a consequence the trigonal cell shrinks, which is evidenced by the smearing of the Bragg peaks to higher angles and results in very broad reflection profiles, as can be seen in Figure 7c. A fully equilibrated single-phase sample of the composition Li<sub>0.75</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> was obtained by the procedure described above, and the Rietveld data are also given in Table 2. It can be seen that despite the lower Li content the trigonal cell volume of the biphasic sample after 6 weeks of relaxation is still larger than that of the equilibrated sample. It can be assumed that the full equilibration of the biphasic samples is kinetically hampered at room temperature.

The remarkable elongation of the M–M distances in the monoclinic phase upon relaxation refers most probably to electronic effects that are due to the transfer of electrons that happens simultaneously with the homogenization of the Li distribution. Due to the fact that the lattice parameters do



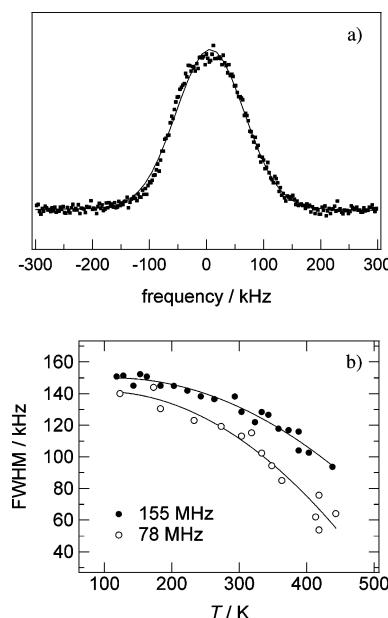
**Figure 8.** Time dependence of  $x'$  and the cell volume of  $\text{Li}_{x\approx 0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  during the deintercalation reaction in water. Cell volumes are results of Rietveld refinements (full symbols). The parameter  $x'$  was determined with AAS (open symbols). The sample marked “sonic” on the abscissa was exposed to ultrasonic after several days of deintercalation time (circles). A deintercalated sample was re-intercalated in BuLi, and the results are marked “BuLi” on the abscissa (triangles). The lines are guides for the eyes.

not change significantly, steric effects of the  $\text{Li}^+$  can be neglected.

Intercalation is a reversible process and deintercalation of  $\text{Li}_{x\approx 0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  was performed treating the intercalated phase with water. One important question was whether the symmetry changes back from trigonal to monoclinic when Li is removed from the intercalated phase. Whereas the AAS measurements showed that the Li content is drastically reduced after the treatment with water (Figure 8), the XRD measurements revealed that the symmetry is not switched back to monoclinic. The removal of Li from the trigonal  $\text{Li}_x\text{-CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  phase introduces a structural contraction. The Rietveld refinements of the powder patterns of different samples after a water treatment for a certain time yield a decrease of the unit cell volume of  $1.9 \text{ \AA}^3$  which is almost 3% (Figure 8). Storing the intercalated material several weeks in water with intermittent ultrasonication led to an intercalated phase with composition  $\text{Li}_{0.1}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ . It can be assumed that the remaining small amount of Li is necessary to stabilize the trigonal symmetry and it is the lower compositional limit of the intercalated phase.

The re-intercalation of a deintercalated sample was performed at room temperature with BuLi in an Ar atmosphere. With increasing time the Li content is raised and the unit cell parameters are enlarged, demonstrating the reversibility of the intercalation reaction (compare Figure 8).

Finally we want to comment on the important question of whether the symmetry change is due to geometric effects or driven by electronic factors. The empty octahedral sites in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  are not too large for the  $\text{Li}^+$  ions. Hence, intercalation of Li should have only a moderate geometrical influence on the crystal structure. On the other hand, during the intercalation process electrons are transferred from the guest to the host lattice. Such a change of electron density may be the reason for a structural change. An important experimental result is the fact, that Li cannot completely be removed from



**Figure 9.** (a)  ${}^7\text{Li}$  NMR spectrum of  $\text{Li}_{2.8}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  obtained from a static measurement at 293 K and a central frequency of 155 MHz. (b) Spectral width (full width at half-maximum, fwhm) vs temperature for central frequencies of 78 and 155 MHz.

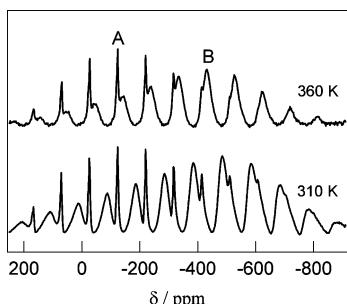
$\text{Li}_{0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ . The final composition after deintercalation was about  $\text{Li}_{0.1}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  in all experiments, independent of the starting value of  $x$ . These experimental findings highly suggest that structural defects are not the main effect which might hinder the out-diffusion of Li during deintercalation. Hence, the most plausible explanation for the structural phase transition is the electron transfer to the host rather than the steric impact of the small  $\text{Li}^+$  cations. On the other hand the electron transferred from Li to the host material is necessary to preserve the trigonal symmetry of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  phases. It should be noted that compounds with the formal composition  $M_{5+y}\text{Se}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ti}; y \geq 0.1$ ) with a metal content higher than the 5/8 ratio for metal/selenium crystallize in the space group  $P\bar{3}m1$  with axes very similar to those observed for  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ .<sup>37</sup>

NMR measurements were performed on  ${}^7\text{Li}$  to elucidate the local structure around these probe nuclei. Static measurements were done at central frequencies of 78 and 155 MHz in the temperature range from 120 to 450 K. Figure 9a shows exemplarily the spectrum obtained at 155 MHz and 293 K. The spectrum reveals one broad peak without substructure which is Gaussian shaped and shows an overall width of 140 kHz (full width at half-maximum). Such a rather large width is typical of paramagnetic materials<sup>38</sup> and is due to the dipolar coupling of the nuclear spins of the Li ions with the electronic spins of the Cr ions. This is confirmed by the temperature and field dependence of this line width, which decreases continuously with increasing temperature and increases with increasing magnetic field (Figure 9b).

Further insight is obtained by  ${}^7\text{Li}$  MAS NMR spectra which are shown in Figure 10 for temperatures of 310 and 360 K. They exhibit two subspectra which reveal the presence of two nonequivalent Li sites. The two peaks

(37) Lüthmann, H. Diploma Thesis, University of Kiel, Germany, 2002.

(38) Grey, C. P.; Dupré, N. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4493.



**Figure 10.**  $^7\text{Li}$  MAS NMR spectra of  $\text{Li}_{2.8}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  at 310 and 360 K. Spectra were obtained at a  $^7\text{Li}$  frequency of 155 MHz and a spinning rate of 15 kHz.

marked with “A” and “B” are the isotropic peaks. The first one has an isotropic chemical shift of  $-123$  ppm, and the second one shifts with temperature from  $-430$  ppm at 360 K to  $-487$  ppm at 310 K. The large negative chemical shifts are caused by Fermi-contact interaction of the Li nuclei with the electron density of the unpaired Cr electrons. Strong dipole–dipole interactions between the nuclear spins of the Li ions and the electronic spins of the Cr ions lead to broad spinning sideband manifolds, which is consistent with the large width of the spectra obtained for the static measure-

ments (Figure 9a). Comparison of the two subspectra reveals that the site marked with B shows much stronger coupling to the Cr ions, which becomes apparent in three different features: (i) the absolute value of the chemical shift is larger by a factor of about 4, (ii) its chemical shift exhibits a strong temperature dependence with larger absolute values at lower temperatures, and (iii) the central line and the spinning sidebands are much broader. Interestingly  $^7\text{Li}$  MAS NMR measurements on a sample where part of the Cr ions are replaced by Ti, namely,  $\text{Li}_{2.8}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ ,<sup>39</sup> show only the subspectrum A.

**Acknowledgment.** The financial support of this work from the state of Schleswig-Holstein, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), and the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) is gratefully acknowledged. We also thank Ron Siewertsen and Martin Wegner, who contributed to this work in their undergraduate studies project at the University of Kiel.

CM0518628

---

(39) Indris, S.; Wilkening, M.; Heitjans, P.; Wontcheu, J.; Behrens, M.; Bensch, W. To be published.

### 10.1.2 Zusammenfassung zu »Lithium Intercalation into Monoclinic $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ : Synthesis, Structural Phase Transition and Properties of $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ ( $x = 0.1\text{--}2.8$ )«

In die oktaedrisch koordinierten Leerstellen der partiell besetzten Metallatomschichten von  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  lassen sich durch chemische Interkalation mit BuLi Lithiumatome einbauen. Bei vollständiger Besetzung der Leerstellen wird die Zusammensetzung  $\text{Li}_{x=3}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  erreicht. In dieser Verbindung wechseln sich Metallatomschichten der Zusammensetzung  $\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$  mit solchen der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$  ab, wobei alle Metallatome oktaedrisch von Selenanionen umgeben sind.

Die Reaktion verläuft relativ langsam und eine vollständige Interkalation kann auch nach einer Reaktionszeit von 20 Tagen nicht erreicht werden. Der Lithiumgehalt steigt in den ersten 10 Tagen auf  $x \approx 2.0$ . Danach verlangsamt sich die Lithiumaufnahme deutlich. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C liegt der maximal erreichbare Interkalationsgrad bei  $x = 2.75$ . Verantwortlich dafür, dass der theoretisch mögliche Lithiumgehalt von  $x = 3$  nicht erreicht wird, sind wahrscheinlich Defekte, die die Diffusionswege der Lithiumatome blockieren und zu nicht oder geringer interkalierten Domänen in den Kristalliten führen.

Übersteigt der Interkalationsgrad einen Wert von ca.  $x = 0.4$ , setzt ein struktureller Phasenübergang der Wirtsverbindung von monokliner zu trigonaler Symmetrie ein. Beide Phasen stehen in einem einfachen kristallographischen Zusammenhang und liegen für den Rest der Interkalationsreaktion im Gleichgewicht vor. Bei dem Phasenübergang kommt es zu einer Umordnung der Atome, die eine Expansion der interatomaren Abstände und einen Abbau von Verzerrungen der Oktaeder hervorruft. Die trigonale Verbindung  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $x' = x/4$ ) zeigt eine enge Verwandtschaft mit interkalierten Übergangsmetalldichalkogeniden der Form  $\text{A}_x\text{MQ}_2$ . Die bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C erhaltenen Proben mit  $x' = 0.69$  (entspricht  $\text{Li}_{2.75}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ ) sind röntgenographisch phasenrein.

Die Lithiumaufnahme führt zu einer Expansion des Volumens der trigonalen Elementarzelle, die nach ca. 10 Tagen eine Sättigung erreicht. Anders als bei den Interkalationsverbindungen der Übergangsmetalldichalkogenide wird eine ausgeprägte Expansion der a- und der c-Achse beobachtet, was auf die bindenden Wechselwirkungen der Chromatome in den »vdW-Lücken« dieser pseudo-Schichtverbindung zurückzuführen ist. In den Übergangsmetallschichten verlängern sich die M–M-Bindungen um durchschnittlich 0,2 Å (4,7 %), während die Zunahme der Interschicht-M–M–Abstände nur ungefähr 2 % beträgt. Der Phasenübergang führt zu Verspannungen in den Kristalliten, was zu einer Zunahme des

»strain«-Effektes um den Faktor 10 und zum Auftreten von Brüchen und Spalten an den Oberflächen der Kristallite führt.

Proben mit intermediären Lithiumgehalten befinden sich direkt nach der Aufarbeitung nicht im Gleichgewicht. Eine zeitabhängige Relaxation wird beobachtet, die sofort nach Entfernen der Probe aus dem BuLi-Überschuss einsetzt. Diese Relaxation kann als Homogenisierung der Lithiumverteilung in der zweiphasigen Probe verstanden werden. Der Anteil der trigonalen Phase nimmt während der Relaxation auf Kosten der monoklinen Domänen zu. Gleichzeitig nimmt das Zellvolumen der trigonalen ab, was auf eine Wanderung von Lithium aus den trigonalen Domänen in die monokline Phase hindeutet. Die Gitterparameter der monoklinen Phase verändern sich während der Relaxation nicht signifikant. Bemerkenswert ist allerdings, dass in der interkalierten, monoklinen Phase signifikante Änderungen der M–M-Abstände auftreten. Direkt nach der Aufarbeitung der Probe sind die M–M-Abstände im Vergleich zum Wirtsmaterial deutlich verkürzt und während der Relaxationsphase tritt dann eine Verlängerung dieser Abstände auf. Allerdings werden die für  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  gefundenen Werte nach der Relaxation nicht mehr erreicht.

Die Deinterkalation von  $\text{Li}_x\text{-CrTi}_{0,25}\text{Se}_2$  erfolgt durch Behandlung der Probe mit Wasser. Mit zunehmender Reaktionszeit sinkt der Lithiumgehalt und das Elementarzellvolumen der Proben wird kleiner. Eine Rückkehr zur monoklinen Symmetrie der Wirtsverbindung wird jedoch nicht beobachtet. Der minimale Lithiumgehalt am Ende der Deinterkalation liegt bei  $x'_{\min} \approx 0,03$ . Dieses Ergebnis kann als deutlicher Hinweis gewertet werden, dass der Phasenübergang elektronisch getrieben ist und  $x'_{\min}$  Elektronen zur Aufrechterhaltung der trigonalen Symmetrie notwendig sind. Ein wesentliches Ergebnis der Deinterkalation ist, dass phasenreine, trigonale Proben mit intermediären Lithiumgehalten dargestellt werden können, welche anschließend weiter charakterisierbar sind. Die Reversibilität der Lithium-Interkalation konnte durch Re-Interkalation mit BuLi nachgewiesen werden. Bei dieser Re-Interkalation nimmt der Lithiumgehalt mit der Zeit zu, und am Ende der Reaktion wird ein Lithiumgehalt wie bei der Erstinterkalation erreicht. Analog zur Erstinterkalation expandieren die Gitterparameter und das Zellvolumen der trigonalen Phase.

Die Lithiumatome besetzten zwei unterschiedliche Plätze in  $\text{Li}_x\text{-CrTi}_{0,25}\text{Se}_2$ : Einen, der im NMR-Spektrum eine starke Kopplung zu den paramagnetischen Chromatomen aufweist und einen zweiten, der eine schwächere Kopplung zeigt. Ein Grund hierfür könnte die ungleiche Verteilung der diamagnetischen Titanatome sein, die in der Nähe der Lithiumatome lokalisiert sind.

### 10.1.3 The Reaction Mechanism of a Complex Intercalation System: In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>

Auf den folgenden Seiten ist die Veröffentlichung »The Reaction Mechanism of a Complex Intercalation System: In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>« von Malte Behrens, Ragnar Kiebach, Jannes Ophey, Oliver Riemenschneider und Wolfgang Bensch abgedruckt, die zur Veröffentlichung in »Chemistry – A European Journal« angenommen ist.

### The Reaction Mechanism of a Complex Intercalation System: In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>

Malte Behrens,<sup>[a]</sup> Ragnar Kiebach,<sup>[b]</sup> Jannes Ophey,<sup>[c]</sup> Oliver Riemenschneider,<sup>[d]</sup> and Wolfgang Bensch<sup>[e],\*</sup>

[a] Dipl. Chem. Malte Behrens, Institut für Anorganische Chemie, University of Kiel, Olshausenstraße 40-60, 24098 Kiel, Germany, email: behrens@ac.uni-kiel.de, fax: +49 341 880-1520

[b] Dr. Ragnar Kiebach, Institut für Anorganische Chemie, University of Kiel, Olshausenstraße 40-60, 24098 Kiel, Germany, email: kiebach@ac.uni-kiel.de, fax: +49 341 880-1520

[c] Cand. Chem. Jannes Ophey, Institut für Anorganische Chemie, University of Kiel, Olshausenstraße 40-60, 24098 Kiel, Germany, email: ophey@ac.uni-kiel.de, fax: +49 341 880-1520

[d] Dr. Oliver Riemenschneider, present address: Allgemeine Materialwissenschaft, Technische Fakultät, University of Kiel, Kaiserstraße 2, 24143 Kiel, Germany, email: or@tf.uni-kiel.de, fax: +49 431 880-6178

\*,[e] Prof. Dr. Wolfgang Bensch, corresponding Author, Institut für Anorganische Chemie, University of Kiel, Olshausenstraße 40-60, 24098 Kiel, Germany, email: wbensch@ac.uni-kiel.de, fax: +49 341 880-1520

## Abstract

The intercalation reaction between  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  and Li has been investigated from a kinetic and an electrochemical perspective. The structural phase transition from monoclinic to trigonal symmetry was probed by *in situ* energy dispersive X-ray diffraction (*in situ*-EDXRD) for the chemical intercalation with Butyl-Lithium (BuLi). A change of the kinetic mechanism was detected for the reaction at room temperature which is interpreted in terms of a trend from phase boundary control to diffusion control. At 60 °C a single diffusion controlled mechanism is obeyed. The electrochemical measurements and corresponding *in-situ* X-ray diffraction (*in situ*-XRD) data revealed that the monoclinic host is intercalated up to the composition  $\text{Li}_{x \approx 0.1}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  before the characteristic phase transition starts. The monoclinic phase undergoes complex structural changes in the following two phase regime. Due to co-existence of two phases the cell potential is constant for  $0.1 < x < 0.7$  and  $0.9 < x < 3.0$ . The subsequent intercalation into the trigonal phase leads to a pronounced increase of the trigonal unit cell volume which stops at  $x \approx 0.8$ . At this point the complete reduction of Ti(IV) gives rise to a voltage drop of the cell potential. XANES measurements revealed that the reduction of Ti(IV) occurs prior to the reduction of Cr(III).

## Introduction

Intercalation chemistry requires a reaction temperature that grants the necessary diffusion of the guests into the host matrix. On the other hand the heat is limited by the stability of the host against decomposition to keep the reactants in a pseudo binary reaction system of guest and host.<sup>[1,2]</sup> Typical reaction temperatures for intercalation reactions are at or around room temperature.<sup>[3]</sup> This makes intercalation chemistry a „soft chemistry“ compared to high temperature solid state reactions that are governed by thermodynamics.<sup>[4]</sup> Such low temperature chemistry allows not only the access to metastable products but also valuable insight into the reaction mechanisms and its kinetics applying *in situ* methods.<sup>[5-8]</sup>

The complex transition metal selenide  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  was shown to be a suitable host system for chemical intercalation with Butyl-Lithium (BuLi) as Li source accepting up to 2.8 Li per formula unit.<sup>[9]</sup> One highly interesting feature of this intercalation reaction is the irreversible structural phase transition of the host matrix from monoclinic to trigonal symmetry (Fig 1). The lithiated phase can also be obtained in an electrochemical cell reaction in which the host material is

an insertion electrode versus elemental Li. The reaction product of both reaction pathways is trigonal  $\text{Li}_{x'}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $x' = x/4$ ) showing a structure which is closely related to intercalated, layered transition metal dichalcogenides (TMDCs) and displays an enhancement of this largely studied class of materials. In  $\text{Li}_{x'}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  the van der Waals gap between the  $\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  slabs are occupied by 0.25 Cr atoms<sup>[10]</sup> and the compound may thus be regarded as a partly self-intercalated TMDC. Studies on the reactions of alkali metal intercalation in TMDCs have notably contributed to the understanding of intercalation chemistry in the past.<sup>[1,11,12]</sup> But still very little is known about intercalation mechanisms in more complex chalcogenide hosts that exhibit additional transition metal atoms in the van der Waals gap as well as a ternary transition metal like the pseudo-layered  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ .

Phase transitions of the host structure upon intercalation have been observed in several layered chalcogenides. These are often attributed to electronic rather than to geometrical reasons.<sup>[13,14]</sup> They usually feature a transition to another polytype by sliding of the slabs or a change of the coordination geometry around the transition metal, and consequently of the crystal field and the d-band splitting. Also migrations of transition metal cations to new sites in the layers (e.g. Ni in  $\text{Li}_x\text{NiPS}_3$ <sup>[15]</sup>) or into the van der Waals gap have been observed (e.g. Cu in  $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ <sup>[16]</sup>). Such is not the case in the monoclinic to trigonal phase transition of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . It is accompanied by a change of the transition metal coordination from a distorted to a regular  $\text{MSe}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr, Ti}$ ) octahedron and consequently by a raise in symmetry. Hypothetical  $\text{Li}_{0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  with Li in all octahedral voids exhibits the NiAs structure type.

In situ energy dispersive X-ray diffraction (in situ-EDXRD) was shown to be a powerful tool for the investigation of kinetics of chemical intercalation reactions such as metallocene intercalation in TMDCs<sup>[7]</sup> or tetraalkylammonium and  $\text{K}^+$  intercalation in layered  $\text{MnPS}_3$ .<sup>[8]</sup> But to the best of our knowledge no EDXRD study on the Li intercalation with BuLi has been reported so far. The  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8/\text{Li}_{x'}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  system is very favourable for an EDXRD study because the phase transition gives rise to a clear structural change during the Li insertion that can easily be probed with X-ray diffraction despite the low scattering power of Li.

The comprehensive understanding of Li intercalation reaction mechanisms in such complex host systems is not only a purely academic challenge but might also lead to improved knowledge and application of Li intercalation chemistry in the field of rechargeable batteries. Herein, we report results of in situ X-ray diffraction (in situ XRD) studies of the chemical and electrochemical intercalation and present a

possible reaction mechanism which is supported by results of X-ray absorption measurements.

## Results

### *Chemical Intercalation*

The phase transition from monoclinic to trigonal symmetry can easily be characterised with X-ray diffraction (XRD) methods.<sup>[9]</sup> In the region of the XRD pattern of the monoclinic host at around 32° 2θ four intensive reflections are observed, of which three are resolved with the laboratory XRD facilities. In *in situ* energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) experiments these reflections are not resolved by the energy dispersive detector resulting in one broad maximum. As the lithiation proceeds, this maximum loses intensity and a new reflection appears at lower energy corresponding to the newly developing trigonal phase (Figure 2).

The intensities of these characteristic peaks were used for the kinetic evaluation of the chemical intercalation. The extent of reaction  $\alpha$  was determined from extrapolation of the intensity data to  $t = \infty$ . The  $\alpha$  vs. time curves are shown in Figure 3a for reaction temperatures of 20 and 60 °C. It can be seen that the phase transformation starts immediately at the beginning of the reaction and at 60 °C it is faster than at 20 °C. In both experiments an "inactive part" of genuine monoclinic material remains present even after long reaction times. A phase mixture with roughly 20 % of the monoclinic phase was extrapolated for  $t = \infty$ . For the kinetic evaluation, the extent of reaction  $\alpha$  was corrected for the inactive monoclinic fraction. The kinetic parameters are obtained by applying the Avrami-Eroféev equation in the form of a Sharp-Hancock plot<sup>[17]</sup> (Figure 3b) from the slopes and intercepts of the linear part of the curves. Results are summarised in Table 1. A two step mechanism is found for the reaction at 20 °C which is seen in the Sharp-Hancock plot as two linear parts. The initial part of the reaction is of higher order and occurs faster. The half-life  $t_{0.5}$  is almost four times longer at room temperature than at 60 °C. Furthermore, at 60 °C only one mechanism seems to dominate for the whole reaction.

The evolution of the d-spacing and the full width at half maximum (FWHM) of the vanishing monoclinic quartet for the genuine phase and for the newly developing (101) reflection for the product phase is shown in Figure 4 for the experiment performed at 60°C. The d-spacing for the reflections of the monoclinic phase increases in two linear steps during the reaction (Figure 4a). The shift is faster at the beginning and slows down after about 2 h ( $\alpha \approx 0.5$ ). Simultaneously, the profile width increases linearly over the whole reaction time

(Figure 4b). The d-spacing of the (101) reflection of the trigonal material is enlarged by the Li intercalation but the enlargement is saturated after approximately 4 h (Figure 4c) which is ca. 6 h before the increase of intensity is saturated. The decrease of the FWHM (Figure 4d) also proceeds in a non-linear manner.

#### *Electrochemical intercalation*

In the electrochemical intercalation the reaction can be monitored as a function of  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  because the degree of intercalation is directly related to the reaction time if a constant current is applied. According to Gibb's phase rule the cell potential versus  $x$  curve should exhibit a constant voltage when two phases co-exist in the intercalation electrode.<sup>[18]</sup> The cell potential was monitored in an overview measurement for  $0 < x < 3$  (Figure 5). The open circuit voltage of the cell was 2.3 V. The voltage drops at the early stages of the discharge process to reach a plateau of 1.5 V at approximately  $x \approx 0.1$ . This voltage stays constant up to  $x \approx 0.7$  where a second drop is detected. For  $x > 0.9$  the cell potential is again constant at 0.8 V. To understand the features, the first part of the intercalation with the two voltage drops and the first plateau ( $0 < x < 1.1$ ) were investigated with *in situ* XRD.

The XRD data clearly show that two phases co-exist for  $x > 0.1$ . The reflection intensities of the monoclinic phase  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  start to decrease linearly at  $x > 0.1$  whereas those of the trigonal phase  $\text{Li}_{x'}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $x' = x/4$ ) increase at this  $x$  value (Figure 6a). The monoclinic phase vanishes but an inactive part of about 14 % is still present after the reaction which was determined by Rietveld refinement of *ex-situ* XRD data after the intercalation at  $x = 3.0$  (not shown). The unit cell volumes and lattice parameters of the monoclinic and trigonal phases obtained from Rietveld refinement are shown in Figures 6b,c as a function of  $x$ .

#### *X-ray absorption near edge structure (XANES):*

X-ray absorption experiments at the Cr and Ti K-edges were performed on phase pure trigonal samples  $\text{Li}_{x'}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  to determine variations of the valence of Cr and Ti as a function of  $x$ . The energy thresholds of Ti and Cr K-edges scale with the valence state of the metals. X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of the host and the fully intercalated sample are shown in Figure 7a,b. Although the effect is weak a clear trend can be seen in Figure 7c. The absorption edge energies decrease with increasing Li content due to a better screening of the core levels by higher valence electron density indicating a reduction of both metals. The Ti K-edge exhibits a shift for samples with  $x < 0.84$  and remains

approximately constant for  $x > 0.84$ , whereas the Cr K-edge is constant for small  $x$  and decreases significantly for  $x > 0.84$ .

### Discussion

In a simple picture the reaction mechanism of alkali metal intercalation in layered hosts can be divided into several general steps: the adsorption of the guest on the surface of the host, the opening of the van der Waals gap, the nucleation and growth of the intercalated phase and the diffusion of the guest into the bulk of the host.<sup>[5,7,19]</sup> The kinetics of the reaction is then determined by the rate-limiting step of the intercalation reaction. It is also obvious from the complex nature of the intercalation reaction that the evaluation of the experimental data cannot yield an unambiguous interpretation of the kinetic data obtained by fitting the data with Avrami-type expressions or using the Sharp-Hancock approach.

The kinetic of the chemical intercalation reaction of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  in BuLi at room temperature obeys a two step mechanism. For the first stage ( $\alpha < 0.45$ ) the reaction exponent  $m$  is 1.35(7) which may suggest a phase boundary control (kinetic models R2; R3,  $m_{\text{theo}} = 1.10; 1.06$ ). But as mentioned above intercalation is complex and the validity of the kinetic models is related to several strict conditions, i.e. it is assumed that the particles are uniformly shaped and have the same size.<sup>[20]</sup> These conditions are seldom fulfilled in real reaction systems and thus an agreement between experimental and theoretical parameters cannot always be achieved. Assuming phase boundary control, the rate of the Li intercalation in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  is governed by the movement of the monoclinic/trigonal phase boundary in the first half of the reaction. Thus, the structural rearrangement of the host matrix is the rate-limiting step. For  $\alpha > 0.6$  the value for  $m$  of 0.79(3) differs from values reported theoretical models. However, the decrease of  $m$  might be interpreted as a change of the rate limiting step towards diffusion control (kinetic models D1 - D4,  $m_{\text{theo}} = 0.53 - 0.60$ ). Hence, it is likely that in the later part of the reaction the diffusion of Li into the bulk of the host becomes rate-limiting. The phase transition is most likely driven electronically,<sup>[9]</sup> and the transfer of electrons is a prerequisite for the rearrangement of the host structure. The transfer of electrons and consequently the movement of the phase boundary must be associated with the diffusion of charge compensating  $\text{Li}^+$  ions. With proceeding reaction the diffusion of  $\text{Li}^+$  into the bulk is the 'bottleneck' of the reaction and the structural rearrangement is only of secondary importance.

A change of the parameter  $m$  towards lower values was also found by EDXRD for the intercalation of cobaltocene in layered  $\text{SnS}_2$  and  $\text{SnSe}_2$ .<sup>[7]</sup> The authors proposed a model that assumes a much faster 2D diffusion of cobaltocene inside the van der Waals gaps compared to the formation of new nucleation sites at the edges of the crystals, i.e. the distinct layers are filled instantaneously. In this situation the process which is determined applying the Avrami-Eroféev equation is not a 2D diffusion but rather a 1D diffusion of filled layers parallel to the stacking axis. Furthermore, intercalation in a distinct layer is assumed to favour intercalation into the neighbouring layer. A simulation on the basis of this model accounting for the varying probabilities of imaginary blocks in the host crystal to be intercalated reproduced successfully the kinetic results.<sup>[7]</sup> For the present compound also a two step kinetic is observed, but for a very different intercalation system in terms of the guest species and the 3D host matrix.

For the reaction at 60 °C no two step behaviour occurred and the value for  $m$  of 0.75(1) which is close to that in the second part of the room temperature reaction indicates isokinetic behaviour. Obviously, the increase of the reaction temperature by 40 °C seem to favour short-range atomic shifts in the host lattice associated with the structural rearrangement over the long-range Li solid state diffusion. This is consistent with the observation that fully intercalated phase pure trigonal samples are not accessible at room temperature but can be prepared at temperatures around 60 °C.<sup>[9]</sup>

From the half-life of the reactions it can be seen that Li intercalation is relatively slow in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  compared to other transition metal chalcogenide systems. One reason is that in the present host the intercalation is hampered by Cr atoms residing in the van der Waals gaps. The slabs are pinned together by the Cr-Se interactions of these atoms and also by weak inter-layer Cr-M ( $M = \text{Cr}, \text{Ti}$ ) bonding. This effect of additional metal atoms in the van der Waals gaps was also observed for electrochemical<sup>[21]</sup> and chemical<sup>[22]</sup> Li intercalation in metal rich  $\text{Ti}_{1+y}\text{S}_2$  which is less straightforward than for the stoichiometric host.

The profile width of the Bragg reflections is related to strain and to crystallite size effects. Both effects play a role in this reaction system. The average monoclinic and trigonal domain size varies during the reaction and strain was found to accompany the Li intercalation<sup>[9]</sup> as can be expected for a structural rearrangement at low temperatures. Directly after the nucleation the lithiated domains are very small and grow fast which explains the sharp decrease of FWHM for the trigonal domains at the beginning of the reaction (Figure 4d). The increase of FWHM of the monoclinic reflections is related

to strain that arises when the Li insertion destabilises the monoclinic structure (Figure 4b).

The phase transition was not complete for all reactions performed and a significant inactive part of the host material could be identified at the end. This might be due to defects in the structure of the host. Shear defects may give rise to incomplete intercalation in three dimensional hosts as they possibly block the void tunnels and consequently some parts of the host would remain inaccessible for intercalation.<sup>[23]</sup> The electrode material was sintered for several days and can be assumed to exhibit fewer defects. Hence, the inactive part is smaller for the electrochemical intercalation. Phase pure trigonal samples can be prepared in BuLi at 60 °C in 3 days.<sup>[9]</sup>

The electrochemical data show that in the early stages of the intercalation the monoclinic host is intercalated without a phase transition. The cell voltage drops for  $0 < x < 0.1$  from 2.3 to 1.5 V indicating a single phase region of monoclinic  $\text{Li}_{x<0.1}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . The first voltage plateau at 1.5 V ( $0.1 < x < 0.7$ ) is clearly attributed to the two phase region. The composition  $\text{Li}_{0.1}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  seems to be critical for the phase transition. For  $x > 0.1$  every new intercalated  $\text{Li}^+$ /electron forces the phase transition. According to the results of Rietveld refinement, an increase of the monoclinic unit cell volume of 0.25 % occurs for the initial part of the intercalation and a further increase of only 0.13 % is found for the whole rest of the reaction ( $0.1 < x < 3.0$ ) indicating a dramatic slowdown of expansion in the two phase region (Figure 6b). These results suggest that the degree of intercalation of the monoclinic phase does not significantly exceed  $x = 0.1$  and all monoclinic material remains near the critical composition  $\text{Li}_{0.1}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  for the rest of the reaction. The same effect might be responsible for the slowdown of the shift of the monoclinic reflection quartet found in the chemical intercalation reaction at  $\alpha \approx 0.5$  (Figure 4a). Interestingly, despite the small changes of the cell volume of the monoclinic material for  $x > 0.1$ , larger changes of the lattice parameters can still be observed. A decrease of the monoclinic c-axis sets in with the phase transition (Figure 6c) but shrinking is outbalanced by the increase of the a- and b-axes resulting in an almost constant unit cell volume. In contrast to the c-axis the a- and b-axes and the monoclinic angle do not show any discontinuous behaviour near the critical composition  $x = 0.1$  (not shown). The c-axis length becomes even smaller than the initial value in the host material. This might be attributed to the partial formation of Ti(III) centres by the reduction due to electron transfer from Li to the host. The Ti(III) d<sup>1</sup> centres are able to form bonds with Cr(III) in the van der Waals gap across the MSe<sub>6</sub> octahedra sharing common faces. These short inter-layer M-M contacts are

orientated parallel to the c-axis explaining the shrinkage of this axis. But concerning the time-dependence of this phenomenon, other electronic contributions as well as structural relaxation and non-equilibrium effects may also play a role. For instance, one can imagine that Li<sup>+</sup> ions first reside not on the octahedral sites and during relaxation they move from this site reaching finally the equilibrium position. Such a structural effect would explain that the c-axis remains nearly constant at the early stage of intercalation despite the electron uptake by the host material.

The increase of the unit cell volume of the newly developing trigonal phase for  $x > 0.1$  (Figure 6b) is a typical feature of intercalation reactions. The enlargement is fast at the beginning and complete already at  $x = 0.8$  which is in the regime of the second voltage drop. Such saturation is often observed in TMDC Li intercalation systems (e.g. Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub><sup>[24,25]</sup>). In Li<sub>x</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> the increase of a and c is about 2.5 % for both axes. Usually the expansion of the c-axis is much stronger than that of the a parameter for layered hosts. However, Li<sub>x</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> is only a pseudo two-dimensional material and therefore the lattice expansion proceeds in a 3D fashion.

From the XRD data a second single phase region can clearly be ruled out for the compositional range  $0.7 < x < 0.9$  where the step of the cell potential is found. Electrochemical cell potential drops that are not due to a single phase region have previously been reported for example for the Chevrel intercalation compounds Li<sub>x</sub>Ru<sub>z</sub>Mo<sub>6-z</sub>Se<sub>8</sub> and the corresponding Li content x was also shown to depend on the ratio of the transition metals.<sup>[26]</sup> In these systems they were attributed to the passage of the Fermi energy through a band gap. Conductivity measurements are under way to check whether this might also play a role in the Li<sub>x</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> system. Another possible reason for an abrupt voltage decrease is the complete filling of a distinct site in the host and the beginning filling of another site with higher lattice site energy.<sup>[12]</sup>

In an analogous electrochemical experiment<sup>[27]</sup> with the host material Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>, which exhibits a very similar structure and the same phase transition during Li intercalation,<sup>[28]</sup> the cell voltage was found to drop at a composition near Li<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>. From this result it is tempting to relate the voltage step directly to y in Cr<sub>5-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, i.e. to the Ti content of the host material. The second voltage drop can then be assumed to be due to the complete reduction of Ti which would be the first redox chemical step in the intercalation reaction. This is consistent with the results of the XANES measurements, where the reduction of Ti is found to occur prior to the reduction of Cr upon Li intercalation (Figure 7c). In an ionic picture the host compound can be written as (Cr<sup>+III</sup>)<sub>4</sub>(Ti<sup>+IV</sup>)(Se<sup>-II</sup>)<sub>8</sub>.<sup>[10]</sup>

Assuming the formula  $(\text{Li}^{+I})(\text{Cr}^{+III})_4(\text{Ti}^{+III})(\text{Se}^{-II})_8$  after the intercalation of one Li, the XANES results suggest  $(\text{Li}^{+I})_x(\text{Cr}^{+III})_{5-x}(\text{Cr}^{+II})_{x-1}(\text{Ti}^{+III})(\text{Se}^{-II})_8$  for  $1 \leq x \leq 3$ .

The question still arises whether an ionic picture is appropriate to account for the electronic situation. Unfortunately, calculation of the electronic band structure of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  is not straightforward due to its open nature and the large number of atoms in the unit cell. Localised d electron states on Cr were observed in  $\text{K}_x\text{CrSe}_2$ <sup>[29]</sup> and  $\text{Na}_{x>0.6}\text{CrSe}_2$ ,<sup>[30]</sup> whereas non-intercalated  $\text{CrSe}_2$  exhibits delocalised d states.<sup>[30]</sup> Delocalisation or partial delocalisation is discussed for  $\text{Cr}_5\text{Se}_8$ <sup>[31]</sup> ( $\text{V}_5\text{S}_8$  structure type) and  $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y\text{S}_2$ .<sup>[32]</sup> Deintercalated  $\text{TlCr}_5\text{Se}_8$ <sup>[33]</sup> ( $\text{TlV}_5\text{S}_8$  structure type) as well as our host compound exhibits localised magnetic moments. It was shown for the Li intercalation in  $\text{ZrSe}_2$  that the lattice parameters do hardly change as the intercalated electrons fill localised levels whereas they expand significantly when delocalised bands are filled.<sup>[12,34,35]</sup> Because the lattice expansion is saturated at  $x \approx 1$  ( $x \approx 2$  for  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ <sup>[27]</sup>) we believe that for  $0 < x < 1$  the delocalised Ti d-band is filled whereas for  $1 < x < 3$  localised Cr levels are occupied. This effect might also give rise to the early saturation of the d-spacing shift during the intercalation with BuLi (Figure 4c).

## Conclusion

The results presented above allow the proposal of a reaction mechanism of the Li intercalation into  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . In a first step  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  is intercalated with approximately 0.1 Li to form monoclinic  $\text{Li}_{0.1}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . Above this critical Li content a phase transition sets in and domains of trigonal  $\text{Li}_{x'>0.025}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $x' = x/4$ ) nucleate and grow. The two phases co-exist during the whole reaction ( $0.1 < x < 3.0$ ). The first redox centre that accepts electrons during the intercalation process is Ti(IV), which is completely reduced to Ti(III) at  $x = 1$ . Further intercalation leads to the formation of Cr(II). At the end of the reaction all monoclinic material should be transformed into the trigonal phase and all void octahedral sites in the host structure should be filled at  $x = 3.0$ . But the experimental results demonstrate that the final composition could not be reached due to inactive fractions of the host material.

A kinetic evaluation was performed for the chemical intercalation with BuLi using in situ-EDXRD. A two step mechanism was found for the reaction at room temperature. The decrease of the reaction exponent  $m$  was attributed to the change from phase boundary control to diffusion control around

a fraction reacted of  $\alpha \approx 0.5$ . For the intercalation at 60 °C a single step diffusion controlled mechanism was found.

### Experimental Section

#### *Synthesis of the host compound*

$\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  was prepared from the elements in evacuated quartz ampoules at 950 °C. It was obtained in form of a grey powder of plate-like crystallites. Phase pureness was checked with powder X-ray diffractometry on a STOE Stadi-P diffractometer ( $\text{Cu K}\alpha$  radiation) equipped with a Ge monochromator and a position sensitive detector (PSD) in transmission geometry. Rietveld refinement using the single crystal data<sup>[10]</sup> as structural model resulted in R-Bragg factors better than 8 % for all samples. The synthesis, the structural and magnetic properties of the host compound are described in detail elsewhere.<sup>[10]</sup>

#### *Chemical intercalation*

The host compound was sieved prior to the intercalation to guarantee a uniform distribution of the grain size between 73 and 100  $\mu\text{m}$ . These grains are agglomerates of crystallites with sizes ranging from 5 to 20  $\mu\text{m}$ . 50 mg portions of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  were then weighted into test tubes which are sealed with screw caps. The tubes were filled with inert atmosphere in an Ar glove-box and closed with a plug. EDXRD experiments were performed at the F3 beamline of HASYLAB at DESY, Hamburg, Germany. This beamline is equipped with an energy dispersive detector allowing fast recording of the diffraction patterns. The intensity of the incoming "white" synchrotron beam is sufficient to penetrate through the tube walls. The experimental set-up, its applicability for in situ-EDXRD measurements and the procedures of data treatment were described in detail elsewhere.<sup>[36,37]</sup> 2 ml of 1.6 M Butyl-Lithium in hexane (BuLi) were injected into the tubes through the plug directly before the experiment. After removal of the cannula the screw cap was placed on the tube to prevent the plug from being pushed upwards in case of an autogenous pressure in the tube. The tubes were placed in a combined heating and magnetic stirring device described elsewhere.<sup>[36]</sup> Diffraction patterns of the reaction mixture were recorded every 3 min. The diffracted intensities of the educt and product phases have been evaluated as a function of reaction time. The intensity of the Se  $\text{K}\alpha$  fluorescence peak was used for normalisation to account for variations of the amount of sample in the beam and of the intensity of the incoming synchrotron beam.

### *Electrochemical intercalation*

For the electrochemical intercalation portions of approximately 100 mg of Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> powder were pressed into pellets of 8 mm in diameter. No additives were used to improve adhesion or conductivity. The pellets were sintered for 3 d at 540 °C in a reduced Ar atmosphere. The pellets were used as insertion electrodes in a custom build electrochemical *in situ* cell made of teflon (Figure 8). In this cell the host pellet is located on a height adjustable Mo stage (5 mm in diameter) in a way that it has contact with the electrolyte (LiClO<sub>4</sub> in ethylene carbonate, and 1,2-Dimethoxyethane, 1 : 1) from underneath and from the sides. Two pieces of Li act as counter and reference electrodes, respectively. The cell was prepared in an Ar glove-box and sealed with PE foil that was tautened and fixed with an O-ring. The cell was mounted on a Bruker D8-Advance θ-θ diffractometer equipped with a Göbel mirror (Cu K- $\alpha$  radiation), scintillation counter and height adjustable sample stage. The electrodes were connected to the current source (Keithley 2400 SourceMeter) and the measurement unit (Keithley 2000 Multimeter). With this set-up XRD patterns of the host electrode were recorded every 20 min during the electrochemical intercalation. The current was constant at 100 μA and the cell voltage was measured every 30 seconds and recorded using the custom made software KEI V8.0.<sup>[38]</sup> Only the initial part of the electrochemical intercalation was performed in the *in situ* cell. An overview measurement of the complete reaction was done in the Ar glove-box.

### *Rietveld refinement*

Powder patterns of the electrochemically intercalated electrode material were recorded *ex situ* after the intercalation on the STOE Stadi-P in transmission geometry. The samples were protected from atmosphere by sealing the sample holder with X-ray transparent foil. The 2θ range was 10 - 90° 2θ with a step width of 0.01° 2θ. The counting time per step was typically around 1 h. Rietveld refinements of the patterns were done using the program package FULLPROF.<sup>[39]</sup> The background was treated using linear extrapolation between manually selected points. The reflection profiles were modelled with Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt functions using three parameters. Preferred orientation was accounted by the March-Dollase function. The zero point was refined as a global parameter.

For the *in situ* data recorded on the Bruker D8-Advance the 2θ range was 10 - 70 °2θ and the step width 0.05 °2θ. The quality of the patterns suffered from short counting times of 1 sec per step that were applied to guarantee a sufficient resolution on the time scale. Severe (00l) texture due to preferred orientation of the grains was present in the *in situ*

XRD patterns. Consequently the Rietveld refinement yielded R-Bragg factors around 15 % for the single patterns. Although absolute structural data might thus be imprecise, the variation of the lattice parameters during intercalation is clearly probed by the Rietveld results. The data was shifted to a reliable absolute scale by normalising the lattice parameters of the monoclinic phase obtained from the first *in situ* pattern to the *ex situ* results of the pure host compound.

#### *X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)*

XANES measurements were performed at the beamline E4 of HASYLAB, Hamburg, Germany. The samples were thoroughly ground and pressed into pellets with cellulose. Spectra of the Ti and Cr K-edges were recorded in transmission geometry using ionisation chambers. Reference spectra of elemental Ti and Cr foil, respectively, were recorded simultaneously and used for energy calibration. For this purpose a sharp feature slightly above the threshold energy was used for a reliable and comparable calibration among the samples but lead to a small shift of the absolute energy scale. The edge positions were determined by the root of the second derivative of the XANES spectra. The software WinXAS<sup>[40]</sup> was used for evaluation. Phase pure trigonal samples  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  of XANES experiments were obtained by full intercalation at elevated temperatures and subsequent Li removal in water<sup>[9]</sup>. The fully intercalated sample was shown to have a Li content of  $x = 2.79$  by atomic absorption spectroscopy (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 300). After water treatment for 0.5, 24 and 96 h samples with intermediate Li contents of  $x = 1.10$ , 0.84 and 0.79, respectively, were obtained. Immediate filtration (less than one min of water treatment) yielded a sample with  $x = 1.88$ . The noise on the Ti XANES of the sample  $\text{Li}_{1.1}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  was too strong to determine a reliable edge position.

#### **Acknowledgements**

Helpful discussions with C. Knittlmayer of Prof. W. Weppner's group are greatly acknowledged. We thank Dr. K. Klemtentiev of HASYLAB for his support and also DESY for beam time allocation. R. Sievertsen, M. Wegner, S. Keipert, and M. Rolff have contributed in their research project for diploma students at the University of Kiel. We acknowledge the financial support of the State of Schleswig-Holstein, and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

## References

- [1] R. Schöllhorn, Angew. Chem. **1980**, *92*, 1015-1035; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1980**, *19*, 983.
- [2] A. J. Jacobsen in Solid State Chemistry: Compounds (Ed.: A. K. Cheetham, P. Day), Oxford University Press, Oxford (UK), 1992, pp. 182-233.
- [3] J. V. Acrivos in Intercalated Layered Materials (Ed.: F. A. Lévy), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (NL), 1979, pp 33-98.
- [4] R. Schöllhorn, Comments Inorg. Chem. **1983**, *2*, 271-292.
- [5] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, B. M. L. Rao, J. Solid State Chem. **1979**, *29*, 323-337.
- [6] F. Ronci, P. Reale, B. Scrosati, S. Panero, V. Rossi Albertini, P. Perfetti, M. di Michiel, J. M. Merino, J. Phys. Chem. B **2002**, *106*, 3082-3086.
- [7] J. S. O. Evans, S. J. Pirce, H.-V. Wong, D. O'Hare, J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 10837-10846.
- [8] D. O'Hare, J. S. O. Evans, R. Francis, S. Price, S. O'Brien, Mater. Sci. Forum **1998**, 278-281, 367-378.
- [9] M. Behrens, O. Riemenschneider, W. Bensch, S. Indris, M. Wilkening, P. Heitjans Chem. Mater. **2006**, in press.
- [10] W. Bensch, B. Sander, C. Näther, R. K. Kremer, C. Ritter, Solid State Sci. **2001**, *3*, 559.
- [11] M. S. Whittingham, Prog. Solid St. Chem. **1978**, *12*, 41-99.
- [12] J. Rouxel, J. Chim. Pys. **1986**, *83*, 841-850.
- [13] E. Sandré, R. Brec, J. Rouxel, J. Solid State Chem. **1990**, *88*, 269-277.
- [14] R. Brec, E. Prouzet, G. Ouvrard, J. Power Sources **1993**, *43*, 277.
- [15] R. Brec, Solid State Ionics **1986**, *22*, 3.
- [16] R. Fong, J. R. Dahn, Phys. Rev. **1989**, B39, 4424.
- [17] J. D. Hancock, J. H. Sharp, J. Am. Ceram. Soc. **1972**, *55*, 74-76.
- [18] W. R. McKinnon in Solid State Electrochemistry (Ed.: P. G. Bruce), Cambridge University Press, Cambridge (UK) 1995, pp 163-198.
- [19] R. Schöllhorn, Pure & Appl. Chem. **1984**, *56*, 1739-1752.
- [20] a) M. Avrami, J. Chem. Phys. **1939**, *7*, 1103-1112. b) M. Avrami, J. Chem. Phys. **1940**, *8*, 212-224. c) M. Avrami, J. Chem. Phys. **1941**, *9*, 177-184.
- [21] A. H. Thompson, in Fast Ion Transport in Solids (Eds.: P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy), Elsevier North Holland Inc., Amsterdam (NL) 1979, pp 47-51.
- [22] M. B. Dines, Mat. Res. Bull. **1975**, *10*, 287-291.
- [23] R. Schöllhorn, W. Schramm, Z. Naturforsch. **1979**, *34b*, 697.
- [24] M. S. Whittingham, F. R. Gamble, Mat. Res. Bull. **1975**, *10*, 363-371.

- [25] J. R. Dahn, D. C. Dahn, R. R. Hearing, Solid State Com. **1982**, *42*, 179-183.
- [26] W. R. McKinnon, L. S. Selwyn, Phys. Rev. B **1987**, *35*, 7275-7278.
- [27] J. Wontheu, M. Behrens, W. Bensch, S. Indris, M. Wilkening, P. Heitjans, publication in preparation.
- [28] J. Wontheu, W. Bensch, Z. Kristallogr. **2005**, *185*, Suppl. 22, (Abstract, Conference Contribution to the 13. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK), Köln (Germany), 2005).
- [29] G. A. Wiegers, Physica **1980**, *99B*, 151-165.
- [30] C. F. van Bruggen, R. J. Haange, G. A. Wiegers, D. K. G. de Boer, Physica **1980**, *99B*, 166-172.
- [31] A. W. Bither, W. Sleight, T. A. Bither, Inorg. Chem. **1969**, *8*, 566-569.
- [32] J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, M. Eibschutz, D. W. Murphy, J. V. Waszczak, Phys. Rev. B **1983**, *28*, 6397-6406.
- [33] W. Bensch, B. Sander, O. Helmer, C. Näther, F. Tuczek, A. Panich, A. Shames, J. Solid State Chem. **1999**, *145*, 235-246.
- [34] Y. Onuki, T. Hirai, K. Shibutami, T. Komatsubara, J. Inclusion Phenom. **1984**, *2*, 279.
- [35] C. Berthier, Y. Chabre, P. Segransan, P. Chevalier, L. Trichet, A. Lé Méhauté, Solid State Ionics, **1981**, *5*, 379.
- [36] L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, Chem. Mater. **2001**, *13*, 1383-1390.
- [37] L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, Eur. J. Inorg. Chem. **2003**, 506-513.
- [38] O. Riemenschneider, PhD Thesis, University of Kiel (Germany), 2004.
- [39] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, Lab. Leon Brillouin, Gif-sur-Yvette Cedex (France), 2005.
- [40] T. Ressler, WinXAS 3.1, 2004.

### Figure Legends

Figure 1: Crystal structures of monoclinic  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  and trigonal  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . View along the b-axes. The trigonal subcell  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  used for Rietveld refinement is marked.

Figure 2: Three-dimensional view of the evolution of characteristic X-ray peaks during the chemical Li intercalation of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  with BuLi at 60 °C monitoring the phase transition. The reflection quartet of the monoclinic phase is not resolved by the energy dispersive detector.

Figure 3: Intensity data of the monoclinic and trigonal phases for the chemical intercalation reactions at room temperature

(RT) and 60 °C. Extent of reaction  $\alpha$  versus time curve (a) and Sharp-Hancock plot for kinetic evaluation (b). Missing data point (e.g. around 21 h at RT) are due to closed beam-shutters due to the injection process at the synchrotron facility.

Figure 4: Evolution of the peak positions (a, c) and half-widths (b, d) of the (-402)/(-222)/(222)/(402) quartet of the monoclinic phase and the (101) reflection of the trigonal phase on the energy scale during the chemical intercalation with BuLi at 60 °C.

Figure 5: Cell potential of the electrochemical intercalation of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  versus Li content. Due to inactive parts of the intercalation electrode the end of the reaction is normalised to the theoretical final composition  $\text{Li}_3\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ .

Figure 6: Electrochemical and XRD data for the first part of the intercalation reaction. Cell voltage and intensity data of the (002) and (001) reflections for the monoclinic and trigonal phase, respectively, versus composition (a); evolution of the unit cell volumes (b) and of the c-axes (c) of the monoclinic and trigonal phases as obtained from Rietveld refinement. Lines are guides for the eyes.

Figure 7: XANES spectra of the host and the fully intercalated material at the Ti (a) and Cr K-edge (b); Absorption edge energies for  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples as a function of  $x'$  (c).

Figure 8: The custom built electrochemical cell for in-situ XRD consists of a teflon body (A) and the electrolyte room (B), which is sealed by X-ray transparent PE foil (C) after preparation. The host pellet (D) is located in the electrolyte directly below the foil. Pieces of Li (E) act as counter and reference electrodes. Mo screws (drawn in light grey) are used to fix and connect the Li electrodes (F). The central screw (G) allows the height adjustment of the pellet, which is connected via another screw from the side (H). The cell was mounted on a  $\theta$ - $\theta$  diffractometer and XRD patterns (I) were recorded in situ during the electrochemical intercalation.

## Tables

Table 1: Kinetic parameters of the Li intercalation reaction of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  at room temperature (RT) and 60 °C obtained from the slopes and intercepts of the linear parts of the curves in the Sharp-Hancock plot (Figure 4b).

	$\alpha$	$m$	$k / \text{s}^{-1}$	$t_{0.5} / \text{s}$
<b>RT</b>	0-0.45	1.35(7)	$3.6(6) \cdot 10^{-5}$	$\sim 30000$
	0.6-1	0.79(3)	$2.7(3) \cdot 10^{-5}$	
<b>60 °C</b>	0-1	0.75(1)	$6.8(2) \cdot 10^{-5}$	$\sim 8000$

## TOC Text

### Mechanism of Lithium Intercalation

The chemical and electrochemical Li intercalation in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  was followed with in-situ X-ray scattering. During intercalation a structural phase transition from monoclinic to trigonal symmetry was observed for  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  occurring at a critical composition  $x \approx 0.1$ . During the reaction Ti(IV) is first reduced followed by reduction of Cr(III). The proposed reaction mechanism is confirmed by XANES analysis.

## Keywords

Intercalation, in-situ X-ray scattering, Kinetics, Solid State Reactions, Transition Metal Selenides

## Figures

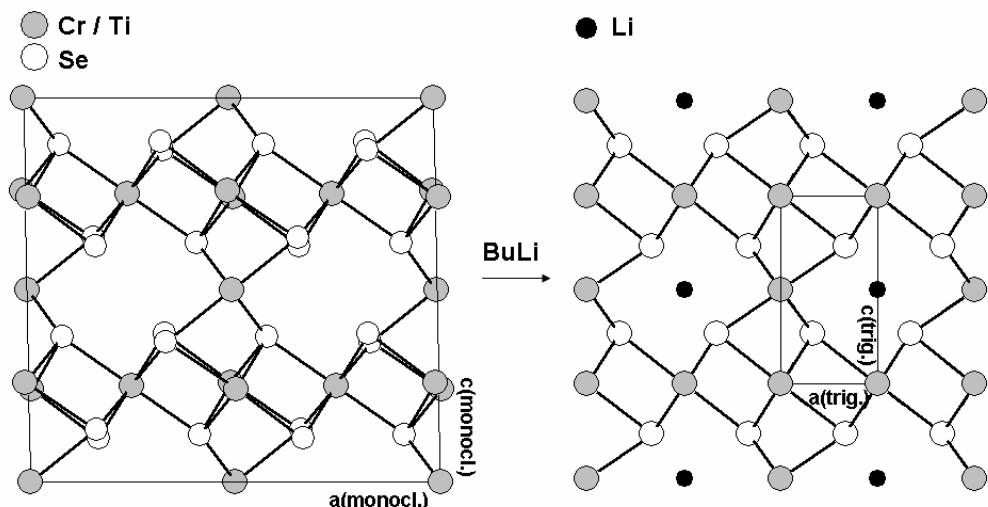


Figure 1

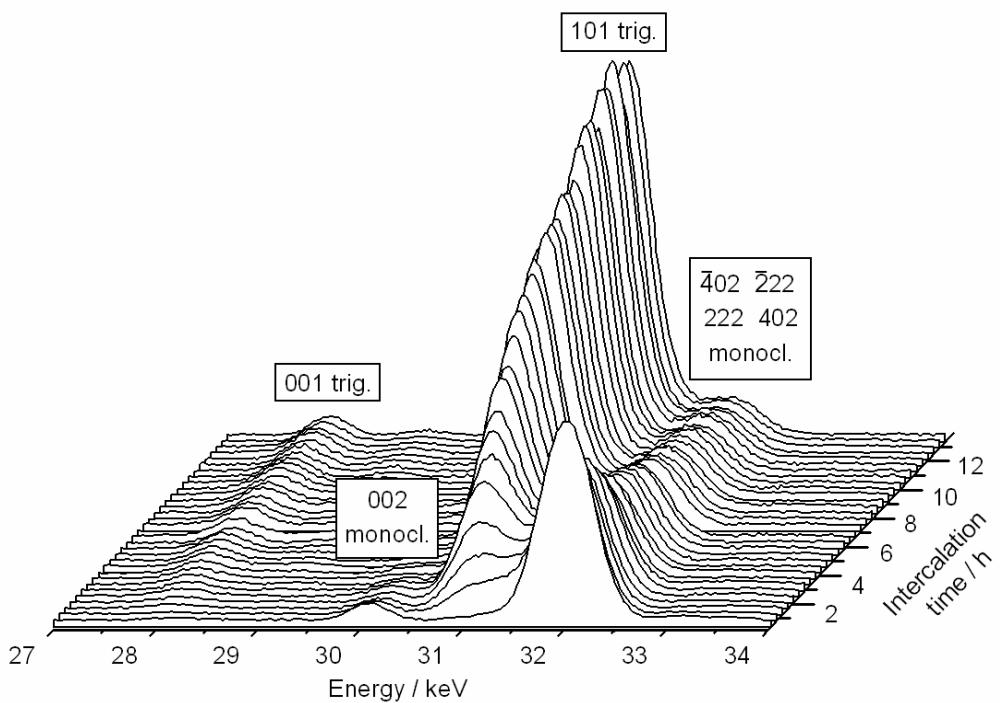


Figure 2

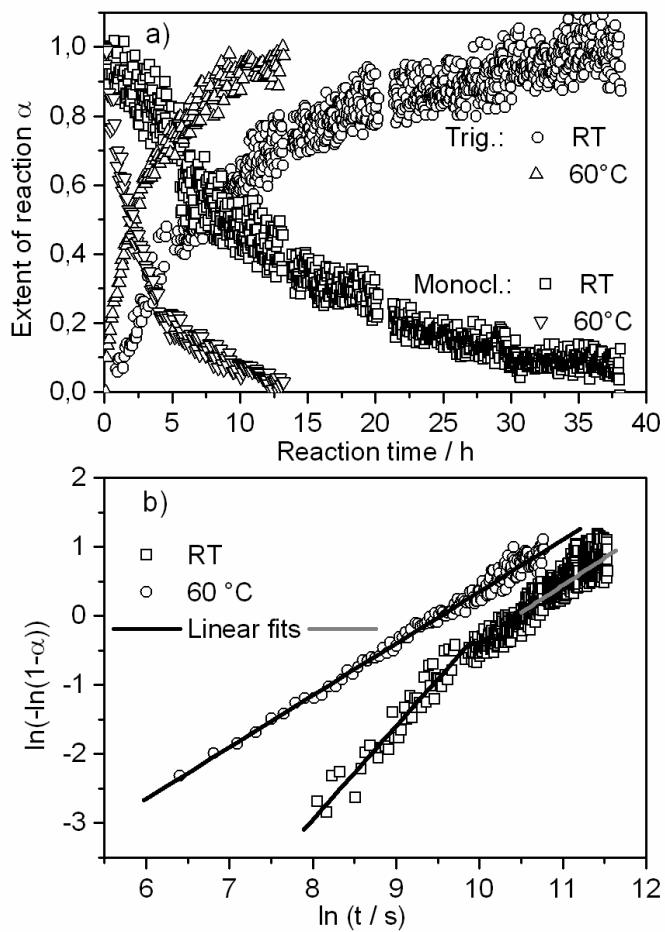


Figure 3

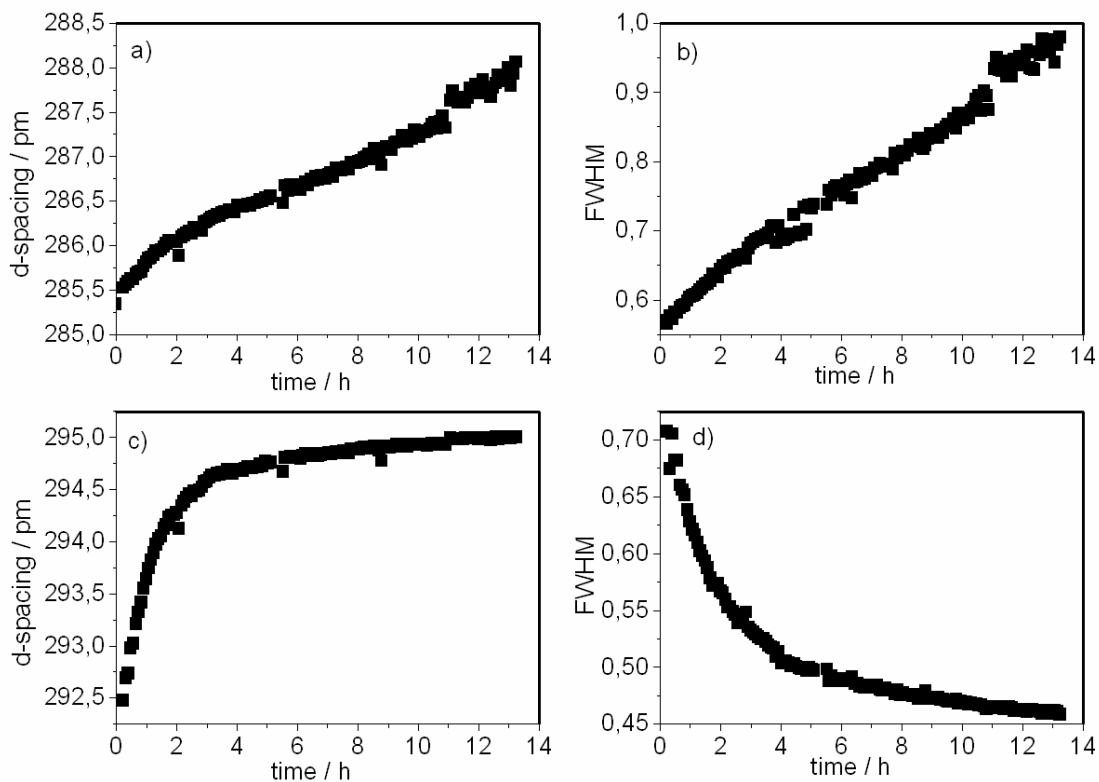


Figure 4

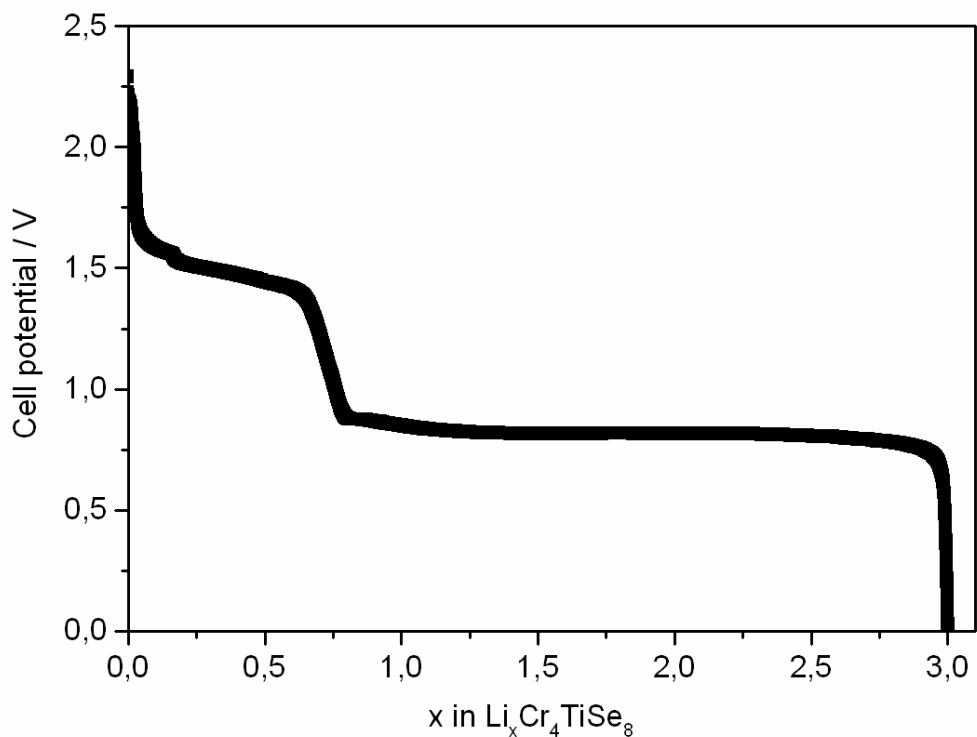


Figure 5

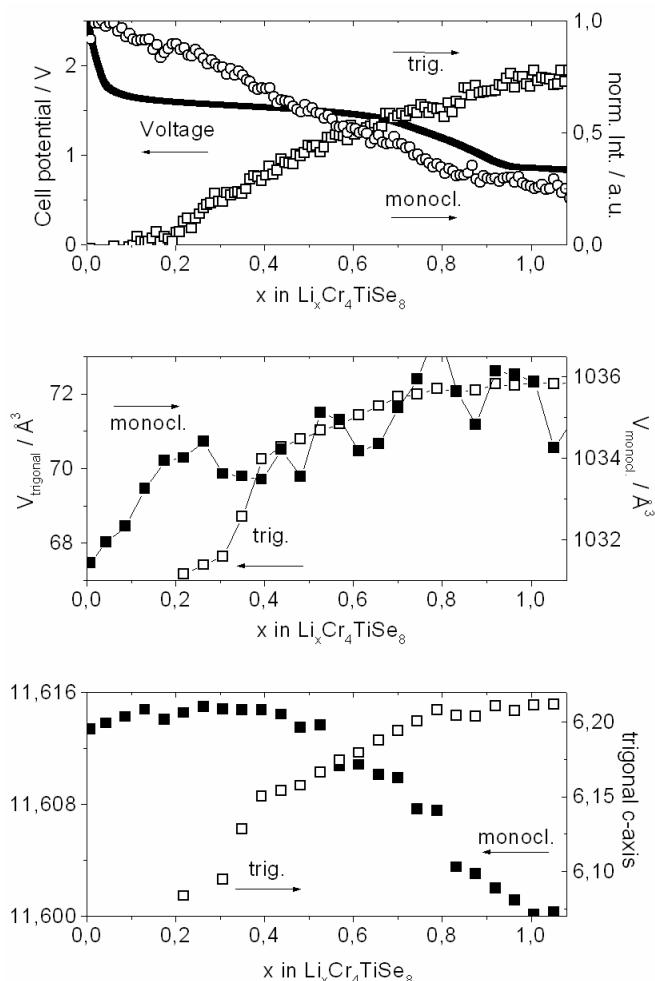


Figure 6

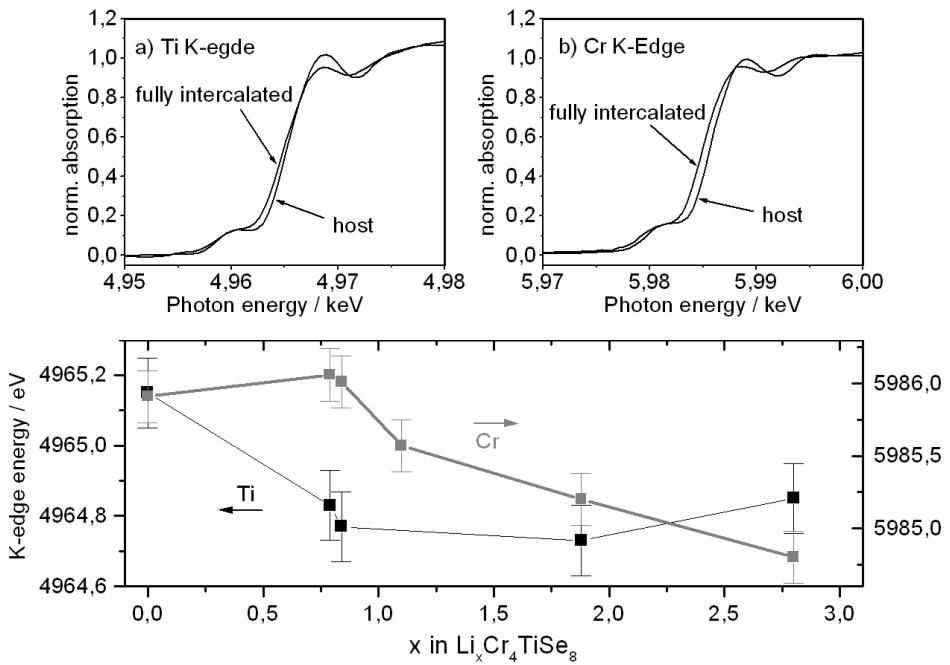


Figure 7

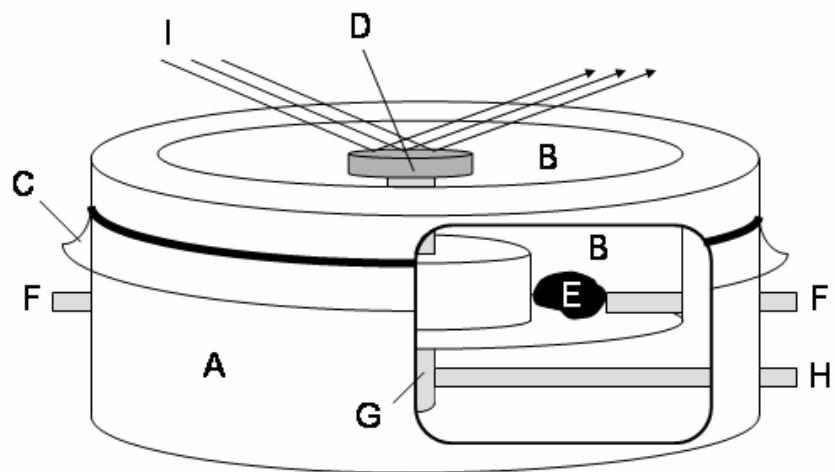
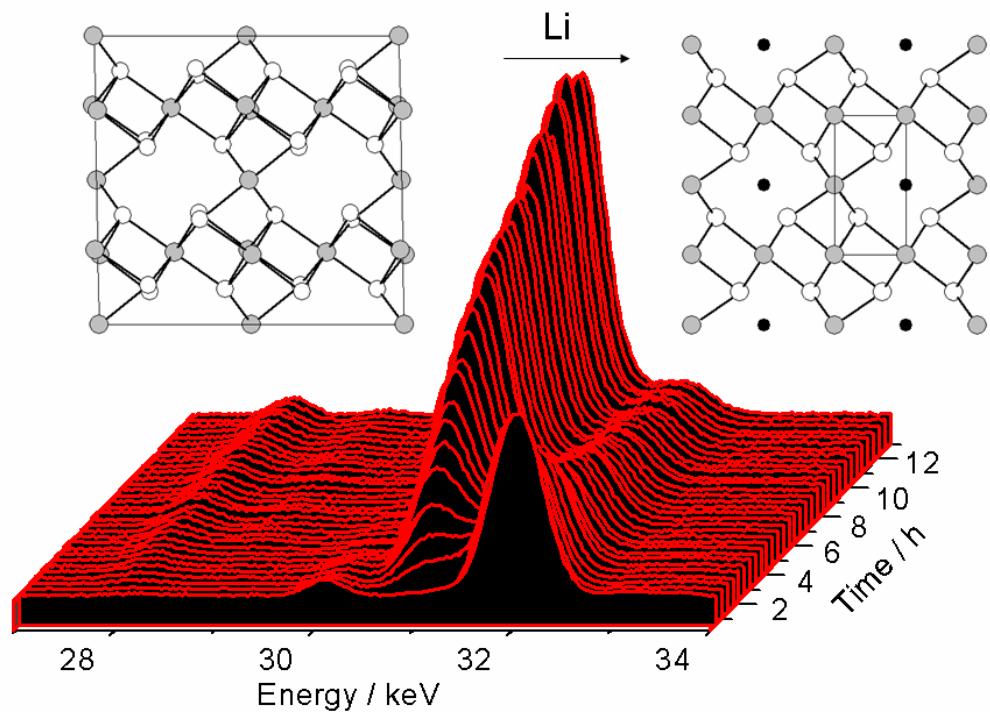


Figure 8



TOC Graphic

#### 10.1.4 Zusammenfassung zu »The Reaction Mechanism of a Complex Intercalation System: In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>«

Der strukturelle Phasenübergang von monokliner zu trigonaler Symmetrie während der chemischen Interkalation von Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> mit BuLi beginnt umgehend nach dem Start der Reaktion. Untersuchungen der Kinetik der Intercalationsreaktion mit in-situ-Röntgenbeugung belegen dass ein zweistufiger Mechanismus vorliegt. Bis zum Reaktionsfortschritt  $\alpha \approx 0,5$  weist der ermittelte Reaktionsexponent auf eine phasengrenzkontrollierte Reaktion hin. Daraus kann gefolgert werden, dass die während des Phasenübergangs fortschreitende lokale Neuordnung der Wirtsatome im Kristallgitter geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei  $\alpha \approx 0,5$  wird ein Übergang zu einer Diffusionskontrolle beobachtet. Offensichtlich ist nun die Diffusion der Lithiumgäste in das Innere der Kristallite geschwindigkeitsbestimmend. Alle experimentellen Befunde weisen darauf hin, dass der Phasenübergang elektronisch getrieben ist, so dass die Aufnahme von Elektronen eine Voraussetzung für die lokale Neuordnung der Atome ist. Im frühen Stadium der Intercalationsreaktion sind diese kurzreichweitigen Bewegungen der Atome in der Wirtsmatrix das »Nadelöhr« der Reaktion. Zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktion, wenn die oberflächennahen Bereiche der Kristallite reagiert haben, wird die langreichweite Diffusion der Lithiumkationen zum langsamsten Teilschritt der Reaktion. Die Lithiumdiffusion ermöglicht den lokalen Ladungsausgleich zwischen den trigonalen Domänen, in die mit dem Lithiumeinbau auch Elektronen transferiert worden sind, und der Wirtsverbindung.

Wird die Reaktionstemperatur der Intercalation auf 60 °C erhöht, verläuft die Reaktion deutlich schneller. Die Auswertung der kinetischen Untersuchungen ergibt für den gesamten Reaktionsverlauf einen einheitlichen, diffusionskontrollierten Mechanismus, der als iso-kinetisch zum zweiten Schritt der Reaktion bei Raumtemperatur betrachtet werden kann. Die Erhöhung der Temperatur um ca. 40 °C erleichtert offenbar die lokale Neuordnung der Atome im Wirt in erheblichem Ausmaß, so dass nun die Lithiumdiffusion über die gesamte Reaktionsdauer geschwindigkeitsbestimmend ist.

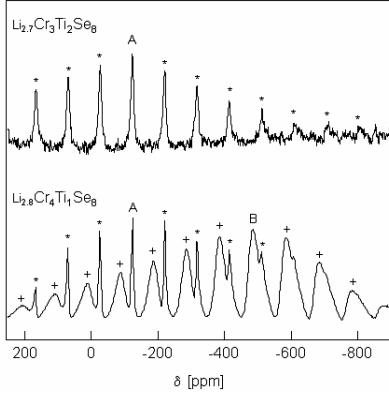
Die strukturellen und mikrostrukturellen Änderungen im monoklinen Wirt und der trigonalen interkalierten Phase zeigen unterschiedliche Abhängigkeiten von der Reaktionszeit. Die durch den Lithiumeinbau verursachte Expansion der Gitterparameter des monoklinen Wirts verläuft nahezu linear mit der Reaktionszeit. Im Gegensatz dazu wird bei der trigonalen Phase ein asymptotisches Verhalten für die Gitterparameter gefunden. Die Verspan-

nungen der Kristallite des monoklinen Wirtsmaterials nehmen mit der Interkalationszeit zu, während sie in der trigonalen Phase abgebaut werden.

Die elektrochemische Interkalation durch Entladen einer entsprechenden elektrochemischen Zelle führt zu einem in weiten Bereichen konstanten Zellpotenzial. Eine Spannungsstufe bei  $x \approx 0,7$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  trennt zwei Plateaus mit Spannungen von ungefähr 1,5 und 0,8 V, welche durch das Gleichgewicht der monoklinen und der trigonalen Phase während der Reaktion verursacht werden. Der kritische Interkalationsgrad für die Phasenumwandlung bei der elektrochemischen Interkalation beträgt  $x \approx 0,1$ . Nach Erreichen dieser Zusammensetzung ist die Expansion der monoklinen Zelle nahezu abgeschlossen. Interessant ist, dass im Zweiphasengebiet eine Kontraktion der monoklinen c-Achse auftritt, die aber durch die Expansion der a- und b-Achse kompensiert wird. Die Expansion der trigonalen Zelle ist zu Beginn der Interkalation schnell und erreicht eine Sättigung bei der Zusammensetzung, bei der die EMK-Stufe auftritt, wobei die Stufe nicht durch ein Einphasengebiet verursacht wird. Analoge Untersuchungen an der Wirtsverbindung  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  legen nahe, dass die Zusammensetzung, bei der die Stufe auftritt, mit dem Titangehalt  $y$  in  $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$  verknüpft ist und wahrscheinlich durch eine vollständige Reduktion von Titan verursacht wird. Bei einem Interkalationsgrad von  $x = 1$  lässt sich das Interkalationsprodukt in einem ionischen Bild als  $(\text{Li}^+)(\text{Cr}^{3+})_4(\text{Ti}^{3+})(\text{Se}^{2-})_8$  formulieren. Röntgenabsorptionskantenspektroskopische Messungen bestätigen, dass Titan das erste Redoxzentrum der Reaktion ist.

### 10.1.5 A Study of Li Intercalation into $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ Using Electrochemistry, in situ Energy Dispersive X-ray Diffractometry and NMR Spectroscopy

Das folgende Manuskript von Joseph Wontcheu, Malte Behrens, Wolfgang Bensch, Sylvio Indris, Martin Wilkening und Paul Heitjans wurde im Februar 2006 zur Veröffentlichung in »Chemistry of Materials« eingereicht.

<p><b>Joseph Wontcheu, Malte Behrens, Wolfgang Bensch*, Sylvio Indris, Martin Wilkening, Paul Heitjans</b></p> <p><i>Chem. Mater. 2006</i></p> <p>A Study of Li Intercalation into <math>\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8</math> Using Electrochemistry, in situ Energy Dispersive X-ray Diffractometry and NMR Spectroscopy</p>	<p>Lithium has been inserted into <math>\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8</math> by both chemical and electrochemical methods. Upon intercalation of Li, the monoclinic symmetry of the genuine host material changes to trigonal symmetry. The results of the electrochemical intercalation and in situ X-ray diffraction data revealed that the genuine material is intercalated up to a critical composition <math>\text{Li}_{0.25}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8</math> before the phase transition occurs. The electrochemical discharge curve exhibits two constant cell potentials at EMF <math>\approx 1.75</math> V and 0.675 V. The intercalation of the sample is reversible and treating fully intercalated material with water yields <math>\text{Li}_{0.7}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8</math> as final product. <math>^7\text{Li}</math> magic angle spinning (MAS) NMR measurements reveal only one unique Li position.</p>	
---	--	--

## A Study of Li Intercalation into $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ Using Electrochemistry, in situ Energy Dispersive X-ray Diffractometry and NMR Spectroscopy

*Joseph Wontcheu<sup>†</sup>, Malte Behrens<sup>†</sup>, Wolfgang Bensch<sup>†,\*</sup>, Sylvio Indris<sup>‡</sup>, Martin Wilkening<sup>‡</sup>, Paul Heitjans<sup>‡</sup>*

<sup>†</sup> Institute of Inorganic Chemistry, University of Kiel, Olshausenstr. 40-60, 24098 Kiel, Germany

<sup>‡</sup> Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, University of Hannover, Callinstr. 3-3a, 30167 Hannover, Germany

\* email: bensch@ac.uni-kiel.de, Tel.: +49 431 880-2419, Fax: -1520

## Abstract

Lithium has been inserted into  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  by chemical and electrochemical methods. Rietveld refinements were used to analyze the X-ray diffraction patterns of intercalated  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ . Upon intercalation, the monoclinic symmetry of the genuine host material  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  changes to trigonal symmetry. The structure of the intercalated phase is reminiscent of the well known transition metal dichalcogenides with the guests residing in the van der Waals gaps. The results of the electrochemical intercalation and in situ X-ray diffraction data revealed that the genuine material is intercalated up to a critical composition  $\text{Li}_{0.25}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  before the phase transition occurs. The lattice parameters of the new phase increase with the Li concentration. A maximum Li content of  $x \approx 2.7$  was obtained. The electrochemical discharge curve exhibits two constant cell potentials at  $\text{EMF} \approx 1.75$  V and 0.675 V. The intercalation of the sample is reversible and treating fully intercalated material with water yields  $\text{Li}_{0.7}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  as final product. The symmetry remains trigonal indicating that the structural phase transition is not irreversible.  $^7\text{Li}$  magic angle spinning (MAS) NMR measurements reveal only one unique Li position. The results are compared with the structurally related  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  system and similarities for the intercalation kinetics are found, but also pronounced differences concerning the electrochemistry are observed reflecting the different electronic structures of the two materials.

**Keywords:** Chromium Selenides, Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation, Structural Phase Change, NMR Spectroscopy

## Introduction

One fascinating property of transition metal dichalcogenides (TMDC's) is the formation of intercalation complexes with guest species ranging from simple atoms to large molecules. During intercalation electrons are transferred from the guest species to the host lattice. The lowest available electronic levels are transition-metal based *d* states, and filling of these bands has a large influence onto the electronic properties of the host-guest material. Intercalation with alkali metals A is particularly interesting due to their strong tendency to donate their single valence electron, and the possibility to form *in situ* intercalation compounds. This is done by deposition of the alkali metals onto the TMDC surface from where it spontaneously intercalates.<sup>1,2</sup> From a chemical point of view, the intercalation process may be described as a reversible topotactic reaction mediated by cation-electron transfer.<sup>3</sup>

The alkali metal intercalation reactions of TMDCs (TQ<sub>2</sub> with T = elements of group 4-6, Q = S, Se) were extensively studied in the past.<sup>3,4,5,6</sup> But still only very few studies are concerned with more complex three dimensional ternary systems.

Very recently we have shown that the chemical and electrochemical intercalation of Li in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> is possible up to a Li content of x = 2.8 in Li<sub>x</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>.<sup>7</sup> The Li insertion is accompanied by a structural phase transition of the host material from monoclinic to trigonal symmetry, and the reaction product can be formulated as Li<sub>x'</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (x' = x/4) demonstrating the close relationship with TMDCs. Investigations of the electrochemical reaction with *in situ* technique<sup>8</sup> revealed that in a first step approximately 0.1 Li is intercalated in the monoclinic host without a change of the symmetry. Afterwards, the trigonal domains start to grow and the monoclinic domains vanish. The two phases co-exist until the end of the intercalation. The electromotive force (EMF) of the reaction is constant in the two phase regime but exhibits a voltage drop near x = 1 that was attributed to the complete reduction of Ti(IV) to Ti(III).

In the fully intercalated trigonal phase Li resides in two different environments. <sup>7</sup>Li-NMR showed that one Li site couples strongly to the Cr atoms whereas the other has only a weak interaction. Upon

deintercalation with water the Li content decreases to approximately  $x = 0.4$ , but no switching back of the symmetry was observed indicating an irreversible phase transition. Kinetic evaluation of in situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) data suggests that the intercalation at 60 °C follows a single diffusion controlled mechanism. At room temperature a change of the kinetic mechanism was observed around a reacted fraction of  $\alpha = 0.5$ . It was interpreted as a trend from phase boundary control towards diffusion control.

The structure of  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  is very similar to that of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ .<sup>9</sup> The crystal structure can be derived from the  $\text{CdI}_2$  type<sup>10</sup> reducing the formula to  $\text{M}_{1.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ti}$ ). Edge sharing  $\text{MSe}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ti}$ ) octahedra form layers perpendicular to the crystallographic c-axis and the additional 0.25 metal atoms are located in the van der Waals (vdW) gap in octahedral sites. These octahedra share common faces with the  $\text{MSe}_6$  octahedra in the fully occupied metal atom layers. For  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  neutron diffraction studies revealed that Ti resides exclusively in the fully occupied metal atom layers and that only Cr is in the vdW gaps.<sup>7</sup> Despite the structural similarity of the  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  and  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  their electronic structures should differ significantly due to the different transition metal ratios. Because the experimental findings of Li intercalation into  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  strongly suggest an electronically driven phase transition, the substitution of a second Cr atom by a Ti atom should influence the intercalation reaction. Herein we report investigations of the Li insertion into  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  applying ex situ and in situ X-ray diffraction studies of the electrochemical cell reaction and of the chemical intercalation with butyl lithium in hexane (*n*-BuLi). The results are compared with those obtained for the  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8/\text{Li}_x\cdot\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  system.

## Experimental Section

**Synthesis.** The starting material  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  was prepared by high temperature solid state reactions. A mixture of Cr (99.99%, Heraeus), Ti (99.5%, Chempur), and Se (99.99%, Retorte) in corresponding proportions was heated in evacuated sealed silica tubes to 950°C at a rate of 100°C/h

and held at this temperature for seven days, followed by subsequent cooling to room temperature over 6 hours. The products consist of polycrystalline black platelets with a metallic luster. The phase purity was verified by X-ray diffraction and subsequent Rietveld refinements.

**Composition analysis.** The chemical composition of the samples was first determined with EDX analysis. Data were obtained using an accelerating voltage of 20 kV and a 60 s accumulating time. The presence of all three elements corresponding to the average composition of  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  ( $\text{Cr}_{2.97(3)}\text{Ti}_{1.88(5)}\text{Se}_8$ , with standard deviations estimated on the basis of the numbers of analyses). Finally, this composition was confirmed by means of Inductively Coupled Plasma (ICP) and Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS) analysis. The Li content of intercalated samples was determined with AAS.

**Chemical intercalation/deintercalation.** Chemical lithium intercalation was performed by immersing powdered samples of  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  in solutions of n-BuLi in hexane.<sup>11</sup> Hexane was dried with sodium and distilled before usage. To minimize a pronounced effect of crystallite size onto the time dependence of the intercalation reaction,  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  powder was sieved prior to the reaction and only a well-defined fraction was used for intercalation. The average crystallite size of 10 to 50  $\mu\text{m}$  was estimated from SEM micrographs. Typical experimental conditions were: 0.5 g  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  were mixed with 30 mL hexane and 20 mL n-BuLi and transferred into test tubes which were then sealed. The tubes were kept under a dry argon atmosphere during the intercalation reaction which was done for 25 d at room temperature. Every day, a fraction of the reaction mixture was collected and washed three times with n-hexane in order to remove the surface lithium. These samples were then immediately characterized with X-ray diffraction and AAS analysis. The final composition of the material was  $\text{Li}_{2.5}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ . For the deintercalation reaction the product was treated with distilled water at room temperature yielding  $\text{Li}_{0.72}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  as final composition. Li intercalation was also carried out at elevated temperature (80 °C) for four days in a Teflon lined steel autoclave sealed under argon atmosphere. The obtained composition was  $\text{Li}_{2.7}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ .

**X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement.** X-ray powder diffraction patterns were recorded in transmission mode with a STOE Stadi-P diffractometer equipped with a linear position sensitive detector (PSD) and Ge monochromator using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). The angular range was 10 to 80° 2θ with 2θ step size of 0.01° and a counting time of 120 s for each step. The structure refinement was carried out by a Rietveld analysis <sup>12,13,14,15</sup> using the program Fullprof. <sup>16</sup> The background of the experimental data was interpolated linearly between selected points. The shape of the reflections was modeled with a pseudo-Voigt function. Preferred orientation was treated using March's function. The atomic coordinates were refined without constraints, whereas the  $B_{iso}$  values for Cr/Ti and all Se atoms were tied during the refinement. The starting values for the atomic positions were those of the Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> structure, in space group F2/m <sup>17</sup>. No absorption correction has been used. The metal atom distribution in Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> was determined using neutron scattering experiments and four different metal positions were detected in contrast to Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> <sup>18</sup> where only three unique metal atom sites are occupied. Two sites (M(2), M(3)) are in the fully occupied metal atom layers and two further sites (M(1), M(4)) are located in the metal deficient layers. A mixture of Cr and Ti is found over all metal positions with larger Ti concentrations in the fully metal layers. On the site M(4) in the van der Waals gap only a minimal amount of metal atoms is detected. The experimental data for the parent material (Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>), the fully intercalated compound (Li<sub>2.7</sub>Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>) and deintercalated phase (Li<sub>0.7</sub>Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>) are summarized in Table 1. Note that standard deviations of the refined parameters have been multiplied by the Bérar-Lelann factor.<sup>19</sup> Powder diffraction patterns used for Rietveld refinement must be taken immediately after intercalation to avoid relaxation effect as already observed in the Li<sub>x</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> system.<sup>7</sup>

**<sup>7</sup>Li solid state NMR.** Room temperature <sup>7</sup>Li solid state NMR spectra were collected at 155 MHz using a Bruker MSL-400 spectrometer operating at a field of 9.4 T with a magic angle spanning (MAS) rate of 15 kHz at temperatures between 200 K and 360 K. An aqueous solution of LiCl was used as an external reference.

**Electrochemistry and in situ X-ray diffraction.** Approximately 50 mg of pure Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> powder were pressed into pellets of 8 mm in diameter. The pellets were sintered for 3 d at 540 °C in a reduced Argon atmosphere and then used as insertion electrodes in a custom built electrochemical in situ cell described elsewhere.<sup>8</sup> The electrolyte was LiClO<sub>4</sub> in ethylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane (1 : 1). Two pieces of Li act as counter and reference electrodes, respectively. The cell was loaded and sealed in an Ar glove-box, and mounted on a Bruker D8-Advance θ-θ diffractometer equipped with a Göbel mirror (Cu K<sub>α</sub> radiation), scintillation counter and height adjustable sample stage. A constant current of 100 μA was applied (Keithley 2400 SourceMeter) and XRD patterns of the host electrode were recorded every 20 min during the electrochemical intercalation. The cell voltage was simultaneously measured every 30 seconds (Keithley 2000 Multimeter) and recorded using a custom made software.<sup>20</sup> Rietveld refinement was used to monitor the development of lattice parameters. EMF measurements using larger pellets (ca. 170 mg) were performed in a conventional electrochemical cell in the glove-box.

**In situ energy dispersive XRD (EDXRD).** EDXRD studies were conducted using 50 mg of Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> with 2 ml *n*-BuLi at the F3 beamline of HASYLAB at DESY, Hamburg, Germany. The exact procedure was described in detail elsewhere.<sup>8</sup> The reaction temperature was controlled by a combined heating and stirring cell. The ``white'' synchrotron beam penetrates the cell walls and XRD patterns were recorded every 3 min with an energy dispersive detector. The experimental set-up, its applicability for in situ EDXRD measurements and the procedures of data treatment were described in detail elsewhere.<sup>21,22</sup> Diffracted intensities of the trigonal product phase were evaluated as a function of reaction time. Kinetic evaluation of the data was done by application of the Avrami equation using the method of Sharp and Hancock.<sup>23</sup>

## Results and Discussion

The evolution of the X-ray diffraction patterns for the system  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8/\text{Li}_{x'}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  ( $x' = x/4$ ) during lithium insertion is shown in Figure 1. It is obvious that the material does not maintain the initial monoclinic symmetry at the early stage of the Li intercalation. For  $x' = 0.225$ , i.e. after one day of intercalation, a new phase begins to emerge which is seen by the presence of a shoulder on the low-angle side of the (-402) reflection of the monoclinic material. The reflections of this new phase could be indexed on the basis of a trigonal cell with space group P-3m1 and lattice parameter:  $a(\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8) \approx 2\sqrt{3}a(\text{Li}_{0.225}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2)$ ,  $b(\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8) \approx 2a(\text{Li}_{0.225}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2)$  and  $c(\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8) \approx 2c(\text{Li}_{0.225}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2)$ . Both the monoclinic and trigonal phases coexist in the region  $0.225 \leq x' \leq 0.625$ , i.e., until 25 d intercalation at room temperature. If the reaction is performed at 80°C for 4d, a pure trigonal phase is obtained with  $x' = 0.675$  ( $\text{Li}_{0.675}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$ ). The good agreement between the calculated and observed patterns for the parent material, the two phase products (5d intercalation with *n*-BuLi) and the final trigonal phase is shown in Fig. 2.

Upon Li uptake, variations of the lattice parameters were observed for both phases. The *a*, *b* and *c* axes of the monoclinic phase decrease initially for  $0.225 \leq x' \leq 0.375$  ( $x' = 0.375$  was obtained after 4 d intercalation time) and remain constant for  $0.375 \leq x' \leq 0.625$  (Fig. 3).

The reason for the shrinkage of the monoclinic cell may be caused by the electron transfer from Li to the host material reducing the metal centers. In an ionic picture the radii of Ti(III) and Cr(II) are larger than those of Ti(IV) and Cr(III), and one would expect an expansion of the unit cell. In the structure the inter-atomic distance between M atoms of neighbored layers are about 3 Å and obviously, Ti(IV) with its  $d^0$  configuration cannot make a bond to such an adjacent M atom. But a reduction to Ti(III) enables bond formation leading to a decrease of the *c* axis. In the pristine material, the M-M contacts within the completely occupied layers range from 3.312(1) Å to 3.419(1) Å. Significantly shorter M-M distance of 3.002(2) Å for M(1)-M(3) and 2.941(3) Å for M(2)-M(4) are observed in the crystallographic *c* direction due to sharing faces between neighboring MSe<sub>6</sub>

octahedra. Such short metal-to-metal distances are often found in chromium chalcogenides. During the first 5 days of intercalation the intra-layer M–M distances in the monoclinic phase decrease to 2.97(6) Å (M2–M2) and 3.32(6) Å (M2–M3) and the inter-layer M–M contacts shorten even to 2.88(8) Å (M1–M3) and 2.933 Å (M2–M4). These values are expanded to 3.600(2) Å and 3.061(1) Å, respectively, in the fully intercalated trigonal material. Interestingly, the inter-atomic M–M distances shrink again after deintercalation so that the inter-layer M–M contacts in the deintercalated phase are nearly equal to that in the pristine material (see Table 2). The decrease of the *a* and *b* axes may be explained on the basis of Li<sup>+</sup>-Se<sup>2-</sup> bonding interactions. Above x' = 0.375 no further change of the lattice parameters of the monoclinic host material occurs suggesting that either this x' is the highest possible Li content for the monoclinic cell or a higher Li abundance does not influence the geometric parameters.

Such an electronic effect was observed in different intercalated/deintercalated compounds.<sup>24,25,26,27,28</sup> Only a very small change of the *a* axis of the trigonal phase occurs during Li uptake, whereas the *c* axis increases significantly and reaches a maximum after about 20 d intercalation (Fig. 4). From Figure 5 it is obvious that Li insertion is fast during the first 12 days reaching x = 2.4, and then it slows slightly down. The unit cell volume shows a strong increase till ten days, and beyond this time no significant changes occur. These observations may be explained on the basis of the relaxation of the system. In fact at the early stage of the intercalation the system is probably not in equilibrium and with increasing intercalation time, the relaxation starts. A likely explanation for this effect is that crystals of different size exist in the starting material which are intercalated to a different degree or that lithium cations are first inserted into non favorable tetrahedral holes and then move to the more stable octahedral environments. In addition the surface regions of the host crystallites may gain a higher Li content than the inner domains. The relaxation is then a homogenization of the Li distribution in the grains. For a better understanding of the relaxation effect upon intercalation, a sample with nominal composition Li<sub>0.375</sub>Cr<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> (five days intercalation) was relaxed for two weeks and a powder pattern was then recorded. A two-phase

Rietveld refinement of the pattern recorded directly after intercalation and after two weeks reveals that the lattice parameters of the intercalated phase decreased slightly after relaxation, whilst those of Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> are not influenced (Table 3). Moreover, the M-M contacts within and between the layers are shorter than in the host material, and after 2 weeks relaxation time these separations in the intercalated monoclinic phase become very close to the values obtained for the monoclinic starting material. In contrast, no significant changes were observed for the inter or intra-layer M-M contacts for the intercalated trigonal phase after relaxation (Table 2). Probably, an electron transfer to M atoms is responsible for the alterations of M-M distances. The noteworthy elongation of the M-M distances in the monoclinic phase upon relaxation may be reminiscent to electronic effects due to electron transfer that happens at once with the homogenization of the Li distribution. The AAS analysis showed that the composition of the sample is not affected by the relaxation. The refinement of all intercalated phases in this work was performed without Li as the scattering power of Li is too low to be localized in a difference Fourier map.

In the powder pattern of the final material (25 days intercalation) no peaks indicating the initial monoclinic phase were noticeable any more, and a single phase Rietveld refinement yielded  $\chi^2 = 3.80$ ;  $R_{\text{Bragg}} = 10.0 \%$ , and  $R_F = 7.7 \%$ .

From the Rietveld refinement results, the relative fraction of phase  $p$  in a mixture of  $n$  phases can be obtained using the relationship <sup>29,30</sup>

$$W_p = \frac{S_p \cdot (Z \cdot M \cdot V)_p}{\sum_{i=1}^n S_i \cdot (Z \cdot M \cdot V)_i} \quad (n = 2 \text{ in the present case})$$

where  $S$ ,  $Z$ ,  $M$  and  $V$  are the Rietveld scale factor, the number of formula units per unit cell, the mass of the formula unit (in atomic mass units), and the unit cell volume (in Å<sup>3</sup>), respectively. The fractions of the two phases as a function of the overall Li content in the chemically intercalated samples are shown in Fig. 6. The amount of the two phases depends almost linearly on the Li content, and the trigonal phase grows at the expense of the monoclinic one. This result is consistent

with the hypothesis of two distinct phases where the initial one converts into a new during Li insertion.

The crystallite size of the samples was examined before and after intercalation. The original monoclinic phase exhibits narrower reflections than those of the fully intercalated material (Fig. 1). The considerable line broadening of reflections of the trigonal material could be the a result of reduced particle sizes and/or internal stress. The broad peak width and weak diffraction intensity suggest that the crystallinity as well as crystallite sizes of the intercalated samples are poor. For example, the full width at half maximum (FWHM) of the (011) reflection of the intercalated trigonal material increases from 0.36 to 0.46° 2θ for intercalation times of 7 d and 25 d, respectively. SEM photographs (Fig. 7) clearly show the differences of crystallite sizes between the compound before Li intercalation (Fig. 7, *left*) and in the intercalated state (Fig. 7, *right*). Using FWHM values leads to an overestimation of the crystallite sizes, and therefore a line profile analysis (LPA)<sup>31</sup> has been performed to get an impression what microstructural effects are responsible for the peak broadening. The Williamson-Hall plot<sup>32</sup> is displayed in Fig. 8 for both the genuine and fully intercalated material. The data points of the intercalated material are approximately on a straight line with a positive slope, whilst for the genuine material the slope is significantly smaller. This indicates that pronounced strain occurs in the intercalated material and an estimation yields an enhancement of the strain by a factor of 5.3. In addition, the apparent size of diffracting domains is 508 Å for Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>, whereas for Li<sub>0.675</sub>Cr<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> the value amounts to 156 Å indicating a decrease of the crystallite size upon intercalation.

In order to investigate the reversibility of the intercalation reaction, the fully intercalated sample was 3 days treated with water and alternating ultra-sonication. The X-ray powder patterns of the samples before and after water treatment are displayed in Fig. 9. Obviously, all reflections of the deintercalated phase are shifted toward higher 2θ values. The Rietveld refinement of the powder pattern yields a reduction of the unit cell volume by 1.87 Å<sup>3</sup> compared to the intercalated material,

i.e., the volume shrinks by almost 3 % (Table 1). According to the AAS data the composition of the deintercalated phase is  $\text{Li}_{0.18}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$ . No additional reflections are observed in the pattern of the deintercalated sample which may indicate a switching back to the initial monoclinic symmetry. We note that the residual Li content is about twice as large as obtained for the Cr richer compound. This observation is of special interest because it suggests that the residual Li content seems to depend on the amount of Ti in the samples.

$^7\text{Li}$  MAS NMR measurements have been performed on the fully intercalated samples  $\text{Li}_{2.8}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  and  $\text{Li}_{2.7}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ . They are capable of probing the local environment of the Li ions and therefore yield information complementary to the XRD measurements by which the positions of the Li ions are not detectable. The NMR measurements were done at a temperature of 310 K, a central frequency of 155 MHz and a spinning speed of 15 kHz, see Fig. 10. It can be seen that for the sample  $\text{Li}_{2.8}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  two different Li sites are present in the crystal structure. The corresponding isotropic lines are marked with A, B. Both sites show large (negative) chemical shifts and a broad manifold of spinning sidebands which is caused by Fermi contact interaction of the Li nuclear spins with spin density of the unpaired Cr electrons at the site of the Li nuclei. Site B shows an even larger (negative) chemical shift and the single spinning sidebands have a large width which reveals that this site couples stronger to the Cr atoms. In contrast to that, for the sample  $\text{Li}_{2.7}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  only one Li site is present which is identical to site A in  $\text{Li}_{2.8}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ , as can be seen from the identical chemical shifts. Because in  $\text{Li}_{2.7}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  there are less Cr atoms, the present  $^7\text{Li}$  MAS NMR results suggest that site A and B differ only in the number of Cr/Ti atoms in the direct environment. It has still to be clarified, however, why in  $\text{Li}_{2.7}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  site B does not show up at all.

Diffraction patterns were recorded on a short time scale during an in situ EDXRD experiment at 60 °C. The evolution of the normalized integral intensity data of the (101) reflection of the trigonal phase vs reaction time is displayed in Fig. 11 together with the corresponding data for  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  obtained by intercalation of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . Both compounds show very similar kinetics which is further evidenced by fitting the Avrami equation to the experimental data in the form of a Sharp-Hancock

plot (SH plot, Fig. 11, *bottom*). A single kinetic mechanism is obeyed during the whole reaction time as is indicated by the linear behavior of the SH plots. The reaction exponents  $m$  of 0.69(1) ( $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$ ) and 0.75(1) ( $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ ) suggest that the reactions are diffusion controlled because the experimental data are near the theoretical values for diffusion controlled reactions (models D1-D4:  $m_{\text{theo}}$ : 0.53 – 0.60). It is noted that the theoretical reaction exponents require several boundary conditions like for instance particles with an uniform shape and size. These conditions are not fulfilled in real reaction systems and an agreement between theoretical and experimental data cannot always be achieved so that discrimination between single kinetic models is often not possible. On a microscopic scale intercalation reactions are complex involving steps like nucleation and growth of guest species followed by diffusion. Nevertheless, it seems to be reasonable that the kinetics of the intercalation reaction at 60 °C is dominated by diffusion control, i.e. the diffusion of the guest into the grains of the host is the rate limiting step.

We note that for the chemical intercalation of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  at room temperature a two step mechanism was found.<sup>8</sup> In the first step phase boundary control dominates followed by diffusion control at longer reaction times. Hence, at lower reaction temperatures the short-range rearrangement of the host atoms, which occurs at the phase boundary, is rate limiting in the beginning of the reaction rather than the long range Li diffusion.

The diffusion of Li is affected by the crystal structure of the host matrix rather than by the electronic structure. The  $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$  ( $y = 1, 2$ ) phases have very similar structures and thus it is not surprising that the Li intercalation reactions are isokinetic within the limits of accuracy of the experiment.

Pronounced differences between the  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8/\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  and the  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8/\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  systems are related to the electronic structures and can be observed in electrochemical experiments (Fig. 12). The discharge curve of the  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  electrode falls rapidly in the beginning of the reaction to reach a first plateau at 1.5 V for  $x \approx 0.1$ . A further voltage drop to 0.8 V is observed for the Li content  $0.7 < x < 0.9$ . Then, the cell potential remains on the same level until the end of the reaction.

The EMF curve for  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  is qualitatively similar but the first voltage drop to 1.75 V is followed by a plateau until about  $x = 1.8$  which is roughly twice as large as for the Ti poorer compound. For  $x > 2.2$  the cell potential is 0.675 V, which is about 0.1 V lower than for  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ .

For a better understanding of the EMF vs  $x$  curve in situ X-ray diffraction experiments were performed on a  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  electrode. The integral intensity data of characteristic reflections for the monoclinic and trigonal samples are plotted in Fig.13a together with the cell voltage. For the in situ experiments a smaller amount of electrode material is used to achieve a faster intercalation rate and therefore the EMF is not as well resolved in these in situ experiments. Nevertheless, the typical features of the EMF curve can be observed. The results of the XRD experiments demonstrate that the first voltage drop can be attributed to a single phase region. The monoclinic host is intercalated up to  $x \approx 0.25$  to form monoclinic  $\text{Li}_{0.25}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  before the phase transition sets in. The value for  $x$  is significantly larger than for  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  of  $x \approx 0.1$  (see inset in Fig. 13a), but lower than the value determined with the ex situ chemical intercalation of  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ . However, the trend is consistent with the minimum Li content determined for the deintercalated materials of the two compounds. The values for  $x'$  are  $\approx 0.1$  and  $\approx 0.2$  for  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$ , respectively. The Ti richer compound  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  is able to accept more electrons during the intercalation than  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  without being forced into the trigonal symmetry. The Li content of the deintercalated  $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  phase is higher indicating that the Li and/or electron uptake before the critical value is reached is irreversible.

A voltage drop is detected at  $x \approx 1.9$  for  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ , whereas it occurs around  $x = 0.9$  for  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . This observation suggests that the first plateau in the EMF curve is related to the Ti content of the host material. The reduction of Ti(IV) is assumed to be the first redox step in the intercalation reactions. The second voltage drop can then be attributed to the complete reduction of Ti(IV) to Ti(III) or to the filling of a band provided by Ti d-levels. The reduction of Ti(IV) to Ti(III) was confirmed for  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  samples by X-ray absorption experiments.<sup>8</sup>

During the intercalation process the volume of the trigonal cell increases simultaneously with the growth of the trigonal domains in the electrode (Fig. 13b). A saturation of this increase is detected around  $x \approx 2$  for  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  whereas it occurs at  $x \approx 1$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . This might suggest that after the reduction of Ti further electrons are filled into localized levels on Cr centers. It was shown for the  $\text{Li}_x\text{ZrSe}_2$  system that localized electron uptake does not necessarily influence the lattice parameters significantly.<sup>5,33,34</sup>

## Conclusion

The pseudo-layered  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  has been intercalated with lithium and detailed structural data were obtained for  $\text{Li}_{x'}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  with  $x'$  in the range  $0.225 \leq x' \leq 0.675$  by means of Rietveld refinement of X-ray diffraction data. One of the important observations in this study is the phase change of the genuine material from monoclinic to trigonal in the fully intercalated state. The phase transition sets in at a critical composition which is higher than for the  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  system reflecting the differences of the electronic structures of the two compounds. The amount of the monoclinic and trigonal phases depends linearly on the amount of inserted lithium. The intercalation is reversible with a lowest Li content upon deintercalation of  $x' = 0.175$  which is about twice as large than the value obtained for the Cr richer sample. No symmetry change was observed during lithium removal. In situ X-ray scattering experiments have shown that a single kinetic mechanism is obeyed during the whole reaction and the intercalation is mainly controlled by diffusion. This behavior is very similar to the previously studied Li intercalation into  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . The EMF curve exhibits a voltage drop at  $x = 1.9$  from 1.75 V to 0.675 V. Pronounced differences can be observed in electrochemical intercalation due to the different Ti : Cr ratios.  $^7\text{Li}$  MAS NMR of the fully intercalated compound  $\text{Li}_{2.7}\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  reveals only one unique position for lithium atoms.

**Acknowledgement.** We thank the state of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for the financial support of this work. We also thank Mr. H. Hartl

(LMU Munich) for the chemical analysis (ICP) and DESY, (Hamburg, Germany) for the allocation of beam-time.

## References

- (1) C. Pettenkofer, W. Jaegermann, A. Schellenberger, E. Holub-Krappe, C. A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos, and A. Papageorgopoulos, *Solid State Comm.* **1992**, *84*, 921.
- (2) H. I. Starnberg, H. E. Brauer, L. J. Holleboom, and H. P. Hughes, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *70*, 3111.
- (3) R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 983.
- (4) M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 41.
- (5) J. J. Rouxel, *Chim. Phys.* **1986**, *83*, 841.
- (6) W. R. McKinnon, R. R. Hearing, *Mod. Aspect. Electroc.* **1983**, *15*, 235.
- (7) M. Behrens, O. Riemenschneider, W. Bensch, S. Indris, M. Wilkening, P. Heitjans, *Chem. Mater.* **2006**, in press
- (8) M. Behrens, R. Kiebach, O. Riemenschneider, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2006**, in press.
- (9) J. Wontcheu, W. Bensch, *Z. Kristallogr.* **2005**, *Suppl. 22*, 185.
- (10) V. K. Agrawal, G. K. Chadha, G. C. Trigunayat, *Z. Krist.* **1971**, *134*, 161.
- (11) M. M. Thackeray, W. I. F. David, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 785.
- (12) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1967**, *22*, 151.
- (13) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.

- (14) D. B. Wiles and R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 149.
- (15) R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 173.
- (16) J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, *XV Congress of International Union of Crystallography*, Toulouse, **1990**.
- (17) H. Huppertz, H. Lühmann, and W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 934.
- (18) W. Bensch, B. Sander, C. Näther, R. K. Kremer, C. Ritter, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 559.
- (19) J.-F. Bérar, P. Lelann, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1.
- (20) O. Riemenschneider, PhD Thesis, University of Kiel, **2004**.
- (21) L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1383.
- (22) L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 506.
- (23) J. D. Hancock, J. Hancock, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 74.
- (24) G. Hyett, O. J. Rutt, Z. A. Gál, S. G. Denis, M. A. Hayward, S. J. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1980.
- (25) S. Venkatraman, Y. Shin, A. Manthiram, *Electrochem. Solid State Lett.* **2003**, *6*, A9.
- (26) S. J. Clarke, S. G. Denis, O. J. Rutt, T. L. Hill, M. A. Hayward, G. Hyett, Z. A. Gál, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 5065.
- (27) T. Gross, Th. Buhrmester, K. G. Bramnik, N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, H. Ehrenberg, H. Fuess *Solid State Ionics*. **2005**, *176*, 1193.
- (28) S. Venkatraman, A. Manthiram, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 291.

- (29) R. J. Hill, in *The Rietveld Method*, R. A. Young, Editor, Oxford University Press, Oxford, **1995**, P. 95.
- (30) J. E. Post and D. L. Bish, in *Reviews in Mineralogy: Modern Powder Diffraction*, Vol. 20, D. L. Bish and J. E. Post, Editors, The Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1989**, P. 277.
- (31) J. I. Langford, D. Louer, E. J. Sonneveld, J. W. Visser, *Powder Diffract.* **1986**, *1*, 221.
- (32) G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metal.* **1954**, *1*, 22.
- (33) Y. Onuki, T. Hirai, K. Shibutami, T. Komatsubara, *J. Inclusion Phenom.* **1984**, *2*, 279.
- (34) C. Berthier, Y. Chabre, P. Segransan, P. Chevalier, L. Trichet, A. Lé Méhauté, *Solid State Ionics*, **1981**, *5*, 379.

## Tables

**Table 1:** Structural data of the structure refinement of  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ ,  $\text{Li}_{0.675}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  and  $\text{Li}_{0.175}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$

	$\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$	$\text{Li}_{0.675}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$	$\text{Li}_{0.175}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$
Crystal system	monoclinic	trigonal	trigonal
Space group	F 2/m	P-3m1	P-3m1
a / Å	12.371(1)	3.601(6)	3.585(4)
b / Å	7.170(3)	-	-
c / Å	11.751(1)	6.120(1)	6.004(3)
$\beta$ / °	90.758(2)	-	-
V / Å³	1042.2(1)	68.703(4)	66.837(4)
Z	4	2	2
2θ range / °	10–90	10–90	10–90
No. reflections	178	35	33
No. parameters	23	11	11
$wR_p$	4.56	5.39	4.64
R <sub>e</sub>	2.70	2.94	2.69
GOF/ $\chi^2$	2.84	3.34	3.22
R <sub>Bragg</sub>	5.88	10.0	8.66
R <sub>F</sub>	8.07	7.70	9.31

**Table 2:** Comparison of M-M contacts in the pristine material, after 5 d intercalation and 2 weeks relaxation, and fully intercalated and deintercalated materials

	M1-M3 (Å) inter-layer	M2-M4 (Å) inter-layer	M2-M2 (Å) intra-layer	M2-M3 (Å) intra-layer
m-Cr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Se <sub>8</sub> , pristine material	3.002(6)	2.941(3)	3.316(8)	3.419(5)
m-Li <sub>0.375</sub> Cr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> , immediately after 5d	2.88(8)	2.933(3)	2.97(6)	3.32(6)
m-Li <sub>0.375</sub> Cr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> , two weeks relaxation	2.98(8)	2.942(5)	3.24(9)	3.44(8)
t-Li <sub>0.375</sub> Cr <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub> , immediately after 5d	3.054(2)	-		3.595(2)
t-Li <sub>0.375</sub> Cr <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub> , two weeks relaxation	3.041(2)	-		3.590(3)
t-Li <sub>0.675</sub> Cr <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub> , full intercalated	3.060(1)	-		3.601(1)
t-Li <sub>0.175</sub> Cr <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub> , deintercalated	3.002(1)	-		3.585(1)

**Table 3:** Selected results of the two phase Rietveld refinement of a sample containing a mixture of Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> and Li<sub>0.375</sub>Cr<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> immediately after intercalation and after two weeks relaxation

	Cr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>		Li <sub>0.375</sub> Cr <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub>	
	immediately	two weeks	immediately	two weeks
$\chi^2$	1.95	2.47	1.95	2.47
R <sub>Bragg</sub>	35.4	34.4	5.89	5.22
a /Å	12.343(1)	12.340(1)	3.595(2)	3.590(3)
b /Å	7.136(4)	7.129(2)		-
c / Å	11.712(3)	11.689(1)	6.108(3)	6.081(2)
$\beta$ /°	90.756(2)	90.722(4)		-
V / Å <sup>3</sup>	1031.53(2)	1033.03(3)	68.35(3)	67.86(1)

## Figure captions

**Figure 1:** Evolution of the X-ray diffraction patterns of  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  upon lithium insertion (only the  $2\theta$  range  $31.4\text{--}33.2^\circ$  is shown).

**Figure 2:** Rietveld refinement plots for  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  (top),  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8 / \text{Li}_{0.375}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  (middle) and  $\text{Li}_{0.675}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  (bottom). Observed intensities: circles; calculated intensities: continuous line; vertical bars: angular positions of the allowed Bragg reflections. At the bottom, the difference  $I_{obs} - I_{calc}$ , is shown (only a selected region is outlined).

**Figure 3:** Variations of the monoclinic unit cell parameters of  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  with intercalation time.

**Figure 4:** Evolution of the trigonal unit cell parameters of  $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  with intercalation time.

**Figure 5:** Increase of lithium content  $x'$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  with intercalation time and change of the unit cell volume of the newly developing trigonal phase  $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  (standard deviations on the volume were obtained directly from Rietveld results, whilst those on  $x'$  were calculated on the basis of the numbers of analyses).

**Figure 6:** Phase fraction from Rietveld refinement as a function of the overall lithium content in the chemically lithiated  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8/\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$ .

**Figure 7:** SEM micrographs of the starting material (*left*) and the full intercalated material (*right*).

**Figure 8:** Williamson-Hall plot to identify the nature of line broadening after Li insertion in  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ . Open squares: reciprocal integral breadths  $\beta^*$  for selected, well resolved reflections of  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ ; dashed line is the fit; full squares:  $\beta^*$  for selected, well resolved reflections of  $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$ ; full line is the fit.

**Figure 9:** Compared powder patterns of  $\text{Li}_{0.675}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  (full line) and after treatment with water five days  $\text{Li}_{0.175}\text{Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  (dashed line).

**Figure 10:**  $^7\text{Li}$  MAS NMR spectra for  $\text{Li}_{0.68}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{Li}_{0.70}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ . The spectra were obtained at a temperature of 310 K, a central frequency of 155 MHz, and a spinning speed of 15 kHz. Chemical shifts are referenced to aqueous solution of 1N LiCl. The isotropic lines are marked with A, B for both samples and the corresponding spinning sidebands are marked with (\*) and (+), respectively.

**Figure 11:** Intensity data for the trigonal (101) reflection for the chemical intercalation with BuLi at 60 °C for  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8/\text{Li}_x\text{-CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8/\text{Li}_x\text{-Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  (top). Sharp-Hancock plots for the reactions and line at fits (bottom).

**Figure 12:** Discharge curves of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  and  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  electrodes vs. Li at a constant current of 100  $\mu\text{A}$ .

**Figure 13:** Normalised integral intensity of the monoclinic (004) (open symbols) and the trigonal (002) (closed symbols) reflections measured in situ during electrochemical discharge (a). Intensity data for trigonal  $\text{Li}_x\text{-CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  (open symbols) is given in the inset for comparison. Trigonal cell volumes obtained from Rietveld refinement of  $\text{Li}_x\text{-CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{Li}_x\text{-Cr}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Se}_2$  (b).

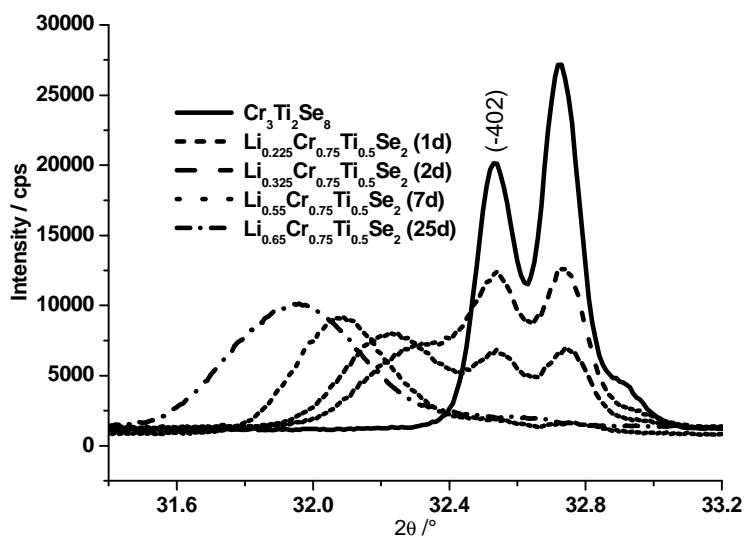


Figure 1.

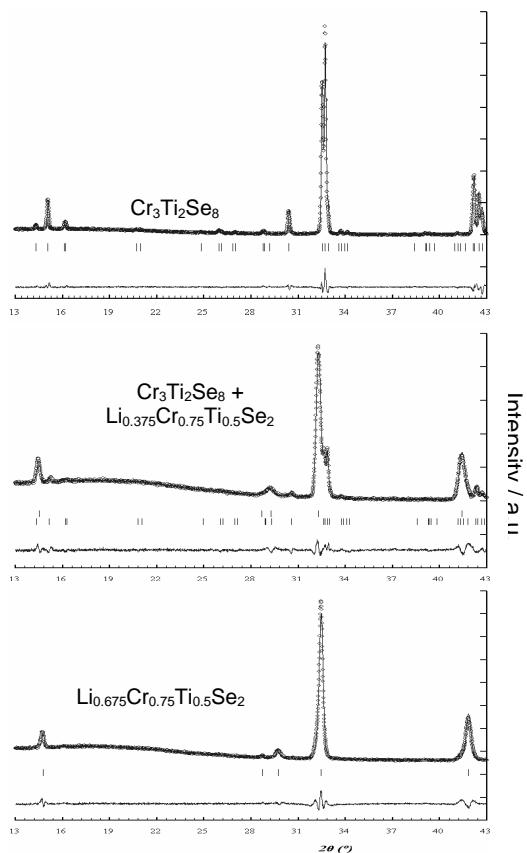


Figure 2.

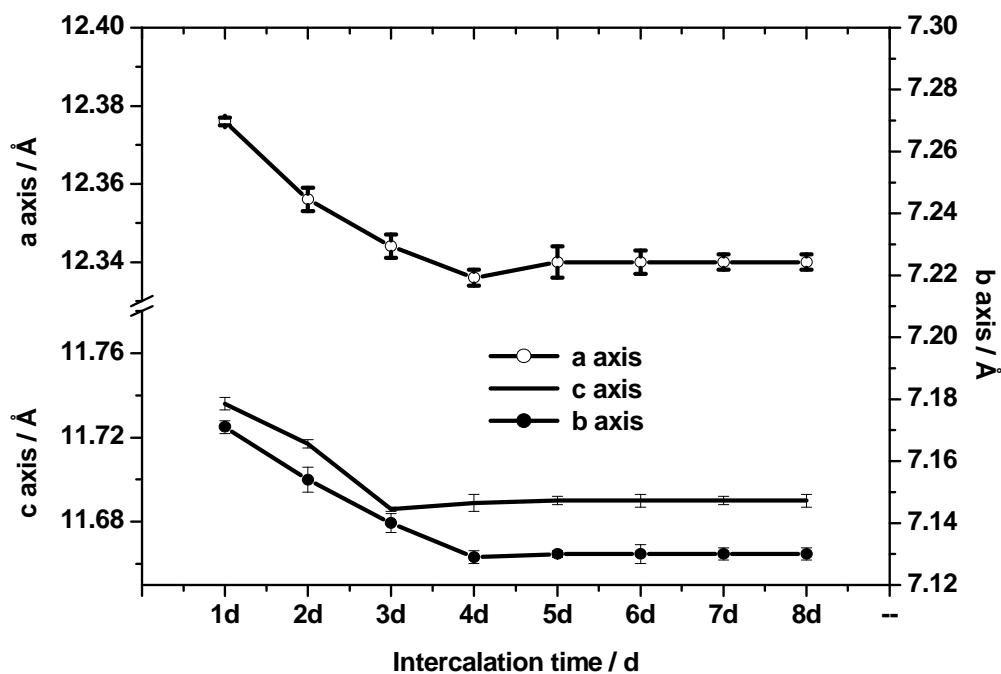


Figure 3.

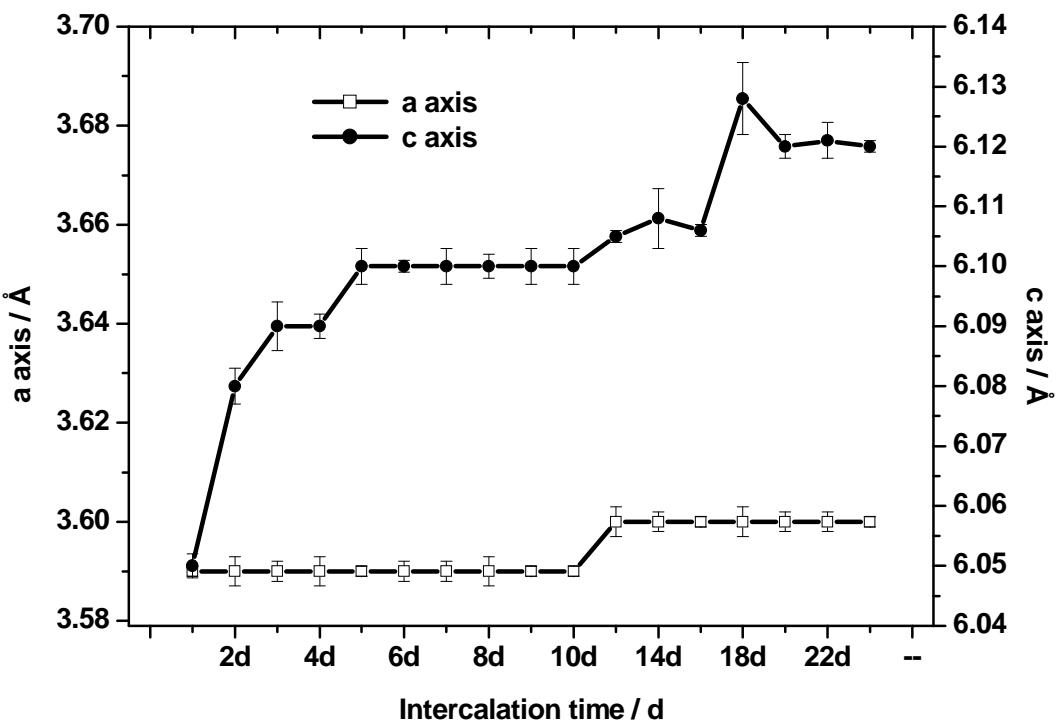


Figure 4.

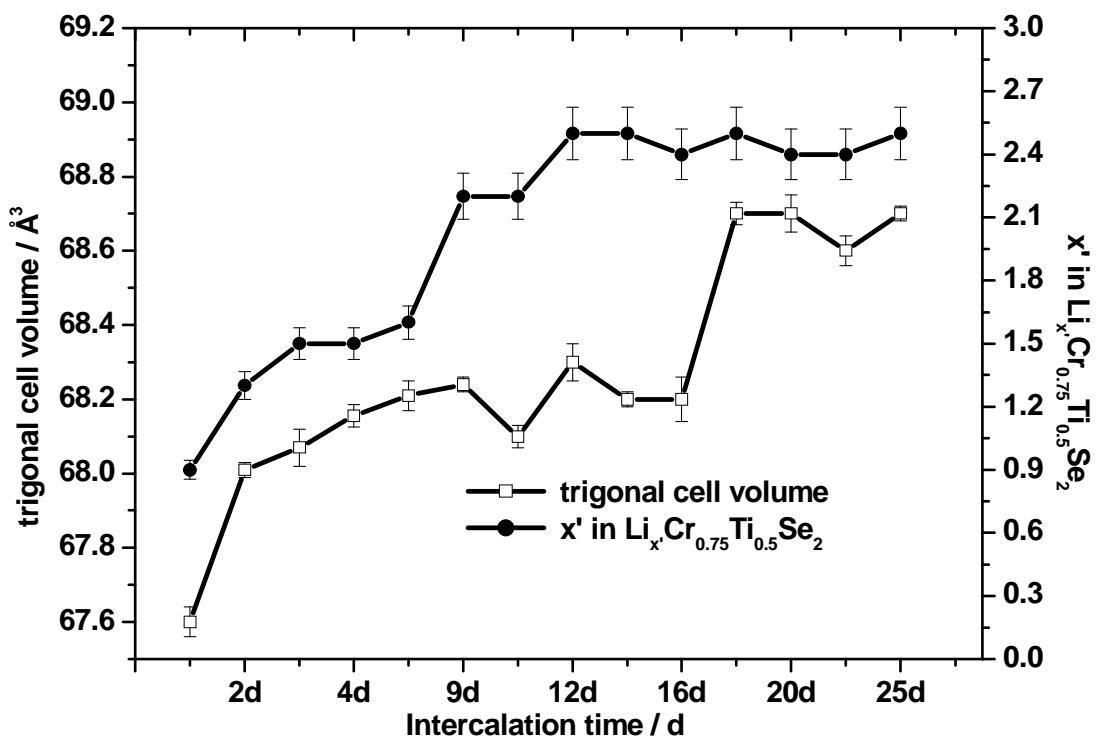


Figure 5.

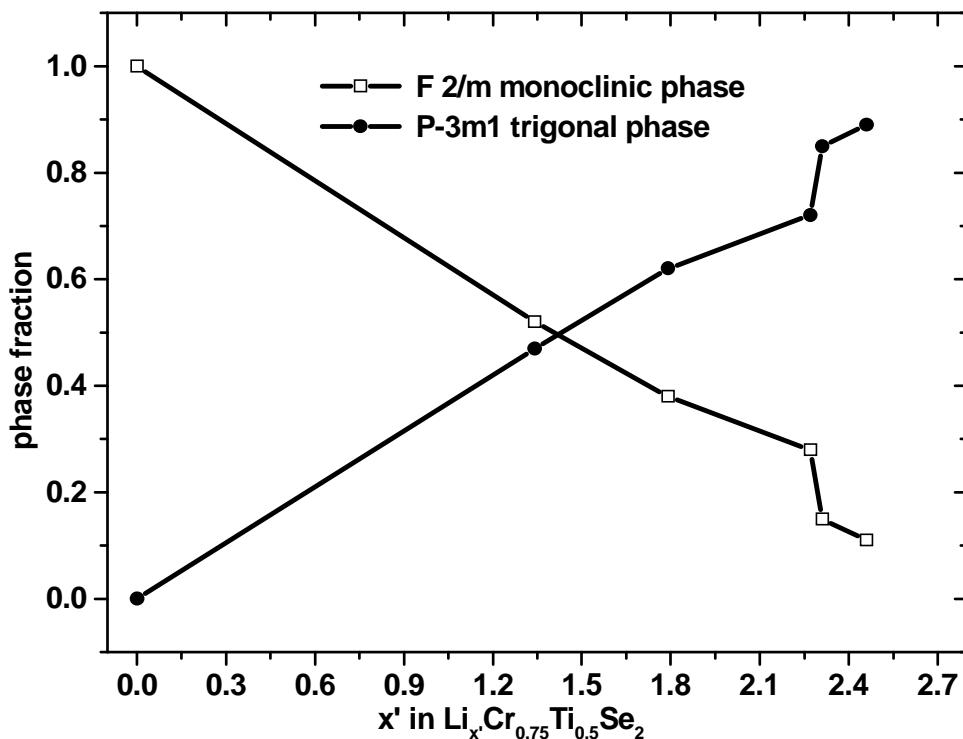


Figure 6.

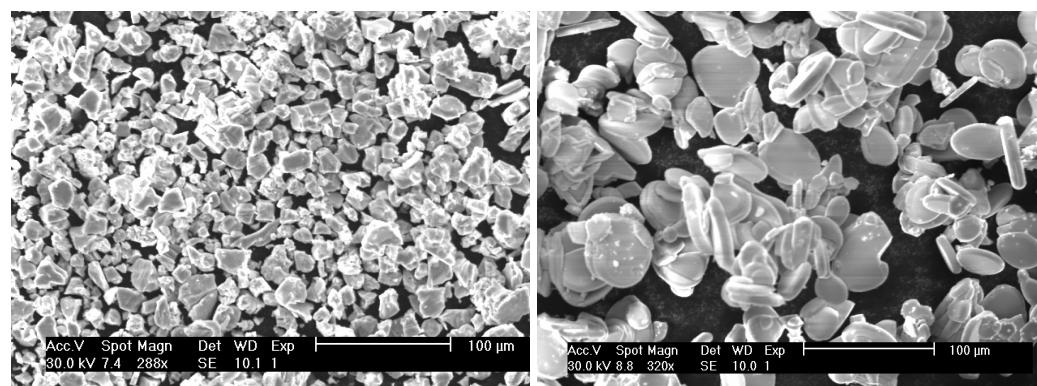


Figure 7.

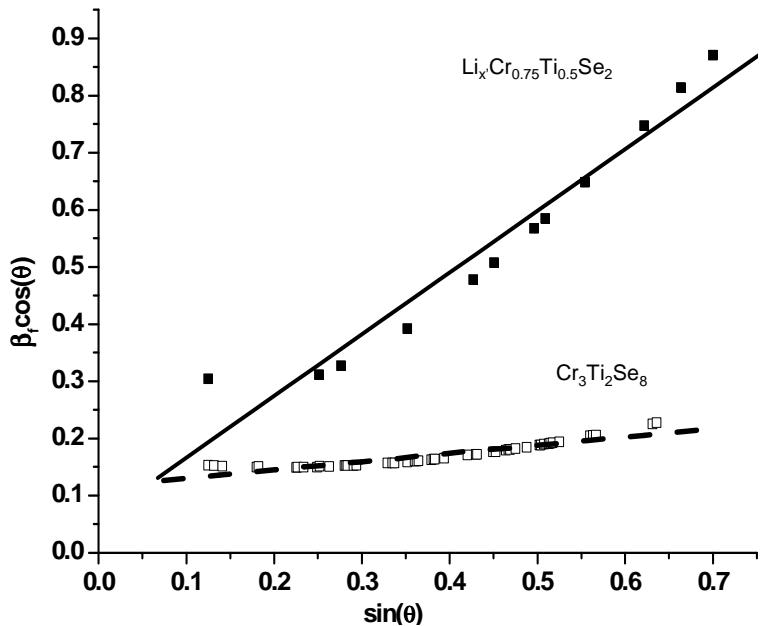


Figure 8.

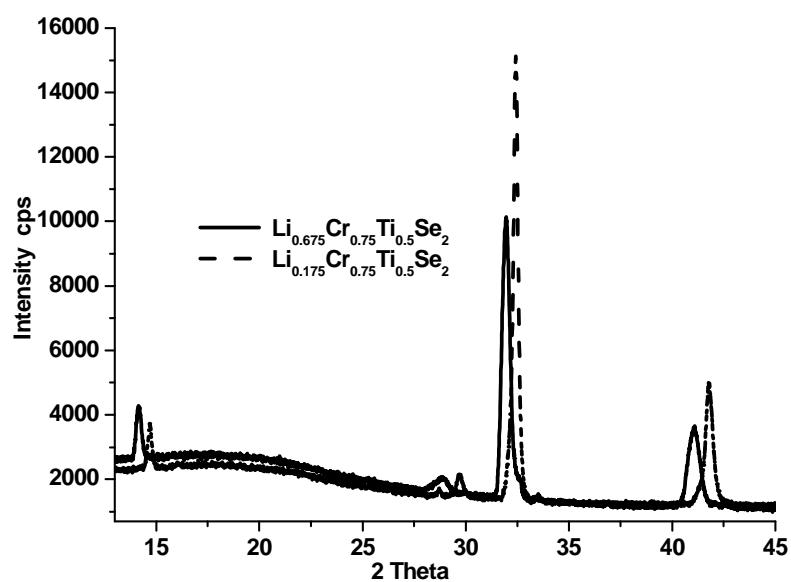


Figure 9.

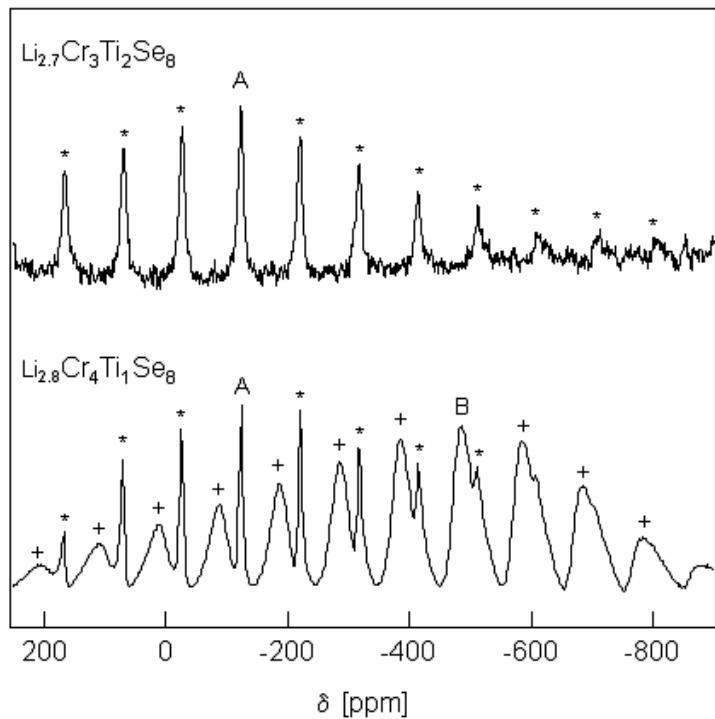


Figure 10.

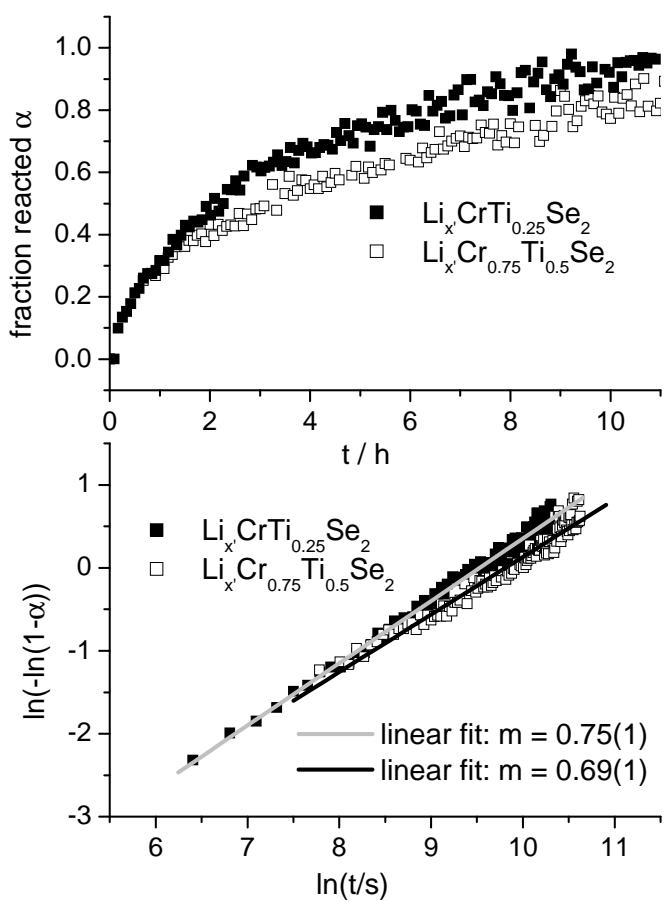


Figure 11.

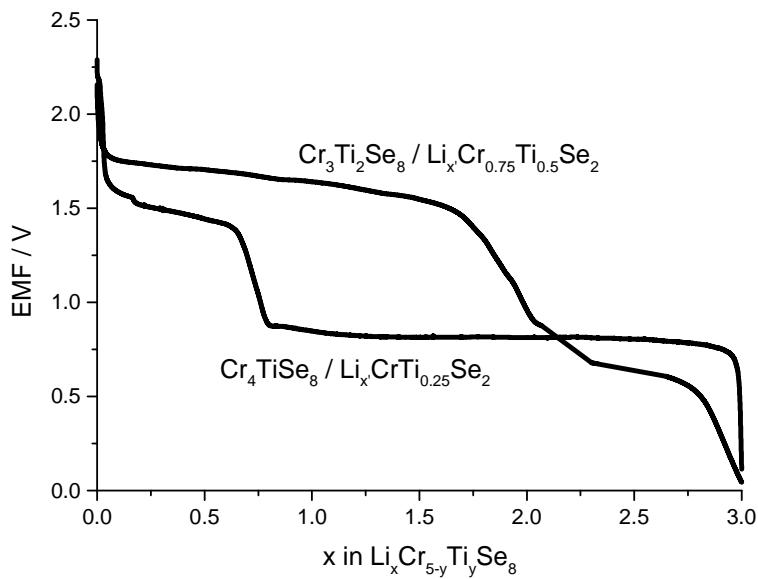


Figure 12.

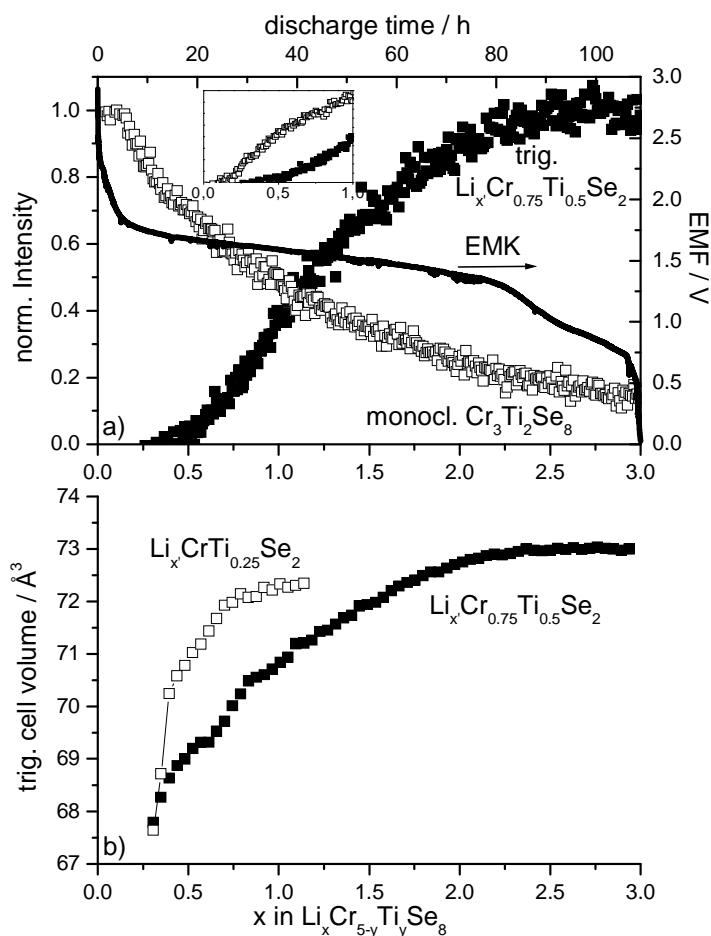


Figure 13.

### 10.1.6 Zusammenfassung zu »A Study of Li Intercalation into $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ Using Electrochemistry, in situ Energy Dispersive X-ray Diffractometry and NMR Spectroscopy«

Die Lithium-Intercalation von  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  verläuft weitgehend analog zu der Reaktion von  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . Die Lithiumaufnahme ist zu Beginn schnell und nach ca. 12 Tagen wird  $x = 2,4$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  erreicht. Danach verläuft die Reaktion deutlich langsamer. Ein struktureller Phasenübergang von monokliner zu trigonaler Symmetrie tritt bereits nach kurzer Intercalationszeit auf, wobei die beiden Phasen über weite Teile der Reaktion koexistieren. Eine ausgeprägte Verlängerung der c-Achse und nur eine moderate Zunahme der a-Achse werden für die trigonale Phase beobachtet. Das Zellvolumen der monoklinen Phase kontrahiert bei der Reaktion. Eine Erklärung für diesen Befund könnten bindende  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$ -Wechselwirkungen sein, die erst nach der Reduktion von Titan(IV) zu Titan(III) zwischen den Metallatomen in den  $\text{MSe}_6$ -Oktaedern, welche über gemeinsame Flächen verknüpft sind, auftreten können. Wie bei  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  führt die Phasenumwandlung zu einer Zunahme der Verspannungen in den Kristalliten.

Bei der Reaktion der interkalierten Proben mit Wasser wird Lithium entfernt, d.h. die Intercalation ist reversibel. Allerdings ist der strukturelle Phasenübergang irreversibel. Bei der Deintercalation nehmen der Lithiumgehalt und das Zellvolumen mit zunehmender Reaktionszeit ab. Zweiphasige Proben mit intermediären Lithiumgehalten relaxieren nach der Aufarbeitung unter Homogenisierung der Lithiumverteilung und signifikanten strukturellen Veränderungen, die ähnlich zu denen der  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8/\text{Li}_{x'}\text{CrTi}_{0,25}\text{Se}_2$ -Proben sind. Die chemische Intercalation mit BuLi bei 60 °C Reaktion verläuft diffusionskontrolliert und die kinetischen Parameter unterscheiden sich im Rahmen der Genauigkeit nicht von dem für  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  ermittelten Wert. Die strukturelle Ähnlichkeit bei den Wirtsverbindungen lässt ähnliche Diffusionswege für die Lithiumgäste erwarten.

Deutliche Unterschiede zwischen den Intercalationsreaktionen von  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  und  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  werden bei Reaktionen beobachtet, bei denen die elektronische Struktur des Wirtes eine Rolle spielt. So setzt z.B. der elektronisch getriebene Phasenübergang bei der elektrochemischen Intercalation von  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  bei einem kritischen Intercalationsgrad von  $x_{\text{krit.}} = 0,25$  ein und damit bei einem höheren Lithiumgehalt als bei  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ , für das  $x_{\text{krit.}} = 0,10$  gefunden wurde. Analog dazu wird bei der Deintercalation von  $\text{Li}_{x'}\text{Cr}_{0,75}\text{Ti}_{0,5}\text{Se}_2$  ein minimaler Lithiumgehalt von  $x'_{\text{min}} = 0,2$  erhalten, während  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0,25}\text{Se}_2$  bis zu  $x'_{\text{min}} = 0,1$  ( $x' = x/4$ ) deinterkaliert werden kann. Deutliche Unterschiede werden auch beim

Zellpotenzial der elektrochemischen Interkalation beobachtet. Die EMK ist durch zwei mit einer Stufe getrennte Plateaus gekennzeichnet. Das erste Plateau ist ca. 0,2 V höher, das zweite um den gleichen Betrag niedriger als bei der Entladung einer  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ -Zelle. Die EMK-Stufe wird bei einer Zusammensetzung von  $x = 1,9$  beobachtet, d.h. der Wert ist etwa doppelt so groß wie bei  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . Die EMK-Stufe wird durch die vollständige Reduktion von Titan hervorgerufen und die Lage auf der Zusammensetzungssachse entspricht folglich  $y$  in  $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$  ( $y = 1; 2$ ). Die bei der elektrochemischen Interkalation beobachtete Sättigung des Wachstums des trigonalen Zellvolumens liegt für beide Systeme bei einer Zusammensetzung, die der Lage der EMK-Stufe entspricht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Elektronenaufnahme von Titan delokalisiert erfolgt, was einen ausgeprägten Einfluss auf die Gitterparameter ausübt, während die Reduktion von Chrom kaum zu einem Einfluss auf die geometrischen Parameter führt.

10.1.7 Tuning the Magnetic Properties of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $0.2 < x < 0.7$ ) by Directed Deintercalation of Lithium

Das folgende Manuskript von Malte Behrens, Ragnar Kiebach und Wolfgang Bensch ist in Vorbereitung zur Veröffentlichung im »European Journal of Inorganic Chemistry«.

**Tuning the Magnetic Properties of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$   
( $0.2 < x < 0.7$ ) by Directed Deintercalation of Lithium**

Malte Behrens, Ragnar Kiebach, and Wolfgang Bensch\*

Institut of Inorganic Chemistry,  
University of Kiel,  
Olshausenstraße 40-60, 24098 Kiel,  
Germany

Corresponding author:  
[wbensch@ac.uni-kiel.de](mailto:wbensch@ac.uni-kiel.de), phone: +49 431 880-2419, fax: +49 431 880-1520

## **Keywords**

Chromium Chalcogenides, EXAFS spectroscopy, Intercalations, Magnetic properties, X-ray diffraction

## **Abstract**

The influence of Lithium deintercalation onto structural and magnetic properties of pseudo-layered trigonal  $\text{Li}_{x \approx 0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  was investigated with X-ray diffraction, in-situ energy dispersive X-ray diffraction, X-ray absorption fine structure spectroscopy, and magnetic measurements. The removal of Li from the intercalated material leads to a contraction of the unit cell proceeding anisotropically with a stronger impact onto the c-axis. The shrinkage of lattice parameters with decreasing x occurs linearly after an initial strong reduction. Significant structural rearrangements are detected within the layers. Interestingly, Cr–Se distances decrease, whereas Ti–Se contacts are enlarged as lithium is removed from the host-guest complex. Magnetic measurements reveal a change from predominantly ferromagnetic exchange interactions to antiferromagnetic exchange as x decreases. This behaviour can be explained on the basis of the variation of the Cr–Cr contacts with x, which were determined by Rietveld refinement.

## **Introduction**

It has been shown by theoretical calculations that the chromium chalcogenides CrSe and CrTe in their meta-stable zinc-blende modification are promising candidates for half-metallic ferromagnets,<sup>[1]</sup> which are subject of considerable research because of their potential application in spintronics. Unfortunately, the thermodynamical stable forms of CrSe and CrTe crystallise in the NiAs structure type and exhibit less advantageous properties. However, chromium chalcogenides  $\text{Cr}_x\text{Q}_y$  ( $\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$ ) offer a large variety of magnetic and electronic properties making these systems interesting for further studies: Cr selenides usually exhibit antiferromagnetic properties and are on the frontier between electronic conductors and semiconductors.<sup>[2-8]</sup> All tellurides are ferromagnetic and metals.<sup>[3,4,9-15]</sup> In solid state chemistry, substitution and intercalation are powerful tools to influence, and hopefully improve, the targeted properties of a system under study. Both methods have been combined in the present study.

Binary chromium chalcogenides with Cr:Q ratios < 1 exhibit crystal structures that are

intermediate between the NiAs- and the CdI<sub>2</sub>-type. They can be derived by introduction of vacancies on Cr sites in the former or by insertion of additional Cr atoms in the van der Waals gap of the latter. In both cases, void sites are present and these chromium chalcogenides are potential host materials for intercalation reactions. Intercalation of alkali metals in transition metal chalcogenides is usually accompanied by a charge transfer from the guest to the host.<sup>[16-18]</sup> The alkali metal A donates its valence electron to the host, which is formally reduced, and is inserted as an A<sup>+</sup> ion. Therefore, intercalation is a method to control the electron transfer into the host material, and deintercalation allows a directed removal of the electrons. During intercalation/deintercalation reactions the crystal and electronic structure are tuned in a directed way, and a “design” of the electronic and magnetic properties seems to be possible.

In the monoclinic compound Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> the Se atoms are arranged in a distorted hexagonally packed fashion.<sup>[19,20]</sup> Perpendicular to the crystallographic c-axis fully occupied Cr layers and partially occupied Cr layers alternate. Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> can only be prepared under high pressure and high temperature. The explanation is probably that Cr<sup>4+</sup> (d<sup>2</sup> configuration) is not stable in a Se matrix. If one Cr atom per formula unit is substituted by Ti, which easily adopts the Ti<sup>4+</sup> state (d<sup>0</sup> configuration), isostructural Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> can be prepared from the elements at 950 °C at ambient pressure.<sup>[21]</sup> Substitution is a prerequisite in this system to guarantee the stability of the chromium chalcogenide host. The substitution influences the electronic structure by the net-reduction of d-electrons. Variation of the Ti/Cr ratio leads to different electronic and magnetic situations,<sup>[22]</sup> which can be further tuned by alkali metal intercalation reactions.<sup>[23]</sup>

Li can be intercalated into Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> filling the octahedral voids in the partially occupied transition metal layers.<sup>[24]</sup> The insertion reaction is accompanied by a structural phase transition with a change from monoclinic to trigonal symmetry as z in Li<sub>z</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> exceeds approximately 0.1 in electrochemical reactions.<sup>[25]</sup> The fully intercalated trigonal material Li<sub>x=0.75</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>8</sub> (x = z/4 in Li<sub>z</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>), in which all octahedral voids are filled, exhibits the NiAs-structure type. Alternatively, it can be derived from the CrI<sub>2</sub>-type with the “van der Waals gaps” being filled with 25 % transition metal atoms and 75 % Li atoms. Neutron diffraction experiments of the genuine host material revealed that Cr atoms reside in the partially occupied layer and that Ti is distributed over the fully occupied layers.<sup>[21]</sup> In addition, the magnetic behaviour is dominated by strong antiferromagnetic Cr-Cr interactions and at lower temperatures spin-glass behaviour is observed. Hence, Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> is a prototype

material to study the effect of electron uptake onto magnetic and electronic properties. Our previous study demonstrated that a full intercalation cannot be reached and the maximal value for  $x$  was 0.70.<sup>[24]</sup> This is probably due to defects in the host material blocking diffusion channels for the Li guests. But in the X-ray powder diffraction patterns (XRD) no residuals of the monoclinic phase are present for  $x = 0.70$ . It has been shown recently that Li can easily be deintercalated from  $\text{Li}_{0.70}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_8$  by water treatment.<sup>[24]</sup> The structure responds with a contraction upon Li removal but the trigonal symmetry is retained. The minimum value for  $x$  in deintercalated materials was found to be near 0.025 and is independent of the starting concentration of Li.

Herein, we present magnetic measurements, X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption fine structure (XAFS) data of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples with different  $x$  obtained by chemical deintercalation of  $\text{Li}_{0.70}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  in water.

## Results and Discussion

The Li intercalation into  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  yields a symmetry change from monoclinic to trigonal when a critical Li content is reached. Until the end of the intercalation reaction the monoclinic and trigonal phases coexist.<sup>[24,25]</sup> The symmetry change is not reversible, and single phased samples of trigonal  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $0.025 < x < 0.75$ ) can be obtained by deintercalation of phase pure  $\text{Li}_{0.70}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ . In the following, the impact of deintercalation onto the structure and the magnetic properties of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples are discussed.

All reflections in the X-ray powder pattern of the intercalated samples can be explained with the trigonal space group P-3m1. In this space group all metal atom sites in the partially occupied metal atom layer are equivalent. The Cr atoms residing in these layers are well ordered and are assumed to be not mobile. The real crystal structure should therefore exhibit a larger cell, but no peaks indicating a superstructure occur in the powder diagrams. The small basic cell (Figure 1a) was used as structural model in the Rietveld refinements (Figure 1b) and this model is used in the following discussions.

The lattice parameters of the trigonal samples contract as Li is deintercalated by water treatment. In an in situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) experiment a shift of the peak positions to smaller d-spacings (higher energies) was detected. The shifts of the three most intense reflections are depicted in Figure 2a. Obviously, most of the structural relaxation upon deintercalation occurs within the first hour of reaction time. Furthermore, it can be seen

that the contraction of the unit cell proceeds in an anisotropic fashion. Due to the small scattering power of Li, it usually cannot be detected with XRD. However, an increase of electron density in the van der Waals gap of layered compounds derived from the CdI<sub>2</sub> structure type results in a decrease of the intensity of the (001) reflection. Scattering centres in the void layers are located exactly half way between the fully occupied layers and lead to partial destructive interference reducing the intensity of the (001) reflection. Analogously, the (101)/(011) reflection shows also a low intensity or is absent, whereas the (110) is not affected. Therefore, the ratio of the intensities of these two reflections is a measure of the electron density in the partially occupied layers and of the Li content in the samples. The evolution of  $I_{(110)}/I_{(101)/(011)}$  with reaction time is shown in Figure 2b. It can be seen that the intensity ratio decreases with decreasing Li content in the sample. The drop is fast at the beginning, but not as fast as the structural contraction of the host. The grey line in Figure 2b is the fit of an exponential decay to the data and was used as abscissa in Figure 2c, which display the lattice parameters as a function of Li loss. From Figure 2c it is obvious that (i) the effect of Li removal onto the lattice parameters is much more pronounced for the c-axis than for the a-axis; (ii) the contraction of the lattice parameters is pronounced and non-linear for the first 20 % of deintercalated Li; and (iii) a linear relationship of lattice parameters and Li content exists for the rest of the reaction. The c-axis is the stacking axis of the metal atom layers. A strong impact of intercalation/deintercalation onto this axis was also observed in transition metal dichalcogenide (TMDC) intercalation systems A<sub>x</sub>MQ<sub>2</sub> (A = alkali metal, M = metal of the groups 4 - 6, Q = S, Se, Te), demonstrating the structural relationship between layered TMDCs and the pseudo-layered host “CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub>”. In TMDC intercalation materials the variation of the c-axis can be attributed to both geometric and electronic reasons.<sup>[17]</sup> A considerable decrease of the a-axis is also detected and the expansion of the a-axis  $\Delta a$  is about 26 % of the expansion of the c-axis  $\Delta c$ , which is significantly larger than observed for A<sub>x</sub>MQ<sub>2</sub> phases like for example Li<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, where usually 10 % is observed for  $\Delta a/\Delta c$ . This suggests that pronounced structural rearrangements also occur within the fully occupied layers, which is most likely due to electronic reasons.

Due to the small difference in electron density, it is not possible to unambiguously discriminate between Ti and Cr using X-rays. Therefore, element specific XAFS spectroscopy was applied to check if a difference of the structural environments around Cr and Ti exists and if different effects of the oxidation introduced by Li deintercalation can be observed for

the two types of metal centres. XANES (X-ray absorption near edge structure) spectra, EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) oscillations and Fourier transformed EXAFS (FT-EXAFS) amplitudes for Cr and Ti K-edge data of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples with  $x = 0.2$  and  $0.7$  were recorded and representative results are shown in Figure 3. The similarity of the XANES spectra for Ti and Cr evidences that both transition metals reside in similar coordination environments. In the FT-EXAFS spectra only the first M-Se shell ( $M = \text{Ti}, \text{Cr}$ ) can be detected. According to the crystallographic data, all transition metal atoms are in an octahedral environment of Se atoms with equal M–Se distances. In the trigonal structure two different  $\text{CrSe}_6$  octahedra are present. 75 % (Cr1) of the Cr atoms are located in the fully occupied transition metal atom layers and 25 % (Cr2) together with Li in the partial occupied layers (see Figure 1a). In the  $(\text{Cr}2)\text{Se}_6$  octahedron the Cr – Se bonds are longer than for  $(\text{Cr}1)\text{Se}_6$ . Both  $\text{CrSe}_6$  clusters were fitted simultaneously in R-space with a fixed 1 : 3 ratio to the experimental Cr K-edge spectra. Ti resides exclusively in the fully occupied metal atom layer and a unique  $\text{TiSe}_6$  octahedron was used as model. Spectra of the host material were recorded for comparison and refinement was carried out using the same models as for the intercalated phases. It is noted that the  $\text{MSe}_6$  octahedra in the host material are strongly distorted due to the lower symmetry and different M–Se distances are convoluted within each shell. Reasonable fits are obtained using the simple models presented above and the M–Se distances are average values. Results of the EXAFS fits are compiled in Table 1, the M–Se bond lengths are shown in Figure 4. The Cr2–Se bond decreases with the removal of Li, which is in agreement with results of Rietveld refinement of XRD powder data and is due to the contraction of the inter-layer spacing as Li leaves the void sites in the partially occupied metal atom layer. In the fully occupied layer, the CR1/Ti–Se distances are very similar for the fully intercalated samples. With decreasing Li content, the Ti–Se bond slightly increases whereas the Cr1–Se distance shows a contraction. This different behaviour of the intra-layer M–Se distances is an electronic effect because geometric reasons due to the presence of Li would affect the atomic distances uniformly. A possible explanation is that Li deintercalation oxidises locally the Cr1 centres forming smaller Cr(III) ions from initially present Cr(II), whereas oxidation of Ti(III) occurs delocalised, i.e. bonding levels of the Ti d-band are emptied resulting in weaker interaction.

The magnetic properties of chromium chalcogenides are governed by the exchange interaction between neighbouring Cr centres and should be influenced by the structural

rearrangement observed with deintercalation. A detailed discussion of the magnetic properties of the monoclinic host material including a description of the spin glass behaviour at low temperatures has been given recently.<sup>[21]</sup> The host is paramagnetic in the high temperature range > 300 K with a magnetic moment of 4.01  $\mu_B$ , which is larger than the spin-only value for Cr(III). However, such large magnetic moments have often been observed for chromium(III) chalcogenides. The susceptibility follows a Curie-Weiss law with a paramagnetic Curie temperature of about  $\Theta = -300$  K indicating predominantly antiferromagnetic exchange interactions. Inverse susceptibility data for the host and for intercalated samples with different x in the temperature range 80 – 330 K are shown in Figure 5.

The inverse susceptibility of  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  deviates from a straight line below about 200 K which is due to the onset of a broad maximum which is typical for a low dimensional magnetic system being in the antiferromagnetic state. The maximum of the susceptibility was observed at approximately 130 K in an earlier study.<sup>[21]</sup>

The slope of all curves is very similar in the high temperature region and similar effective magnetic moments were obtained fitting the Curie-Weiss laws to the data (Table 2). Assuming that only Cr atoms are magnetically active the effective magnetic moment scatters between 3.87 and 4.04  $\mu_B$  per Cr centre. Theoretical magnetic moments calculated for different possible electronic situations show only small differences. For example, the magnetic moments for the two possible electronic configurations  $(\text{Li}^+)_0.5(\text{Cr}^{3+})(\text{Ti}^{2+})_{0.25}(\text{Se}^{2-})_2$  and  $(\text{Li}^+)_0.5(\text{Cr}^{3+})_{0.75}(\text{Cr}^{2+})_{0.25}(\text{Ti}^{3+})_{0.25}(\text{Se}^{2-})_2$  vary only by 0.1  $\mu_B$ . Temperature independent Pauli-paramagnetism of potentially delocalised Ti levels further complicates the situation. Consequently, no reliable conclusion concerning the true electronic situation can be drawn from this data.

Linear behaviour of the inverse susceptibility is observed for the intercalated samples in the temperature range 80 – 330 K indicating the absence of the broad susceptibility maximum observed for the host material. The paramagnetic Curie temperature of the fully intercalated sample amounts to 61(1) K and suggests predominately ferromagnetic exchange interactions. A paramagnetic Curie temperature of -11(1) K was estimated for  $\text{Li}_{0.45}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ . All samples with Li contents  $0.20 \leq x \leq 0.32$  exhibit similar curves with  $\theta$  between -68(1) and -42(1) K (Table 2).

The results of the magnetic measurements can be interpreted on the basis of the Goodenough-Kanamori rules.<sup>[26-29]</sup> Direct antiferromagnetic exchange is expected for

neighbouring Cr atoms if their separation is near 3 Å. In the pristine material the inter-layer Cr<sub>1</sub>–Cr<sub>2</sub> contacts (face-sharing CrSe<sub>6</sub> octahedra) is in this region whereas intra-layer separations are too long for direct exchange interactions (Table 3, Figure 6). The 90° indirect superexchange via Se anions leads to ferromagnetic interactions. Negative paramagnetic Curie temperatures indicate dominating antiferromagnetic exchange interactions. In the intercalated samples the intra-layer M–M distances are significantly longer than 3.5 Å and ferromagnetic super-exchange can be assumed to dominate. On the other hand, antiferromagnetic inter-layer exchange interactions are present, because the Cr<sub>1</sub>–Cr<sub>2</sub> distance is about 3 Å due to the face-sharing of the CrSe<sub>6</sub> octahedra. For the samples with  $0.20 \leq x \leq 0.32$  the Cr<sub>1</sub>–Cr<sub>2</sub> distances are near the value found for the pristine monoclinic host material and obviously the antiferromagnetic interactions dominate with  $\Theta$  between -42 and -68 K (Table 2). Compared to the large negative value for the monoclinic host material the antiferromagnetic exchange is significantly reduced. One can assume that a stronger ferromagnetic superexchange weakens the antiferromagnetic contribution. In addition, the direct exchange between neighboured Cr(II) d<sup>4</sup> and Cr(III) d<sup>3</sup> centres has also a ferromagnetic nature. For  $x \geq 0.32$  the inter-layer Cr<sub>1</sub>–Cr<sub>2</sub> contacts expand significantly (see Figure 6) resulting in weaker antiferromagnetic direct exchange and  $\Theta$  is -11(1) for Li<sub>0.45</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub>. The fully intercalated sample Li<sub>0.70</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> exhibits the largest Cr<sub>1</sub>–Cr<sub>2</sub> separation and the largest amount of Cr(II) d<sup>4</sup> centres, and consequently ferromagnetic intra-layer as well as direct ferromagnetic exchange interactions dominate the magnetic behaviour which is reflected by the positive paramagnetic Curie temperature of 61 K. The situation may be more complex assuming the presence of Ti(III) d<sup>1</sup>. But in Ti selenides with Ti(III) ions the d<sup>1</sup> electrons are delocalised, i.e. they are magnetically silent.

## Conclusion

The structural response of the complex pseudo-layered Li<sub>x</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> system upon deintercalation is (i) a more or less linear contraction of the unit cell volume which is caused by the strong contraction of the c-axis; (ii) an electronically driven rearrangement within the fully occupied Cr<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> layers, which features an increase of the Ti–Se distances; and (iii) a reduction of the M–M separations which is more pronounced for inter-layer contacts and less strong for intra-layer distances. The inter-layer M–M separations almost reach the values observed for the host material, whereas the latter are significantly longer than in

$\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . The variation of M–M contacts and the alteration of the electronic configuration lead to a change from predominantly ferromagnetic exchange interactions in the fully intercalated material to direct antiferromagnetic exchange in the Li poorer samples. The Li intercalation/deintercalation allows tuning the magnetic properties starting from the spin-glass material  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  with low dimensional antiferromagnetic exchange interactions dominating the high temperature region to a material showing predominantly ferromagnetic exchange properties.

## Experimental Section

$\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  was prepared from the elements in evacuated silica ampoules ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 d). The material is obtained as a grey powder with plate-like crystallites with sizes between 2 and  $15\text{ }\mu\text{m}$ . Phase purity was checked by Rietveld refinement of XRD powder patterns recorded on a Stoe Stadi-P diffractometer ( $\text{Cu K}_\alpha$  radiation, Ge monochromator, linear PSD,  $2\theta$  range:  $10 - 90\text{ }^\circ2\theta$ , step width:  $0.01\text{ }^\circ2\theta$ , time per step: around 1 h).  $R_{\text{Bragg}}$  parameters were better than 8 % for all samples. The refinements were done with Fullprof<sup>[30]</sup> applying a Thompson-Cox-Hastings pseudo Voigt profile to model the reflections. The background was treated by extrapolation of manually selected points. Preferred orientation was taken into account using the March-Dollase function and the zero point was refined as a global parameter.

The host  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  was chemically intercalated by suspending the powder in butyl-lithium solution (BuLi) in an Ar glove-box. Thick walled sealable test tubes were used as reaction vessels and heated to  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (typical reaction: 50 mg  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ , 5 ml 1.6 M BuLi in hexane). After a reaction time of approximately 3 days the powder was filtrated and washed with hexane. XRD patterns were recorded to check completeness of the phase transition. The sample holder was sealed with X-ray transparent foil to protect the samples from air and moisture. The Li content was determined with atomic absorption spectroscopy on a Perkin-Elmer AAnalyst 300 with an accuracy of typically 0.4 %. For this purpose, a fraction of the samples was dissolved in  $\text{HNO}_3$  (65 %) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) and the Li and Se content of the solution was determined to calculate x in  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ .

Fully intercalated samples were treated with bi-distilled water for deintercalation. After distinct reaction time intervals, samples were collected, filtered, washed with water and ethanol, dried and characterised with XRD and AAS. The minimal x was 0.20 for the samples of this study, whereas samples with  $x \approx 0.03$  can be prepared using ultra-sonication.<sup>[24]</sup>

XAFS spectra at the Ti and Cr K-edges were recorded at the E4 beamline of HASYLAB, Hamburg (Germany) in transmission geometry using a double Si single crystal monochromator and ionisation chambers. For this purpose, the samples were thoroughly ground with cellulose and pressed into pellets. Cr and Ti foils were used as reference for the energy scale and measured simultaneously with the samples. Evaluation of the spectra was performed using the software WinXAS<sup>[31]</sup> and FEFF 8.2.<sup>[32]</sup> Theoretical spectra were calculated using crystallographic data as models for the coordination clusters around the absorber atoms and fitted to the experimental data to elucidate structural information. The  $S_0^2$  parameter (0.9) and the coordination number of the MSe<sub>6</sub> clusters were fixed during refinement.

One sample (40 mg) of intercalated material was investigated with in situ energy dispersive XRD (in situ EDXRD) study. It was suspended in water (2 mL) and stirred. During the deintercalation process powder patterns of the suspension were recorded every 2 min using synchrotron radiation at the beamline F3 at HASYLAB. The intensity of the “white” beam is sufficient to penetrate through the test tube walls and diffracted intensity was recorded at a distinct angle with an energy dispersive detector.<sup>[33]</sup>

### Acknowledgement

We thank HASYLAB, DESY for the allocation of synchrotron measurement time. The financial support of the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is acknowledged.

### Figure Captions

**Figure 1:** Crystal structure of Li<sub>x</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (a); the trigonal cell was used as structural model for the Rietveld refinement of XRD powder data. The occupation of the partially occupied transition metal atom layers is according to the monoclinic host material. The given transition metal distribution is as determined with neutron diffraction. Rietveld refinement of a fully intercalated sample Li<sub>0.7</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (b, R<sub>Bragg</sub>: 3.42 %); the modulation of the background centred around 20 °2θ is due to the protective foil.

**Figure 2:** Relative shift of the d-spacing of selected reflections of a Li<sub>0.7</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> sample upon deintercalation in water (a); evolution of the ratio of integral intensities of the (110) and the (101)/(011) reflections with time (b); reduction of lattice parameters with Li desorption (c)

**Figure 3:** Representative XANES spectra (a, b), EXAFS oscillations  $\chi(k)$  (c, d;  $k^3$ -weighted) and FT-EXAFS magnitudes (d, e; no correction for EXAFS phase shift) of a sample of the composition  $\text{Li}_{0.2}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  recorded at the Cr K-edge (left hand column) and Ti K-edge (right hand column); data points in c – f represent the experiment, full lines are fits of theoretical data.

**Figure 4:** M–Se distances as obtained from EXAFS fits for  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples with different x; lines are guides for the eye

**Figure 5:** Inverse susceptibility as a function of temperature (80 – 340 K) for  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples with different x

**Figure 6:** M–M distances in  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples with different x as obtained by Rietveld refinement (M = Cr, Ti) of XRD powder patterns; it is noted that the M1–M1 spacing equals the trigonal a-axis and two M1–Cr2 distances correspond to the c-axis; lines are guides for the eye

## Tables

**Table 1:** Results of the EXAFS fits for different  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples using the models for the coordination clusters derived from the crystallographic data as described in the text.

	MSe <sub>6</sub>	M–Se / Å	D-W factor / Å <sup>2</sup>	E <sub>0</sub> -shift / eV
“CrTi <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> ” <sup>[a]</sup>	Cr1Se <sub>6</sub> (75 %)	2.522(1)	0.007096(1)	7.562(1) <sup>[b]</sup>
	Cr2Se <sub>6</sub> (25 %)	2.627(1)	0.008078(1)	7.562(1) <sup>[b]</sup>
	TiSe <sub>6</sub> (100 %)	2.544(1)	0.021017(1)	7.681(1)
$\text{Li}_{0.2}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	Cr1Se <sub>6</sub> (75 %)	2.527(1)	0.006773(1)	7.421(1) <sup>[b]</sup>
	Cr2Se <sub>6</sub> (25 %)	2.637(1)	0.008453(1)	7.421(1) <sup>[b]</sup>
	TiSe <sub>6</sub> (100 %)	2.540(1)	0.017630(1)	7.393(1)
$\text{Li}_{0.7}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	Cr1Se <sub>6</sub> (75 %)	2.531(1)	0.007215(1)	7.633(1) <sup>[b]</sup>
	Cr2Se <sub>6</sub> (25 %)	2.667(1)	0.006415(1)	7.633(1) <sup>[b]</sup>
	TiSe <sub>6</sub> (100 %)	2.539(1)	0.023521(1)	7.346(1)

[a] Monoclinic host  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  prior to phase transition

[b] E<sub>0</sub> shifts of each Cr-K edge spectrum have been correlated during the fitting procedure of the two Cr-Se clusters.

**Table 2:** Paramagnetic properties from Curie-Weiss fits in the temperature range 80 – 340 K of  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  samples with different x obtained by time-dependent deintercalation in water

	deintercal. time	$\Theta / \text{K}$	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}^{[a]}$
“ $\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ ” <sup>[b]</sup>	-	-305(6) <sup>[c]</sup>	4.00(9) <sup>[c]</sup>
$\text{Li}_{0.20}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	96 h	-42(1)	3.89(4)
$\text{Li}_{0.28}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	6 h	-47(1)	3.87(4)
$\text{Li}_{0.30}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	2 h	-67(1)	4.04(2)
$\text{Li}_{0.32}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	1 h	-68(1)	3.94(3)
$\text{Li}_{0.45}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	< 1 min	-11(1)	3.92(3)
$\text{Li}_{0.7}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	0 min	61(1)	3.90(2)

[a] calculated for a magnetic stoichiometry of 3

[b] monoclinic host  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  prior to phase transition

[c] temperature range of fit: 200 – 340 K

**Table 3:** M–M distances from Rietveld refinement of powder patterns of a  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$  sample series with different x obtained by time-dependent deintercalation in water.

	deintercal. time	$\text{Cr1/Ti-Cr1/Ti} / \text{\AA}$	$\text{Cr1/Ti1-Cr2} / \text{\AA}$	$R_{\text{Bragg}} / \%$
“ $\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ ” <sup>[a]</sup>	-	3.460(1) <sup>[b]</sup>	3.006(1) <sup>[b]</sup>	4.61 <sup>[c]</sup>
$\text{Li}_{0.23}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	48 h	3.597(5)	3.01(1)	7.18
$\text{Li}_{0.24}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	22 h	3.597(3)	3.01(1)	8.51
$\text{Li}_{0.31}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	6 h	3.598(1)	3.011(5)	5.62
$\text{Li}_{0.48}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	< 1 min	3.614(2)	3.056(6)	6.36
$\text{Li}_{0.70}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$	0 min	3.622(2)	3.070(8)	7.69

[a] Monoclinic host  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  prior to phase transition

[b] Average distance obtained from the single crystal structure determination of the monoclinic host  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ <sup>21</sup>

[c] wR2 of the single crystal structure determination for 619 reflections with  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ <sup>21</sup>

## References

- [1] W.-H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, D. G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 037204.
- [2] V. A. Ivanova, D. Sh. Abdinov, G. M. Aliev, *Phys. stat. sol.* **1967**, *24*, K145.

- [3] S. Ohta, Y. Adachi, T. Kaneko, M. Yuzuri, H. Yoshida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 2225.
- [4] Y. Adachi, M. Yuzuri, T. Kaneko, S. Abe, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-7*, 887.
- [5] A. Maurer, G. Collin, *J. Solid State Chem.* **1980**, *34*, 23.
- [6] Y. Adachi, M. Ohashi, T. Kaneko, M. Yuzuri, Y. Yamaguchi, S. Funahashi, Y. Morii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 1548.
- [7] M. Yuzuri, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, *35*, 1252.
- [8] S. Ohta, Y. Narui, M. Ohwatari, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 3084.
- [9] D. Babot, M. Chevreton, *J. Solid State Chem.* **1973**, *8*, 166.
- [10] V. A. Gordienko, V. V. Zubenko, V. I. Nikolaev, *Sov. Physics JETP* **1970**, *30*, 864.
- [11] H. Ido, K. Shirakawa, T. Suzuki, T. Kaneko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1969**, *26*, 663.
- [12] S. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1985**, *54*, 1076.
- [13] J. Dijkstra, H. H. Weitering, C. F. van Bruggen, C. Haas, R. A. deGroot, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 9141.
- [14] M. Yuzuri, T. Kanomata, T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *70*, 223.
- [15] K. Sato, Y. Aman, M. Hirai, M. Fujisawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1990**, *59*, 435.
- [16] R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 983.
- [17] J. Rouxel, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1986**, *83*, 841-850.
- [18] M. S. Whittingham, *Prog. Solid St. Chem.* **1978**, *12*, 41-99.
- [19] A. W. Sleight, T. A. Bither, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 566.
- [20] H. Huppertz, H. Lühmann, W. Bensch, *Z. Naturforsch* **2003**, *58b*, 934.
- [21] W. Bensch, B. Sander, C. Näther, R. K. Kremer, C. Ritter, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 559.
- [22] J. Wontcheu, W. Kockelmann, W. Bensch, to be published.
- [23] J. Wontcheu, M. Behrens, W. Bensch, S. Indris, M. Wilkening, P. Heitjans, *Chem. Mater.* **2006**, submitted.
- [24] M. Behrens, O. Riemenschneider, W. Bensch, S. Indris, M. Wilkening, P. Heitjans, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1569-1576.
- [25] M. Behrens, R. Kiebach, J. Ophey, O. Riemenschneider, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2006**, in press.
- [26] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 287.
- [27] J. B. Goodenough, *J. Phys. Rev.* **1955**, *100*, 564.
- [28] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 87.

- [29] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30*, 261.
- [30] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, Lab. Leon Brillouin, Gif-sur-Yvette Cedex (France), **2005**.
- [31] Ressler, T., WinXAS 3.1, **2004**.
- [32] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **1998**, *7565*.
- [33] L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1383-1390.

## Figures

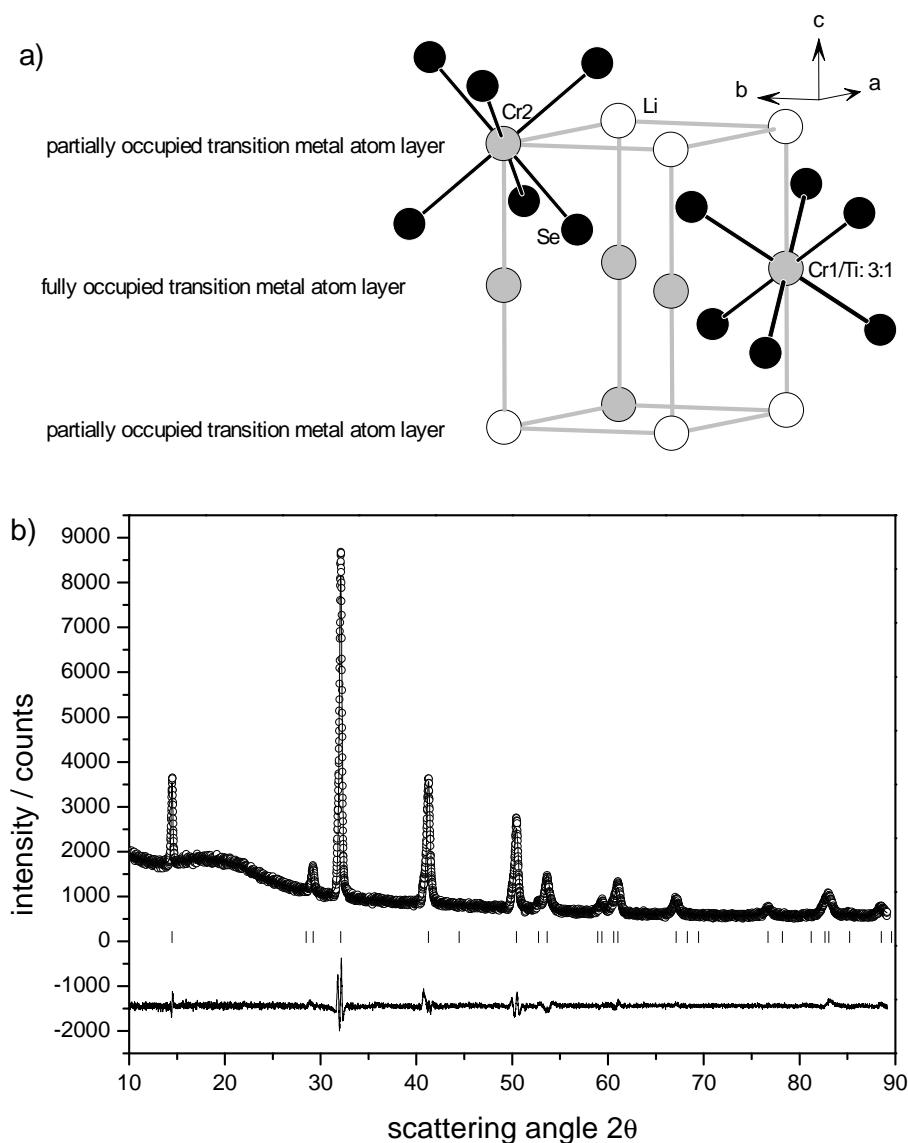


Figure 1.

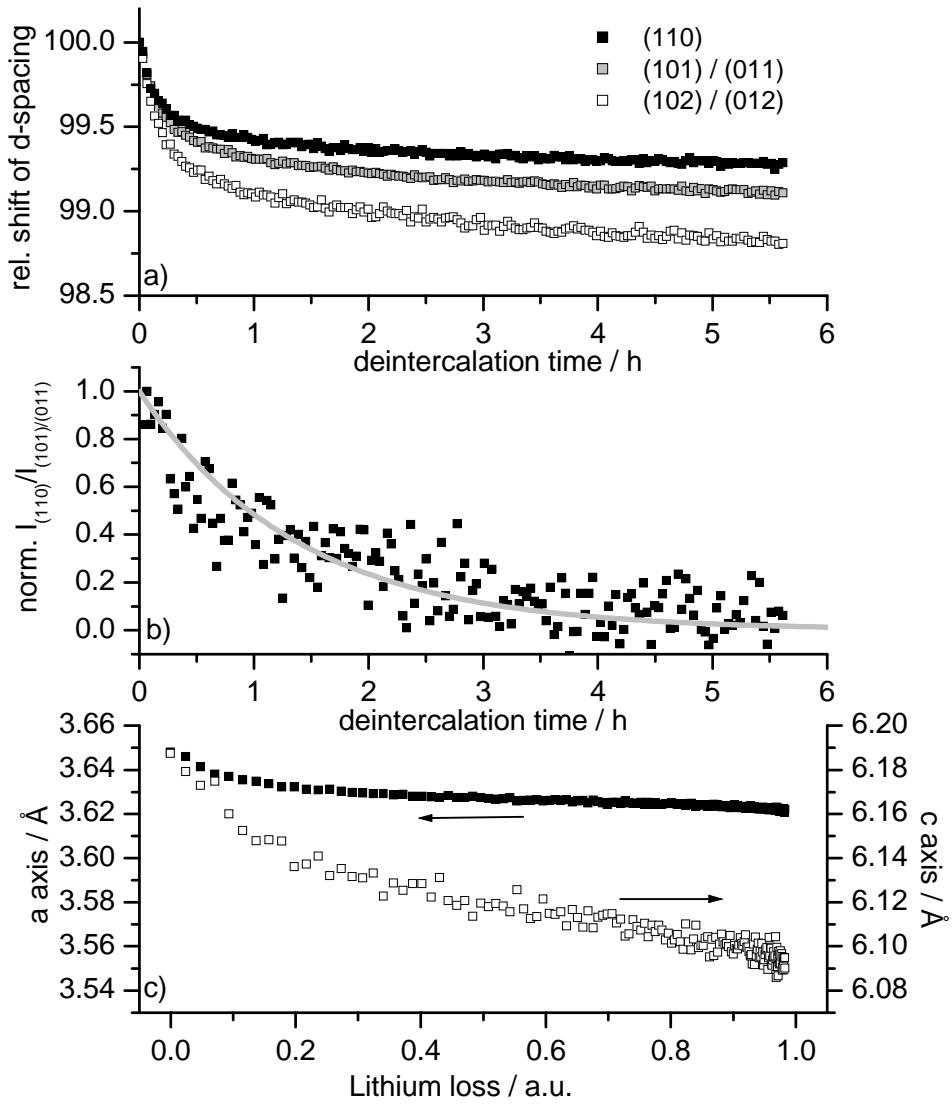


Figure 2.

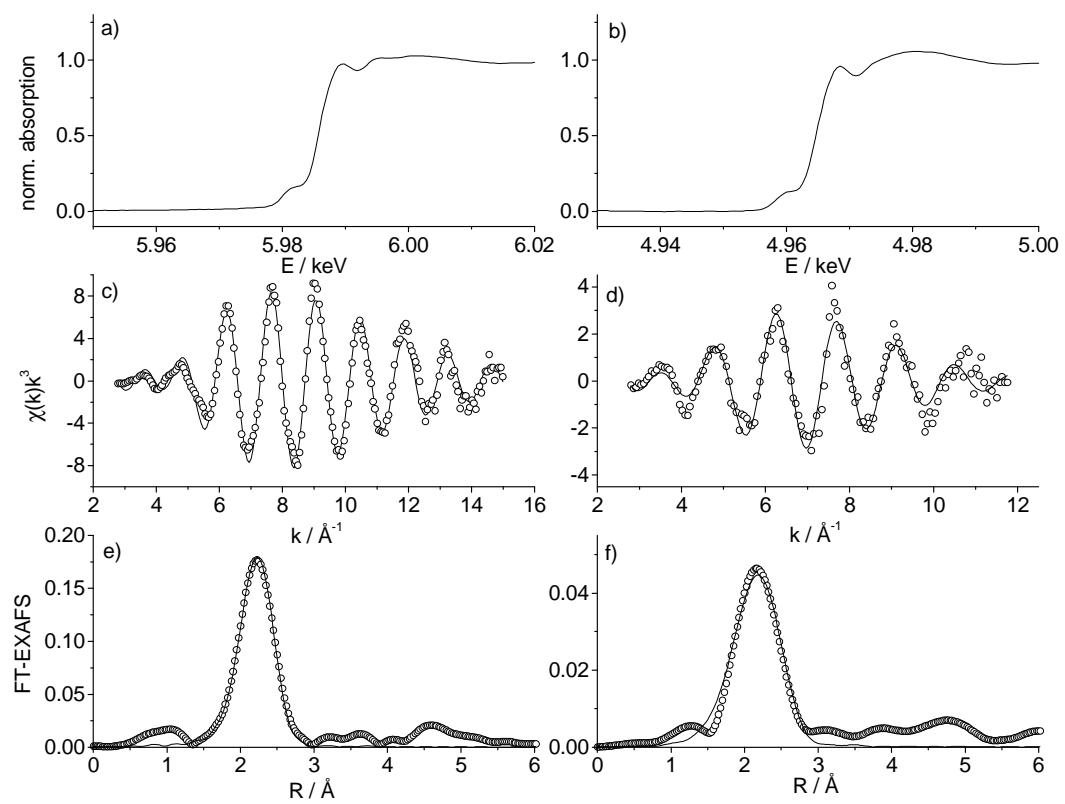


Figure 3.

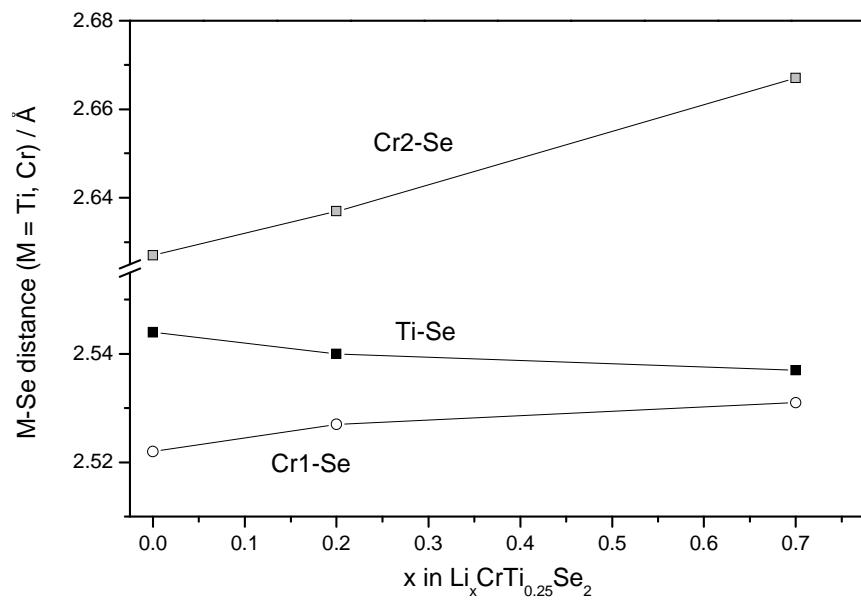


Figure 4.

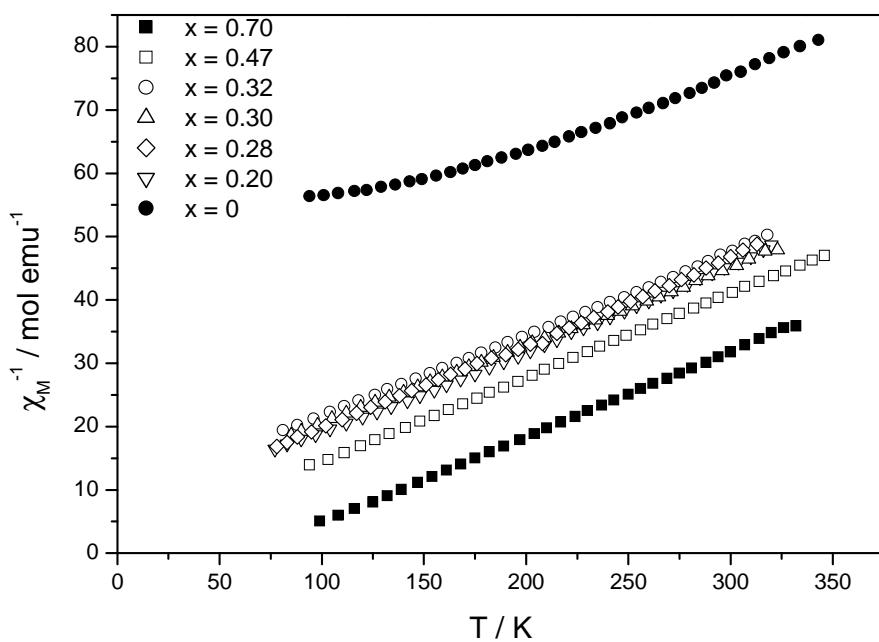


Figure 5.

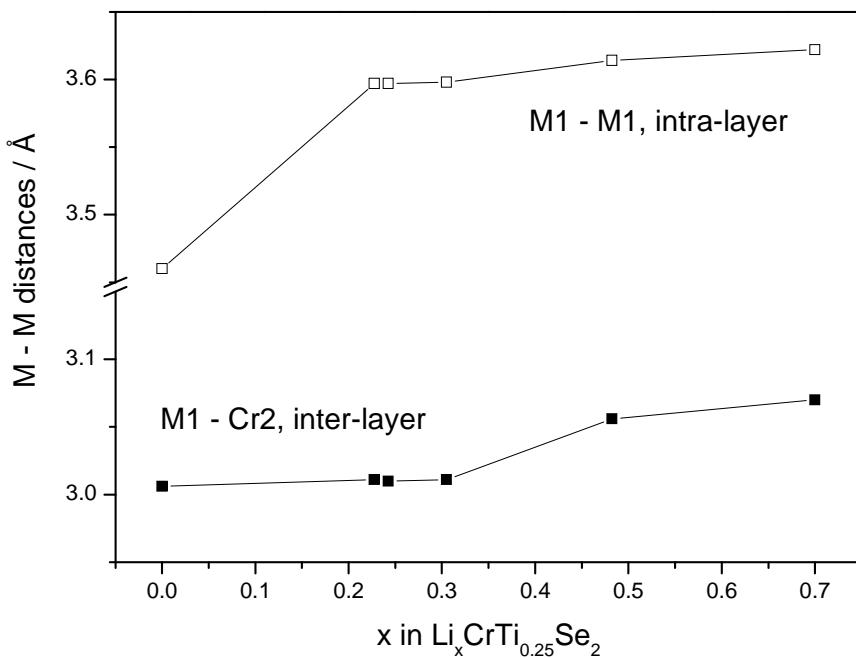


Figure 6

### 10.1.8 Zusammenfassung zu »Tuning the Magnetic Properties of $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ ( $0.2 < x < 0.7$ ) by Directed Deintercalation of Lithium«

Durch Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie, in-situ-EDXRD, XAFS-Analyse sowie magnetischen Messungen konnte nachgewiesen werden, dass sowohl strukturelle als auch physikalische Eigenschaften von  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2$ -Proben ( $0.2 < x < 0.7$ ) durch Einstellung des Interkalationsgrads  $x$  bei der Deinterkalation gezielt beeinflusst werden können. Bei der Behandlung mit Wasser kommt es zu Beginn der Reaktion zu einer schnellen Abnahme des Lithiumgehalts. Eine Reduktion des Lithiumgehalts um 50 % wird schon nach weniger als einer Stunde Reaktionszeit erreicht, während die Gesamtreaktion bis zum minimalen Lithiumgehalt etwa 5 Stunden dauert. Das Zellvolumen kontrahiert im Laufe der Deinterkalation. In-situ-EDXRD-Untersuchungen belegen, dass die Gitterparameter linear mit dem Lithiumgehalt der Proben kontrahieren. Dabei sind die Änderungen der c-Achse ausgeprägter als für die a-Achse.

Mit abnehmendem Lithiumgehalt werden die Cr–Se-Bindungen in den partiell besetzten Schichten deutlich kürzer. Die Auswertung der EXAFS-Spektren der Titan- und Chrom-K-Kante ergab eine leichte Verkürzung der Cr–Se-Abstände in den voll besetzten Schichten und eine deutliche Verlängerung der Ti–Se-Bindungen. Dieses bemerkenswerte Ergebnis ist ein Hinweis auf eine eventuell lokale Oxidation der Chromatome von  $\text{Cr}^{2+}$  zu  $\text{Cr}^{3+}$ , welche mit einer Verkleinerung des Ionenradius verbunden ist. Die Oxidation der Titanatome könnte unter Abgabe delokalizierter Elektronen aus dem Titan d-Band verlaufen, bei der bindende Zustände entleert werden.

Die magnetischen Eigenschaften einer nahezu voll interkalierten Verbindung ( $x = 0,7$ ) sind durch eine positive paramagnetische Curie-Temperatur von  $\Theta = 61$  K charakterisiert, was auf dominierende ferromagnetische Austauschwechselwirkungen hindeutet. Wahrscheinlich wird der ferromagnetische Superaustausch über Selenatome (Cr–Se–Cr) vermittelt. Der Lithiumausbau ist mit einer deutlichen Verkürzung der Cr–M-Abstände senkrecht zu den Schichten verbunden. Durch die Flächenverknüpfung der  $\text{MSe}_6$ -Oktaeder in dieser Richtung werden die Abstände der Metallatome deutlich verkürzt, so dass direkte antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen in den lithiumarmen Proben dominieren. Dementsprechend nimmt der Wert für die paramagnetische Curie-Temperatur mit abnehmendem Lithiumgehalt ab und für eine Probe mit  $x = 0,5$  wird ein negativer Wert von  $\Theta = -11$  K beobachtet. Ab einem Interkalationsgrad von  $x = 0,3$  werden Cr–M-Abstände gefunden, die mit denen des reinen Wirtsmaterials vergleichbar sind. Proben mit

$0,3 < x < 0,2$  weisen nur geringe strukturelle Unterschiede auf und sind durch ein ähnliches magnetisches Verhalten mit Werten für  $\Theta$  von ca.  $-50$  K charakterisiert. Die M–M-Abstände in den voll besetzten Schichten nehmen nur moderat mit sinkendem  $x$  ab, allerdings sind sie im Vergleich zu den M–M-Abständen im Wirtsmaterial signifikant aufgeweitet. Die paramagnetische Curie-Temperatur für den Wirt ist mit  $\Theta = -300$  K stark negativ, was mit einer Dominanz der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen aufgrund der kurzen M–M-Abstände zu erklären ist.

## 11 Reaktionen dünner Chromchalkogenid-Multischichten

Dieses Kapitel fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zur Chemie dünner Chromchalkogenid-Multischichten zusammen.

### 11.1 Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit entstanden eine Veröffentlichung und ein zur Veröffentlichung eingereichtes Manuskript zu den Reaktionen dünner Chromchalkogenid-Multifilme:

- Synthesis of Thin Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Films from Modulated Elemental Reactants via two Amorphous Intermediates: A detailed Examination of the Reaction Mechanism
- A Study of the Reactivity of Elemental Cr/Se/Te Thin Multilayers Using X-ray Reflectometry, in situ X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy

#### 11.1.1 Synthesis of Thin Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Films from Modulated Elemental Reactants via two Amorphous Intermediates: A detailed Examination of the Reaction Mechanism

Auf den folgenden Seiten ist die Veröffentlichung »Synthesis of Thin Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Films from Modulated Elemental Reactants via two Amorphous Intermediates: A detailed Examination of the Reaction Mechanism« von Malte Behrens, Ragnar Kiebach, Wolfgang Bensch, Dietrich Häußler und Wolfgang Jäger abgedruckt, die in »Inorganic Chemistry« (Ausgabe 34, 2006, S. 2704 – 2712) erschien.

# Synthesis of Thin Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> Films from Modulated Elemental Reactants via Two Amorphous Intermediates: A Detailed Examination of the Reaction Mechanism

Malte Behrens, Ragnar Kiebach, and Wolfgang Bensch\*

*Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,  
Olshausenstrasse 40–60, D-24098 Kiel, Germany*

Dietrich Häussler and Wolfgang Jäger

*Mikrostrukturanalytik, Technische Fakultät, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,  
Kaiserstrasse 2, D-24143 Kiel, Germany*

Received September 6, 2005

The reaction of Cr/Se multilayers when they are annealed occurs in two steps: interdiffusion of the single layers to an amorphous Cr–Se alloy and crystallization of Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>. Both reaction steps were characterized using various techniques. At approximately 300 °C the layers have interdiffused completely to form a homogeneous amorphous Cr–Se alloy. Short-range order in the alloy was probed with X-ray absorption spectroscopy (XAS) and, according to the results of this, is already very similar to Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, which crystallizes around 500 °C. Crystallization occurs at a well-defined temperature, whereas crystallite growth proceeds in the whole temperature interval above the crystallization temperature and is not finished at 660 °C. The reaction yields a polycrystalline thin film of Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> in a preferred orientation exhibiting a (001) texture. In Cr-rich samples amorphous Cr is present as a by-product. A Cr–Se/Se multilayer was observed as an intermediate in the interdiffusion of some Cr-rich samples which is stable between 200 and 250 °C.

## Introduction

Enormous efforts were undertaken in the past decades in the field of thin films and coatings by solid-state chemists, material scientists, and physicists. The unique properties of thin films may be exploited to control the surface properties of materials for various applications. Many functional layers do not exhibit the required properties in the as-deposited state, but receive their special properties after a solid-state chemical reaction of the reactants; i.e., a subsequent annealing procedure introduces the required properties of the material. The thin film approach may thus be regarded as an important synthetic method for solid-state chemists. Understanding reactions of film couples might be a key for researchers to influence the properties of the final thin film.

From an academic perspective, thin film technology also grants unique insights into the solid state. Reaction interfaces in multilayer thin films can be tailored a priori by variation of the single layer deposition sequence. Interfaces are much

more easily characterized with special techniques than reaction interfaces in classical high-temperature reactions using polycrystalline starting materials. A close look onto the fundamental steps of solid-state reactions such as diffusion, nucleation, and crystal growth may be obtained using thin multilayer films as reactants.<sup>1</sup> This makes the so-called modulated elemental reactant method a powerful tool for the understanding of reaction mechanisms in solid-state chemical reactions. The thin film approach is characterized by short diffusion paths, low reaction temperatures, partial control of the intermediates, and the possibility of obtaining kinetically stable products. Pioneering work in this field was done by Johnson and his group.<sup>1–3</sup>

In typical multilayer film reactions the elemental reactants are deposited in an alternating fashion on an appropriate

- (1) Fister, L.; Novet, T.; Grant, C. A.; Johnson, D. C. In *Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids*, Vol. 2; Mallouk, T. E., Ed.; JAI Press: London, 1994; pp 155–234.
- (2) Noh, M.; Johnson, C. D.; Hornborstel, M. D.; Thiel, J.; Johnson, D. C. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1625–1635.
- (3) Johnson, D. C. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1988**, *3*, 159–167.

\* Corresponding author. E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de. Fax: +49 (0)431/880-1520.

substrate. The reactant systems are usually X-ray amorphous in the high scattering angle region, and a distinct heat treatment yields crystalline products. Two different reaction pathways depending on the thickness of the repeating layer are established for some systems: Thick films tend to nucleate crystalline products at the single layer interfaces, while in thinner films first a complete interdiffusion of the constituents is observed. In the latter samples an amorphous alloy is formed, and at a distinct temperature nucleation and growth of crystalline products occur in a second step. A “critical thickness” exists in such systems directing the reaction in either way.<sup>4</sup>

Binary systems of transition metal chalcogenides attracted a lot of attention with the modulated elemental reactant method.<sup>5–12</sup> Encouraged by the successful work of Johnson and his group in several transition metal selenide systems<sup>5–8,13–16</sup> and our recent results obtained in the Cr–Te system,<sup>10–12</sup> we chose the multilayer method to synthesize chromium selenides and explored their building mechanism. Chromium selenides exhibit interesting structural, magnetic, and electrical properties. Some chromium chalcogenides are promising candidates for half-metallic ferromagnets that are seen as key ingredients for spintronic applications.<sup>17</sup> For this purpose, thin film technology is required. A brief summary of known binary Cr–Se phases containing the most important references was given by Huppertz et al.<sup>18</sup> The syntheses in the present study always yield  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ . As the neighboring phases  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Cr}_7\text{Se}_8$ ,  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  crystallizes in the monoclinic crystal system in space group  $I2/m$ .<sup>19</sup> The structure can be derived from the NiAs structure type by introducing vacancies in every second metal atom layer. The concentration of vacancies is variable to a certain extent, and the compositional range was determined to  $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Se}_4$  with  $0 < x < 0.2$ .<sup>20</sup> A reversible order–disorder transition was observed for  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  at 900 °C, yielding a defect-CdI<sub>2</sub> structure.<sup>21</sup>

- (4) Gösele, U.; Tu, K. N. *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 2619–2626.
- (5) Fukuto, M.; Hornborstel, M. D.; Johnson, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9136–9140.
- (6) Oyelaran, O.; Novet, T.; Johnson, C. D.; Johnson, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2422–2426.
- (7) Moss, S.; Noh, M.; Jeong, K. H.; Kim, D. H.; Johnson, D. C. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1853–1857.
- (8) Overbay, M.; Novet, T.; Johnson, D. C. *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 337–343.
- (9) Schneidmüller, R.; Hornborstel, M. D.; Johnson, D. C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5894–5899.
- (10) Kraschinski, S.; Herzog, S.; Bensch, W. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1237–1243.
- (11) Herzog, S.; Kraschinski, S.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1825–1832.
- (12) Riemenschneider, O. Ph.D. Thesis, University of Kiel, Germany, 2003.
- (13) Noh, M.; Johnson, D. C. *Chem Mater.* **2000**, *12*, 2894–2901.
- (14) Hughes, T. A.; Kevan, S. D.; Cox, D. E.; Johnson, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8910–8915.
- (15) Noh, M.; Thiel, J.; Johnson, D. C. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 596–599.
- (16) Noh, M.; Johnson, D. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2666–2669.
- (17) Xie, W. H.; Xu, Y. Q.; Liu, B. G.; Pettifor, D. G. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 037204–01.
- (18) Huppertz, H.; Lümann, H.; Bensch, W. *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 934–938.
- (19) Chevreton, M.; Murat, M.; Eyraud, C. *J. Phys. (Paris)* **1963**, *24*, 443–446.
- (20) Maurer, A.; Collin, G. *J. Solid State Chem.* **1980**, *34*, 23–30.
- (21) Ohtani, T.; Fujimoto, R.; Yoshinaga, H.; Nakahira, M.; Ueda, Y. *J. Solid State Chem.* **1983**, *48*, 161–167.
- (22) Ivanova, V. A.; D. Sh. Abdinov, Aliev, G. M. *Phys. Status Solidi* **1967**, *24*, K145–K147.
- (23) Babot, D.; Chevreton, M.; Buevoz, J. L.; Langnier, R.; Lambert-Andron, B.; Winterberger, M. *Solid State Commun.* **1979**, *30*, 253–257.
- (24) Winterberger, M.; André, G.; Hammann, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *147*, 167–176.
- (25) Dijkstra, J.; van Bruggen, C. F.; Haas, C.; deGroot, R. A. *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 9163–9174.
- (26) Lokuschus, K.; Krashinski, S.; Herzog, S.; Bensch, W. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 4297–4299.
- (27) Langford, J. I. In *Industrial Applications of X-ray Diffraction*; Chung, F. H., Smith, D. K., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, 2000; pp 847–867.

Monoclinic  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  exhibits a small electronic band gap<sup>22</sup> and shows a conductivity typical for poor metals.<sup>20</sup> The compound aroused some interest because of its complicated magnetic properties that strongly depend on the exact composition  $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Se}_4$ .<sup>20–25</sup> For Cr-rich materials ( $x > 0$ ) antiferromagnetic behavior occurs, and for Cr-poor samples ( $x < 0$ ) meta- or ferromagnetic order was observed. At temperatures above 90 K a Curie–Weiss law is obeyed with  $\theta < 0$  K for  $x > 0$  and  $\theta > 0$  K for  $x < 0$ . For Cr-rich samples a static Jahn–Teller distortion due to the introduction of further  $\text{Cr}^{2+}$  ( $d^4$ ) is observed. Bulk  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  is usually prepared from the elements by a high-temperature procedure.

## Experimental Section

Multilayer films were prepared in an ultrahigh-vacuum deposition chamber ( $p < 10^{-8}$  mbar), which is described in detail elsewhere.<sup>26</sup> Cr and Se were deposited on (100) silicon single-crystal substrates to form 10 or 50 Cr/Se double layers. The substrate size for all samples was approximately 1 cm<sup>2</sup>. Including the substrate, samples can be described as  $[\text{Si}/\text{native SiO}_x/(\text{Cr}/\text{Se})_n]$  ( $n = 10$  or 50). Chromium powder (Chempur, 99.99%) was deposited with a Focus EFM 3 electron beam gun with a flux of 1  $\mu\text{A}$ . The flux was held at a constant level and controlled by a flux monitor. A Knudsen cell controlled by an Oxford Instruments temperature controller was used to evaporate Selenium at 240 °C (Se: Riedel-de Haen, 99.9%). Single-layer thicknesses were controlled by adjusting the shutter opening time interval of the evaporation cells. The evaporation rates were previously determined using quartz crystal thickness monitors (Tectra) and calibration samples. The evaporation rate amounts to 0.3 Å/min for Cr, whereas the Se deposition rate was found to vary slightly as a function of the level of crucible filling, and typical values are between 0.1 and 0.2 Å/min. This is the reason that some samples showed a slight deviation from the intended values. Compositions were controlled using previous multilayer samples as references. The substrate was kept at ambient temperatures in all experiments. Bulk  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  was used as a reference sample in X-ray absorption spectroscopy and was prepared from the elements at 900 °C in evaporated silica ampules.

X-ray data were collected on a Bruker-AXS D8 Advance  $\theta$ – $\theta$  diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation) equipped with a Göbel mirror and a Material Research Instruments Reflectometry high-temperature chamber (MRI–HTC). In situ experiments were performed under high vacuum ( $p < 10^{-5}$  mbar). The temperature was gradually increased in steps of 10 or 20 °C with a heating rate of 0.05 or 0.1 °C/s and held constant during the collection of XRD patterns. The crystallite size was determined by applying a line profile analysis (LPA).<sup>27</sup> As a standard, high-quality  $\text{SiO}_2$  was used to account for instrumental line broadening. XRR (X-ray reflectometry) experiments and ex situ XRD were performed on a reflectometry sample stage in air on the same machine.

- (22) Ivanova, V. A.; D. Sh. Abdinov, Aliev, G. M. *Phys. Status Solidi* **1967**, *24*, K145–K147.
- (23) Babot, D.; Chevreton, M.; Buevoz, J. L.; Langnier, R.; Lambert-Andron, B.; Winterberger, M. *Solid State Commun.* **1979**, *30*, 253–257.
- (24) Winterberger, M.; André, G.; Hammann, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *147*, 167–176.
- (25) Dijkstra, J.; van Bruggen, C. F.; Haas, C.; deGroot, R. A. *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 9163–9174.
- (26) Lokuschus, K.; Krashinski, S.; Herzog, S.; Bensch, W. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 4297–4299.
- (27) Langford, J. I. In *Industrial Applications of X-ray Diffraction*; Chung, F. H., Smith, D. K., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, 2000; pp 847–867.

Se K-edge spectra of Cr–Se films and reference samples were collected at room temperature at the X1 beamline of HASYLAB at DESY, Hamburg, Germany, using the Si(111) monochromator. Fluorescence spectra of the thin films were taken by placing the sample in a 45° angle with respect to the beam and placing a Ge fluorescence detector perpendicular to it. Reference spectra of Se and  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  were measured in transmission geometry and with application of ionization chambers. Near-edge structure (XANES) and extended fine structure (EXAFS) spectra were analyzed with the software WinXAS<sup>28</sup> and FEFF8.<sup>29</sup> Evaluation of Fourier transformed EXAFS (FT-EXAFS) spectra were performed using models for coordination clusters around the absorbing Se atom. Theoretical spectra were calculated ab initio using the FEFF code and fitted to the experimental data. The number of refined parameters was kept as low as possible. Reasonable fits were obtained using one expansion parameter per cluster for the interatomic distances, one Debye–Waller factor per element, and one  $E_0$  shift parameter per element. The  $E_0$  shifts of the Se and Cr sublattices were refined for the as-deposited sample (CS09) and the crystalline  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  film (CS08), respectively, and kept constant for the other thin film samples. The  $S_0^2$  parameter was fixed to 0.9 for all samples. Coordination numbers (CN) were set to 2 for the Se–Se contacts in the samples CS09 and CS18 and to 4.5 in the sample CS13, according to the single-crystal structure of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  for the first shell.

The compositions of the films were determined in a Philips scanning electron microscope (SEM) XL 30 ESEM equipped with an EDAX system. Due to the very small amount of material and the strong substrate peak an accuracy of about 5 at. % was reached. Atomic force microscopy (AFM) pictures of the samples were obtained with a Park Autoprobe CP scanning probe microscope with a 5  $\mu\text{m}$  scanner in contact AFM mode. TEM micrographs and electron diffraction patterns were recorded on a Philips CM30 STEM at 300 kV. For this purpose a free-standing film was prepared by removing the Si wafer from the backside of the sample by subsequent grinding, dimpling, and ion bombardment.

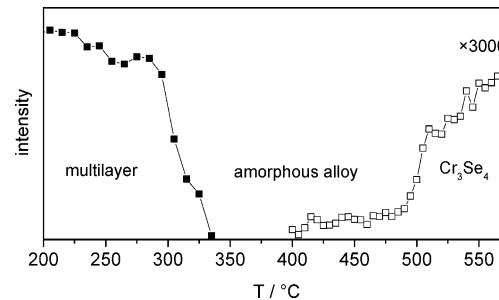
## Results and Discussion

In Table 1 are compiled the samples made as part of this investigation. The aim was to synthesize samples of varying composition across the Cr–Se phase diagram. The samples cover Cr contents between 14(5) and 67(5) at. % and Cr/Se double layer thicknesses between 30(2) and 200(3) Å (Table 1). The chemical reaction of the multilayer samples upon annealing was investigated with in situ XRR and XRD. Three different parts of the reaction can clearly be distinguished, and an overview is given in Figure 1. First, from room temperature to approximately 300 °C, the components of the single layers interdiffuse, which is indicated by the decay of the superstructure reflections. Afterward (300–500 °C), an amorphous alloy occurs as a reaction intermediate. Finally, nucleation and growth of crystalline  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  is detected. The XANES, EXAFS, and Fourier transformed EXAFS (FT-EXAFS) spectra of selected samples obtained after different annealing temperatures and reference spectra of Se and bulk  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  were recorded to probe the development of short-range order around the Se atoms (Figure 2). Results of the fitting procedures of EXAFS spectra for all samples

**Table 1.** Characteristic Data of the 19 Cr/Se Multilayer Films Investigated<sup>a</sup>

sample	Cr/Se double layers	double layer thickness/Å	Cr content/(at. %)	Intended thickness in Å/Cr content as at. %/
CS03	10	73(1)	65(5)	70/66
CS04	10	19(2) <sup>b</sup>	45(5)	20/50
CS05	10	35(1)	49(5)	35/50
CS06	10	54(4)	23(5)	55/25
CS07	10	42(1)	50(5)	40/50
CS08	10	200(3)	19(5)	200/20
CS09	50	58(2)	14(5)	60/20
CS10	10	54(1)	60(5)	60/60
CS11	10	47(1)	59(5)	50/50
CS12	50	30(2)	50(5)	30/50
CS13	10	53(2)	46(5)	55/43
CS15	10	135(4)	32(5)	125/30
CS16	10	79(3)	35(5)	80/35
CS17	50	77(2)	41(5)	80/43
CS18	10	60(1)	67(5)	60/70
CS21	50	37(3)	36(5)	40/40
CS22	10	145(2)	22(5)	150/20
CS23	50	60(3)	36(5)	60/40
CS24	50	55(4)	27(5)	60/30

<sup>a</sup> Errors of the double layer thicknesses were estimated on the basis of the quality of the XRR data (intensity and number and width of multilayer Bragg peak). <sup>b</sup> No multilayer Bragg peak was visible for this sample, indicating that the reactants have completely interdiffused at room temperature. The thickness of the “repeating unit” was determined from Kiessig fringes.



**Figure 1.** Reaction of sample CS03 upon annealing. At low temperatures the interdiffusion of the single Cr and Se layers is probed by the decay of the first-order superstructure satellite (closed symbols). Starting at about 300 °C a nonmodulated X-ray amorphous Cr/Se alloy exists, and at about 500 °C  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  crystallizes. The open symbols denote the intensity of the (002) reflection of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ .

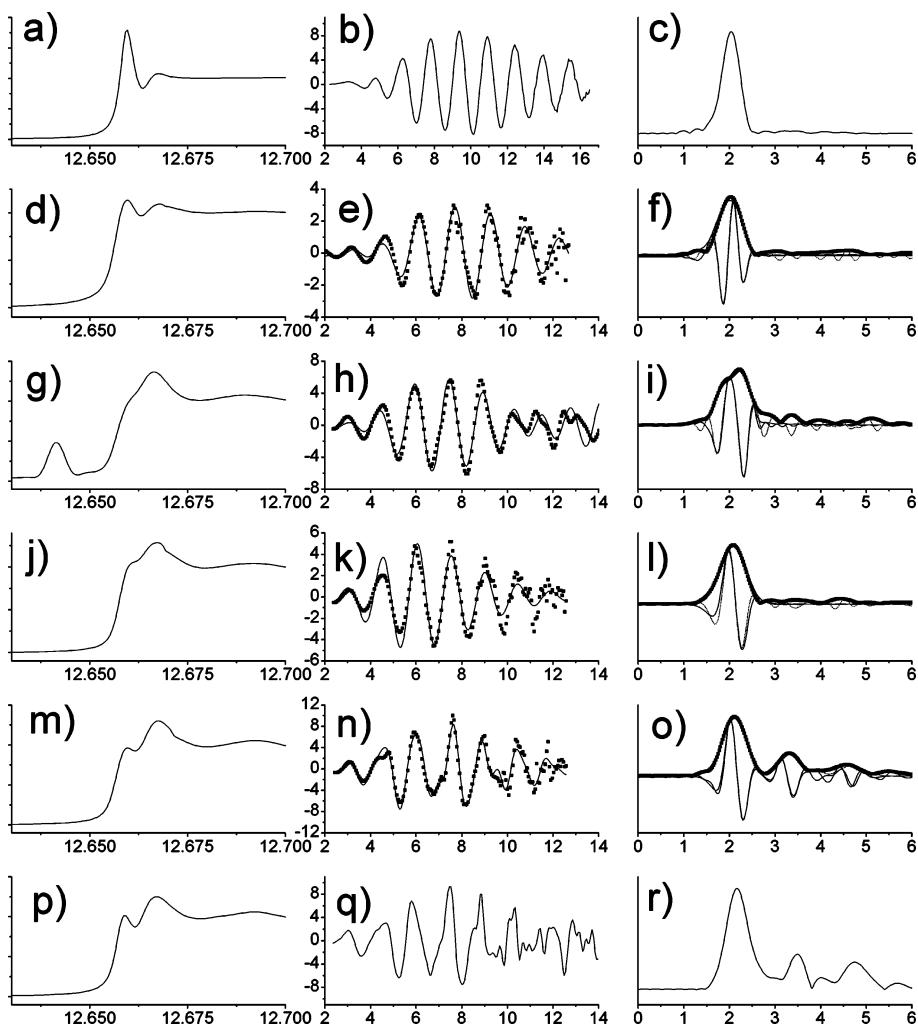
are summarized in Table 2. All parts of the reaction will be discussed in detail in the following sections.

The first characterization of the as deposited multilayers was done using XRR to probe the layered nature of the samples. The quality of XRR patterns was found to improve with increasing Cr content of the samples. This might be due to the fact that the Se layers exhibit a much larger roughness than the Cr layers, i.e., a high Se content decreases the quality of the layer system. Nevertheless, Bragg peaks caused by the modulation are visible in the XRR measurements of most samples. In Cr rich samples additional Kiessig fringes and higher order multilayer peaks are detected (Figure 3). The modulation wavelength of the multilayer, which is the thickness of the repeating double layer for binary systems, can be determined from the XRR curves using a Bragg law that is modified by the influence of refraction:<sup>30</sup>

$$D = \frac{m\lambda}{2\sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_C}} \quad (1)$$

(28) Ressler, T. WinXAS V3.1, 1994–2004.

(29) Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D. *Phys. Rev. B* **1998**, 7565.



**Figure 2.** XAS spectra for four Cr/Se thin film samples and references: XANES,  $\chi(k)$  ( $k^3$ -weighted) and FT-EXAFS spectra (magnitude and imaginary part) for the Se reference (a–c), sample CS09 (as deposited, d–f), sample CS18 (interdiffusion intermediate, heated to 180 °C, g–i), sample CS13 (amorphous alloy, heated to 300 °C, j–l), sample CS08 (crystalline, heated to 660 °C, m–o), and the  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  bulk reference (p–r). The symbols denote experimental data, and the solid lines, the fits of theoretical spectra in f, i, l, and o.

**Table 2.** Structural Data for the First Coordination Shell of the Se Atoms in Cr/Se Thin Film Samples after Annealing at Different Temperatures<sup>a</sup>

sample	annealing temp/°C	bonds to	CN	bonding distance/Å	DW factor	$E_0$ shift	remark
CS09	RT	Se	2 <sup>b</sup>	2.36(1)	0.00938(1)	6.6(1)	as deposited
CS18	180	Se	2 <sup>b</sup>	2.33(1)	0.00405(1)	6.6 <sup>b</sup>	interdiffusion intermediate
		Cr	4 <sup>b</sup>	2.55(1)	0.00278(1)	8.0 <sup>b</sup>	
CS13	300	Cr	4.5 <sup>b</sup>	2.51(1)	0.0125(1)	8.0 <sup>b</sup>	amorphous alloy
CS08	650	Cr	4.5 <sup>b</sup>	2.51(1)	0.00748(1)	8.0(1)	crystalline $\text{Cr}_3\text{Se}_4$

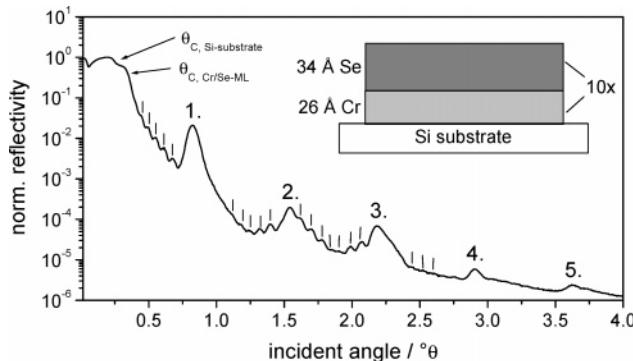
<sup>a</sup> Results are obtained from Se–K EXAFS fits. For the sample CS08 the crystal structure of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  was chosen as the cluster model and the values given here are averaged over nine different Se–Cr bonds. <sup>b</sup> Parameter fixed during refinement.

where  $D$  is the double-layer thickness,  $m$  is the order of the multilayer reflection,  $\theta_m$  is the angular position of the multilayer reflection, and  $\theta_c$  is the critical angle for the multilayer. The critical angle is located where the reflected intensity is 50% of the total external reflection.<sup>31</sup> Additional to  $\theta_c$  of the multilayer,  $\theta_c$  of the Si substrate can also be observed at an incident angle of 0.22°. At such low angles, the illuminated area is larger than the size of the deposited multilayer system and reflection from the uncovered substrate is observed. Superstructure reflections are detected up to the

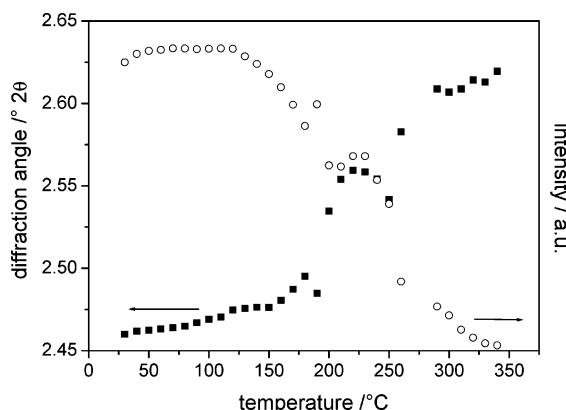
fifth order for sample CS18, as shown in Figure 3. Kiessig fringes are due to interference of the waves that were reflected at the air/multilayer and the multilayer/substrate interfaces and correspond to the total film thickness. The repeating double layer thicknesses of each sample are summarized in Table 1. Except for the superstructure reflections and those of the silicon substrate no other Bragg peaks are seen in the XRD patterns of the as-deposited films, indicating that the materials were X-ray amorphous. FT-EXAFS spectra show that in the as-deposited film Se is surrounded by a single ordered coordination shell (Figure 2f). With only Se–Se contacts in the separated single layers, the interatomic distance amounts to 2.36(1) Å. This is slightly

(30) Holý, V.; Pietsch, U.; Baumbach, T. *High-Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers*; Springer-Verlag: Berlin, 1999; pp 119–149.

(31) Parrat, L. G. *Phys. Rev.* **1954**, 95, 359–369.



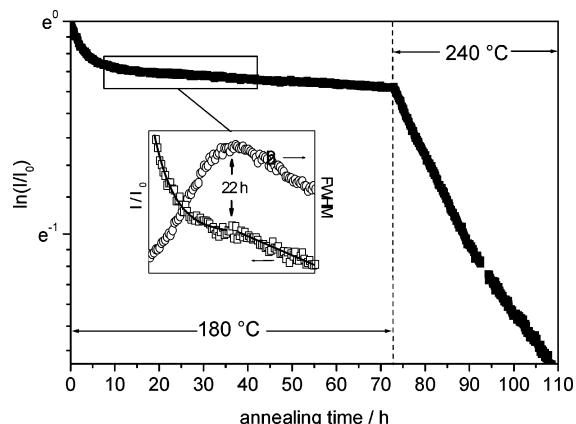
**Figure 3.** XRR pattern of the sample CS18 as deposited. The critical angles of the Si substrate and the multilayer are marked. The numbers denote the diffraction order of the multilayer satellite peaks. Kiessig fringes are denoted with a vertical line. The model of the multilayer sample calculated from XRR data and the composition (assuming bulk densities) is shown in the upper right corner.



**Figure 4.** Intensity (open symbols) and position (closed symbols) of the first-order superstructure satellite peak of the sample CS05 upon annealing.

larger than in the Se reference and earlier studies on amorphous bulk Se, where 2.33 Å was found.<sup>32</sup> CN was fixed to 2, which is the typical CN in amorphous Se.<sup>32</sup> These results are assumed to be representative for the Se single layers in all samples.

In situ XRR revealed that the first step of the reaction is due to interdiffusion of the single layers. Superstructure satellites in XRR patterns of multilayers are an excellent probe to investigate this process.<sup>33</sup> Intensity and position of the first-order superstructure reflection of sample CS05 are plotted vs  $T$  in Figure 4. Two effects are obvious: The intensity decreases, indicating the gradual destruction of the multilayer modulation; the position of the reflection shifts toward higher angles, indicating a simultaneous shrinking of the repeating double-layer thickness. The latter effect is caused by the densification of the sample. Thin films prepared by vapor deposition techniques usually have a lower density than bulk samples for example due to columnar growth and different defects.<sup>34</sup> Increasing density upon annealing is often observed in such films. It amounts to about



**Figure 5.** Normalized intensity of the first-order direct beam superstructure satellite peak of the sample CS18 upon isothermal annealing at 180 and 240 °C. After about 22 h at 180 °C a change of the interdiffusion rate is detected. This is attributed to the formation of an intermediate (inset, squares; lines drawn visually). The half-width of the peaks decreases after this first interdiffusion step (inset, circles).

7% for the present sample. A chemical factor also contributes to the densification. The sum of a Se–Se and a Cr–Cr bond length is about 8% longer than two Cr–Se bonds, using bcc-Cr,  $\alpha$ -Se and  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  as references. The strong compaction indicates that pronounced structural relaxation proceeds in the amorphous multilayers when they are annealed.

It can be seen from Figure 4 that the reflection position and intensity of the sample CS05 both remain almost constant in the temperature range of 200–250 °C. Hence, it can be assumed to be the range of existence of an interdiffusion intermediate. An isothermal annealing experiment was performed on the sample CS18 at 180 °C. The decay of the first-order superstructure reflection as a function of time is shown in Figure 5. The interdiffusion is fast and nonlinear at the beginning and slows down rapidly with increasing reaction time. After about 15 h the decay is linear. In amorphous multilayers the slow down of interdiffusion can be attributed to stress effects.<sup>35</sup> Fast and nonlinear interdiffusion at the beginning occurs prior to the development of stress in the film, and the structural relaxation governs the rate of interdiffusion. In the linear part of the curve the rate-limiting step is stress relief, which may occur by viscous flow of the material. Similar behavior was also reported and explained qualitatively and quantitatively for other amorphous multilayer systems.<sup>36–38</sup>

An additional abrupt slow down of the interdiffusivity is detected after about 22 h (Figure 5, inset). We attribute this change of the interdiffusion rate to the formation of the intermediate. Gösele and Tu predicted an intermediate modulated structure for samples with significantly different single-layer thicknesses.<sup>4</sup> In such a case the thinner layer is consumed completely before the thicker one when the binary phase is formed at the interface. Afterward, the binary phase is sandwiched by the residual thicker supply layers. In sample CS18 the individual layer thickness can be calculated from

(32) Federico, M.; Galli, G.; Majolino, D. *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. 1998*, **10D**, 425–434.

(33) Greer, A. L. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, **2**, 300–304.

(34) Ohring, M. In *The Material Science of Thin Films*; Academic Press: London, 1992; pp 195–248.

(35) Greer, A. L. *Diffus. Defect Data, Pt. A* **1996**, **129–130**, 163–180.

(36) Stephenson, G. B. *Diffus. Defect Data, Pt. A* **1993**, **95–98**, 507–518.

(37) Greer, A. L. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1987**, **17**, 219–233.

(38) Mizoguchi, T.; Murata, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, **30**, 1818–1821.

the composition and the modulation wavelength assuming bulk densities. The values are about 26 Å for the Cr layers and 34 Å for Se. The error introduced using bulk densities can be justified, because such densities are taken for both single layers and therefore will outbalance itself to a certain extent. The difference between the thickness of the individual layers leads to a complete consumption of the thinner Cr layer in the first step of the interdiffusion process as the Cr–Se phase is formed at the interfaces. The intermediate structure of the sample CS18 can then be described as a  $[(\text{Cr–Se})/\text{Se}]_{10}$  multilayer. Simultaneously to the change of the interdiffusion rate, a decrease of the half-width of the superstructure reflection is detected (Figure 5, inset). This can be interpreted as the homogenization of the repeating layer thickness of the  $[(\text{Cr–Se})/\text{Se}]_{10}$  multilayer system, compared to the as-deposited  $[\text{Cr}/\text{Se}]_{10}$  structure.

The interdiffusion of CS18 was interrupted at the stage of the intermediate material. The sample was investigated with XAS at the Se–K edge. It can be seen from the XANES that the local environment of the Se atoms changes dramatically during the interdiffusion process (Figure 2d,g,j). The XANES of the interdiffusion intermediate exhibits a preedge peak (Figure 2g), which is a typical feature of the  $1s-t_2^*$  transition for a tetrahedral coordination environment. It can thus be assumed that after the first interdiffusion step the intermediate contains Se residing in a tetrahedral coordination of four Cr atoms in the Cr–Se layers. A tetrahedral coordination of Se by Cr is very unusual in chromium selenides, where normally a hexagonal packing of Se anions with Cr residing in the octahedral voids is observed. According to the overall composition of the sample, the binary interdiffused phase must be relatively Cr rich, because some Se still resides in the supply layers. It can be assumed that the hexagonal packing of Se is inhibited by the vast excess of Cr, which leads to the unusual tetrahedral coordination.

In the interdiffusion intermediate of CS18 an additional peak in the FT-EXAFS spectra indicates a new coordination shell (Figure 2i). The Se–Se peak is still present and can be seen as a shoulder on the lower distance side of the new peak. Comparing the present spectrum with that of the completely interdiffused sample with only Se–Cr contacts (Figure 2l), the new shell should contain Cr. The Se–Cr distance is 2.55(1) Å, and Se–Se contacts are shortened to 2.33(1) Å due to the compaction of the material. It is most likely that these Se–Se contacts are located in the remaining Se supply layer, whereas the  $\text{SeCr}_4$  clusters are formed in the newly developing Cr–Se layers. The coexistence of Se–Se and Se–Cr coordination in the sample confirms the  $[(\text{Cr–Se})/\text{Se}]_{10}$  multilayer structure of the interdiffusion intermediate of CS18.

With the formation of the  $[(\text{Cr–Se})/\text{Se}]_n$  multilayer the free energy of the system is assumed to be in a local minimum. Further heating leads to a reaction of the metastable intermediate, and the tetrahedral coordination of Se in the Cr–Se layers changes as can be seen from the absence of a preedge peak in the XANES of the completely interdiffused alloy (Figure 2j). After the XAS experiment

isothermal annealing of the sample CS18 was continued at 240 °C. The multilayer reflection in the XRR curve vanishes, indicating that the compositional modulation completely breaks down during the next reaction step (Figure 5). The interdiffusion of a modulated structure at a given temperature obeys the equation<sup>39</sup>

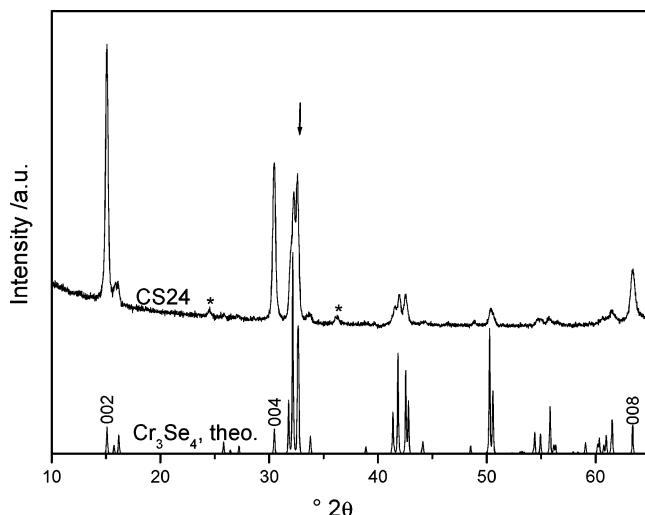
$$\frac{d}{dt}[\ln A] = -\frac{8\pi^2}{\Lambda^2} \tilde{D}_\Lambda \quad (2)$$

where  $A$  denotes the amplitude of the composition modulation,  $A^2$  is directly related to the intensity of the superstructure reflection  $I/I_0$ ,  $\Lambda$  is the wavelength of the modulation wave, and  $\tilde{D}_\Lambda$  is the effective interdiffusion coefficient, and depending on  $\Lambda$ , it can be measured with the modulated structure technique down to  $10^{-27} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>33</sup>  $\tilde{D}_\Lambda$  was determined for CS18 from the terminal gradient of the intensity plot (Figure 4) according to eq 2. The effective interdiffusivity for the diffusion process from the intermediate  $[(\text{Cr–Se})/\text{Se}]_{10}$  multilayer ( $\Lambda \approx 60$  Å) to the nonmodulated Cr/Se alloy at 240 °C is  $8.27 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . This is in the range previously reported for amorphous multilayers.<sup>37,38</sup>

Above 250 °C a homogeneous amorphous Cr–Se alloy exists. Superstructure reflections have disappeared, and no other reflections except that of the substrate are observed in the high-angle region of the XRD patterns for all samples. EDX analyses revealed that there was no significant change of the sample composition so far. It is noted that annealing was done under dynamical vacuum conditions and consequently Se might be evaporated from the sample and is pumped away by the vacuum system. The existence of the amorphous alloy covers a wide temperature range from approximately 300 to 500 °C.

A reaction interrupted at 300 °C yields a sample of the amorphous Cr–Se alloy with 46(5) at. % Cr (sample CS13, Table 1). Within the limits of accuracy this composition is very near to the Cr:Se ratio in  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  and can thus be assumed to be representative for the structural situation in the amorphous alloy directly before the nucleation of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ . The XANES of the amorphous sample CS13 and of the crystalline sample CS08 evidences that the environment of Se is quite similar in both samples, because only minor differences can be seen in the two spectra (Figure 2j,m). In the amorphous alloy, the degree of order is still low and only one coordination shell can be detected in the FT-EXAFS (Figure 2l). Se–Cr distances have shortened to 2.51(1) Å, which might again be a result of the compaction of the material. The Cr–Se bond lengths are still in the typical range reported for chromium selenides in the literature. Further annealing leads to crystallization of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ , and in the FT-EXAFS of a sample obtained at 660 °C three ordered shells around the Se atoms are now distinguishable (sample CS08, Figure 2o). Sample CS08 has lost approximately one-third of its initial Se content due to evaporation of Se at temperatures above 300 °C. The composition after annealing

(39) Greer, A. L.; Saepen, F. In *Synthetic Modulated Structures*; Chang, L., Giessen, B. C., Eds.; Academic Press: New York, 1985; pp 419–486.



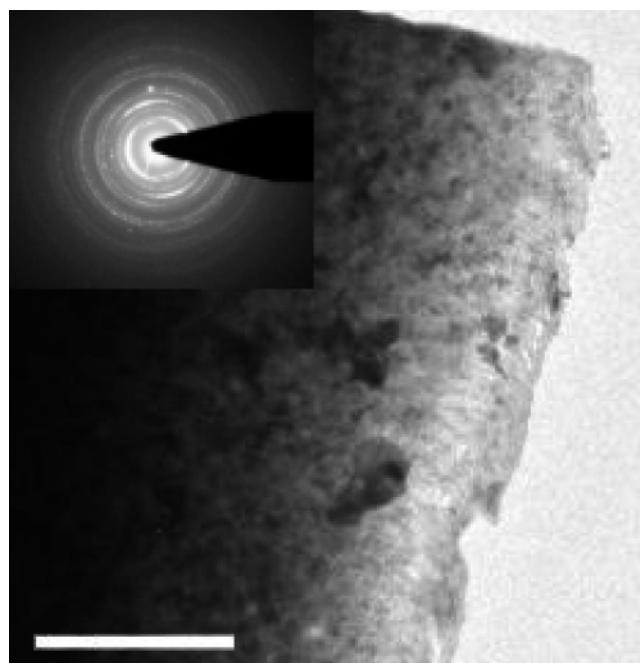
**Figure 6.** X-ray diffraction pattern of the sample CS24 and the theoretical powder pattern of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  calculated from single-crystal data. The pattern is dominated by the  $(00l)$  reflections due to a pronounced texture of the thin film sample. Data for CS24 was shifted by an arbitrary amount on the intensity axis. At  $33.0^{\circ} 2\theta$  (position of the arrow) the  $\lambda/2$  reflection of the 400 Si substrate peak overlaps with the reflections of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ . Peaks marked with an asterisk cannot be identified.

was  $\text{Cr}_{2.9(6)}\text{Se}_4$ . XRD revealed that no phases other than  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  were present in CS08. Concerning the first coordination shell, it can be concluded from the EXAFS that the local environment around Se in the amorphous alloy already resembles the crystalline state.

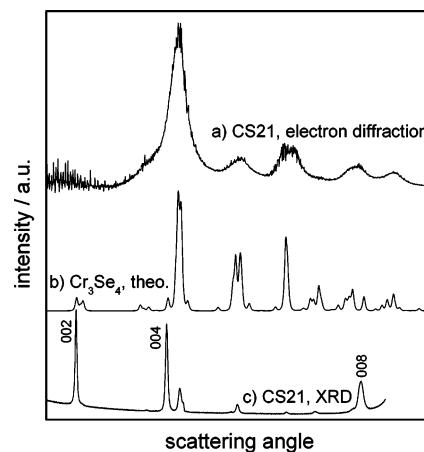
From these results the process of crystallization may be described as the setup of long-range order between existing building units without major movements of the atoms. The appearance of reflections in the high-angle region of the in situ XRD patterns indicates the start of crystallization at approximately  $500^{\circ}\text{C}$ . The reflections in powder pattern can be indexed as highly textured  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ . The crystallographic *c*-axis is orientated perpendicularly to the substrate surface, and the XRD patterns are dominated by the  $(00l)$  series (Figure 6).

An electron diffraction study was performed on the film CS21, which was previously annealed to  $650^{\circ}\text{C}$ . A TEM micrograph and the corresponding electron diffraction pattern are shown in Figure 7. Texture causes a strong nonuniformity of the diffraction rings. Single diffraction spots are due to residuals of the Si wafer. A full integration of the intensities of the rings gives the pattern shown in Figure 8a. Despite the poorer angular resolution of the electron diffraction data, the resulting diffraction pattern is in good agreement with theoretical X-ray data for randomly orientated  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  (Figure 8b,c). It is noted that integrated peak intensities in X-ray and electron diffraction patterns cannot be compared directly.

Using the  $(00l)$  reflections (Figure 8c) a value for the *c*-axis of  $11.82(1)\text{ \AA}$  is calculated which is about  $0.1\text{ \AA}$  larger than expected for stoichiometric  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ . The slight elongation is understood on the basis of the results of Maurer and Collin, who investigated the structural properties of  $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Se}_4$  ( $0 < x < 0.2$ ) as a function of  $x$ .<sup>20</sup> According to their results Cr rich samples have larger unit cell parameters than Cr poor samples due to the filling of void sites in the lattice. The



**Figure 7.** TEM micrograph of the free-standing  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  film of sample CS21, plane view, and corresponding electron diffraction pattern (upper left corner). The white bar measures  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

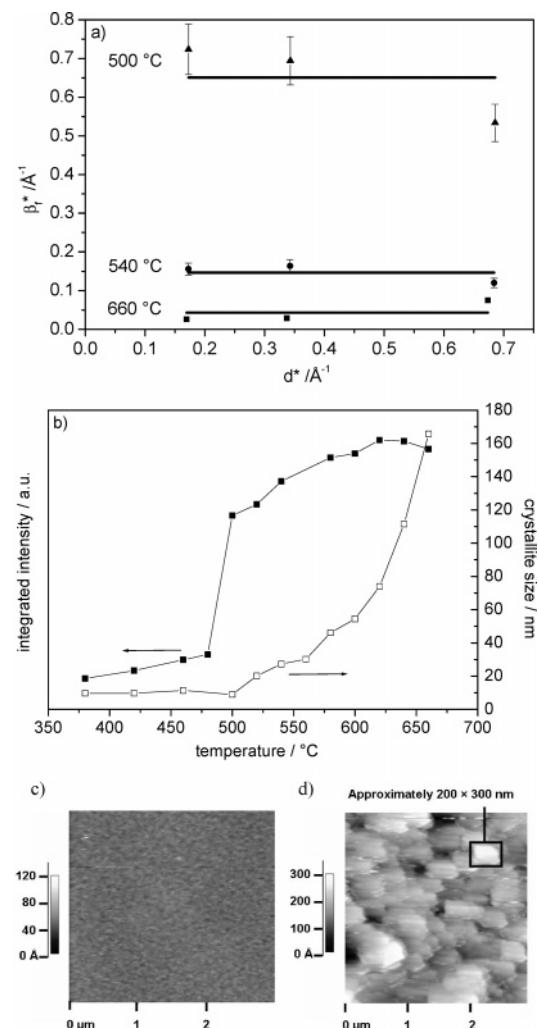


**Figure 8.** Integrated intensity of the electron diffraction rings in Figure 7 (a). Theoretical X-ray diffraction pattern of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  (b). Experimental XRD pattern of the sample CS21 in reflection geometry (c). Patterns were shifted by an arbitrary amount on the intensity axis.

EDX analysis performed on the free-standing film in the TEM yields a composition  $\text{Cr}_{3.3(1)}\text{Se}_4$  in the sample CS21 after annealing. The larger value for the *c*-axis is in good agreement with the surplus of Cr.

The simultaneous growth of the reflections is accompanied by a decrease of the widths of the reflections. Integral breadths of the  $(002)$ ,  $(004)$ , and  $(008)$  peaks of CS08 were determined for various sample temperatures and corrected for instrumental line broadening. A Williamson–Hall plot was used to determine the nature of the reflection broadening.<sup>40</sup> The reciprocal integral breadths  $\beta_f^*$  are plotted versus reciprocal *d* spacing  $d^*$ , clearly showing the absence of a positive slope (Figure 9a). The line profile is independent of the diffraction angle; i.e., line broadening is caused by

(40) Williamson, G. K.; Hall, W. H. *Acta Metall.* **1953**, 1, 22–31.



**Figure 9.** Williamson–Hall plot for the profiles of the 002, 004, and 008 reflections of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  (CS08) at different temperatures. The lines represent horizontal fits to the data and serve as guide for the eyes. Errors were determined on the basis of the  $R$ -parameters of the fit, and error bars are shown where they exceed the symbol size. (a) Integrated intensity of the (00l) reflections and apparent crystallite sizes as functions of annealing temperature. The lines are drawn as guides for the eye (b). AFM pictures of the sample CS08 as deposited (c) and after annealing (d).

crystallite size effects, and strain can be neglected as expected at temperatures around 500 °C. The apparent crystallite sizes were determined using the Scherrer equation and are plotted together with intensity data in Figure 9b. Crystallization of the material starts at 480 °C quite abruptly from nuclei with size between 100 and 200 Å in the *c*-axis direction, which is about 10–20 unit cells. The abrupt increase of reflection intensity is accompanied by very little increase of the crystallite size. An explanation for these findings is that nuclei are formed simultaneously at many different sites in the film at this temperature and the amorphous alloy is consumed. The crystallite size and the integrated intensity curves develop in the same manner in the temperature range of 520–580 °C, indicating that the nuclei grow on the cost of the amorphous material. Pronounced crystallite growth starts at higher temperatures around 550 °C. The total amount of diffracted intensity is saturated at this temperature, indicating that the whole film has crystallized and the bigger

crystals grow at the cost of the smaller ones from now on. This process is not finished at 660 °C, which was the upper temperature limit of the experiments. The crystals exhibit an apparent average size of 160 nm after the heat treatment. The sample CS08 is roughly 200 nm thick so that in average only one grain boundary is present over the full film thickness. The surface topology of sample CS08 was investigated with AFM. Upon annealing, the root mean square (rms) surface roughness has increased from 5 to 40 Å due to the formation of crystallites at the surface. Their sizes in the lateral dimensions were estimated to approximately 200 × 300 nm (Figure 9c), which is close to results determined with LPA of XRD data for the direction perpendicular to the substrate surface. However, both methods are not entirely comparable because LPA yields apparent sizes only, which usually are smaller than the average real crystal sizes,<sup>27</sup> and the surface crystallites monitored with AFM are not necessarily representative for inner grains. On the other hand, platelike crystal morphology is often found for chromium selenides. One should keep in mind that only the average size can be determined with LPA (line profile analysis), but no information is obtained about the distribution of crystallite sizes.

$\text{Cr}_3\text{Se}_4$  was produced after the amorphization in all our samples around 500 °C. Surprisingly, the initial composition of the as deposited films has only a minor influence on the reaction pathway. It was shown by Johnson and co-workers for reactions of elemental modulated reactants in other systems that the reaction mechanism and also the products obtained can depend strongly on the composition of the amorphous intermediate.<sup>41</sup> Those samples typically have a constant composition during the reaction. The samples of this study were annealed in a nonclosed system, and Se was evaporated at temperatures between 300 and 500 °C. Consequently, all initially Se-rich samples exhibit a composition near  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  after annealing. Samples with an initial large excess of Se were found to give much stronger and sharper reflections of  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  in the XRD patterns than the initially Se-poor samples. The surplus of Cr present in samples with a composition of  $\text{Cr}:\text{Se} > 3:4$  could not be detected by XRD, indicating that  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  grains exist in a matrix of amorphous Cr. It can be assumed that  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  crystallizes until Se is exhausted, leaving the excess Cr in the amorphous state. These samples are thus not single-phased, and the XAS results obtained from phase-pure samples can be assumed to be only representative for the structural situation in the  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  grains. It is noted that films of amorphous Cr can be produced by full evaporation of Te from Cr/Te films.<sup>11</sup> Cr does not crystallize at temperatures as high as 750 °C in such thin film samples. The loss of Se in the initially Se-rich samples was up to one-third of the initial Se content, and a composition near  $\text{Cr}:\text{Se} = 3:4$  was reached after annealing. Initially Cr-rich samples lost around 10–15% Se. For example, the samples CS03, CS10, and CS11 exhibit 25(5), 29(5), and 26(5) at. % Se, respectively, after annealing to 600 °C.

(41) Johnson, C. D.; Anderson, K.; Gromko, A. D.; Johnson, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5526–5232.

When Se is evaporated during the heating process from the samples with an initial Se content above 60 at. %, these films will temporary reach the stoichiometry  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  (60 at. % Se) prior to  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  (57 at. % Se).  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  is a stable phase in the Cr–Se phase diagram but was not found to crystallize from any of our samples. The suppression of crystallization of  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  from initially Se-rich samples might be related to a high nucleation barrier. In the syntheses from modulated thin film reactants the nucleation barriers play a key role in what phases crystallize. Hence, despite the correct composition of a distinct phase such as  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  in the present study a different compound crystallizes due to the significantly lower nucleation barrier. The observation made for the Cr–Se system is not unique, and a similar finding was reported for the Ni–Ge system.<sup>42</sup>

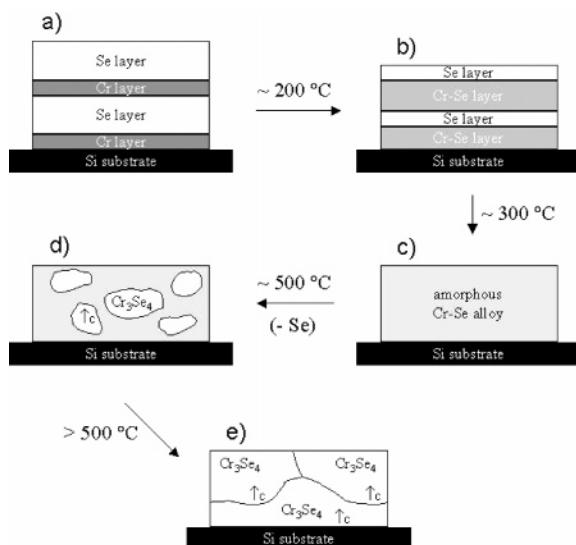
Since amorphization was observed for all samples in this study, no “critical thickness” could be found for Cr/Se multilayer samples with a double-layer thickness of up to 200 Å.

## Conclusion

The reaction of Cr/Se multilayers was investigated using various techniques. The existence of an interdiffusion intermediate was established for Cr-rich multilayers (CS05, CS18) that give XRR data of a better quality than Se-rich samples. The formation of the intermediate was related to the Cr/Se single layer thickness ratio in the repeating double layer, which is less than 1. In Se-richer samples this ratio should favor the formation of the intermediate even more, so the intermediate can be assumed to be a general feature in the reaction of the samples.

Under this assumption, a general mechanism of the reaction can be proposed which is schematically shown in Figure 10. Artificially modulated structures exhibit a large amount of free energy. It was shown that the relaxation of the Cr/Se multilayers (Figure 10a) into states of lower energy occurs stepwise via two intermediates. In a first step, the single layers interdiffuse and form an intermediate  $[(\text{Cr}–\text{Se})/\text{Se}]_n$  multilayer at about 200 °C (Figure 10b). Se atoms reside in a tetrahedral coordination environment in the Cr–Se layers. Further annealing leads to complete destruction of the compositional modulation. The effective interdiffusion coefficient for this reaction step was determined. The pronounced densification of the samples that can be seen from the shift of the multilayer XRR peak is also probed by the shrinking distances for both Se–Se and Se–Cr contacts during annealing. A homogeneous amorphous Cr–Se alloy is formed and stable up to approximately 500 °C (Figure 10c). Se is lost from the alloy at this stage by evaporation resulting in a composition near 57 at. % Se

(42) Jensen, J. M.; Ly, S.; Johnson, D. C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4200–4204.



**Figure 10.** Schematic representation of the three-step reaction of Cr/Se multilayers under the selected conditions (see text). The  $[(\text{Cr}–\text{Se})/\text{Se}]_n$  multilayer (a, only two double layers are shown) interdiffuses in a first step to form an intermediate  $[(\text{Cr}–\text{Se})/\text{Se}]_n$  multilayer (b). The interdiffusion continues, and an amorphous Cr–Se alloy is formed (c). Textured  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  crystallites from nuclei of approximately 10–20 Å around 500 °C (d) (crystallite sizes are not scaled to the initial layers thickness). The  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  crystals grow until only a very few grain boundaries can be found over the full film thickness (e).

for the initially Se-richer samples. The local structure around the Se atoms prior to crystallization already resembles the environment in the crystalline product  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ . Nucleation occurs abruptly at ca. 500 °C and can be regarded as the setup of long-range order with no major changes in the connectivity of the atoms (Figure 10d). Subsequent crystallite growth leads to grain sizes comparable with the total film thickness for initially Se-rich samples (Figure 10e), whereas the initially Se-poor samples are assumed to stop at the stage depicted in Figure 10d, exhibiting  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  grains in a matrix of amorphous Cr.

The modulated elemental reactant method was shown to be an effective way to synthesize thin films of amorphous and crystalline  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  and to shed light on their solid-state reaction mechanism.

**Acknowledgment.** We thank HASYLAB for the allocation of beam time, Dr. Julia Wienold of HASYLAB for the support with the XAS measurements, and Dipl.-Chem. Henning Lühmann for the preparation of the reference  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  sample. We gratefully acknowledge the financial support of the state of Schleswig-Holstein, the Fonds der Chemischen Industrie (FCI), the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

IC0515204

### 11.1.2 Zusammenfassung zu »Synthesis of Thin Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Films from Modulated Elemental Reactants via two Amorphous Intermediates: A detailed Examination of the Reaction Mechanism«

Die Reaktion elementar modulierter [Cr/Se]<sub>m</sub>-Multischichten wurde mit in-situ-Röntgenbeugung, in-situ-Röntgenreflektometrie, Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse, Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Der erste Reaktionsschritt bei Erhöhung der Temperatur stellt die Interdiffusion der Elemente dar. Diese setzt ab ungefähr 100 °C ein und ist bei ca. 300 °C abgeschlossen. Aufgrund der stark unterschiedlichen Dicken für die Chrom- bzw. Seleneinzelschichten wird bei ca. 200 °C ein Interdiffusionsintermediat der Form [Cr-Se/Se]<sub>m</sub> gebildet, das bis etwa 250 °C stabil ist. In den [Cr-Se]-Schichten liegen ungewöhnliche, tetraedrische SeCr<sub>4</sub>-Einheiten vor. Die Mobilität der Atome führt zu einer Verdichtung der Probe und zu einer Verkürzung der Se-Se-Bindungen.

Die Bildung der homogenen, amorphen Cr-Se-Legierung erfolgt mit einem effektiven Interdiffusionskoeffizienten im Bereich von  $\sim 10^{-23} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und unter Homogenisierung der Doppelschichtdicken. Die amorphe Legierung ist bis zu einer Temperatur von 500 °C stabil. Die Auswertung von XAFS-Spektren ergibt, dass die lokale Ordnung um die Selenatome der in kristallinen Chromseleniden sehr ähnlich ist.

Bei 500 °C setzt die spontane Kristallisation von Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> ein. Dabei nukleieren und wachsen kristalline Keime aus der amorphen Legierung. Bei einer ca. 100 °C höheren Temperatur tritt ausgeprägtes Domänenwachstum auf, wobei die größeren Kristallite auf Kosten der kleineren wachsen. Die Oberflächenrauhigkeit der Filme nimmt durch die Kristallisation signifikant zu. Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> kristallisiert in einer ausgeprägten Vorzugsorientierung, d.h. die Metallatom- und Selenschichten sind parallel zum Substrat orientiert.

Der beobachtete Reaktionsmechanismus – Interdiffusion der Elemente, Ausbildung einer homogenen, amorphen Legierung, spontane Kristallisation von Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> – ist überraschenderweise relativ unabhängig von der Zusammensetzung und den Doppelschichtdicken der Multischichtvorstufen. Chromarme Proben verlieren während der Temperaturbehandlung so viel Selen, dass bei der Kristallisationstemperatur immer eine Zusammensetzung nahe Cr : Se = 3 : 4 vorliegt. Auch aus chromreichen Proben wird beim Tempern Selen abgegeben. Bei der Kristallisation wird ebenfalls Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> gebildet. Die Zusammensetzungen dieser Proben erfordert, dass kristalline Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Domänen neben Bereichen aus amorphem Chrom vorliegen.

### 11.1.3 A Study of the Reactivity of Elemental Cr/Se/Te Thin Multilayers Using X-ray Reflectometry, in situ X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy

Das folgende Manuskript von Malte Behrens, Jan Tomforde, Enno May, Ragnar Kiebach, Wolfgang Bensch, Dietrich Häußler und Wolfgang Jäger wurde im März 2006 zur Veröffentlichung im »Journal of Solid State Chemistry« eingereicht.

## A Study of the Reactivity of Elemental Cr/Se/Te Thin Multilayers Using X-ray Reflectometry, in situ X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy

Malte Behrens, Jan Tomforde, Enno May, Ragnar Kiebach and Wolfgang Bensch\*

Institute of Inorganic Chemistry,  
Christian-Albrechts-University of Kiel,  
Olshausenstr. 40-60, 24098 Kiel, Germany

Dietrich Häußler, Wolfgang Jäger

Mikrostrukturanalytik, Technische Fakultät,  
Christian-Albrechts-University of Kiel,  
Kaiserstr. 2, 24143 Kiel, Germany

\* corresponding author,  
email: wbensch@ac.uni-kiel.de, Tel.: +49 431 880-2419, Fax: +49 431 880-1520  
Figure 6 to be used for the graphical abstract.

## **Abstract**

The reactivity of [Cr/Se/Te] multilayers under annealing was investigated using X-ray reflectometry, in situ X-ray diffraction, X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements and transition electron microscopy. For all samples interdiffusion was complete at temperatures between 100 and 300 °C, depending on the repeating tri-layer thickness. A crystalline phase nucleated approximately 20 °C above the temperature where interdiffusion was finished. The first crystalline phase in a binary Cr/Te sample was layered  $\text{CrTe}_3$  nucleating at 230 °C. In ternary samples ( $\text{Se} : \text{Te} = 0.6 - 1.2$ ), the low temperature nucleation of such a layered  $\text{CrQ}_3$  ( $\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$ ) phase is suppressed and instead the phase  $\text{Cr}_2\text{Q}_3$  nucleates first. Interestingly, this phase decomposes around 500 °C into layered  $\text{CrQ}_3$ . In contrast, binary Cr/Se samples form stable amorphous alloys after interdiffusion and  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  nucleates around 500 °C as the only crystalline phase. Evaluation of the XAFS data of annealed samples yield Se–Cr distances of 2.568(1) and 2.552(1) Å for  $\text{Cr}_2\text{Q}_3$  and  $\text{CrQ}_3$ . In the latter sample higher coordination shells around Se are seen accounting for the Se–Te contacts in the structure.

## **Keywords**

Chromium Chalcogenides, Modulated Elemental Reactants, Multilayer Thin Films, Anion Substitution

## Introduction

Solid state syntheses using the so-called modulated elemental reactant (MER) method potentially yield thermodynamically metastable products that often cannot be prepared applying other approaches [1,2]. The alternating deposition of the reactants in form of thin layers yields a multilayer precursor with defined diffusion lengths on the Å-scale [3]. If the repeating unit is sufficiently thin, i.e., below a critical thickness, the interdiffusion of the reactants might be complete at exceptional low temperatures before nucleation of crystalline products occurs. In such systems, the product formation proceeds via an amorphous intermediate [4,5]. For layers thicker than the critical thickness, crystallization is often observed at the interfaces at even lower temperatures. In both cases, the reaction system is usually far from the global minimum of free energy that governs the classical high temperature methods. Thus, the formation of kinetically stable products is favored by the MER method.

Most exciting new kinetically stable phases were obtained by Johnson and co-workers using the MER method, and fascinating examples are the layered chalcogenide systems  $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$  [6,7],  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{TiTe}_2$  [8] and  $\text{VSe}_2/\text{TaSe}_2$  [9]. Crystalline superlattices like  $[(\text{TiSe}_2)_n/(\text{NbSe}_2)_m]$  composed of a few layers of both binary components were intensively characterized with respect to the synthesis conditions [6,7], lateral structure [10,11], conducting properties [12], and the ability to intercalate transition metal cations in the van der Waals gap [13]. Furthermore, the role of a ternary transition metal cations in  $\text{Mo}/\text{Se}$  multilayers has been investigated systematically [14].

Previously, we studied the reactivity of binary  $\text{Cr}/\text{Te}$  [15,16] and  $\text{Cr}/\text{Se}$  multilayers [17].  $[\text{Cr}/\text{Se}]_m$  samples were found to react via an amorphous alloy that was formed after complete interdiffusion of the elemental layers. From this alloy, highly textured  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  crystallizes at around 500 °C. For  $\text{Cr}/\text{Te}$  multilayers, the first crystalline phase was observed to be  $\text{CrTe}_3$ . Nucleation occurred at the  $\text{Cr}/\text{Te}$  interfaces at temperatures as low as 100 °C for very thin repeating double layer thicknesses. In a subsequent step,  $\text{CrTe}_3$  decomposes into  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$ . In conclusion, it can be seen from our previous work that the reactivity of the binary systems is very different and the question concerning the reactivity of mixed systems arises.

Chromium chalcogenides are magnetic and electrical ‘chameleons’: the sulfides show antiferromagnetic properties and semi-conducting behavior; Cr selenides also exhibit

antiferromagnetic properties but are better electrical conductors, and finally all tellurides are ferromagnetic and metals. In several contributions we demonstrated that the magnetic behavior can be altered by adjusting the Cr:Q ratio, or by substituting Te partially by Se leading to complex and fascinating magnetic properties [18-23]. All these experiments were performed on samples prepared at elevated temperatures. Some Cr chalcogenides are candidates for half-metallic ferromagnets that are needed for future application in spintronic devices [24]. The handling of the ferromagnetic materials in form of thin films is a prerequisite for the production of spintronic elements. Therefore, fundamental investigations are necessary to explore the structures formed in a thin film couple and their thermal stability. In the present paper we report the effect of anion substitution on the reactivity of thin Cr/Se/Te multilayers.

## Experimental Section

The multilayer films were prepared in an ultra-high vacuum deposition chamber ( $p < 10^{-8}$  mbar), which is described in detail elsewhere [25]. Cr/Se/Te trilayers were deposited on approximately  $1 \text{ cm}^2$  (100)-Si single crystal substrates. Including the substrate the samples can be described as  $[\text{Si}/\text{native SiO}_x/(\text{Cr}/\text{Se}/\text{Te})_m]$  ( $m = 20, 40$  or  $50$ ). Chromium (Chempur, 99.99 %) was deposited with a Focus EFM 3 electron beam gun with a constant ion flux of  $1 \mu\text{A}$ . Se and Te were evaporated from Knudsen cells controlled by an Oxford Instruments temperature controller at  $240^\circ\text{C}$  and  $400^\circ\text{C}$ , respectively (Se: Riedel-de Haen, 99.9 %; Te: Retorte; 99.999 %). The single layer thicknesses were controlled by variation of the shutter opening times of the evaporation cells. A quartz microbalance (Tectra) was used for calibration. The substrate was kept at ambient temperatures in all experiments.

X-ray data were collected on a Bruker-AXS D8 Advance  $\theta$ - $\theta$  diffractometer (Cu  $\text{K}\alpha$  radiation) equipped with a Göbel mirror and a Material Research Instruments Reflectometry high temperature chamber (MRI-HTC). The in-situ experiments were performed under high vacuum ( $p < 10^{-5}$  mbar). The temperature was gradually increased in steps of  $10^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $0.05^\circ\text{C/sec}$  and held constant during the collection of X-ray diffraction (XRD) patterns. X-ray reflectometry (XRR) curves were recorded on the same machine in air.

The compositions of the films were determined in a Philips scanning electron microscope (SEM) XL 30 ESEM equipped with an energy dispersive analysis of X-rays

(EDAX) system. Due to the small amount of material and the strong substrate peak an accuracy of about 5 at.-% was reached.

X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra of selected Cr/Se/Te films were collected at the Se K-edge with synchrotron radiation at room temperature at the X1 beamline of HASYLAB, Hamburg/GER, using the Si-(111) monochromator. Spectra of the thin films were recorded in the fluorescence mode using a Ge detector. X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) were analyzed using the software FEFF [26] and WinXAS [27]. Structural data were elucidated from the spectra by fitting theoretical spectra to the experimental data. The models for the coordination cluster around the absorbing atom base on bulk crystal structures.

For TEM investigations, the Si substrate was removed from the backside of the sample by subsequent grinding, dimpling and ion bombardment to prepare a free standing film segment. TEM micrographs and electron diffraction patterns were recorded on a Philips CM30 STEM at 300 kV.

## Results and Discussion

The results presented here are a representative selection of the experiments performed and cover seven Cr/Se/Te multilayers with Cr contents ranging from 33 to 58 at.-%. Two of the samples are binary Cr/Se and Cr/Te multifilms, respectively (CS-21, CT-1). Two have a Se to Te ratio near one (CTS-04, CTS-11), two exhibit a lower ratio near  $\frac{2}{3}$  (CTS-07, CTS-23), and one film contains only a small amount of Se (CTS-17). The compositions of the samples and the thickness data are summarized in Tab. 1.

The repeating layer thicknesses were determined from XRR measurements by evaluation of the position of the multilayer modulation peaks caused by the periodic arrangement of the samples (Table 1) [28]. A representative XRR curve (sample CTS-11) is shown in Fig. 1. In the as-deposited state the XRD patterns of the films showed only a broad modulation and substrate reflections, indicating that the multilayers are in the amorphous state. The reactions of the multifilms under annealing were investigated with *in situ* XRD. The temperature was increased gradually from room temperature to 600 °C and XRD patterns were recorded every 10 °C. XRD patterns were also taken during cooling to check whether the reactions are reversible.

First, the results for the binary samples are shortly recalled. The reaction of Cr/Se films has been presented recently [17]. The gradual decay of the modulation peaks indicated that the [Cr/Se] multilayer assembly is destroyed heating to approximately 300 °C. Afterwards, an amorphous Cr-Se alloy exists up to 500 °C and Se is gradually evaporated from the alloy at temperatures above 300 °C. Around 500 °C,  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  abruptly crystallizes with a preferred (00l) orientation. This reaction pathway, which is represented by Eq. 1, was found to be quite independent of the initial composition and the repeating layer thickness.

The binary Cr/Te sample (CT-1) starts to crystallize already at 230 °C as highly textured phases and only one series of reflections can be detected. Nevertheless, an unambiguous identification is possible due to the differences of the  $\text{Cr}_x\text{Te}_y$  structures being derived either from the NiAs type or from the layered  $\text{CdI}_2$  type. In both structure types Cr atom layers reside in the octahedral voids of hexagonally packed Te anions. The positions of reflections of the thin films refer to the layer separation. For  $\text{Cr}_x\text{Te}_y$  compounds exhibiting NiAs related structures ( $\text{CrTe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  and  $\text{Cr}_5\text{Te}_8$ ), distances between fully occupied metal atom layers range from 5.731 ( $\text{Cr}_5\text{Te}_8$  in F2/m [29]) to 6.0895 Å ( $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  in C2/m [30]; for  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  [31] see Fig. 2). Layered  $\text{CrTe}_3$  is related to the  $\text{CdI}_2$  type [32] and may be considered as metal deficient  $\text{CrTe}_2$  and formulated as  $\text{Cr}_{2/3}\text{Te}_2$ , although due to Te-Te interactions the hexagonal arrangement of the Te anions is distorted and the layers are slightly wavy. However, the layer separation is significantly larger (6.94 Å, Fig. 2) resulting in X-ray reflections at lower angles (Fig. 3). A good agreement of peak positions and intensities was found for the (h00) and (00l) series of  $\text{CrTe}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$ , respectively.

In accordance with our previously reported results, the first nucleating crystalline phase is (h00) textured  $\text{CrTe}_3$ . At about 350 °C,  $\text{CrTe}_3$  decomposes into  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  [15,16] (Fig. 4). This reaction step is assumed to be introduced by the loss of Te. This hypothesis is consistent with a result obtained recently for Cr-Te thin film samples that were covered with a thick Cr capping layer. Evaporation is hampered in such samples and the decomposition of  $\text{CrTe}_3$  into  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  does not occur.  $\text{CrTe}_3$  is observed to be the only stable phase in the temperature range from 300 – 500 °C in these samples.

The upper temperature limit of the experiments discussed in earlier papers was 500 °C, which is now extended to 600 °C. Interestingly, a further reaction occurs for  $T > 470$  °C. The intensity of reflections of  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  decreases and surprisingly, reflections of  $\text{CrTe}_3$  start to grow on the cost of  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  (Fig. 4). The decomposition of bulk  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  is predicted by the

binary equilibrium phase diagram [33] at 455 °C which is in good agreement with the temperature obtained for the thin film sample. According to the phase diagram, the low-T and high-T modifications of  $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Te}_4$ , respectively, are expected to be the products of this peritectoid reaction. The observation that distinct phases do not occur in thin film reactions although they are favored by composition and/or thermodynamics is not unique [15,17,34,35]. Nucleation barriers are assumed to play a key role in this course. Most interestingly, the crystalline product obtained here is again  $\text{CrTe}_3$ . The growth of the  $\text{CrTe}_3$  reflections starts at 540 °C at a significantly higher temperature than the onset of the decay of the  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  reflections. Most likely, the reaction proceeds via an amorphous intermediate. Which phase crystallizes from this intermediate is determined by nucleation barriers. Obviously,  $\text{CrTe}_3$  is the most favorable phase, again. The crystallization of  $\text{Cr}_{3\pm x}\text{Te}_4$ , which is expected from the phase diagram, is probably associated with a very unfavorable nucleation barrier. Consequently,  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  has never been observed to crystallize as a thin film in our laboratory independent of composition, layer thickness or reaction temperature of binary Cr-Te samples. The decomposition reaction is not complete after annealing to 600 °C and both phases are present in the sample CT-01 after annealing (Fig. 3b).

It must be assumed that during the reaction amorphous Cr is formed. It is known that annealing in dynamical vacuum leads to an evaporation of the chalcogen at high temperatures and the remaining excess of Cr is in the amorphous state [15,17]. The reaction for the film can be represented by Eq. 2.

Substituting a small amount of Te by Se has minor influences on the reactivity of the multilayer. The *in situ* XRD patterns of the sample CTS-17 (5 at.-% Se) are shown in Fig. 5. The modulation peak has vanished at 170 °C, i.e., before nucleation of the crystalline phase. Hence, nucleation does not occur at the interfaces between single layers, but from an amorphous alloy with composition  $\text{Cr}_{33}\text{Te}_{62}\text{Se}_5$ . The crystallization of the layered  $\text{CdI}_2$  derivative  $\text{CrTe}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x \approx 0.2$ ) starts at 210 °C and the decomposition of this phase into  $\text{Cr}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x \approx 0.2$ ) occurs at 350 °C. An interesting observation is that weak and broad reflections of the NiAs type phase are detected already in the as deposited multilayer, but pronounced growth does not start below the decomposition temperature of  $\text{CrTe}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ . The third step of the reaction occurs at 500 °C, where the intensity of the reflections of the NiAs related phase decays and the layered phase starts to grow again. Although the transition

temperatures slightly differ from the binary sample, it can be concluded that the reactivity of Se poor ternary multilayers is similar to the Cr/Te system.

The steady shift of the reflections to lower angles (Fig. 5) at high temperatures is due to thermal expansion. The reflections of the high temperature phase  $\text{CrTe}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  were found to shift back during cooling of the film. Apart from these shifts of the peak positions, no other alterations were seen in the patterns during cooling, i.e. the structural changes are irreversible.

For the samples with a higher Se content a different reaction is observed, but all these films exhibit a similar behavior. Intensity data of the modulation peaks and selected Bragg intensities of the first nucleating phase are shown in Fig. 6 for samples CTS-07 and CTS-23. A pronounced growth of Bragg reflections starts only after the complete decay of the modulated structure. Hence, the ternary multilayer first interdiffuses completely before a crystalline phase nucleates. The complete destruction of the multilayer assembly occurs at 120 °C for CTS-23 (18 Å thick tri-layer) and at 290 °C for CTS-07 (46 Å thick tri-layer).

The high angle, high temperature intensity data of the in situ XRD experiments performed on samples CTS-04 and CTS-07 are shown in Fig. 7. The first crystalline phase is  $\text{Cr}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  with a NiAs type structure occurring at about 300 °C. This observation implies that the nucleation of layered  $\text{CrTe}_{3-x}\text{Se}_x$  is suppressed at low temperatures. Johnson and co-workers observed that the presence of a ternary element (M = Cu, Sn, In) above a critical concentration in the multilayer system M/Mo/Se inhibits the nucleation of  $\text{MoSe}_2$  at the interfaces which is normally observed in binary samples [14]. Additionally, Johnson et al. discussed the theoretical approach of Desré [36], which predicts a decrease of the probability of a nucleant fluctuation by the factor of 10 for each additional component in a reaction system.

The decomposition of  $\text{Cr}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  into  $\text{CrTe}_{3-x}\text{Se}_x$  starts at 500 °C, as in all other samples (Fig. 7). At 600 °C the growth of  $\text{CrTe}_{3-x}\text{Se}_x$  is finished for CTS-04, whereas it is not complete for CTS-07. Additionally, the crystallization of fcc-Cr is observed at high temperatures for the Cr-rich sample CTS-04, and obviously the crystalline Cr domains developed during the decomposition of  $\text{Cr}_2\text{Q}_3$  into  $\text{CrQ}_3$  and are large enough to be detected with XRD. As in the binary sample CT-01, in the Cr poorer ternary samples only very weak modulations could be found instead of sharp reflections for the Cr excess indicating that Cr is amorphous or the domains are very small. It is noted that the crystallization of Cr starts at a

temperature 10 – 20 °C lower than the crystallization of CrQ<sub>3</sub> suggesting again that the nucleation of the latter proceeds via an amorphous intermediate.

A change of composition was detected for all samples after annealing due to evaporation of chalcogen leading to Cr richer compositions. For example, the initial Cr content for CTS-4 of 58(5) % increased to 78(5) % after heating to 600 °C. We assume that grains of crystalline chalcogenide material are present in a matrix of Cr, which is amorphous in most samples. Accordingly, the chalcogen is enriched in the crystalline chalcogenide grains. While the Cr : Q ratio increased after the heat treatment, the Se : Te ratio remains constant within the limits of accuracy.

The distance between fully occupied metal atom layers of the crystalline phases are elucidated from the positions of the reflections. For Cr<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> the value is 6.06 Å for CT-1 ( $x = 0$ ) and the Se poor sample CTS-17 ( $x = 0.2$ ), whereas for  $x = 1.1$  (CTS-07) the distance is 6.04 Å. In the polycrystalline Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> film obtained from Cr/Se multilayers the separation amounts to 5.91 Å [17]. Hence, substitution of Te by the smaller Se yields shrinkage of the unit cell volume. In Cr<sub>5</sub>SeTe<sub>7</sub> [18] and CrSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> [37] bulk samples, Se and Te are distributed statistically over the crystallographically unique sites which can also be assumed for the thin film materials. The layer separations for the layered phase CrTe<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> do not follow this trend and measure 6.89 Å for all samples.

The local environment around Se atoms in the two crystalline phases was investigated using XAFS spectroscopy (XANES and EXAFS). Se K edge spectra of the sample CTS-04 after annealing to 600 °C (layered CrTe<sub>1.5</sub>Se<sub>1.5</sub>) and of sample CTS-11 after annealing to 400 °C (Cr<sub>2</sub>Te<sub>1.4</sub>Se<sub>1.6</sub>) were recorded. The XANES, EXAFS and FT-EXAFS are shown together with XRD results in Figure 8. The XANES spectra of the two samples exhibit only minor differences indicating a similar environment of the Se atoms in both structures. This similarity is also seen in the FT-EXAFS (Fig. 8d) suggesting a similar Se-Cr distance for the first coordination shell in both phases. Structural data were elucidated from the spectra by fitting a model cluster developed with crystallographic data [31,32] to the experimental data. The results are summarized in Table 2. For the first Se–Cr shell distances of 2.568(1) and 2.552(1) Å were obtained for Cr<sub>2</sub>Q<sub>3</sub> and CrQ<sub>3</sub>, respectively. This minor difference is in agreement with single crystal data. Chromium is trivalent in CrTe<sub>3</sub> and charge compensation occurs via Te–Te bonding interactions [38]. In an ionic picture CrTe<sub>3</sub> can be formulated as [(Cr<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>(Te)<sup>2-</sup>(Te<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>(Te<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>]. On average, it exhibits one short Q–Q and two longer Q–Q bonds

for each chalcogen atom. Consequently, higher coordination shells are observed for the samples CTS-4 (Fig. 8d). Assuming Se–Te contacts, average distances of 3.007(3) and 3.471(6) Å are obtained for these higher shells. No such pronounced higher coordination shells are observed for the sample CTS-11, because no Q–Q interactions are present in Cr<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>. It is noted that in the crystal structure slightly different inter-atomic distances exist within each shell. In the structural model for the fitting procedure only one Se–Cr distance was considered to keep the number of freely varying parameters small and the values obtained represent average distances. The Debye-Waller factors (D-W factors) contain a contribution of static disorder explaining the relatively low value for the Se–Cr shell in CrQ<sub>3</sub>, where only minor differences between the single Se–Cr distances exist.

The metastable Cr<sub>2</sub>Q<sub>3</sub> phase of sample CTS-11 was further characterized with electron diffraction. The TEM micrograph and the corresponding electron diffraction pattern are shown in Fig. 9. In the micrograph three different degrees of shading can be observed. The brightest domains correspond to residuals of the Si wafer and exhibit brush marks originating from the sample preparation process. The darkest domains probe areas of high electron density and should therefore correspond to the chromium chalcogenide. These domains are crystalline and give rise to the electron diffraction pattern in Figure 9 (upper left corner) and the XRD pattern shown in Figure 8a, upper curve. Single diffraction spots in the electron diffraction pattern are due to residuals of the Si substrate. The strong texture of the polycrystalline material is manifested by the severe fragmentation of the diffraction rings. A very accurate compositional analysis with EDX was possible for this sample, because the Si substrate was removed during the TEM sample preparation process and signals of the pure free standing film could be obtained with a high acceleration voltage. Due to evaporation of chalcogen the Cr content increased significantly from 34(5) to 53.8(2) at.-% during the annealing process. But the Se : Te ratio was still near 1.2 as in the as deposited sample. The medium dark areas are assumed to contain the amorphous Cr excess of the sample.

From these results, the mechanism represented by Eq. 3 can be proposed for the reaction of ternary Cr/Se/Te multilayers with Se : Te ratios between 0.6 and 1.2. In this reaction the temperature of the first step is determined by the thickness of the repeating tri-layer. The initial Se : Te is maintained during annealing despite the loss of chalcogen during the heating procedure. For the Cr richest sample a fraction of the chromium content is found to be crystalline after the second reaction step.

## **Conclusion**

The anion substitution in chromium chalcogenide multilayers has a significant influence onto the reactivity of the multofilms. For binary Cr/Se samples complete interdiffusion and only one crystalline phase, i.e.  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ , were observed in the temperature interval up to 600 °C (Scheme 1). For binary Cr/Te samples, nucleation of layered  $\text{CrTe}_3$  starts at the interfaces of the elemental layers. The interface- $\text{CrTe}_3$  decomposes into  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$ , which re-transforms into  $\text{CrTe}_3$  at higher temperatures (Scheme 2). Se poor ternary samples react in a similar way. Ternary multilayers ( $\text{Se} : \text{Te} = 0.6 - 1.2$ ) show an intermediate behavior. The material interdiffuses completely and as the first phase  $\text{Cr}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  nucleates from an amorphous alloy, but at significantly lower temperatures than observed for the binary Cr/Se system. Analogous to binary Cr/Te samples,  $\text{Cr}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  decomposes at higher temperatures to form layered  $\text{CrTe}_{3-x}\text{Se}_x$  (Scheme 3).

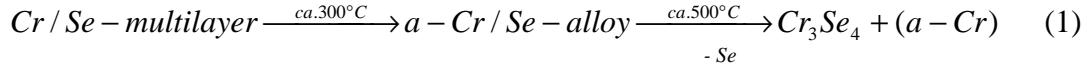
More work on these complex systems is desirable and clearly needed to understand all these features. The main results of this first study of the effect of substituting Se for Te in chromium chalcogenide multilayers are (a) the “suppression” of the nucleation of a layered phase at low temperatures; (b) the complete interdiffusion before the crystallization of the film or the formation of an interdiffusion intermediate occur; and (c) a trend to smaller layer separations in the NiAs related phases with increasing Se content.

## **Acknowledgement**

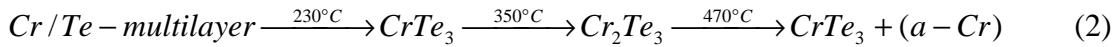
We thank DESY for the allocation beam-time for the XAFSS measurements, Dr. J. Wienold of HASYLAB for her help with the XAFS measurements. We acknowledge the financial support of the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

## Equations

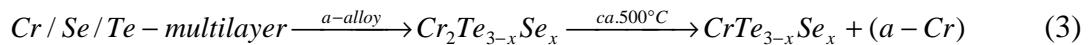
Equation 1:



Equation 2:



Equation 3:



## References

- [1] M. Noh, C. D. Johnson, M. D. Hornborstel, J. Thiel, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1625.
- [2] D. C. Johnson, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1988) 159.
- [3] L. Fister, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4639.
- [4] U. Gösele, K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 2619.
- [5] F. Fukato, M. D. Hornborstel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9136.
- [6] M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Sience* 270 (1995), 1181.
- [7] M. Noh; Johnson, D. C., *Angew. Chem.* 108 (1996) 2805.
- [8] F .R. Harris, S. Standridge, C. Feik, D. C. Johnson, *Angew. Chem.* 115 (2003) 5454.
- [9] N. T. Nguyen, B. Howe, J. R. Hash, N. Liebrecht, D. C. Johnson, *Adv. Mater.* 18 (2006) 118.
- [10] H.-J. Shin, J. Kwangho, J. Spear, D. C. Johnson, S. D. Kevan, T. Warwick, *J. Appl. Phys.* 81(12) (1997) 7787.
- [11] H.-J. Shin, K. Jeong, D. C. Johnson, S. D. Kevan, M. Noh, T. Warwick, *J. Korean Phys. Soc.* 30 (1997) 575.
- [12] M. Noh, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2894.

- [13] T. A. Hughes, S. D. Kevan, D. E. Cox, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8910.
- [14] R. Schneidmiller, A. Bentley, M. D. Hornborstel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3142.
- [15] S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Solid State Sci.* 4 (2002) 1237.
- [16] S. Herzog, S. Kraschinski, W. Bensch, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 629 (2003) 1825.
- [17] M. Behrens, R. Kiebach, W. Bensch, D. Häußler, W. Jäger, *Inorg. Chem.* (2006) in press.
- [18] W. Bensch, B. Sander, C. Näther, R. K. Kremer, C. Ritter, *Solid State Sci.* 3 (2001), 559.
- [19] W. Bensch, S. Kraschinski, R. K. Kremer, H. Ebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002), 2217.
- [20] K. Lukoschus, S. Kraschinski, C. Näther, W. Bensch, R. K. Kremer, *J. Solid State Chem.* 177 (2004), 951.
- [21] Z. L. Huang, W. Bensch, D. Benea, H. Ebert, *J. Solid State Chem.* 177 (2004), 3245.
- [22] Z. L. Huang, W. Bensch, D. Benea, H. Ebert, *J. Solid State Chem.* 178 (2005), 2778.
- [23] S. Mankovsky, S. Polesya, H. Ebert, Z.-L. Huang, W. Bensch, *Solid State Commun.* (2006), in press.
- [24] W.-H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, D. G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 037204.
- [25] K. Lokuschus, S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Rev. Sci. Inst.* 72 (2001) 4297.
- [26] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* (1998) 7565.
- [27] T. Ressler, *WinXAS V3.1*, 2004.
- [28] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers*; Springer-Verlag: Berlin, 1999; pp 119.
- [29] W. Bensch, O. Helmer, C. Näther, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 305.
- [30] M. Chevreton, E. F. Bertaut, F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 431.
- [31] A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3495.
- [32] K. O. Klepp, H. Ipser, *Angew. Chem.* 94 (1982) 931.
- [33] H. Ipser, K. L. Komarek, K. O. Klepp, *J. Less-common Met.* 92 (1983) 265.
- [34] J. M. Jensen, S. Ly, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4200.
- [35] M. Overbay, T. Novet, D. C. Johnson, *J. Solid State Chem.* 123 (1996) 337.
- [36] P. J. Desré, *J. Mater. Trans. JIM* 38 (1997) 583.
- [37] I. Tsubokawa, *J. Phys. Soc. Jap.* 11 (1956) 662.
- [38] E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 98 (1992) 59.

## Figures

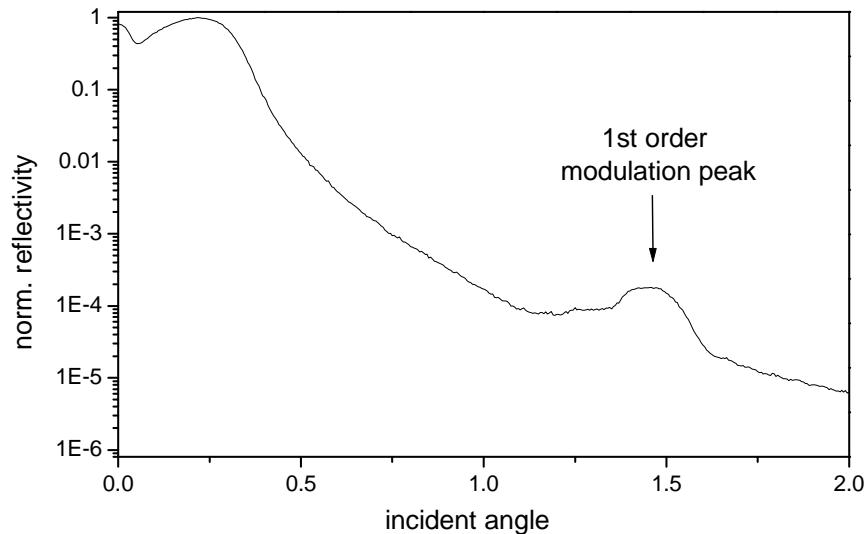


Figure 1: XRR curve of the sample CTS-11. The maximum is due to the modulated nature of the multilayer and the angular position corresponds to the repeating tri-layer thickness.

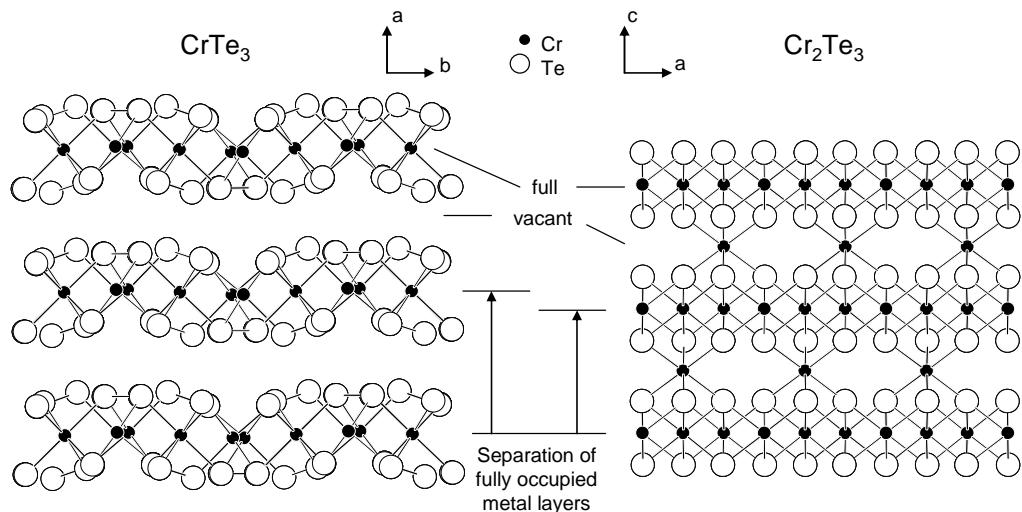


Figure 2: Crystal structures of  $\text{CrTe}_3$  (right, view along the  $c$ -axis) and  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  (left, view along the  $a$ -axis) consisting of alternating fully occupied and partially occupied or vacant Cr layers. The difference in layer spacing between two fully occupied Cr layers is marked.

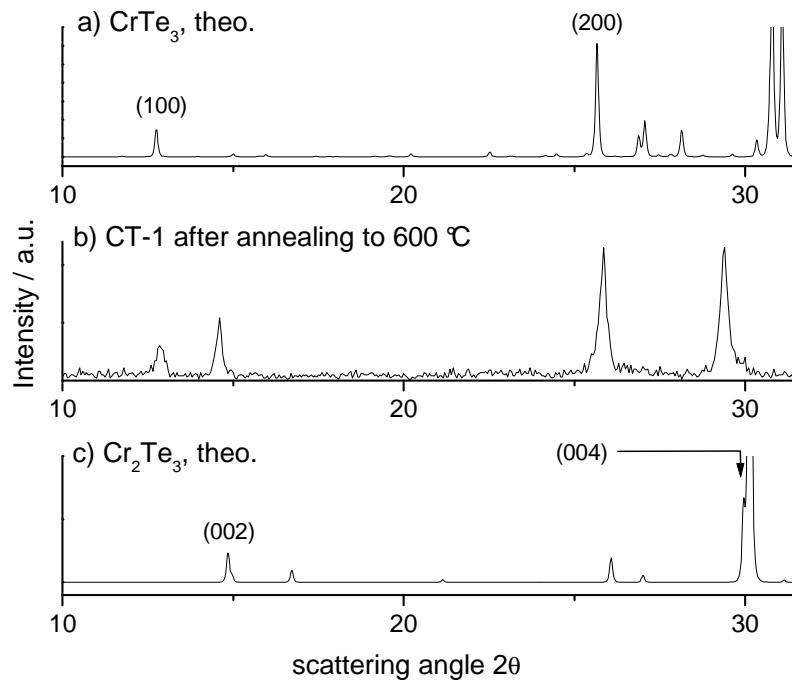


Figure 3: Theoretical powder patterns of  $\text{CrTe}_3$  (a),  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  (c) and of the sample CT-1 after annealing to  $600^\circ\text{C}$  (b) showing that both phases are present.

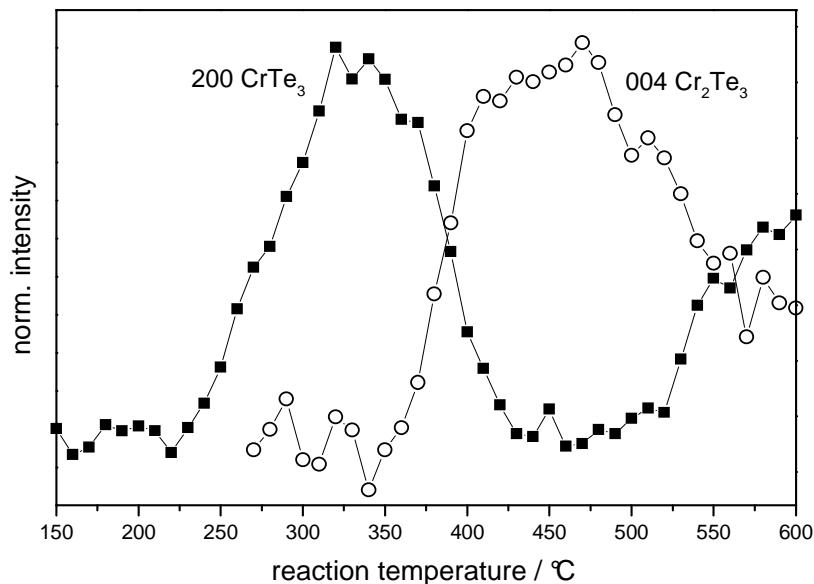


Figure 4: Normalized integral intensity data for the (200) reflection of  $\text{CrTe}_3$  and the (004) reflection of  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  as a function of temperature. The lines are guide for the eyes.

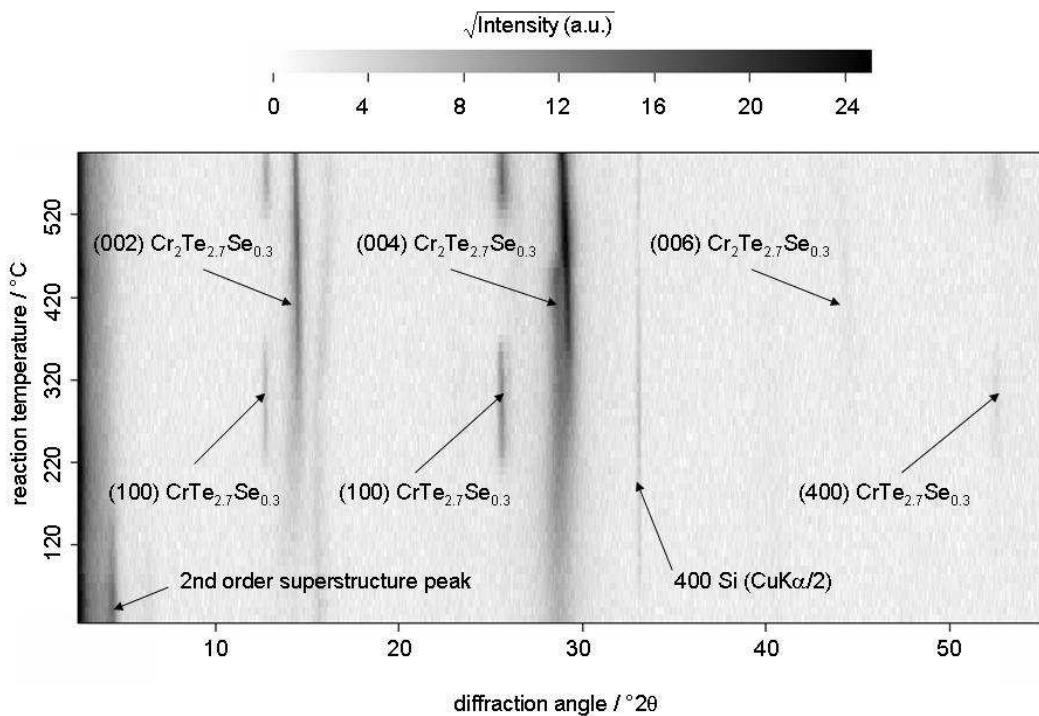


Figure 5: Evolution of the X-ray intensities of sample CTS-17 collected in situ (top view). Substrate and modulation peaks are marked.

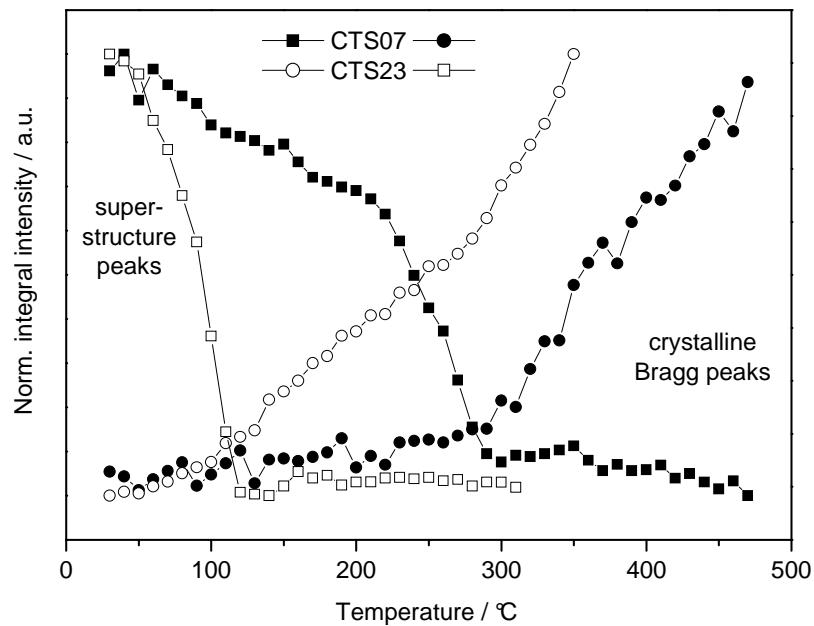


Figure 6: Low and high angle in situ XRD intensity data of the interdiffusion process of the samples CTS-07 and CTS-23. The normalized integral intensity of the modulation peaks and of characteristic Bragg reflections of  $\text{Cr}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  are shown.

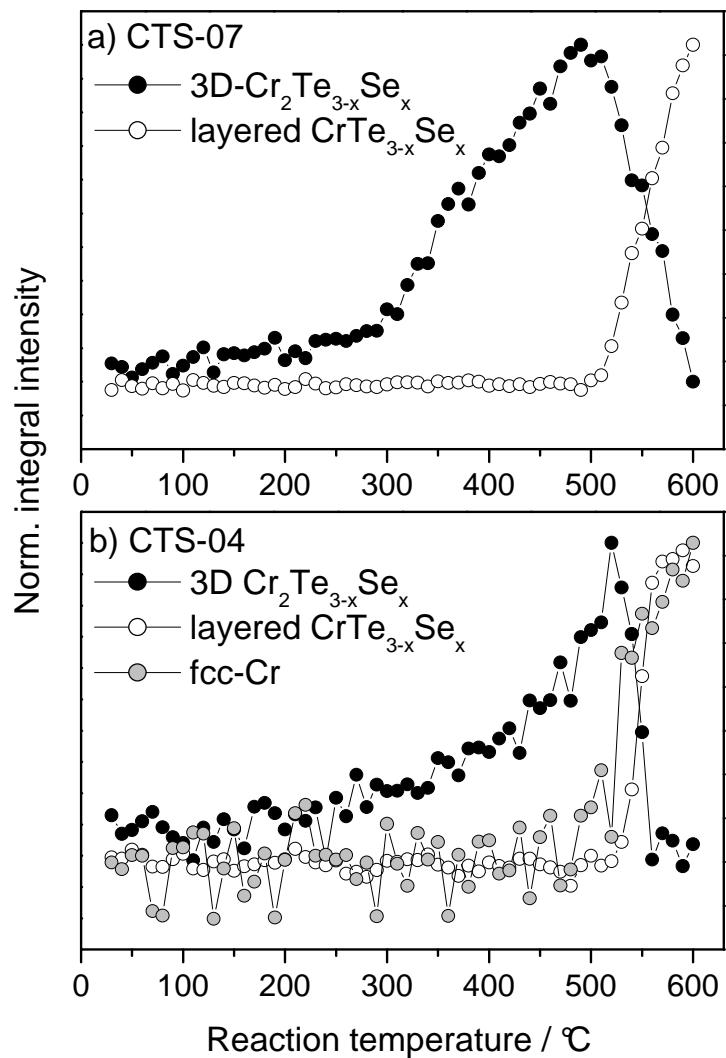


Figure 7: Normalized integral intensity data for the (004) reflection of  $\text{Cr}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  and the (200) reflection of  $\text{CrTe}_{3-x}\text{Se}_x$  for the samples CTS-07 (a) and CTS-04 (b). Intensity data of the (111) reflection of fcc-Cr are also given in (b). The lines are guides for the eyes.

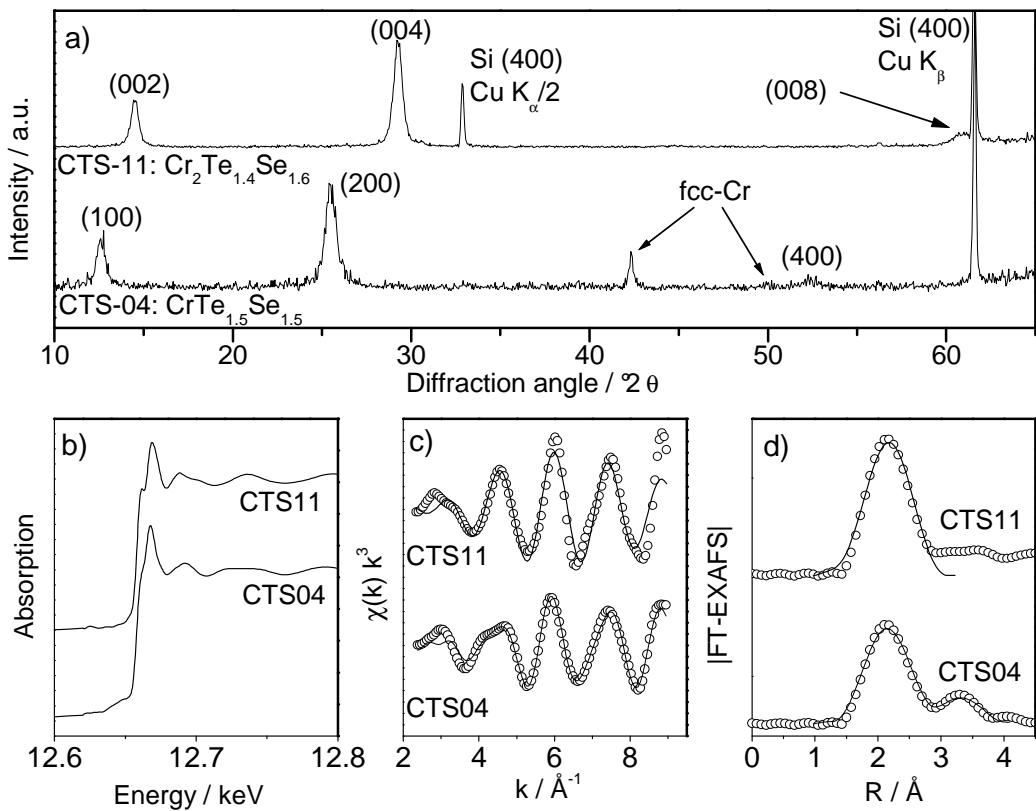


Figure 8: XRD patterns (a), Se K-XANES spectra (b),  $\chi(k)$  EXAFS oscillations ( $k^3$ -weighted, c), and FT-EXAFS magnitude (no correction for EXAFS phase shift) (d) of the samples CTS-11 and CTS-04 after annealing to 400 °C and 600 °C, respectively. The data for CTS-11 is shifted by an arbitrary amount for clarity in all figures. The points in (c) and (d) represent the experimental data and the lines are the fits.

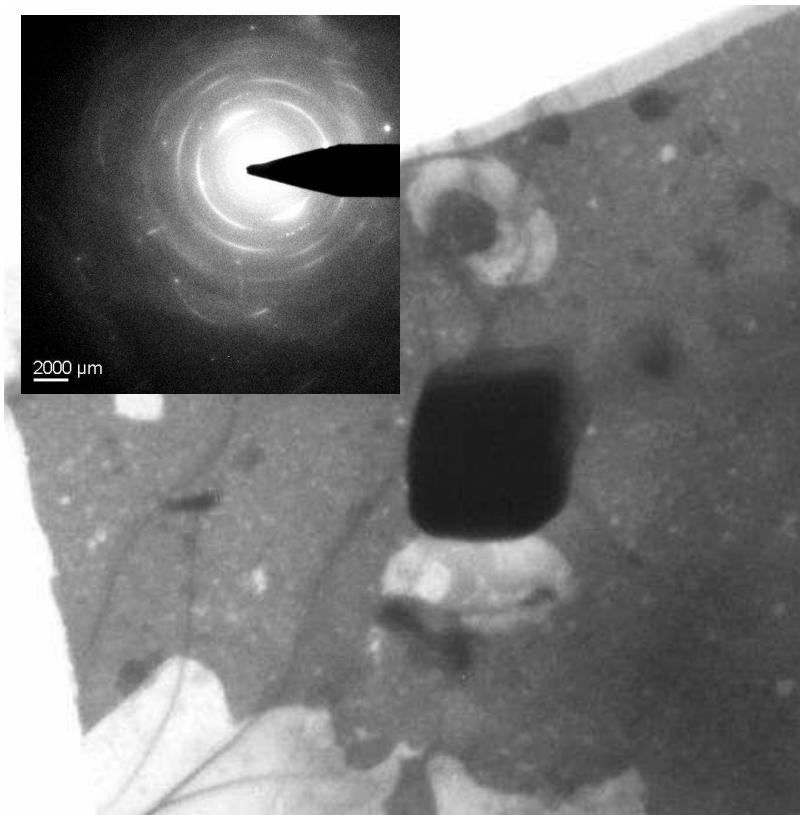


Figure 9: TEM micrograph and corresponding electron diffraction pattern (upper left corner) of a film segment of the sample CTS-11 after annealing to 400 °C.

### Graphical Abstract

(Figure 6): The first step of the reaction of elemental Cr/Te/Se-multilayers is the interdiffusion of the elements as evidenced by the decay of the modulation peaks in the low angle region of the X-ray diffraction patterns. The subsequent growth of Bragg peaks at higher scattering angles indicates crystallization of chromium chalcogenide  $\text{Cr}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

## Tables

Table 1: Characteristics of the multilayer samples prepared for this study. Deviations for the tri-layer thickness are estimated on the basis of the quality of the XRR curve.

	Cr / at-%	Se : Te ratio	Cr/Se/Te repeats	Tri-layer thickness
CT-1	48(5)	no Se	20	16(3) Å
CTS-17	33(5)	0.1	40	16(2) Å
CST-07	37(5)	0.6	20	46(4) Å
CTS-23	43(5)	0.7	40	18(2) Å
CTS-11	34(5)	1.0	20	31(5) Å
CTS-04	58(5)	1.2	20	28(3) Å
CS-21	36(5)	no Te	50	37(4) Å

Table 2: Results of the Se K-edge EXAFS refinements of the samples CTS-4 and CTS-11<sup>a</sup>

	CTS-11 (Cr <sub>2</sub> Te <sub>1.4</sub> Se <sub>1.6</sub> )	CTS-4 (CrTe <sub>1.5</sub> Se <sub>1.5</sub> )		
Shell	Se-Cr	Se-Cr	Se-Te	Se-Te
CN	4 <sup>b</sup>	2 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	2 <sup>b</sup>
Distance / Å	2.568(1)	2.552(1)	3.007(3)	3.471(6)
D-W factor / Å <sup>2</sup>	0.0113(1)	0.0066(1)	0.0141(2) <sup>c</sup>	0.0142(1) <sup>c</sup>
E <sub>0</sub> shift / eV	10.8(1)	7.2(1)	13.2(4) <sup>d</sup>	13.2(4) <sup>d</sup>

[a] S<sub>0</sub><sup>2</sup> was fixed to 0.9 for all refinements.

[b] Coordination numbers were fixed during refinement.

[c] Parameters correlated using the correlated Debye model.

[d] Parameters correlated to be equal.

#### 11.1.4 Zusammenfassung zu »A Study of the Reactivity of Elemental Cr/Se/Te Thin Multilayers Using X-ray Reflectometry, in situ X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy«

Bei Erhöhung der Temperatur kristallisiert in binären  $[Cr/Te]_m$ -Multischichten schichtartiges  $CrTe_3$  an den Grenzflächen zwischen den Einzelschichten in einer (h00)-Vorzugsorientierung, bei der die Schichten parallel zum Substrat orientiert sind. Die Kristallisations temperatur liegt im Bereich von 100 bis 250 °C. Der genaue Wert hängt von der Dicke der  $[Cr/Te]$ -Wiederholeinheit ab. Durch Verdampfung sinkt der Tellurgehalt des Films und die Zersetzung von  $CrTe_3$  zu (00l)-texturiertem  $Cr_2Te_3$  wird bei ca. 350 °C eingeleitet. Laut Phasendiagramm ist  $Cr_2Te_3$  oberhalb von 455 °C thermodynamisch nicht stabil und ein entsprechender Abbau wird in der Dünnfilmprobe bei 470 °C beobachtet. Der Zersetzung folgt allerdings nicht die im Volumen-Phasendiagramm vorhergesagte Reaktion zu  $Cr_{3\pm x}Te_4$ , sondern es kommt zur Bildung eines amorphen Intermediates aus dem wiederum  $CrTe_3$  kristallisiert.

Wird ein kleiner Teil (~5 at.-%) des Tellurs durch Selen ersetzt, ändert sich dieser Reaktionsablauf nicht wesentlich.  $CrQ_3$  ( $Q = Se, Te$ ) kristallisiert, wird zu  $Cr_2Q_3$  abgebaut und bei ca. 500 °C wieder gebildet. In ternären Proben kommt es zu einer vollständigen Zerstörung des Multischichtcharakters durch Interdiffusion vor der Nukleation kristalliner Verbindungen. Bei einer Temperatur, die von der Dicke der Wiederholeinheit in der ursprünglichen Multischicht abhängt, wird  $Cr_2Q_3$  als erste kristalline Phase aus der entstandenen amorphen Legierung gebildet. Die Zersetzung zu  $CrQ_3$  bei 500 °C wird auch in diesen Proben beobachtet.

Die Strukturen der kristallinen Phasen leiten sich von denen der binären Chromtelluride ab. Die Selenatome befinden sich auf Chalkogenplätzen und weisen Bindungen zu Chrom atomen auf.  $Cr_2Q_3$  zeigt mit steigendem Selengehalt eine Verkürzung der c-Achse. Im poly anionischen  $CrQ_3$  bilden die Selenatome zusätzliche Se – Q-Bindungen aus.

Kristalline Proben mit hohem Chromanteil sind nicht homogen. Es werden Domänen gefunden in denen die Chalkogene angereichert sind und in denen die Chromchalkogenide kristallisieren können. Daneben liegen Bereiche mit überschüssigem Chrom vor, welche in den meisten Proben röntgenamorph sind. Nur in der chromreichsten Probe wurde die Kristallisation von flächenzentriertem Chrom simultan mit der Zersetzung von  $Cr_2Q_3$  in  $CrQ_3$  und Cr beobachtet.

Ternäre Chromchalkogenid-Multischichten zeigen gegenüber den binären Proben eine intermediäre Reaktivität. Ihr Interdiffusionsverhalten mit der Bildung einer amorphen Legierung ähnelt dem der [Cr/Se]-Multischichten, während sich die bei höheren Temperaturen entstehenden Phasen von den Chromtelluriden ableiten. Auch die Zersetzungreaktion von  $\text{Cr}_2\text{Q}_3$  zu  $\text{CrQ}_3$  bei hohen Temperaturen ist von den binären Telluriden bekannt.



# E Zusammenfassung und Ausblick

## 12 Zusammenfassung

Die Interkalationschemie gehört zu den »soft chemistry routes« und erlaubt, unter moderaten Bedingungen die strukturellen und physikalischen Eigenschaften geeigneter Wirtsvverbindungen gezielt zu modifizieren. Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnte erstmal experimentell nachgewiesen werden, dass das komplexe Selenid  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  chemisch und elektrochemisch mit Lithium interkaliert werden kann. Die Struktur von  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  lässt sich von dem NiAs-Strukturtyp durch geordnetes Entfernen von Metallatomen in jeder zweiten Metallatomschicht ableiten, so dass Leerstellen in diesen Schichten gebildet werden. Formal sollten in  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  drei Lithiumatome eingebaut werden können. Die resultierende Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  gibt an, dass alle Metallatomplätze besetzt sind und die resultierende Struktur entspricht dem NiAs-Typ.

Durch die Anwendung verschiedener analytischer Methoden konnte der Reaktionsmechanismus der Lithium-Interkalation des Wirtsmaterials  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  aufgeklärt werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass gewisse physikalische und strukturelle Eigenschaften über den Interkalationsgrad eingestellt werden können.

Lithium wird bis zu einem kritischen Interkalationsgrad von  $x = 0,1$  in das monokline Wirtsmaterial eingebaut. Bei Erhöhung des Lithiumgehalts über diesen Wert hinaus wird interessanterweise ein struktureller Phasenübergang von der monoklinen Symmetrie des Wirtsmaterials zur trigonalen Symmetrie des interkalierten Materials beobachtet. Das gebildete trigonale  $\text{Li}_x\text{CrTi}_{0,25}\text{Se}_2$  steht für den Rest der Interkalationsreaktion mit monoklinem  $\text{Li}_{0,1}\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  im Gleichgewicht. Die trigonalen Domänen wachsen auf Kosten der monoklinen Ausgangsverbindung bis bei einer Zusammensetzung von  $x \approx 3$  ( $x' \approx 0,75$ ) das Ende der Interkalationsreaktion erreicht ist und phasenreines trigonales Material vorliegt. Die Strukturen der beiden Phasen stehen in einem eindeutigen kristallographischen Zusam-

menhang, welcher mit den Beziehungen  $a(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \approx 2\sqrt{3} a(\text{Li}_{x' \approx 0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2)$ ,  $b(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \approx 2 a(\text{Li}_{x' \approx 0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2)$ ,  $c(\text{Cr}_4\text{TiSe}_8) \approx 2 c(\text{Li}_{x' \approx 0.75}\text{CrTi}_{0.25}\text{Se}_2)$  beschrieben werden kann ( $x' = x/4$ ). Der Phasenübergang wird durch elektronische Effekte eingeleitet und verläuft unter Abbau von Verzerrungen der  $\text{MSe}_6$ -Oktaeder und einem Ausgleich der M–Se-Bindungsabstände. Das Zellvolumen der trigonalen Phase expandiert während der weiteren Reaktion, wobei die c-Achse deutlich länger wird und die a-Achse nur moderat expandiert. Die Volumenvergrößerung ist bei einem Interkalationsgrad von  $x \approx 1$  nahezu abgeschlossen. Für die monokline Phase werden im Zweiphasengebiet eine Kontraktion der c-Achse und eine Verlängerung der a- und b-Achse gefunden. Verantwortlich für die Verkürzung der c-Achse sind wahrscheinlich bindende M–M-Wechselwirkungen unter Beteiligung der gebildeten  $\text{Ti}^{3+}$ -Zentren.

In einem ionischen Bild kann die Wirtsverbindung als  $(\text{Cr}^{3+})_4(\text{Ti}^{4+})(\text{Se}^{2-})_8$  formuliert werden. Das erste Redoxzentrum der Interkalationsreaktion ist Titan und bei einer Zusammensetzung von  $x = 1$  wird formal  $(\text{Li}^+)(\text{Cr}^{3+})_4(\text{Ti}^{3+})(\text{Se}^{2-})_8$  gebildet. Bei dieser Zusammensetzung wird bei der elektrochemischen Interkalation eine Stufe des Zellpotenzials beobachtet, welches vor und nach dieser Stufe nahezu konstant verläuft. Die zu Beginn starke Expansion des Zellvolumens, welches dann nahezu konstant bleibt, sobald der Interkalationsgrad  $x = 1$  erreicht ist, ist ein Hinweis darauf, dass die Elektronenaufnahme am Titan zu einer partiellen Delokalisierung von Elektronendichte führt, während zu einem späteren Zeitpunkt der Interkalation die zusätzlichen Elektronen an den Chromzentren lokalisiert vorliegen.

Die chemische Interkalation mit Butyl-Lithium verläuft bei Raumtemperatur nach einem zweistufigen Mechanismus. Im ersten Reaktionsschritt ist die Umordnung der Atome im Wirtsgitter während des Phasenübergangs geschwindigkeitsbestimmend (Phasengrenzkontrolle), während mit fortschreitender Reaktion eine diffusionskontrollierte Kinetik dominiert. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C ist die Diffusion der Lithiumgäste in das Innere der Kristallite über den gesamten Reaktionsverlauf geschwindigkeitsbestimmend und die Reaktion verläuft etwa viermal schneller als bei Raumtemperatur. Bei der chemischen Interkalation wird eine deutliche Zunahme der Verspannungen in den monoklinen Domänen gefunden, in der trigonalen Phase wird ein signifikanter Spannungsabbau beobachtet. Wird die Reaktion bei intermediären Lithiumgehalten abgebrochen, ist das Reaktionsprodukt zweiphasig und liegt nicht im Gleichgewicht vor. Es kommt zu einer ausgeprägten Relaxation, die zu einer Homogenisierung der Lithiumverteilung und zu signifikanten Verlängerungen der M–M-Abstände in der monoklinen Phase führt.

Die Lithiuminterkalation ist partiell reversibel und das interkalierte Lithium kann durch Reaktion mit Wasser deinterkalieren werden. Bemerkenswert ist, dass der strukturelle Phasenübergang irreversibel ist. In den deinterkalierten Proben wird ein Restlithiumgehalt von  $x'_{\min} \approx 0,03$  nicht unterschritten. Dieser Wert entspricht dem während der elektrochemischen Interkalation gefundenen kritischen Lithiumgehalt  $x_{\text{krit}} = 0,1$  ( $x' = x/4$ ), bei dem die Phasenumwandlung auftritt. Phasenreine Proben mit intermediären Lithiumgehalten werden durch Deinterkalation von voll interkalierten Proben mit Wasser erhalten, wobei die Deinterkalation nach gewissen Reaktionszeiten abgebrochen und das Produkt aufgearbeitet wird. In-situ-EDXRD-Experimente ergaben, dass die Volumenkontraktion bei der Deinterkalation zu Beginn schnell verläuft und nach etwa 5 h nahezu abgeschlossen ist. Die c-Achse kontrahiert dabei stärker als die a-Achse. Nachdem ungefähr 20 % des Lithiums entfernt sind, wird ein linearer Zusammenhang zwischen Gitterparametern und Lithiumgehalt beobachtet. In den partiell besetzten Schichten nehmen die Cr–Se-Abstände bei der Deinterkalation ab. Interessanterweise divergieren die M–Se-Abstände in der voll besetzten Schicht. Bei XAFS-Untersuchungen wird eine Verlängerung für die Cr–Se- und eine Verkürzung für Ti–Se-Bindungen beobachtet. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Abgabe lokalisierter Elektronen an den Chromzentren und die Entleerung delokalizierter Titan-d-Bänder während der Oxidation. Bei der Deinterkalation kommt es zu Veränderungen der M–M-Abstände, welche einen direkten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Proben ausüben. Für das reine Wirtsmaterial wird eine deutlich negative paramagnetische Curie-Temperatur von  $-300$  K gefunden, was auf starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen aufgrund von kurzen M–M-Abständen hindeutet. Die paramagnetische Curie-Temperatur der voll interkalierten Probe beträgt  $61$  K und es dominieren ferromagnetische Austauschwechselwirkungen. Bei Proben mit intermediären Lithiumgehalten dominieren die direkten antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen und es werden paramagnetische Curie-Temperaturen zwischen  $-11$  und  $-68$  K beobachtet.

Die Lithium-Interkalation von  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  verläuft in den Bereichen sehr ähnlich zu der von  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ , die durch strukturelle Eigenschaften bestimmt werden. So wird ein analoger irreversibler Phasenübergang, ein ähnlicher Reaktionsverlauf bezüglich Lithiumaufnahme und Volumenvergrößerung der trigonalen Phase, ein vergleichbares Relaxationsverhalten von Proben, die nicht im Gleichgewicht vorliegen, und ein isokinetischer Mechanismus unter Diffusionskontrolle bei der chemischen Interkalation beobachtet. Deutlichere Auswirkungen als auf die Kristallstruktur hat die Substitution von Chrom durch Titan auf die elektronische Struktur der Verbindung. Die Werte für  $x_{\text{krit}}$  und  $x'_{\min}$  sind mit  $0,25$  und  $0,18$  deutlich größer als bei  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ . Auch bei der elektrochemischen Interkalation macht sich die unter-

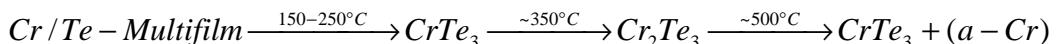
schiedliche elektronische Struktur bemerkbar. Die Lage der EMK-Stufen in den Potenzialkurven der elektrochemischen Interkalationsreaktionen ist direkt mit dem Ti/Cr-Verhältnis des Wirtsmaterials verknüpft. Für  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  tritt die Stufe bei einer Zusammensetzung von  $x = 1,9$  auf, während sie für  $\text{Li}_x\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  bei einem Interkalationsgrad von  $x = 0,7$  gefunden wird. Bei der Entladung einer  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$ -Elektrode liegt das Spannungsplateau vor der Stufe bei 1,8 V und damit um etwa 0,2 V höher als bei der elektrochemischen Interkalation von  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$  beobachtet wird, während für das Plateau nach der Stufe eine Spannung von 0,7 V gefunden wird, die um einen vergleichbaren Betrag tiefer liegt als bei  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ .

Die Reaktionen dünner Chromchalkogenid-Multischichten wurden mit Röntgenreflektometrie (in-situ und ex-situ), Röntgenbeugung (in-situ und ex-situ), Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse, energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse, Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie umfassend untersucht und die Ergebnisse erlauben, Reaktionsmechanismen zu formulieren. Die fundamentalen Schritte von Festkörperreaktionen wie Diffusion, Nukleation und Kristallwachstum könnten erfasst und damit ein besseres Verständnis solcher Reaktionen erreicht werden.

Wenn binäre [Cr/Se]-Multischichten erhitzt werden, ist der erste Reaktionsschritt die Interdiffusion der Elemente, die bei ca. 100 °C einsetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Einzelschichtdicken für Chrom und Selen werden die Chromschichten dabei komplett konsumiert und es kommt im Temperaturbereich zwischen 200 und 250 °C zur Bildung eines Interdiffusionsintermediats der Form [Cr-Se/Se]. Die Auswertung von XAFS-Spektren belegen, dass in den (Cr-Se)-Schichten die Selenatome in einer ungewöhnlichen tetraedrischen Koordinationsumgebung von vier Chromatomen vorliegen. Das Intermediat wird bei weiterer Erwärmung mit einem für amorphe Multischichten typischen Interdiffusionskoeffizienten von  $8,3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei ca. 300 °C zu einer amorphen, homogenen Cr-Se-Legierung zersetzt. Die Nahordnung um die Selenatome in dieser Legierung ist ähnlich der in kristallinen Chromseleniden. Bei ca. 500 °C kristallisiert abrupt  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$ , welches als hoch texturiertes Material vorliegt. Die Nukleation erfolgt simultan an vielen Keimen und diese wachsen zu Beginn auf Kosten der amorphen Legierung. Bei dem später einsetzenden Kristallwachstum konsumieren die größeren Kristallite die kleineren bis nur noch wenige Korngrenzen im Film vorhanden sind. Dieser Reaktionsmechanismus zeigt überraschenderweise eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Multischichten, d.h. vom Verhältnis Cr : Se. In chromreichen Proben wird neben  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  ein entsprechend großer Anteil an amorphem Chrom gefunden, während die selenreichen Proben beim

Tempern so viel Selen verlieren, dass einphasige, kristalline, dünne Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Filme gebildet werden.

Die Reaktivität von [Cr/Te]-Multischichten wurde schon vorher intensiv untersucht. Bei den Experimenten bis zu einer Reaktionstemperatur von 500 °C wurde die Zersetzung von Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in amorphe Produkte beobachtet. Dieses Ergebnis konnte im Rahmen dieser Arbeit um einen weiteren, bisher unbekannten und ungewöhnlichen Reaktionsschritt erweitert werden. Es konnte gezeigt werden, dass im Temperaturintervall zwischen 500 und 600 °C ein weiterer Zersetzungsschritt erfolgt und CrTe<sub>3</sub> in Gegenwart von zumeist amorphem Chrom gebildet wird. Die Zersetzung von Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> wird im Gleichgewichtsphasendiagramm in diesem entsprechenden Temperaturintervall und unter Bildung von Cr<sub>3±x</sub>Te<sub>4</sub> vorhergesagt. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass vor der Kristallisation von CrTe<sub>3</sub> zuerst ein amorphes Intermediat gebildet wird, aus dem CrTe<sub>3</sub> anschließend kristallisiert. Diese außerordentlich ungewöhnliche Beobachtung legt den Schluss nahe, dass CrTe<sub>3</sub> die günstigste Nukleationsbarriere hat und folglich aus dem Intermediat kristallisiert. Besonders interessant ist, dass in diesen Multifilmen CrTe<sub>3</sub> an den Grenzflächen der Einzelschichten bei sehr viel niedrigeren Temperaturen gebildet und bei mittleren Reaktionstemperaturen zugunsten von Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> abgebaut wurde. Der Reaktionsablauf solcher Multischichten lässt sich mit folgendem Reaktionsschema beschreiben:



Da sich die Reaktivität von [Cr/Se]-Multifilmen deutlich von der von [Cr/Te]-Filmen unterschiedet, stellt sich die Frage, welche Auswirkungen die partielle Substitution von Tellur durch Selen auf den Reaktionsablauf und die gebildeten Produkte hat. Die Reaktivität solcher ternären Multischichten mit dem Aufbau [Cr/Se/Te] kann als »Schnittmenge« der von den binären Systemen bekannten Ergebnisse beschrieben werden. Wie bei [Cr/Se]-Multischichten ist der erste Reaktionsschritt die vollständige Interdiffusion der Elemente gefolgt von der Kristallisation eines Chromchalkogenids mit dreidimensionaler Raumnetzstruktur. Allerdings weist die ternäre amorphe Legierung eine geringere Stabilität als die Cr-Se-Legierung auf und die Kristallisation wird bei einer Temperatur unterhalb von 400 °C beobachtet. Die Kristallisationstemperatur liegt etwa 30 – 50 °C über der Temperatur, bei der die Interdiffusion vollständig abgeschlossen ist, welche wiederum von der Dicke der Wiederholeinheit in der Multischicht bestimmt wird. Zuerst wird Cr<sub>2</sub>Q<sub>3</sub> (Q = Se, Te) gebildet, dessen Struktur von Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ableitbar ist. Die Selenatome sind auf den Chalkogenplätzen verteilt und die c-Achse wird mit steigendem Selenanteil in den Cr<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>-

Dünnschichtproben deutlich kürzer. Der Cr–Se-Bindungsabstand konnte mit EXAFS-Spektroskopie zu 2,57 Å bestimmt werden. Die Zersetzung von  $\text{Cr}_2\text{Q}_3$  in  $\text{CrQ}_3$  und Chrom ist vom binären Cr/Te-System bekannt und wird für alle ternären Proben bei 500 °C beobachtet. In Transmissionselektronenaufnahmen werden Bereiche mit hoher Elektronendichte, in denen das kristalline Chromchalcogenid angereichert ist, neben Bereichen mit geringerer Elektronendichte gefunden, die das amorphe Chrom enthalten. In den EXAFS-Spektren konnten die für die polyanionische Phase  $\text{CrQ}_3$  typischen Q–Q-Bindungen mit Se–Q-Abständen von 3,01 und 3,47 Å ermittelt werden.

Der Einfluss von Selen in den ternären Multifilmen ist ausgeprägt im Bereich niedriger Reaktionstemperaturen, der von amorphen Phasen geprägt ist. Es kommt zur vollständigen Interdiffusion der Multischichten und zur Unterdrückung der Kristallisation von  $\text{CrQ}_3$  an den Grenzflächen und zur Bildung einer ternären, amorphen Legierung. Bei höheren Temperaturen wird die Reaktion von Cr–Te-Wechselwirkungen dominiert und die Kristallstrukturen sowie die Abfolge der kristallinen Phasen ist analog zu binären [Cr/Te]-Multischichten.

## 13 Ausblick

Die Strategie, physikalische Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit oder den Magnetismus von Materialien durch Interkalation in einem gewissen Rahmen einzustellen, lässt sich auf weitere, geeignete Wirtssysteme ausweiten. Ausgehend von den hier untersuchten Systemen bietet sich eine systematische Untersuchung analoger Wirtsverbindungen  $\text{Cr}_{5-y}\text{M}_y\text{Se}_{8-z}\text{Te}_z$  mit verschiedenen Substitutionsgraden y und z und Substituenten M an ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ). Durch die Kationensubstitution lässt sich die elektronische Struktur der Materialien in einem weiten Bereich variieren. Die Anionensubstitution führt zu einer Änderung der Bindungsverhältnisse, d.h. die M–Q-Kovalenz wird variiert und gleichzeitig werden die für die physikalischen Eigenschaften wichtigen M–M-Abstände geändert. Erste Versuche mit  $y = 3$  und  $\text{M} = \text{Ti}$  führten zu viel versprechenden Ergebnissen.<sup>174</sup> Bei vorläufigen Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass Verbindungen mit  $y = 1; 2$  und  $\text{M} = \text{V}$  isostrukturell zu den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen kristallisieren und somit potenzielle Werte für Lithium-Interkalationsreaktionen darstellen.<sup>175</sup> Solche systematischen Untersuchungen werden zu einem vertieften Verständnis der Reaktionsabläufe, der Rolle der Übergangsmetalle und der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in diesen

interessanten Systemen führen. Darüber hinaus sollten die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen z.B. der Bandstrukturen ergänzt werden, um die elektronische Triebkraft der beobachteten Phasenübergänge besser zu verstehen.

Bei den dünnen Chromchalkogenid-Filmen bieten sich zwei neue Forschungsrichtungen an. Einerseits könnte die Dotierung der als dünne Filme gut kristallisierbaren Phasen  $\text{CrTe}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  mit geeigneten Übergangsmetallkationen zur Verbesserung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften hinsichtlich einer Anwendung als so genannte »Spintronics« führen. Erste Untersuchungen in diese Richtung haben bereits zu interessanten Ergebnissen geführt.<sup>176</sup> Andererseits ist es reizvoll, Übergitterstrukturen unter Beteiligung von  $\text{CrTe}_3$  zu präparieren.  $\text{CrTe}_3$  weist eine mit den klassischen Übergangsmetallchalcogeniden vergleichbare Schichtstruktur auf und kristallisiert bei niedrigen Temperaturen an den Cr/Te-Grenzflächen der Multischichten. Es erfüllt damit zwei wichtige Voraussetzungen. In Kombination mit einem typischen Übergangsmetallchalcogenid, wie z.B.  $\text{TiTe}_2$ , sollten aufgrund der welligen Struktur der  $\text{CrTe}_3$ -Schichten »verzerrte« vdW-Lücken, deren Untersuchung hinsichtlich einer Interkalationschemie zu interessanten Ergebnissen führen sollte. Geeignete ternäre Multischichtvorstufen der Form  $[\text{Cr}/\text{Te}/\text{Ti}/\text{Te}]$  konnten schon präpariert und charakterisiert werden.<sup>177</sup>

Bei dem Dünnfilmansatz sind der Fantasie keine Grenzen gesetzt und Kombinationen aus metallisch leitenden mit isolierenden Schichten könnten als »Nanodevices« von hohem Interesse sein.



# **F Anhang**

## **14 Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Institutsangehörigen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit auf die eine oder andere Weise unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Professor Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas, die vielen Diskussionen und seine Unterstützung in allen wissenschaftlichen Fragestellungen. Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit, die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft auch über den dienstlichen Rahmen hinaus.

Außerhalb unseres Instituts wurde meine Arbeit durch viele Kooperationspartner unterstützt. Dafür gilt mein Dank Dr. Dietrich Häußler und Professor Wolfgang Jäger (TEM), Christian Knittlmayer und Professor Werner Weppler (Elektrochemie), Dr. Sylvio Indris, Dr. Martin Wilkening und Professor Paul Heitjans (NMR), Dr. Julia Wienold und Dr. Konstantin Klementiev (HASYLAB), Manfred Swoboda und Professor Robert Schlögl (Planung und Fertigstellung des neuen Rezipienten) sowie Dr. Reinhard K. Kremer (Magnetmessungen).

## 15 Übersicht über alle durchgeführten Reaktionen

### 15.1 Interkalationsreaktionen

Tabelle 1 Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hochtemperaturreaktionen zur Herstellung der Interkalationswirte in evakuierten Quarzampullen, Charakterisierung mit XRD (Rietveld-Verfeinerung) und EDAX

	Zielverbindung	Einwaage Cr – Ti – Se / mg	Temperung
TCS-A	2 mmol Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub>	416,2 – 95,8 – 1263,5	10 d, 950 °C
TCS-B	2 mmol Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub>	416,0 – 95,5 – 1263,4	10 d, 950 °C
TCS-C	2 mmol Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub>	416,1 – 96,0 – 1263,7	10 d, 950 °C
TCS-D	2 mmol Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub>	416,4 – 95,8 – 1263,3	10 d, 950 °C
TCS-E	2 mmol Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub>	416,1 – 95,8 – 1263,4	10 d, 950 °C
TCS-F	2 mmol Cr <sub>4</sub> TiSe <sub>8</sub>	312,2 – 191,5 – 1263,8	10 d, 950 °C
TCS-G	2 mmol Cr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>	312,0 – 191,6 – 1263,5	14 d, 950 °C
TCS-H	2 mmol Cr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>	312,2 – 191,6 – 1263,4	14 d, 950 °C

Tabelle 2 Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit mit Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> durchgeführten Interkalationsreaktionen; alle Proben wurden mit AAS und XRD charakterisiert; RT = Raumtemperatur, R = Rietveld-Verfeinerung, EMK = elektrochemische Messung, Magnet = Magnetmessung, Leitf. = Leitfähigkeitsmessung, SEM = Rasterelektronenmikroskopie

	Menge	Reaktion	Dauer	T	Auswertung
TCS1	15 mg	3 ml BuLi, 2 ml Hexan	3 d	60°C	R
TCS2	51,9 mg	6 m BuLi, 4 ml Hexan	3 d	60°C	R
TCS2R1		Relaxation	0,5 h	RT	
TCS2R2		Relaxation	17 h	RT	
TCS2R3		Relaxation	24 h	RT	
TCS2R4		Relaxation	47 h	RT	
TCS2R5		Relaxation	71 h	RT	
TCS2R6		Relaxation	88 h	RT	
TCS2R7		Relaxation	94 h	RT	

Fortsetzung Tabelle 2

	Menge	Reaktion	Dauer	T	Auswertung
TCS2R8		Relaxation	161 h	RT	
TCS2R9		Relaxation	184 h	RT	
TCS2R10		Relaxation	262 h	RT	
TCS2R11		Relaxation	833 h	RT	
TCS2a		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	21 h	RT	R
TCS2b		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	46 h	RT	R
TCS2c		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	70 h	RT	R
TCS2d		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	96 h <sup>[a]</sup>	RT	R
TCS3	50 mg	6 m BuLi, 4 ml Hexan	3 d	60°C	
TCS4	200 mg	0,14 ml BuLi, 5 ml Hexan	5 d	60°C	R
TCS4a		Tempern von TCS04	8 d	175°C	
TCS5	200 mg	0,28 ml BuLi, 10 ml Hex.		60°C	
TCS6	35 mg	6 m BuLi, 4 ml Hexan	12 d	60°C	
TCS6a		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	6 d	RT	
TCS6b		Tempern von TCS06	8 d	50°C	
TCS6c		Reint. 6 ml BuLi, 4 ml Hex.		60°C	
TCS7	50,5 mg	3 ml BuLi, 2 ml Hexan	3 d	60°C	
TCS7a		Deinterkalation (H <sub>2</sub> O)	einige h	RT	EDXRD
TCS8	51,9 mg	2 ml BuLi, 3 ml Hexan	3 d	55°C	R
TCS9	28,9 mg	5 ml BuLi			
TCS10	400 mg	7 ml BuLi		60°C	R, SEM, XAFS
TCS10a		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	>0 h	RT	R, SEM, XAFS
TCS10b		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	6 h	RT	R, SEM, XAFS
TCS10c		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	22 h	RT	R, SEM, XAFS
TCS10d		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	48 h	RT	R, SEM
TCS10e		Deinterakalation (H <sub>2</sub> O)	335 h	RT	R, SEM
TCS10f		Reint. (10e), 5 ml BuLi	1 d	RT	
TCS10g		Reint. (10e), 5 ml BuLi	3 d	RT	
TCS11	40,1 mg	2 ml BuLi	einige h	RT	EDXRD
TCS12	~1 g	10 ml BuLi	14 d	60	Magnet, NMR, R
TCS12a		Deinterkalation (H <sub>2</sub> O)	4 h		
TCS12b		Reinterk., 5 ml BuLi		RT	Magnet, R
TCS13					

Fortsetzung Tabelle 2

	Menge	Reaktion	Dauer	T	Auswertung
TCS14	150 mg	2 ml BuLi	einige h	60°C	EDXRD
TCS15					
TCS16	50 mg	4 ml BuLi	3 d	60	R
TCS16a		Deinterkalation ( $H_2O$ )	0,5 h	RT	Magnet, R, SEM
TCS16b		Deinterkalation ( $H_2O$ )	2 h	RT	Magnet, R, SEM
TCS16c		Deinterkalation ( $H_2O$ )	1 d	RT	Magnet, R, SEM
TCS17	56 mg	E-Zelle, 100 $\mu A$	~4 d	RT	EMK
TCS18	20 mg	6 mg Li in fl. $NH_3$	1 d	-50°C	
TCS19	96,3 mg	E-Zelle, 100 $\mu A$ ,	~5 d	RT	EMK
TCS20	63 mg	In-situ-Zelle, 100 $\mu A$	~4 d	RT	EMK, in-situ XRD, R
TCS21		HASYLAB-Zelle, 3 $\mu A$	~1 d	RT	EMK, EDXRD
TCS22		E-Zelle, 100 $\mu A$	~5 d	RT	EMK, in-situ-Leitf.
TCS23	200 mg	2 ml BuLi, 60°C	4-5 d	60 °C	Magnet, XAFS, Leitf.
TCS23a		Deinterkalation ( $H_2O$ )	< 1min	RT	Magnet, XAFS
TCS23b		Deinterkalation ( $H_2O$ )	15 min	RT	Magnet, XAFS
TCS23c		Deinterkalation ( $H_2O$ )	30 min	RT	Magnet, XAFS
TCS23d		Deinterkalation ( $H_2O$ )	1 h	RT	Magnet, XAFS
TCS23e		Deinterkalation ( $H_2O$ )	2 h	RT	Magnet, XAFS
TCS23f		Deinterkalation ( $H_2O$ )	6 h	RT	Magnet, XAFS
TCS23g		Deinterkalation ( $H_2O$ )	24 h	RT	Magnet, XAFS
TCS23h		Deinterkalation ( $H_2O$ )	96 h	RT	Magnet, XAFS
TCS24	97,2 mg	E-Zelle, 85 $\mu A$		RT	EMK
TCS25	203 mg	3 ml BuLi		60 °C	R, NMR
TCS25a		Deinterkalation ( $H_2O$ )	< 1min	RT	Magnet
TCS25b		Deinterkalation ( $H_2O$ )	96 h	RT	Magnet
TCS26	300 mg	3 ml BuLi		60 °C	
TCS26a		Deinterkalation ( $H_2O$ )	96 h	RT	Leitf.
TCS27	48,2 mg	E-Zelle, 60 $\mu A$	~ 20 d	RT	EMK
TCS28	200 mg	10 ml BuLi	4 d	55 °C	Magnet

[a] +2 h Ultraschallbehandlung

Tabelle 3 Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit mit  $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Se}_8$  durchgeführten Interkalationsreaktionen; RT = Raumtemperatur, R = Rietveld-Verfeinerung, EMK = elektrochemische Messung

	Menge	Reaktion	Dauer	T	Auswertung
TCS-I	50 mg	2 ml BuLi	~1 d	60 °C	EDXRD
TCS-II	62,7 mg	In-situ-Zelle, 100 $\mu\text{A}$	~3 d	RT	EMK, in-situ-XRD, R
TCS-III	62,6	E-Zelle, 100 $\mu\text{A}$	~3 d	RT	EMK
TCS-IV	204,3	E-Zelle, 100 $\mu\text{A}$	~7 d	RT	EMK
TCS-V	123,3	E-Zelle, 100 $\mu\text{A}$	~5 d	RT	EMK

## 15.2 Dünnfilmreaktionen

Tabelle 4 Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Multischichten im System Cr/Se; alle Proben wurden mit XRR, (in-situ-)XRD und EDAX charakterisiert; N = Anzahl der Cr/Se-Wiederholeinheiten,  $T_{\text{Se}}$  = Temperatur der Selen-Knudsenzelle,  $t_{\text{Cr/Se}}$  = Öffnungsintervalle der Shutter

	N	Cr-Fluss	$T_{\text{Se}}$	$t_{\text{Cr}} / \text{s}$	$t_{\text{Se}} / \text{s}$	Auswertung
CS3	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	4580	1280	
CS4	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	1145	320	
CS5	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	2290	640	
CS6	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	1702	1280	
CS7	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	2061	704	
CS8	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	3435	2583	XAFS
CS9	50	1 $\mu\text{A}$	240 °C	1030	352	XAFS
CS10	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	3435	960	
CS11	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	2721	760	
CS12	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	1277	960	
CS13	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	3023	854	XAFS
CS14	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	1512	427	
CS15	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	3400	2600	
CS16	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	1700	1300	
CS17	50	1 $\mu\text{A}$	240 °C	1000	350	
CS18	10	1 $\mu\text{A}$	240 °C	3000	2000	XAFS

Fortsetzung Tabelle 4

	N	Cr-Fluss	T <sub>Se</sub>	t <sub>Cr</sub> / s	t <sub>Se</sub> / s	Auswertung
CS19	10	1 µA	240 °C	1500	1000	
CS20	10	1 µA	240 °C	800	500	
CS21	10	1 µA	240 °C	1000	350	XAFS, TEM
CS22	10	1 µA	240 °C	2500	2500	
CS23	10	1 µA	240 °C	3000	1200	
CS24	10	1 µA	240 °C	3000	1000	

Tabelle 5 Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Multischichten im System Cr/Se/Te; alle Proben wurden mit XRR, (in-situ-)XRD und EDAX charakterisiert; N = Anzahl der Cr/Se/Te-Wiederholeinheiten, T<sub>Se/Te</sub> = Temperatur der Chalkogen-Knudsenzelle, t<sub>Cr/Se/Te</sub> = Öffnungsintervalle der Shutter

	N	Cr-Fluss	T <sub>Se</sub>	T <sub>Te</sub>	t <sub>Cr</sub> / s	t <sub>Se</sub> / s	t <sub>Te</sub> / s	Auswertung
CTS1	20	1 µA	-	400 °C	1000	-	1350	
CTS2	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	70	1215	
CTS3	20	1 µA	-	400 °C	1000	-	1350	
CTS4	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	70	1215	XAFS, EDXRD
CTS5	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	140	1080	
CTS6	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	70	1215	
CTS7	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	70	1215	
CTS8	20	1 µA	-	400 °C	1000	-	1620	
CTS9	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	70	1458	
CTS10	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	140	1290	
CTS11	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	210	1134	XAFS, TEM
CTS12	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	50	1500	
CTS13	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	100	1000	
CTS14	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	150	750	
CTS15	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	250	1500	
CTS16	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	150	750	
CTS17	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	150	810	
CTS18	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	200	600	
CTS19	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	300	400	
CTS20	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	300	600	

Fortsetzung Tabelle 5

	N	Cr-Fluss	T <sub>Se</sub>	T <sub>Te</sub>	t <sub>Cr</sub> / s	t <sub>Se</sub> / s	t <sub>Te</sub> / s	Auswertung
CTS21	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	500	600	
CTS22	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	700	600	
CTS23	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	300	600	
CTS24	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	500	600	
CTS25	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	700	600	
CTS26	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	400	500	
CTS27	40	1 µA	240 °C	400 °C	500	500	400	
CTS28	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	1200	400	XAFS
CTS29	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	1500	500	
CTS30	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	1500	500	
CTS31	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	500	1500	
CTS32	20	1 µA	-	400 °C	500	-	1000	
CTS33	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	100	1000	
CTS34	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	200	500	
CTS35	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	200	500	
CTS36	20	1 µA	240 °C	400 °C	1000	100	1000	
CTS37	20	2 µA	-	~250 °C	600	-	- <sup>[a]</sup>	

[a] Einzelschichtdicke 15 Å laut Anzeige der Quarzwaage an der neuen Bedampfungsanlage

## 16 Publikationsliste / Tagungsbeiträge

### 16.1 Veröffentlichungen

- »On the Incorporation of Transition Metal Atoms into Thiostannates: Synthesis, Crystal Structures and Spectroscopic Properties of  $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2\text{Sn}_2\text{S}_6$ ,  $[\text{Ni}(\text{dap})_3]_2\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sn}_2\text{S}_6$  and  $[\text{Ni}(\text{tren})]_2\text{Sn}_2\text{S}_6$ « von Malte Behrens, Sandra Scherb, Christian Näther und Wolfgang Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1367–1373.
- »Lithium Intercalation into the Complex Transition Metal Selenide  $\text{Cr}_4\text{TiSe}_8$ « von Oliver Riemenschneider, Malte Behrens, Wolfgang

Bensch, Sylvio Indris, Paul Heitjans in »Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion« (Herausg.: B. V. R. Chowdari, H.-L. Yoo, G. M. Choi, J.-H. Lee), World Scientific Publishing, Singapore, **2004**, 757–767.

- »Synthesis of Thin Cr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Films from Modulated Elemental Reactants via two Amorphous Intermediates: A detailed Examination of the Reaction Mechanism« von Malte Behrens, Ragnar Kiebach, Wolfgang Bensch, Dietrich Häußler und Wolfgang Jäger, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2704–2712.
- »Lithium Intercalation into Monoclinic Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>: Synthesis, Structural Phase Transition and Properties of Li<sub>x</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> (x = 0, 1 – 2.8)« von Malte Behrens, Oliver Riemenschneider, Wolfgang Bensch, Sylvio Indris, Martin Wilkening und Paul Heitjans, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1569–1576.
- »The Reaction Mechanism of a Complex Intercalation System: In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Chemical and Electrochemical Lithium Intercalation in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>« von Malte Behrens, Ragnar Kiebach, Jannes Ophey, Oliver Riemenschneider und Wolfgang Bensch, *Chemistry – A European Journal* **2006**, im Druck.
- »A Study of Li Intercalation into Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> Using Electrochemistry, in situ Energy Dispersive X-ray Diffractometry and NMR Spectroscopy« von Joseph Wontcheu, Malte Behrens, Wolfgang Bensch, Sylvio Indris, Martin Wilkening und Paul Heitjans, *Chemistry of Materials*, eingereicht.
- »A Study of the Reactivity of Elemental Cr/Se/Te Thin Multilayers Using X-ray Reflectometry, in situ X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy« von Malte Behrens, Jan Tomforde, Enno May, Ragnar Kiebach, Wolfgang Bensch, Dietrich Häußler und Wolfgang Jäger, *Journal of Solid State Chemistry*, eingereicht.
- »Tuning the Magnetic Properties of Li<sub>x</sub>CrTi<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (0.2 < x < 0.7) by Directed Deintercalation of Lithium« von Malte Behrens, Ragnar Kiebach und Wolfgang Bensch, in Vorbereitung zur Veröffentlichung im *European Journal of Inorganic Chemistry*.

## 16.2 Tagungsbeiträge

- Vortrag: »(trenH)Cu<sub>7</sub>Sn<sub>4</sub>S<sub>12</sub>: Ein neues, mikroporöses Thiostannat?« von Malte Behrens und Wolfgang Bensch, Doktorandenseminar Rothenberge, 2002.
- Poster: »Synthese und Struktur des neuen Thiostannats  $\infty$ [SnS<sub>2</sub>·en]<sup>1</sup>« von Malte Behrens, Christian Näther und Wolfgang Bensch, 11. Vortragstagung der Fachgruppen Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh, Dresden, 2002 (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2160).
- Poster: »Solvo thermale Synthese und Struktur des eindimensionalen Thiostannats [Ni(tren)]SnS<sub>3</sub> ·  $\frac{1}{4}$  H<sub>2</sub>O« von Malte Behrens, Christian Näther und Wolfgang Bensch, 11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Berlin, 2003 (*Z. Kristallogr.* **2003**, *Suppl.* 20, 14).
- Vortrag: »Synthese von Chromseleniden aus dünnen Schichten« von Malte Behrens und Wolfgang Bensch, Jährliches Stipendiatentreffen der Stiftung Stipendien-Fonds der Chemischen Industrie, Berlin, 2003.
- Poster: »Solvo thermal Synthesis and Structure of the new Thiostannate (trenH)Cu<sub>7</sub>Sn<sub>4</sub>S<sub>12</sub>« von Malte Behrens und Wolfgang Bensch, 9<sup>th</sup> ECSSC, Stuttgart, 2003.
- Poster: »Synthese dünner Chromselenid-Filme aus Cr/Se-Multischichten« von Malte Behrens und Wolfgang Bensch, 12. Vortragstagung der Fachgruppen Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh, Marburg, 2004 (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1711).
- Poster: »Synthese und Charakterisierung dünner Chromselenid-Filme aus Cr/Se-Multischichten« von Malte Behrens und Wolfgang Bensch, 7. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Hamburg, 2004.
- Poster: »In-situ energiedispersiv Röntgenbeugung (EDXRD) der Lithium-Interkalation und von Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub> und der Deinterkalation von Li<sub>x</sub>Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>« von Malte Behrens und Wolfgang Bensch, 13. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Köln, 2005 (*Z. Kristallogr.* **2005**, *Suppl.* 22, 141).
- Vortrag: »Chemische und elektrochemische Interkalation von Lithium in Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>: Untersuchungen des Reaktionsverlaufes« von Malte Behrens und Wolfgang Bensch, 8. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Warnemünde, 2005.

17      **Literatur**

- (1) F. Jellinek, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 620-628.
- (2) A. W. Sleight, T. A. Bither, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 566.
- (3) H. Huppertz, H. Lühmann, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 934-938.
- (4) M. Yuzuri, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, *35*, 1252.
- (5) S. J. Hibble, R. I. Walton, D. M. Pickup, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2245.
- (6) L. M. Doronina, V.S. Filatkina, S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **1967**, *3*, 1482.
- (7) M. Chevreton, M. Murat, C. Eyraud, E. F. Bertaut, *J. Physique* **1963**, *24*, 443.
- (8) M. Chevreton, B. Dumont, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1968**, *267*, 884.
- (9) Y. Adachi, M. Ohashi, T. Kaneko, M. Yuziri, Y. Yamaguchi, S. Funahashi, Y. Morii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 1548.
- (10) V. A. Ivanova, D. Sh. Abdinov, G. M. Aliev, *Phys. Stat. Sol.* **1967**, *24*, K145.
- (11) F. H. Wehmeier, E. T. Kreve, S. C. Abrahams, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2125.
- (12) M. Chevreton, F. Bertaut, *Compt. Rend.* **1961**, *253*, 145.
- (13) T. Ohtani, R. Fujimoto, H. Yoshinaga, M. Nakahira, Y. Ueda, *J. Solid State Chem.* **1983**, *48*, 161.
- (14) A. Maurer, G. Collin, *J. Solid State Chem.* **1980**, *34*, 23.
- (15) J. Dijkstra, C. F. van Bruggen, C. Haas, R. A. deGroot, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 9163.
- (16) A. Maurer, G. Collin, *J. Solid State Chem.* **1980**, *34*, 23.
- (17) S. Ohta, Y. Narui, M. Ohwatari, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 3084.,
- (18) J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 287.
- (19) J. B. Goodenough, *J. Phys. Rev.* **1955**, *100*, 564.
- (20) J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 87.
- (21) R. J. Bouchard, P. A. Russo, and A. Wold, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 685.
- (22) W. Bensch, B. Sander, O. Helmer, C. Näther, F. Tuczek, A. Panich, A. Shames, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 235-246.
- (23) W. Bensch, B. Sander, C. Näther, R. K. Kremer, C. Ritter, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 559.
- (24) H. Haraldsen, A. Neuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *234*, 353.
- (25) H. Ipser, K. I. Komarek, K. O. Klepp, *J. Less-common Met.* **1983**, *92*, 265.
- (26) A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1335.
- (27) F. Gronvold, E. F. Westrum jr., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 272.

- (28) M. Chevreton, E. F. Bertaut, F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 431.
- (29) T. Hashimoto, M. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1969**, *27*, 1121.
- (30) W. Bensch, O. Helmer, C. Näther, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 305.
- (31) H. Ipser, K. O. Klepp, K. L. Komarek, *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 761.
- (32) J. H. Zhang, T. L. T. Birdswistell, C. J. O'Connor, *Solid State Commun.* **1990**, *74*, 443.
- (33) K. O. Klepp, H. Ipser, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 931.
- (34) E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1992**, *98*, 59.
- (35) S. Ohta, T. Kanomata, T. Kaneko, H. Yoshida, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, *5*, 2759.
- (36) V. A. Gordienko, V. V. Zubenko, V. I. Nikolaev, *Sov. Physics JETP* **1970**, *30*, 864.
- (37) H. Ido, K. Shirakawa, T. Suzuki, T. Kaneko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1969**, *26*, 663.
- (38) H. Nagasaki, I. Wkabayashi, S. Minomura, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30*, 2405.
- (39) D. Babot, M. Chevreton, *J. Solid State Chem.* **1973**, *8*, 166.
- (40) M. Yuzuri, M. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *70*, 221.
- (41) S. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1985**, *54*, 1076.
- (42) J. Dijkstra, H. H. Weitering, C. F. van Bruggen, C. Haas, R. A. deGroot, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 9141.
- (43) M. Chevreton, M. Murat, E. F. Bertaut, *Centre Nat. Rech. Scient. Paris* **1967**, *49*.
- (44) K. Ozawa, T. Yoshimi, M. Irie, S. Yanagisawa, *Phys. stat. sol.* **1972**, *a11*, 581.
- (45) K. Sato, Y. Aman, H. Hongu, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-7*, 1947.
- (46) S. Ohta, Y. Adachi, T. Kaneko, M. Yuzuri, H. Yoshida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 2225.
- (47) Y. Adachi, M. Yuzuri, T. Kaneko, S. Abe, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-7*, 887.
- (48) M. Yuzuri, T. Kanomata, T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *70*, 223.
- (49) K. Sato, Y. Aman, M. Hirai, M. Fujisawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1990**, *59*, 435.
- (50) W. H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, D. G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 37204.1-4.
- (51) C. Schafhäutl, *J. Prakt. Chem.* **1841**, *21*, 129.
- (52) M. S. Whittingham, A. L. Jacobsen (Herausg.): *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, **1982**.
- (53) F. A. Lévy (Herausg.): *Intercalated Layered Materials*, D. Reidel Publishing, Dordrecht, **1979**.
- (54) W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn (Herausg.): *Progress in Intercalation Research*, Kluwer Academic Press, Dordrecht **1994**.

- (55) A. J. Jacobsen: *Intercalation Reactions of Layered Compounds in Solid State Chemistry: Compounds* (Herausg.: A. K Cheetham, P. Day), Oxford University Press, Oxford **1992**, S. 182 ff.
- (56) R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1015-1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 983.
- (57) W. R. McKinnon: *Electronic Structure of Transition-Metal Chalcogenides and Their Intercalation Compounds in Chemical Physics of Intercalation, NATO ASI Series B: Physics*, Vol. 172, **1987**, S. 181 ff.
- (58) J. Friedel, *Adv. Phys.* **1954**, 3, 446.
- (59) B. W. Brown, D. J. Bernsteen, *Acta Cryst.* **1965**, 18, 31.
- (60) W. R. McKinnon: *Insertion electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds in Solid State Electrochemistry* (Herausg.: P. G. Bruce), Cambridge University Press, Cambridge **1997**, S. 163 ff.
- (61) R. Brec, P. Deniard, J. Rouxel: *Electronic Properties and Reactivity* in Referenz 54, S. 177 ff.
- (62) E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, M. H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 189.
- (63) M. S. Whittingham, F. R. Gamble, *Mat. Res. Bull.* **1975**, 10, 363.
- (64) J. Rouxel, *J. Chim. Phys.* **1986**, 83, 841.
- (65) B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 3670.
- (66) D. W. Murphy, F. J. DiSalvo, G. W. Hull Jr., J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 17-22.
- (67) C. Umrigar, D. E. Ellis, D. Wang, M. Krakaner, M. Pistenak, *Phys. Rev. B* **1982**, 26, 4935.
- (68) R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, B. M. L. Rao, *J. Solid State Chem.* **1979**, 29, 323-337.
- (69) P. F. Bongers, C. F. van Bruggen, J. Koopstra, W. P. F. A. M. Omloo, G. A. Wiegers, F. Jellinek, *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, 29, 977.
- (70) C. F. van Bruggen, R. J. Haange, G. A. Wiegers, D. K. G de Boer, *Physica* **1980**, 99B, 166-172.
- (71) G. A. Wiegers, *Physica* **1980**, 99B, 151-165.
- (72) W. P. F. A. M. Omloo, F. Jellinek, *J. Less Common Met.* **1970**, 20, 121.
- (73) W. Rüdorff, *Chimia* **1965**, 19, 489.
- (74) M. B. Dines, *Mater. Res. Bull.* **1975**, 10, 287.
- (75) P. L.-K. Hung, G. Sundararajan, J. San Filippo, Jr., *Organometallics* **1982**, 1, 957-962.

- (76) A. Hérolde: *Crystallo-Chemistry of Carbon Intercalation Compounds* in Referenz 53, S. 321 ff.
- (77) E. Sandré, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 269-277.
- (78) J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1976**, *17*, 223.
- (79) M. A. Py, R. R. Hearing, *Canad. J. Phys.* **1983**, *61*, 76.
- (80) R. Brec, E. Pouzet, G. Ouvrard, *J. Power Sources* **1993**, *43-44*, 277-288.
- (81) G. Ouvrard, E. Prouzet, R. Brec, S. Bénazet, H. Dexpert, *J. Chim. Phys.* **1989**, *86*, 1675.
- (82) R. Fong, J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 4424.
- (83) M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 315.
- (84) M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725-763.
- (85) J. O. Besenhard: *Applications: From Batteries to Sensor Systems* in Referenz 54, S. 457 ff.
- (86) L. Fister, T. Novet, C. A. Grant, D. C. Johnson: *Controlling Solid State Reactions via Rational Design of Superlattice Reactants* in *Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids Vol. 2* (Herausg.: T. E. Mallouk), JAI Press, Greenwich, **1994**, S. 155 ff.
- (87) L. Fister, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4639-4644.
- (88) M. Noh, C. D. Johnson, M. D. Hornborstel, J. Thiel, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1625-1635.
- (89) D. C. Johnson, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 159-167.
- (90) T. Novet, Z. Xu, S. D. Kevan, D. C. Johnson, *Mater. Sci. Eng.* **1993**, *A162*, 115-122.
- (91) A. L. Greer, F. Saepen: *Diffusion in Synthetic Modulated Structures* (Herausg.: L. Chang, B. C. Giessen), Academic Press, New York, **1985**; S. 419 ff.
- (92) A. L. Greer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 300-304.
- (93) A. L. Greer, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1987**, *17*, 219-233.
- (94) A. L. Greer, *Defect Diffus. Forum* **1996**, *129-130*, 163-180.
- (95) U. Gösele, K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **1989**, *6*, 2619-2626.
- (96) E. J. Cotts, W. J. Meng, W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2295-2298.
- (97) M. Fukuto, M. D. Hornborstel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9136-9140.
- (98) R. Schneidmiller, M. D. Hornborstel, D. C. Johnson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5894-5899.
- (99) J. M. Jensen, X. J. Kyablue, S. Ly, D. C. Johnson, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 1252-1257.
- (100) J. M. Jensen, S. Ly, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4200-4204.
- (101) S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1237-1243.
- (102) S. Herzog, S. Kraschinski, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1825-1832.

- (103) S. Kraschinski: *Chromtelluride: Dünnfilm versus »Bulk« - David gegen Goliath?*, Dissertation, Universität Kiel, **2001**.
- (104) S. Herzog: *Darstellung und Charakterisierung Dünner Filme in den Systemen Ti/Se, Cr/Se und Cr/Te*, Dissertation, Universität Kiel, **2002**.
- (105) O. Riemenschneider: *Darstellung, Charakterisierung und Interkalation der Übergangsmetallchalcogenide NbS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, CrTe<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>*, Dissertation, Universität Kiel, **2004**.
- (106) M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Science* **1995**, 270, 1181-1184.
- (107) M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 596-599.
- (108) M. Noh, H.-J. Shin, K. Jeong, J. Spear, D. C. Johnson, S. D. Kevan, T. Warwick, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 7787-7792.
- (109) H.-J. Shin, K. Jeong, D.C Johnson, S. D. Kevan, M. Noh, T. Warwick, *J. Korean Phys. Soc.* **1997**, 30, 575-579.
- (110) M. Noh, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2894-2901.
- (111) T. A. Hughes, S. D. Kevan, D. E. Cox, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8910-8915.
- (112) F. R. Harris, S. Standridge, C. Feik, D. C. Johnson, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5454-5457.
- (113) J. R. Williams, A. L. E. Smalley, H. Sellinschegg, C. Daniels-Hafer, J. Harris, M. B. Johnson, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10335-10341.
- (114) H. Situ, Z. T. Wang, A.-L. Jung, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, 113, 88-93.
- (115) E. Spiller, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, 56, 419-433.
- (116) J. Wood, N. Grupido, K. Hart, S. Flessa, A. Kadin, J. Keem, D. Ferris, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, 56, 435-440.
- (117) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, 413, 597- 602.
- (118) W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner-Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- (119) W. Borchart-Ott: *Kristallographie*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- (120) H. P. Klug, L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous Materials*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1974**.
- (121) L. H. Schwartz, J. B. Cohen: *Diffraction from Materials*, Academic Press, New York, **1977**.
- (122) A. K. Cheetham: *Diffraction Methods in Solid State Chemistry: Techniques* (Herausg.: A. K. Cheetham, P. Day), Oxford University Press, Oxford, **1988**, 39 ff.

- (123) A. K. Cheetham: *Ab initio structure solution with powder diffraction data in The Rietveld Method* (Herausg.: R. A. Young), IUCr, Oxford University Press, Oxford, **1993**, S. 276 ff.
- (124) H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **1967**, 22, 151-152.
- (125) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65-71.
- (126) R. A. Young: *Introduction to the Rietveld Method* in *The Rietveld Method* (Herausg.: R. A. Young), IUCr, Oxford University Press, Oxford, **1993**, S 1 ff.
- (127) P. Thompson, D. E. Cox, J. M. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79-83.
- (128) G. Cagliotti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instr. Methods* **1958**, 35, 223-228.
- (129) W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, 19, 267-272.
- (130) J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF*, Lab. Leon Brillouin, **2005**.
- (131) Detaillierte Informationen über die Messplätze am HASYLAB können im Internet unter [www.hasylab.de](http://www.hasylab.de) abgerufen werden.
- (132) L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1383-1390.
- (133) L. Engelke: *In-situ-Röntgenbeugungsuntersuchungen des Kristallwachstums von Thioantimonaten unter solvothermalen Bedingungen sowie Darstellung und Charakterisierung neuer Thioantimonate*, Dissertation, Universität Kiel, **2002**.
- (134) J. D. Hancock, J. H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 74-76.
- (135) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103-1112.
- (136) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212-224.
- (137) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177-184.
- (138) Daniel Louër: *Pattern Decomposition to Study Microstructure: Practical Aspects and Applications in Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* (Herausg.: R. L. Snyder, J. Fiala, H. J. Bunge), IUCr, Oxford University Press, Oxford, **1999**, S. 673 ff.
- (139) J. I. Langford: *Line Profile and Sample Microstructure in Industrial Applications of X-Ray Diffraction* (Herausg.: F. H. Chung, D. K. Smith), Marcel Dekker Inc., New York, **2000**, S. 847 ff.
- (140) Williamson, G. K. und Hall, W. H., *Acta Metall.* **1954**, 1, 22.
- (141) P. Scherrer, *Goettingen. Nach.* **1918**, 2, 98.
- (142) A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc.* **1944**, 56, 174.
- (143) *WinXPow*, STOE GmbH, Darmstadt, **2001**.
- (144) V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach: *High Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**; S. 119 ff.
- (145) H. Kiessig, *Ann. Phys.* **1931**, 10, 769.

- (146) L .G. Parrat, *Phys. Rev.* **1954**, 95, 359-369.
- (147) L. Nevot, P. Croce, *Rev. Phys. Appl.* **1980**, 15, 761-779.
- (148) S. Grassl, D. Fuchs et al., *Refsim V 1.1i*, Siemens AG, **1992**.
- (149) V. Holý, J. Kunběna, I. Ohlídal, K. Lischka, W. Plotz, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 15896.
- (150) J. Stettner: *Charakterisierung von rauen MBE-CoSi<sub>2</sub>/Si-Schichtsystemen mittels Röntgenstreuung*, Dissertation, Universität Kiel, **1995**, S.8.
- (151) D. Norman: *Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure and Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure* in *Encyclopedia of Materials Characterisation*, (Herausg.: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson), Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**, S. 227 ff.
- (152) D. C. Koningsberger, R. Prins (Herausg.): *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- (153) T. Ressler: *Dokumentation zum FHI-Workshop »Application of X-ray absorption spectroscopy«*, Berlin, 10.-11.12.2003.
- (154) H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 15-37.
- (155) M. R. Antonio: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* in *Encyclopedia of Materials Characterisation* (Herausg.: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson), Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**, S. 227 ff.
- (156) A. Bianconi: *XANES Spectroscopy* in Referenz 152, S. 573 ff.
- (157) D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204.
- (158) E. A. Stern: *Theory of EXAFS* in Referenz 152, S. 3 ff.
- (159) T. Ressler, *WinXAS 3.1*, **2004**.
- (160) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 7565.
- (161) A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, H. Hung, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 104107.
- (162) E. D. Crozier, J. J. Rehr, R. Ingalls: *Amorphous and Liquis Systems* in Referenz 152, S. 373 ff.
- (163) K. E. Sickafus: *Transmission Electron Microscopy* in *Encyclopedia of Materials Characterisation* (Herausg.: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson), Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**, S. 99 ff.
- (164) H. Lueken: *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1999**.
- (165) A. F. Orchard: *Magnetochemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- (166) W. E. Hatfield: *Magnetic Measurements in Solid State Chemistry: Techniques* (Herausg.: A. K. Cheetham, P. Day), Oxford University Press, Oxford, **1988**, S. 122 ff.

- (167) W. Müller-Warmuth: *Structure, Bonding, Dynamics: NMR-Studies* in Referenz 54, S. 339 ff.
- (168) C. A. Fyfe, R. E. Wasylishen: *High-Resolution Solid State MAS NMR Investigations of Inorganic Systems* in *Solid State Chemistry: Techniques* (Herausg.: A. K. Cheetham, P. Day), Oxford University Press, Oxford, **1988**, S. 190 ff.
- (169) K. Lukoschus: *Entwicklung, Aufbau und Automatisierung einer UHV-Bedampfungsanlage sowie Untersuchungen zur Morphologie und Reaktivität dünner Schichten*, Dissertation, Universität Kiel, **2000**.
- (170) K. Lukoschus, S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Rev. Sci. Inst.* **2001**, 72, 4297.
- (171) E. May, M. Behrens, W. Bensch: *Darstellung von dünnen Chrom – Tellur-Filmen zur Untersuchung des tunnelmagnetoresistiven Effektes*, Posterbeitrag zum 8. Norddeutschen Doktorandenkolloquium **2005**, Warnemünde.
- (172) O. Riemenschneider, M. Behrens, W. Bensch, S. Indris, P. Heitjans: *Lithium Intercalation into the Complex Transition Metal Selenide Cr<sub>4</sub>TiSe<sub>8</sub>* in *Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion* (Herausg.: B. V. R. Chowdari, H.-L. Yoo, G. M. Choi, J.-H. Lee), World Scientific Publishing, Singapore, **2004**, S. 757-767.
- (173) J. Wontcheu, W. Bensch, *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl. 22, 185.
- (174) J. Wontcheu, W. Bensch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- (175) H. Lühmann: *Kristallstrukturen und Eigenschaften der Verbindungen Cr<sub>5-x</sub>Ti<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> und Cr<sub>5-x</sub>V<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> (mit x = 1, 2, 3, 4)*, Diplomarbeit, Universität Kiel, **2002**.
- (176) E. May, Dissertation, Universität Kiel, in Vorbereitung.
- (177) B. Dietl, Diplomarbeit, Universität Kiel, in Vorbereitung.

**Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig – abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, März 2006

Malte Behrens