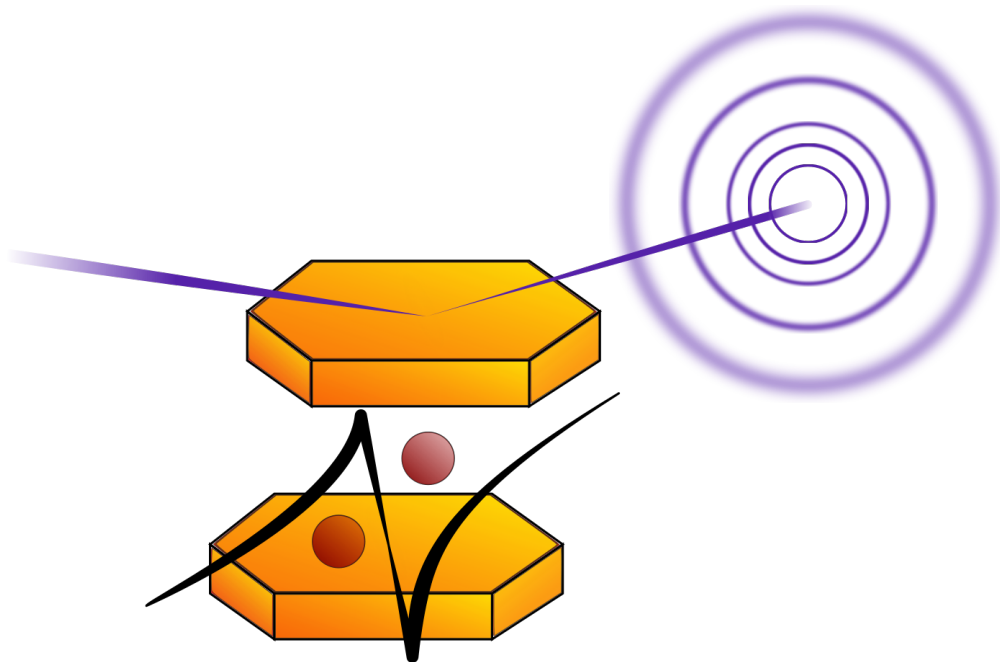


Übergangsmetalldichalkogenide -
Modellierung von Stapelfehlordnung in den
Strukturen von MoS_2 und WS_2 und
Untersuchungen zu den
Magnetotransporteigenschaften von HfTe_2 und
 $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von
Sebastian Mangelsen
Kiel, 2019

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Koreferent/in: Prof. Dr. Norbert Stock

Tag der Prüfung: 29.08.2019

Zum Druck genehmigt: Kiel, 29.08.2019, _____
Der Dekan, Prof. Dr. Frank Kempken

Die vorliegende Dissertation wurde unter der Anleitung von

Prof. Dr. Wolfgang Bensch

in der Zeit von

April 2014 bis Juni 2019

am Institut für Anorganische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

angefertigt.

Kurzzusammenfassung

In dieser Dissertation werden Beiträge zur Beschreibung und Modellierung der Realstrukturen von MoS_2 und WS_2 vorgestellt und diskutiert. Des Weiteren wurden die Magnetotransporteigenschaften von HfTe_2 und $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ untersucht und die Ergebnisse werden in dieser Arbeit präsentiert und eingeordnet.

Die Materialien MoS_2 und WS_2 kristallisieren in einer Schichtstruktur, in der MS_2 -Schichten ($M = \text{Mo}, \text{W}$) durch van der Waals Lücken getrennt sind. Aufgrund dieser vergleichsweise geringen Wechselwirkung und den zwei möglichen, stabilen Stapelvarianten (Polytypen), wird oft die Ausbildung von Stapelfehlern beobachtet, was bei nanostrukturierten Proben besonders ausgeprägt ist. Zusätzlich wird turbostratische Fehlordnung beobachtet, was die Beschreibung der Realstruktur sehr schwierig macht. Dementsprechend sind die Röntgenbeugungsdiffraktogramme sehr komplex und eine zufriedenstellende Anpassung gelingt nicht über die Rietveldmethode aufgrund der Faltung verschiedener mikrostruktureller Beiträge zu den beobachteten Reflexformen. Mit Hilfe eines Superzellansatzes konnten diese strukturellen Fehlordnungen modelliert werden. Die synergistische Nutzung von Daten aus der Röntgenpulverbeugung (XRPD) und der Totalstreuung (Pair Distribution Function, PDF) hat sich dabei als besonders effektiv herausgestellt: Mit PDF gelingt eine klare Differenzierung von struktureller Fehlordnung und Größe der Domänen. Zusätzlich lässt sich turbostratische Fehlordnung von Stapelfehlern abgrenzen. Die XRPD-Daten liefern wichtige Informationen über die Gitterparameter und die langreichweitige Ordnung und die gesamten Informationen fließen in ein gemeinsames Modell ein. Diese Modellierung wurde in zwei Arbeiten genutzt: Erstens um den Grad der Fehlordnung in WS_2 -Materialien zu beschreiben, welche über verschiedene präparative Routen erhalten wurden; zweitens für die Beschreibung der Mikrostruktur von nanoskaligen MoS_2 -Katalysatoren, welche bei der reduktiven Aktivierung im untersuchten Temperaturbereich überwiegend eine Änderung der Domänengröße aufweisen, wobei der Fehlordnungsgrad der Schichten zueinander nicht erheblich beeinflusst wird.

Das Halbmetall HfTe_2 wurde als Material identifiziert, das einen ausgeprägten, positiven Magnetwiderstandseffekt zeigt. Dieser erreicht bei einer Temperatur von 2 K und einem externen Magnetfeld von 9 T in transversaler Geometrie bis zu 1350 % und es wird keine Sättigung beobachtet. Der Effekt konnte primär auf die gute Kompensation der Ladungsträger und deren große Mobilität zurückgeführt werden und lässt sich damit im Rahmen des bekannten orbitalen Magnetwiderstandseffektes beschreiben.

Der Magnetismus und die Magnetotransporteigenschaften des ferromagnetischen Metalls $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ wurden umfassend untersucht und die Ergebnisse diskutiert. Die Verbindung ist magnetisch ausgesprochen hart, wobei die weiche Achse der Magnetisierung parallel zur kristallographischen c -Achse orientiert ist. Unterhalb der Curie-Temperatur von 38 K zeigt die Verbindung eine langsame Relaxation der Magnetisierung entlang der weichen Achse, deren Ursache auf die Dynamik der Domänenwände zurückgeführt werden kann. Der elektrische Transport der Verbindung reagiert im Bereich der Ordnungstemperatur ausgesprochen stark auf ma-

gnetische Felder, was zu einem ausgeprägten negativen Magnetwiderstandseffekt von bis zu - 70 % und einer großen anomalen Hall-Spannung führt. Bedingt durch den ausgeprägten Ordnungsgrad und die sehr gut eingestellte Stöchiometrie der Fe^{2+} -Ionen in der Probe ist der relative Beitrag von Phononen und Magnonen gegenüber dem Restwiderstand groß. Auf dieser Basis konnte die beobachtete enorme Temperatur- und Feldabhängigkeit des elektrischen Widerstandes verstanden werden. Für den anomalen Hall-Effekt wurde eine quadratische Skalierung mit dem Längswiderstand gefunden, dessen Skalierungsfaktor temperaturabhängig ist. Als Erklärung kann eine mögliche Konkurrenz eines temperaturunabhängigen Beitrags über die Berry-Phase sowie temperaturabhängige inelastische Wechselwirkungen herangezogen werden.

Abstract

Subject of this thesis are contributions to the description and modelling of the real structure regarding stacking disorder in MoS₂ and WS₂. Moreover the magnetotransport properties of HfTe₂ and Fe_{1/3}TaS₂ were studied and the results are discussed herein.

The compounds MoS₂ and WS₂ crystallize in a layered structure with MS₂ slabs (M = Mo, W) being separated by van der Waals gaps. Due to the low energy of interlayer bonding as well as polytypism the materials tend to the formation of stacking disorder. This holds in particular for nanostructured samples where additionally turbostratic disorder can be observed. The description of the real microstructure is very challenging due to the presence of these defects. The X-ray powder patterns are complex and modelling with the classic Rietveld method is not satisfactory due to the peak shapes being comprised of the various microstructural contributions. In the present thesis the structural disorder was modelled using the so called supercell approach. The synergistic use of data from X-ray powder diffraction (XRPD) as well as total scattering (pair distribution function, PDF) turned out to be particularly effective for this modelling approach: The latter allows for a clear differentiation between structural disorder and domain size. Moreover turbostratic disorder and stacking faults can be distinguished. XRPD yields valuable information on lattice parameters and long range order, all of which is included in one structural model. This model was applied in two separate papers: The significantly different degree of disorder in WS₂ obtained by different synthetic routes could be modeled successfully. For nanostructured MoS₂ it could be demonstrated that reductive activation affects virtually only domain size rather than the degree of disorder in the temperature range studied.

HfTe₂ could be identified as semimetal exhibiting a large positive transverse magnetoresistance effect that reaches a value of 1350 % at a temperature of 2 K and an applied magnetic field of 9 T, up to which no signs of saturation were observed. The effect could be ascribed to the orbital magnetoresistance due to the very good compensation of carrier densities and their high mobility.

The magnetic and magnetotransport properties of Fe_{1/3}TaS₂ were studied in detail. The compound is magnetically exceptionally hard and shows ferromagnetic behavior with an easy axis of magnetization along the crystallographic *c*-axis. Below the Curie-temperature (T_c) of 38 K slow relaxation of the magnetization can be observed along the easy axis, which is ascribed to the dynamics of the domain walls. Around T_c the electric transport is exceptionally sensitive to an applied magnetic field, which is reflected by an unusually high negative magnetoresistance of up to -70 % and a large anomalous Hall resistivity. Due to the high degree of order of the Fe²⁺-ions and a nearly exact stoichiometry in the sample the residual resistivity is low and the relative contributions of magnons and phonons to the total resistivity are high. This in turn explains the strong response of the electric resistivity to changes in applied magnetic field and temperature. The observed anomalous Hall effect could be modeled using a quadratic dependence on the longitudinal resistivity, the scaling factor of which is temperature dependent. An explanation for

this was suggested by competing contributions from the temperature independent Berry phase and temperature dependent inelastic interactions.

Inhaltsverzeichnis

1. Wissenschaftlicher Hintergrund	1
1.1. Motivation	1
1.2. Übergangsmetalldichalkogenide	2
1.2.1. Strukturelle Aspekte	3
1.2.2. Stapelfehler	3
1.2.3. Fe_1TaS_2	5
1.3. Magnetotransport	7
1.3.1. Magnetwiderstand in Halbmetallen	7
1.3.2. Magnetwiderstand und Hall-Effekt in ferromagnetischen Materialien	11
2. Methoden	13
2.1. Charakterisierung	13
2.1.1. Paarverteilungsfunktion	13
2.1.2. Rietveldverfeinerung und globale Optimierung	15
2.2. Fe_xTaS_2 - Synthesen und Analytik	16
3. Ergebnisse und Diskussion	21
3.1. Kumulativer Hauptteil	21
3.1.1. <i>Nanostructured tungsten sulfides: insights into precursor decomposition and the microstructure using X-ray scattering methods</i>	22
3.1.2. <i>Hydrogenation of Ethene over unsupported MoS_2: Chasing the active sites of a simple model reaction</i>	42
3.1.3. <i>Large, nonsaturating magnetoresistance and pressure induced phase transition in the layered semimetal HfTe_2</i>	92
3.2. Weitere Projekte	103
3.2.1. Fe_1TaS_2 - Anomaler Hall-Effekt und langsame Relaxation der Magnetisierung	103
4. Zusammenfassung und Ausblick	119
5. Literaturverzeichnis	123
A. Zusatzinformationen zu den Veröffentlichungen	131
A.1. <i>Nanostructured tungsten sulfides: insights into precursor decomposition and the microstructure using X-ray scattering methods</i>	131
A.2. <i>Hydrogenation of Ethene over unsupported MoS_2: Chasing the active sites of a simple model reaction</i>	142
A.3. <i>Large nonsaturating magnetoresistance and pressure-induced phase transition in the layered semimetal HfTe_2</i>	152
B. Zusätzliche Daten	159

C. Abkürzungsverzeichnis	161
D. Physikalische Größen	163
E. Publikationsliste und betreute Bachelorarbeiten	165
F. Eidesstattliche Erklärung	167
G. Danksagung	169

1. Wissenschaftlicher Hintergrund

1.1. Motivation

Die Chemie beschäftigt sich sowohl mit der Synthese neuer Verbindung, wie auch der Untersuchung deren Eigenschaften und Reaktivität. Mit dem Fortschritt in angrenzenden Disziplinen wie zum Beispiel der Physik, Mathematik und Kristallographie, ergeben sich auch in der Chemie immer wieder Impulse, bekannte Verbindungen erneut zu untersuchen. So kommen seit Jahrzehnten bekannte Verbindungen erneut in den Fokus der Wissenschaft, da erst jetzt das Verständnis auf Seiten der Theorie oder die experimentellen Methoden zur Verfügung stehen, um den Verbindungen bislang unbekannte Eigenschaften zu entlocken.

Die Übergangsmetall-dichalkogenide sind eine der Verbindungsklassen, die in den letzten Jahren wieder in den Blickpunkt der Wissenschaft gerückt sind. Eine ganze Reihe dieser Verbindungen kristallisieren in Schichtstrukturen, daher sind sie in logischer Konsequenz seit der Beschreibung von Graphit im Limit einer Einzelschicht - dem Graphen¹ - in den Fokus vieler Forschungsgruppen auf der ganzen Welt gerückt. Neben diesen sogenannten Graphenanaloga bieten die Übergangsmetall-dichalkogenide aber noch eine Reihe weiterer Fragen, die sich dem Wissenschaftler erst in neuerer Zeit überhaupt stellen oder die erst jetzt adäquat bearbeitet werden können. Was den Antrieb gab sich erneut mit den Verbindungen HfTe_2 , WS_2 , MoS_2 und Fe_3TaS_2 zu beschäftigen wird im Folgenden kurz erläutert.

Im Oktober 2014 erschien in der Fachzeitschrift Nature ein Artikel über die Beobachtung eines ungewöhnlich großen Magnetwiderstandseffektes in WTe_2 , einem Halbmetall.² Magnetwiderstandseffekte waren für Halbmetalle schon lange bekannt, ebenso gab es eine Theorie um diese zu erklären. Doch gibt es weitere Dichalkogenide mit dieser Eigenschaft? Und welche Rolle spielt die Topologie der Bandstruktur? Das Periodensystem ist bei dieser Suche eine geeignete Landkarte. Der Schritt von Wolfram zu Molybdän ist offensichtlich, Hafnium zu wählen ist auf den zweiten Blick eine ebenso logische Konsequenz. Halbmetallische Eigenschaften waren für HfTe_2 bekannt, allerdings gab es nur eine sehr geringe Anzahl Publikationen zu dieser Verbindung, unter denen keine über einen Magnetwiderstandseffekt berichtete. Dafür war die Verbindung als luft- und feuchtigkeitsempfindlich bekannt, WTe_2 ist hingegen vergleichsweise stabil. Strukturell sind beide Verbindungen verwandt, HfTe_2 kristallisiert in dem sogenannten 1T Polytypen, während WTe_2 in einer verzerrten Variante der Struktur mit alternierender Schichtfolge kristallisiert. Zunächst waren die Herausforderungen in Synthese und Handhabung der Verbindung zu meistern, um dessen Eigenschaften zu untersuchen und mögliche Analogien zu WTe_2 und anderen Halbmetallen im Hinblick auf deren magnetoresistives Verhalten aufzuzeigen.

MoS_2 und WS_2 sind zwei der wohl am häufigsten untersuchten Übergangsmetall-dichalkogenide, allerdings ist die Beschreibung deren Realstruktur kompliziert. Es sind zwei thermodynamisch stabile Polytypen bekannt, deren Ausbildung temperaturabhängig ist³, allerdings werden häufig Stapelfehler beobachtet. Dieses ver-

schärft sich weiter bei der Synthese unter kinetischer Kontrolle von nanostrukturiertem Material, häufig führt dies zu einer stärkeren Fehlordnung in Form von stochastischer Verschiebung und Verdrehung der Schichten gegeneinander.⁴ Die Analyse der Struktur und Mikrostruktur erfolgt über Röntgenpulverbeugung, wobei die Reflexbreite sowohl durch die Stapelfehler als auch durch die limitierte Größe der Domänen zunimmt. Folglich ist die genaue Differenzierung dieser Parameter schwierig. Die Paarverteilung (PDF) bietet einen Zugang zur lokalen Struktur und ist somit in besonderer Weise geeignet Materialien mit starker Fehlordnung zu untersuchen, sowie in einem gewissen Grad Domänengöße und Fehlordnung zu unterscheiden. Die enorme Weiterentwicklung der experimentellen Möglichkeiten durch deutlich bessere Auflösung und schnellere Datenakquise einerseits sowie die Entwicklung geeigneter Software zur Modellierung komplexer Strukturen bei vergleichsweise geringer Rechenzeit andererseits machen es möglich, auch stark fehlgeordnete Materialien detaillierter zu beschreiben. Dieser Fortschritt verspricht die explizite Modellierung der Realstruktur und damit möglicherweise auch eine bessere Korrelation mit den Materialeigenschaften.

In den letzten Jahrzehnten hat die Entwicklung neuer Technologien immer wieder durch neue Materialien mit verschiedenen magnetoresistiven Eigenschaften entscheidende Impulse erhalten, was die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet attraktiv macht. Die Insertion von 3d-Elementen wie V, Cr, Mn, Fe, Co oder Ni in die van der Waals-Lücken von Dichalkogeniden wie $(\text{Nb,Ta})(\text{S,Se})_2$ führt zu vielfältigen Formen von kollektivem Magnetismus in diesen Verbindungen. In den letzten Jahren ist die Verknüpfung aus Chiralität und Magnetismus in der Festkörperforschung eines der zentralen Themen geworden, einige der Insertionsverbindungen versprechen auch hier interessante Plattformen zu sein. Eine davon ist $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$, die mit einer nicht zentrosymmetrischen Struktur und starker Spin-Bahn-Kopplung vielversprechend in dieser Hinsicht ist. Weiterhin ist es vielversprechend durch Substitution im Kationen- oder Anionengitter weitere Effekte durch Variation von Austauschwechselwirkung und strukturellen Parametern zu erreichen. Grundvoraussetzung ist dafür aber zunächst, die Randphasen möglichst umfassend zu verstehen. Dazu gehört bei diesen metallischen Verbindungen die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften sowie dessen Zusammenspiel mit dem elektrischen Ladungstransport, der entscheidend von der magnetischen Ordnung beeinflusst wird.

1.2. Übergangsmetall dichalkogenide

Die Übergangsmetall dichalkogenide (TMDCs), Verbindungen mit einer 1:2 Stöchiometrie aus einem Übergangsmetall und den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur, werden schon seit Jahrzehnten erforscht, dennoch ist unser Wissen über diese Verbindungen nach wie vor nicht vollständig. Im Jahr 1923 wurde die Kristallstruktur für das Mineral Molybdänit (2H-MoS_2) berichtet⁵ und im Jahr 1969 erschien ein Artikel in dem das Wissen über strukturelle, optische, elektronische und magnetische Eigenschaften der TMDCs mit Schichtstrukturen zusammengefasst wurde.⁶ Insbesondere die Verbindungen mit Schichtstrukturen erfahren im-

mer wieder enorme Aufmerksamkeit aufgrund der intrinsisch ausgeprägten Anisotropie ihrer Eigenschaften. Bis heute sind zehntausende Artikel über diese Verbindungen erschienen, in Anbetracht der Weite dieses Themenfeldes werden nur ausgewählte Aspekte zu den für diese Arbeit relevanten Aspekten vorgestellt.

1.2.1. Strukturelle Aspekte

In dieser Arbeit wurden nur TMDCs mit Schichtstrukturen untersucht, daher soll auch nur auf diese Strukturtypen eingegangen werden. Generell sind die einzelnen Schichten aus einer Lage der Metallatome umgeben von Lagen der Chalkogene aufgebaut, die Schichten sind wiederum durch eine van der Waals-Lücke getrennt. Aus den unterschiedlichen Koordinationsmodi von Metall und Chalkogen, wie zum Beispiel oktaedrischer oder trigonal-prismatischer Umgebung, sowie verzerrten Varianten davon ergeben sich eine Reihe von Möglichkeiten die einzelnen Schichten aufzubauen. Weiterhin können diese unterschiedlich gestapelt sein, womit sich die strukturelle Vielfalt weiter erhöht. Die verschiedenen Strukturtypen lassen sich mit der sogenannten Ramsdell-Notation⁷ beschreiben, bei der die Anzahl der Schichten pro Elementarzelle sowie dessen Gitter zusammengefasst wird. Als Beispiel sei der 2H-Typ genannt: Hier liegen zwei Schichten pro Elementarzelle in einem hexagonalen Gitter vor. Der 2H-Typ wird unter anderem für MoS₂ und NbS₂ beobachtet, wobei die relative Anordnung der Schichten unterschiedlich ist⁸, woraus der 2H_c- und 2H_a-Polytyp resultieren. Eine Zusammenfassung der häufig beobachteten Polytypen ist in der Literatur zu finden.^{9,10} Ebenso werden für einige Verbindungen verschiedene Stapelfolgen berichtet, dieser Spezialfall der Polymorphie wird als Polytypie bezeichnet.¹¹ Verbindungen die Polytypie aufweisen zeigen in der Regel Stapelfehler, wie zum Beispiel MoS₂, WS₂ und NbS₂.^{4,8}

HfTe₂ kristallisiert nur im 1T-Typ (Raumgruppe P $\bar{3}$ m1). Hafnium ist oktaedrisch von Tellur umgeben und durch Kantenverknüpfung werden die Schichten gebildet, welche primitiv gestapelt sind. Für MoS₂ und WS₂ sind die 2H_c- und 3R-Polytypen (Raumgruppen P6₃/mmc und R $\bar{3}$ m) als thermodynamisch stabil bekannt^{4,10,12}, wobei der 3R-Typ bei niedrigeren Temperaturen stabil ist.^{3,4} In beiden Polytypen liegt das Metallion in trigonal prismatischer Koordination vor und die Schichten werden ebenfalls über Kantenverknüpfung gebildet. Die Strukturtypen sind in Abbildung 1.1 dargestellt.

In den Publikationen in Kapitel 3.1 wird ein Einblick in den Stand der Literatur zu den Verbindungen HfTe₂ und WS₂ gegeben. Daher wird im Folgenden nur für Fe $\frac{1}{3}$ TaS₂ ein genauer Überblick über die Literatur zu dieser und verwandten Verbindungen der Gruppe Fe_xTaS₂ gegeben, zunächst wird genauer auf das Thema Stapelfehler eingegangen.

1.2.2. Stapelfehler

In Kapitel 1.2.1 wurden die Idealstrukturen der Verbindungen vorgestellt, die Gegenstand dieser Arbeit sind. Betrachtet man die Realstruktur von Schichtverbindungen, so trifft man häufig auf Stapelfehler, also auf Fehler gegenüber der idealen

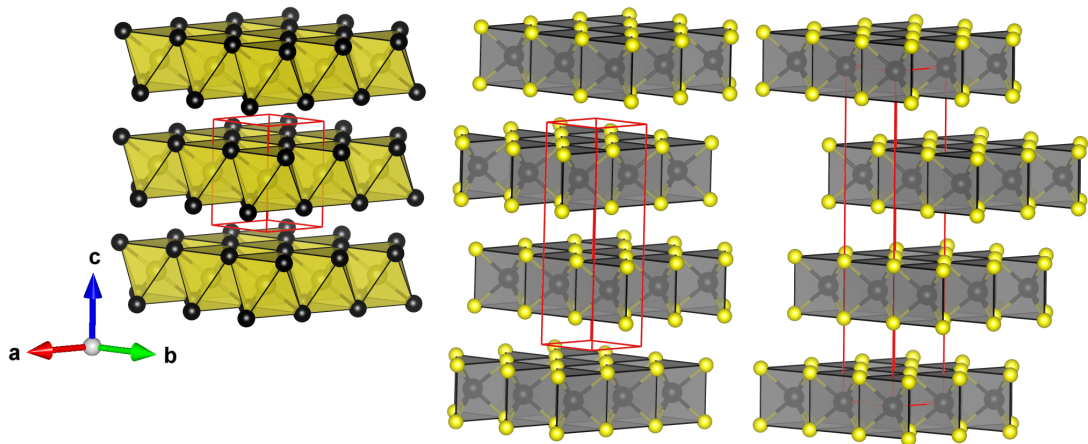


Abbildung 1.1.: Abbildungen der Kristallstrukturen in denen HfTe_2 (1T-Polytyp, links), sowie MoS_2 und WS_2 (2H_c- und 3R-Polytypen, mitte und rechts) kristallisieren.^{12,13} Die Elementarzelle ist in rot eingezeichnet. Alle Abbildungen von Kristallstrukturen wurden mit VESTA¹⁴ erstellt.

Abfolge der Schichten. Aber auch in dreidimensionalen Strukturen wie Diamant oder Metallen treten Stapelfehler auf, wenn zum Beispiel Übergänge zwischen hexagonal und kubisch dichtester Packung der 111-Ebenen auftreten. Intrinsisch sind Stapelfehler in der Regel bei Verbindungen die in mehr als einem Polytyp kristallisieren können, wie es zum Beispiel bei $(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W})(\text{S}, \text{Se})_2$ gegeben ist.¹⁰ Verbindungen die in nur einem Polytyp kristallisieren (zum Beispiel HfTe_2) zeigen intrinsisch keine Stapelfehler, jedoch können diese durch mechanische Einwirkung (Verreiben im Mörser, Kugelmahlen) erzeugt werden.

Stapelfehler wurden schon früh im Zusammenhang mit der Polytypie von NbS_2 , MoS_2 und WS_2 berichtet.^{4,8} Neben Fehlern in der Stapelsequenz kann es auch zu sogenannter turbostratischer Fehlordnung kommen: Bei dieser sind die Schichten gegeneinander verschoben oder verdreht. Indikatoren für Stapelfehler sind Verbreiterungen der Reflexe die sensitiv auf die Schichtfolge sind. Beschreiben a und b die Ebenen der Schicht und c die Richtung der Stapelung, dann betrifft dies Netzebenen die nicht genau parallel oder senkrecht zur Stapelrichtung der Schichten verlaufen (z.B. $h0l$ -Reflexe). Bei stärkerer Fehlordnung, insbesondere turbostratischer Fehlordnung, ist eine ausgeprägte asymmetrische Verbreiterung der $h00/hk0$ -Reflexe hin zu höheren 2Θ -Werten zu beobachten.¹⁵

Qualitativ sind entsprechende Interpretationen von Röntgenpulverbeugungsdaten schon lange möglich, ein Problem ist die exakte Modellierung der Daten. Stapelfehler treten mit einer bestimmten Häufigkeit auf, gehorchen aber keiner Regelmäßigkeit. Das wiederum verletzt das Konzept der Elementarzelle. Es gibt verschiedene Ansätze Stapelfehler zu modellieren¹⁶, welche vom händischen Vergleich simulierter Modelle mit experimentellen Daten bis hin zu Implementierungen in die Rietveld-Methode reichen. Einen guten Zugang zur Simulation verschiedener Stapelsequenzen bietet das Programm DIFFaX¹⁷, das die Definition von Über-

gangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Schichten nutzt. Somit lassen sich qualitativ die Einflüsse verschiedener Stapelfehler auf die Beugungsdiagramme und Reflexformen simulieren. Die Weiterentwicklung DIFFaX+¹⁸ oder die Implementierung FAULTS in FullProf¹⁹ ermöglichen weiterhin die Verfeinerung struktureller Parameter. Vergleiche mit Modellsimulationen wurden zum Beispiel schon für MoS₂, WS₂ und NbS₂ berichtet, bei denen die Debye-Formel Grundlage zur Berechnung der gestreuten Intensität und damit der Diffraktogramme ist.^{20,21,22} Bei diesem Ansatz wird die gestreute Intensität für eine limitierte Anzahl an Schichten anhand der interatomaren Abstände berechnet, es wird keine Translationsperiodizität im Sinne einer Elementarzelle angenommen. Alternativ dazu ist der Superzellenansatz: Hierbei wird die Elementarzelle in Richtung der Stapelung der Schichten erheblich erweitert und durch Erniedrigung der Symmetrie (in der Regel auf die Raumgruppe P1) werden beliebige Schichtabfolgen möglich. Eine sehr einfache Implementierung, bei der nur hk0- und 00l-Reflexe simuliert werden können, wurde für MoS₂ berichtet.²³ Weiterhin gab es in den letzten Jahren einige Arbeiten, in denen der Superzellenansatz mit expliziten Schichtfolgen implementiert wurde, so dass eine Rietveld-Verfeinerung des Modells möglich ist.^{24,25} Eine wesentliche Erweiterung stellt die Nutzung von Daten aus der Totalstreuung (siehe Kapitel 2.1.1) zur Analyse von Stapelfehlern dar. Da insbesondere die Nahordnung in einer Verbindung extrahiert werden kann, ist es möglich, zunächst die lokale Struktur innerhalb der einzelnen Schichten zu analysieren und dann die komplette Struktur mitsamt der Stapelfehler zu verfeinern, wie es kürzlich anhand von H₃LiIr₂O₆ gezeigt wurde.²⁶ Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass die oftmals gegebene lokale Ordnung sehr gut von der gestörten langreichweitigen Ordnung separat betrachtet werden kann, was den Aufbau eines zuverlässigeren Modells erlaubt.

Die Relevanz der Analyse von Stapelfehlern ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Struktur und Eigenschaften der Materialien. Zum Einen ist die Beschreibung der Domänengröße nanoskaliger Materialien nicht verlässlich möglich, wenn diese mit Stapelfehlern behaftet sind, denn beides führt zu einer Verbreiterung der Reflexe in der Röntgenpulverbeugung. Lassen sich die Stapelfehler modellieren, so kann zumindest eine bessere Beschreibung der Domänengröße erfolgen. Weiterhin können Eigenschaften wie zum Beispiel Magnetismus sensibel auf Stapelfehler reagieren, da Austauschwechselwirkungen abhängig vom Abstand der magnetischen Momente sind. Werden diese durch Stapelfehler oder turbostratische Fehlordnung gestört, so ist zum Beispiel in der Folge magnetische Frustration denkbar.

1.2.3. Fe_{1/3}TaS₂

Die Möglichkeiten TMDCs in ihren Eigenschaften durch Interkalation zu manipulieren sind vielfältig^{27,28,29}, einen Spezialfall stellen Insertionsverbindungen der TMDCs (Nb,Ta)(S,Se)₂ mit den 3d-Elementen V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni dar. Die Entdeckung dieser Verbindungen ging mit der Untersuchung deren kollektiver magnetischen Ordnungsphänomene einher³⁰, was sie von den anderen TMDCs abgrenzt. Rasch erschienen weitere grundlegende Arbeiten zu deren strukturellen und magnetischen Eigenschaften, die sich als ausgesprochen vielfältig herausstell-

ten. Die Konzentration x der 3d-Elemente T in den Verbindungen T_xMQ_2 ist in der Regel mindestens bis $x = 0.33$ gegeben^{30,31,32} und es werden Überstrukturen gebildet, die sich den idealen Konzentrationen $x = \frac{1}{4}, \frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ zuordnen lassen.^{30,32,33,34,35} Für $x = \frac{1}{4}$ findet eine Verdoppelung der Gitterparameter a und b statt ($2a$ -Überstruktur), für die beiden anderen Fälle werden diese um den Faktor $\sqrt{3}$ verlängert ($\sqrt{3}a$ -Überstruktur). Die magnetischen Ordnungstemperaturen liegen unter 200 K und es werden häufig Ferro- und Antiferromagnetismus beobachtet^{32,36}, aber auch helikale Ordnung der magnetischen Momente wie in $Cr\frac{1}{3}NbS_2$ wurde berichtet.³⁷ Innerhalb dieser Gruppe von Verbindungen ist die Reihe Fe_xTaS_2 besonders interessant.

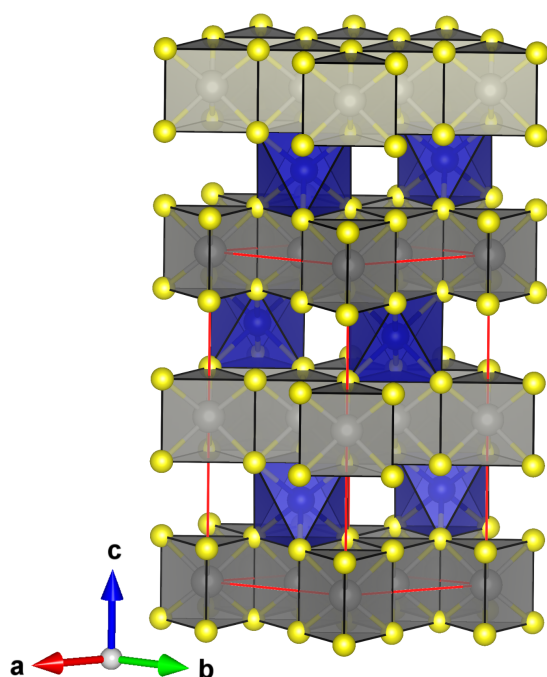


Abbildung 1.2.: Kristallstruktur der Verbindung $Fe\frac{1}{3}TaS_2$, die Elementarzelle ist in rot eingezeichnet.³⁴

externe Felder manipulieren lässt⁴⁰, was ebenso einen Einfluss auf den elektrischen Ladungstransport hat.^{41,42,43,44} Der chirale Magnetismus ist bedingt durch Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen, die in magnetischen Verbindungen ohne Inversionssymmetrie auftreten.⁴⁵ Für $Fe\frac{1}{3}TaS_2$ lassen sich daher interessante Effekte durch die Konkurrenz mit der starken uniaxialen Anisotropie der Magnetisierung entlang der c -Achse^{36,46} erwarten.

Über die magnetischen und elektrischen Eigenschaften von $Fe\frac{1}{3}TaS_2$ gibt es in der Literatur einige Berichte, die hier kurz zusammengefasst werden. In einigen der Arbeiten ist die exakte Stöchiometrie nicht bekannt beziehungsweise liegt nur in der Nähe von $x = 0.33$. Diese Abweichungen resultieren aus der Phasenbreite der Verbindung und der Änderung der Stöchiometrie durch die Kristallzucht mittels

Die Struktur von $Fe\frac{1}{3}TaS_2$ (Raumgruppe $P6_322$) leitet sich vom $2H_a$ Typen des TaS_2 ab, wobei $\frac{1}{3}$ der Oktaederplätze im Zwischenschichtraum in einer geordneten Überstruktur ($\sqrt{3}a$ Überstruktur) durch Eisen besetzt sind (s. Abb. 1.2). Die Überstruktur führt zu einer Verdreifachung des Zellvolumens, die Besetzung der Plätze im Zwischenschichtraum weicht geringfügig von der Idealbesetzung ab.³⁴ Die Ausbildung der Überstruktur ist nicht perfekt, stattdessen werden Domänen in den Kristallen gebildet.³³ Durch die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe ist eine Chiralität der Domänen gegeben³⁸, und über Hinweise auf einen Einfluss der Chiralität auf die elektronische Struktur wurden berichtet.³⁹ Interessant ist die Chiralität auch im Hinblick auf den Magnetismus, die isostrukturelle Verbindung $Cr\frac{1}{3}NbS_2$ zeigt helikale magnetische Ordnung³⁷, die sich gezielt durch

chemischem Gasphasentransport.^{46,47} Es wird ferromagnetische Ordnung mit einer ausgeprägten uniaxialen Anisotropie entlang der c -Achse berichtet^{36,46}, bei einer Temperatur von 4.2 K wird eine Hysterese typisch für einen harten Ferromagneten beobachtet^{46,48}, ähnlich wie für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$.⁴⁷ Die Koerzitivfeldstärken liegen im Bereich 1 - 2.6 T^{46,48} und die Sättigungsmagnetisierung bei 3.8 - 4.2 μ_B ^{46,48}. Die Abweichungen der Koerzitivfeldstärken sind potentiell mit einer anderen thermischen Behandlung der Kristalle zu begründen.⁴⁹ Die Ordnungstemperaturen T_c variieren deutlich von 35 K - 150 K^{36,46,48,50,51}, die magnetischen Eigenschaften können weiterhin durch die chiralen Überstrukturdomänen sowie deren im Vergleich zu $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ größere laterale Ausdehnung beeinflusst sein.³⁸ Die Verbindung ist metallisch leitend^{48,51,52} und für $\text{Fe}_{0.348}\text{TaS}_2$ wurde ein ausgesprochen geringer Magnetwiderstandseffekt im Temperaturbereich von 2 - 100 K berichtet, wohingegen für $x = 0.297$ bis zu 140 % erreicht wurden. Die Größe des Magnetwiderstandes scheint mit der Unordnung beziehungsweise Fehlbesetzung auf den Fe-Plätzen der Überstruktur zu korrelieren.⁴⁸ Über den Hall-Effekt in $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ ist nichts bekannt, hier sind nur der anomale Hall-Effekt in $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ ⁵³ und $\text{Fe}_{0.28}\text{TaS}_2$ ⁵⁴ bekannt.

1.3. Magnetotransport

Der Begriff Magnetotransport beschreibt ganz allgemein den elektrischen Ladungstransport im Festkörper unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes. Die dabei auftretenden Effekte werden sowohl für Anwendungen aber auch zum fundamentalen Verständnis der Eigenschaften einer Verbindung genutzt. Zu den bekanntesten technisch genutzten Effekten zählen der Riesenmagnetwiderstand (GMR), der kolossale Magnetwiderstand (CMR) und der Tunnelmagnetwiderstand (TMR), die in Sensoren zum Auslesen und Beschreiben von Festplatten dienen und an künstlichen Multischichtstrukturen realisiert werden.⁵⁵ Aber auch homogene Festkörper zeigen verschiedene Effekte im Wechselspiel aus Magnetfeld und elektrischem Transport.⁴⁵ Für das Verständnis der Materialeigenschaften wird insbesondere der Hall-Effekt genutzt, der Aufschluss über den Typ, Konzentration und Mobilität von Ladungsträgern gibt. In magnetischen Materialien werden hier zusätzliche Effekte beobachtet, die später genauer erläutert werden. Aber auch der Magnetwiderstand und überlagerte Quantenoszillationen sind für das fundamentale Verständnis von Materialien relevant.^{45,56} Im Folgenden wird ein Einblick gegeben in die Grundlagen und Aspekte aus der aktuellen Literatur, die für das Verständnis der Ergebnisse in den Kapiteln 3.1.3 und 3.2 nötig sind.

1.3.1. Magnetwiderstand in Halbmetallen

Halbmetalle zeichnen sich durch die Koexistenz von Elektronen und Löchern als Ladungsträger aus. Diese Situation entsteht, wenn das Fermi-Niveau von mindestens einem Valenz- sowie einem Leitungsband geschnitten wird.⁴⁵ Somit stehen zwei Ladungsträgertypen mit entgegengesetzter Ladung zur Verfügung mit einer jeweiligen Ladungsträgerkonzentration n und -mobilität μ .

Zur Beschreibung des elektrischen Ladungstransportes und damit des Magnetwiderstandes und Hall-Effektes wird das Zweiband-Modell genutzt, das es erlaubt Beiträge von Elektronen und Löchern zu berücksichtigen. Das Modell ist vereinfachend, da die Bandstruktur in der Realität oftmals Beiträge von mehr als einem loch- oder elektronartigen Band liefert, jedoch ist die Näherung in der Praxis oftmals hinreichend. Die elektrische Leitfähigkeit eines Kristalls ist durch seine Anisotropie abhängig von der Raumrichtung, bei Schichtverbindungen ist diese in der Regel innerhalb der Schichten deutlich größer als senkrecht dazu. Unter Einfluss eines Magnetfeldes B senkrecht zur Stromrichtung bildet sich aufgrund der Lorentzkraft, die auf die Ladungsträger wirkt, eine Hallspannung aus. Diese steht wiederum senkrecht zu Stromfluss und Magnetfeld, gleichzeitig kann sich die Leitfähigkeit σ in Längsrichtung ändern. Die Leitfähigkeit ist in diesem Fall ein Tensor, wobei die Indices xx und xy die Leitfähigkeit ins Längsrichtung beziehungsweise senkrecht dazu anzeigen:⁴⁵

$$\sigma(B) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Ebenso lässt sich der Widerstandstensor schreiben:

$$\rho(B) = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Relevant für die Anpassung an die experimentellen Daten zum Magnetwiderstand und Hall-Effekt sind die Komponenten σ_{xx} und σ_{xy} mit den Ladungsträgerdichten $n_{e/h}$ und -mobilitäten $\mu_{e/h}$ der Elektronen (e) und Löcher (h):

$$\sigma_{xx} = \frac{n_e e \mu_e}{1 + (\mu_e B)^2} + \frac{n_h e \mu_h}{1 + (\mu_h B)^2} \quad (1.3)$$

$$\sigma_{xy} = \left[n_e \mu_e^2 \frac{1}{1 + (\mu_e B)^2} - n_h \mu_h^2 \frac{1}{1 + (\mu_h B)^2} \right] e B \quad (1.4)$$

Aus den Gleichungen 1.3 und 1.4 wird die simple Summation der Beiträge deutlich, was die bevorzugte Betrachtung der Leitfähigkeiten anstelle der Widerstände erklärt, deren Ausdrücke im Zweiband-Modell für $\rho_{xx/xy}$ vergleichsweise kompliziert sind.

Während im Einband-Modell kein MR-Effekt erwartet wird, lässt sich im Zweiband-Modell ein transversaler Magnetwiderstand erwarten, der sogenannte orbitale MR-Effekt. Dieser tritt bei einer senkrechten Orientierung von Magnetfeld und Stromfluss zueinander auf.^{45,56} Der MR-Effekt ist durch Gleichung 1.5 definiert:

$$MR(\%) = \frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(B = 0)}{\rho_{xx}(B = 0)} \quad (1.5)$$

Dieser wächst für ein kompensiertes Halbmetall, in dem $n_e = n_h$ und $\mu_e = \mu_h$ gilt, unbegrenzt mit B^2 an. Bei ungleichen Dichten und Beweglichkeiten der Ladungsträger wird für hohe Felder eine Sättigung des MR-Effektes erwartet, abhängig

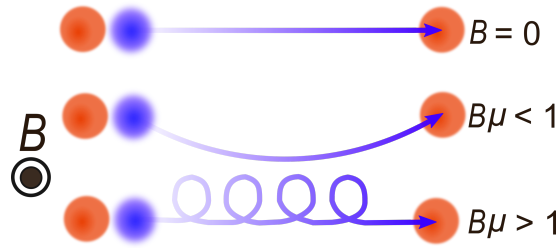


Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung der Trajektorien eines bewegten Ladungsträger (blau) unter Einfluss eines Magnetfeldes zwischen zwei Streuereignissen (orange). Abbildung nach ⁵⁷.

vom Grad des Ungleichgewichtes. Diese Annahme gilt nur für Materialien mit geschlossenen Bahnen auf den Fermi-Flächen senkrecht zum Magnetfeld B . Sind entsprechende offene Bahnen vorhanden, so wird ein nicht-sättigendes Verhalten in jedem Fall erwartet.⁵⁶ Veranschaulichen lässt sich der orbitale MR-Effekt mithilfe der Abbildung 1.3. Ohne B -Feld bewegen sich die Ladungsträger linear zwischen zwei Streuereignissen, die freie Weglänge wird über die Dichte an Defekten limitiert. Durch ein kleines B -Feld senkrecht zur Bewegungsrichtung ($B\mu < 1$) werden die Ladungsträger über die Lorentzkraft von der linearen Bewegung abgelenkt, wodurch die effektive Weglänge und damit auch der Widerstand zunehmen. Erheblich wird der Effekt, wenn die Ladungsträger zwischen zwei Streuereignissen vollständige Umläufe auf den sogenannten Landau-Bahnen erreichen ($B\mu > 1$).^{56,57} Dies sind die quantisierten Kreisbahnen auf die die Ladungsträger im Feld gezwungen werden, diese liegen in einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld B . Da dieses beim transversalen MR-Effekt senkrecht zum elektrischen Feld steht, ergibt sich eine spiralförmige Wegstrecke in der Ebene. Eine große freie Weglänge durch eine geringe Konzentration an Gitterdefekten, also eine besonders reine Probe, sowie eine hohe Ladungsträgermobilität führen in diesem Bild zu einem großen transversalen MR-Effekt.

Nach der Entdeckung des nicht-sättigenden MR-Effektes in WTe_2 ² wurde eine ganze Reihe weiterer Verbindungen, insbesondere Halbmetalle, im Hinblick auf diese Eigenschaft untersucht. Neben dem semiklassischen Bild, das zunächst auch für WTe_2 angenommen wurde, wurde eine ganze Reihe weiterer Erklärungsansätze entwickelt, insbesondere die Topologie der Bandstrukturen rückte in den Fokus. Cd_3As_2 ist ein Dirac-Halbmetall und der MR-Effekt wird auf einen Schutz der Ladungsträger vor Streuung im Nullfeld zurückgeführt, der im Feld graduell aufgehoben wird.⁵⁸ Für die Weyl-Halbmetalle NbP ⁵⁹, WP_2 und MoP_2 ⁶⁰ wird die Topologie der Bandstruktur als Ausgangspunkt für die hohe Ladungsträgermobilität angegeben, für WP_2 wird auch ein Schutz der Ladungsträger vor Rückstreuung angenommen.⁶⁰ Allerdings ist auch eine gegenläufige Interpretation bekannt ist, bei der das semiklassische Bild mit einer hohen Ladungsträgermobilität als Ursache betont wird.⁶¹ In einer Arbeit über den MR-Effekt der Verbindungen LaSb und LaBi wurde das Mischung von Bändern mit p - und d -Charakter in den Ladungsträgeraschen am Fermi-Niveau als mögliche Ursache diskutiert. Es wurde anhand von Rechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) gezeigt, dass sich dies auch für

WTe₂, NbSb₂ und PtSn₄ nachweisen lässt. Weiterhin wurde auch hier auf Ladungsträgerkompensation als eine weitere wesentliche Ursache verwiesen.⁶² Für PtSn₄ gibt es in weiteren Arbeiten widersprüchliche Angaben über den Grad der Kompensation der Ladungsträger^{63,64}, während die hohe Ladungsträgermobilität über Messungen der Quantenoszillationen bestätigt wurde.⁶⁵ In einer weiteren Arbeit wird wiederum die Verbindung von Topologie der Bandstruktur, Dirac-Punkten und dem MR-Effekt betont.⁶⁶

Auch unter den halbmimetischen Übergangsmetallchalkogeniden sind für zahlreiche Verbindungen neben WTe₂ ausgeprägte MR-Effekte berichtet worden. Das leichtere Homolog MoTe₂ erreicht bei $T = 2$ K und $\mu_0 H = 9$ T Werte im Bereich 10^5 %⁶⁷, die nur um eine Größenordnung kleiner sind wie der Bereich von 10^6 % der für WTe₂ erreicht wurde.⁶⁸ Theoretische Arbeiten schlagen diese Materialien als Kandidaten für sogenannte Weyl-Halbmimetalle vor.^{69,70} Die experimentellen Ergebnisse zum Nachweis dieser Eigenschaft sind widersprüchlich, wie in einem Übersichtsartikel⁷¹ berichtet wurde. Die zu HfTe₂ isostrukturellen Verbindungen aus der Gruppe IV unterscheiden sich jedoch deutlich in den Werten der höchsten berichteten transversalen MR-Effekte: Während diese für TiTe₂ unter 2 % liegen^{72,73}, wurden an dünnen Filmen von ZrTe₂ Werte bis zu 3000 % nachgewiesen, diese Verbindung wird zudem als topologisches Material diskutiert.⁷⁴ Interessanter Weise werden für NbTe₂ und TaTe₂ nur Werte unter 200 % berichtet.^{75,76} Möglicherweise ist dies bedingt durch die vergleichsweise hohen Ladungsträgerdichten und die auftretenden Ladungsdichtewellen. Die Übergangsmetalltelluride der späten Übergangsmetalle NiTe₂⁷⁷, PdTe₂ und PtTe₂^{78,79} zeigen Werte im Bereich 10^2 - 10^3 %. In den gleichen Arbeiten werden diese Verbindungen als mögliche Dirac-Halbmimetalle diskutiert.

Aus diesem kurzen Überblick wird deutlich, dass es widersprüchliche Ansätze in der Literatur gibt, um den transversalen MR-Effekt in Halbmimetallen zu erklären. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde gezeigt, dass sich der ausgeprägte MR-Effekt für elementares Antimon sehr gut mit dem semiklassischen Bild des orbitalen MR-Effekt beschreiben lässt, Abweichungen von der Skalierung mit B^2 lassen sich demnach gut mit leichten Abweichungen von idealer Kompensation und einer Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität vom Magnetfeld modellieren.⁸⁰ Somit könnte der semiklassische Ansatz letztlich alle Beobachtungen wieder unter einem Erklärungsansatz vereinen. Dabei ist es zwanglos möglich, dass die Topologie der Bandstruktur in einigen Fällen durchaus Ursache einer hohen intrinsischen Ladungsträgermobilität ist, wenn auch die Reinheit der Verbindungen ebenso eine Rolle spielt. Die Vielzahl der in den letzten Jahren zu diesem Thema veröffentlichten Arbeiten und Interpretationen belegt, wie wichtig zunächst eine große Basis an verschiedenen Verbindungen ist, um letztlich nach einer gemeinsamen Ursache eines Phänomens suchen zu können. Lässt sich diese nicht finden, so bleibt die Möglichkeit verschiedener mikroskopischer Ursachen für eine Eigenschaft.

1.3.2. Magnetwiderstand und Hall-Effekt in ferromagnetischen Materialien

Die Charakteristika im Ladungstransport magnetischer Materialien unterscheiden sich erheblich von denen in Kapitel 1.3.1 diskutierten Eigenschaften der Halbmalle. Generell kann für ferromagnetische Materialien ein negativer MR-Effekt erwartet werden, der um die Ordnungstemperatur T_c maximal ist.⁵⁶ Der Widerstand metallischer Ferromagnete steigt mit der Temperatur gegen T_c durch die steigende Spinunordnung (neben dem phononischen Beitrag), was sich durch ein externes Feld reduzieren lässt, daraus resultiert der negative MR-Effekt. Allerdings wird häufig ein komplexeres Wechselspiel aus magnetischer Ordnung, Temperatur, Magnetfeld und MR-Effekt gefunden, wie zum Beispiel der von der Stöchiometrie abhängige positive, feldabhängige Magnetwiderstand in Fe_xTaS_2 zeigt.⁴⁸ Hier wird ein maximaler MR-Effekt bei tiefen Temperaturen erreicht, wenn die Stöchiometrie x zwischen den idealen Werten für die Überstrukturen (0.25, 0.33) liegt, das Maximum des MR-Effektes wird mit der Koerzitivfeldstärke erreicht. Es wird die Ausbildung der $\sqrt{3}a$ Überstruktur beobachtet, nur müssen Defekte in der Überstruktur vorliegen. Die dazu benachbarten Momente lassen sich leichter antiparallel ausrichten, was als Ursache für den MR-Effekt angesehen wird.⁵⁴

Neben dem normalen Hall-Effekt (NHE) durch die Lorentz-Kraft wird ein weiterer Beitrag zur Hall-Spannung in ferromagnetischen Materialien beobachtet. Dieser sogenannte anomale Hall-Effekt (AHE) folgt im Verlauf qualitativ oftmals der Magnetisierung M der Verbindung. Dieses Verhalten wurde nach seiner Entdeckung zunächst empirisch beschrieben: Danach summieren sich der normale Hall-Widerstand ρ_{NHE} und der anomale Hall-Widerstand ρ_{AHE} ^{45,81}:

$$\rho_{xy} = \rho_{NHE} + \rho_{AHE} = R_H B + R_{AHE} \mu_0 M \quad (1.6)$$

Die Koeffizienten R_H und R_{AHE} sind der normale und anomale Hall-Koeffizient und temperaturabhängige, materialspezifische Konstanten. Anhand der Gleichung 1.6 folgt direkt, dass bei kleinen Feldern der anomale Beitrag dominiert, während bei höheren Feldern und gesättigter Magnetisierung der normale Hall-Effekt dominiert. Es werden drei wesentliche Ursachen für den AHE angenommen^{45,81}: Der intrinsische AHE und die beiden extrinsischen Mechanismen des Skew-Scattering (asymmetrische Streuung) und des Side-Jump. In der Regel tragen alle Mechanismen zum AHE in einem Material bei, häufig kann aber ein dominanter Mechanismus identifiziert werden.

Die beiden extrinsischen Mechanismen beruhen auf der Wechselwirkung der Ladungsträger mit Störstellen unter Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung. Beim Skew-Scattering skaliert ρ_{AHE} linear mit ρ_{xx} während für den Side-Jump $\rho_{AHE} \propto \rho_{xx}^2$ gilt. Letzteres gilt auch für den intrinsischen AHE, der von Störstellen unabhängig ist. Der intrinsische AHE ist nur von der Topologie der Bandstruktur abhängig. Die Ladungsträger erhalten durch ihre Bewegung im Kristall eine zusätzliche Komponente senkrecht zur Bewegungsrichtung die mit dem Berry-Fluss verknüpft ist, der wiederum aus der gebrochenen Zeitumkehrsymmetrie in ferromagnetischen Verbindungen resultiert.^{45,81}

Nimmt man den intrinsischen Mechanismus über die Berry-Phase als Ursache für den anomalen Hall-Effekt an, dann lässt sich der anomale Hall-Koeffizient mit dem Längswiderstand und dem Skalierungsfaktor S_H in Zusammenhang bringen⁵³:

$$R_{AHE} = \frac{S_H \rho_{xx}^2}{\mu_0} \quad (1.7)$$

Damit lässt sich Gl. 1.6 umschreiben:

$$\rho_{xy} = R_H B + S_H \rho_{xx}^2 M \quad (1.8)$$

Da der Beitrag durch den Side-Jump Mechanismus ebenso mit ρ_{xx}^2 skaliert, ist eine Trennung der Beiträge schwierig. Gleichung 1.8 zeigt, wie sich der Magnet-, und Hall-Widerstand sowie die Magnetisierung als experimentelle Beobachtungen mittels zweier Koeffizienten in Einklang bringen lassen.

Eine Einordnung ist weiterhin über σ_{xx} und dessen Relation zur anomalen Hall-Leitfähigkeit σ_{xy}^{AHE} in drei Kategorien möglich: Für $\sigma_{xx} > 10^6 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ist der Bereich hoher Leitfähigkeit, in dem das Skew-Scattering dominiert und $\sigma_{xy}^{AHE} \propto \sigma_{xx}$ gilt. In dem Bereich $\sigma_{xx} < 10^4 (\Omega\text{cm})^{-1}$ spricht man vom „Bad metal regime“ und $\sigma_{xy}^{AHE} \propto \sigma_{xx}^\alpha$ mit $\alpha \sim 1.6$.⁸² Zwischen den Grenzfällen liegt der intrinsische Bereich, in dem annähernd keine Abhängigkeit von σ_{xx} besteht und man nimmt an, dass der intrinsische Mechanismus dominiert.⁸¹

Neben dem anomalen Hall-Effekt kann auch der topologische Hall-Effekt (THE) auftreten. Dieser ist eine zusätzliche Komponente in der Beschreibung des Hall-Widerstandes⁸³:

$$\rho_{xy} = \rho_{NHE} + \rho_{AHE} + \rho_{THE} \quad (1.9)$$

Erwartet wird dieser Effekt unter anderem für ferromagnetische Verbindungen mit nicht trivialen Spinanordnungen, wie zum Beispiel Systemen in denen Skyrmionen auftreten oder Chiralität der Spins vorliegt.^{84,85} Eine besonders gut untersuchte Verbindung aus dieser Gruppe ist MnSi, das in einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur kristallisiert.⁸¹ Hierdurch werden sogenannte Dzyaloshinsky-Moriya (DM) Wechselwirkungen möglich⁴⁵, die mit der Austauschwechselwirkung in Konkurrenz stehen, was wiederum zu einer helikalen Anordnung der Spins führt. Für MnSi konnte ein topologischer Hall-Effekt nachgewiesen werden, der mit dem Auftreten von Skyrmionen in einem begrenzten Temperatur-Magnetfeld Bereich verbunden ist.⁸⁶

Aufgrund der fehlenden Inversionssymmetrie in der Raumgruppe $P6_322$, in der $\text{Fe}_{1/3}\text{TaS}_2$ kristallisiert, ist auch hier die Konkurrenz von DM-Wechselwirkungen und Austauschwechselwirkung zu erwarten, was potentiell zu einer nicht-trivialen Textur der Spins führt. In der Folge ist auch ein THE in dieser Verbindung potentiell möglich, jedoch muss zunächst der AHE nach Gleichung 1.8 überprüft werden. Mögliche Differenzen zum Experiment sind dann ein Hinweis auf einen THE⁸³, wobei der kausale Schluss zum Beispiel auf Skyrmionen dann nicht eindeutig ist und weitere Experimente zu deren Nachweis nötig sind.⁸⁷

2. Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen zur Paarverteilung sowie der Rietveldverfeinerung in Kombination mit globaler Optimierung erläutert, da diese Methoden keine Standardverfahren sind. Danach werden das experimentelle Vorgehen zu den in Kapitel 3.2 vorgestellten Ergebnissen vorgestellt. Alle weiteren experimentellen Details sind in den Veröffentlichungen und eingereichten Manuskripten dargestellt.

2.1. Charakterisierung

2.1.1. Paarverteilungsfunktion

Röntgenpulverbeugung (XRPD) ist eine der Standardmethoden zur Charakterisierung kristalliner, anorganischer Verbindungen, sei es zur qualitativen oder quantitativen Phasenanalyse, Verfeinerung von Strukturen mit der Rietveldmethode^{88,89} oder gar zur *ab-initio* Strukturlösung.⁹⁰ Die Observable sind die Bragg-Reflexe, die durch konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlung am langreichweitig geordneten Gitter des Kristalls zustande kommt. Dies ist zugleich eine Limitierung der Methode, da strukturelle Fehlordnung oder Nanomaterialien mit geringer Größe der kohärent streuenden Domänen sich nur begrenzt oder gar nicht mit XRPD erfassen lassen. Die Paarverteilungsfunktion (PDF, aus dem Englischen: Pair Distribution Function) ist eine komplementäre Methode. Diese nutzt nicht nur die Information in den Bragg-Reflexen, sondern die gesamte von der Probe kohärent und elastisch gestreute Röntgenstrahlung, woher die alternative Bezeichnung als Totalstreuung rührt. Sie liefert ein Verteilungshistogramm der interatomaren Abstände im Realraum und erlaubt damit im Vergleich mit XRPD eine intuitivere Interpretation der Daten. Neben Röntgenstrahlung werden auch Neutronen oder Elektronen als Strahlung genutzt, mit ihren spezifischen Vor- und Nachteilen.⁹¹ Für diese Arbeit wird speziell auf den Fall der Totalstreuung mit Röntgenstrahlung eingegangen, da nur diese genutzt wurde.

Die für die PDF nötigen Messdaten gleichen auf den ersten Blick einem Pulverdiffraktogramm, jedoch wird bis zu wesentlich höheren Beugungsordnungen gemessen. Die maximal erreichbare Beugungsordnung ist durch die Wellenlänge der Strahlung limitiert. Der Streuvektor Q beschreibt die Differenz zwischen einfallender und gestreuter Strahlung der Wellenlänge λ unter dem Winkel Θ ⁹¹:

$$Q = \frac{4\pi \sin\Theta}{\lambda} \quad (2.1)$$

Der maximal erreichbare Streuvektor Q_{max} limitiert die Auflösung Δr der PDF im Realraum und kann über den Zusammenhang

$$\Delta r \approx \frac{\pi}{Q_{max}} \quad (2.2)$$

abgeschätzt werden. Bei großen Werten für Q_{max} wird die Auflösung durch die Auslenkungsparameter limitiert.⁹² Für typische Diffraktometer lassen sich Werte von $\Theta_{max} \sim 80^\circ$ erreichen, womit sich für die Strahlungsarten Cu- $K_{\alpha 1}$, Mo- $K_{\alpha 1}$ und Ag- $K_{\alpha 1}$ Werte von $Q_{max} \sim 8, 17.5$ und 22 \AA^{-1} und $\Delta r \sim 0.4, 0.18$ und 0.14 \AA ergeben. Da bei Röntgenstrahlung bedingt durch den Atomformfaktor die Intensität der gestreuten Strahlung mit $\frac{\sin\Theta}{\lambda}$ abfällt sind gerade bei hohem Q lange Messzeiten nötig, um eine hinreichende Zählstatistik zu erreichen. Die Notwendigkeit von hohem Photonenfluss bei gleichzeitig geringer Wellenlänge macht es besonders attraktiv PDF mittels Synchrotronstrahlung geeigneter Wellenlänge zu messen, wie zum Beispiel am Messplatz P02.1 am DESY⁹³, wo eine Wellenlänge von 0.207 \AA ein Q_{max} bis $\sim 25 \text{ \AA}^{-1}$ bei Messzeiten von wenigen Minuten ermöglicht. Um Vorzugsorientierung zu vermeiden werden die Proben überwiegend in Kapillaren gemessen, bei entsprechend harter Strahlung sind auch bei Elementen hoher Ordnungszahl Durchmesser von $\sim 0.5\text{-}1 \text{ mm}$ ohne signifikante Absorptionseffekte möglich.

Die Aufbereitung der Messdaten ist aufwendiger im Vergleich zur XRPD, im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür das Programm PDFgetX3⁹⁴ verwendet, das in der xPDFsuite⁹⁵ enthalten ist. Beiträge der Probenumgebung (z.B. Kapillare) werden durch Subtraktion einer Messung der Probenumgebung ohne Probe erreicht.⁹¹ Weitere Korrekturen für inelastische, inkohärente und mehrfache Streuung sind in PDFgetX3 implementiert. Die korrigierten Intensitäten $I(Q)$ werden auf den durchschnittlichen Atomformfaktor entsprechend der Elementzusammensetzung der untersuchten Verbindung normalisiert und so die Strukturfunktion $S(Q)$ erhalten⁹²:

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} - \frac{\langle f^2(Q) \rangle}{\langle f(Q) \rangle^2} + 1 \quad (2.3)$$

Durch die Normalisierung auf den mittleren Atomformfaktor werden Messwerte bei großem Q in Relation verstärkt, was die Notwendigkeit einer guten Zählstatistik verdeutlicht. Die PDF $G(r)$ wird durch Fourier-Transformation von $S(Q)$ erhalten, was gleichzeitig einer Transformation vom reziproken (Q)-Raum in den Realraum (interatomarer Abstand r) entspricht⁹²:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2.4)$$

Die Schritte der Datenreduktion sind in Abbildung 2.1 anhand von Messdaten von nanostrukturiertem WS_2 gezeigt. Rauschen bei großen Q -Werten von $S(Q)$ sowie die Transformation mit endlichem Q_{max} führen zu zusätzlichen Oszillationen in der PDF, die sich nur über eine bessere Zählstatistik und ein größeres Q_{max} minimieren lassen.⁹¹ Die Signale in der PDF entsprechen interatomaren Abständen, die Interpretation der Daten und der zugrundeliegenden Struktur kann damit insbesondere bei kleinen Abständen intuitiv erfolgen, eine kleine Illustration ist dazu in Abbildung 2.1 gegeben. Das Integral der Signale ist proportional zur relativen Häufigkeit (Multiplizität) der Abstände sowie der lokalen Elektronendichte der Streupartner.⁹¹ Mit zunehmendem Abstand r werden die Signale schwächer,

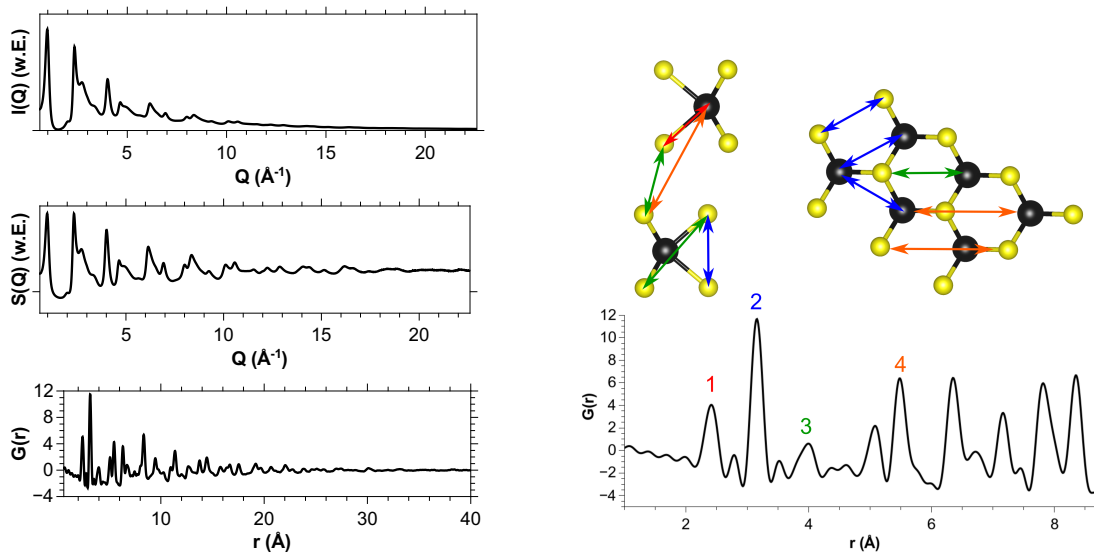


Abbildung 2.1.: Links: Schritte der Datenreduktion von den korrigierten Intensitäten $I(Q)$ über die Strukturfunktion $S(Q)$ zur PDF $G(r)$. Rechts: Zuordnung ausgewählter interatomarer Abstände anhand von $2H\text{-WS}_2$ an Messdaten von WS_2 geringer Stapelfehlerdichte.⁹⁶

was instrumentell durch die limitierte Auflösung im Q -Raum bedingt ist, wie auch gegebenenfalls durch eine geringe Domänengröße der Kristallite im Bereich von nm.⁹² Damit ist für Nanopartikel eine Bestimmung der mittleren Domänengröße aufgrund der räumlich begrenzten Kohärenz der Streuprozesse möglich, jedoch muss dabei auch die Dämpfung aufgrund der endlichen Auflösung beachtet werden.

2.1.2. Rietveldverfeinerung und globale Optimierung

Bei der Rietveldmethode^{88,89} findet eine Anpassung zwischen berechneten und gemessenen Diffraktogrammen statt. Durch Verfeinerung struktureller Parameter wie zum Beispiel Gitterparameter, fraktioneller Koordinaten der Atome oder Besetzungszahlen wird die Übereinstimmung optimiert und somit Informationen über die Struktur der untersuchten Probe erhalten, wie auch über die quantitative Zusammensetzung einer mehrphasigen Probe. Alle Phasen müssen dafür kristallin sein, es gibt allerdings auch Verfahren um den amorphen Anteil zu bestimmen.⁹⁰ Analog lassen sich auch PDF-Daten an Strukturmodelle anpassen^{90,91}, wie es zum Beispiel in TOPAS-Academic⁹⁷ ab Version 6 implementiert ist. Es gibt weitere Ansätze, die ohne das Konzept der Elementarzelle arbeiten, wie zum Beispiel Reverse Monte Carlo Methoden, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll.^{90,91} Eine besondere Stärke von TOPAS ist die Möglichkeit, verschiedene Datensätze simultan an ein Modell anzupassen. Somit ist es möglich, die Informationen über die Nahordnung (PDF) als auch langreichweitige Ordnung (XRPD) in einem Modell zu beschreiben.

Die Rietveld-Methode arbeitet nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei werden die anzupassenden Parameter variiert, so dass eine bessere Überein-

stimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Datensatz erreicht wird. Ein generelles Problem hierbei ist, dass möglicherweise nur ein lokales Minimum gefunden wird, jedoch nicht das globale. Dies wird umso wahrscheinlicher, je mehr Parameter zur Optimierung zur Verfügung stehen, es ist also eine globale Optimierung der Parameter nötig. Eine in TOPAS-Academic implementierte Lösung ist das sogenannte Simulated Annealing, das zur *ab-initio* Strukturlösung verwendet wird.⁹⁸ Das Verfahren imitiert das langsame Abkühlen zum Beispiel einer Legierung, bei dem ein Ordnungszustand erreicht wird. Die Temperatur ist beim Simulated Annealing der Grad an Auslenkung der strukturellen Freiheitsgrade, wie zum Beispiel Positionen von Atomen, erfahren. Dadurch lassen sich andere Minima im Parameterraum erreichen, da die Temperatur systematisch in Zyklen erhöht und dann schrittweise gesenkt wird. Die große Zahl an freien Parametern lässt sich durch chemische Intuition verringern. Sind Bausteine der Struktur wie komplexe Ionen oder Schichten bekannt, so lassen sich diese als feste Fragmente ('Rigid Bodies') behandeln, für die nur Translation und Rotation als Freiheitsgrade verbleiben. Zusätzlich lassen sich zum Beispiel Bindungslängen und -winkel parametrisieren und nach der globalen Optimierung verfeinern.^{90,92} Eine vergleichsweise neue Entwicklung ist die globale Optimierung von Stapelsequenzen über die Kombination von Simulated Annealing mit der Beschreibung der Schichten als Rigid Bodies.²⁴ Aus der großen Anzahl möglicher Schichtsequenzen in einer Superzelle in Kombination mit Parametern wie Gitterkonstanten, Auslenkungsparametern oder Atompositionen in den Rigid Bodies resultiert die Notwendigkeit einer globalen Optimierung aller Parameter, um eine möglichst optimale Anpassung zu erreichen.

2.2. Fe_xTaS_2 - Synthesen und Analytik

Die Synthesen und EDX-Untersuchungen wurden von Julian Hansen durchgeführt, alle weiteren Arbeiten vom Verfasser dieser Arbeit.

Synthesen

Die Synthese polykristalliner Proben erfolgte über konventionelle Hochtemperatursynthesen und die Kristallzucht über chemischen Gasphasentransport.⁹⁹

Für die Herstellung von polykristallinem $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ mit 40 % Anreicherung an ^{57}Fe ¹ (Probenbezeichnung PS119) wurden stöchiometrische Mengen Fe (Alfa Aesar, 99.9 %) und ^{57}Fe (Cyclotron Instruments, 99.9 %), Ta (chempur, 99.9 %) und S (Alfa Aesar, 99.9995 %) mit einer Gesamteinwaage von 1 g eingewogen, innig im Mörser verrieben und in eine bei 900 °C ausgeheizte Quarzglasampulle überführt. Elementares Eisen wurde bis zur Verwendung inert gelagert (Glove-Box, MBraun, Argon-Atmosphäre, $p_{\text{O}_2} \leq 1$ ppm, $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1$ ppm). Die Ampulle wurde nach dem Spülen mit Argon auf einen Druck p von $\leq 5 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wurde innerhalb von 9 h auf 450 °C aufgeheizt, nach 24 h Haltezeit wurde für 4 Tage auf 900 °C erhitzt und dann innerhalb von 24 h auf

¹Die Probe wird weiterhin für Untersuchungen mit Mößbauer-Spektroskopie genutzt, wofür die Anreicherung mit ^{57}Fe nötig ist.

Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampulle wurde unter Inertbedingungen geöffnet und das schwarze, leicht gesinterte Pulver gemörsert. Das Produkt wurde bis zur Verwendung inert im Handschuhkasten gelagert. Eine ansonsten identische Probe wurde nach dieser Vorschrift ohne ^{57}Fe Anreicherung hergestellt (Probenbezeichnung PS15). Das Material ist gelinde empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit wie die entsprechende Lagerung einer kleinen Menge einer vergleichbaren Probe über Monate zeigte, wobei sich das Produkt in ein röntgenamorphes, weißes Pulver umwandelte.

Für die chemischen Transportreaktionen wurden die Elemente Fe (Alfa Aesar, 99.9 %), Ta (chempur, 99.9 %) und S (Alfa Aesar, 99.9995 %) mit einer Gesamteinwaage von 1 g eingewogen (Details siehe Tabelle 2.1) und innig im Mörser verrieben. Das Transportmittel CBr_4 (Fluka, min. 99.8%) wurde in eine bei 900 °C ausgeheizte und mit Argon geflutete Quarzglasampulle mit 16 mm Innendurchmesser überführt und das Gemenge der Elemente hinzugegeben. Das untere Ende der Ampulle wurde sodann mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um ein Verdampfen des Transportmittels beim darauf folgenden Evakuieren auf $p \leq 5 \cdot 10^{-4}$ mbar zu verhindern. Beim Abschmelzen der Ampullen (Länge circa 15 cm) wurde auf ein zügiges Arbeiten geachtet, um das Transportmittel nicht zu verflüchtigen. Das Reaktionsgut wurde auf die zugeschmolzene Seite der Ampulle transferiert, um eine Nukleation der Kristalle auf der gleichmäßiger geformten Seite der Ampulle zu ermöglichen. Die Vorreaktion der Elemente erfolgte zunächst bei 450 °C für einen Tag und anschließend für 2 Tage bei 900 °C im inversen Gradienten, was gleichzeitig dem Klartransport diente. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle gedreht und im natürlichen Gradienten eines Ein-Zonen-Ofens von 900 °C \rightarrow \sim 800 °C für 7 - 10 Tage zur Kristallzucht belassen und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Da die Abkühlrate einen Einfluss auf die Ausbildung der Überstruktur hat⁴⁹, wurden die Ampullen in einem weiteren Ofen erneut auf 800 °C aufgeheizt und innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Öffnen der Ampullen wurden die Bodenkörper zunächst mit Aceton, dann mit verdünnter Lösung von Natriumthiosulfat (Grüssing, 97 %), Wasser und zum Trocknen erneut mit Aceton gewaschen. Die Behandlung mit Thiosulfat hat sich als geeignet erwiesen, um schnell Halogen und Metallhalogenide von den Kristallen zu entfernen. Für den Versuch CVT62 wurde Br_2 als Transportmittel verwendet, das aus CuBr_2 gewonnen und in die Ampulle einkondensiert wurde. Hierfür wurde eine Apparatur nach Literaturvorschrift verwendet.⁹⁹

Die Stöchiometrie wurde durch energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDX) (Phillips ESEM XL 30 mit EDX-Detektor von EDAX) an mindestens zwei Einkristallen bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV bestimmt. An jedem Kristall wurde über drei Messpunkte mit jeweils 120 s Integrationszeit gemittelt.

Messungen der physikalischen Eigenschaften

Für Messungen des elektrischen (Hall-)Widerstandes wurden mit einem Skalpell dünne ($\leq 200 \mu\text{m}$), rechteckige Stücke aus einem Kristall herausgetrennt. Die Kontaktierung erfolgte mit Drähten aus Gold (Heraeus HD2, Durchmesser 50 μm), die mit Leitsilber (Plano, Acheson 1415) auf der Probenoberfläche befestigt wurden.

Tabelle 2.1.: Liste der Einwaagen in mg für die Transportreaktionen, die entsprechenden Stöchiometrien für Fe_xTaS_2 der Ausgangsbodenkörper und Ergebnisse der EDX-Analysen.

Probenbezeichnung	x Ausgangsbodenkörper	Fe	Ta	S	Transportmittel	x Kristalle
GPT16	0.29	61.9	692.6	245.5	22.6	0.28-0.29
GPT18	0.36	75.9	682.6	241.7	29.4	0.32-0.33
GPT21	0.37	77.7	680.9	241.3	26.2	0.31-0.32
CVT62	0.31	- ²	-	-	14	0.24-0.25

² Als Ausgangsbodenkörper wurde polykristallines $\text{Fe}_{0.31}\text{TaS}_2$ verwendet.

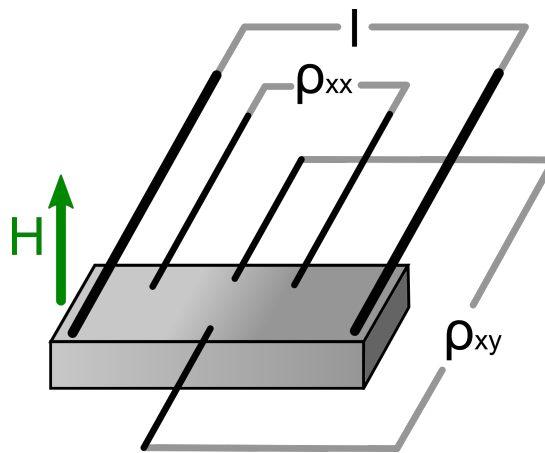


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Messgeometrie nach der Vierpunktmethode. Der Längswiderstand ρ_{xx} wird parallel zum Stromfluss abgegriffen während der Hall-Widerstand ρ_{xy} senkrecht dazu gemessen wird. Das Magnetfeld H steht senkrecht zur Probenoberfläche.

Um gute Kontakte zu erhalten wurden zunächst mit einem feinen Pinsel die Kontaktpunkte mit Leitsilber definiert, dann die Drähte darauf platziert und mit Leitsilber befestigt. Die Anordnung der Drähte für die Messungen des Längs- (ρ_{xx}) und Hall-Widerstandes (ρ_{xy}) sind schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Messungen wurden mit dem PPMS (Quantum Design) durchgeführt. Für temperaturabhängige Messungen wurde mit konstanten Heiz- und Kühlraten von 1 K/min gearbeitet, die Stromstärke I betrug jeweils 5 mA (niederfrequente Wechselstromquelle). Zur Bestimmung des temperaturabhängigen Hall-Koeffizienten wurden Messungen mit $\mu_0 H = \pm 9$ T durchgeführt, durch die nach $(\rho_{xy}(+9\text{T}) - \rho_{xy}(-9\text{T}))/2$ Fehler durch nicht ideale Anordnung der Kontakte eliminiert wurden. Diese Fehler beruhen auf der finiten Größe der Kontakte relativ zur Probe, ungleichmäßige Form und nicht perfekt transversale Anordnung. Für Magnetisierungsmessungen wurden Kristalle an einem Quarzstab (Quantum Design) mit einem Lack (GE 7031, Cryoandmore, Neuss) befestigt.

Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die Serien der 00l-Reflexe der Einkristalle wurden an einem Panalytical X'Pert Pro-MPD (mit Cu-K $_{\alpha}$ Strahlung, $\frac{1}{16}^{\circ}$ Divergenzblende, Göbel-Spiegel, Parallelplattenkollimator, primärer und sekundärer Soller (0.04 Rad), PIXcel-1D Detektor) in Reflektionsgeometrie aufgenommen. Für die Rocking-Curves wurde zusätzlich mit einem Receiving-Slit (0.18 mm) gearbeitet. Als Referenzprobe wurde BaF $_2$ (Laser Company) verwendet, die Profilkurve des Instrumentes wurde durch Anpassung eines Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt Profils bestimmt (Implementierung in Topas-Academic⁹⁷ Version 6). Polykristalline Proben wurden an dem gleichen Gerät in Reflektionsgeometrie mit primärem und sekundärem Soller (0.04 Rad) und $\frac{1}{4}^{\circ}$ Divergenzblende gemessen.

Für die Beugungsuntersuchungen der Einkristalle in [001]-Orientierung wurde mit einem Skalpell ein dünnes Stück ($\leq 100 \mu\text{m}$) von einem Kristall abgetrennt und mit Scotch-Tape am Probenhalter befestigt. Die Messungen erfolgten an einem Panalytical Empyrean (Cu-K $_{\alpha}$ Strahlung, $\frac{1}{2}^{\circ}$ Divergenzblende, fokussierender Spiegel, primärerem und sekundärem Soller (0.04 Rad), PIXcel-1D Detektor) in Transmissionsgeometrie. Die Profilkurve des Instrumentes wurde anhand einer Messung von LaB $_6$ (NIST SRM 660c) als Standard über ein Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt Profil ermittelt.

Alle Verfeinerungen struktureller Parameter wurden mit dem Programm Topas-Academic⁹⁷ Version 6 durchgeführt, die Güteparameter R_{wp} und GOF (goodness of fit) wurden aus den Verfeinerungen erhalten. Für die Experimente mit einkristallinen Proben an den Pulverdiffraktometern wurden diese Werte nicht angegeben. Aufgrund der ausgesprochen geringen Halbwertsbreite der Reflexe fallen auch kleine Abweichungen in der Anpassung überproportional ins Gewicht. Neben der Anpassung der Reflexprofile sind insbesondere Beiträge durch von Cu-K $_{\beta}$ - und W-L $_{\alpha 1}$ -Strahlung erzeugte Zusatzreflexe und sogenannte tube-tails⁹² zu nennen. Die Betrachtung der Differenzplots ist bei diesen besonderen Methoden deutlich sinnvoller.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Kumulativer Hauptteil

In diesem Kapitel werden veröffentlichte Artikel sowie eingereichte Manuskripte vorgestellt die im Rahmen dieser Dissertation entstanden sind. Den jeweiligen Artikeln und Manuskripten vorangestellt ist eine Zusammenfassung mit den wichtigsten Ergebnissen.

3.1.1. *Nanostructured tungsten sulfides: insights into precursor decomposition and the microstructure using X-ray scattering methods*

In dieser Arbeit wurde der ungewöhnlich komplexe, mehrstufige Mechanismus des thermischen Abbaus des neuen Thiotungstates $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{WS}_4)$ aufgeklärt. Normalerweise verläuft der thermische Abbau von Thiotungstaten über die intermediäre Bildung von röntgenamorphem WS_3 zu nanoskaligem WS_2 . Mit Hilfe umfangreicher Thermoanalytik sowie *in-situ* XRPD Untersuchungen konnten bei der thermischen Zersetzung von $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{WS}_4)$ zwei kristalline Intermediate identifiziert werden, die vor der Bildung von WS_3 gebildet werden. Beide konnten durch Abbruchversuche abgefangen und mittels Elementaranalyse, Schwingungsspektroskopie und XRPD umfangreich charakterisiert werden. Neben dem bekannten $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ wurde das bislang unbekannte, gemischt kationische $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{NH}_4)\text{WS}_4$ identifiziert und dessen Struktur konnte aus XRPD-Daten gelöst und verfeinert werden.

Die Formen der Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm der Abbauprodukte zeigen eindeutig die Anwesenheit von Stapelfehlern und turbostratischer Fehlordnung an. Die Domänengröße liegt im Bereich von nm, was ebenso zu einer Verbreiterung der Reflexe in den XRPD-Diagrammen führt. Eine 'klassische' Analyse der XRPD-Daten kann nicht eindeutig zwischen Domänengröße und Fehlordnung unterscheiden, was jedoch mit der Analyse von PDF-Daten möglich ist. In dieser Arbeit wurden XRPD- und PDF-Daten kombiniert und in einem Superzellenansatz mit einem Modell verfeinert, das die Beschreibung sowohl von Fehlordnung als auch Domänengröße erlaubt. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass dieses Modell die Unterscheidung von Stapelfehlern und turbostratischer Fehlordnung erlaubt. Dies konnte durch den Vergleich der Modellierung an den über thermischen Abbau und über eine Hochtemperatursynthese erhaltenen Proben nachgewiesen werden. Der neue analytische Ansatz stellt einen erheblichen Fortschritt gegenüber den bisher für diese Verbindung durchgeführten Studien zur Mikrostruktur dar und demonstriert eindrücklich, wie die Kombination von Beugungs- und Streumethoden zur exakteren Beschreibung fehlgeordneter Materialien beitragen kann.

Mit Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen an nanostrukturierten Proben konnten die Ergebnisse der Modellierung der Mikrostruktur bestätigt werden. Außerdem konnte auch belegt werden, dass die Näherung mit dem Superzellenansatz an Grenzen stößt. Die Domänengrößen sind in dem Material durch Verteilungsfunktionen gegeben und weitere Realstruktureffekte wie zum Beispiel verbogene Schichten können nicht explizit modelliert werden, da diese mit dem Konzept einer Elementarzelle nicht vereinbar sind.

Veröffentlicht in: *Dalton Trans.* **2019**, 48, 1184-1201.

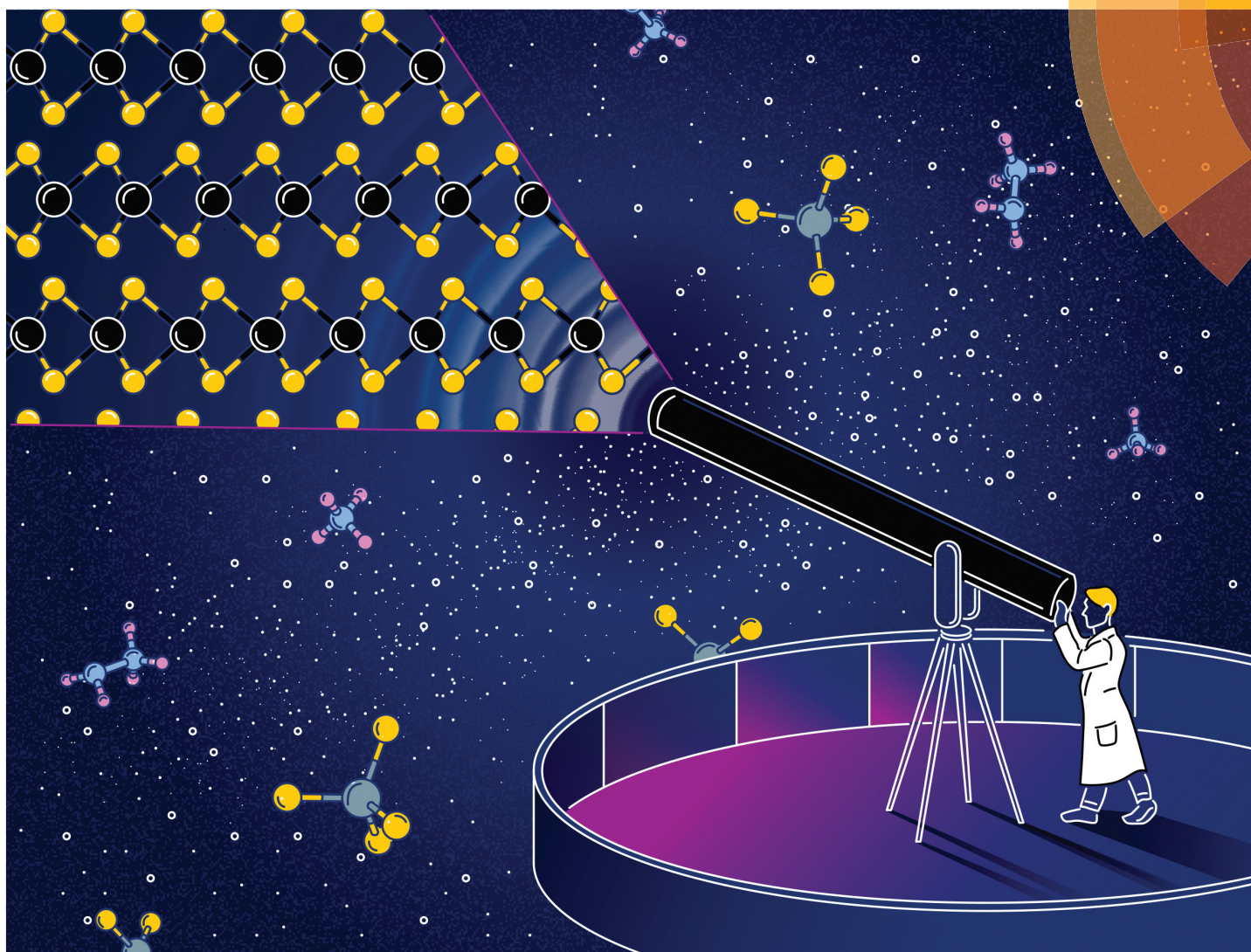
DOI: 10.1039/c8dt04205e

© The Royal Society of Chemistry 2019

Dalton Transactions

An international journal of inorganic chemistry

rsc.li/dalton



ISSN 1477-9226



PAPER

Wolfgang Bensch *et al.*
Nanostructured tungsten sulfides: insights into precursor decomposition and the microstructure using X-ray scattering methods

PAPER

Cite this: *Dalton Trans.*, 2019, **48**,
1184Nanostructured tungsten sulfides: insights into
precursor decomposition and the microstructure
using X-ray scattering methods†Sebastian Mangelsen,^a Bikshandarkoil R. Srinivasan,^b Ulrich Schürmann,^c
Lorenz Kienle,^c Christian Näther^a and Wolfgang Bensch^{a*}

Herein we present an in-depth study of precursor derived tungsten sulfides, with a focus on their micro- and local structures. We prepared a new tetrathiotungstate based precursor $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{WS}_4$ and unveiled the details of its unique decomposition mechanism by a combination of *in situ* and *ex situ* analytical techniques. Upon heating the precursor, a new compound with composition $(\text{NH}_4)(\text{N}_2\text{H}_5)\text{WS}_4$ is formed by the decomposition of one hydrazinium molecule. Above ~ 190 °C, $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ crystallized as the second crystalline intermediate followed by successive decomposition to WS_2 via amorphous WS_3 upon increasing the temperature. Using X-ray diffraction, total scattering data and pair distribution function (PDF) analyses we are able to develop a detailed picture of the microstructure of nanosized WS_2 samples obtained by the thermal decomposition of the precursor. The microstructure is described by global optimization of the stacking pattern of WS_2 slabs in a supercell containing a large number of layers. The results clearly demonstrate that both stacking faults and random shifts of the WS_2 layers contribute to the disorder in the material. This is significantly distinct to bulk materials, where solely stacking faults with no turbostratic disorder components were found.

Received 21st October 2018,
Accepted 26th November 2018

DOI: 10.1039/c8dt04205e

rsc.li/dalton

Introduction

Since the discovery of the outstanding properties of graphene¹ many layered materials became the focus of research.^{2–6} One of these layered materials is tungsten disulfide, WS_2 , which is extensively studied due to a variety of possible applications including the following: as a photocatalyst in the hydrogen evolution reaction (HER),^{7–10} as a gas sensor,^{11,12} for water purification,¹³ as an electrochemical supercapacitor¹⁴ or in photovoltaics.¹⁵ WS_2 can be prepared by different synthetic protocols and the most convenient way is a high temperature synthesis using the elements as starting materials. The use of this synthetic approach leads to the formation of highly crystalline products with a (nearly) perfect stoichiometry. Another synthetic methodology is the thermal decomposition of suitable precursors such as $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$.^{16,17} The decomposition

proceeds in two steps with intermediate formation of amorphous WS_3 at about 280 °C and poorly crystalline, defect-rich WS_2 is obtained at about 340 °C.^{18–20} Other potentially suitable precursors are compounds with the general composition $(\text{R}_4\text{N})_2\text{WS}_4$ (R = alkyl chain).^{21–23} But such starting materials require much higher decomposition temperatures until nearly C, N and H free WS_2 is obtained. In the search for a precursor allowing the preparation of phase pure WS_2 by thermal decomposition at relatively low temperatures we prepared the new compound $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{WS}_4$, determined its crystal structure and investigated its optical and thermal properties. Nanostructured materials are well known to be prone to defects as they represent a metastable state of matter, and layered materials are especially prone to dislocations, stacking faults and turbostratic disorder. For MoS_2 , WS_2 and *e.g.* intercalated NbS_2 , many efforts were made for modelling faults in the layered structures and the resulting ill-shaped reflections in the experimental X-ray diffraction patterns.^{24–31} Refinement of turbostratic disorder in exfoliated and restacked MoS_2 intercalated with organic cations has recently been demonstrated.^{32–34} Total scattering – also known as pair distribution function (PDF) – has only scarcely been applied to such layered compounds, *e.g.* to lithiated MoS_2 ,³⁵ restacked WS_2 ,³⁶ Ag_xMoS_2 ³⁷ or a molybdenum polysulfide chalcogel.³⁸ Recently, it has been demonstrated that Rietveld refinement compatible

^aInstitute of Inorganic Chemistry, Kiel University, Max-Eyth Straße 2, D-24118 Kiel, Germany. E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

^bDepartment of Chemistry, Goa University, Goa 403 206, India

^cInstitute for Materials Science, Kiel University, Kaiserstraße 2, 24143 Kiel, Germany. E-mail: srini@unigoa.ac.in

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1873857 and 1873859. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8dt04205e

global optimisation approaches to model stacking faults in layered materials using a supercell approach is a powerful tool to tackle defective layered materials.^{39–42} To the best of our knowledge this method has yet not been applied to nanostructured WS₂, especially not in an approach that involves simultaneous refinement of XRD and PDF data. Here, we demonstrate that characterization using IR and Raman spectroscopy, chemical analyses, thermoanalysis, HRTEM, nitrogen sorption and simultaneous XRD and PDF refinement yields a comprehensive picture of the microstructure of highly defective WS₂.

Experimental section

Preparation of [N₂H₅]₂WS₄ (HTT)

Ammonium tetrasulfidodtungstate (ATT),⁴³ [NH₄]₂WS₄ (20.0 g, 57.4 mmol), was dissolved in distilled water (360 mL) and stirred to complete dissolution under purging with nitrogen. 99% hydrazine hydrate (39 mL, 779 mmol) was added and the solution was purged with nitrogen for 24 h, a methodology adapted from the literature.⁴⁴ After the addition of methanol (300 mL) the mixture was cooled to –18 °C. After one week, yellow crystals of HTT (9.9 g, 26.2 mmol, 46% yield) were obtained by filtering and washing with isopropanol (~50 mL) and diethylether (~100 mL). The product was stored in a refrigerator. Special care must be taken when handling hydrazine due to its hazardous nature.

IR data (in cm⁻¹): 3275, 3216, 3030, 1592, 1496, 1491, 1218, 1094, 1070, 953, 948 (ν_{N-N}), 481, 450 (ν_3), 188 (ν_4).

Raman data: 479 (ν_1), 448 (ν_3), ~200 (ν_2) and 188 (ν_4) cm⁻¹.

Anal. found (calcd): H 2.54 (2.59), N 14.69 (14.88), S 33.39 (34.6)%.

Single crystal X-ray diffractometry

Intensity data for HTT were collected on a STOE Stadi-4 diffractometer at room temperature using graphite monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). The crystal showed dimensions of $0.2 \times 0.15 \times 0.14 \text{ mm}^3$. A numerical absorption correction was performed. The structure was solved with direct methods using SHELXS-97⁴⁵ and refinement was carried out against F^2 using SHELXL-97.⁴⁶ All non-hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined using the riding model with fixed isotropic displacement parameters. The technical details of data acquisition and some selected refinement results are summarized in Table S1.†

Thermoanalytical measurements

Simultaneous differential thermal analyses, thermogravimetry and mass spectrometry were performed in Al₂O₃ crucibles using the Netzsch STA 409 CD apparatus equipped with skimmer coupling to a quadrupole mass spectrometer QMA 400 (max. 512 amu) from Balzers under a helium flow of 50 mL min⁻¹ at a heating rate of 4 K min⁻¹. A second empty

crucible was used as a reference and corrections for buoyancy and current effects were applied.

Ex situ samples for crystal structure determination: 150 mg of HTT were loaded in silica ampoules (inner diameter: 8 mm, length ~ 15 cm), evacuated and sealed. The ampoules were heated over one hour to 160 °C in a tube furnace. Ampoule one (A1) was removed after 20 minutes, and ampoule two (A2) after 60 minutes.

IR and Raman spectroscopy

A Genesis FTIR spectrometer from ATI Mattson was used for collecting IR spectra in the range from 400 to 4000 cm⁻¹.

Raman spectra were recorded with a Bruker IFS 66 Fourier transform Raman spectrometer (wavelength: 541.5 nm) in the region from 100 to 3500 cm⁻¹.

Preparation of bulk WS₂

Stoichiometric amounts of the elements (W: 99.9995%, abcr, S: 99.9995%, Alfa Aesar) were loaded in a fused silica ampoule which was sealed at $p \sim 1 \times 10^{-4}$ mbar. After slow heating to 450 °C for one day the temperature was raised to 900 °C for another 5 days and finally the furnace was allowed to cool to room temperature naturally during ~8 h. The ampoule was opened in air, and the free floating powder was stored in air.

Powder X-ray diffraction

In situ X-ray powder diffraction (XRPD) was carried out on a STOE STADI-P diffractometer with Cu-K α_1 radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), a Ge(111) monochromator, a DECTRIS® MYTHEN 1 K detector and a STOE capillary furnace. Samples were prepared in 0.5 mm quartz capillaries, and the material (8 mg) was diluted with amorphous carbon (2 mg) to minimize absorption effects. During the measurement the capillaries were kept under flowing Ar. *Ex situ* powder patterns were collected on a Panalytical Empyrean diffractometer equipped with Cu-K α radiation, a focusing mirror and a PIXEL 1D detector.

Synchrotron XRD and PDF were collected at PETRA III, beamline P02.1 (DESY, Hamburg), using photons of 60 keV ($\lambda = 0.2072 \text{ \AA}$).⁴⁷ Samples were measured in 0.5 mm glass capillaries and for PDF analysis an empty glass capillary was measured to account for its background. Instrumental contributions to line broadening (XRPD) and dampening (PDF) were corrected by measurements of the standard material LaB₆ (NIST SRM 660c) and described using a Thompson–Cox–Hastings pseudo-Voigt function and dampening⁴⁸ with radius r respectively. The program suite Topas-Academic^{49,50} was used for structure solution and refinements.

N₂ sorption experiments

The sorption measurements were carried out with a BelSorpMax system. The samples were degassed at $T = 100 \text{ °C}$. The nitrogen purity was 5.0.

Results and discussion

Crystal structure of HTT

HTT crystallizes in the space group $P2_12_12_1$ with four formula units in the unit cell. There are two unique $N_2H_5^+$ cations and one independent WS_4^{2-} anion with all atoms located at general positions. The $[WS_4]^{2-}$ moiety deviates from an ideal tetrahedron both by W-S bond lengths (ranging from 2.182(11) to 2.200(12) Å) and by S-W-S angles (108.10(5) to 110.34(5)°). The distortion is likely the result of S...H hydrogen bonding interactions and was also observed previously in several tetrathiotungstate compounds.^{23,51-56} The $[WS_4]^{2-}$ anion is surrounded by two crystallographically distinct hydrazinium ions. The hydrazinium cations (N3 and N4) make up an infinite chain connected by N...H bonds along the *b*-axis (Fig. 1, right) and the protonated N atom N3 is linked to the hydrazinium cation (N1 and N2) by N...H hydrogen bonds. This side chain is linked by S...H-N bonds to the sulfur atoms S3 and S4, while S2 is linked to the backbone of the hydrogen network *via* N3. Data and description of the infrared- and Raman spectra of HTT can be found in Fig. S1.†

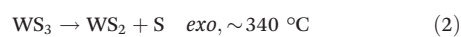
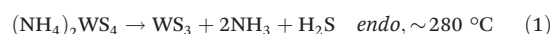
The Hirshfeld surface analysis is a powerful tool for gaining a detailed picture of close intermolecular contacts.⁵⁷⁻⁶³ The Hirshfeld surface reflects the distance from the surface to the nearest atom outside the surface, d_e , and the distance from the surface to the nearest atom within the molecule, d_i . Then a normalized contact distance d_{norm} is calculated on the basis of d_i and d_e taking into account the van der Waals (vdW) radii: $d_{norm} = ((d_i - r_{vdwi})/r_{vdwi} + (d_e - r_{vdwe})/r_{vdwe})$, (r_{vdwi} and r_{vdwe} : van der Waals radii of the atoms). Red areas on the Hirshfeld surface indicate interatomic distances which are shorter than the sum of the vdW radii, while white to blue colors are used for distances longer than the sum of the vdW radii. The two-dimensional representation of the three-dimensional

Hirshfeld surface is called fingerprint plot displaying the d_e , d_i pairs. In Fig. 2, the Hirshfeld surface of the anion and the fingerprint plots of the anion and cations are shown. The flat bright red regions on the Hirshfeld surface of the anion (Fig. 2, top left) are caused by S...H interactions making 92.6% of the intermolecular interactions, and which are seen in the fingerprint plot as spikes (Fig. 2, top right). The next important contribution stems from non-covalent S...S interactions (6%) located in the fingerprint plot at $d_i-d_e \approx 1.8$ Å.

The fingerprint plots of the two independent hydrazinium cations (Fig. 2, bottom left and right) exhibit remarkable differences. For N1 and N2, only one clear spike occurs for H...S bonds (d_e-d_i : 1.58–0.9 Å, 68.5%), a broad distribution of H...H interactions (22.9%), and N...H contacts (d_e-d_i : 1.3–0.9 Å, 7.3%), but no N...H bonds are observed. In contrast, the fingerprint plot for N3 and N4 shows three spikes which are caused by intermolecular S...H contacts (spike at d_e-d_i : 1.5–0.85 Å, 51.7%), H...H interactions (26.1%), N...H bonds (spike at d_e-d_i : 1.2–0.8 Å, 7.4%) and H...N contacts (spike at d_e-d_i : 0.8–1.2 Å, 14.8%). Obviously, the different intermolecular interactions between the two unique $N_2H_5^+$ cations are caused by the different arrangements in the unit cell.

Thermal analyses

ATT is known to decompose in two steps according to:^{18,19}



The temperatures indicated were reported for decomposition under a nitrogen atmosphere.¹⁹ The TG curve for HTT (Fig. 3) displays two mass steps in the range up to 600 °C; however the DTA trace indicates a more complex decomposition mechanism. The first mass loss (24%) is accompanied

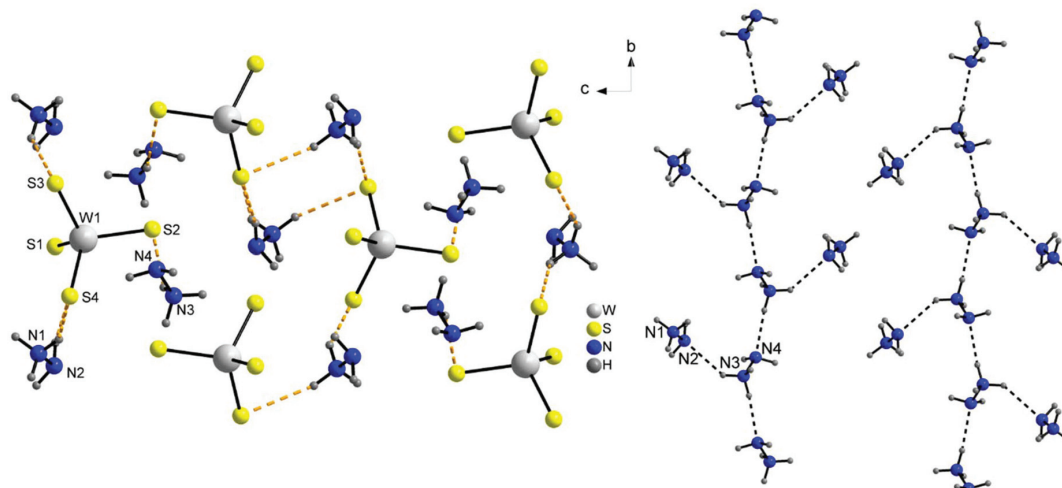


Fig. 1 View of the arrangement of the cations and anions in the structure of the title compound HTT: dashed lines indicate S...H interactions up to 2.7 Å (left) and the intermolecular H bonding between the two independent hydrazinium cations (right).

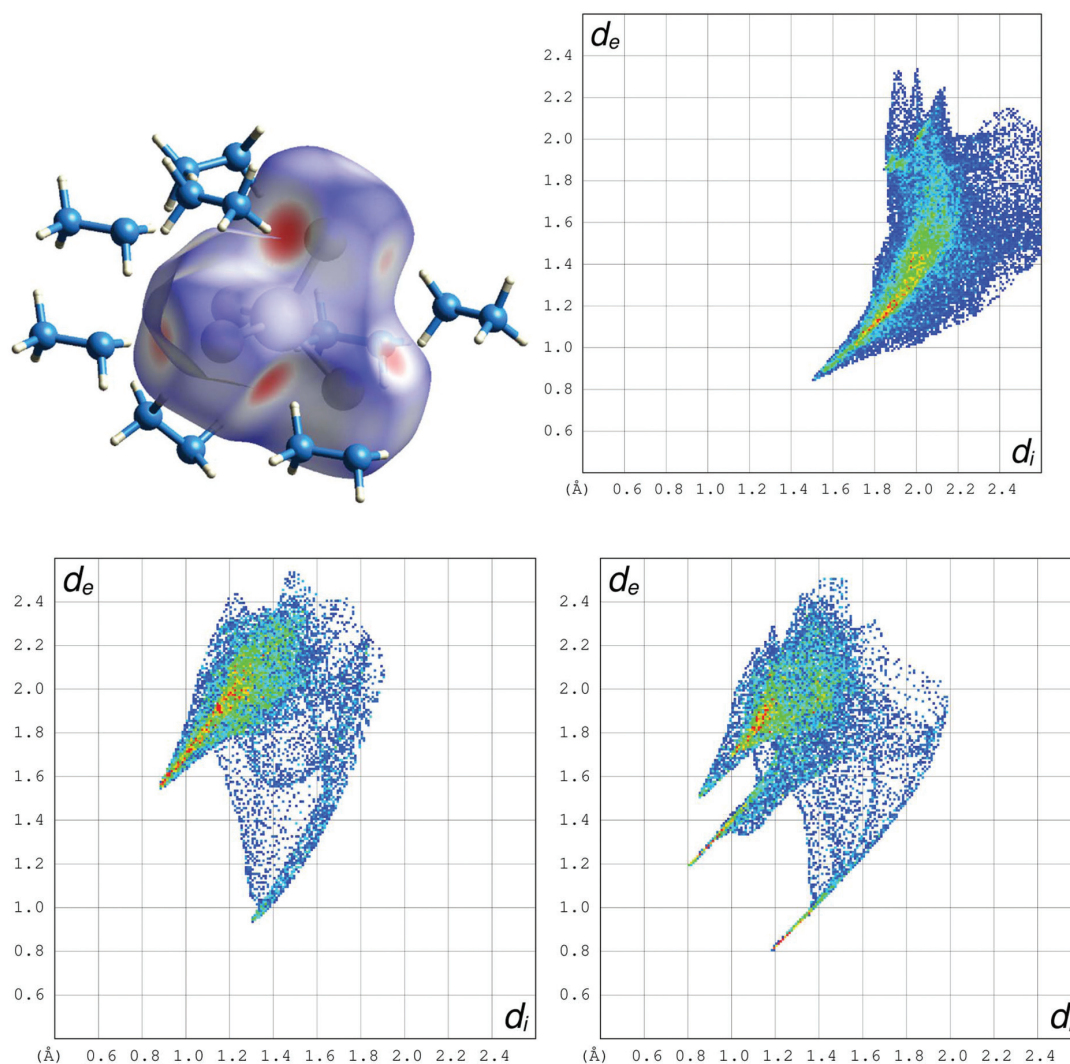


Fig. 2 The Hirshfeld surface of the WS_4^{2-} anion (top, left) and the corresponding fingerprint plot (top, right). Bottom, left: the fingerprint plot of N1 and N2 containing $N_2H_5^+$ cations and bottom, right: the fingerprint plot of N3 and N4 containing $N_2H_5^+$ cations. d_e and d_i correspond to the distances from the surface to the nearest atom outside the surface and to the nearest atom of the molecule, respectively.

by an exothermic event at a peak temperature (T_p) of 187 °C that seems to involve multiple thermal reactions. At around 210 °C, an endothermic signal is observed ($T_p = 239$ °C) upon further heating. The DTG curve reveals that the mass step is actually comprised of two sequential steps. The second mass step is accompanied by an exothermic event and a mass loss of 9.2% ($T_p = 347$ °C). This exothermal event is caused by a crystallization process and sulfur removal, as also reported for $(NH_4)_2WS_4$ ($T_p = 339$ °C).¹⁹ The simultaneously recorded mass spectrum shows emission of the masses $m/z = 16$ and 17 (NH_2 and NH_3) starting at about 160 °C. The intensity of these signals decreases at about 200 °C and increases with further increase of the temperature. Two new signals ($m/z = 32, 34$; probably H_2S and S) appear at $T > 200$ °C and all mass signals

disappear at $T > 260$ °C. We note that all mass signals occur at the onsets of the exothermic and endothermic events. On increasing the temperature, another signal with $m/z = 32$ is detected which can be assigned to the emission of sulfur.

In situ X-ray diffraction experiments

As the results of the thermoanalytical investigation indicated a more complex thermal decomposition reaction, temperature dependent XRPD experiments were performed. Surprisingly, HTT does not directly decompose to WS_3 (Fig. 4, bottom) as in the case of ATT (Fig. 4, top); instead a structural phase transition occurs at a temperature where the first mass step was observed in the TG curve. The first reflections of an intermediate crystalline compound appear at $T = 130$ °C (Fig. 4, bottom),

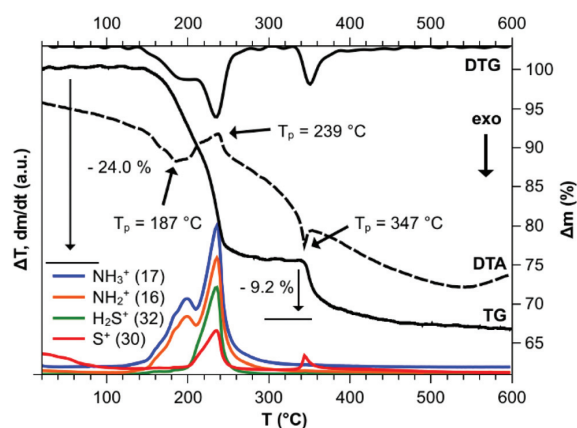


Fig. 3 TG, DTG, DTA and MS curves of the thermal decomposition of HTT. Mass losses are given for the two decomposition steps and masses m/z are indicated in parentheses with assigned ions for the different MS traces.

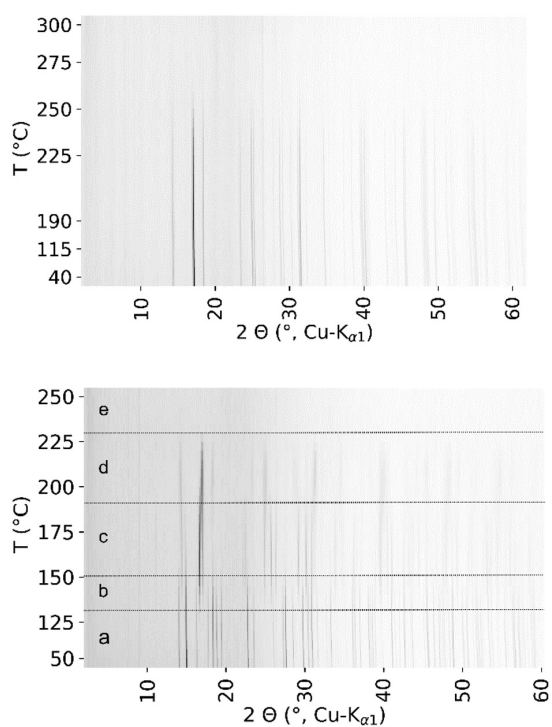


Fig. 4 Evolution of the *in situ* XRPD patterns with increasing temperature for ATT (top) and HTT (bottom). Dashed horizontal lines indicate phase transitions from HTT (a), to HTT + intermediate (b), intermediate (c), ATT (d) and finally to the amorphous material (e).

which coexists with the starting material HTT for only about 20 °C. Upon further heating, a second crystalline phase occurs starting at about 190 °C, and the reflections of this phase can be assigned to the structure of ATT crystalliz-

ing in the orthorhombic space group $Pnma$ (HS-ATT). Above 230 °C all reflections disappear, presumably because the sample is decomposed into an amorphous material. We note that the different temperatures obtained with DTA-TG and *in situ* XRPD are likely due to the different thermal treatments, as the DTA-TG data were acquired under continuously increasing temperature, while the diffraction data were acquired at fixed temperatures with acquisition times of about 0.5 h per powder pattern. Additionally, the differing gas atmospheres may play a role because a gas flow was used for DTA-TG experiments while for X-ray powder diffraction investigations a static atmosphere was present. Under the former conditions, gaseous reaction products are constantly removed which is not the case for the latter experiments.

In order to further elucidate the structural nature of the intermediate phases, we synthesized larger amounts of the phases that occur upon decomposition of HTT up to 230 °C. Sample A1 shows the powder pattern observed *in situ* in the temperature range 130–190 °C (Fig. 5), that of A2 (Fig. 6) corresponds to the phase observed above 190 °C. Elemental analysis of A1 yielded a S/W ratio of 4 and a N/W ratio of 3. The IR spectrum displays bands assignable to both ammonium and hydrazinium cations (Fig. 7). The Raman spectrum (Fig. S3†) clearly shows a splitting of the deformation vibrations located at 170 cm^{-1} , likely caused by the different cations. All results indicate the sum formula $(\text{NH}_4)(\text{N}_2\text{H}_5)\text{WS}_4$ (AHTT) for the intermediate crystalline phase A1.

The X-ray powder pattern of sample A1 could be indexed using singular value decomposition⁶⁴ in an orthorhombic cell, and the extinction conditions are in agreement with the space groups $Pnma$ (point group mmm) and $Pna2_1$ (point group $mm2$). The centrosymmetric space group is more likely and, therefore, $Pnma$ was chosen for structure solution. The crystal structure was solved *ab initio* using global optimisation⁶⁵ from XRPD data. The structure was refined using rigid bodies in the z -matrix notation for all three ions with fixed interatomic distances and angles for the cations and a flexible WS_4 tetrahedron. The background was modeled using a one on x function combined with an artificial phase, which models the halo caused by the amorphous content (diluent and capillary). The sum formula combined with space group symmetry requires the ions to be located on the mirror planes, which was accounted for by fixing the location to $b = 0.25$ and allowing rotation only around β . The experimental XRPD pattern is in good agreement with that calculated with the crystallographic data obtained by the Rietveld refinement⁶⁶ (Fig. 5). We note that an ordered arrangement of the cations was used, although one can expect a certain degree of disorder on their positions. However, a disordered arrangement did not improve the fit significantly. AHTT is isopunctual to ATT with an ammonium ion replaced by hydrazinium (a comparison is shown in Fig. S4,† and structural data are provided in Table S2†).

The second *ex situ* sample A2 is identical to ATT in terms of the crystal structure, vibrational spectra and elemental compo-

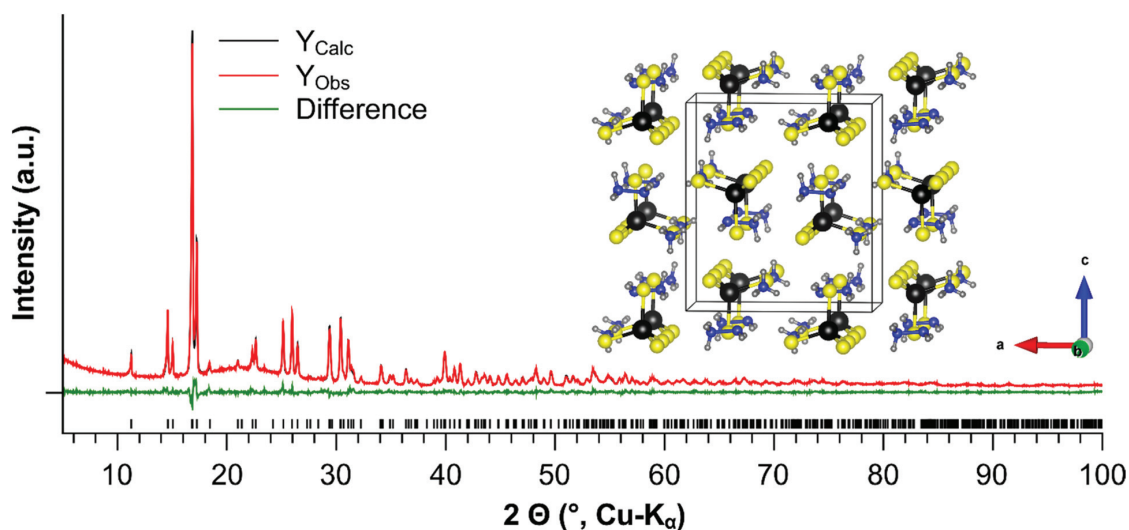


Fig. 5 Observed (black) and calculated patterns (red) and the difference (green) for the intermediate phase AHTT (sample A1); black bars indicate Bragg reflection positions for AHTT. An inclined view of the structure is shown in the inset.

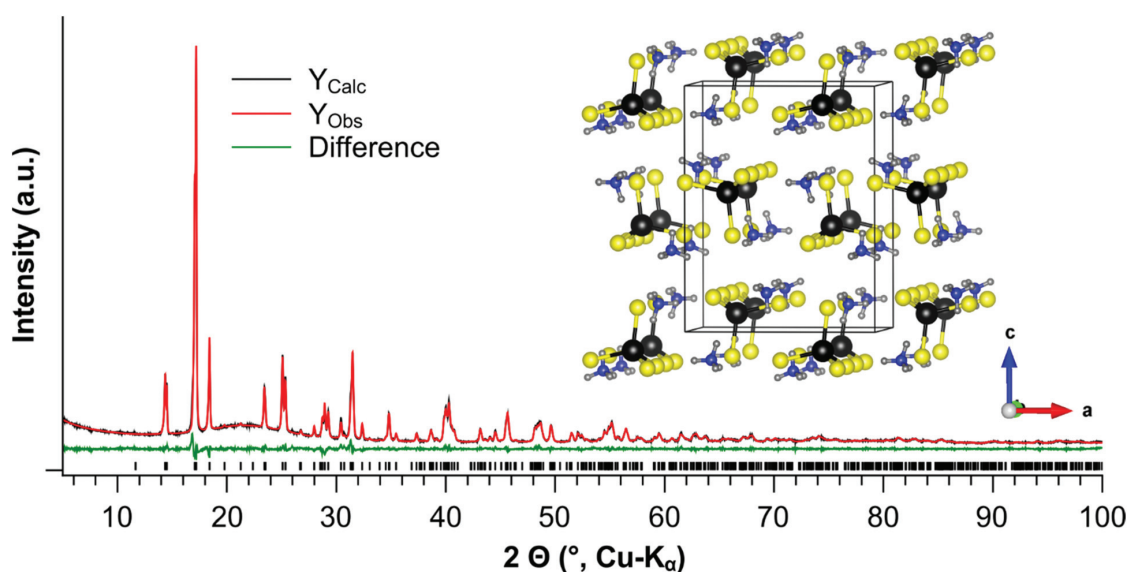
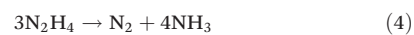


Fig. 6 Experimental (black) and calculated (red) pattern for sample A2 that is identified as ATT; the difference is shown in green; black bars indicate the Bragg reflection positions. The inset shows an inclined view on the structure.

sition with only a small impurity of AHTT. When comparing the structures of ATT and AHTT the positions of the cations are very similar with only minor shifts that are likely caused by the hydrogen bonding network that is formed when the hydrazinium cation is involved. These interactions may be responsible for the shorter *a*-axis and the larger *c*-axis upon the isopunctual phase transition. On the basis of the results dis-

cussed above the thermal decomposition of HTT should occur *via* the following steps, with hydrazine being known to decompose according to different reaction pathways:^{44,67}



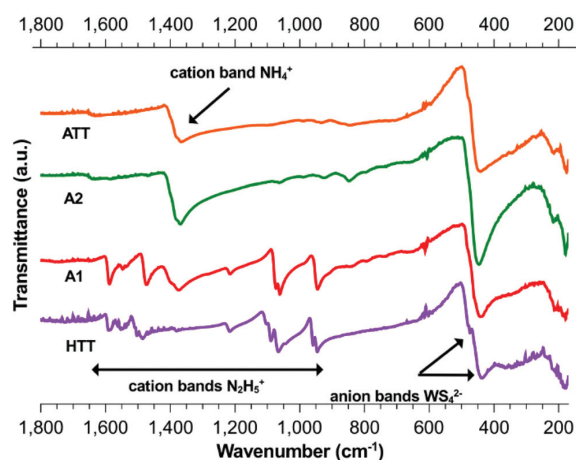
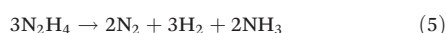
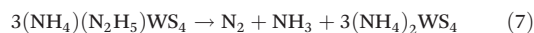
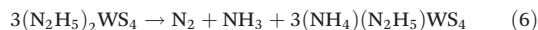


Fig. 7 Infrared spectra of ATT, HTT and the *ex situ* samples A1 and A2. Note that for A1 the cation bands of both N_2H_5^+ and NH_4^+ are present while A2 shows only the cation band for NH_4^+ .

or in an intermediate way:



Because the emission of N_2 is accompanied by the release of NH_3 we assume that eqn (4) and (5) are most adequate to describe the process, and a further distinction is not possible. Based on eqn (4) one can formulate:



Both reactions (3) and (4) are exothermic⁶⁷ in agreement with the heat flow observed in the DTA measurement (eqn (6)), and together with the crystallisation of the second phase the ‘buckled’ shape of the DTA curve can be well explained. The two-step decomposition of HTT *via* AHTT to ATT is formally described by steps (6) and (7), and the reactions according to steps (8) and (9) are in agreement with the literature.^{18,19,68} The reactions (6)–(8) sum up to an expected mass loss of 26%, while the observed mass loss of 24% is slightly lower. This discrepancy can be explained by the residual contents of N and H in WS_3 , in agreement with our observations from combustion analysis (*vide infra*). The expected mass loss according to (9) is larger (11.4%) compared to the observed mass loss of 9.2%, which is most likely due to the kinetically slow removal of sulfur. An important question is why only half of the hydrazinium ions are decomposed in the first thermal reaction step. In the literature only a few reports are available for the thermal stability of hydrazinium salts. For $\text{Mn}(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, first H_2O is removed and the water-free compound is decomposed to $\text{Mn}(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.5}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)_{0.5}$ at $T_p = 295$ °C. A slightly lower decomposition temperature of $T_p = 275$ °C was observed for

$\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{SO}_4)_2$ yielding $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.5}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)_{0.5}$.⁶⁹ But in these two compounds the hydrazinium cation is coordinated to the metal center while in HTT only H bonds to the anions are observed. For $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}_7\text{O}_{15}(\text{OH}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, it has been reported that the decomposition of the N_2H_5^+ cations is completed at 235 °C and NH_3 is emitted during thermal decomposition.⁷⁰ The formation of $(\text{NH}_4)(\text{N}_2\text{H}_5)\text{WS}_4$ seems to be rather unusual and eventually the exothermic formation of a denser and more stable structure is a likely explanation. One may argue that hydrogen bonds are also involved in the distinction of the hydrazinium cations. In HTT, the N_1N_2 cation is linked to three neighboring WS_4^{2-} moieties within a distance of 2.7 Å, while the N_3N_4 cations forming the backbone of the hydrogen bond network are only bonded to one of the anions. With the assumed orientation of the hydrogen atoms in AHTT again three $\text{S} \cdots \text{H}$ bonds can be identified linking N_2H_5^+ to three WS_4^{2-} units.

Characterization of the decomposition products

Thermal decomposition products of ATT and HTT obtained at different temperatures were prepared in order to gain insight into the influence of the decomposition process on the properties of the resulting WS_2 samples. Results from combustion analysis (see Fig. 8) reveal that the elemental compositions are independent of the precursor. Samples obtained at decomposition temperatures of 205 and 240 °C can be described as WS_3 with some remaining nitrogen and hydrogen, whereas materials obtained at $T = 340$ and 450 °C are very close to stoichiometric WS_2 .

X-ray powder diffraction (XRPD)

For WS_3 , only one broad reflection and a very extended halo can be observed in the XRPD patterns, while for the WS_2 materials more reflections are seen (Fig. 9).

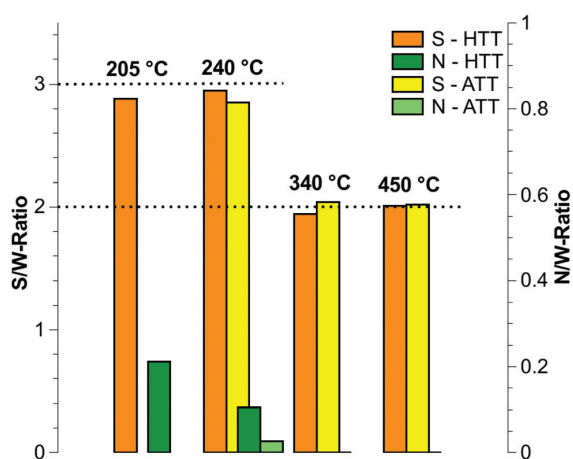


Fig. 8 Results from the chemical analysis of the samples obtained at different decomposition temperatures.

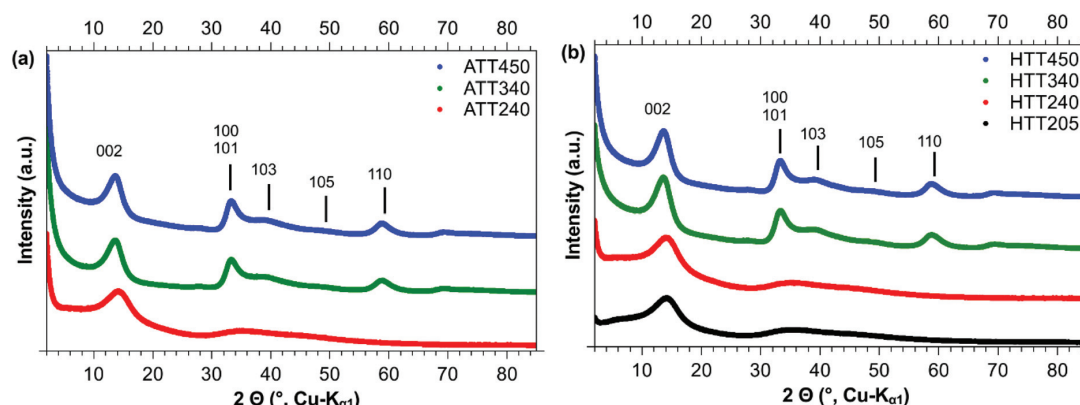


Fig. 9 XRPD patterns of the materials obtained from the decomposition of ATT (left) and HTT (right) at different temperatures as indicated.

All XRPD patterns of the WS_2 materials (Fig. 9) are very similar in terms of reflection positions and reflection shapes, indicating comparable microstructures. The higher decomposition temperature (450 vs. 340 °C) does not lead to significantly sharper reflections or to a change of the shape of the reflections. Hence, higher temperatures are needed to induce a reasonable diffusion of the atoms to allow for the growth of larger coherently scattering domains. The powder patterns are characterised by very broad reflections typical of a low average size of coherently scattering domains and the shapes indicate the presence of different types of defects. Specifically, the broad 002 reflection clearly indicates a low number of stacked WS_2 layers, while the broad 100 and 110 reflections are caused by low lateral layer dimensions. The shapes of the cross reflections $h0l$ and $0kl$ indicate the presence of stacking faults and turbostratic disorder, *i.e.* additional small shifts of the layers in addition to the 2H- and 3R-type stacking sequences. This is further underscored by the asymmetric peak shape of *e.g.* the 100 reflection with a long tail to a higher diffraction angle. This is identified as the so-called Warren-type peak shape that is known to appear in layered materials with stacking faults.⁷¹

Another feature is the high intensity scattering (Debye scattering, DS) at low diffraction angles that is ascribed to so-called uncorrelated single layers.^{25,27} Although, to a smaller extent, this can also be observed for the WS_3 samples, it is much less pronounced for the material derived from HTT (see Fig. 9). A simple Rietveld refinement⁶⁶ of the patterns of the WS_2 materials with the 2H- WS_2 structure and a model for anisotropic broadening⁷² for size and strain effects yields no satisfactory fit (see Fig. 10). Hence, a supercell approach was applied to model stacking faults and turbostratic disorder, and details of this model will be presented in the following section.

The DS at low angles is generally found to result from the so-called uncorrelated single layers. In the literature, a strategy to extract the number of single layers was given;^{25,73} a corresponding scheme for this is shown in Fig. 11. First the contribution from the sample holder (acetate film and glue) is subtracted from the experimental data, and then the relative fractions of DS and stacked layers (represented by the integral of the 002 reflection) are evaluated. The corrected powder patterns for the four nanostructured samples are presented in

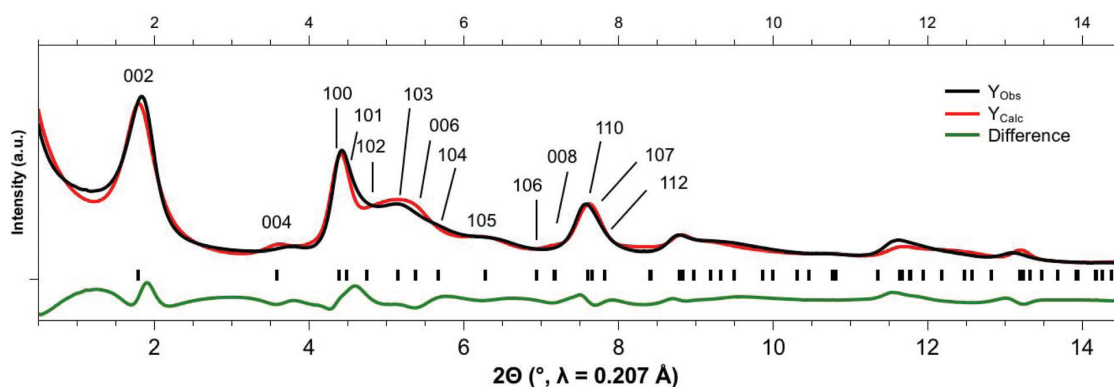


Fig. 10 Rietveld refinement of the XRPD pattern of HTT340.

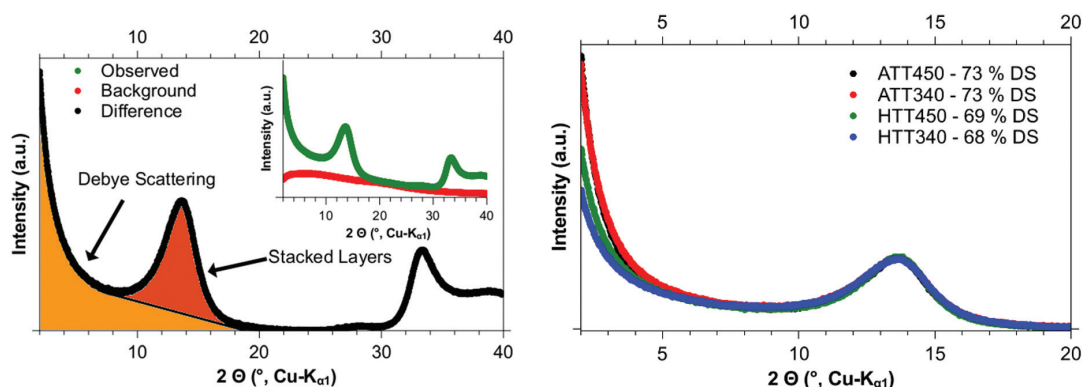


Fig. 11 Left: Difference (main panel) of the observed pattern and the scaled background (inset). From the difference plot the relative proportion of Debye scattering and stacked layers is obtained by integration. In the right panel the corrected data for all four samples are shown with the percentage value of the Debye scattering.

Fig. 11 along with the extracted fraction of the DS. To allow for an easy comparison among the datasets the intensities of the 002 reflection were normalized. Indeed the ATT derived samples show a higher fraction of DS (73%) compared to the samples synthesized from HTT (69 and 68%). However, there is no exact model to show how to describe the intensity of the DS quantitatively; thus the values presented here should not be seen as a quantitative measure. Moreover, simulations performed with stacks containing only a few layers also lead to high scattering at low backgrounds but to a smaller extent.^{24,26} In addition, the relative intensity of DS is also affected by the starting angle of the X-ray powder pattern. Nevertheless, the evaluation of the background using DS yields valuable insights for samples measured under identical conditions, as is the case here.

Pair distribution function analysis and supercell approach

PDF is a powerful method for understanding the local structures of nanoscale and heavily disordered systems.⁷⁴ The intensity of a signal in the PDF depends both on the multiplicity of the interatomic distance and the scattering factors of the contributing scattering partners. Thus a W...W distance shows a much stronger signal compared to a S...S distance of the same multiplicity. The four samples show virtually identical PDF data (Fig. S5[†]), and therefore we present the detailed analysis of the data set collected on HTT340 as an example. An approach to model stacking faults is the so-called super cell approach, and a scheme for this method is shown in Fig. 12. In the case of WS₂, the 2H- and 3R-types of layer stacking are known with space groups $P6_3/mmc$ and $R3m$, respectively. The individual layers are identical, but the stacking pattern differs. In the 2H-type, a rotation of the layers by 180° occurs, while the layers are translated by a vector $(2/3, 1/3)$ within the a - b plane for the 3R-type. The introduction of stacking faults breaks the symmetry elements, as e.g. the screw axis present in $P6_3/mmc$ is not compatible with a 3R stacking. Thus, the symmetry needs to be lowered to $P1$ to allow for arbitrary stacking

patterns and thus stacking faults. The cell metrics were kept as in the hexagonal system, and the only requirement was to expand the c -axis according to the number of layers in the supercell. Moreover, this modelling step allows us to take turbostratic disorder into account, that is, additional small shifts in the plane (maximum 0.1667 of an a or b vector) or small rotations around the c -axis (not shown in the scheme). In the present evaluation of the data a supercell with 12 layers to model the pattern was used. This number allows modelling both ideal 2H- and 3R-type stacking sequences and a high number of possible stacking fault patterns, e.g. longer sequences of one type, interrupted by only a few layers of the other kind.

Because a large number of possible stacking sequences is possible (11 layers stacked on the first one, 2 possible kinds of stacking each, $2^{11} = 2048$ sequences) a global optimization using simulated annealing⁶⁵ as implemented in TOPAS⁴⁹ was applied. After the generation of a stacking sequence, the lattice parameters, turbostratic components, zero errors, Debye-Waller factors, S...W distances and the parameters of an anisotropic size model⁷² are refined in a Rietveld-like⁶⁶ minimization. After convergence, another stacking sequence is generated and so on. At least 15 000 cycles were performed to ensure that a reasonable global minimum was found.

In Fig. 13, the observed data are shown together with calculated PDFs for pure 2H- and 3R-type stacking and an optimized random sequence of stacking with and without turbostratic components of up to $0.1667 \cdot a$ or b . Moreover, calculations including an additional random shifting of the layers along the c -axis and with an unrefined position of sulfur in the layer are shown. In the range up to 5.6 Å all models are nearly identical, because in this region the short range order mainly within one layer dominates, i.e. W⁴⁺ in the trigonal prismatic coordination sphere of six S²⁻ ions and the next neighbours. The first distances are observed at 2.4 (W...S) and 3.15 Å (W...W, S...S). An interlayer S...S distance expected at 3.5 Å is not visible in the calculated data due to its low multiplicity

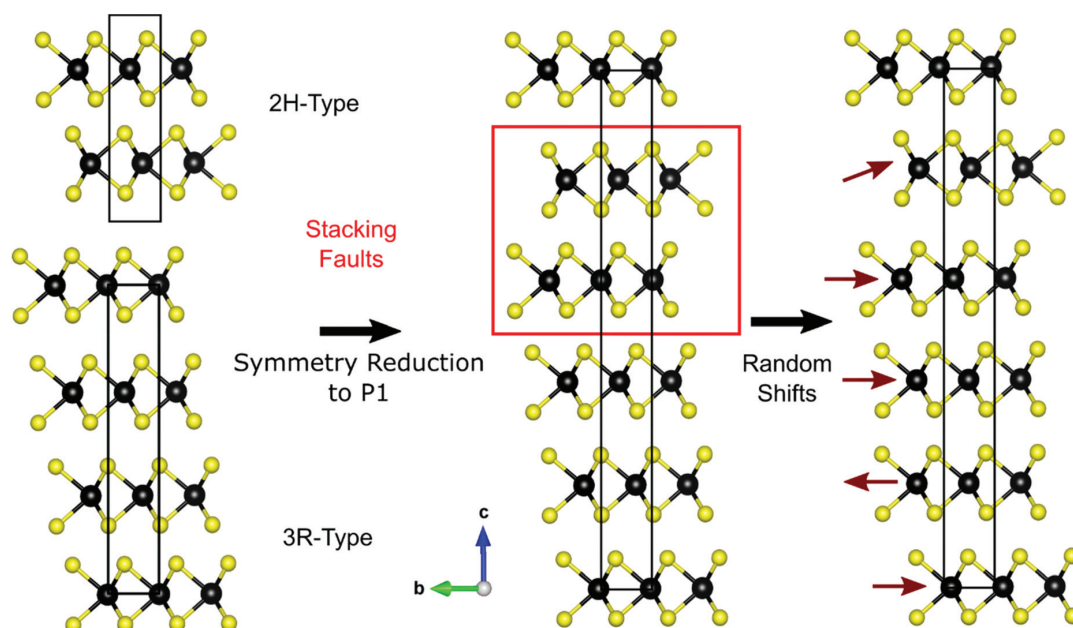


Fig. 12 This scheme explains the supercell model. Starting with the ideal stacking types 2H and 3R shown on the left, the introduction of stacking faults (red box) breaks the symmetry elements and requires the space group $P1$. In the middle a supercell with the six layers shown on the left with one stacking fault is shown. Additionally, small random shifts are allowed along all axes, indicated by the small red arrows on the right side.

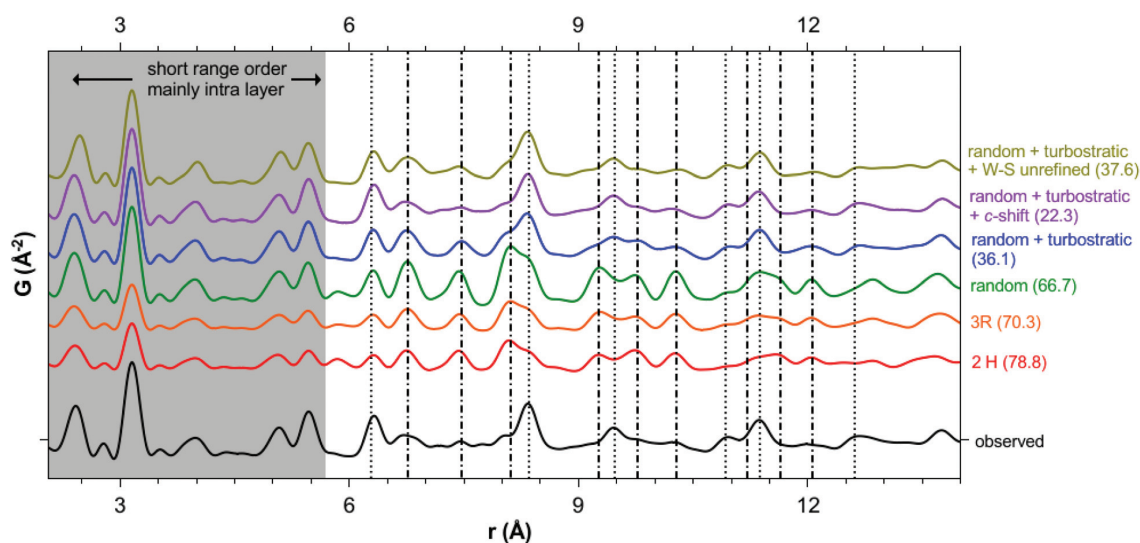


Fig. 13 Observed PDF for HTT340 along with various calculated PDFs using a 12 layer supercell. Dotted and dashed vertical lines correspond to intra- and inter-layer $W \cdots W$ distances, respectively; the R_{wp} values in % are given in brackets.

and the low scattering power of S. The signals located at 2.8 and 3.5 Å are caused by ripples occurring due to the finite scattering momentum q_{max} applied in the Fourier transformation.

In the long range region, significant differences between the models are observed which can be explained by different

neighbors within each layer and neighbors in the next layers. Discrepancies are clearly visible when comparing the experimental data with that calculated for 2H, 3R and random stacking. Some of the distances with a high amplitude for $G(r)$ from the calculated PDFs have no or only a very low experimentally

observed amplitude. By including turbostratic disorder components these differences can be resolved and the fit is improved enormously as can be seen from the sharp drop in the R_{wp} (66.7% to 36.1%). The need for a refinement of the position of the sulfur atoms along the c -axis is demonstrated by the somewhat higher R_{wp} of 37.6% when the unrefined position from bulk WS_2 is assumed; notably the calculated and observed $W\cdots S$ distances deviate in this case. Another significant improvement is achieved when additional slight shifts of the layers along the c -axis are allowed ($R_{wp} = 22.3\%$). The R_{wp} values are high in comparison with Rietveld refinements which is not uncommon for fits of PDF data.^{35,36,75} For a deeper understanding the observed and calculated distances are discussed in more detail. To simplify the discussion we mainly focus on the $W\cdots W$ distances because these have typically much higher amplitudes compared to the $W\cdots S$ and $S\cdots S$ distances due to the much higher atomic form factor of W . All intralayer $W\cdots W$ distances (dotted vertical lines) are clearly visible in the experimental pattern, and therefore the model of edge sharing WS_6 trigonal prisms explains well the intralayer structure. In contrast, interlayer $W\cdots W$ distances calculated for 2H, 3R and random stacking have only low amplitudes in the experimental PDF. The signal at 5.9 Å corresponds to the shortest interlayer $W\cdots S$ distance (and the interlayer $S\cdots S$ distance), which is weakened for random stacking and totally suppressed if turbostratic disorder is invoked. The distances discussed here span solely the range from the first to the second layer; thus, from the results presented here it is clear that there is no ordered stacking even between adjacent layers.

Another major difference between the calculated and observed PDFs are the signals around 6.5 Å, which can be explained by the intralayer $W\cdots S$ (6.7 Å) and $S\cdots S$ (6.7 Å) distances of adjacent layers as well as intralayer $W\cdots W$ (6.3 Å) and interlayer $W\cdots W$ (6.7 Å) distances. The signal is well modelled if an additional slight shift of the layers along the c -axis is included. Possibly this reflects the microstrain caused by the bending of the layers and in a simplified way it is modelled by layers that shift closer or further away from each other. The microstrain along the c -axis shortens the intralayer $W\cdots S$ distances on the concave side of the bent layer and elongates these distances on the convex side. Moreover, this bending modulates the interlayer $S\cdots S$ distances due to compressive and tensile stress and strain acting on the sulfur atoms. Another factor is the possible expansion of the interlayer distance depending on the number of stacked layers, blurring out the interlayer $W\cdots W$ distance while the intralayer distance remains well defined.

After developing this structure model we performed a global optimization using the PDF and XRD data from the sample HTT340, a weighting scheme was applied such that the GOF parameters for both data sets were about equal. The Rietveld method⁶⁶ was applied to minimize the difference between the observed and calculated patterns. For each Rietveld refinement an arbitrary stacking pattern was generated with the turbostratic components set to zero. These were allowed to be refined together with the lattice parameters, zero point errors, the position of S in the layer and the Debye Waller factors. For modelling the XRD data, anisotropic line broadening due to size effects was taken into account,⁷² and the PDF was modeled using a simple spherical model of uniform radius for the size effect. The ripples caused by a finite q_{max} were modeled using an approach described in the literature.⁷⁶ The resulting structural data are presented in Table 1 and the corresponding plots are shown in Fig. 14.

Both XRD and PDF data are well fitted applying the above discussed model and several global optimizations were conducted with similar results. The average size of the crystallites from the PDF data is a sphere of 22 Å, corresponding to particles of 4.4 nm diameter, a reasonable number compared to the results from TEM (*vide infra*). The anisotropic size model applied to the XRD data yields in-plane dimensions from the 110 reflection of ~4.5 nm and a stacking height of ~2.5 nm, corresponding to 4 stacked layers on average. Compared to the value of bulk WS_2 the interlayer distance is significantly expanded by 0.336 Å (see Fig. S6† for a direct comparison), while the a -axis remains virtually unaffected. The apparent intralayer contraction (see Fig. S6,† position of the 100 reflection) is expected for nanostructured layered materials with pronounced stacking disorder, but not related to actual structural changes.⁷¹ The $W\cdots S$ bond length is virtually unaffected when taking the error values into account (2.405(6) Å vs. 2.414(4) Å in the bulk material). The stacking is random with a higher contribution of 3R-components, and because each layer contributes ~8% to the stacking probability the result can be interpreted as a 50/50 mixture of 2H and 3R stacking. Anyway due to the strong contribution of the turbostratic components the underlying base stacking in terms of 2H and 3R type stacking should not be overinterpreted. The high values for the Debye Waller factors are clearly indicative of the disorder and correlations with parameters modelling disorder (*i.e.* random stacking sequences, turbostratic components, c -shifts, and size model for the XRPD data) cannot be ruled out. Instructive here is a comparison with the refined values for the more ordered

Table 1 Global and atomic parameters for the 12 layer supercell approximating HTT340

HTT340 (supercell 12 layers)	$a = b$ (Å)	Interlayer distance (Å)	Average turbostratic component $\times a/b$	Average c -shift (Å)	Percentage 2H-stacking (%)
	3.1568(6)	6.515(2)	0.106	0.038	42
Atom	x	y	z	Occupancy	B_{iso} (Å ²)
W1	1/3	2/3	0.5	1	0.68(2)
S1	2/3	1/3	0.2566(8)	1	1.67(5)
S2	2/3	1/3	0.7434(8)	1	1.67(5)

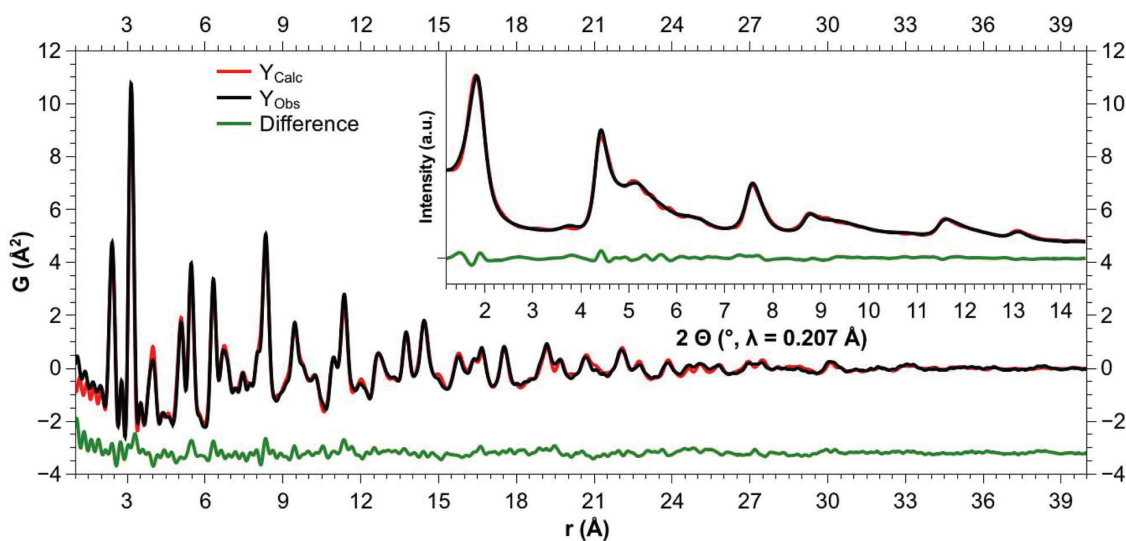


Fig. 14 Observed and calculated PDF (main panel) and XRD (inset) data for the 12 layer supercell fitted to the data for HTT340.

bulk WS_2 sample (*vide infra*) where these values are roughly halved. Regarding the parameter correlations we note that the simultaneous refinement of XRPD and PDF significantly stabilizes the refinement. For example the S...W distance can directly be read from the PDF data and the turbostratic components are also stabilized from this data, whereas the stacking pattern is more contained in the XRPD data. Small shifts of the layers along the c -axis are clearly needed for an optimal fit and cannot be compensated by increased turbostratic components. Thus, the key result is clear: turbostratic vectors are

needed to explain the observed XRD and PDF data for the nanostructured WS_2 presented here.

In order to check the capabilities of the model we applied it to bulk WS_2 that was prepared by solid state synthesis, but a different strategy for global optimization was used. The XRD pattern of this material also indicates a reasonable number of stacking faults as can be concluded from the broadened cross reflections indicated in the inset of Fig. 15, while the very sharp $00l$, $h00$, $0k0$ and $hk0$ reflections suggest the presence of a high number of stacked layers with only minimal broadening

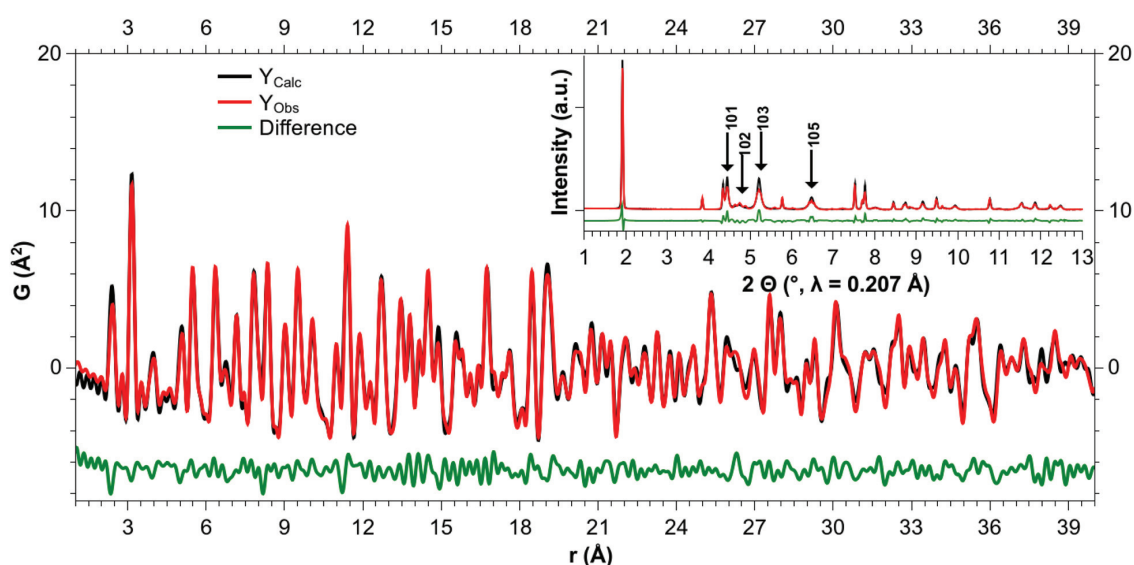


Fig. 15 Observed, calculated and difference plots for the PDF and XRD (inset) data for the bulk WS_2 subjected to global optimization using a 24-layer supercell.

Table 2 Global and atomic parameters for the 24 layer supercell approximating bulk WS₂

WS ₂ bulk (supercell 24 layers)	$a = b$ (Å)	Interlayer distance (Å)	Average turbostratic component $\times a/b$	Average c -shift (Å)	Percentage 2H-stacking (%)
	3.1622(1)	6.1789(3)	Not invoked	Not invoked	80
Atom	x	y	z	Occupancy	B_{iso} (Å ²)
W1	1/3	2/3	0.5	1	0.336(2)
S1	2/3	1/3	0.246(1)	1	0.67(1)
S2	2/3	1/3	0.754(1)	1	0.67(1)

due to size effects. The broadening of cross reflections is due to both size and strain contributions. Due to the large domain size of the crystallites and lower density of stacking faults compared to the nanostructured samples a supercell with 24 layers was set up to give a reasonable approximation. The results of the global optimization are presented in Fig. 15 and Table 2. An extended plot for the PDF data up to 100 Å can be found in Fig. S7,[†] demonstrating the larger domain size compared to HTT340 in real space. The dominating stacking type is 2H with ~20% of 3R-type stacking, but no turbostratic components or c -shifts had to be invoked for a satisfactory fit. The Debye–Waller (atomic displacement) factors for both S and W are lower by a factor of ~2 compared to the nanostructured WS₂, which is reasonable as disorder increases the apparent atomic displacement. The PDF data are modeled very well, and the distances in the short and long range regions are well matched. For the XRD data the broadening of the cross reflections and particularly the different degrees of broadening of the 101, 102 and 103 reflections are treated with an average domain size of 20 nm; however the fit is not perfect. The approach of one single supercell is limited as it cannot account for the real structure containing domains with varying densities of faults that sum up to the observed pattern. This distribution function typically leads to a particular Lorentzian peak shape⁷⁷ which is also observed here. Moreover, strain was not taken into account because an anisotropic model for triclinic symmetry requires many parameters making the fit less reliable due to the correlation of parameters. Nevertheless, we want to emphasize that the model is capable of identifying the different degrees of stacking disorder in the samples presented here. While the nanostructured sample contains small crystallites with random stacking and additional turbostratic disorder components, the bulk sample is characterized by well defined stacking vectors and no turbostratic disorder.

PDF of WS₃

Possible structural motifs contained in WS₃ have been discussed in the literature based on the analysis of PDF and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data. Both a chain like structure similar to those of the other crystalline transition metal trichalcogenides (*e.g.* the sulfide, selenides and tellurides of Ti, Zr and Hf) and interconnected molecular structures were proposed.^{20,78–80} For the related compound MoS₃ a modelling study clearly favored a chain-like structure.⁸¹ The PDF of HTT240 identified as WS₃ is shown in Fig. 16. From the raw data one can see only very few and broad reflec-

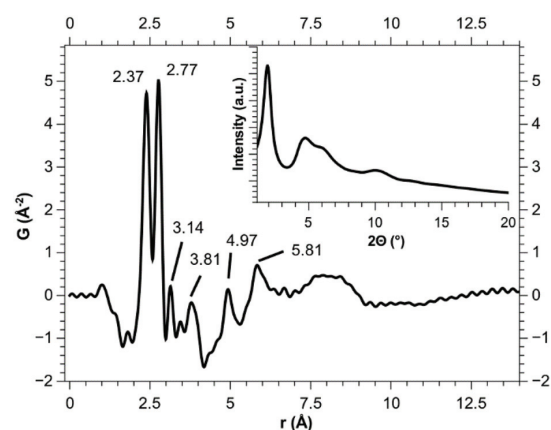


Fig. 16 PDF for HTT240 (WS₃); the most prominent distances are indicated. The inset shows the first part of the raw data with only very few and broad reflections.

tions that indicate reduced long range order and small coherently scattering domains in the material, but still it is not totally amorphous. From the PDF one can extract few but well defined interatomic distances, which are in agreement with the published PDF.⁷⁸ The first two and very intense signals at 2.37 and 2.77 Å are well resolved due to the much higher resolution arising from the use of a much shorter wavelength compared to the previous report. Their virtually identical intensity is different compared to the data for WS₂ (Fig. 14 and 15), which is necessary due to a higher count of W··S distances as a consequence of the larger sulfur content. The proposed chain like structure where WS₆-prisms are stacked on top of each other seems reasonable in view of the related transition metal trichalcogenides. However, the assumed alternating short and long intra-chain W··W distances cannot be supported from our data, as this would require a splitting of the signal at 2.77 Å, which is very sharp and symmetric. Rather the signal at 2.37 Å seems to show a tail to the lower distance side, a possible support for the discussed disulfides.⁷⁸ The signal at 3.14 Å is sharp indicating a well defined interatomic distance. The low intensity points to only S··S distances being its origin. The signals following at 3.81, 4.97 and 5.81 Å seem to be broadened while around 8 Å there is only a very broad hump visible, most likely due to pronounced disorder. Thus, the order in the material is limited to distances below 8 Å corresponding to only a few bond lengths. The low number of

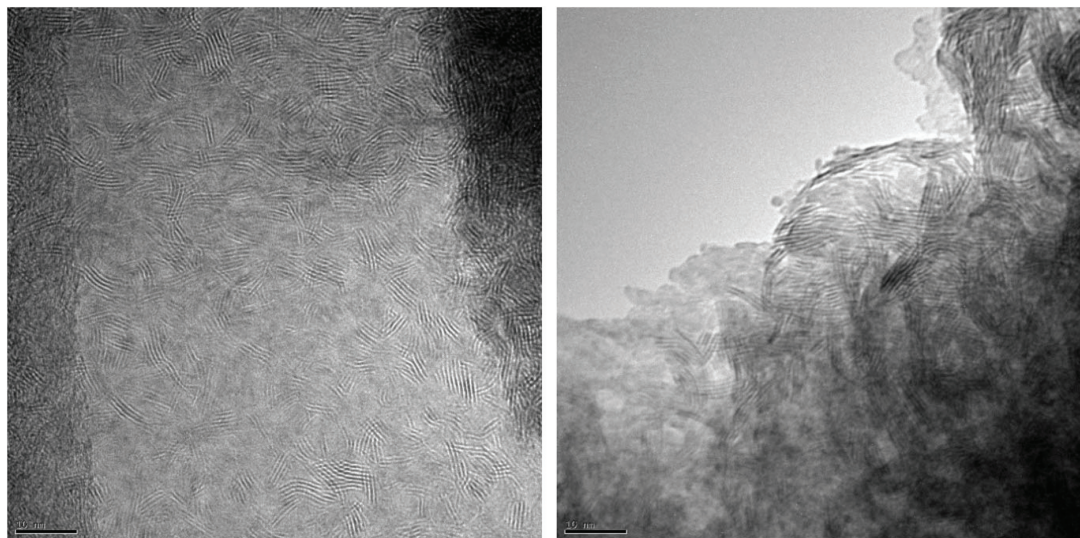


Fig. 17 Representative TEM images of the sample HTT340.

observed distances and the very broad reflections in the powder pattern make it virtually impossible to give a decent and unambiguous structure model or to define a unit cell.

Transmission electron microscopy (TEM)

In order to cross check the results from the PDF and XRPD data analysis high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was applied. In Fig. 17, representative images of the sample HTT340 are presented (additional images: ESI Fig. S8†). The main features are lattice fringes from stacks oriented such that the $(00l)$ planes are under diffraction conditions. Thus, the number of stacked layers and their lengths can be seen. The individual stacks are randomly oriented within the agglomerates; their height varies from mostly less than six layers down to single layers and a length of less than 10 nm. Moreover some bent stacks can be seen

and typically within each stack the layer length is not uniform. Unfortunately no direct imaging of the stacking type and turbostratic disorder was feasible due to the limited resolution and beam sensitivity of the sample. TEM probes only a very small area/amount of the sample while XRD and PDF average over a large sample volume. However, the supercell approach is not capable of modelling bent layers or layers of different lengths within one single stack. Therefore, TEM investigation is a complementary method and the results are in agreement with the PDF/XRD results, but deliver additional insights into the microstructure of the material.

Infrared spectroscopy

The MIR spectra (Fig. 18) display broad bands in the region around 450 cm^{-1} for the WS_3 materials, which is similar to the position of the characteristic $[\text{WS}_4]^{2-}$ stretching- and defor-

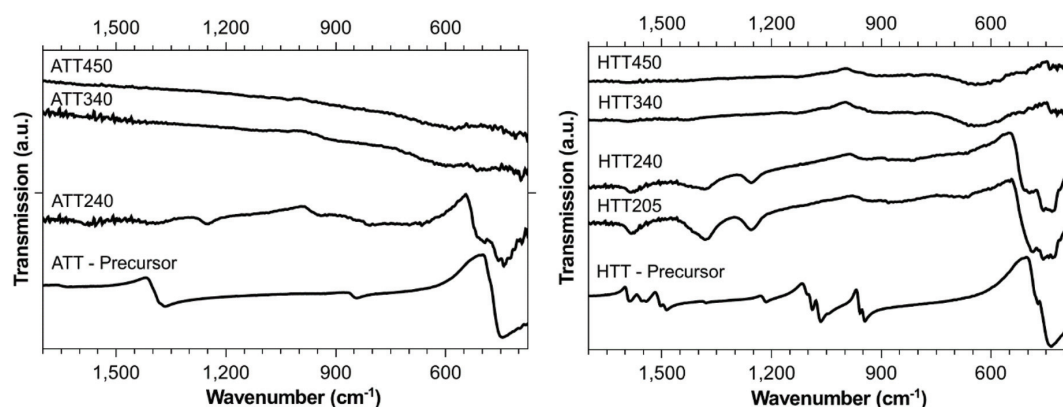


Fig. 18 MIR-spectra of the decomposition products using ATT (left) and HTT (right).

mation bands but there are clearly multiple broad bands. From this observation no conclusion can be drawn whether residues of $[\text{WS}_4]$ -moieties are present or whether WS_3 is actu-

ally comprised of condensed $[\text{WS}_4]$ units. In addition, several bands in the range of $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ point to different NH_x species, in agreement with the results of combustion ana-

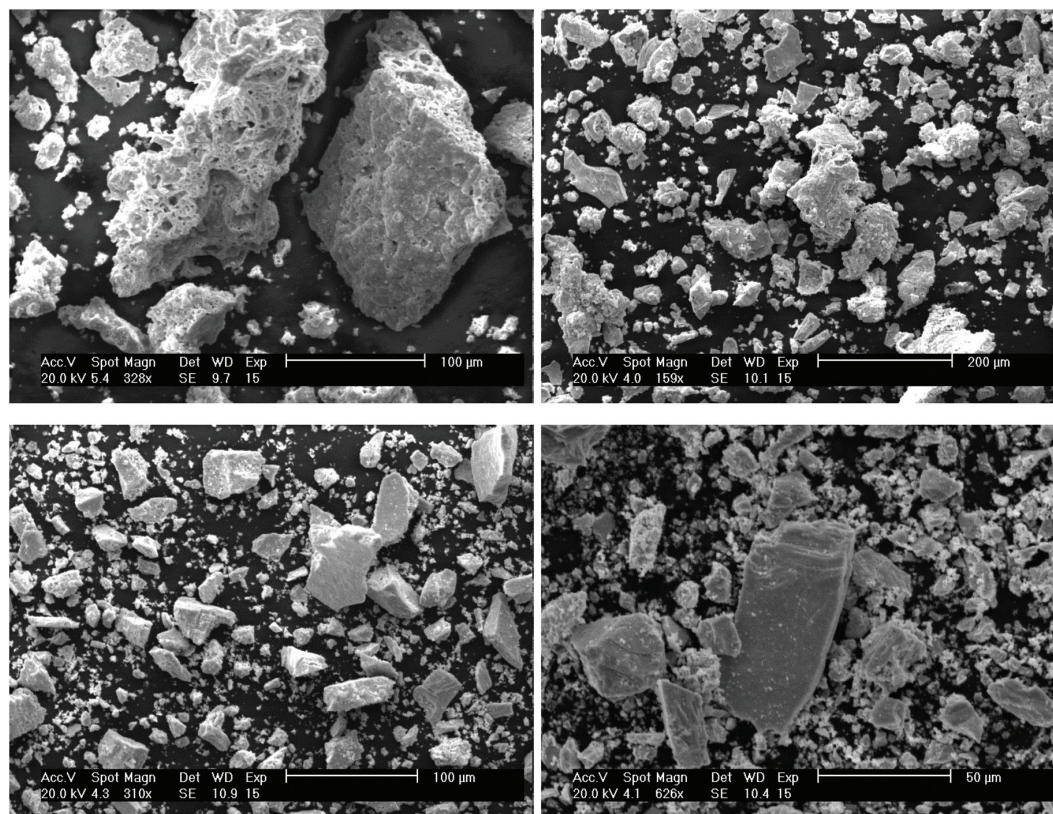


Fig. 19 Representative SEM images of the decomposition products of HTT (top row) and ATT (bottom row).

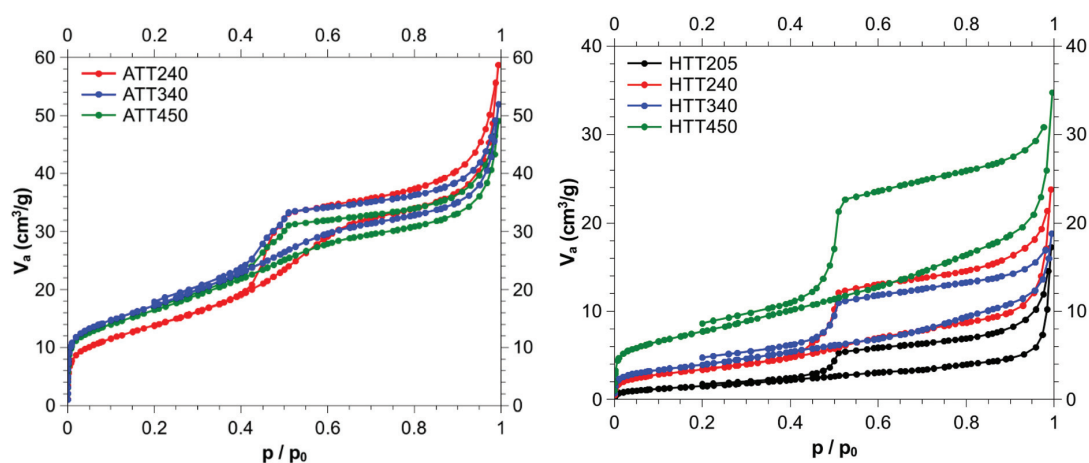


Fig. 20 N_2 sorption isotherms for the materials obtained by thermal decomposition of ATT and HTT.

lysis. This is further supported by the observations made for a Mo–S–N–H-composite material⁸² and the bands observed for ammonia adsorbed on MoS₂.⁸³ For the WS₂ materials all these bands vanished and no clear absorption could be observed.

Scanning electron microscopy (SEM) images

The morphology of the decomposition products was studied with SEM. All materials display a broad distribution of particle sizes from a few to hundreds of microns and arbitrary shapes (Fig. 19). A closer inspection of the surface morphology reveals that the ATT based materials show a rather smooth surface texture while the HTT derived materials display repeatedly sponge like features also with different pore sizes on the scale of several μm . No significant differences depending on the decomposition temperature were observed.

Nitrogen sorption

Sorption measurements with N₂ were used to assess the specific surface area and porosity of the materials. In general for all materials similar shapes of the isotherms (type IVa according to the IUPAC classification⁸⁴) were observed (Fig. 20) with a pronounced hysteresis for $p/p_0 < \sim 0.4$, which can be associated with a textural porosity. The BET surface areas are significantly larger for all materials obtained from ATT, which is likely related to the different decomposition mechanisms. In addition, the BET surface areas of ATT derived decomposition products are almost constant, while those for samples obtained from HTT show a slight increase of surface areas with the decomposition temperature (Fig. 21). It is likely that the one step decomposition of ATT is the driving force for the higher BET surface, as the gas released during the decomposition is emitted in one step, within a short time and a small temperature interval.

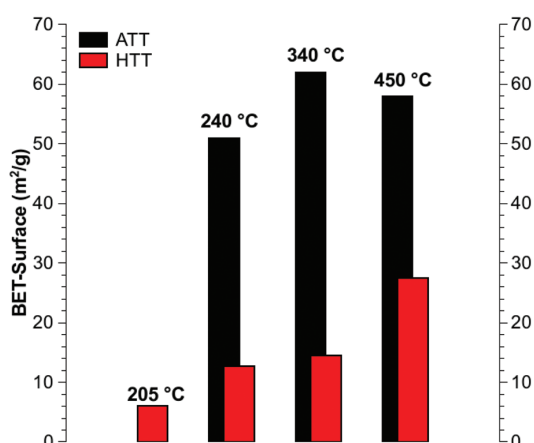


Fig. 21 Summary of the BET surfaces evaluated from the N₂ sorption isotherms.

Conclusions

We presented an in-depth study of the thermal decomposition of the new precursor HTT and of nanostructured tungsten sulfides that can be prepared by this synthetic route. The results were compared to those of materials derived from the well known ATT. The thermal decomposition of HTT is rather unusual due to the formation of the stable mixed cation intermediate AHTT, whose structure and composition were accessed by combined *in situ* and *ex situ* methods. Comparing the materials (*i.e.* WS₃ and WS₂) derived from the precursors we found that differences arise especially on the macroscale, *i.e.* the BET surface and the materials morphology, likely linked to the different decomposition pathways involving one or multiple steps. The microstructure is not dependent on the type of precursor.

Applying the supercell approach we were able to model the stacking disorder in nanostructured WS₂ by simultaneous fitting of XRPD and PDF data, yielding significant progress compared to previous reports and modelling studies. From the PDF data turbostratic disorder, *i.e.* random shifts and small rotations of the layers, was identified as a necessary ingredient besides random stacking to fully describe the observed data. Moreover small domain sizes of only a few nanometers were obtained from the refinement. The highly disordered and nanoscaled nature of the materials was confirmed by TEM; moreover additional features like bent layers and a wide distribution of layer sizes and stacking heights could be observed. This underscores the necessity to combine methods probing a large sample volume like XRPD/PDF and the validation of the results with a high resolution local probe like TEM. In comparison with the nanostructured WS₂ a bulk sample containing stacking faults was studied, where solely stacking faults and no turbostratic disorder were identified. These results are a significant progress towards the modelling of transition metal dichalcogenides and other layered materials microstructures as this knowledge can be used in future studies to link structural parameters like stacking faults and disorder to physical and catalytic properties.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The state of Schleswig Holstein is acknowledged for financial support. We acknowledge the German Electron Synchrotron (DESY) for beamtime allocation.

References

- 1 A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183–191.

- 2 V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano and J. N. Coleman, *Science*, 2013, **340**, 1226419.
- 3 R. Sahoo, A. Pal and T. Pal, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 13528–13542.
- 4 Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.*, 2012, **7**, 699–712.
- 5 J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist and V. Nicolosi, *Science*, 2011, **331**, 568–571.
- 6 J. Low, S. Cao, J. Yu and S. Wageh, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 10768–10777.
- 7 S. X. Leong, C. C. Mayorga-Martinez, Z. Sofer, J. Luxa, S. M. Tan and M. Pumera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 2768–2777.
- 8 D. Voiry, H. Yamaguchi, J. Li, R. Silva, D. C. B. Alves, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda and M. Chhowalla, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 850–855.
- 9 M. A. Lukowski, A. S. Daniel, C. R. English, F. Meng, A. Forticaux, R. J. Hamers and S. Jin, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2608–2613.
- 10 B. Mahler, V. Hoepfner, K. Liao and G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 14121–14127.
- 11 X. Li, X. Li, Z. Li, J. Wang and J. Zhang, *Sens. Actuators, B*, 2017, **240**, 273–277.
- 12 M. O'Brien, K. Lee, R. Morrish, N. C. Berner, N. McEvoy, C. A. Wolden and G. S. Duesberg, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **615**, 6–10.
- 13 S. Dervin, D. D. Dionysiou and S. C. Pillai, *Nanoscale*, 2016, **8**, 15115–15131.
- 14 M. A. Bissett, S. D. Worrall, I. A. Kinloch and R. A. W. Dryfe, *Electrochim. Acta*, 2016, **201**, 30–37.
- 15 M. Bernardi, M. Palummo and J. C. Grossman, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 3664–3670.
- 16 B. R. Srinivasan, M. Poisot, C. Näther and W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2004, **60**, i136–i138.
- 17 K. Sasvári, *Acta Crystallogr.*, 1963, **16**, 719–724.
- 18 R. J. H. Voorhoeve and H. B. M. Wolters, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1970, **376**, 165–179.
- 19 T. P. Prasad, E. Diemann and A. Müller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 1895–1904.
- 20 R. I. Walton and S. J. Hibble, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 1347–1355.
- 21 M. Poisot and W. Bensch, *Thermochim. Acta*, 2007, **453**, 42–51.
- 22 M. Poisot, C. Näther and W. Bensch, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 2006, **61**, 1061–1066.
- 23 B. R. Srinivasan, S. N. Dhuri, M. Poisot, C. Näther and W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 1087–1094.
- 24 F. Z. Chien, S. C. Moss, K. S. Liang and R. R. Chianelli, *J. Phys. Colloq.*, 1981, **42**, C4-273–C4-276.
- 25 R. R. Chianelli, E. B. Prestridge, T. A. Pecoraro and J. P. Deneufville, *Science*, 1979, **203**, 1105–1107.
- 26 K. S. Liang, R. R. Chianelli, F. Z. Chien and S. C. Moss, *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **79**, 251–273.
- 27 D. Yang, S. J. Sandoval, W. M. R. Divigalpitiya, J. C. Irwin and R. F. Frindt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1991, **43**, 12053–12056.
- 28 D. Yang and R. F. Frindt, *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**, 2376–2385.
- 29 L. Houben, A. N. Enyashin, Y. Feldman, R. Rosentsveig, D. G. Stroppa and M. Bar-Sadan, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 24350–24357.
- 30 H. Katzke, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, 2009, **217**, 127–130.
- 31 H. Katzke, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, 2009, **217**, 149–154.
- 32 A. S. Goloveshkin, N. D. Lenenko, V. I. Zaikovskii, A. S. Golub, A. A. Korlyukov and I. S. Bushmarinov, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 19206–19212.
- 33 A. S. Goloveshkin, I. S. Bushmarinov, A. A. Korlyukov, M. I. Buzin, V. I. Zaikovskii, N. D. Lenenko and A. S. Golub, *Langmuir*, 2015, **31**, 8953–8960.
- 34 I. E. Ushakov, A. S. Goloveshkin, N. D. Lenenko, M. G. Ezernitskaya, A. A. Korlyukov, V. I. Zaikovskii and A. S. Golub, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 5116–5123.
- 35 V. Petkov, S. J. L. Billinge, P. Larson, S. D. Mahanti, T. Vogt, K. K. Rangan and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2002, **65**, 092105.
- 36 V. Petkov, S. J. L. Billinge, J. Heising and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11571–11576.
- 37 S.-J. Hwang, V. Petkov, K. K. Rangan, S. Shastri and M. G. Kanatzidis, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12453–12458.
- 38 V. V. T. Doan-Nguyen, K. S. Subrahmanyam, M. M. Butala, J. A. Gerbec, S. M. Islam, K. N. Kanipe, C. E. Wilson, M. Balasubramanian, K. M. Wiaderek, O. J. Borkiewicz, K. W. Chapman, P. J. Chupas, M. Moskovits, B. S. Dunn, M. G. Kanatzidis and R. Seshadri, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 8357–8365.
- 39 S. Bette, R. E. Dinnebier and D. Freyer, *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, **48**, 1706–1718.
- 40 S. Bette, T. Takayama, K. Kitagawa, R. Takano, H. Takagi and R. E. Dinnebier, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15216–15227.
- 41 A. Kudielka, S. Bette, R. E. Dinnebier, M. Abeykoon, C. Pietzonka and B. Harbrecht, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 2899–2909.
- 42 C. M. Ainsworth, J. W. Lewis, C.-H. Wang, A. A. Coelho, H. E. Johnston, H. E. A. Brand and J. S. O. Evans, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3184–3195.
- 43 J. W. McDonald, G. D. Friesen, L. D. Rosenhein and W. E. Newton, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **72**, 205–210.
- 44 E. W. Schmidt, *Hydrazine and its derivatives: preparation, properties, applications*, Wiley-Interscience, New York, 2nd edn, 2001.
- 45 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 46 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.

- 47 A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck and H. Franz, *J. Synchrotron Radiat.*, 2015, **22**, 675–687.
- 48 B. H. Toby and T. Egami, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1992, **48**, 336–346.
- 49 A. A. Coelho, *Topas-Academic (Version6)*, Coelho Software, Brisbane.
- 50 A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.*, 2018, **51**, 210–218.
- 51 J. Ellermeier, R. Stähler and W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2002, **58**, m70–m73.
- 52 B. R. Srinivasan, S. N. Dhuri, C. Näther and W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2002, **58**, m622–m624.
- 53 B. R. Srinivasan, C. Näther, S. N. Dhuri and W. Bensch, *Monatsh. Chem.*, 2006, **137**, 397–411.
- 54 B. R. Srinivasan, C. Näther, S. N. Dhuri and W. Bensch, *Polyhedron*, 2006, **25**, 3269–3277.
- 55 B. R. Srinivasan, C. Näther and W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, **64**, m296–m297.
- 56 B. R. Srinivasan, A. R. Naik, S. N. Dhuri, C. Näther and W. Bensch, *Polyhedron*, 2009, **28**, 3715–3722.
- 57 J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2004, **60**, 627–668.
- 58 M. A. Spackman, *Phys. Scr.*, 2013, **87**, 048103.
- 59 M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 19–32.
- 60 M. A. Spackman and J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 378–392.
- 61 J. J. McKinnon, A. S. Mitchell and M. A. Spackman, *Chem. – Eur. J.*, 1998, **4**, 2136–2141.
- 62 C. F. Mackenzie, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *IUCrJ*, 2017, **4**, 575–587.
- 63 A. J. Edwards, C. F. Mackenzie, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Faraday Discuss.*, 2017, **203**, 93–112.
- 64 A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 86–95.
- 65 A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.*, 2000, **33**, 899–908.
- 66 H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65–71.
- 67 M. Zheng, R. Cheng, X. Chen, N. Li, L. Li, X. Wang and T. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**, 1081–1089.
- 68 D. Hunyadi, A. L. V. M. Ramos and I. M. Szilágyi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, **120**, 209–215.
- 69 B. Banerjee, P. K. Biswas and N. R. Chaudhuri, *Thermochim. Acta*, 1981, **47**, 15–25.
- 70 S. N. Britvin, D. V. Spiridonova, O. I. Siidra, A. Lotnyk, L. Kienle, S. V. Krivovichev and W. Depmeier, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **131**, 282–288.
- 71 B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 693–698.
- 72 anisotropic_hkl - Topas Wiki, http://topas.dur.ac.uk/topas-wiki/doku.php?id=anisotropic_hkl, (accessed November 13, 2018).
- 73 M. Perez de la Rosa, S. Texier, G. Berhault, A. Camacho, M. J. Yámacan, A. Mehta, S. Fuentes, J. A. Montoya, F. Murrieta and R. R. Chianelli, *J. Catal.*, 2004, **225**, 288–299.
- 74 V. Petkov, *Mater. Today*, 2008, **11**, 28–38.
- 75 T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edn, 2012, vol. 16.
- 76 J. S. Chung and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1997, **55**, 1545–1553.
- 77 C. Weidenthaler, *Nanoscale*, 2011, **3**, 792.
- 78 K. S. Liang, J. P. deNaufville, A. J. Jacobson, R. R. Chianelli and F. Betts, *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **35–36**, 1249–1254.
- 79 K. S. Liang, S. P. Cramer, D. C. Johnston, C. H. Chang, A. J. Jacobson, J. P. deNeufville and R. R. Chianelli, *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **42**, 345–356.
- 80 E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1977, **432**, 127–135.
- 81 S. J. Hibble and G. B. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 959–965.
- 82 F. Niefind, J. Djamil, W. Bensch, B. R. Srinivasan, I. Sinev, W. Grünert, M. Deng, L. Kienle, A. Lotnyk, M. B. Mesch, J. Senker, L. Dura and T. Beweries, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 67742–67751.
- 83 A. A. Tsyganenko, F. Can, A. Travert and F. Maugé, *Appl. Catal., A*, 2004, **268**, 189–197.
- 84 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.

3.1.2. *Hydrogenation of Ethene over unsupported MoS₂: Chasing the active sites of a simple model reaction*

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Temperatur der reduktiven Aktivierung (T_R) auf die Reaktionsgeschwindigkeit von ungeträgertem MoS₂, das als Katalysator in der Hydrierung von Ethen eingesetzt wurde. Mit analytischen Methoden wie N₂-Physisorption, Elementaranalyse, Photoemissionsspektroskopie, Röntgenbeugung (XRPD), Totalstreuung (PDF) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden die Katalysatoren chemisch und strukturell charakterisiert. Zudem wurde mit Chemisorption verschiedener Sondenmoleküle (O₂, CO und N₂O) die Konzentration koordinativ ungesättigter Stellen ermittelt, die als katalytisch aktive Zentren postuliert werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung nimmt zunächst mit T_R auf ein Maximum bei 673 K zu und fällt dann wieder mäßig ab. Die Ergebnisse der Analysen mit XRPD, PDF und TEM belegen eindeutig, dass die zu Beginn beobachtete Aktivitätssteigerung nicht auf strukturelle oder morphologische Eigenschaften der Katalysatoren zurückgeführt werden kann. Weiterhin konnte mit den Ergebnissen von XRPD und PDF nachgewiesen werden, dass für $T_R = 673$ bis 873 K überwiegend ein Wachstum der Domänen eintritt, die ausgeprägte Fehlordnung der Schichten zueinander bleibt erhalten. Mit TEM-Bildern wurden die Länge und Höhe der MoS₂-Schichtpakete ermittelt und mit diesen Informationen konnte ein geometrisches Modell der Katalysatoren entwickelt werden. Mit diesem wurden die relativen Mengen an Kantenflächen und sogenannten 'Brim-sites' abgeschätzt, welche als potentielle aktive Zentren angesehen werden. Auch wenn kein eindeutiger Schluss in Bezug auf die katalytisch aktiven Zentren gezogen werden konnte, so liefern diese Untersuchungen dennoch Hinweise, dass die 'Brim-sites' zumindest einen erheblichen Beitrag zur katalytischen Aktivität liefern.

Eingereicht zur Veröffentlichung in: *J. Catal.* **2019**

Hydrogenation of Ethene over unsupported MoS₂: Chasing the active sites of a simple model reaction

Sonja Schürmann¹, Sebastian Mangelsen², Philipp Breuninger²,
Hendrik Antoni¹, Ulrich Schürmann³, Lorenz Kienle³,
Martin Muhler¹, Wolfgang Bensch², and Wolfgang Grünert^{1*}

¹Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, P.O. Box 102148,
44780 Bochum, Germany

²Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 10,
24118 Kiel, Germany, ³Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-Universität Kiel,
D-24143 Kiel, Germany

*Corresponding Author:

Prof. W. Grünert, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, P. O. Box 102148, D-
44780 Bochum, Germany, Tel. +49 234 322 2088, Fax +49 234 321 4115,
email w.gruenert@techem.rub.de

Keywords: MoS₂, unsupported; hydrogenation; active sites; microstructure; coordinative
unsaturation; total scattering analysis; HRTEM;

Abstract

Unsupported MoS₂ made by (NH₄)₂MoS₄ thermolysis was activated by reduction in H₂ (T_R between 573 and 873 K) and studied by techniques as XRD, total scattering analysis (PDF), XPS, HRTEM, and chemisorption (O₂, CO, N₂O) to explain how coordinative unsaturation (cus) can decrease with growing T_R. Hydrogenation activity was measured for identifying active sites of MoS₂. With increasing T_R, both activity and chemisorption peaked, but at different T_R. Chemisorption capacities became extremely low at T_R=873 K. Activation observed upon increasing T_R to 673 K was not paralleled by changes in the MoS₂ microstructure. Reduction at 873 K caused formation of anisotropic MoS₂ stacks, characteristic defects (turbostratic disorder, slab bending) remaining abundant. At the surface of polycrystalline MoS₂ aggregates, these stacks preferentially expose basal planes, which may explain strong losses of chemisorption capacity. Vacancies in exposed edge planes may also be saturated by sulfide from remaining structural defects. From comparing tendencies in activities, edge areas and (b)rim lengths derived from a model, activity was assigned to the (b)rim. Inferior activity after mild activation (523 K) was explained by sites being covered by material not yet converted to MoS₂.

1. Introduction

Views on the active sites of MoS₂ in various reactions relevant for hydrorefining have changed dramatically in the last 15-20 years. According to classical concepts, catalysis on MoS₂ requires coordinatively unsaturated sites (cus) [1] at the edges of the layered structure [2], and several groups agreed that olefin hydrogenation proceeds on sites exposing Mo ions by removal of three sulfide ligands [3-5]. The idea of a particular hydrogenation activity on the rims of MoS₂ stacks [6] is compatible with such view because it is indeed more easy to visualize the loss of three sulfide ions per Mo ion at the rim than within the edge of the stacks. Coordinative unsaturation was probed with adsorption techniques using NO, O₂, and CO as probe molecules [7-9]. However, as chemisorption is not sensitive to the degree of coordination, it is no surprise that convincing correlations between activities in hydrogenation and *cis-trans* isomerization reactions and chemisorption capacities were not reported in the past. Instead, distributions of Mo sites with different unsaturation were deduced from model calculations based on experimental particle sizes and S/Mo ratios after reduction. Comparison with catalytic data indeed supported the above-mentioned assignment of hydrogenation to three-fold unsaturated Mo sites [10].

Meanwhile, different views on the active sites on MoS₂ have been proposed. In STM studies with model catalysts (single-layer slabs), Topsøe, Besenbacher *et al.* detected a metallic state on the basal plane extending along the line of Mo atoms adjacent to the slab edge [11, 12]. Theoretical calculations suggesting potential catalytic activity of this “brim” state [12] were supported by STM studies showing adsorbed thiophene to be cleaved on them in the presence of atomic hydrogen [13, 14]. This observation was definitely remarkable, but it proves the feasibility of an elementary step rather than its participation in a real catalytic cycle. On the other hand, it is known from theoretical studies that various S species at the saturated edges are able to dissociate H₂ and to adsorb hydrogen [14-16]. The resulting SH groups can hydrogenate

olefins, e.g. 2-methylbut-2-ene [17]. According to this view, hydrogenation is not restricted to the rim of stacks or, correspondingly, to brim sites.

Although these approaches can explain much of the experimental observations in sulfide catalysis, evidence for their limitation has also been published. In an attempt to confirm DFT-based predictions of the relation between slab morphology (extent of exposure of Mo or S edges) and catalytic behavior in the competition between hydrogenation and hydrodesulfurization reactions (hydroconversion of 3-methylthiophene in 2,3-dimethylbut-2-ene), Baubet et al. [18] produced a variety of MoS₂ slab morphologies by varying conditions (the chemical potential of S) applied during sulfidation of a 8 % MoO₃/Al₂O₃ catalyst. The results showed, however, only minor variations of the selectivity as long as the sulfidation temperature remained in certain limits, while an increase of the sulfidation temperature caused not only the expected decrease of rate constants, but also unexpected major selectivity changes. The authors assigned these to the influence of disorder and, at higher temperatures, of ordering phenomena on catalytic activity. Indeed, in a more recent study combining extended HAADF-STEM characterization, mainly of sulfided Co-Mo/Al₂O₃ catalysts, with kinetic work, it was shown that formation of non-equilibrium particle shapes results in significant deviations from DFT-based predictions of edge exposure in particular under milder sulfidation conditions [19]. The authors proposed a descriptor for the irregular shapes that allowed correlating selectivity with S-edge exposure as inferred from 2-d particle shape. On the other hand, hydrogenation rate constants normalized to the number of edge sites could not be related to MoS₂ stacking heights as would have been expected from the rim and brim models.

In our recent work with unsupported MoS₂ and WS₂ catalysts, we confirmed the lack of correlation between the extent of coordinative unsaturation characterized by oxygen chemisorption (OC) and catalytic activity in ethene hydrogenation, *cis-trans* isomerization of 2-butene, and H₂/D₂ scrambling [20]. Moreover, these reactions proceeded at significant rates also over catalysts that did not chemisorb oxygen at all. This is direct proof for the existence of saturated sites

for these reactions, which had been suggested for hydrogenation already earlier on the basis of more indirect evidence [21, 22]. Several experimental details of this study have, however, raised critical discussions. The observed strong decrease of the OC capacity after reductive activation at higher temperatures contradicts expectations based on ideal structural models of MoS₂ (WS₂) where the intra-crystalline sulfide species belong exclusively to the stable basal planes. Therefore, defects formed at the exposed edge planes should not diffuse into the bulk as happens in isotropically structured solids for entropic reasons. Literature related to this question is ambiguous, with claims of Mo exposure as probed by oxygen chemisorption increasing [4], or decreasing [8, 23] with reduction severity. This raises the question about the merit of oxygen chemisorption for the characterization of coordinative unsaturation: suspected artefacts include the oxidation of sulfide species and the reaction with adsorbed hydrogen. We have, therefore, returned to the study of reductive activation and catalytic activity of unsupported MoS₂ extending the arsenal of characterization techniques by chemisorption of CO and N₂O, and by an X-ray based total scattering study for the characterization of catalyst microstructures. Catalytic work was focused on ethene hydrogenation with the intention to reveal the active sites for this reaction. While the effort taken for the latter goal resulted in a proposal rather than a proof, the wealth of structural information obtained in the study should contribute to a better understanding of catalytic and sintering behavior of unsupported sulfide catalysts.

2. Experimental

2.1. Materials

The MoS_{2+x} precursor was made by thermal decomposition of ammonium tetrathiomolybdate ((NH₄)₂MoS₄, ATTM) in flowing inert gas. ATTM was treated in a ball mill at 1000 rpm for 1 h before being inserted into a rotating furnace (300 rpm) preheated to 473 K. In a companion study, the ball milling step was found to be crucial for a reproducible preparation of the initial MoS_{2+x} [24]. In the furnace, the temperature was raised to 623 K at 2.5 K min⁻¹ with nitrogen

flowing over the sample and kept at this temperature for 2 h. The precursor was handled and shipped under protective atmosphere (Ar) and was stored in a glove box. Experiments reported in this paper were performed 3-4 months after preparation of the precursor. This statement alludes to the observation that catalytic properties obtained after activation of the precursor changed with the duration of storage [24], which will be reported in more detail elsewhere. The precursor at an age of 3-4 months will be denoted as standard precursor.

2.2. Physicochemical characterization

Chemical *elemental analyses* were performed with a EURO Vector EA Combustion analyzer using zinc sample holders filled with 2-3 mg of the sample. Samples were heated up to 1270 K under O₂ and the resulting gases were separated and detected by a thermal conductivity detector. *N₂ physisorption* isotherms were measured with a Quantachrome Autosorb-1 MP instrument in order to establish BET surface areas from the multi-point procedure. Prior to measurements, samples were evacuated at 473 K for 30 min irrespective of sample history.

XRD powder patterns were recorded with a STOE STADI-P instrument with Cu K_{α1} radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), a Ge(111) monochromator and a Dectris MYTHEN 1 K detector. Samples were loaded in 0.3 mm borosilicate glass capillaries. Synchrotron powder XRD and total scattering measurements were performed at PETRA III, beamline P02.1 (DESY, Hamburg) [25] with a wavelength of $\lambda = 0.20728 \text{ \AA}$. Samples were loaded in 0.7 mm glass capillaries (Hilgenberg, Germany). For extraction of the pair distribution function (PDF), total scattering of an empty capillary was measured for correction purposes. Data reduction was carried out using xPDFsuite [26]. To account for line broadening (powder XRD) and dampening (PDF), standard LaB₆ (NIST SRM 660c) was measured under the same conditions. Line broadening due to instrumental effects were covered with a Thompson-Cox-Hasting pseudo Voigt profile, dampening was modeled by a macro adapted from literature [27]. Rietveld refinements [28] and global optimization with simulated annealing [29] were carried out using the TOPAS code [30, 31].

X-ray photoelectron spectra were collected with a Scienta/Specs/Prevac Surface analysis system equipped with a monochromatized Al anode and a Scienta SES 2002 electron analyzer. To avoid contact with air, samples were transferred from the glove box to the load lock of the instrument by means of a sample transfer shuttle (Prevac, with in-house modifications) [23]. Mo 3d, S 2p, O 1s, N 1s, and C 1s lines were measured (X-ray source at 55 mA and 14 kV), and the data were processed with the CasaXPS Version 2.3.15 software. The binding energy scale was related to C 1s = 284.5 eV.

Transmission electron microscopy. Samples were imaged by HRTEM using a FEI Tecnai F30 STwin microscope (FEC, 300 kV, $C_s = 1.2$ mm), to which the samples were inserted on copper/holey carbon grids. Micrographs were evaluated (including Fourier filtering) using the Digital Micrograph software (Gatan). From the micrographs, particle size distributions (stacking heights and slab diameters) were derived using the open source ImageJ Software [32].

2.3. Chemisorption and catalysis

Catalytic and chemisorption data were measured in a setup which allows easy switching between flow mode (pulse chemisorption and desorption) and cycle mode (catalysis) [5]. The reactor is contained in a separate loop integrated into the cycle via a 4-way valve. Together with the reactor, this loop can be moved from and to a glove box, e.g. for recovering the pretreated catalyst for characterization by other analytical methods. All inert gases and the hydrogen used were purified with standard Oxisorb oxygen scavengers. Combining the guaranteed limits for the leaking rates of elements in the reaction cycle and the maximal residual oxygen content in He after the Oxisorb cartridge, one might expect a leak rate of ca. $2.6 * 10^{-6}$ mbar L⁻¹ s⁻¹ with regard to oxygen. In an experiment described in more detail in the supporting information, an actual leak rate of $2.8 * 10^{-6}$ mbar L⁻¹ s⁻¹ was obtained.

Prior to the experiments, the catalyst (0.1 or 0.05 g) was activated by reduction in 10 % H₂/He at a selected temperature T_R for 3h. This treatment will be referred to as “ R_{T_R} ” in the following.

The sample was then studied by chemisorption of either O₂, CO, or N₂O, or a catalytic run was executed. Catalytic runs were always conducted on fresh catalysts in this study, not after chemisorption measurements. Chemisorption was performed in pulse mode at different temperatures (oxygen – 200 K, different from earlier studies where the experiment was performed at 273 K [5, 20], CO – 273 K, N₂O – between 293 K and 373 K, data for 373 K will be reported). Break-through concentrations of adsorptive were measured with a calibrated quadrupole mass spectrometer (QMS). N₂O chemisorption can be also followed by monitoring the nitrogen released by reactive chemisorption. We chose N₂O for quantification in order to cover possible molecular adsorption processes although nitrogen was indeed released from the catalyst during the pulses. In some runs, results of CO chemisorption were crosschecked desorbing the adsorbate by heating with a linear ramp from room temperature to 523 K.

Reproducibility of adsorption data was high. Three repeats of OC on samples after R₆₇₃ gave a result of 35.7 ± 0.5 μmol/g although two of the batches had been previously reduced at a lower temperature. Reproducibility of CO chemisorption was examined by double determination after four different treatments, and deviations from averages were between 6.5 and 1.5 %_{rel}.

For the catalytic studies the cycle was initially flushed with He. After heating the reactor with the pretreated catalyst to the reaction temperature (523 K) and separating the reactor loop from the cycle, the latter was filled with the reaction mixture by evacuation and subsequent topping up with the required gases. After homogenisation of the cycle by operating its diaphragm pump the transfer loop was switched into the cycle to start the kinetic run. Initial concentrations were 3 vol-% ethene and 10 vol-% H₂. Product analysis was performed by gas chromatography. Conversions were monitored for 12 or 24 minutes, values achieved ranged from 5 to 80 %. From conversion after 10 minutes, a first-order rate constant was evaluated, which was related to the initial catalyst weight. Such reference to the initial weight introduces an inaccuracy because the catalysts lose weight during activation. From the final S/Mo ratios reported below, which range between 1.98 and 1.92, one may estimate that the actual rate constants should be higher on

average by ca. 40 %, but the spread resulting from the variation in S/Mo ratios is only a few percent. As we are going to discuss trends rather than precise values of rate constants, we decided not to correct for mass loss during activation.

Experimental reproducibility of measurements on fresh samples was very good. In a test made with the precursor after eight months of ageing in the glove box, three kinetic runs on fresh batches after R₆₂₃ resulted in an average rate constant of $6.64_5 \pm 0.07_5 \text{ L s}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

3. Results

3.1. Catalysis and Adsorption

In Figure 1, rate constants measured at 523 K after reduction of the sample at different temperatures are presented and compared with adsorption data. The rates increase strongly with growing reduction temperature T_R , but decrease gradually above 673 K (Fig. 1a). This is very much the behavior observed in our earlier work [5, 20], although the absolute values were different. This difference may be due to significant dependence of the hydrogenation activity on the preparation route, which we have reported earlier [5, 20] and even on the age of the ATTM precursor employed, which was observed in this study [24] and will be reported in more detail elsewhere. It might be also due to a further suppressed level of residual oxygen in the experiments reported now.

BET surface areas and chemisorption capacities measured with the standard precursor are summarized in Fig. 1b where data for N₂O are multiplied by 10 to facilitate comparison. As an O₂ molecule would dissociate and occupy two adsorption sites, we have plotted the amount of O atoms kept by the catalyst. The quantities of molecular oxygen adsorbed are indicated by the white lines halving the columns. As reported earlier [5, 20], a mild reduction with formation of H₂S as detected in the effluent [24] strongly increased the BET surface area while more severe reduction decreased it again. The oxygen chemisorption capacity was also increased by mild reduction, but fell to very small values after reduction at 873 K. The OC data for adsorbed

molecular oxygen are very close to those published earlier [5, 20], but the OC capacity did not vanish completely after R_{873} as reported in ref. [20]. A OC capacity of just $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ was, however, obtained after the same treatment with an ATTM precursor made by a modified route [24].

The CO adsorption data (COC) exhibit a similar trend as oxygen chemisorption (Fig. 1b): Peaking around 550 K, the capacity decreased drastically upon more severe treatment of the catalyst. CO chemisorption capacities exceeded those for O_2 at almost all temperatures. However, when an O_2 molecule is assumed to count two adsorption sites, the number of sites detected was always largest for oxygen. Fig. 1b displays also CO adsorption capacities determined by thermal desorption, which are indicated by hatched portions in the columns representing COC. As expected, the values obtained from desorption, where baseline drifts may create larger errors, are somewhat smaller.

The CO desorption profiles after different treatments (Figure 2) reveal a significant heterogeneity of the surface: At least three states can be differentiated, which are denoted as α , β , and γ . Their desorption peaks appeared at $\approx 310 \text{ K}$ (α), in a wide range between 370 and 400 K (β , most likely 2 states), and at 440-450 K (γ , shoulder). All three features appeared already after R_{473} , with a particular weight of the intermediate β signal. Notably, R_{523} resulted in a very pronounced increase of the α signal, although the remaining features were enhanced as well. Upon further increase of T_R , most of the α sites were lost. As the total capacity did not change (s. Fig. 1b), this indicates a transformation of α into β sites. Reduction at 673 K resulted in an intense breakdown of the β signal. It became lower than the (narrower) α signal again and allowed for a clear appearance of the high-temperature shoulder (γ) which had, however, been present all the time. Upon severe treatment, the signals vanished at different rates, all being still detectable after R_{773} . Even after R_{873} , the small amount of CO desorbed in a wide temperature range (see enlarged profile in inset).

N₂O has been employed as a third adsorptive potentially able to count cus of the MoS₂ surface. Chemisorption of N₂O is a routine method for the quantification of Cu surface areas [33], but has been also shown to count (single) vacancies in ZnO [34]. N₂O chemisorption capacities on our MoS₂ surfaces were by more than an order of magnitude smaller than those of CO and oxygen (Fig. 1b). However, the data clearly follow the same tendencies as those obtained with the other adsorptives: They increase to a maximum, in this case at 523 K, and decrease strongly at higher reduction temperatures. It should be noted that peaks of adsorption capacities were generally at a T_R of 523 K or slightly above (CO), which is clearly lower than the activation temperature required to get the highest catalytic activity (673 K, Fig. 1a).

It was also tested if the chemisorption measurements changed the site structure of the MoS₂ under investigation. We have reported earlier that OC capacities could be fully restored when the titrated catalyst was treated in dilute H₂ at 523 K [20]. While such treatment was generally not applied in this study for regenerating catalytic activity, we tested similar reduction procedures (abbreviated as “IR”) to try and refresh chemisorption capacities: 1 h in 200 cm³/min of 50 % H₂/He at 473 K or 523 K. Restoration of OC capacity by these treatments was not complete, but 93-95 % of the original values could be indeed refreshed [24]. Opposed to this, CO chemisorption capacity could be fully restored within the limits of experimental error by IR₅₂₃ [24]. It should be noted, however, that the stability of the sulfide structure indicated by this result is obtained only by using appropriate precursor preparation techniques. As mentioned before, the intermediate ball milling step was crucial for reproducibility in preparation: among two MoS_{2.55} precursor batches prepared without ball milling, one allowed almost complete refreshment of OCS capacity (R₅₂₃ → 44 μmol/g, after IR₅₂₃ → 41 μmol/g), while the other one suffered significantly by the second reduction at the same temperature (R₅₂₃ → 31 μmol/g, after IR₅₂₃ → 23 μmol/g) [24].

When N₂O was used for titrating active sites, the impact on the site structure was surprisingly strong. The sample just mentioned (OC capacity after first IR₅₂₃ – 23 μmol/g) was next regenerated by IR₅₂₃ and titrated by 4.8 μmol/g N₂O. After another refreshment by IR₅₂₃, the OC capacity had dropped to just 2 μmol/g [24]. As this drastic loss might have been favored by the structural lability of the precursor employed, a similar experiment was made with the standard precursor, though after a longer storage period. Its stability was confirmed by an only minor loss of the OC capacity after the first intermediate reduction IR₅₂₃ (from 49 to 45 μmol/g). In the N₂O titration following the second IR₅₂₃, the sample consumed just 1.5 μmol/g, but after the next refreshment by IR₅₂₃, its OC capacity had decreased to 29 μmol/g. This result confirms that N₂O undergoes interactions with the sulfide surface which are not reflected in its chemisorption capacity. The OC capacity of MoS₂ made from the standard precursor dropped by more than 15 μmol/g (i.e. a loss of 30 μmol active sites/g) following the adsorption and decomposition of just 1.5 μmol/g N₂O. In the experiment reported before, the loss of OC capacity was more than 20 μmol/g (40 μmol active sites/g) following adsorption of <5 μmol/g N₂O.

3.2. Bulk and surface composition

In Figure 3, bulk and surface S/Mo ratios in the initial state and after reduction at 523, 673, and 873 K are compared. The sulfur excess of the standard precursor was significant (S/Mo = 2.56). After relatively mild reduction the sample became sulfur deficient (S/Mo = 1.92), but the sulfur deficit did not increase any further upon severe reduction. Instead, the sample was stoichiometric after R₈₇₃ again. The observed sulfur deficiencies are small but significant considering the error limits of the method. The trend is the same as reported previously [20] for a sample of similar initial stoichiometry, which could be reduced below S/Mo = 2 under mild, but not under severe conditions. The latter suggests that the structure is stabilized at higher temperatures, probably already during heating to the reduction temperature in inert gas, which results in a larger resistance towards sulfur release.

The near-surface S/Mo ratios deviate from the bulk ones in a characteristic manner: The ratio was slightly below the bulk ratio initially, but slightly above 2 after reduction, without any trend with treatment severity (Fig. 3). Given the pronounced capability of the mildly reduced sample to adsorb CO and oxygen, the absence of any trend in surface S/Mo is unexpected. It should be noted, however, that XPS probes a layer of a few nanometers thickness. It will be discussed below if a loss of 100 $\mu\text{mol/g}$ sulfide ions by creating the cus for accommodating CO or O could be detected via the S/Mo atomic ratio measured by XPS.

The S 2p and Mo 3d spectra of these samples are displayed in Figure 4. Due to high elemental concentrations, the spectra are well defined and fits of spectral shapes with component lines were achieved with high accuracy. Their results are summarized in Table S1 (supporting information). The $2p_{3/2}$ component of the S 2p doublet was found at (161.65 ± 0.1) eV, well in agreement with sulfide in MoS_2 (data in NIST database ranging from 161.5 to 163 eV [35], signal of basal S^{2-} in MoS_2 identified at 161.8 eV [36]). This state was accompanied, however, by two minor contributions, one at 162.4 eV, the other one at (160.95 ± 0.1) eV. The former is known from MoS_3 where it was assigned to the bridging S_2^{2-} group [36]. The latter reminds of a signal observed in Mo oxysulfide films, where it was ascribed to a sulfide state with increased electron density ($\text{S}^{(2+x)-}$), probably in a mixed $\text{S}^{2-}/\text{O}^{2-}$ coordination sphere around Mo [37]. Such assignment would agree with the observation of very small oxygen peaks [24] and of tiny Mo^{6+} signals in the Mo 3d spectra (see below). In the standard precursor, sulfide and S_2^{2-} groups coexist because it is a mixture of (amorphous) MoS_3 and nanocrystalline MoS_2 . A contribution of S_2^{2-} was quite obvious also after reduction at 523 K. Notably, some S_2^{2-} remained even after R_{673} . This can be concluded from the further improved resolution between the two components of the main S 2p signal after R_{873} , despite an even increased contribution of $\text{S}^{(2+x)-}$ in the latter spectrum (Table S1).

The Mo 3d region is dominated by the Mo 3d doublet of MoS₂ (Mo 3d_{5/2} at (228.8 ± 0.1) eV) and the adjacent S 2s signal. The latter is too broad to reflect the subtle features seen at the S 2p lines and has been fitted by just one signal. After reduction at 673 K and in particular at 873 K, there are two more Mo 3d states, one at 232.5 eV, one at 228.0 eV. The former, which can be ascribed to Mo^{VI} in oxide environment by reference to the NIST data base [35], is actually present in all samples though at low intensity (cf. Table S1). The other one may be assigned to Mo(0) or Mo in carbide, but as the C 1s peak did not exhibit a component in the binding energy region typical of carbide, we prefer the assignment to Mo(0).

3.3. Bulk structure

Powder X-ray diffraction is a powerful tool that provides insights into the structure and to a limited extent also into the degree of disorder in a crystalline phase. In Figure 5a, X-ray powder patterns of the standard precursor in the as-prepared state and after reductive activations collected on the laboratory instrument are shown. Figure 5b presents patterns of the precursor and of materials activated at 523 K and 873 K measured at the synchrotron facility. In the patterns, major reflections are indexed according to the 2H-MoS₂ structure [38].

The very broad reflections are typical for small coherently scattering domains on the nanometer scale. The 002 reflection represents the number of layers stacked along the c-axis, while the 100 and 110 reflections reflect the lateral dimensions of the layers and the so-called cross reflections h0l are indicative of stacking order. Severe broadening of the latter is observed here, which is typical for a large number of stacking faults and/or turbostratic disorder [39]. Moreover, the tailing of the h00 and hk0 reflections towards higher diffraction angles is typical for stacking faulted layered materials [40]. Another feature observed in XRD patterns of MoS₂ with a low number of stacked layers is the strong Debye scattering occurring at low diffraction angles (see Fig. 5a), which is caused mainly by so called uncorrelated single layers [41, 42] and to a lesser extent by few-layer material [43, 44].

Going from R₅₂₃ to R₈₇₃, reflections can be observed to become sharper, which indicates a growth of the coherently scattering domains (Fig. 5a, 5b). On the other hand, the samples R₅₂₃ and R₆₇₃ appear to have a very similar microstructure (Fig 5a). The stacking heights along the c axis of all samples have been estimated from the width of the 002 reflection using the Scherrer equation (Table 1). The values are very similar for the milder activation procedures (4.0 nm and 4.6 nm), but after R₈₇₃, the stacking height has grown to 12 nm. A comparison of patterns measured at the synchrotron (Fig. 5b) confirms this picture: negligible effects on the microstructure after activation at 523 K, drastic sharpening of reflections and therefore growth of domain sizes after R₈₇₃. The decreasing Debye scattering in particular from R₆₇₃ to R₈₇₃, which could not be covered in the synchrotron measurement for technical reasons, is also indicative of domain growth at the expense of single/few layered material (Fig. 5a). However, from these observations it is not clear whether this is accompanied by an improvement in stacking order. Refining the domains size from powder XRD data is a well-established procedure, but in the present case it is hampered by the very broad, overlapping and partially asymmetric reflections. Therefore, a model for the stacking faulted structure is needed in order to describe the observed reflection shapes adequately and to obtain more reliable information on the mean domain size. Recently, the supercell approach was successfully applied for analyzing stacking faulted WS₂, which is closely related both structurally and chemically to MoS₂ [45]. Here, we use this approach to describe both the type and degree of stacking and turbostratic disorder in the material. The more accurate description of the reflection shapes allows extracting more reliable data on the average domain sizes from the powder diffraction data.

This detailed analysis has been performed with powder diffraction and PDF data for the precursor in the as-received state and after R₅₂₃ and R₈₇₃. PDF is particularly useful for the analysis of amorphous or heavily disordered materials as well as nanomaterials [46, 47]. Moreover, it provides a straightforward approach to discriminate contributions arising from

disorder and limited domain size, while such effects are seen in XRD only by broadened reflections due to the loss of long range order. The modeling approach for the stacking faults applied here (see [45]) is based on similar approaches published recently [48-51]. Briefly, the unit cell is extended to 24 layers in order to approximate stacking faults and turbostratic disorder in one unit cell (see schematic illustration of the supercell in the Supporting Information (Fig. S1)). Hence, the enlarged unit cell can be seen as an average of the actual distribution of stacking faulted domains. The symmetry is reduced to the space group P1: all symmetry elements are broken by random arrangement of the layers. Stacking sequences using the stacking vectors of the 2H and 3R polytypes are randomly generated and additional vectors in the a/b-plane are added as refineable parameters to account for possible turbostratic disorder. In addition, small shifts of the layers along the c-axis (called c-shift) are allowed to account for a varying inter-layer spacing.

The analysis of type and degree of stacking disorder on the basis of PDF data is demonstrated in Figure 6 where the experimental PDF of R_{873} is compared with fit results obtained with models that comprise different types of stacking faults. In these fits, Debye-Waller (DW) factors and lattice parameters were kept constant and taken from refined data (vide infra). Ripples in the low-r region arising from Fourier transformation over a limited q range have been accounted for in the refinement by a macro adopted to a description in literature [52]. There is strong disagreement between experimental data and the model representing the ideal 2H stacking type, which is also reflected by the high value of the fit parameter R_{wp} (as defined in the TOPAS Academic V. 6 [30, 31]) of 68.8 %. Convincing agreement was achieved only within a radius of $<6 \text{ \AA}$, which confirms the local structure with Mo in trigonal prismatic coordination of six S ligands and the neighboring atoms within an individual layer. Adding random stacking faults resulted in a slight decrease of the R_{wp} value, but significant improvement was not achieved. In contrast, R_{wp} was roughly halved upon introduction of turbostratic disorder by applying additional random stacking vectors in the a/b-plane. As pointed out earlier [45] this

reflects a loss of coherence among adjacent layers. Another significant improvement was realized when small random shifts of adjacent layers along the c-axis were allowed for, with a final R_{wp} of 12.41 %, which is a convincing agreement for PDF data [46, 53, 54]. This “c-shift” might be ascribed to variations in the interlayer spacing for MoS₂ stacks of different height. In a recent Raman investigation of exfoliated MoS₂, the frequency of the out-of-plane A_{1g} mode was indeed found to decrease with decreasing stacking height, which may indicate a weaker interaction and an increased interlayer distance in very low stacks [55].

Already this preliminary discussion shows that even the material activated at the highest temperature shows severe turbostratic disorder, i.e. a random arrangement of neighboring layers, while order is maintained within individual layers. This is well in agreement with nanostructured WS₂ obtained by thermal decomposition of thiotungstates. [45].

In Figure 7a-c, the PDF data for all three samples are displayed together with the results of the best model fits. A comparison between the experimental data suggests that the PDFs of the sample in the initial state (a) and after R₅₂₃ (b) are very similar while there is a significant difference to the result after R₈₂₃ (c). In Figure S2, this has been visualized by plotting the PDFs pairwise on a common abscissa. Shapes and intensities of signals are indeed very close for R₅₂₃ and the initial sample, and the decay of the signals with radius r is identical, which suggests similar average domain sizes as well as stacking disorder, i.e., a minor influence of the mild reductive activation on the microstructure. For R₈₇₃ the attenuation with radius r is less pronounced, which reflects a larger average domain size. In the low r region (see inset of Fig. S2) signals are observed at the same positions, but with increased intensities due to lower size dependent dampening. All three samples can be characterised as materials affected by pronounced stacking faults and dominated by turbostratic disorder. The main difference when going from R₅₂₃ to R₈₇₃ appears to be the growth of domains.

Figures 7 a-c show convincing agreement between experimental and model data obtained by optimizing the 24-layer supercell model, which is reflected by the low residues (grey difference

traces). A summary of relevant structural and disorder parameters is given in Tables 1 and 2. The lattice parameters $a(=b)$ are virtually identical for all three samples, but the c -axis is affected more severely (Table 2). It is almost identical for the initial state and after R_{523} , but shrinks by almost 0.1 \AA during R_{873} , though remaining still expanded by more than 0.1 \AA compared to the bulk material [38]. This is probably caused by both bending of the layers (see micrographs below) and/or by weakened van der Waals interactions for few layer material. It should be noted that the interlayer distance is estimated solely from the 002 reflection as the cross reflections are affected too severely by turbostratic disorder.

The Mo-S distance within the trigonal prism does not vary significantly among the samples, which reflects the well preserved intralayer order (Table 2). The minor changes of the averaged turbostratic component imply that all samples suffer from the same severity of turbostratic disorder: temperatures and durations of reductive activation are apparently insufficient to heal these defects. On the other hand, the c -shift decreases with increasing activation temperature. Most likely, the distribution of the interlayer distances around the average value c becomes narrower as c approaches the bulk value. The decreasing c -shift may, however, also indicate an average relief of strain within the layers, because heavy straining of layers will also modulate the interlayer distance.

The DW factors, which reflect thermal displacements, but also structural disorder that is not explicitly included in the model (e.g. as turbostratic disorder) are much larger than expected for a well crystallized bulk material. This suggests a large amount of structural defects even after the high-temperature activation. On the other hand, there is significant and non-systematical variation of the DW factors among the samples. Thus, the refined DW values of the material in the initial state and after R_{523} differ despite virtually identical XRD patterns. This minor inconsistency may arise from two problems: Firstly, the fits show some correlation among the parameters applied to describe disorder, i.e. turbostratic disorder, c -shift and displacement factors. In addition, the Debye scattering as well as the presence of residual MoS_3 cause

uncertainties in background modeling, which in turn results in difficulties to exactly describe the 002 reflection superimposed on the strong scattering in the low-angle region.

The domain sizes extracted from the PDF data (Table 1) are isotropic, i.e. particles are approximated as a sphere. Initially and after R₅₂₃, the size is 3.7 and 4.0 nm respectively which is virtually identical, while a strong increase to 8.8 nm can be observed for R₈₇₃. The powder XRD data were also evaluated with an anisotropic model: an ellipsoid, the extrema of which correspond to the lateral dimension of the slab (more precisely, the 110 reflection is related to the crystalline order of the basal plane) and the stacking height. A description of the model in TOPAS syntax is given in the Supporting Information. The model was used because it should give access to the aspect ratio of the stacks. Unfortunately, in the case of MoS₂, only two reflections (002 and 110) are reasonably well separated for the estimation of domain size and aspect ratio. In addition, the starting material contained an appreciable sulfur excess which was reduced to a different extent during the activations (cf. section 3.2). Such sulfur excess may affect the XRD pattern by slight modulation of the background which cannot be treated in an adequate way. Therefore, the results obtained by applying the anisotropic model should be seen as trends rather than as ‘hard numbers’.

The data suggest a trend from more spherical particles in the pre-catalyst and the R₅₂₃ sample to more elongated ones for R₈₇₃ with $c/a \approx 2$: The stack width increases from 3-4 nm to almost 14 nm, the stacking height from ≈ 3 to 7 nm by the high-temperature treatment. Using the average interlayer distance, an average number of 4-5 and ≈ 11 stacked layers can be estimated for these materials. The stacking heights found are somewhat smaller than those obtained with the Scherrer equation. This is plausible because the latter does not differentiate between different origins for line broadening, moreover, instrumental contributions to line broadening are neglected. The activation of domain growth at temperatures well over 670 K is in line with the observations made for the related compound WS₂ obtained by thermal decomposition of

ammonium thiotungstate, where no significant differences in microstructure were observed at decomposition temperatures of 613 K and 723 K [45].

With respect to the catalytic data presented in section 3.1., our structural study does not reveal a change in structural disorder or domain sizes after mild reductive activation that might correlate with the drastic increase in catalytic activity with a peak for R₆₇₃ (Fig. 1a): this sample is not significantly distinct from that obtained after R₅₂₃ in terms of microstructure. When comparing R₆₇₃ and R₈₇₃, the structural features most affected by the increased activation temperature are the average coherently scattering domain size and the in-plane crystalline order, both induced by the activated diffusion. This observation correlates with the decrease of both BET surface area and catalytic activity (Fig. 1), which encourages a more detailed investigation into particle morphology. Notably, despite significant increase of the particle dimensions, the sulfide was more active after R₈₇₃ than after R₅₂₃. This demonstrates once more that processes occurring at low activation temperatures are not related to microstructural changes.

3.4. Morphology

To examine the development of microstructure from a different point of view not related to structural coherence, the changes of particle morphology with treatment severity were examined by HRTEM. Examples for micrographs obtained are shown in Figures 8, S-3, S-4, and ref. [24]. In the samples activated at 523 K and at 673 K, a variety of nuclei of long-range order can be seen spread in different orientations (Figs. 8a, b, S3). There is a great deal of disorder in the materials. Most stacks are of low height, they are sometimes bent. Often, the lengths of layers forming the stack are different. An edge plane of these aggregates would be very rough (see examples encircled in black in the figures). From visual inspection, no significant differences can be noted between samples after R₅₂₃ and R₆₇₃, which is in line with the XRD results (Fig. 5a). After R₈₇₃, however, the catalyst is much more ordered (Figs. 8c, S4). Stacking heights are larger, stacks are more extended. Notably, edge planes remained rough (examples encircled in

black in Figs. 8c, S4) and extreme bending of slabs, sometimes by 180° , still occurred. Therefore we cannot confirm reports in literature that the slabs become almost straight after high-temperature treatment [56, 57]: Our sample was more ordered, with more extended straight regions in stacks, but due to extreme bending of slabs it was by no means well crystalline after R_{873} .

In Fig. 8d, the dimensions, the distributions of which were probed using at least 600 stacks and 1000 slabs are indicated, and the results are summarized in Figure 9. Both stacking heights and slab lengths increase only marginally upon treatment up to 673 K (Figs. 9a, b). The averages are 10 and 11 nm for the length and 5 nm for the height (see Table 1). After R_{873} , the distributions became much broader, and the averages increased significantly, to a length of 28 nm and a stacking height of 8 nm.

While the qualitative tendencies resulting from activation at 873 K agree in the analyses by XRD and HRTEM, the numerical values obtained for stack extensions differ quite significantly (Table 1). This is mostly due to the fact that XRD measures the properties of domains defined by coherent structure while in the analysis of micrographs domain boundaries are identified as grain boundaries rather than by structural discontinuities. In addition, not all particles may have the orientation adequate to be imaged in TEM. Both XRD and TEM show a preferential growth of the stack width (i.e. the aspect ratio) upon R_{873} , but this growth is more pronounced according to TEM analysis. This results from the fact that very similar values are obtained for the stacking height after this treatment by the two methods. Figures 8c and S4 show possible reasons for this unexpected coincidence: there are cases where higher stacks emerge from lower stacks that combine with only part of their basal area. Likewise, a stack bent by 180° will be detected by XRD as a slab of double stacking height.

In this work, data on slab lengths and stacking heights have been used to estimate the ratio between edge and basal faces and the length of brim states (see below). We embarked on this effort knowing the limitations of our data base. Thus, using the stacking height distribution

obtained by HRTEM would probably result in some overestimation of basal faces and brim lengths because the underlying model includes basal faces which are actually covered in the “combined” stacks. On the other hand, in rough edges, brim states could appear on protruding basal facets, which is not covered by the model. Likewise, brims might appear on single layers topping some stacks without having the same extensions. As to XRD, its stacking height results disregard those basal faces that constitute the curved part of slabs bent by 180° and the basal layers at projecting portions of slabs combined to a joint stack. Our decision to work with stack extensions derived from TEM has been guided by the fact that catalysis occurs on external surfaces, which have a stronger weight in domain definition during micrograph analysis than in domain size analysis by XRD. Model results will be discussed with reference to the model inconsistencies revealed by the micrographs.

In our model, the MoS_2 stacks were approximated by cylinders of the average stacking height and a diameter given by the slab length. It goes without saying that this is a coarse approximation, which is, however, not meant to judge on subtle differences. The procedures used are described in the supporting information (see model there, Fig. S5). In Figure 10a, the average particle volumes are compared, which are very similar after R_{523} and R_{673} , but drastically increased after R_{873} . Above the columns for R_{523} and R_{673} , multipliers are indicated which convert particle volumes after the milder activations into that after R_{873} . These multipliers will be used in the following to compare properties of single particles on a common basis – the volume of an average particle after R_{873} , i.e., on a unit volume basis. Assuming that the density of the stacked regions does not change with T_R , this can be also considered as a unit weight basis.

The dependence of total surface areas per particle on activation severity as described by our model is presented in Fig. 10b, where a similar, but less dramatic increase after R_{873} may be noted for this two-dimensional property. Surface areas on a unit volume (or unit mass) basis are reported by the narrower, hatched columns. They do not change much up to R_{673} , but decrease by 50% after R_{873} . Fig. 10c summarizes analogous data for the area of the edges exposed,

which follow similar trends as the total surface area. However, losses in edge area are somewhat stronger after R_{873} (65 %) than losses in total surface area (Fig. 10b) because the stack diameter grows more than the stacking height. By comparison of data in Figs. 10b and c, the percentages of surface area exposed at the edges are ≈ 50 % after R_{523} , ≈ 40 % after R_{673} , and 35 % after R_{873} . Being a one-dimensional quantity, the brim length exhibits the smallest growth per particle between R_{673} and R_{873} (Fig. 10d). Correspondingly, the loss of total extension (on a unit volume or mass basis) is most pronounced for the brim length – ca. 75 %.

The development of the experimental BET surface area with increasing treatment severity can be employed for a first test of our model. It decreased by 50 % at each increment of T_R (Fig. 1b), which may be compared with the decay of the surface area on a unit mass basis in Fig. 10b (hatched columns). While the model is clearly in error with the mildest activation, the relation between BET surface areas after R_{673} and R_{873} is well reproduced. This is gratifying, but at the same time surprising, because our model does not take into account that the particles are compacted into polycrystalline aggregates and only part of them will be actually exposed. This part can be evaluated using the data on volumes and surface areas of individual particles (Fig. 10b, c) together with the density of MoS_2 (5.06 g cm^{-3}). On this basis, expected BET surface areas are 157, 151, and $78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the states after R_{523} , R_{673} , and R_{873} , respectively, i.e. the actual BET surface areas (Fig. 1b) are 25% of the expected ones after R_{523} , but ≈ 12 % after both R_{673} and R_{873} . The much larger external surface areas that resulted from using the same model with the much smaller particle dimensions obtained from XRD (anisotropic particle approach, see Table 1) confirmed our preference for the TEM-derived particle size data. The decreased accessibility of particle surfaces after R_{673} suggested by the model may indicate that a compacting tendency due to ordering or conversion of interstitial amorphous material dominates over particle growth up to this temperature. Above 673 K, accessibility does not deteriorate any longer: the BET surface area appears to decrease due to growth of primary

particles. Apparently, the model can be used in this temperature region, though with appropriate caution.

4. Discussion

The data collected on adsorption properties, catalytic activity and structure of unsupported MoS₂ are complex and do not allow for a straightforward identification of sites for adsorption and catalysis. Nevertheless, there are some relevant observations and conclusions.

The loss of adsorption sites with increasing reduction temperature is an obvious trend in our data and confirms older reports [8, 20, 23]. At lower T_R, this decrease parallels the decay in BET surface area, but it is stronger upon more severe treatment. When T_R was increased from 523 K to 673 K, 50 % of the external surface area was lost, 40 % of the OC capacity, and 45 % of the COC capacity. Reduction at 873 K resulted in another halving of the BET surface area, but now almost 80 % of oxygen adsorption sites and 90 % of CO adsorption sites (relative to R₆₇₃) were destroyed. The decrease of N₂O adsorption capacity was generally more dramatic, with a 65 % decay already from R₅₂₃ to R₆₇₃. After reduction at 773 K, 85% of the capacity after R₆₇₃ had disappeared. As the result was near the detection limits, this property was not probed after R₈₇₃.

All adsorptives employed are expected to adsorb also on coordinatively unsaturated sites. The question, which (if any) adsorptive is *selective* for cus is more difficult to decide. Surface S enrichment found by XPS (Fig. 3) and the near-surface S/Mo ratio not changing with the reduction temperature may suggest that the degree of unsaturation is generally small, which seems to favor N₂O as a probe for vacancies. However, this idea does not stand thorough examination. Surface enrichment detected is just beyond the limits of experimental error. From the fits of the S 2p signals (Fig. 4a, Table S1) we know that there is a significant contribution of disulfide in the signals (6 % after R₅₂₃, 3 % after R₆₇₃). From our micrographs we know that the sample will expose not only edge planes, which are likely to provide the stoichiometric 2:1 ratio, but also basal planes which should contribute slight S enrichment, and amorphous material.

The invariability of the near-surface S/Mo ratio over a series where the coordinative unsaturation may have decreased by 100 $\mu\text{mol sites/g}$ (Figs. 3, 1b) seems to clearly argue against O_2 and CO as probes for cus. To examine this point, we take into account that XPS intensities arise from a surface layer of a thickness λ (λ – inelastic mean free path) and use the OC result as an upper experimental limit for coordinative unsaturation. Over a BET surface area of $\approx 40 \text{ m}^2/\text{g}$, the region accessible to XPS has a volume of $\approx 0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ (estimated with $\lambda = 2.5 \text{ nm}$). With an S content of 60 mmol/cm^3 (from the bulk density of 5.06 g/cm^3), this region would contain 6 mmol/g S after R_{523} , of which 0.1 mmol/g would have to be removed to create sites for the chemisorption of oxygen, i.e. $\approx 2 \%$. This estimate involves a number of assumptions, the release of which is, however, not likely to change the result drastically. The density of the material will be certainly lower than that of bulk MoS_2 , but with a lower density, the mean free path will increase. It is, therefore, not very likely that unsaturation of an extent suggested by even the highest values in our chemisorption data can be safely detected via the S/Mo XPS intensity ratios at the excitation energies used in lab equipment.

The most convincing evidence for adsorption of a probe molecule (NO) at cus has been recently provided by the STM studies of Besenbacher and Topsoe [58]. It was found much earlier, however, that CO is equivalent to NO in its adsorption interactions with MoS_2 [59-61], and its strong adsorption at cus was confirmed by theoretical studies [60]. Its use as a volumetric probe for cus was initiated by Bachelier et al. [9] who found, however, dramatic differences between the numbers of sites counted by O_2 (at 333 K) and CO (at 273 K) on their alumina-supported MoS_2 . In our study, the capacities measured (OC at 200 K) are much closer, after R_{573} almost identical, but still CO never indicated more sites than O_2 , and the differences after mild reductions were quite substantial. These differences might originate from reaction of oxygen with surface hydrogen [20], from interaction with S_2^{2-} species, after severe activation also from adsorption on Mo metal sites (Fig. 4b).

Adsorption of CO on MoS₂ (mostly supported on alumina) was extensively studied by IR spectroscopy in the past, usually at temperatures around 100 K [59-62]. Typical signals reported at 2015-2120 cm⁻¹ (depending on support) and around 2075 cm⁻¹, were originally attributed to CO adsorbed on Mo²⁺ on edge and on corner sites, respectively [59]. More recent DFT studies suggest them to arise from CO weakly adsorbed at 6-fold coordinated (saturated) Mo sites at the Mo edge and S edges, respectively [60], but due to their low adsorption energy (0.1 eV [60]), these sites should not be populated under our conditions. On reduced surfaces containing cus at the S edge, poorly resolved intensity at lower wave numbers was attributed to CO much stronger adsorbed at these sites (0.7 eV [60]), where even dicarbonyl species and adsorption at neighboring vacancies were predicted. A signal around 2100 cm⁻¹ was tentatively assigned to CO on 5-fold coordinated Mo, without adsorption energy evaluated [60], but it is questionable that it could be populated in pulse experiments at 273 K.

CO adsorption at this temperature should be, therefore, confined to Mo exposed at cus, which should be an energetically rather homogeneous interaction in the frame of the ideal structure model. The drastic heterogeneity of adsorption energies suggested by our CO TPD profiles (Fig. 2) contradicts such expectations. It suggests that vacancies exist not only at edge planes of ordered regions, but also in other parts of the sample. One might expect that this heterogeneity gets lost after more severe treatments where the sample becomes more ordered or even stoichiometric (Fig. 3). However, this expectation is not fulfilled either: the magnified CO TPD profile after R₈₇₃ in Fig. 2 shows that desorption still occurs in a very broad temperature region between 320 and 470 K.

Therefore, the decrease of chemisorption capacities with increasing treatment severity clearly shows a decrease of coordinative unsaturation, which cannot be explained in the framework of the ideal MoS₂ structure. However, our XPS and TEM studies suggest that the ideal structure is an inappropriate model for the material studied by us. Our XPS data show the presence of residual MoS₃ in the near-surface region even after R₆₇₃ (Fig. 4b), our TEM micrographs show

curvature of MoS₂ stacks and apparently amorphous regions in the samples (Figs. 8, S3, S4). In ideal MoS₂, intra-crystalline sulfide species are always basal and therefore very stable, which confines vacancy formation to the exterior surface (edge planes). During mild reduction of our MoS_{2.56} precursor, vacancies may probably form from different parts of the material: from residual MoS₃, from amorphous parts, or in curved exterior basal planes. At increased reduction temperatures, which cause loss of porosity far below 873 K (cf. Fig. 1b), some of these vacancies might be included in the interior. This might explain why coordinative unsaturation decreased even in a range of reduction conditions in which a bulk stoichiometric sulfur deficit was created (R₅₂₃ – R₆₇₃: Fig. 3, Fig. 1b). Beyond 673 K, the sulfide undergoes major structural stabilization as reported earlier by Afanasiev for a similar material [56]. When the precursor had been heated to 873 K in He, the following reduction did no longer result in a sulfur deficit (Fig. 3), but in drastically increased stacking height and slab extensions (Figs. 5, 9). At the same time, coordinative unsaturation dropped much stronger than expected on the basis of the BET surface area (see above). We will come back to this question below.

Accepting the potential of CO to titrate cus means discarding N₂O for this role because it adsorbs only in very low quantities, though in parallel trends to O₂ and CO. It remains an open question, what the adsorption sites for N₂O actually are. The parallel trends may suggest that it counts particular reactive sites in a heterogeneous cus population. However, the drastic losses in OC capacity in the attempt to regenerate the surface after N₂O adsorption (but not after O₂ adsorption) raise the question why the same regeneration procedure should cause more damage when removing *some* O atoms than when removing *many* O atoms. The drastic impact of N₂O on the MoS₂ material studied, seemingly uncorrelated to the adsorbed amounts, alludes to unknown properties of the system, which should be elucidated in future work.

The morphological model introduced above was used to estimate the COC capacities expected after R₆₇₃ and R₈₇₃. In the MoS₂ edges, there is a Mo site exposed every 0.2 nm². With 48 % of the BET surface area exposed as edges after R₆₇₃ (41 % after R₈₇₃, see above) and ≈40 % of

edges exposed as S-edges [63], the S-edge area is $3.65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (after $R_{873} - 1.48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), which results in $18.2 \cdot 10^{18}$ ($7.42 \cdot 10^{18}$) sites per g, i.e., a COC capacity of $30.2 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ after R_{673} (measured – $50 \text{ } \mu\text{mol/g}$) and of $12.4 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ after R_{873} (measured – $6 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$). One may consider this coincidence as gratifying given the simplicity of the model, but the model completely fails in an important detail – the dynamics of the change: the COC capacity after R_{673} is underestimated, that after R_{873} is strongly overestimated. The ratio between COC capacities after R_{673} and R_{873} is 2.4 in the model, but 8.3 in reality.

Reasons for this discrepancy may be sought in assumptions of the model, which neglects, for instance, additional phases as well as a possible temperature dependence of the ratio between S and Mo-edges. In addition, there is a tacit assumption that the ratio between edge and basal planes predicted by the model is indeed exposed at the surface of the polycrystalline aggregates, which requires a random orientation of the particles in the near-surface region. Regarding residues of non-crystalline phases, we recall that the concentration of disulfide tracked by XPS had decreased to 3 % after R_{673} , which would correspond to a coverage of 10-15 % if the disulfide was exclusively on the external surface. Assuming these phases to be the only source of error, the COC capacity of $6 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ after R_{873} will be assigned exclusively to S-edge vacancies, which results in a model prediction for R_{673} of $2.4 \cdot 6 = 14.4 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$. The contribution of residual non-crystalline phases would then be $\approx 35 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, more than twice the edge contribution, which is very unlikely. Our assumption of constant S-edges percentage even attenuates the discrepancy between predicted and real decay of COC capacities: according to [63], the percentage of S-edges should rather decrease under milder reduction conditions, however, not below 35 %. With this value, the COC capacity after R_{673} becomes $25 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, i.e. which results in a ratio of 2 between COC capacities after R_{673} and R_{873} , instead of 8.3 in reality.

Most likely, our model fails to predict COC capacities because the influence of growing shape anisotropy (see aspect ratios in Table 1) on the orientation of particles in the polycrystalline

aggregates is not adequately covered. The consequences of anisotropy depend on the preferential orientation of the planes to the aggregate surface. Figs. 8c and S4c from the sample after R_{873} show some situations where the stacks are exposed normal to the surface (encircled in white), but this is not typical. In other parts of Fig. 8c (likewise of Fig. S4), the external surface is mostly formed by basal planes. Curvature, which would normally expose stepped edge planes, is very often realized by bent basal planes. Assuming the $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ measured after R_{673} to still result from a random stack orientation, a COC capacity of $(50/2.4) = 21 \mu\text{mol g}^{-1}$ would be expected for random stacking after R_{873} : more than three times the actual value of $6 \mu\text{mol g}^{-1}$. This may suggest that in the polycrystalline aggregates formed by the longer stacks after R_{873} , the exposure of edge planes was 10-15 % instead of 36 %. Although this property is difficult to quantify from the TEM micrographs, the value agrees rather well with the visual impression.

We conclude therefore that the preferential exposure of basal planes at the external surface after R_{873} is at least partly responsible for the low chemisorption capacities measured after this treatment. In general, the confinement of vacancies to the external surface is very unfavorable entropically, it happens in ideal MoS_2 because the only candidate species for the saturation of the surface (the basal sulfide ions) are held in the bulk by high lattice energies. In defective polycrystalline materials, the external edge surfaces might be partly saturated by less stable sulfide species from the bulk, or some of them may disappear in the bulk as grain boundaries as the material adopts a non-random particle orientation. Both options result in entropy growing by spatial distribution of vacancies. From our TEM study, we conclude that the latter option was predominant for the stabilization in our material. We would, however, not discard the alternative option, because the heterogeneity of CO adsorption sites even after R_{873} (Fig. 2, inset) suggests that the amount of S-edge cus may be much smaller than the $6 \mu\text{mol g}^{-1}$ counted by adsorption of the probe molecule. Therefore, exposed S-edges might be partly saturated. We

have earlier reported on a MoS₂ material not adsorbing O₂ at all after R₈₇₃ within the limits of experimental error in the setup used then, but exhibiting catalytic activity in ethene hydrogenation, cis-trans isomerization of 2-butene and H₂/D₂ scrambling [20]. In a companion study to the present one dealing with the influence of synthesis parameters on properties of our MoS_{2.56} precursor, we obtained a MoS₂ sample with an OCS capacity decreased to 1 μmol g⁻¹ after R₈₇₃, at a BET surface area of 8 m² g⁻¹ and a hydrogenation activity exceeding that of the present material [24]. As a complete disappearance of edge planes in the interior is unlikely and cannot be supported by the micrographs available [24], saturation of edge planes by sulfide from internal defects seems to be a realistic option as well.

The limitations of our morphological model may raise doubts on its potential to help discerning active features or regions in our catalyst. It turned out to be useful nevertheless, however, by discussing the deviations rather than the agreements. In Figure S6, rate constants have been related not to the catalyst mass, but to coordinative unsaturation measured by the COC capacity and to results from our model: exposed surface areas, exposed edge areas, and brim lengths. The expectation is that the rate constant will not change with treatment severity when it is related to the property describing the active site or region.

Irrespective of the rate definition, rate constants after R₅₂₃ were always much smaller than after more severe treatments. This suggests that the active sites were either not fully developed or partly covered by inactive material. From the comparisons of results after R₈₇₃ and R₆₇₃, this can be clearly rejected, the ratio of rate constants being as large as 4.3. Surprisingly, the best result is obtained for the external surface area, and the experimental BET surface area performed equally well (not shown). We consider this a spurious result because structure sensitivity of hydrogenations over MoS₂ is well established. Edge planes are the next-best choice, with a ratio of 1.2, while comparison on the basis of brim lengths results in a ratio of 2.1 (Fig. S6). On this basis, we will now account for the model deviations just identified. On the one hand, we have found that the model strongly overestimated the exposure of edge planes after R₈₇₃.

With a smaller amount of edge planes exposed, the rate constant related to the edge area becomes significantly larger. Even if the ratio between real and predicted exposure of edge planes was not as small as the 0.3 proposed above, this correction disfavors edge planes as active sites. As to the brim, it is very likely that its extension has been strongly underestimated. The problem of protruding layers has been mentioned above. In regions where curvature is realized by stepped exposure of MoS₂ layers in edge planes (see. e.g. encircled region in Fig. S4c), brim states may probably appear wherever a layer is retracted relative to the underlying by more than 2-3 Mo-Mo distances. In addition, in all TEM micrographs taken after R₈₇₃, there are smooth exposed basal planes covered by small mono- or bilayered islands which will not be counted as stacks but may expose a brim state. Therefore, the brim is actually longer than predicted in the model, and the rate constant related to brim length will become smaller. As a result of the two corrections, the edge states are clearly disfavored. Therefore, although we cannot offer a clear correlation and are rather confined to qualitative and semiquantitative estimates in our complex system, we can conclude that our data support the role of the brim as the region offering the active sites for olefin hydrogenation.

5. Conclusions

Characterization of unsupported nano-crystalline MoS₂ activated by reduction in dilute H₂ at temperatures T_R between 573 and 873 K by structural methods, surface analysis, and adsorption techniques confirmed earlier counterintuitive observations that coordinative unsaturation (cus) decreases at high T_R. When T_R was increased from low levels, activity in ethene hydrogenation and chemisorption capacities of CO, O₂, and N₂O peaked, but at significantly different temperatures for activity and chemisorption. The similarity of O₂ and CO chemisorption capacities (those of CO being consistently slightly lower) suggests CO to be the best probe for cus. Exhibiting the same tendencies, N₂O adsorbed in an order of magnitude lower amounts. Surprisingly, its adsorption strongly interfered with efforts for reductive regeneration of the surface. XRD, total scattering analysis, and TEM after activation at T_R ≤ 673 K did not reveal changes

in the MoS₂ microstructure that could be related to the drastic increase of hydrogenation activity observed. During activation at 873 K, MoS₂ nanocrystallites forming the polycrystalline catalyst particles grew into anisotropic stacks, however, without significant healing of characteristic defects (e.g. turbostratic disorder, stack bending). Adsorption data were discussed on the background of a morphological model derived from the analysis of TEM micrographs. From the failure of the model in the 673-873 K range, it was concluded that the drastic loss of chemisorption capacity after reduction at 873 K results predominantly from anisotropic MoS₂ crystallites preferentially exposing their basal planes at the surface of the polycrystalline particles. Where edges are exposed, they may be saturated by sulfide from remaining defects in the bulk structure. A comparison of trends in activities, (modeled) edge areas and (b)rim lengths in this temperature range suggests hydrogenation activity to arise from the (b)rim region. Activity after reduction at 523 K was far below extrapolations from the high-temperature region, presumably because sites were not fully developed or covered by inactive material.

Acknowledgements

Financial support by the German Science Foundation (grants No. Gr 1447/15 and BE 1653/11) is gratefully acknowledged. We thank Ms. Noushin Arshadi for her help with physisorption measurements. S. M. thanks Prof. A. Leineweber (TU Freiberg) for fruitful discussions. We acknowledge DESY (Hamburg, Germany), a member of the Helmholtz Association HGF, for the providing experimental facilities at Petra beamline P02.1, and we would like to thank the staff of this beamline and Anna-Lena Hansen, Jonas van Dinter and Felix Hartmann for their assistance in performing the PDF and XRD measurements.

Table 1: Results with respect to domain sizes obtained from different sources: Application of the Scherrer equation to the (002) reflection, model calculations for the precursor in the initial state, after R₅₂₃ and R₈₇₃, and particle size analysis in HRTEM micrographs.

sample	Stacking height, nm Scherrer	Domain size PDF, nm	Domain sizes from XRD model in plane (stack width) / out of plane (stacking height), nm	Aspect ratio	Average dimensions from HRTEM		
					Slab length, nm	Stacking height, nm	Aspect ratio
Initial state	3.6	3.7 ₅	3.2 ₅ / 3.2 ₅	1.0			
R ₅₂₃	4.0	4.0	3.5 ₅ / 2.4 ₅	1.4 ₅	10	5	2
R ₆₇₃	4.6				11	5	2.2
R ₈₇₃	12.0	8.8	13.8 / 7.0	1.9 ₅	28	8	3.5

Table 2: Results with respect to structural and disorder parameters obtained from model calculations for the precursor in the initial state, after R₅₂₃ and R₈₇₃.

Sample	$a = b$, Å	c , Å	Mo-S distance, Å	DW ^a (Mo), Å ²	DW ^a (S)	averaged turbostratic component ^b , *a(b)	c -shift, Å
Initial	3.1565(2)	6.351(2)	2.408(2)	0.65(2)	1.13(4)	0.11(1)	0.0345(3)
R ₅₂₃	3.1552(1)	6.339(1)	2.406(2)	0.73(3)	1.44(5)	0.10(1)	0.0223(3)
R ₈₇₃	3.1567(2)	6.2445(7)	2.406(1)	0.57(1)	1.37(3)	0.091(2)	0.0111(2)

^aDebye-Waller term

^bresult to be multiplied with a (=b) from column 2

References

- [1] S. Siegel, *J. Catal.* 30 (1973) 139-145.
- [2] K.I. Tanaka, and T. Okuhara, *J. Catal.* 78 (1982) 155-164.
- [3] K.-I. Tanaka, and T. Okuhara, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 15 (1977) 249-292.
- [4] L. Jalowiecki, A. Aboulaz, S. Kasztelan, J. Grimblot, and J.P. Bonelle, *J. Catal.* 120 (1989) 108-117.
- [5] M. Polyakov, M. Poisot, W. Bensch, M. Muhler, and W. Grünert, *J. Catal.* 256 (2008) 137-144.
- [6] M. Daage, and R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414-427.
- [7] N.-Y. Topsøe, and H. Topsøe, *J. Catal.* 84 (1983) 386-401.
- [8] D.G. Kalthod, and S.W. Weller, *J. Catal.* 95 (1985) 455-464.
- [9] J. Bachelier, J.C. Duchet, and D. Cornet, *Bull. Soc. Chim. Belges* 90 (1981) 1301-1309.
- [10] A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, and J.P. Bonnelle, *J. Catal.* 109 (1988) 320-328.
- [11] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1-5.
- [12] M.V. Bollinger, J.V. Lauritsen, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, S. Helveg, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 196803.
- [13] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, R.T. Vang, M.V. Bollinger, B.S. Clausen, H. Topsøe, K.W. Jacobsen, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, and F. Besenbacher, *Nanotechnology* 14 (2003) 385-389.
- [14] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, and F. Besenbacher, *J. Catal.* 224 (2004) 94-106.
- [15] N. Dinter, M. Rusanen, P. Raybaud, S. Kasztelan, P. da Silva, and H. Toulhoat, *J. Catal.* 275 (2010) 117-128.
- [16] P.-Y. Prodhomme, P. Raybaud, and H. Toulhoat, *J. Catal.* 280 (2011) 178-195.
- [17] E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, and P. Raybaud, *J. Catal.* 260 (2008) 276-287.
- [18] B. Baubet, E. Devers, A. Hugon, E. Leclerc, and P. Afanasiev, *Appl. Catal. A* 487 (2014) 72-81.
- [19] B. Baubet, M. Girleanu, A.S. Gay, A.L. Taleb, M. Moreaud, F. Wahl, V. Delattre, E. Devers, A. Hugon, O. Ersen, P. Afanasiev, and P. Raybaud, *ACS Catalysis* 6 (2016) 1081-1092.

- [20] T. Drescher, F. Niefindt, W. Bensch, and W. Grünert, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 18896-18899.
- [21] M. Egorova, and R. Prins, *J. Catal.* 241 (2006) 162-172.
- [22] B.M. Vogelaar, N. Kagami, T.F. van der Zijden, A.D. van Langeveld, S. Eijsbouts, and J.A. Moulijn, *J. Mol. Catal. A* 309 (2009) 79-88.
- [23] M. Polyakov, M.W.E. van den Berg, T. Hanft, M. Poisot, W. Bensch, M. Muhler, and W. Grünert, *J. Catal.* 256 (2008) 126-136.
- [24] S. Schürmann. PhD Thesis, Ruhr-Universität Bochum 2017.
- [25] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J.T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O.H. Seeck, and H. Franz, *J. Synchr. Rad.* 22 (2015) 675-687.
- [26] X.H. Yang, P. Juhas, C.L. Farrow, and S.J.L. Billinge. 2015. xPDFsuite: an end-to-end software solution for high throughput pair distribution function transformation, visualization and analysis. Cornell University, Ithaca, N. Y., USA.
- [27] B.H. Toby, and T. Egami, *Acta Crystallogr., Section A* 48 (1992) 336-346.
- [28] H. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65-71.
- [29] A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 899-908.
- [30] A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* 51 (2018) 210-218.
- [31] A.A. Coelho. 2017. TOPAS-Academic. Coelho Software, Brisbane.
- [32] <https://imagej.nih.gov/ij/>, accessed May 10, 2019
- [33] G.C. Chinchén, C.M. Hay, H.D. Vandervell, and K.C. Waugh, *J. Catal.* 103 (1987) 79-86.
- [34] S. Kuld, C. Conradsen, P.G. Moses, I. Chorkendorff, and J. Sehested, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 53 (2014) 5941-5945.
- [35] NIST, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899
<https://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx> (accessed May 10, 2019).
- [36] T. Weber, J.C. Muijsers, and J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9194-9200.
- [37] L. Benoist, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, E. Schmidt, G. Meunier, and A. Levasseur, *Thin Solid Films* 258 (1995) 110-114.
- [38] B. Schönfeld, J.J. Huang, and S.C. Moss, *Acta Crystallogr., Section B* 39 (1983) 404-407.
- [39] J.C. Wildervanck, and F. Jellinek, *Z. Allg. Anorg. Chem.* 328 (1964) 309-318.
- [40] B.E. Warren, *Phys. Rev.* 59 (1943) 693-698.

- [41] R.R. Chianelli, E.B. Prestridge, T.A. Pecoraro, and J.P. Deneufville, *Science* 203 (1979) 1105-1107.
- [42] M.P. De la Rosa, S. Texier, G. Berhault, A. Camacho, M.J. Yácaman, A. Mehta, S. Fuentes, J.A. Montoya, F. Murrieta, and R.R. Chianelli, *J. Catal.* 225 (2004) 288-299.
- [43] F.Z. Chien, S.C. Moss, K.S. Liang, and R.R. Chianelli, *J. Phys. Colloques* 42 (1981) C4-273 - C274-276.
- [44] K.S. Liang, R.R. Chianelli, F.Z. Chien, and S.C. Moss, *J. Non-Crystalline Solids* 79 (1986) 251-273.
- [45] S. Mangelsen, B.R. Srinivasan, U. Schurmann, L. Kienle, C. Nather, and W. Bensch, *Dalton Trans.* 48 (2019) 1184-1201.
- [46] T. Egami, and S. Billige, editors. 2012. *Underneath the Bragg Peaks - Structural Analysis of Complex Materials*. Pergamon.
- [47] R.E. Dinnebier, and S.J.L. Billinge, editors. 2008. *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Royal Society of Chemistry.
- [48] S. Bette, T. Takayama, K. Kitagawa, R. Takano, H. Takagi, and R.E. Dinnebier, *Dalton Trans.* 46 (2017) 15216-15227.
- [49] S. Bette, R.E. Dinnebier, and D. Freyer, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 1706-1718.
- [50] A. Kudielka, S. Bette, R.E. Dinnebier, M. Abeykoon, C. Pietzonka, and B. Harbrecht, *J. Mat. Chemistry C* 5 (2017) 2899-2909.
- [51] C.M. Ainsworth, J.W. Lewis, C.-H. Wang, A.A. Coelho, H.E. Johnston, H.E.A. Brand, and J.S.O. Evans, *Chem. Mat.* 28 (2016) 3184-3195.
- [52] J.S. Chung, and H.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 1545-1553.
- [53] V. Petkov, S.J.L. Billinge, P. Larson, S.D. Mahanti, T. Vogt, K.K. Rangan, and M.G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* 65 (2002) Art. No. 092105.
- [54] V. Petkov, S.J.L. Billinge, J. Heising, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11571-11576.
- [55] C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, *ACS Nano* 4 (2010) 2695-2700.
- [56] P. Afanasiev, *J. Catal.* 269 (2010) 269-280.
- [57] Y. Iwata, Y. Araki, K. Honna, Y. Miki, K. Sato, and H. Shimada, *Catal. Today* 65 (2001) 335-341.
- [58] N.-Y. Topsoe, A. Tuxen, B. Hinnemann, J.V. Lauritsen, K.G. Knudsen, F. Besenbacher, and H. Topsoe, *J. Cataly.* 279 (2011) 337-351.

- [59] B. Müller, A.D. Vanlangeveld, J.A. Moulijn, and H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9028-9033.
- [60] A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, and D. Bougeard, *Catal. Today* 70 (2001) 255-269.
- [61] F. Maugé, J. Lamotte, N.S. Nestorenko, O. Manoilova, and A.A. Tsyganenko, *Catal. Today* 70 (2001) 271-284.
- [62] C. Dujardin, M.A. Lélías, J. van Gestel, A. Travert, J.C. Duchet, and F. Maugé, *Appl. Catal. A* 322 (2007) 46-57.
- [63] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, and H. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76-87.

Legends

Figure 1 – Reactivity, external surface area and chemisorption capacities of MoS₂ after reductive activation at different temperatures, a – rate constant of ethane hydrogenation at 523 K, b – oxygen chemisorption capacity (assumption – 1 O per site, column below white line refers to O₂ adsorbed), CO chemisorption capacity (hatched part – CO recovered by desorption), N₂O chemisorption capacity, multiplied by 10 for easier comparison; inset – BET surface area.

Figure 2 – Desorption profiles of CO after pulse adsorption at 273 K onto MoS₂ activated by reduction at different temperatures.

Figure 3 – Mo/S elemental ratios in the bulk and in the near-surface region of MoS₂ – initial and after reduction at different temperatures.

Figure 4 – X-ray photoelectron spectra of MoS₂ in the initial state and after reduction at different temperatures, a – S 2p region, b – Mo 3d region.

Figure 5 – XRD patterns MoS₂ in the initial state and after reduction at different temperatures, measured with Cu K α radiation (a, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) and with synchrotron radiation (b, $\lambda = 0.20728 \text{ \AA}$)

Figure 6 – Experimental PDF data for R₈₇₃, compared with results of models optimized with different scenarios for stacking disorder included in the simulated in the 24-layer supercell. Each data set is shifted vertically by 5 \AA^{-2} for clarity, in brackets the corresponding value of the fit criterium R_{wp} is given.

Figure 7 – Comparison between experimental and model data of PDF and powder XRD measurements for the precursor in the initial state (a), after R₅₂₃ (b) and R₈₇₃ (c). XRD in insets. For the model calculations, a supercell with 24 layers (cf. Fig. S1) was subjected to global optimisation.

Figure 8 – HRTEM micrographs of MoS₂ after R₅₂₃ (a), R₆₇₃ (b), and R₈₇₃ (c), panel d shows dimensions, the distribution of which was studied for a morphology model. Examples for rough edge planes are encircled in black. In Fig. 8c, examples for edge planes likely to be exposed at the exterior surface of the polycrystalline aggregate are encircled in white.

Figure 9 – Distribution of slab lengths (a) and stacking heights (b) derived from HRTEM micrographs, insets report average quantities after the different treatments.

Figure 10 – Development of average particle volume (a), total surface area (b), edge surface area (c), and brim length predicted by the morphological model. In a), $m_{R_{xyz}}$ ($xyz = 523$ and 673) values above columns for R_{xyz} are ratios between particle volumes after R_{873} and R_{xyz} , in b) through d), grey columns are values for individual particles, hatched columns are for all particles (individual value $\cdot m_{R_{xyz}}$)

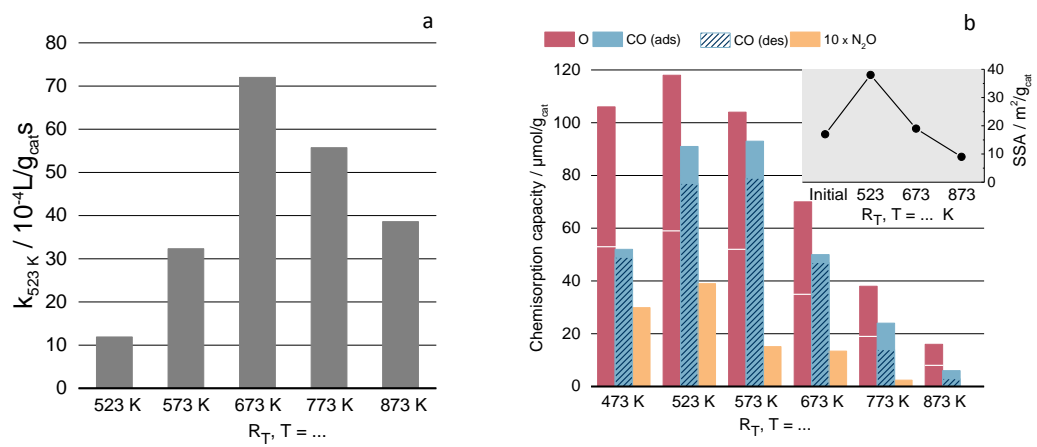


Figure 1

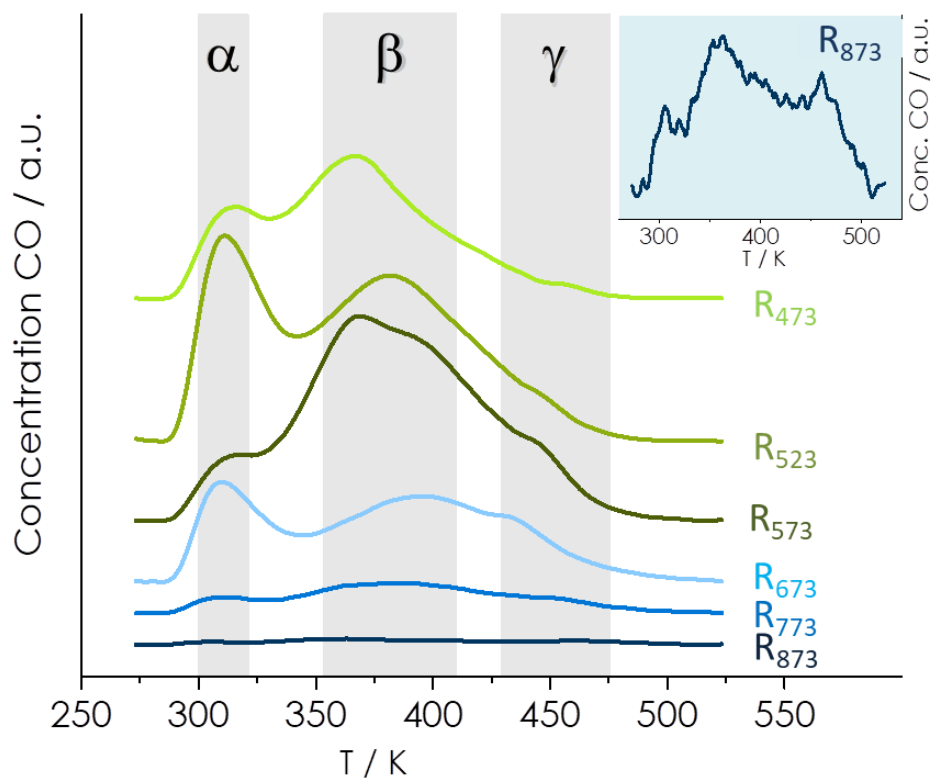


Figure 2

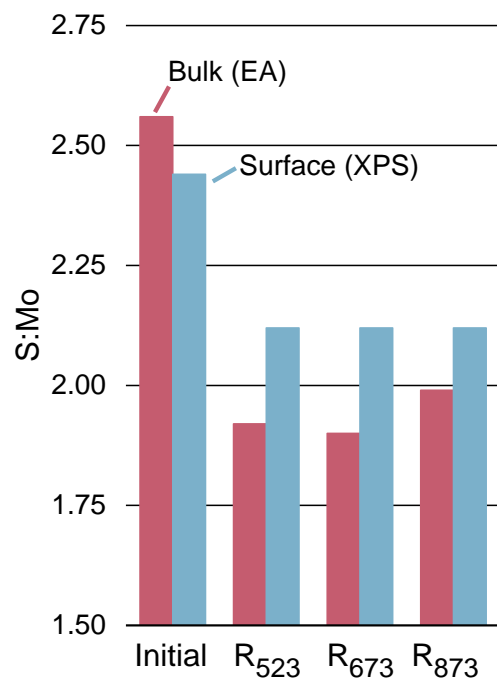


Figure 3

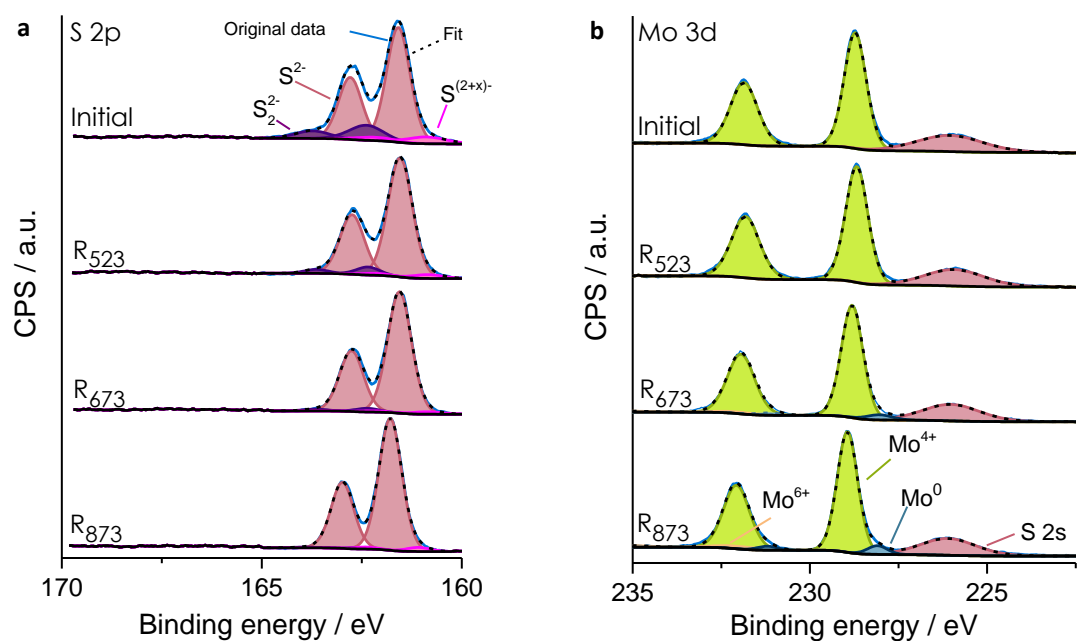


Figure 4

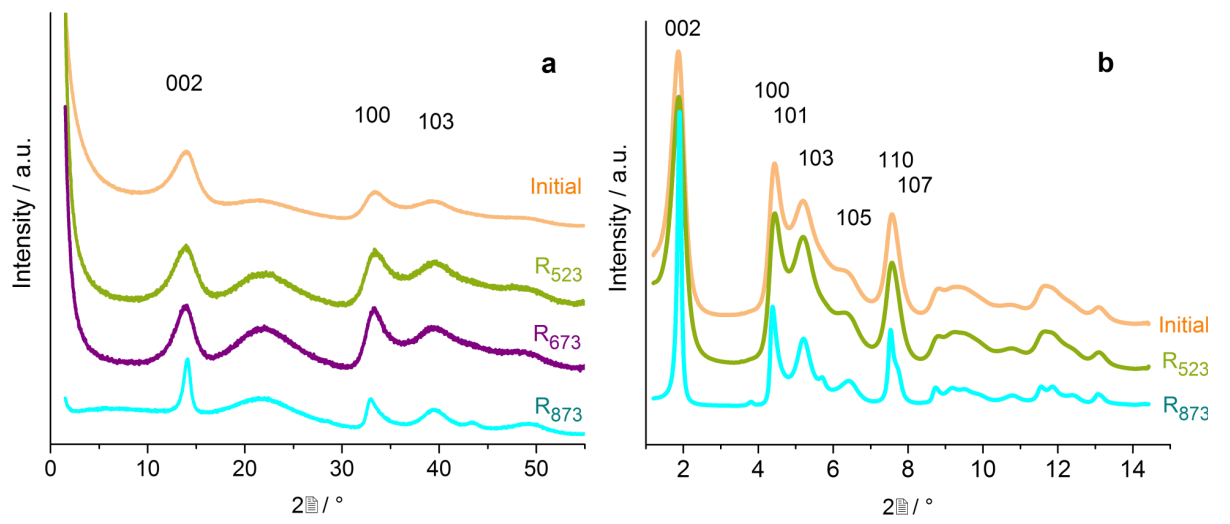


Figure 5

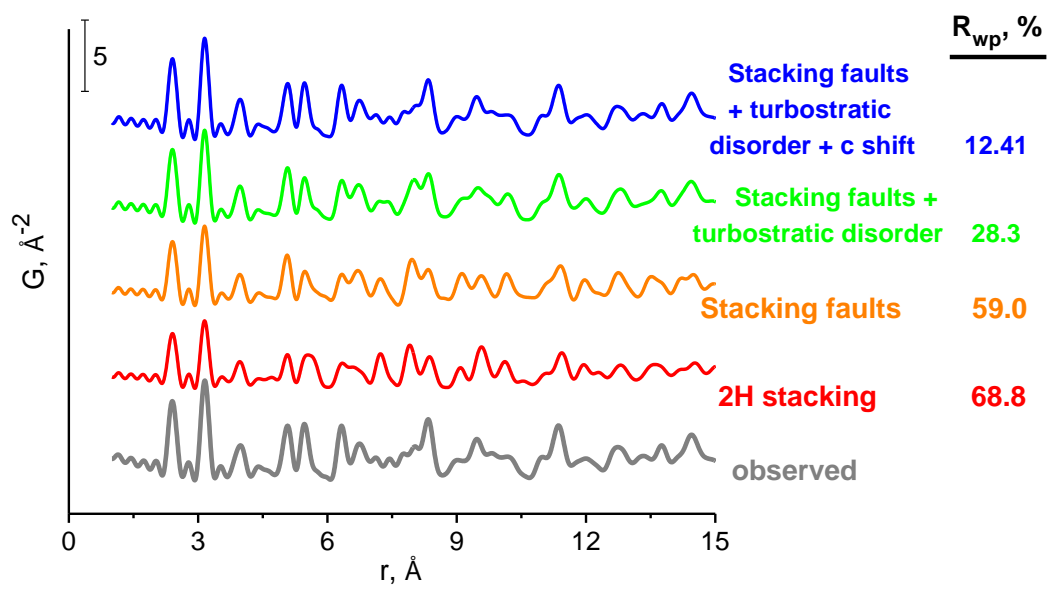


Figure 6

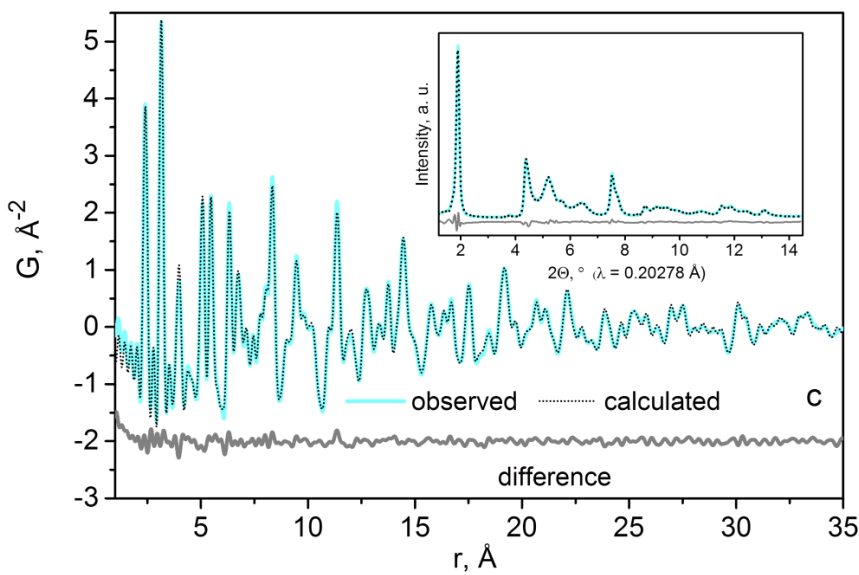
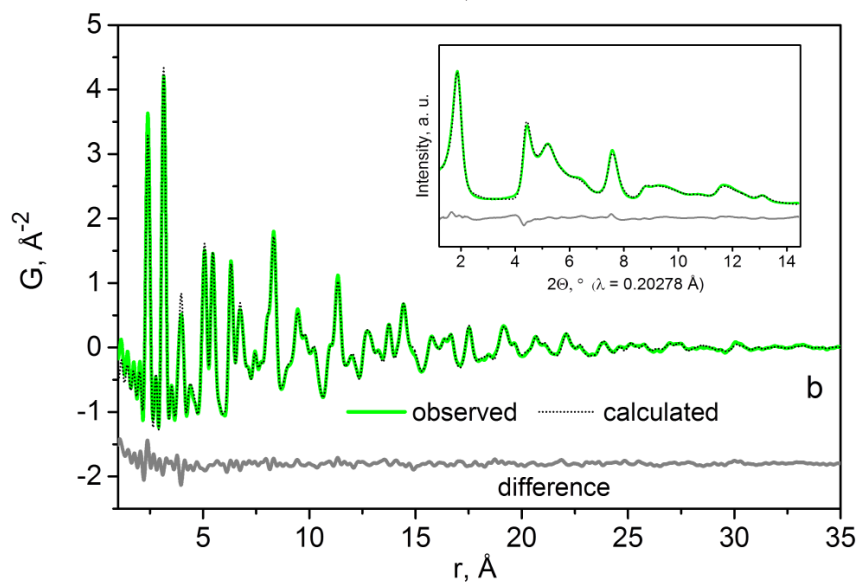
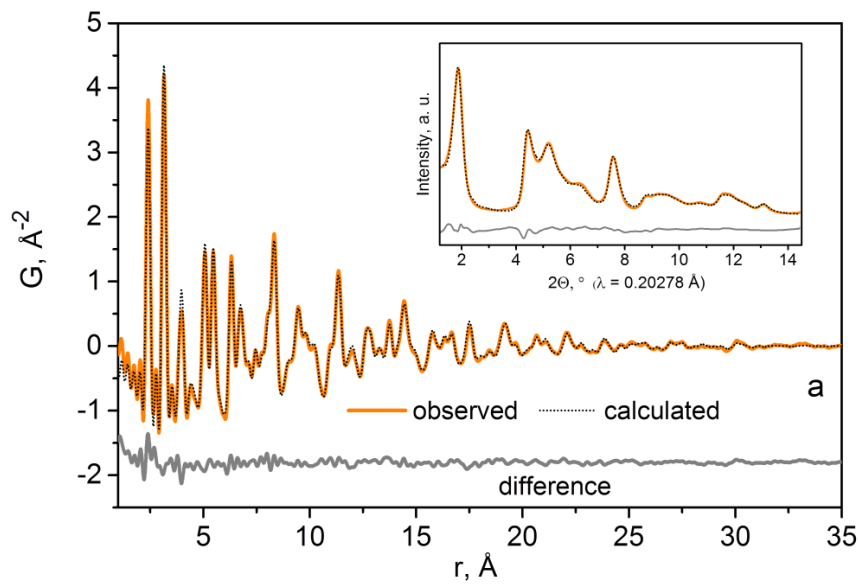
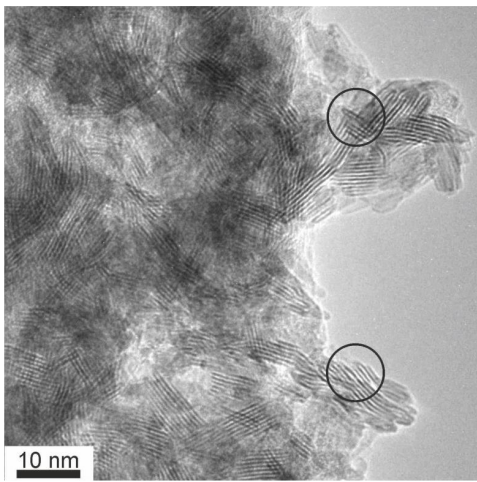
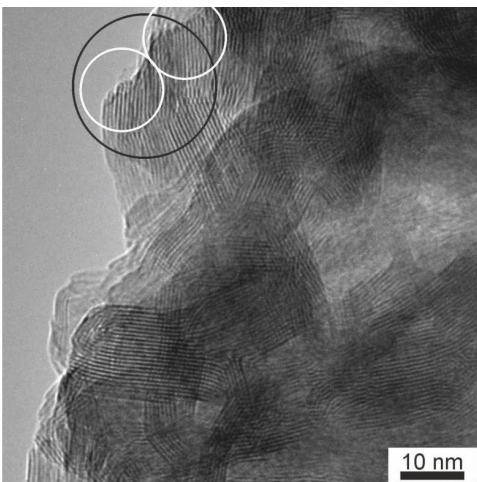
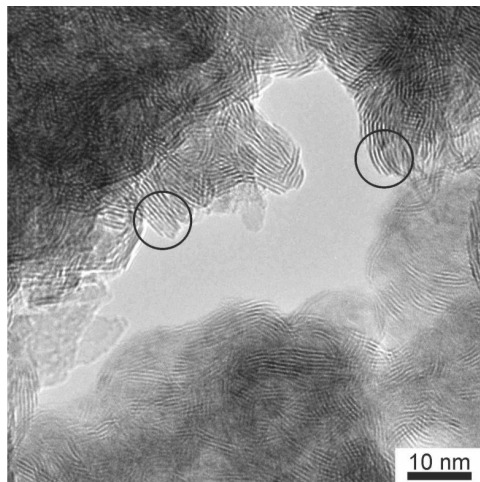


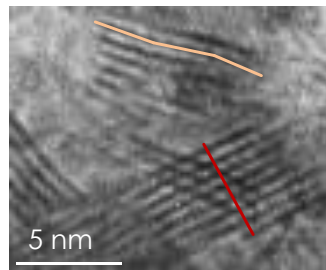
Figure 7



a b



c



d

Figure 8

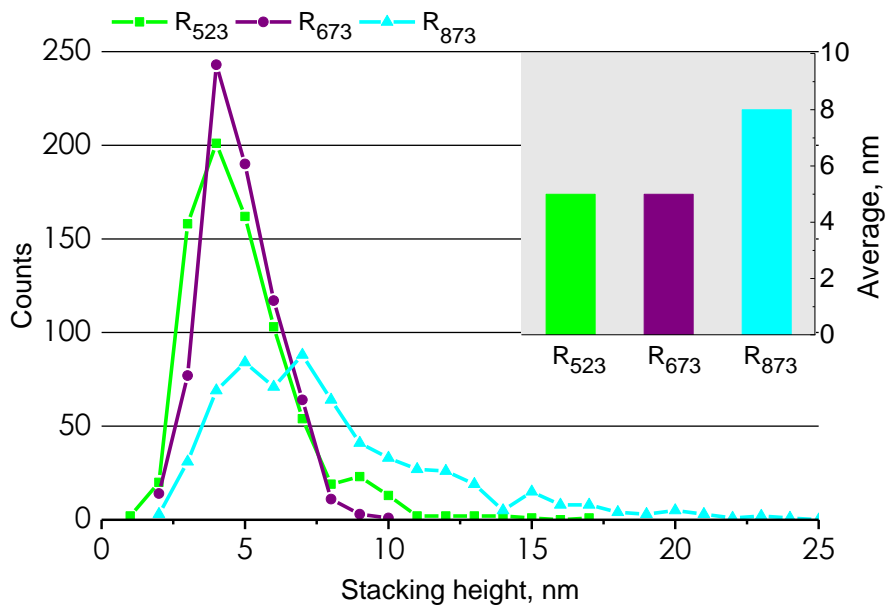
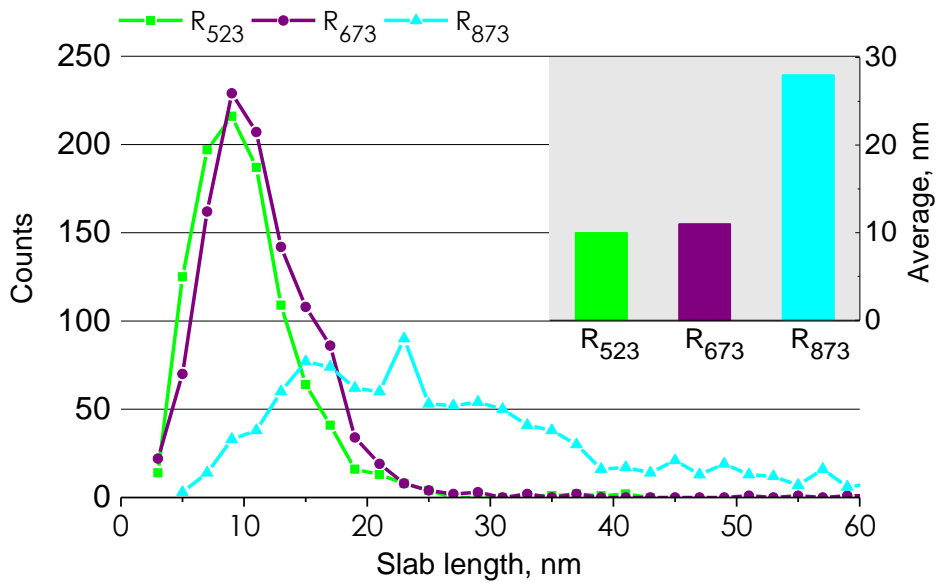


Figure 9

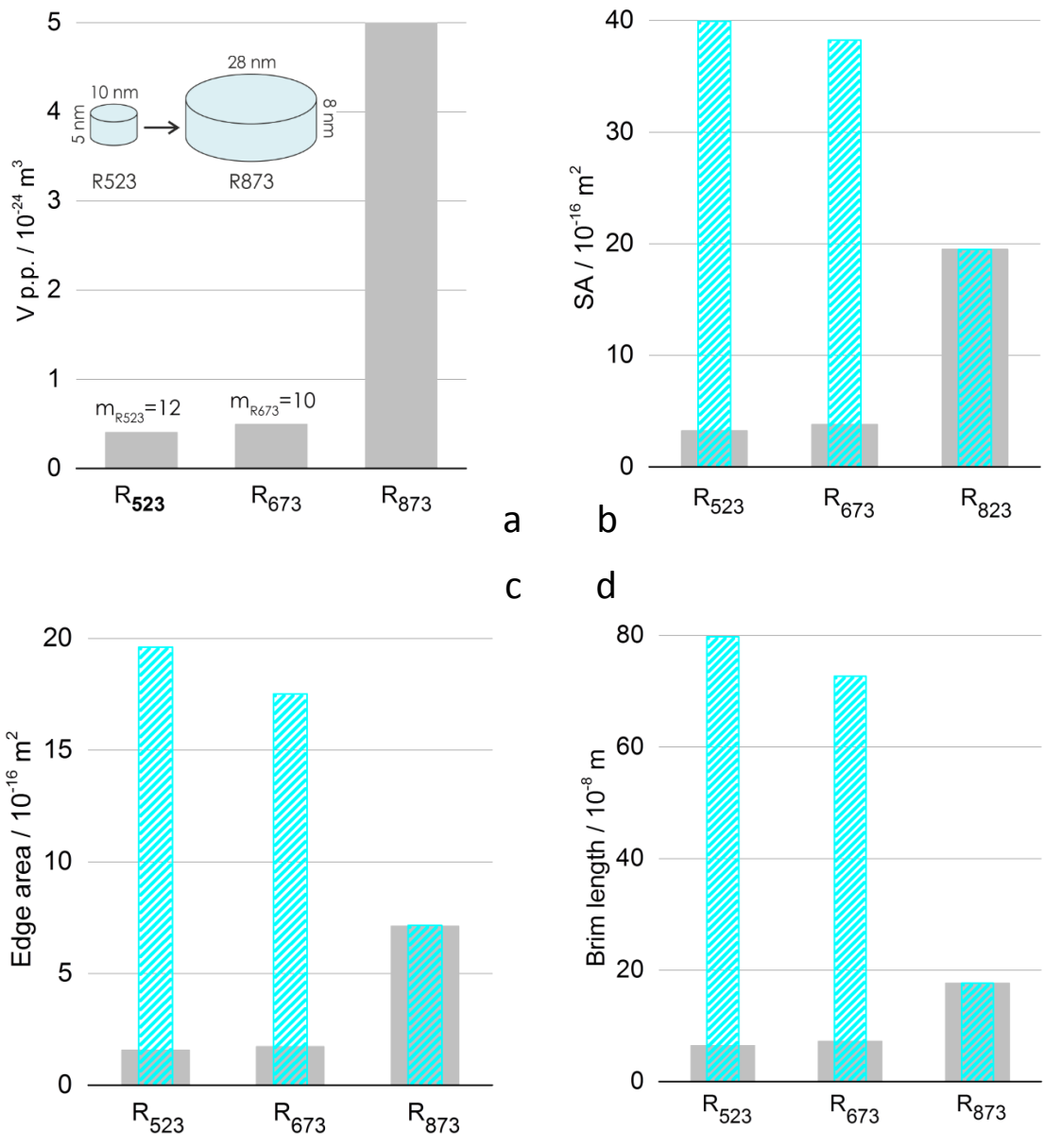


Figure 10

3.1.3. *Large, nonsaturating magnetoresistance and pressure induced phase transition in the layered semimetal HfTe₂*

Ausgangspunkt der Arbeiten war die Entdeckung eines außergewöhnlich großen Magnetwiderstandseffektes bei tiefen Temperaturen des Halbmetalls WTe₂. Die Suche nach weiteren Übergangsmetalldichalkogeniden mit dieser Eigenschaft lässt den Chemiker zunächst an das leichtere homologe MoTe₂ denken, aber auch HfTe₂ weist einen halbmetallischen Charakter auf. Hafnium ist ausgesprochen oxophil und auch HfTe₂ ist überaus empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Diese Herausforderungen konnten erfolgreich gelöst werden, so dass erstmals die Magnetotransporteigenschaften der Verbindung untersucht werden konnten. Zusätzlich wurde ein druckinduzierter struktureller Phasenübergang entdeckt. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch DFT-Rechnungen komplementiert.

Zum ersten Mal wird über einen nicht sättigenden, positiven MR-Effekt von HfTe₂ berichtet, wie er unter anderem auch in den strukturell verwandten Verbindungen MoTe₂ und WTe₂ beobachtet wurde. Dieser ist mit 1350 % bei $T = 2$ K und $\mu_0 H = 9$ T geringer als für die beiden anderen Ditelluride. Allerdings steht zunächst die Entdeckung dieses Effektes im Vordergrund. Das Auftreten dieses Effektes konnte mit dem orbitalen Magnetwiderstand erklärt werden, da die Verbindung eine ausgesprochen gute Kompensation von Elektronen und Löchern aufweist. Zusätzlich deuten die Ergebnisse der DFT-Rechnung auf eine Mischung von p - und d -Zuständen nahe der Fermikante hin, was in der Literatur als eine weitere mögliche Ursache für den MR-Effekt diskutiert wird. Anhand der berechneten Bandstruktur konnten keine Dirac-Punkte als Ursache hochmobiler Ladungsträger identifiziert werden und analoge Weyl-Punkte sind aufgrund der Inversionssymmetrie der Verbindung ausgeschlossen. Die Größe des MR-Effektes scheint primär durch die im Vergleich zu anderen Halbmetallen geringere Ladungsträgermobilität limitiert zu sein, die wiederum aufgrund der schwierigen Trennung der Elemente Hf und Zr auf eine vergleichsweise hohe Dichte an Defekten zurückzuführen ist. Die Beobachtung des MR-Effektes in HfTe₂ liefert einen wichtigen Beitrag zur Diskussion über die möglichen physikalisch-chemischen Ursachen für das Auftreten des Effektes.

Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Struktur und der elektrischen Leitfähigkeit von HfTe₂ waren bislang rar und widersprüchlich. In dieser Arbeit konnte mit Hochdruck-XRPD ein struktureller Phasenübergang nachgewiesen werden. Dieser setzt bei Drücken >12 GPa ein, verläuft dann allerdings ausgesprochen langsam und ist erst bei Drücken über 19 GPa abgeschlossen. Über den gesamten Druckbereich wurde metallische Leitfähigkeit beobachtet. Wie die DFT-Rechnungen belegen, ist die elektronische Bandstruktur sensibel auch auf kleinere Druckänderungen, was sich in der Zustandsdichte wie auch der Zahl der Ladungsträgeraschen und deren p - d -Hybridisierung widerspiegelt. Die durch Druck forcierten Änderungen der elektronischen Struktur konnten als mögliche Triebkraft des Phasenüberganges identifiziert werden.

Veröffentlicht in: *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 205148.
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.205148
© 2017 American Physical Society

Large nonsaturating magnetoresistance and pressure-induced phase transition in the layered semimetal HfTe₂

S. Mangelsen,¹ P. G. Naumov,² O. I. Barkalov,^{2,3} S. A. Medvedev,² W. Schnelle,² M. Bobnar,² S. Mankovsky,⁴ S. Polesya,⁴ C. Näther,¹ H. Ebert,⁴ and W. Bensch^{1,*}

¹*Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts University, Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel, Germany*

²*Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany*

³*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Academician Ossipyan Street 2, Chernogolovka, Moscow District, 142432, Russia*

⁴*Department of Chemistry, Physical Chemistry, Ludwig-Maximilians University, Butenandstrasse 5-13, 81377 Munich, Germany*

(Received 24 August 2017; revised manuscript received 23 October 2017; published 28 November 2017)

Unusual physical properties like large magnetoresistance (MR) and superconductivity occurring in semimetals with Dirac or Weyl points are often linked to their topologically nontrivial band structures. However, there is an increasing number of reports on semimetals that show large MR in the absence of Dirac or Weyl points. Herein we report an experimental and theoretical study on the layered transition-metal dichalcogenide (TMDC) HfTe₂ that shows a large MR of 1350% at $T = 2$ K and $\mu_0 H = 9$ T in the absence of Dirac or Weyl points. Moreover, the structure and electrical resistivity under pressure reveal a unique structural transition. These results clearly distinguish HfTe₂ from TMDCs like MoTe₂ or WTe₂ which both exhibit larger MR and are viewed as Weyl semimetals. HfTe₂ is an appealing platform for future investigations on the interplay of particular band-structure features and their connection to emerging physical properties.

DOI: [10.1103/PhysRevB.96.205148](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.205148)

I. INTRODUCTION

For a few years bulk semimetals have been in the focus of solid-state research, because of a plethora of observed unusual physical properties like large and nonsaturating magnetoresistance (MR), superconductivity, and their special topological properties. These compounds have been shown to be particularly interesting and suitable platforms to study the interplay between different crystal structures, chemical compositions, and resulting physical properties. While most of these materials have been known for a long time [1,2], recent progress in theoretical and experimental physics enabled the prediction and confirmation of Dirac semimetals like, e.g., Cd₃As₂ [3], Weyl semimetals like Nb and Ta monophosphide and arsenide [4], and (Mo,W)Te₂ [5–8]. The unusual properties of these compounds are of interest for both fundamental research and promising future applications, e.g., for spintronics devices.

In semimetals both electrons and holes contribute to the electrical conductivity caused by valence and conduction bands that cross the Fermi level. This can be realized at different points in momentum space, with the structures of, e.g., Bi or WTe₂ serving as prominent examples. Electronic bands touching at the same point in momentum space are realized in Heusler alloys and some silver chalcogenides with quadratic band dispersion or with linear dispersion in Dirac and Weyl semimetals [9]. Virtually all of these compounds are characterized by large or even extremely large and nonsaturating magnetoresistance effects at low temperatures; however, there is no universal approach to explain these effects. Classically, perfect compensation of electron and hole carriers in semimetals will lead to a large transverse MR with a quadratic field dependence [10]. We note that there are also reports about the large MR materials MoTe₂ and WTe₂ leading to contradictory results concerning the degree

of carrier compensation, but a strong temperature dependence of the Fermi surface was observed in these studies [11–17]. For Cd₃As₂ [3] and WTe₂ [18] the large MR was proposed to occur due to a topological protection of the carriers from backscattering in zero field. Recent work on, e.g., LaSb [19,20] and YSb [21–24] demonstrated that topologically trivial compounds can also display large nonsaturating MR effects and a hypothesis based on the classical picture combined with a strong mixing of *p* and *d* orbitals in the presence of strong spin-orbit coupling was developed [25].

Layered transition-metal dichalcogenides (TMDCs; TQ_2 with $T =$ e.g., Ti, Zr, Hf, Mo, W; $Q =$ S, Se, Te) crystallize in a variety of structure types differing by the stacking sequence of the TQ_2 layers, the coordination environment of the transition-metal cations and structural distortions [1]. In the simplest structure type abbreviated as $1T$ the TQ_2 layers consisting of edge-sharing TQ_6 octahedra are stacked onto each other in the $\dots AAA \dots$ sequence. Between the individual layers a van der Waals gap is located. The $1T'$ [26] and T_d [27] polytypes can be derived from the $1T$ structure type by the introduction of distortions (see Fig. S1 in the Supplemental Material [28]). The $1T'$ and T_d structures are adopted by Mo and W ditellurides, both of which are candidates to be Weyl semimetals in the T_d polytype [6,7,29]. While the T_d polytype is the only structure reported for WTe₂, polytypism is observed for MoTe₂. The $2H$ polymorph is obtained at lower temperature and $1T'$ MoTe₂ can be quenched from high temperatures, depending on the stoichiometry [30]. The latter modification undergoes a transition to the T_d polytype upon cooling below ~ 250 K [29]. Except for semiconducting $2H$ MoTe₂, the other ditellurides of Mo and W are semimetals with coexisting electron and hole pockets at the Fermi surface [6,7,29,31]. Mo as well as W ditelluride exhibits a strong MR [29,31]; the T_d form of MoTe₂ is a superconductor ($T_c = 0.10$ K) at ambient pressure [29] while superconductivity can be achieved for WTe₂ only beyond 10.5 GPa [32].

*wbensch@ac.uni-kiel.de

HfTe₂ crystallizes in the 1T structure and is much less studied compared to other transition-metal ditellurides, likely due to its sensitivity to air and moisture. Until now only some fundamental properties were investigated like the structure and stoichiometry [33–35], the electric transport properties [33,36], the pressure dependence of electric transport and unit cell parameters [36,37], the thermopower [38], and the theoretical electronic band structure [39,40]. The experimental band structure was recently studied by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) on thin films [40], but several physical properties of HfTe₂ have not been investigated and data on, e.g., the high-pressure behavior are partially contradictory.

Here we report on the preparation, ambient-pressure magnetotransport, and specific heat, as well as high-pressure structural and electrical resistivity investigations of HfTe₂. The experiments are complemented by extensive *ab initio* calculations of the electronic structure at zero and 6.5 GPa nominal pressure in order to provide an understanding of the observed phenomena.

II. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS

A. Synthesis

HfTe₂ has been prepared by heating weighed quantities of Hf (Strem, 99.6% excluding 2.2% Zr) and Te (Chempur, 99.999%, low oxygen) for 7 d in evacuated ($<1 \times 10^{-4}$ mbar) carbon-coated silica ampoules. The coating was obtained by pyrolysis of acetone and is required to suppress the attack of silica by Hf. Single crystals were synthesized by chemical vapor transport from powdered HfTe₂. Samples 1 and 2 were obtained with NH₄I (Riedel de Haën, >99.5%) as transport agent in a temperature gradient 750 °C → 900 °C and 650 °C → 750 °C, sample 3 with CBr₄ (Fluka, min. 98%) in a gradient ~500 °C → 600 °C. Powders deteriorate within a few minutes upon exposure to air; single crystals change in color in about 2 h from shiny golden to black. Therefore all samples were handled and stored in an argon-filled glove box [$p(\text{O}_2) < 1$ ppm, $p(\text{H}_2\text{O}) < 1$ ppm].

B. Characterization

The stoichiometry of crystals from each batch was checked by energy dispersive x-ray spectroscopy (EDXS) (Zeiss Gemini Ultra Plus equipped with an Oxford Instruments X-act EDS detector); the ratio of Hf:Te was found to be 1:2. The powder for high-pressure experiments and ground single crystals of batches B1 and B2 were checked by powder x-ray diffraction (XRD) (Supplemental Material, Fig. S2 [28]) on a STOE STADI-P equipped with Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), a Ge(111) monochromator, and a DECTRIS MYTHEN 1K detector. Pawley fits were carried out using TOPAS-ACADEMIC [41]; the extracted cell parameters are given in the Supplemental Material, Table S1 [28].

Single crystals from batch 3 were mounted in inert oil and intensity data were measured using a STOE Image Plate Diffraction System (IPDS-2) with Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). A numerical absorption correction was performed using X-RED and X-SHAPE of the program package X-AREA [42]. The structure was refined against F^2 with SHELXL-2014

[43] using anisotropic displacement parameters for all atoms. Selected structural data and details of the structure determination can be found in the Supplemental Material, Table S2 [28].

C. Physical properties

Measurements of the electrical resistivity have been performed using a four-point method (Pt wires 25 μm , Ag epoxy) using low-frequency alternating current (PPMS, Quantum Design). Temperatures down to 0.10 K were realized with a home-built adiabatic demagnetization stage. The heat capacity was measured with a relaxation method (HC option, PPMS).

D. High-pressure experiments

For pressure generation, a diamond anvil cell (DAC) equipped with diamond anvils with 500- μm culets was used. The pressure was determined using the shift of the fluorescence line of ruby. All sample loading procedures were performed in an Ar glove box with an O₂ and H₂O content below 0.5 ppm. For electrical resistivity measurements a single crystal of suitable size was placed into the central hole of a tungsten gasket with an insulating cubic BN/epoxy layer. The electrical resistivity at different pressures in the temperature range 1.7–300 K was measured with a direct-current van der Pauw technique with Pt electrodes attached to the sample.

For synchrotron XRD studies, a powdered sample of HfTe₂ was loaded in the central hole (~150- μm diameter) of a tungsten gasket preindented to ~40 μm thickness with silicone oil as the pressure transmitting medium. The angle-dispersive XRD measurements were carried out at the ID-27 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). The wavelength of the x rays (0.3738 \AA) was selected using a Si(111) monochromator. The sample to image plate detector (MAR345) distance was refined using the diffraction data of Si. The two-dimensional powder images were integrated using the program FIT2D yielding intensity versus 2θ plots.

E. DFT calculations

The electronic structure properties have been investigated within the framework of density functional theory (DFT) using the general gradient approximation (GGA) with the parametrization for the exchange and correlation potential as given by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) [44].

The Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP) [45,46] has been used for the optimization of the unit cell parameters a and c , and of the z coordinate of Te of HfTe₂ for the whole pressure region under consideration. The optimization has been performed accounting for the van der Waals corrections treated via the semiempirical DFT-D3 Grimme's method [47]. A k mesh with $21 \times 21 \times 21$ grid points and a kinetic energy cutoff at 440 eV were used for this computational step. The presented electronic structure has been calculated using the full-potential linearized augmented plane wave (LAPW) method as implemented in the ELK code [48]. A k sampling with $16 \times 16 \times 8$ k -points mesh within the Brillouin zone was used for these calculations. The plane-wave basis set was defined by the cutoff $K_{\text{max}} = 7/R_{\text{MT}}$, with R_{MT} being the average muffin-tin radius. The cutoff $l_{\text{max}} = 8$ for the angular momentum expansion of the wave functions was used inside the MT spheres. The calculations for the electronic transport

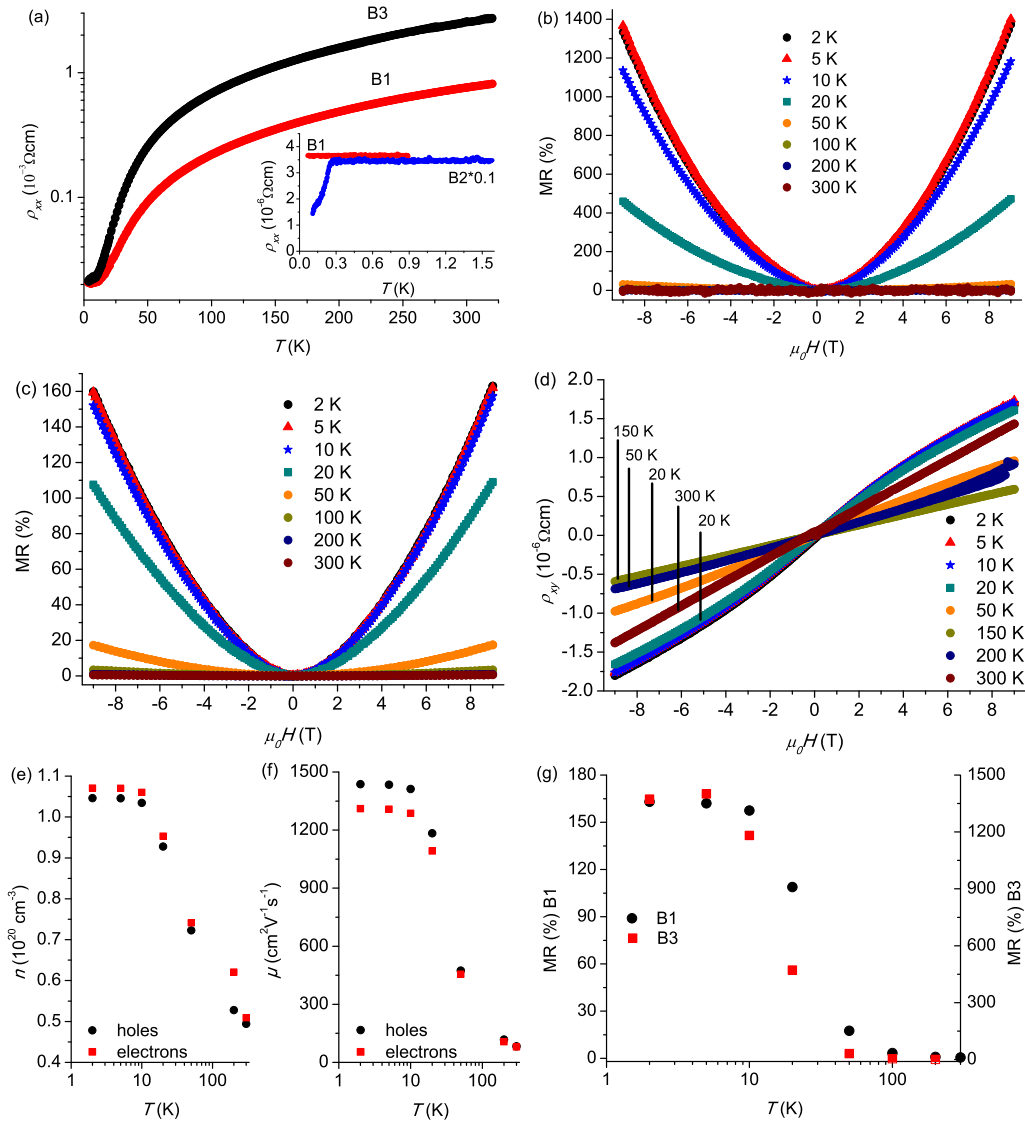


FIG. 1. Ambient-pressure magnetotransport properties of HfTe_2 : (a) the temperature dependence of $\rho_{xx}(H = 0, T)$ for different samples; the inset shows the resistivity of B1 and B2 down to 0.1 K. (b) Field dependence of the transverse magnetoresistance (MR), $\rho_{xx}(H, T)$, for HfTe_2 (crystal B3) for selected temperatures. Magnetoresistance (c) and Hall-effect (d) data for sample S1. Carrier density (e) and mobility (f) extracted from Hall measurements on sample B1. (g) Temperature dependence of the MR for samples B1 and B3.

properties, based on the Kubo-Greenwood formalism, have been performed using the KKR Green's function method [49,50]. The temperature-dependent behavior of electrical resistivity has been calculated using the alloy analogy model that accounts for thermal lattice vibrations [51].

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Ambient pressure

Samples from differently prepared batches (B1, B2, B3) were investigated in this study (for details see Sec. II,

Experimental and Computational Details). Structure analysis by x-ray diffraction (XRD) on a single crystal (B3) confirmed the symmorphic space group $P-3m1$ (for details see the Supplemental Material, Table S2 [28]). No significant residual electron density was found in the van der Waals gap that would point to a pronounced self-intercalation with excess Hf. The in-plane electrical resistivity, $\rho_{xx}(T)$, of HfTe_2 (B3) measured in the crystallographic ab plane is $2.7 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ at 300 K and decreases continuously with decreasing temperature [Fig. 1(a)] without displaying anomalies. The residual resistivity ratio (RRR) ranges from 36 (sample B1, grown at 900°C) to 120 (B3, grown at 600°C), surpassing even the value reported

in [38]. Resistivity measurements down to 0.10 K have been performed for samples B1 and B2, where only the one with the higher residual resistivity ρ_0 (B2) displays a gradual drop of $\rho(T)$ below 0.26 K, reaching about 40% of ρ_0 at 0.10 K [inset Fig. 1(a)]. This observation suggests the presence of a superconducting phase in this particular sample, as HfTe₂ is normal metallic down to $T = 0.10$ K. Possibly, superconductivity may be realized in crystals with increased RRR as reported for MoTe₂, where T_c increases with RRR [52].

The specific heat capacity, $C_p(T, H)$, of HfTe₂ (B1) measured in the temperature range 2–300 K (Supplemental Material, Fig. S3 [28] together with data from the literature for MoTe₂ [53,54] and WTe₂ [55]) exhibits no anomalies hinting to a phase transition. At low temperatures (Supplemental Material, inset of Fig. S3 [28]) $C_p(T, H)$ does not significantly depend on the magnetic field and is well described by $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$, where γT is the contribution due to conduction electrons and the remaining terms are lattice contributions. A fit of the data in the range 2.0–4.5 K results in $\gamma = 1.75(3)$ mJ mol⁻¹ K⁻² and β corresponding to an initial Debye temperature $\theta_D(0) = 176$ K. The metal-like electrical conduction is in agreement with the small Sommerfeld coefficient γ and the calculated band structure (see Sec. III C).

Measurement of magnetotransport properties yields valuable insight into the characteristics of the charge carriers in the material. The transverse geometry with the current in the crystallographic ab plane and the magnetic field $\mu_0 H$ along c was applied to determine the MR $\rho_{xx}(H)$ and the Hall resistivity $\rho_{xy}(H)$. For HfTe₂ (B3) a positive MR is observed reaching 1350% at $T = 2$ K and $\mu_0 H = 9$ T [Fig. 1(b)] that shows no sign of saturation. For $T < 50$ K the field dependence of $\rho_{xx}(H)$ breaks the $(\mu_0 H)^2$ scaling that is expected in theory for perfectly compensated semimetals [10], and therefore the Kohler plots deviate from linearity (Supplemental Material, Fig. S4 [28]). The MR rapidly decreases with increasing temperature attaining only 5% at 100 K and 9 T, a common feature of the large MR of semimetals.

For sample B1 the MR is only 160% at $T = 2$ K and $\mu_0 H = 9$ T [Fig. 1(c)] which can be correlated with its lower RRR of 36, but still there is no sign of saturation. Similar observations were reported for other semimetals [3,56] where the carrier mobility and thus the MR increases with increasing RRR. Since RRR is usually an indication for the crystal purity and quality, it has to be noted that the hafnium used for the present study was of 97.4% purity (2.2% Zr, 0.4% other metals), which is among the highest available purity but still lower than the typically available purities that easily exceed 99.9% (e.g., in studies of WTe₂ [31,56]). The low purity level is due to the difficulties in the separation of Zr and Hf. A variation of the maximum MR over three orders of magnitude has been observed for WTe₂ depending on crystal quality and thus on the RRR value [56]; therefore a direct comparison of materials is difficult. The maximum reported values for the MR are $1.75 \times 10^6\%$ for WTe₂ [56] and $7.5 \times 10^4\%$ for MoTe₂ [15] ($T = 2$ K and $\mu_0 H = 9$ T). Under the same conditions, for PdTe₂ (isostructural to HfTe₂) prepared from high-purity elements a rather low maximum MR of $\sim 150\%$ was reported [57]. Hence, it can be concluded that besides the actual electronic band structure, the purity of the materials and the crystal quality determine the MR value. For our best

HfTe₂ crystal no Shubnikov–de Haas quantum oscillations were visible.

Hall resistivity measurements, $\rho_{xy}(H, T)$, conducted on sample B1 reveal by the sign of $\rho_{xy}(H, T)$ holes as the dominant charge carriers in the entire temperature range from 2 to 300 K [Fig. 1(d)]. We note that the isothermal field sweeps deviate from linearity for $T \leq 20$ K, indicating contributions from two carrier types with different concentrations [Fig. 1(d)]. Simultaneous fitting of MR (ρ_{xx}) and Hall-effect (ρ_{xy}) data within the two-band model yield at $T = 2$ K a maximum hole mobility $\mu_h = 1440$ cm² V⁻¹ s⁻¹ and a similar electron mobility μ_e of 1310 cm² V⁻¹ s⁻¹ [Fig. 1(f)]. These values are lower than those reported for MoTe₂ or WTe₂ (up to 10^4 – 10^5 cm² V⁻¹ s⁻¹) [15,56], presumably caused by the factors affecting the MR as discussed above. The carrier concentrations are estimated to be of the order of 1×10^{20} cm⁻³ [Fig. 1(e)] with only slight deviations from compensation ($n_h/n_e \approx 0.97$). Both mobility and carrier densities decrease with increasing temperature by similar increments, pointing to a remarkably good compensation of the carrier types within the applied model. The remarkable resemblance of $\mu(T)$, $n(T)$, and MR(T) [Fig. 1(g)] suggests an interconnection of these parameters, which is reasonable within the theory of orbital MR [10]. The decay of the MR with increasing temperature is presumably linked to the decreasing carrier mobility [58]. However, the fits applied here can only be seen as an estimate as they do not perfectly match the data for $T \leq 50$ K. Therefore, the description within the framework of the two-band model is not fully satisfying for the observed transport properties, while contributions from carriers of further carrier pockets are supported by our DFT calculations (*vide infra*).

B. High pressure

The behavior of layered TMDCs under high pressure has attracted considerable attention since they are systems exhibiting strongly competing effects of charge-density wave (CDW) formation and superconductivity [59]. One of the recent prominent examples is TiSe₂ [60]. Contrary to TiSe₂, no CDW formation is observed in HfTe₂ as is clearly seen from the resistivity and Hall-effect measurements as well as from a structure examination [36], while no superconductivity in HfTe₂ is observed at ambient pressure. Data on the high-pressure behavior of HfTe₂ are so far scarce and contradictory [36,37]. Therefore, we have studied the electrical conductivity and structural behavior of HfTe₂ for pressures up to 45 GPa.

The pressure evolution of the electrical resistivity, $\rho_{xx}(T, p)$, of HfTe₂ is shown in Fig. 2. At the lowest applied pressure of 1.1 GPa the resistivity shows a typical metal-like behavior, in agreement with ambient-pressure data. The room-temperature resistivity $\rho(300$ K) decreases smoothly with p up to ~ 5 GPa and starts to rise again at higher pressures (inset in Fig. 2), in agreement with published data [36]. A sluggish structural phase transition to a weakly metallic (or even semiconducting) phase was proposed to explain the observed rise of $\rho(300$ K) at high pressure [36]. Our powder XRD data (Fig. 3) indicate, however, that the CdI₂-type structure of HfTe₂ at ambient pressure remains stable to at least $p \sim 12$ GPa. Thus the increase of $\rho(300$ K) at $p \geq 5$ GPa is due to changes of the electronic structure of HfTe₂.

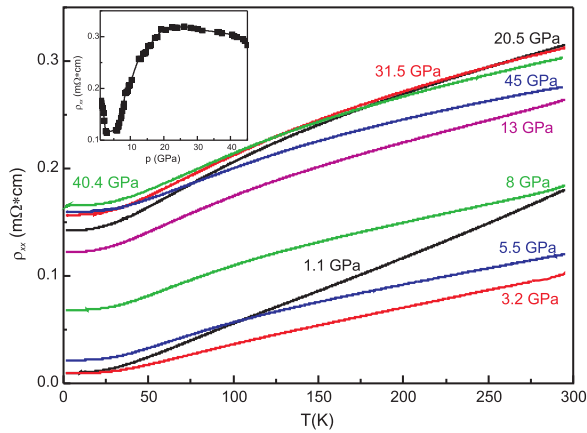


FIG. 2. Temperature dependence of electrical resistivity of HfTe_2 at selected pressures. The inset shows the nonmonotonic dependence of the room-temperature resistivity on pressure.

Increasing the pressure above 12 GPa, the appearance of additional reflections in the XRD patterns (Fig. 3) indicates the onset of a structural phase transition. The transition is indeed very sluggish and two phases coexist over a large pressure range, followed by a single-phase pattern at $p \approx 27$ GPa. The quality of the XRD patterns is poor due to pressure-induced line broadening, preferred-orientation effects, and the strong background due to Compton electron scattering in the stressed diamond anvils. These effects prevent a full structure determination of the high-pressure (HP) phase.

Nevertheless, the diffraction pattern collected at 27 GPa can be indexed with an orthorhombic lattice with parameters $a = 4.37(4)$ Å, $b = 5.16(6)$ Å, and $c = 2.66(4)$ Å (Fig. 3). It

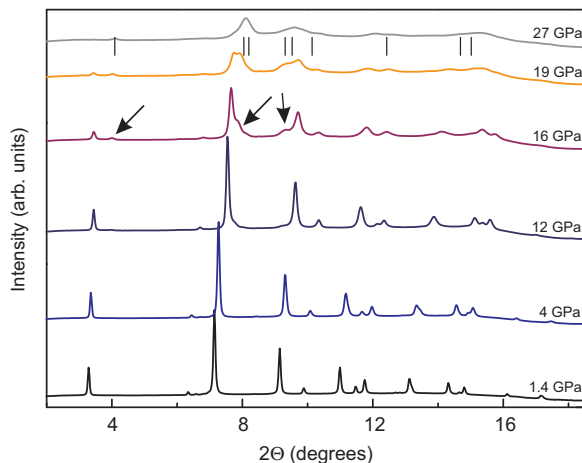


FIG. 3. Powder x-ray diffraction patterns of HfTe_2 at different pressures. The ambient-pressure CdI_2 -type structure remains stable up to pressures above 12 GPa. The appearance of additional diffraction peaks (arrows) indicates the onset of a structural phase transition. Ticks below the pattern at 27 GPa mark the calculated reflection positions of the orthorhombic lattice.

can be supposed that the HP phase of HfTe_2 adopts a marcasite-type structure. Such a structure seems likely in HfTe_2 since the marcasite structure is intermediate between the CdI_2 - and the densest pyrite-type structure [1] and a pressure-induced phase transition from CdI_2 to pyrite structure was observed in IrTe_2 [61]. It has to be noted that the pyrite HP structure of IrTe_2 was obtained only with laser heating of the sample, which implies a large energetic separation of the HP phase. This may be the reason for the broad two-phase region observed for HfTe_2 in our experiments.

The temperature dependence of $\rho(T)$ at all pressures up to 45 GPa is clearly metal-like; thus the HP phase of HfTe_2 is metallic (or a strongly doped semimetal). However, the transition to the proposed marcasite-type structure is associated with a changeover of the dimensionality: While CdI_2 is a layered structure with quasi-two-dimensional properties the marcasite type exhibits typical three-dimensional behavior. Thus the observed nonmonotonic pressure behavior of the resistivity reflects changes of the electronic band structure due to the dimensionality crossover. No superconductivity has been observed in either phase of HfTe_2 up to 45 GPa during cooling down to 1.7 K.

C. DFT calculations

In order to gain further insight into the origin of the observed transport phenomena the electronic band structure of HfTe_2 has been calculated for the ground state and for $p = 6.5$ GPa. The ground-state band structure is presented in Fig. 4(a) and allows us to classify HfTe_2 as a semimetal with two hole pockets around Γ and two electron pockets located around M and L [see also the Fermi surface plot in Fig. 4(c)]. Therefore, holes and electrons are well separated in k space. The calculated density of states (DOS) of 0.96 states $\text{eV}^{-1} \text{f.u.}^{-1}$ [f.u.: formula unit; see Fig. 5(a) for details] is in line with the experimental result (0.74 states $\text{eV}^{-1} \text{f.u.}^{-1}$) estimated from our measurement of the heat capacity. The occurrence of Weyl points can be ruled out from the inversion symmetry present in space group $P-3m1$, and moreover no Dirac points are visible at or near the Fermi energy. The electron pockets have a pronounced Hf- d character whereas there is a strong mixing of Hf- d and Te- p based bands comprising the hole pockets, especially on the inner pocket. Obviously, in semimetal systems, charge neutrality requires parity of the numbers of holes and electrons in the pockets created by the bands crossing E_F . However, the electric transport is governed by the holelike and electronlike carriers present at E_F , and their numbers can be different. In any case, the occurrence of a large MR suggests that this carrier compensation is reasonably good in HfTe_2 and the mixed orbital character of the pockets [25] provides an additional approach for an explanation. We note that deviations from the recently reported calculated band structure [40] (i.e., the overlap of two bands slightly above E_F at Γ) are likely due to the Te positions which are different from those used in [40]. For the present calculations relaxed positions were used (see Supplemental Material, Table S3 [28]) that deviate from the ideal value $z = 0.25$ and are perfectly in line with our experimental results and former reports [34]. If $z = 0.25$ is used in our calculations we are able to reproduce the band

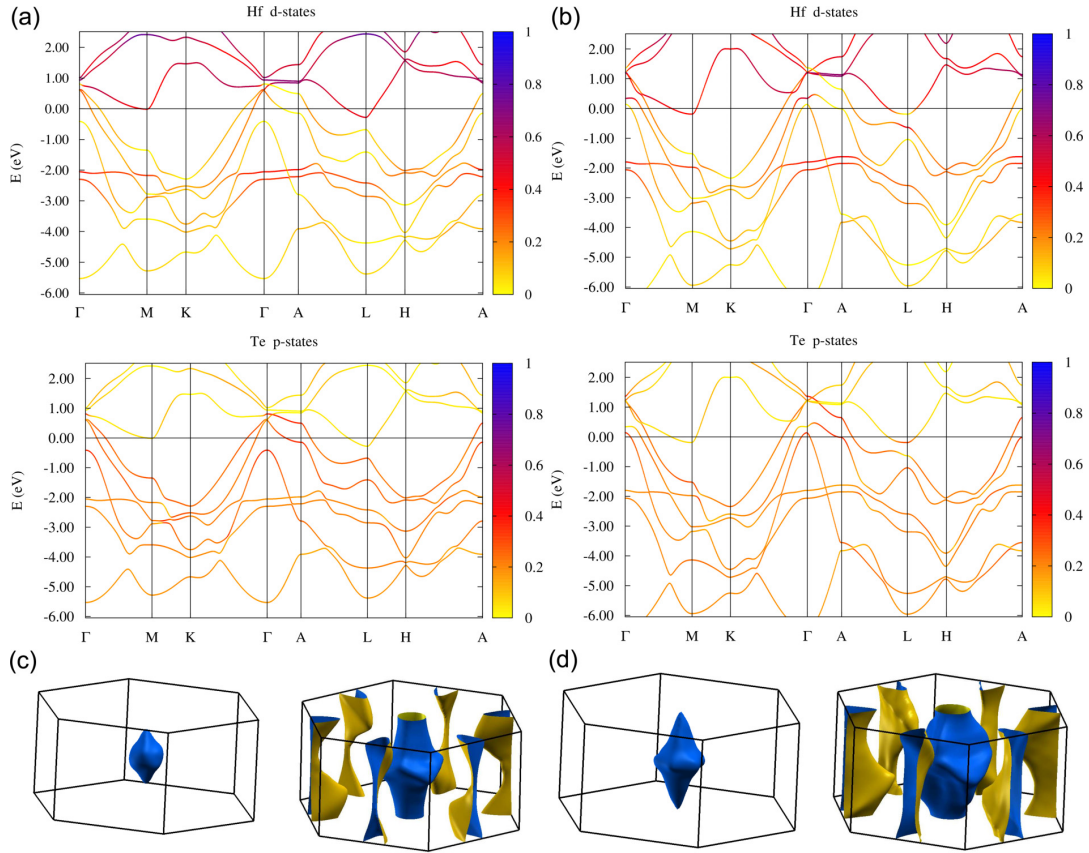


FIG. 4. Calculated electronic structure of HfTe_2 : the calculated band structures for ambient pressure (a) and $p = 6.5$ GPa (b) are presented and resolved according to the contributions coming from Hf d and Te p states. Other orbitals are neglected due to their low contributions. In (c,d) plots of the Fermi surface are shown for the respective pressures. The Fermi surface for the innermost energy band at the Γ point is shown separately. The additional Fermi surface for the small pocket at the Γ point appearing for $p = 6.5$ GPa is not presented.

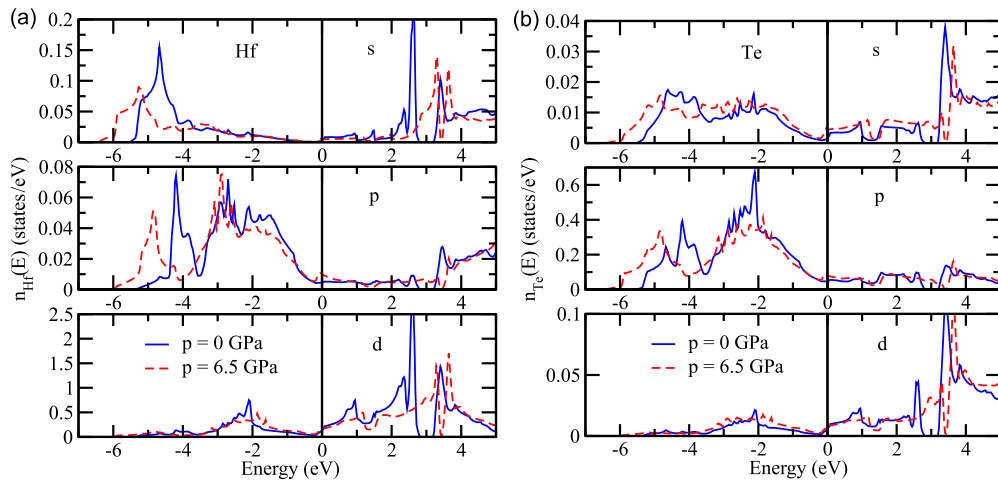


FIG. 5. Density of states (DOS) for Hf (a) and Te (b) sites for HfTe_2 in the ground state (solid blue line) and under the pressure of 6.5 GPa (dashed red line).

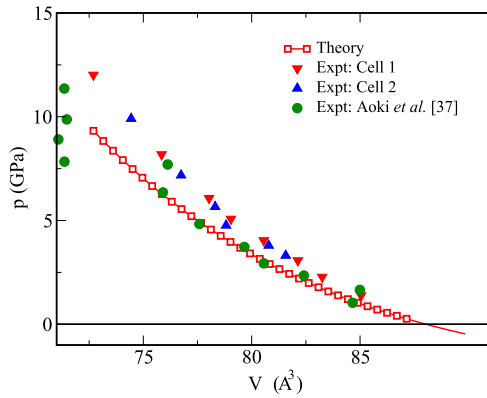


FIG. 6. Calculated pressure dependence of the volume for HfTe₂ in comparison with experimental results [37].

structure reported [40] with good agreement. The change in orbital texture from Te-*p* to Hf-*d* could not be confirmed, and it should be emphasized that there is a strong mixing instead of a clear orbital character.

The pressure-induced changes of the electronic band structure of HfTe₂ have been calculated by optimization of the structural parameters and of the atomic coordinates by minimizing the total energy of the system for each volume decrease with increasing pressure. The calculated volume evolution with increasing pressure accounting for structure relaxation is presented in Fig. 6 and is compared to available experimental data. The optimized structure parameters for the ground state and for $p = 6.5$ GPa are listed in the Supplemental Material, Table S3 [28].

The electronic band structure and Fermi surfaces at $p = 6.5$ GPa are plotted in Figs. 4(b) and 4(d), respectively. The pressure increase leads to a broadening of the energy bands (see also DOS in Fig. 5) and the modification of the electronic states around the Fermi level induces an increase of the area of the Fermi surface [Fig. 4(d)]. However, this change does not result in significant alterations of the DOS at E_F , which increases from 0.96 states eV⁻¹ f.u.⁻¹ at $p = 0$ GPa to 1.22 states

eV⁻¹ f.u.⁻¹ at $p = 6.5$ GPa. On the other hand, the observed structural phase transition under pressure can be associated with a change of the Fermi surface topology occurring at the pressure when the Fermi surfaces corresponding to different energy bands touch each other. Moreover, pressure leads to changes of both the band dispersion and their orbital character. An additional hole pocket is created along the Γ -*A* direction by a Te-*p* band crossing the Fermi level and band inversion occurs along the *L*-*A* direction giving rise to an even stronger mixing of orbital character for that electron pocket. The calculated temperature-dependent resistivity at ambient pressure agrees rather well with our experimental results. Moreover the initially declining and then increasing resistivity at room temperature is partly reproduced by our calculations (Fig. 7), however, with deviations especially at lower temperatures.

HfTe₂ displays a strong MR effect much larger than in common metals, and the magnitude is most likely limited by impurities. The origin of the MR can be ascribed to carrier compensation and the mixed orbital character of the hole pockets. However, the simple picture of just one type of hole and electron compensation cannot be supported from the calculated band structure as multiple hole and electron pockets are predicted. This multiband picture is also likely to account for the formerly reported complex temperature dependence of the Seebeck coefficient [38]. On the other hand, this could also point to temperature-induced changes of the Fermi surface, as recently proposed for WTe₂ [14] and MoTe₂ [16]. Thus the actual band structure of HfTe₂ is of great interest and therefore future ARPES studies on bulk HfTe₂ would be valuable to confirm the actual electronic structure and yield further insight into the origin of the large MR effect.

In the ongoing discussion on the origin of large MR effects our results build a bridge between the TMDCs MoTe₂ and WTe₂ as Weyl semimetals and the increasing number of examples within the family of the La and Y pnictides that show remarkable MR effects without this feature. Among the layered TMDCs HfTe₂ is unified with MoTe₂ and WTe₂ by the occurrence of a large MR; however, the actual crystallographic and band structure differ. Very appealing from the view of fundamental research is that the absence of Weyl points in

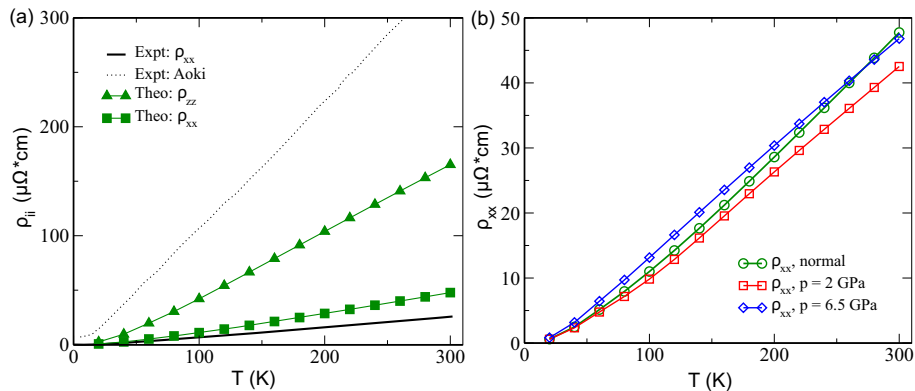


FIG. 7. (a) Resistivities for ρ_{xx} (squares) and for ρ_{zz} (triangles) calculated for HfTe₂ in comparison with the experimental results for ρ_{xx} (solid line). The dotted line represents the experimental data obtained by Aoki *et al.* [37]; (b) resistivity data calculated for different pressures.

HfTe₂ is not accompanied by absence of the MR; thus this compound provides an alternative platform to study this effect separated from the Weyl topology.

The experimental and theoretical results on HfTe₂ under pressure pave the way for future studies of this material with pressure as a useful parameter to influence the Fermi surface and the resulting electric transport properties in a reasonably large pressure window. The yet unknown HP phase of HfTe₂ motivates future studies of its structure and properties.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, we present a study of the magnetotransport properties of HfTe₂ and a structural transition under pressure. The mechanism behind the large and unsaturated MR effect of up to 1350% appears to be linked to its semimetallic nature with coexisting electrons and holes on the Fermi surface and the additional strong orbital mixing of Te *p* and Hf *d*

states, especially for the hole pockets as revealed by our DFT calculations. Thus HfTe₂ provides an alternative platform to study the origin of large MR in semimetals and layered TMDCs in the absence of topological features like Dirac or Weyl points. This holds great potential to further understand the emergence of large MR effects and their connection to these topological features.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft Grant No. ME 3652/3-1 as well as the State of Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged. We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for granting beam time at ID27 and Dr. M. Mezouar and Dr. G. Garbarino (ESRF) for assistance in using the beamline. Christin Szillus is acknowledged for help with the EDX measurements.

-
- [1] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [2] F. Hulliger, in *Structure and Bonding*, edited by C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, Sir Ronald S. Nyholm, D. Reinen, and R. J. P. Williams (Springer, Berlin, Heidelberg, 1968), pp. 83–229.
- [3] T. Liang, Q. Gibson, M. N. Ali, M. Liu, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Nat. Mater.* **14**, 280 (2014).
- [4] Z. K. Liu, L. X. Yang, Y. Sun, T. Zhang, H. Peng, H. F. Yang, C. Chen, Y. Zhang, Y. F. Guo, D. Prabhakaran, M. Schmidt, Z. Hussain, S.-K. Mo, C. Felser, B. Yan, and Y. L. Chen, *Nat. Mater.* **15**, 27 (2016).
- [5] I. Belopolski, S.-Y. Xu, Y. Ishida, X. Pan, P. Yu, D. S. Sanchez, H. Zheng, M. Neupane, N. Alidoust, G. Chang, T.-R. Chang, Y. Wu, G. Bian, S.-M. Huang, C.-C. Lee, D. Mou, L. Huang, Y. Song, B. Wang, G. Wang *et al.*, *Phys. Rev. B* **94**, 085127 (2016).
- [6] Y. Sun, S.-C. Wu, M. N. Ali, C. Felser, and B. Yan, *Phys. Rev. B* **92**, 161107 (2015).
- [7] A. A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. Wu, M. Troyer, X. Dai, and B. A. Bernevig, *Nature* **527**, 495 (2015).
- [8] K. Deng, G. Wan, P. Deng, K. Zhang, S. Ding, E. Wang, M. Yan, H. Huang, H. Zhang, Z. Xu, J. Denlinger, A. Fedorov, H. Yang, W. Duan, H. Yao, Y. Wu, S. Fan, H. Zhang, X. Chen, and S. Zhou, *Nat. Phys.* **12**, 1105 (2016).
- [9] C. Shekhar, A. K. Nayak, Y. Sun, M. Schmidt, M. Nicklas, I. Leermakers, U. Zeitler, Y. Skourski, J. Wosnitza, Z. Liu, Y. Chen, W. Schnelle, H. Borrmann, Y. Grin, C. Felser, and B. Yan, *Nat. Phys.* **11**, 645 (2015).
- [10] A. B. Pippard, *Magnetoresistance in Metals*, 1st ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- [11] C.-L. Wang, Y. Zhang, J.-W. Huang, G.-D. Liu, A.-J. Liang, Y.-X. Zhang, B. Shen, J. Liu, C. Hu, Y. Ding, D.-F. Liu, Y. Hu, S.-L. He, L. Zhao, L. Yu, J. Hu, J. Wei, Z.-Q. Mao, Y.-G. Shi, X.-W. Jia *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **34**, 097305 (2017).
- [12] I. Pletikosić, M. N. Ali, A. V. Fedorov, R. J. Cava, and T. Valla, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 216601 (2014).
- [13] S. Thirupathaiah, R. Jha, B. Pal, J. S. Matias, P. K. Das, P. K. Sivakumar, I. Vobornik, N. C. Plumb, M. Shi, R. A. Ribeiro, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **95**, 241105 (2017).
- [14] Y. Wu, N. H. Jo, M. Ochi, L. Huang, D. Mou, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, N. Trivedi, R. Arita, and A. Kaminski, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 166602 (2015).
- [15] Q. Zhou, D. Rhodes, Q. R. Zhang, S. Tang, R. Schönemann, and L. Balicas, *Phys. Rev. B* **94**, 121101 (2016).
- [16] F. C. Chen, H. Y. Lv, X. Luo, W. J. Lu, Q. L. Pei, G. T. Lin, Y. Y. Han, X. B. Zhu, W. H. Song, and Y. P. Sun, *Phys. Rev. B* **94**, 235154 (2016).
- [17] T. Zandt, H. Dwell, C. Janowitz, and R. Manzke, *J. Alloys Compd.* **442**, 216 (2007).
- [18] J. Jiang, F. Tang, X. C. Pan, H. M. Liu, X. H. Niu, Y. X. Wang, D. F. Xu, H. F. Yang, B. P. Xie, F. Q. Song, P. Dudin, T. K. Kim, M. Hoesch, P. K. Das, I. Vobornik, X. G. Wan, and D. L. Feng, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 166601 (2015).
- [19] F. F. Tafti, Q. D. Gibson, S. K. Kushwaha, N. Haldolaarachchige, and R. J. Cava, *Nat. Phys.* **12**, 272 (2015).
- [20] L.-K. Zeng, R. Lou, D.-S. Wu, Q. N. Xu, P.-J. Guo, L.-Y. Kong, Y.-G. Zhong, J.-Z. Ma, B.-B. Fu, P. Richard, P. Wang, G. T. Liu, L. Lu, Y.-B. Huang, C. Fang, S.-S. Sun, Q. Wang, L. Wang, Y.-G. Shi, H. M. Weng *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 127204 (2016).
- [21] O. Pavlosiuk, P. Swatek, and P. Wiśniewski, *Sci. Rep.* **6**, 38691 (2016).
- [22] N. J. Ghimire, A. S. Botana, D. Phelan, H. Zheng, and J. F. Mitchell, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 235601 (2016).
- [23] J. He, C. Zhang, N. J. Ghimire, T. Liang, C. Jia, J. Jiang, S. Tang, S. Chen, Y. He, S.-K. Mo, C. C. Hwang, M. Hashimoto, D. H. Lu, B. Moritz, T. P. Devereaux, Y. L. Chen, J. F. Mitchell, and Z.-X. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 267201 (2016).
- [24] J. Xu, N. J. Ghimire, J. S. Jiang, Z. L. Xiao, A. S. Botana, Y. L. Wang, Y. Hao, J. E. Pearson, and W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **96**, 075159 (2017).
- [25] F. F. Tafti, Q. Gibson, S. Kushwaha, J. W. Krizan, N. Haldolaarachchige, and R. J. Cava, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, E3475 (2016).
- [26] B. E. Brown, *Acta Crystallogr.* **20**, 268 (1966).
- [27] A. Mar, S. Jobic, and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8963 (1992).

- [28] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.96.205148> for additional data on the structure, heat capacity, and Kohler plots.
- [29] Y. Qi, P. G. Naumov, M. N. Ali, C. R. Rajamathi, W. Schnelle, O. Barkalov, M. Hanfland, S.-C. Wu, C. Shekhar, Y. Sun, V. Süß, M. Schmidt, U. Schwarz, E. Pippel, P. Werner, R. Hillebrand, T. Förster, E. Kampert, S. Parkin, R. J. Cava *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 11038 (2016).
- [30] D. H. Keum, S. Cho, J. H. Kim, D.-H. Choe, H.-J. Sung, M. Kan, H. Kang, J.-Y. Hwang, S. W. Kim, H. Yang, K. J. Chang, and Y. H. Lee, *Nat. Phys.* **11**, 482 (2015).
- [31] M. N. Ali, J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q. D. Gibson, L. M. Schoop, T. Liang, N. Haldolaarachchige, M. Hirschberger, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Nature* **514**, 205 (2014).
- [32] D. Kang, Y. Zhou, W. Yi, C. Yang, J. Guo, Y. Shi, S. Zhang, Z. Wang, C. Zhang, S. Jiang, A. Li, K. Yang, Q. Wu, G. Zhang, L. Sun, and Z. Zhao, *Nat. Commun.* **6**, 7804 (2015).
- [33] D. Hodul and M. J. Sienko, *Physica B+C (Amsterdam)* **99**, 215 (1980).
- [34] J. G. Smeggil and S. Bartram, *J. Solid State Chem.* **5**, 391 (1972).
- [35] L. Brattås, A. Kjekshus, S. E. Rasmussen, S. Svensson, J. Koskikallio, and S. Kachi, *Acta Chem. Scand.* **25**, 2783 (1971).
- [36] P. C. Klipstein, D. R. P. Guy, E. A. Marseglia, J. I. Meakin, R. H. Friend, and A. D. Yoffe, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 4953 (1986).
- [37] Y. Aoki, T. Sambongi, H. Takahashi, N. Mori, F. Levy, and H. Berger, *Synth. Met.* **71**, 1883 (1995).
- [38] Y. Aoki, T. Sambongi, F. Levy, and H. Berger, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2590 (1996).
- [39] A. Hussain Reshak and S. Auluck, *Phys. B* **363**, 25 (2005).
- [40] S. Aminalragia-Giamini, J. Marquez-Velasco, P. Tsipas, D. Tsoutsou, G. Renaud, and A. Dimoulas, *2D Mater.* **4**, 015001 (2017).
- [41] A. A. Coelho, TOPAS-ACADEMIC, Version 4.1 (Coelho Software, Brisbane, Australia, 2007).
- [42] X-Area (STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Germany, 2008).
- [43] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **71**, 3 (2015).
- [44] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [45] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [46] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [47] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [48] ELK code, <http://elk.sourceforge.net/>.
- [49] H. Ebert *et al.*, *The Munich SPR-KKR Package*, Version 7.7 (Munich, 2012), <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>.
- [50] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096501 (2011).
- [51] H. Ebert, S. Mankovsky, K. Chadova, S. Polesya, J. Minár, and D. Ködderitzsch, *Phys. Rev. B* **91**, 165132 (2015).
- [52] D. Rhodes, R. Schönemann, N. Aryal, Q. Zhou, Q. R. Zhang, E. Kampert, Y.-C. Chiu, Y. Lai, Y. Shimura, G. T. McCandless, J. Y. Chan, D. W. Paley, J. Lee, A. D. Finke, J. P. C. Ruff, S. Das, E. Manousakis, and L. Balicas, *Phys. Rev. B* **96**, 165134 (2017).
- [53] F. C. Chen, X. Luo, R. C. Xiao, W. J. Lu, B. Zhang, H. X. Yang, J. Q. Li, Q. L. Pei, D. F. Shao, R. R. Zhang, L. S. Ling, C. Y. Xi, W. H. Song, and Y. P. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 162601 (2016).
- [54] R. Sankar, G. Narsinga Rao, I. P. Muthuselvam, C. Butler, N. Kumar, G. Senthil Murugan, C. Shekhar, T.-R. Chang, C.-Y. Wen, C.-W. Chen, W.-L. Lee, M.-T. Lin, H.-T. Jeng, C. Felser, and F. C. Chou, *Chem. Mater.* **29**, 699 (2017).
- [55] J. E. Callanan, G. A. Hope, R. D. Weir, and E. F. J. Westrum, *J. Chem. Thermodyn.* **24**, 627 (1992).
- [56] M. N. Ali, L. Schoop, J. Xiong, S. Flynn, Q. Gibson, M. Hirschberger, N. P. Ong, and R. J. Cava, *EPL Europhys. Lett.* **110**, 67002 (2015).
- [57] Y. Wang, J. Zhang, W. Zhu, Y. Zou, C. Xi, L. Ma, T. Han, J. Yang, J. Wang, J. Xu, L. Zhang, L. Pi, C. Zhang, and Y. Zhang, *Sci. Rep.* **6**, 31554 (2016).
- [58] P.-J. Guo, H.-C. Yang, B.-J. Zhang, K. Liu, and Z.-Y. Lu, *Phys. Rev. B* **93**, 235142 (2016).
- [59] R. A. Klemm, *Phys. C* **514**, 86 (2015).
- [60] A. F. Kusmartseva, B. Sipos, H. Berger, L. Forró, and E. Tutiš, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 236401 (2009).
- [61] J. M. Léger, A. S. Pereira, J. Haines, S. Jobic, and R. Brec, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 27 (2000).

3.2. Weitere Projekte

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen des von der DFG geförderten Projektes *Variation der magnetischen und Transporteigenschaften zweidimensionaler Verbindungen durch Substitution* gesammelt wurden. Die Verbindung $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ ist diesem Projekt der Ausgangspunkt für Experimente zur Substitution im Anionen- und Kationengitter und deren Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften und die elektrischen Transporteigenschaften. Voraussetzung dafür ist ein möglichst umfassendes Verständnis der Ausgangsverbindung, was im Folgenden dargelegt wird.

3.2.1. $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ - Anomaler Hall-Effekt und langsame Relaxation der Magnetisierung

Optimierung der Kristallzucht

Ein Problem bei der Kristallzucht von Verbindungen des Typs Fe_xTaS_2 stellt die Phasenbreite x dar. In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben, dass der Gehalt an Eisen in den Kristallen grundsätzlich unterstöchiometrisch im Vergleich zum Ausgangsbodenkörper ist, oftmals sind aber keine genauen Angaben zu den gewählten Synthesebedingungen angegeben. In einer Arbeit wird die Kristallzucht vergleichsweise genau beschrieben⁴⁷ und zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde mit diesen Parametern gearbeitet. Problematisch ist hier die erhebliche Änderung der Stöchiometrie von $\text{Fe}_{0.40}\text{TaS}_2$ auf $\sim \text{Fe}_{0.28}\text{TaS}_2$ beim Einsatz von 20 Gewichtsprozent I_2 als Transportmittel, was einem Verhältnis 21 mol-% Transportmittel relativ zum Bodenkörper entspricht. Dies erklärt warum bei einer ungünstigen Gleichgewichtslage der Metalle in der Gasphase relativ zum Bodenkörper eine so drastische Änderung der Stöchiometrie eintritt.

Eine Diskussion mit Prof. Peer Schmidt ergab, dass thermochemische Rechnungen bei diesem System unverhältnismäßig aufwendig und langwierig wären, insbesondere da nicht zu allen Bodenkörpern thermodynamische Daten vorliegen. Daher wurde empirisch eine bessere Kristallzucht erarbeitet. Offensichtliche Schritte sind die Reduktion der Menge an Transportmittel, sowie die Variation des Transportmittels. Hierbei wurden I_2 , NH_4I , NH_4Br und CBr_4 ausgewählt, da sich bromhaltige Transportmittel bei anderen Kristallzuchten (WTe_2 , HfTe_2) als geeignet erwiesen hatten. Wenige Experimente ergaben schon eindeutige Ergebnisse: Reduziert man die Menge an I_2 von 120 mg auf 20 mg auf 1 g Bodenkörper, dann wird nur eine unzureichende Transportwirkung erzielt, aber auch NH_4I war nicht deutlich geeigneter. Allerdings konnten mit äquimolaren Mengen der bromhaltigen Transportmittel sehr überzeugende Ergebnisse erzielt werden. Mit diesen konnten innerhalb von circa zwei Wochen geeignete Kristalle gezüchtet werden. Weitere Verbesserungen wurden durch die Nutzung von Ampullen größeren Durchmessers (16 mm statt 10 mm) und anderer Öfen mit gleichmäßigerem Temperaturgradienten erreicht. Neben der Größe der Kristalle war auch die im Vergleich deutlich geringere Unterstöchiometrie in Bezug auf den Eisengehalt überzeugend.

Charakterisierung der Produkte

Es wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlicher Stöchiometrie der Ausgangsbo-denkörper zur Kristallzucht verwendet, was aufgrund der Phasenbreite von Fe_xTaS_2 notwendig ist. Die Stöchiometrien der Proben wurden durch EDX überprüft, wobei für x die Werte 0.28-0.29 (GPT16), 0.32-0.33 (GPT18) und 0.31-0.32 (GPT21) erhalten wurden. zusätzlich wurden Leitfähigkeitsmessungen an den Proben durchgeführt, um anhand der Restwiderstandverhältnisse (RRR) die Qualität der Proben einzuordnen. Es wurden Werte von 2.6 (GPT16), 40.9 (GPT18) und 13.5 (GPT21) erhalten (Abbildung B.1 für GPT 16 und 21 auf Seite 159 im Anhang, die Daten für GPT18 sind auf Seite 110 abgebildet und werden später näher diskutiert). Dabei zeigt sich eine Korrelation von RRR und Stöchiometrie, wobei ein höheres RRR für Kristalle resultiert, deren Wert für x nahe 0.33 liegt, dem idealisierten Wert für die $\sqrt{3a}$ -Überstruktur. Dies wird auf eine geringere Streuung der Ladungsträger an Defekten zurückgeführt, in diesem Material dominieren vermutlich die Defekte auf der Überstruktur der magnetischen Ionen.

Der Nachweis der Überstruktur erfolgte über Röntgendiffraktometrie an einem hinreichend dünnen, orientierten Stück eines Kristalls (Abbildung 3.1 oben). Es sind nur Reflexe der $[001]$ -Zone in Beugungsbedingung, zu der auch der 100-Reflex gehört, welcher die jeweilige Überstruktur beschreibt. In diesem Fall ist nur ein Reflex entsprechend der $\sqrt{3a}$ -Überstruktur zu erkennen. Die Reflexe sind nicht signifikant gegenüber dem Instrumentenprofil verbreitert. In der Literatur wurde die Überstruktur bislang nur mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht^{33,47,54}, der hier verfolgte Ansatz ist zumindest für die magnetischen Dichalkogenide neu. Ein Vorteil ist die Mittelung über ein vergleichsweise großes Probenvolumen und die im Vergleich zu TEM-Messungen wesentlich weniger aufwendige Probenpräparation. Hierdurch lassen sich schnell Informationen über vorhandene Überstrukturen erhalten, und zusätzlich ist die Gefahr Artefakte bei der Probenpräparation zu erzeugen als sehr gering einzuschätzen. TEM hat hingegen Vorteile wenn ungeordnete Bereiche und diffuse Streuung durch Unordnung untersucht werden sollen, die in manchen Proben vorhanden ist.^{33,35} Der hier vorgestellte Ansatz ist somit eine sinnvolle und komplementäre Erweiterung des Spektrums analytischer Methoden.

Komplementär dazu wurde die Serie der 00l-Reflexe am Einkristall aufgenommen (Abbildung 3.1 unten). Die Reflexe sind scharf ausgeprägt und durch die Auflösung des Instrumentes limitiert, die Probe weist also ausgesprochen große Domänen entlang der c -Achse auf. Die hohe Qualität der Proben wird zudem durch die sehr schmalen Rocking Curves bestätigt, deren mittlere Halbwertsbreite 0.027° beträgt. Diese unterscheidet sich nicht signifikant von der des BaF_2 , das als Referenzmaterial verwendet wurde.

Anhand beider Messungen wurde mit einem Pawley-Fit der jeweils zugängliche Gitterparameter bestimmt: $a, b = 5.74503(2) \text{ \AA}$, $c = 12.27634(5) \text{ \AA}$. Zusammenfassend kann der Kristall aus der Zucht GPT18 als annähernd ideal sowohl in Bezug auf Kristallinität als auch Stöchiometrie angesehen werden. Daher wurden an diesem umfangreiche Messungen zu den magnetischen Eigenschaften und dem Magnetotransport durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt und diskutiert wer-

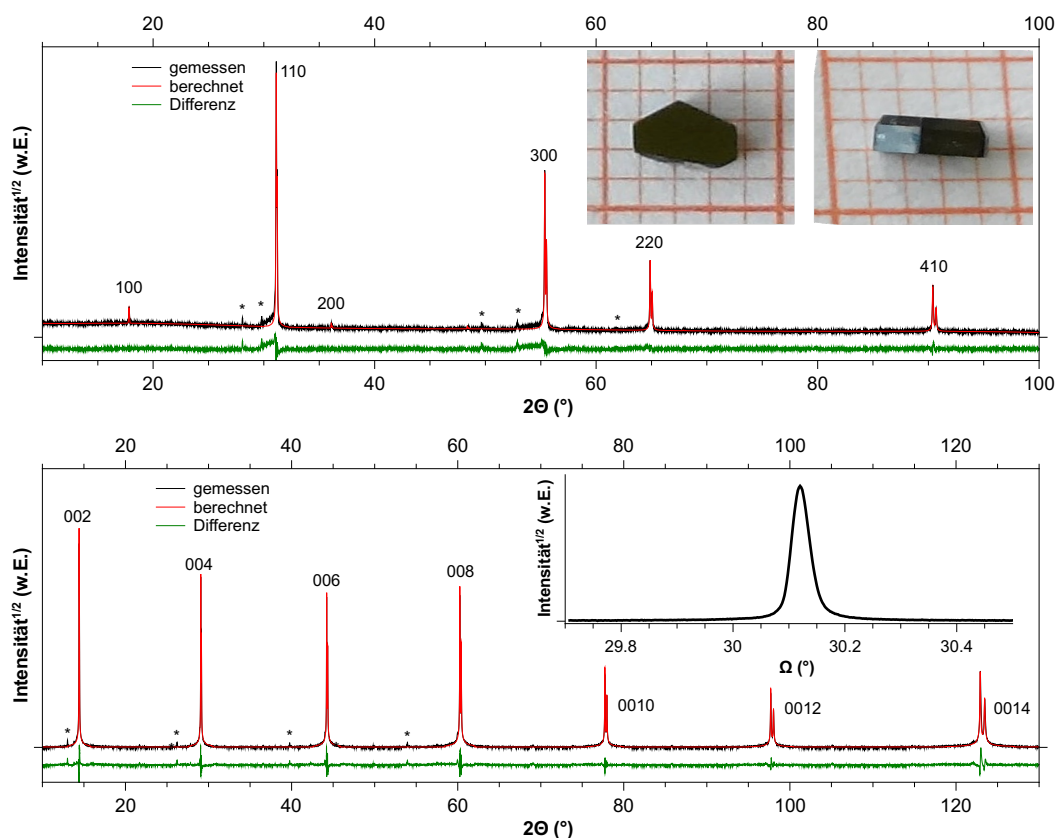


Abbildung 3.1.: Diffraktogramme der Probe GPT18 mit Differenzplots der Pawley-Fits. Oben: Messung eines dünnen Probenstückes in [001]-Orientierung zur Beurteilung der Überstruktur. Im Einschub sind Fotos des untersuchten Kristalls gezeigt. Die Größe der kleinen Kästchen beträgt $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Unten: Messung der 00l-Serie am Kristall, im Einschub ist die Rocking Curve über den 008-Reflex gezeigt. Mit * sind zusätzliche Linien durch Cu- K_{β} - und W- $L_{\alpha 1}$ -Strahlung markiert.

den.

Für die polykristallinen Proben PS15 und PS119 mit nomineller Stöchiometrie $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ wurden anhand von Pawley-Fits die Gitterparameter aus Röntgenpulverbeugungsdaten bestimmt (Differenzplots siehe Abbildung B.2 auf Seite 159 im Anhang). Diese unterscheiden sich deutlich mit $a, b = 5.74317(6) \text{ \AA}$, $c = 12.2637(2) \text{ \AA}$ für PS15 und $a, b = 5.74069(3) \text{ \AA}$, $c = 12.3110(1) \text{ \AA}$ für PS119. In der Literatur wurden für diese Stöchiometrie die Werte $a, b = 5.742 \text{ \AA}$ und $c = 12.290 \text{ \AA}$ angegeben¹⁰⁰, die zwischen den Daten der beiden Proben liegen. Auch die ausgeprägte Sensitivität von c auf den Insertionsgrad ist dort beschrieben. Aufgrund der Phasenbreite ist mit einer Schwankung der Werte zu rechnen, zeigt damit aber auch einen anderen Insertionsgrad an. Dieses spiegelt sich auch in den magnetischen Ordnungspunkten wieder, wobei auch hier die Übereinstimmung zwischen GPT18 und PS15 höher ist (vide infra).

Magnetische Eigenschaften

Die temperaturabhängige DC-Magnetisierung für die Probe $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ (Abbildung 3.2) wurde nach dem ZFC-FC Protokoll (Kühlen im Nullfeld auf 2 K, Feld setzen, Messen bis 100 K, dann erneutes Kühlen mit Feld bis 2.1 K) mit den Feldern 0.01 T, 0.1 T und 1.5 T gemessen. Wenn nicht anders angemerkt ist die Probe immer so orientiert, dass $H \parallel c$ gegeben ist. Die FC-Kurven der Magnetisierung zeigen eine mit abnehmender Temperatur monoton steigende Magnetisierung und mit der ersten Ableitung ($d\chi/dT$) wurde die Curie Temperatur $T_c = 38$ K bestimmt. Für $H = 0.01$ T und 0.1 T ist eine signifikante Aufspaltung zwischen den ZFC- und FC-Kurven zu erkennen und für $H = 1.5$ T fallen diese zusammen. Diese Aufspaltung ist ein Hinweis auf ferromagnetische Wechselwirkungen ebenso wie das temperaturabhängige Verhalten der Magnetisierung. Aus dem paramagnetischen Bereich der Suszeptibilität wurde ein effektives Moment μ_{eff} von $5.3 \mu_B$ bestimmt, was deutlich über dem erwarteten Wert von $4.9 \mu_B$ für Fe^{2+} im high spin Zustand liegt. Diese Differenz wird in der gesamten Reihe der Fe_xTaS_2 Verbindungen beobachtet⁴⁸ und ist auf einen Beitrag des Bahndrehimpulses zusätzlich zum Moment der Spins zurückzuführen. Dies wurde für die Verbindung $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ explizit nachgewiesen.¹⁰¹ Wird die Probe mit $H \perp c$ orientiert, so ist selbst mit einem Feld von 9 T nur eine geringe Magnetisierung zu erreichen (Abbildung 3.2 rechts), deren Größenordnung sich nicht erheblich von der im paramagnetischen unterscheidet. Bei dieser Feldstärke und Orientierung ist noch eine merkliche Aufspaltung der ZFC- und FC-Kurven zu beobachten, die auf Hystereseeffekte auch senkrecht zur magnetisch weichen Achse hinweist, wie es auch für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ beobachtet wurde.⁴⁷

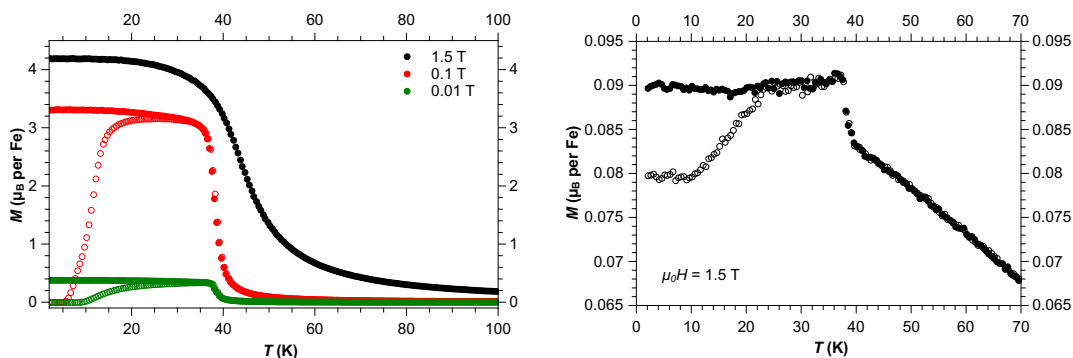


Abbildung 3.2.: Temperaturabhängige DC-Magnetisierungen, die bei den angegebenen Feldern im ZFC-FC Modus gemessen wurden. Die ZFC-Kurve ist mit offenen Symbolen gezeigt. Links: $H \parallel c$, rechts: $H \perp c$.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die feldabhängige Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen oberhalb und unterhalb von T_c mit Feldern bis $\mu_0 H = \pm 9$ T gemessen (Abbildung 3.3). Bei $T = 2.1$ K und der Orientierung $H \parallel c$ zeigt die Neukurve einen fast sprunghaften Anstieg der Magnetisierung annähernd auf die Sättigungsmagnetisierung von $4.13 \mu_B$, was gleichzeitig der Remanenz entspricht. Diese bleibt annähernd bis zum Koerzitivfeld H_c von 1.9 T erhalten, die Magnetisierung wechselt also ebenso sprunghaft wie es für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ beobachtet

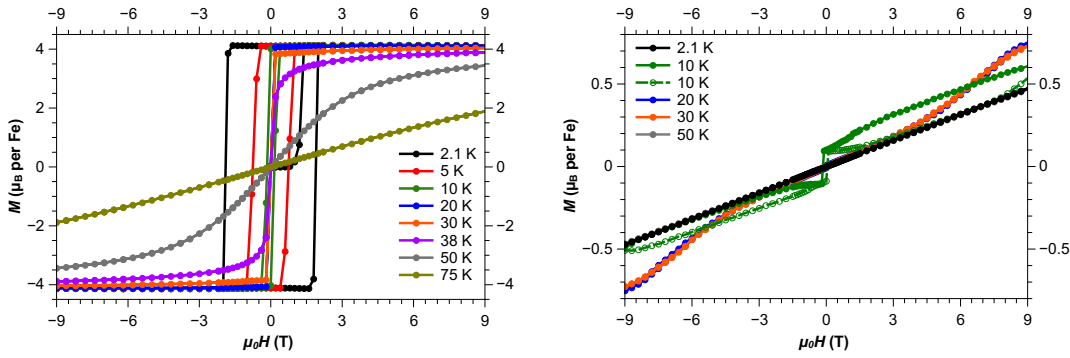


Abbildung 3.3.: Feldabhängige Magnetisierungen für $\text{Fe}_{1/3}\text{TaS}_2$ mit den Feldorientierungen $H \parallel c$ (links) und $H \perp c$ (rechts). In der Abbildung rechts ist die Messung von -9 bis $+9$ T bei 10 K mit offenen Kreisen gezeigt.

wurde.⁴⁷ Die ausgeprägte Anisotropie der Magnetisierung wird durch die Messung mit $H \parallel ab$ verdeutlicht (Abbildung 3.3 rechts) in der bei $T = 2.1$ K keine Hysterese beobachtet wird. Durch Extrapolation auf die Sättigungsmagnetisierung wurde ein Anisotropiefeld von ~ 79 T abgeschätzt, was noch über den 60 T für $\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$ liegt.⁵³ Mit steigender Temperatur verschmälert sich die Hysterese ($H \parallel c$), bei $T = 20$ K ist diese nicht mehr zu erkennen. Erst bei T_c wird der Verlauf der Magnetisierung weicher, was bei $T = 50$ K ausgeprägter ist, bei 75 K wird eine lineare Feldabhängigkeit beobachtet, was paramagnetischem Verhalten entspricht. Für die Orientierung $H \perp c$ wird bei keiner Messung bis $T = 50$ K (die annähernd identisch mit der bei Messung bei 2 K ist) eine Sättigung der Magnetisierung erreicht und die Werte bleiben unter $1 \mu_B$. Bei 20 und 30 K ist ein leicht gekrümmter Verlauf zu erkennen, bei 10 K prägt sich eine Hysterese aus. Diese besteht aus einer kleinen sprunghaften Änderung um das Nullfeld herum und einer kontinuierlichen Hysterese im höheren Feldbereich.

Die Ergebnisse deuten auf eine ferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente hin. Ein weiteres deutliches Indiz dafür sind frequenzunabhängige Maxima im Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität (χ' und χ''). Die Messungen mit $H_{DC} = 0$ Oe, $H_{AC} = 3$ Oe und $H \parallel c$ widersprechen jedoch dieser Erwartung (Abbildung 3.4). Beide Komponenten zeigen eine deutliche Frequenzabhängigkeit. In den χ' -Kurven verschiebt sich das Maximum nur gering mit der Frequenz, allerdings entwickelt sich mit abnehmender Frequenz eine Schulter hin zu niedrigeren Temperaturen. In den χ'' -Kurven verschiebt sich das Maximum mit abnehmender Frequenz zu niedrigeren Temperaturen und die Breite des Signals nimmt erheblich zu. Für die Probenorientierung $H \perp c$ lassen sich keine Maxima in der AC-Magnetisierung nachweisen (Abbildung 3.4). Der Anstieg des Signals mit sinkender Temperatur besonders für 10 kHz in der χ'' -Kurve (unabhängig von der Probenorientierung) ist vermutlich auf Verluste durch Wirbelströme zurückzuführen, die durch das Wechselfeld induziert werden. Anhand einer Probe mit der nominellen Stöchiometrie $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ konnte gezeigt werden, dass diese langsame Relaxation der Magnetisierung hier nicht auftritt (siehe Abbildung B.3 auf Seite

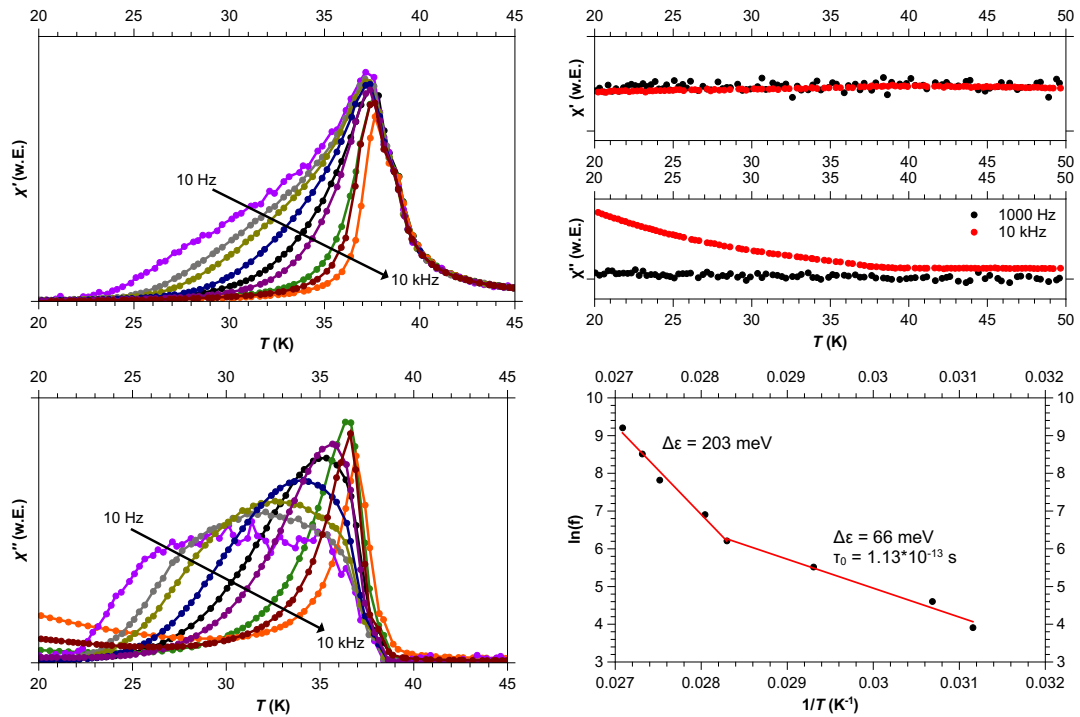


Abbildung 3.4.: Linke Spalte: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der AC-Suszeptibilität, die an Fe_1TaS_2 gemessen wurden. Die Frequenzen sind 10, 50, 100, 250, 500, 1000, 2500, 5000 und 10000 Hz. Rechte Spalte: Messung der AC-Magnetisierung bei zwei Frequenzen mit der Probenorientierung $H \parallel c$ (oben) und Auftragung der Frequenzabhängigkeit von χ'' gegen die reziproke Temperatur (unten).

160 im Anhang). Der magnetische Ordnungspunkt dieser Probe liegt bei 158 K und ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur (160 K)⁴⁷, was die Stöchiometrie zusätzlich bestätigt. Die am Einkristall beobachteten Effekte konnte an zwei polykristallinen Proben mit der Stöchiometrie $\text{Fe}_{0,33}\text{TaS}_2$ qualitativ bestätigt werden (Abbildung B.4 im Anhang, Seite 160). Die Übereinstimmung der Temperaturmaxima in den χ' -Kurven ist insbesondere mit PS15 sehr gut (37-38 K), ebenso ist eine merkliche Frequenzabhängigkeit der Maxima in den χ'' -Kurven zu beobachten, wenn auch weniger ausgeprägt. Analoges Verhalten wird die Probe PS119 gefunden, allerdings wird auch eine Frequenzabhängigkeit in den χ' -Kurven beobachtet und die Maxima treten bei niedrigeren Temperaturen auf (32-29 K). Die niedrigere Ordnungstemperatur könnte für diese Probe auf einen höheren Gehalt an Fe hinweisen, was in Übereinstimmung mit dem größeren Gitterparameter c ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen an der Probe PS15 belegen, dass die Effekte auch an einer polykristallinen Probe reproduzierbar sind. Die Abweichungen des Verhaltens in den χ' - und χ'' -Kurven kann insbesondere auf die polykristalline Form der Probe zurückgeführt werden, da in dieser die Orientierung der Kristallite für die Magnetisierungsmessung statistisch ist, für die einkristalline Probe wurden nur zwei Extrema untersucht, die sich vollständig unterscheiden.

Generell zeigen χ'' -Kurven magnetische Verlustleistungen an (nicht in Phase), während in χ' -Kurven Prozesse auftreten, die dem AC-Feld in Phase folgen.¹⁰² Langsame Relaxation der Magnetisierung kann verschiedene Ursachen haben^{102,103}, wobei insbesondere Spin-Glass/Spin-Eis Verhalten und Dynamik der Domänenwände zu diskutieren sind, wobei Phänomene wie Einzelketten-/ Einzelmolekülmagnetismus von vorn herein ausgeschlossen werden können. Die eindeutige Sättigung der Magnetisierung bei Temperaturen von 30 K und darunter spricht gegen Frustration der magnetischen Momente als Ursache für die langsame Relaxation der Magnetisierung. In Betracht zu ziehen ist die alternierende Anordnung der Fe^{2+} -Ionen entlang der c -Achse in der $\sqrt{3a}$ -Überstruktur gegenüber der linearen Anordnung in der $2a$ -Überstruktur. Diese kann bei endlicher Temperatur durch die Fluktuationen der Spins möglicherweise zu einer temporären und zeitlich schnell variierenden Frustration der Momente führen. Sehr plausibel ist auch die Dynamik der Domänenwände und Rotation der Magnetisierung in den Domänen als Ursache für die langsame Relaxation der Magnetisierung. Generell ist bei hohen Ordnungstemperaturen auch eine höhere Frequenz nötig um diese Relaxationsprozesse über die AC-Suszeptibilität zu verfolgen (bis zu 10^5 - 10^6 Hz bei T_c bis zu 1000 K).^{102,103} Die hier gefundenen Ergebnisse mit $T_c = 38$ K und $f = 10^2$ - 10^4 Hz sind mit dieser Tendenz übereinstimmend. Beispiele anderer magnetisch harter, ferromagnetischer Materialien ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ¹⁰⁴, DyAl_2 ¹⁰⁵) aus der Literatur zeigen praktisch identische Charakteristika: annähernd konstantes Maximum in den χ' -Kurven mit Ausprägung einer Schulter bei niedrigerer Temperatur und kleinerer AC-Frequenz, starke Frequenzabhängigkeit des Maximums in den χ'' -Kurven. Daher kann geschlossen werden, dass in den vorliegenden Proben nicht magnetische Frustration sondern die Dynamik der Momente in den Domänen und der Domänenwände Ursache für die Relaxation der Magnetisierung ist.

Durch eine Auftragung des Logarithmus der Frequenz f gegen die reziproke Temperatur der Maxima in den χ'' -Kurven können nach dem Arrhenius-Gesetz Rückschlüsse auf die charakteristische Relaxationszeit τ_0 und die Aktivierungsbarriere $\Delta\epsilon$ gezogen werden.^{103,105} Die entsprechende Auftragung in Abbildung 3.4 weist auf zwei Aktivierungsbarrieren hin. Für den Bereich hoher Frequenzen wird ein Wert von 203 meV erhalten, bei niedrigeren Frequenzen sinkt dieser Wert auf 66 meV (Vergleichbar mit DyAl_2 , 40 meV¹⁰⁵). Der Wert von $\tau_0 = 1.13 \cdot 10^{-13}$ s ist physikalisch sinnvoll und ist mit dem Wert für $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ vergleichbar.¹⁰⁴ Die mit den hohen Frequenzen assoziierte Barriere ist mit einem physikalisch nicht sinnvollen Wert von τ_0 verbunden ($3 \cdot 10^{-33}$ s). Es ist zu vermuten, dass das Maximum in den χ' -Kurven (für alle Frequenzen) mit der Ausbildung der spontanen Magnetisierung und der Domänen am Phasenübergang verbunden ist, während die Ausprägung der Schulter bei niedrigeren Temperaturen einem thermisch aktivierten Prozess entspricht, der sich mit abnehmender Temperatur verlangsamt, zum Beispiel Rotation der Domänenwände.

Magnetotransporteigenschaften

Der elektrische Widerstand von $\text{Fe}_{1/3}\text{TaS}_2$ (siehe Abbildung 3.5 links) nimmt von $2.79 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bei $T = 300 \text{ K}$ auf $6.20 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ bei 2 K ab, was in einem ausgesprochen hohen Restwiderstandsverhältnis (RRR) von 45 resultiert, der die besten Literaturwerte (11.4 , $\text{Fe}_{0.348}\text{TaS}_2$ ⁴⁸) um einen Faktor von 4 übertrifft. Dieses ist auf die sehr gut eingestellte Stöchiometrie der Probe zurückzuführen, wodurch eine geringe Streuung der Ladungsträger an Defekten der Überstruktur erfolgt. Charakteristisch ist der abrupte Abfall des Widerstandes nahe T_c . Aus der ersten Ableitung $d\rho_{xx}/dT$ wurde ein Wert von 37 K erhalten, der gut mit dem Wert aus der DC-Magnetisierung (38 K) übereinstimmt. In einem Magnetfeld von 9 T treten unterhalb von 100 K signifikante Effekte in Form eines negativen Magnetwiderstandes (MR-Effekt, transversale Geometrie) auf. Mit abnehmender Temperatur steigt dieser bis auf einen Maximalwert von -70% bei 39 K , was wiederum dem Wert von T_c entspricht. Mit weiter fallender Temperatur nimmt der MR-Effekt auf 0% ab und erreicht bei 2 K einen Wert von $+4 \%$. Der negative MR-Effekt entspricht dem typischen Bild dieser Verbindungen und reflektiert die unterdrückte Streuung der Ladungsträger durch die dynamische Unordnung der magnetischen Momente und ist in dieser Probe aber außerordentlich stark ausgeprägt. Bemerkenswert ist, dass bei 2 K und 9 T kein negativer MR-Effekt beobachtet wird, da typischerweise $5\text{-}10 \%$ MR-Effekt erhalten bleiben.⁴⁸ Auch diese Beobachtung wird in dem Bild eines annähernd defektfreien Gitters der Fe^{2+} -Ionen verständlich.

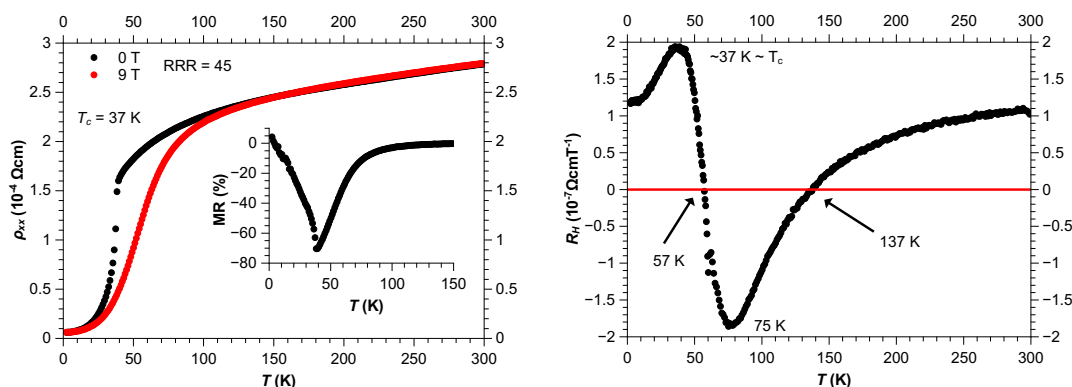


Abbildung 3.5.: Links: Temperaturabhängiger Widerstand im Nullfeld und mit $\mu_0 H = 9 \text{ T}$. Im Einschub ist der daraus erhaltene temperaturabhängige MR-Effekt gezeigt. Rechts: Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten, die Temperaturen der Maxima und Vorzeichenwechsel sind angezeigt.

Der Hall-Koeffizient R_H weist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf (Abbildung 3.5 rechts). Bei 300 K zeigt der positive Wert von $1.05 \cdot 10^{-7} \Omega\text{cmT}^{-1}$ eine p -Typ Leitung an, mit abnehmender Temperatur fällt der Wert und bei 137 K wechselt das Vorzeichen. Bei 75 K wird ein Maximum von $-1.86 \cdot 10^{-7} \Omega\text{cmT}^{-1}$ erreicht, woraufhin bei 57 K wiederum das Vorzeichen wechselt. Bei 37 K ($\hat{=} T_c$) wird das Maximum von $1.91 \cdot 10^{-7} \Omega\text{cmT}^{-1}$ erreicht. Nahe 2 K fällt der Wert für R_H wieder gegen den initialen Wert. Der doppelte Wechsel des Vorzeichens sowie das

Maximum im negativen Bereich nahe T_c ist unter anderem von den Verbindungen $\text{Cr}_{\frac{1}{3}}\text{NbS}_2$ und $\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ bekannt und in dieser Arbeit wurde allerdings ein etwas abweichendes Verhalten für $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ berichtet.⁵² Der Vorzeichenwechsel zurück zu positiven Werten unterhalb T_c wurde nicht beobachtet, allerdings wurden auch nur wenige Messpunkte aufgenommen. Der Vorzeichenwechsel wirft die Frage nach der Ursache auf: es könnte ein Wechsel des Ladungsträgertyps eintreten oder auch ein ausgeprägter Beitrag eines anomalen Hall-Effektes (AHE) mit entgegengesetztem Vorzeichen vorliegen, wie für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ über einen begrenzten Temperaturbereich gefunden wurde.⁵³

Für eine tiefere Analyse der Magnetotransporteigenschaften wurden feldabhängige Messungen des Magnet- und Hall-Widerstandes durchgeführt, insbesondere bei Temperaturen um und unterhalb von T_c . Der MR-Effekt (Abbildung 3.6) zeigt bei 75 K einen signifikanten Wert von bis zu -14 % und den Verlauf einer umgekehrten Parabel. Für 50 K wird eine Tendenz zur Sättigung bei höherem Feld beobachtet und bei ± 9 T werden über -50 % für den MR-Effekt erreicht. Bei T_c ist dieses Verhalten noch ausgeprägter und der Wert beträgt schon bei ± 1.8 T -50 % und bei ± 9 T werden -70 % erreicht. Mit weiter fallender Temperatur nimmt auch der maximale MR-Effekt wieder ab und der Verlauf in Abhängigkeit vom magnetischen Feld ist weniger abrupt. Bei 5 und 2 K ist der MR-Effekt klein, zeigt aber Hystereseeffekte mit Maxima im Bereich von H_c . Für $T = 2$ K wurde eine vollständige Hysterese aufgenommen, wobei der Magnetwiderstand beginnend im Nullfeld deutlich höher ist im Vergleich zum Zustand bei gesättigter Magnetisierung. Auch dies reflektiert eine starke Streuung an entgegengesetzten magnetischen Domänen, wodurch Ladungsträger mit Spin-up und Spin-down Orientierung effizient gestreut werden.

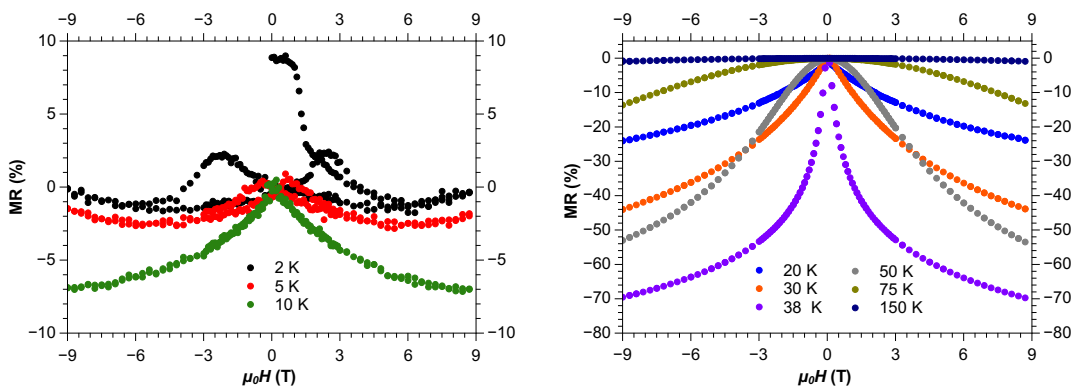


Abbildung 3.6.: Feldabhängigkeit des Magnetwiderstandes bei verschiedenen Temperaturen.

Die Feldabhängigkeit des Hall-Widerstandes (Abbildung 3.7) ist bei 300 K linear, der aus der Steigung erhaltene Wert für R_H von $9.09 \cdot 10^{-7} \Omega \text{cmT}^{-1}$ ist in guter Übereinstimmung mit der temperaturabhängigen Messung. Bereits bei 150 K ist die Steigung negativ, was dem bereits diskutierten Vorzeichenwechsel entspricht. Die Diskrepanz in der Temperatur liegt in der Messmethode, da für die temperaturabhängige Messung zwei Messungen (± 9 T) notwendig sind, bei denen die

Temperatur mit einer konstanten Rate geregelt wird, was einen systematischen Versatz zwischen Soll- und Ist-Temperatur auslöst. Bei 75 K wird ein starkes, nicht lineares Signal beobachtet, das mit dem negativen Maximum der temperaturabhängigen Messung korreliert. In dem Bereich 50 K - 38 K wird ein feldabhängiges Maximum beobachtet, das sich mit abnehmender Temperatur von 2.5 auf 0.2 T verschiebt. Im Bereich 30 bis 20 K fällt der Hall-Widerstand erheblich ab, die Maxima sind weniger ausgeprägt und das Signal ist überwiegend linear mit positiver Steigung. Bei 10 K und darunter bleibt das lineare Verhalten erhalten, es kommt jedoch eine Hysterese hinzu die ebenso markant ausgeprägt ist wie in den Magnetisierungskurven (Abb. 3.3).

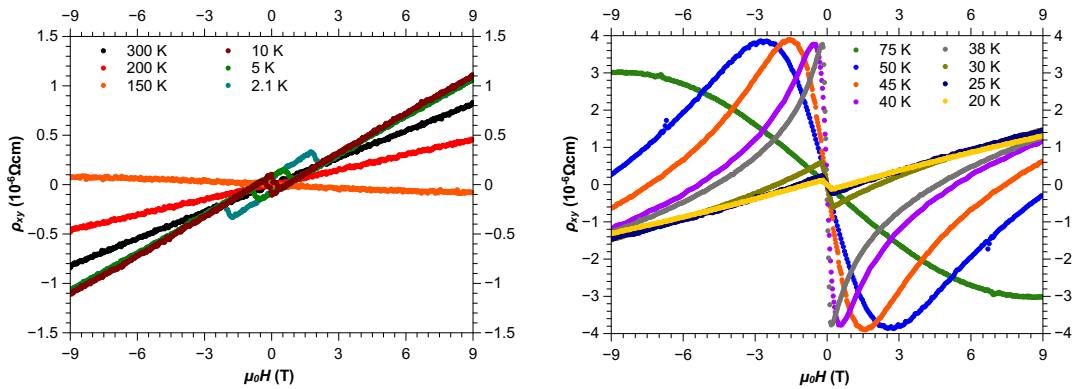


Abbildung 3.7.: Feldabhängigkeit des Hall-Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen.

Die Ergebnisse der Messungen legen nahe, dass in $\text{Fe}_{1/3}\text{TaS}_2$ ein ausgeprägter AHE auftritt, der die Transporteigenschaften des Materials erheblich beeinflusst. Die ausgeprägten Maxima in den Messungen von ρ_{xy} im Intervall um T_c werfen die Frage auf, ob der AHE alleine zur Erklärung ausreicht. Die Form des Messsignals folgt nicht dem Verlauf der $M(H)$ Kurven und daher ist eine detailliertere Analyse notwendig, um den möglichen Einfluss eines topologischen Hall-Effektes (THE) zu überprüfen. Daher wurden die Messdaten der feldabhängigen Magnetisierung sowie des Magnet- und Hall-Widerstandes nach Gleichung 1.8 angepasst. Es muss angemerkt werden, dass eine Anpassung der Daten mit einer linearen Skalierung von ρ_{xx} anstatt einer quadratischen insbesondere um T_c zu einer unzureichenden Anpassung führt. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Anpassung mit linearer oder quadratischer Skalierung äquivalent. Für die Auswertung wurde die quadratische Skalierung angenommen, um die gesamten Daten nach einem Modell anzupassen.

Die Übereinstimmungen zwischen Modell und den Messdaten ist überzeugend (Abbildung 3.8), kleine Differenzen bei den Messungen um T_c sind vermutlich auf unterschiedliche Dichten der Messpunkte zurückzuführen. Diese war bei der Messung der Magnetisierung deutlich geringer, um den hohen Zeitaufwand (mehrere Tage) der Messungen zu begrenzen. Aus den Anpassungen wurden der normale Hall-Koeffizient R_H und daraus die Ladungsträgerdichte n_h erhalten. Die Werte variieren im Temperaturbereich von 2-75 K nur geringfügig, wobei um T_c eine Anomalie mit einem Minimum von $n_h = 2.7 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ erreicht wird (siehe Abbildung

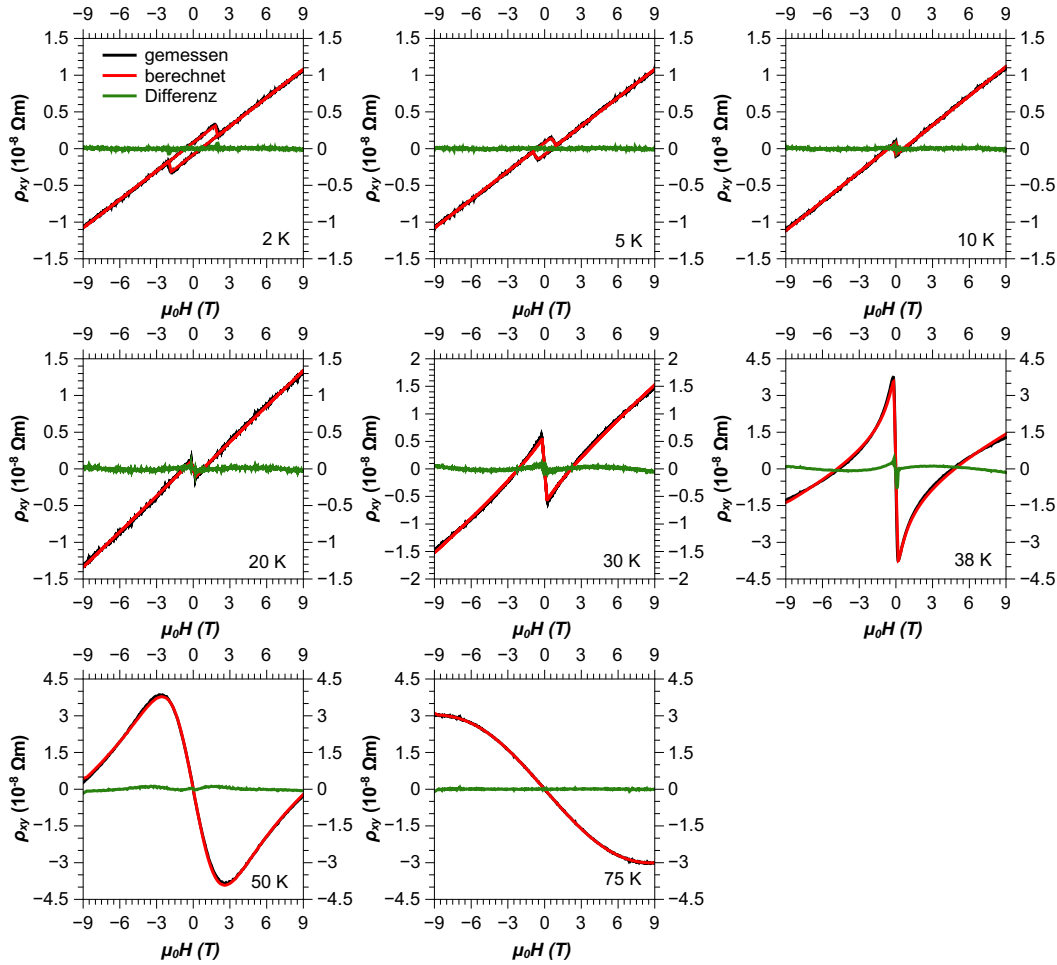


Abbildung 3.8.: Darstellung der gemessenen und berechneten Hall-Spannung mit Differenzen.

3.9). Nimmt man bei 300 K nur Beiträge des normalen Hall-Effektes an, so wird aus der linearen Steigung $R_H = 9.09 \cdot 10^{-10} \text{ } \Omega\text{mT}^{-1}$ und somit $n_h = 6.9 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ erhalten. Das heißt die Zahl der Ladungsträger variiert nur geringfügig. Die Ladungsträgerdichte steht im Einklang mit Literaturwerten von $\sim 2.3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ - $1.4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ für $\text{Fe}_{0.28}\text{TaS}_2$ und $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$.^{53,106}

Die Beweglichkeit der Ladungsträger μ_h fällt von $183 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 2 K um eine Größenordnung auf $17 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei T_c ab, danach nimmt μ_h nur noch geringfügig ab. Der Skalierungsparameter S_H des anomalen Hall-Widerstandes hat bei 2 K einen Wert von -0.75 V^{-1} (Abbildung 3.9), was im Vergleich mit $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ ($S_H = 1.93 \cdot 10^4 \text{ V}^{-1}$)⁵³ um Größenordnungen kleiner ist und ein anderes Vorzeichen aufweist. Die Unterschiede können zum Teil begründet werden: Zunächst ist der Widerstand bei 2 K für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ um etwa eine Größenordnung größer, was durch die quadratische Skalierung mit ρ_{xx} zwei Größenordnungen bewirkt. Zudem sind die Hallspannung und Magnetisierung für beide Verbindungen bei $T \leq 10 \text{ K}$ und $\mu_0 H = 9 \text{ T}$ annähernd identisch, die abrupten Sprünge in den ρ_{xy} -Messungen (entsprechend der Umkehr der Magnetisierung) sind für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ deutlich größer.

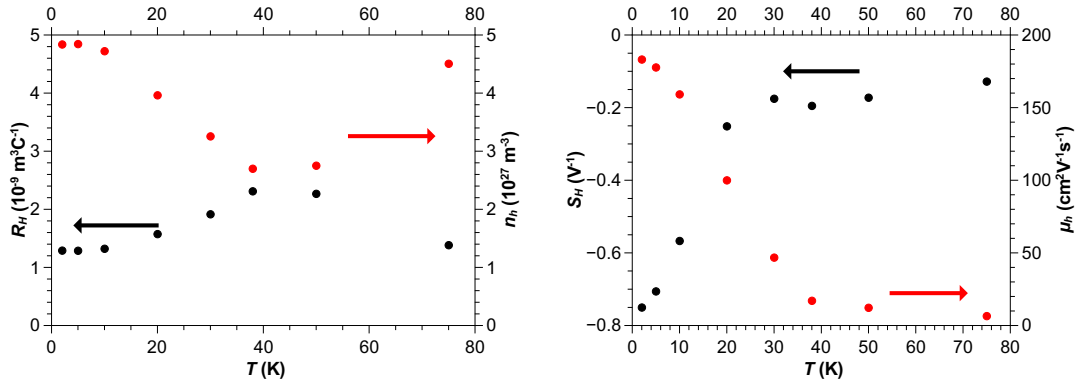


Abbildung 3.9.: Normaler Hall-Koeffizient R_H und Ladungsträgerdichte n_h (links) sowie Ladungsträgermobilität μ_h und Skalierungsfaktor S_H des anomalen Hall-Effektes (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur.

Dennoch kann mindestens eine Größenordnung Unterschied in S_H nicht mit diesen Argumenten erklärt werden. Mit steigender Temperatur sinkt der Betrag von S_H gegen T_c und bleibt dann bis 75 K annähernd konstant bei $\sim -0.2 \text{ V}^{-1}$. Für S_H wird unter der Annahme eines intrinsischen Mechanismus keine Temperaturabhängigkeit erwartet, wie es zum Beispiel in MnSi realisiert ist.¹⁰⁷ Eine ähnliche Varianz ist aber auch für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ beschrieben worden und wurde mit inelastischer Streuung begründet.⁵³ Es fällt auf, dass μ_h und S_H offenbar korrelieren. In diesem Zusammenhang ist also eine Abschätzung der mittleren freien Weglänge l der Ladungsträger nach $l = (3\pi^2/n^2)^{1/3}\hbar/e^2\rho_{xx}$ ⁵⁶ instruktiv. Die Werte fallen von 66 nm bei $T = 2 \text{ K}$ auf 5.1 nm bei T_c , und eine weitere Verdoppelung der Temperatur halbiert den Wert auf 2.3 nm. Der Wert von 66 nm ist kleiner als die Domänengrößen der Überstruktur, über die in der Literatur berichtet wurde ($> 100 \text{ nm}$).³⁸ Über die Größen der magnetischen Domänen ist nur für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ bekannt, dass diese stark von der thermischen Behandlung der Probe abhängig sind und im Bereich von $0.1 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ liegen. Auch wenn die Zahlenwerte nur eine Abschätzung sind, weisen sie auf Begrenzungen der magnetischen und strukturellen Domänen als wesentliche Streuzentren bei $T = 2 \text{ K}$ hin. Mit steigender Temperatur spielen Phononen und Magnonen eine zunehmend wichtige Rolle. Rechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) weisen für $\text{Fe}_{0.28}\text{TaS}_2$ auf einen dominanten Einfluss der Gitterschwingungen hin, die auch die abrupte Änderung von ρ_{xx} über T_c hinweg erklären.¹⁰⁸ Allerdings wurde bei diesen Rechnungen statistische Unordnung auf den Fe-Plätzen angenommen, und Rechnungen an der idealisierten Struktur müssen zeigen, ob die Ergebnisse übertragbar sind.

Wie in Kapitel 1.3.2 angeführt wurden für den AHE einer ganzen Reihe ferromagnetischer Materialien verschiedene Bereiche für σ_{xx} und σ_{xy}^{AHE} identifiziert, nach denen sich die Verbindungen eingruppierten lassen. Um $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ entsprechend einzuordnen wurde für die verschiedenen Temperaturen die anomale Hall-Leitfähigkeit σ_{xy}^{AHE} (jeweils bei $\mu_0 H = 9 \text{ T}$) bestimmt und gegen die Leitfähigkeit σ_{xx} im Nullfeld aufgetragen (Abbildung 3.10). Bei $T = 2 \text{ K}$ lässt sich die Verbindung anhand ihrer Leitfähigkeit im intrinsischen Bereich einordnen, in diesem

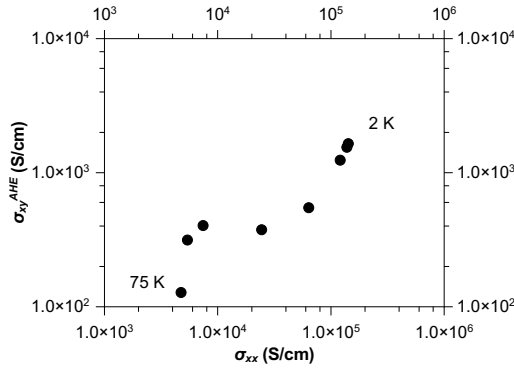


Abbildung 3.10.: Auftragung der anomalen Hall-Leitfähigkeit σ_{xy}^{AHE} gegen die Leitfähigkeit σ_{xx} im Nullfeld.

Bereich wird der Mechanismus über die Berry-Phase als überwiegende Ursache angenommen.⁸² Auch der Wert von σ_{xy}^{AHE} ist in Übereinstimmung mit Daten einer Reihe anderer Verbindungen im intrinsischen Bereich. Allerdings wird für $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ eine starke Temperaturabhängigkeit gefunden, anders als bei zahlreichen anderen Materialien die in dieses Regime fallen, was eine interessante Ausnahme darstellt.

Der ungewöhnlichste Aspekt der Magnetotransporteigenschaften von $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ ist der ungewöhnlich starke negative MR-Effekt nahe T_c , der auch in den ρ_{xy} -Daten durch ausgeprägte, feldabhängige Maxima reflektiert wird. Die Hallspannung lässt sich additiv über den normalen Hall-Effekt und den anomalen Hall-Effekt mit quadratischer Skalierung der ρ_{xx} -Messwerte erklären. Allerdings gibt es zu diesem Zeitpunkt keinen Hinweis auf einen topologischen Hall-Effekt. Das herausragend große RRR der Probe weist auf einen hohen Ordnungsgrad der Überstruktur und nahezu ideale Stöchiometrie hin und ermöglicht in der Folge große freie Weglängen der Ladungsträger bei tiefen Temperaturen. Dieses lässt sich als Hauptursache für den großen MR-Effekt um T_c angeben: Werden durch ein externes Feld die Spinfluktuationen unterdrückt, dann wird auch deren Anteil zum elektrischen Widerstand unterdrückt und der durch Phononen und Defekte beeinflusste Teil wird deutlicher sichtbar. Ist der Anteil am Restwiderstand durch Defekte sehr gering, so ist der relative Anteil von Spinfluktuationen und Phononen bei Temperaturen nahe T_c sehr groß. Spinfluktuationen scheinen in diesem Temperaturbereich einen überwiegenden Anteil am elektrischen Widerstand zu tragen. Die Situation scheint in $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ anders zu sein: In Magnetfeldern bis zu 9 T werden selbst nahe T_c vergleichsweise geringe, negative MR-Werte von circa 5 % erreicht.^{48,53} Diese nehmen erst zu, wenn die $\sqrt{3a}$ -Überstruktur ausgebildet wird (mindestens ab $\text{Fe}_{0.28}\text{TaS}_2$ ⁵⁴), und für $\text{Fe}_{0.308}\text{TaS}_2$ werden mindestens -40 % für den MR-Effekt erreicht.⁴⁸ Die Domänen der $\sqrt{3a}$ -Überstruktur scheinen intrinsisch größer zu sein und zusätzlich bilden sich hier Vortices mit gegenteiligem Drehsinn aus.³⁸ Diese Befunde eröffnen Erklärungsansätze für eine große intrinsische freie Weglänge der Ladungsträger in der $\sqrt{3a}$ -Überstruktur oder dynamische beziehungsweise chirale Spintexturen nahe der Ordnungstemperatur, die die Ladungsträger auf beiden Spin-Kanälen (Spin-up und Spin-down) sehr effizient streuen. Die Messungen der

AC-Magnetisierung weisen auf jeden Fall auf dynamische Prozesse hin, die mit abnehmender Temperatur abrupt um T_c eintreten und sich mit weiter abnehmender Temperatur verlangsamen, was nur für $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ nachgewiesen werden konnte.

Der Skalierungsfaktor S_H des anomalen Hall-Effektes ist temperaturabhängig, was den Erwartungen widerspricht. Dieses ist möglicherweise eine intrinsische Eigenschaft der Verbindungen Fe_xTaS_2 , da ein analoges Verhalten auch für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ beobachtet wurde. Allerdings sind bei dieser Verbindung die Vorzeichen von S_H und dem vermuteten inelastischen Beitrag genau entgegengesetzt. Für beide Verbindungen ist ein intrinsischer Beitrag bei $T = 2$ K festzustellen, der mit steigender Temperatur von einem gegensinnigen Beitrag kompensiert wird, das heißt der anomale Hall-Effekt ist in diesen Verbindungen auf mindestens zwei Ursachen zurückzuführen, die jedoch die gleiche Skalierung in ρ_{xx} haben. Die ungewöhnlichen feldabhängigen Verläufe der ρ_{xy} -Werte um T_c lassen zunächst einen topologischen Hall-Effekt vermuten, da sie nicht dem Verlauf der $M(H)$ -Kurven entsprechen. Die detaillierte Analyse hat jedoch gezeigt, dass hier nur die außergewöhnlich starke feldabhängigkeit von ρ_{xx} reflektiert wird. Der hohe Grad an Perfektion, insbesondere in Bezug auf die Stöchiometrie der Probe, erklärt den besonders geringen MR-Effekt bei 2 K und den besonders starken MR-Effekt um T_c : Bei tiefen Temperaturen wird durch den geringen Grad an Unordnung eine große freie Weglänge der Ladungsträger realisiert und die feldabhängigkeit des Widerstandes ist nur geringfügig, insbesondere nach der erstmaligen Magnetisierung aller Domänen (Abbildung 3.6, Messung bei 2 K). Bei dieser Temperatur tragen die wenigen fehlgeordneten Spins zusammen mit der sehr starken magnetokristallinen Anisotropie nur zu einem geringen Teil zur Streuung der Ladungsträger bei, und insgesamt ist der Restwiderstand klein im Vergleich mit anderen Verbindungen des Typs Fe_xTaS_2 . Bei höheren Temperaturen wirkt sich dementsprechend der Beitrag durch Streuung an Phononen und Magnonen sehr stark aus und die ausgeprägte feldabhängigkeit des elektrischen Widerstandes um T_c legt einen dominierenden Beitrag von Magnonen nahe. Inelastische Wechselwirkungen mit diesen scheinen auch einen dominanten Beitrag zum AHE zu liefern, wie die starke Temperaturabhängigkeit von S_H zeigt. Modellrechnungen belegen, dass es Beiträge mit entgegengesetztem Vorzeichen gibt: Danach lassen sich das Skew-Scattering an repulsiv wirkenden Streuzentren einerseits von dem intrinsischen Beitrag durch die Berry-Phase und dem Side-Jump andererseits abgrenzen.¹⁰⁹ Auch wenn nach der Einordnung von $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ in die verschiedenen Leitfähigkeitsbereiche keine Zuordnung zum Bereich der hochreinen Metalle mit dominantem Skew-Scattering erfolgen konnte⁸², kann dies dennoch ein Hinweis auf die offensichtlich konkurrierenden Beiträge zum AHE in dieser Verbindung sein. Damit ist hier ein interessantes Beispiel einer möglichen Konkurrenz zwischen intrinsischem AHE und Beiträgen durch inelastische Wechselwirkungen mit Magnonen und Phononen gegeben.

In einem weiter gefassten Kontext sind diese Ergebnisse relevant für Untersuchungen an allen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung T_xMQ_2 ($T = 3d$ -Metall; $M = \text{Nb, Ta, Ti, Zr, Hf}$; $Q = \text{S, Se}$): In zahlreichen Beispielen der Literatur wird der Synthese und der anschließenden Analytik in Bezug auf Kristallstruktur und Stöchiometrie vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Dadurch

werden wiederholt widersprüchliche Angaben zu den im Anschluss untersuchten physikalischen Eigenschaften publiziert, insbesondere in Bezug auf den Magnetismus und die Magnetotransporteigenschaften. Erst durch Synthese und Primärcharakterisierung mehrerer Kristallzuchten konnte hier ein Kristall mit sehr hoher Perfektion in Stöchiometrie und damit dem Ordnungsgrad der Fe^{2+} -Ionen erhalten werden. Der Vergleich einer ganzen Reihe von Kristallen mit Variation im Insertionsgrad gibt erst Aufschluss über den Einfluss von Fehlbesetzung auf den Plätzen der 3d-Metallionen. Analysiert man die Ergebnisse einiger Arbeiten zu Fe_xTaS_2 zusammen^{47,48,53,54}, so erhält man einen Überblick darüber, wie ausgeprägt dies sein kann. Dennoch fehlte in dieser Reihe von Verbindungen eine umfassende Untersuchung an $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$, die hiermit vorgelegt wird. Der Vergleich der Ergebnisse aus der Literatur und den Proben GPT16, GPT18 und GPT21 zeigt, wie sensibel insbesondere der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen im Limit des Restwiderstandes auf kleine Abweichungen von der Idealstöchiometrie reagiert. Der Magnetismus ist in dieser Verbindung aufgrund der starken magnetokristallinen Anisotropie nicht ausgeprägt anfällig für Defekte/Fehler der Überstruktur. Dies ist bei Verbindungen mit antiferromagnetischer Ordnung oder einem sehr weichen Ferromagnetismus interessant, wo die Konkurrenz von Austauschwechselwirkung, DM-Wechselwirkung (für $\text{T}_{\frac{1}{3}}\text{MQ}_2$) und Störungen durch fehlende oder überzählige Momente auf der Überstruktur der 3d-Ionen besonders labil ist. Weiterhin ist interessant, ob das Vorzeichen von S_H möglicherweise systematisch bei allen Verbindungen T_xMQ_2 an die Überstruktur gekoppelt ist.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden an ausgewählten Übergangsmetall-dichalkogeniden Untersuchungen zu deren Realstruktur beziehungsweise deren Magnetotransporteigenschaften durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse werden im Folgenden kurz zusammengefasst, eingeordnet und es wird ein Ausblick auf resultierende Fragen und weitere Arbeiten gegeben.

Die erfolgreiche Modellierung der strukturellen Fehlordnung in Bezug auf Stapelfehler und turbostratische Unordnung in $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ belegt das Potential des gewählten Superzellansatzes, um die Realstrukturen nanostrukturierter Schichtverbindungen zu erfassen. In der vorliegenden Arbeit konnte die synergistische Nutzung von XRPD- und PDF-Daten zur Verfeinerung eines gemeinsamen Modells als besonders vorteilhaft herausgearbeitet werden. Mit diesem Modell werden Informationen über die lokale Ordnung, beginnend bei den Koordinationspolyedern in der Struktur, über Sequenzen benachbarter Schichten und deren Fehlordnung bis hin zur langreichweitigen Ordnung erhalten. Damit gelingt die Beschreibung verschiedener Fehlordnungsgrade von zufällig angeordneten Dichalkogenidschichten über Sequenzen mit Stapelfehlern bis hin zu perfekter, langreichweitiger Ordnung. Die Auswertung der PDF-Daten liefert wichtige Informationen über die Domänengröße, die sich separat von Stapelfehlern, Mikroverspannung und statischer Unordnung extrahieren lässt. Aufgrund der Dämpfung der PDF, welche durch die Domänengröße als auch durch die instrumentelle Auflösung verursacht wird, ist dieser Vorteil auf Partikel von unter circa 10 nm begrenzt.

Das hier verwendete Modell hat jedoch auch Limitierungen, wie insbesondere der Vergleich mit den TEM-Untersuchungen belegt: Effekte, die sich der Beschreibung mit einer Elementarzelle entziehen können nicht erfasst werden. Dies betrifft zum Beispiel die Verbiegung von Dichalkogenidschichten sowie uneinheitliche Stapelhöhen oder laterale Ausdehnung der Schichtpakete. Zu bedenken ist auch, dass die Domänengrößen durch Verteilungsfunktionen beschrieben werden, was im Modell nicht berücksichtigt wurde. Zusätzlich wurden die durch Mikroverspannung hervorgerufenen Effekte nicht modelliert. Diese sind jedoch erheblich, wie die TEM-Aufnahmen belegen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass durch zusätzliche Parameter deren Korrelation steigt. Dies macht das Modell letztlich sogar weniger aussagekräftig. Daher ist die Beschränkung im gewählten Modell sinnvoll, um die wesentlichen Parameter der Mikrostruktur zu erfassen. Die im Rahmen der Arbeit erzielten Ergebnisse belegen eindrücklich, dass eine adäquate Modellierung sowie ein umfassendes Methodenspektrum notwendig sind, um die Struktur eines Materials möglichst vollständig und valide zu erfassen.

Weitere Arbeiten lassen sich unter verschiedenen Aspekten motivieren: Für die Synthese von nanostrukturiertem $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ stehen verschiedene präparative Routen zur Verfügung, wie zum Beispiel Solvothermalsynthese, Heißinjektion oder Exfoliation. Welchen Einfluss haben diese auf die strukturelle Fehlordnung, gibt es

Methoden die auch unter kinetischer Kontrolle zu vergleichsweise gut geordneten Proben führen? Welche thermischen Behandlungen sind zur Ausheilung der turbostratischen Fehlordnung und Stapelfehler notwendig? Diese Fragen ergeben sich aus der Arbeit an den MoS₂-Katalysatoren, bei denen beobachtet wurde, dass eine Temperaturbehandlung bei 873 K nicht ausreicht, um die Defekte auszuheilen. Wie ändert sich die Mikrostruktur unter mechanischer Belastung (zum Beispiel Kugelmahlen)? Diese Frage ergibt sich aus der Nutzung von MoS₂ als Schmiermittel und kann mit *in-situ* Untersuchungen an Synchrotronquellen aufgeklärt werden. Methodisch wäre es interessant eine Modellierung von Stapelfehlern in Röntgenbeugungsdaten ohne die Randbedingung einer Elementarzelle durchführen zu können. Damit könnten weitere Effekte wie verbogene Schichten oder Schichtpakete mit variabler Länge einzelner Schichten modelliert werden. Dies ist insbesondere für Proben mit Domänen im Nanometerbereich interessant, da hier die Grenzen des Konzeptes der Elementarzelle erreicht sind. In Anbetracht der Fülle an Materialien, die in Schichtstrukturen kristallisieren oder als solche beschrieben werden können, bieten sich auch abseits der Übergangsmetalldichalkogenide zahlreiche Anwendungsgebiete für die Modellierung von Stapelfehlern und turbostratischer Fehlordnung. Besonders attraktive Materialien stellen solche mit magnetischen Ordnungsphänomenen dar, da der magnetische Austausch unter anderem vom Abstand der Ionen (= magnetische Momente) abhängt. Wenn sich dieser über Stapelfehler manipulieren lässt, ist ein Einfluss der Realstruktur auf die Eigenschaften zu erwarten.

Die Arbeiten zu den Magnetotransporteigenschaften von HfTe₂ haben belegt, dass diese Verbindung bei $T = 2$ K einen bis $\mu_0 H = 9$ T nicht sättigenden MR-Effekt von bis zu 1350 % aufweist. Die über den Hall-Effekt nachgewiesene ausgesprochen gute Kompensation der Ladungsträger erlaubt eine Erklärung des Effektes im Rahmen des bekannten orbitalen MR-Effektes und die Ergebnisse leisten einen Beitrag zur Diskussion, bei welchen chemisch-physikalischen Bedingungen der MR-Effekt in halbmolekularen Verbindungen auftritt. Limitierend für die Größe des MR-Effektes ist bei HfTe₂ insbesondere die Reinheit des Hafniums und die Qualität der Kristalle. Für die Herstellung sehr guter Einkristalle müssen die Parameter, insbesondere die Temperatur, exakt kontrolliert werden. In einer weiteren Arbeit, die derzeit in Vorbereitung zur Veröffentlichung ist, konnte der MR-Effekt durch Kristallisation aus flüssigem Tellur anstelle der chemischen Transportreaktion auf annähernd 10000 % bei $T = 2$ K und $\mu_0 H = 9$ T gesteigert werden. Aufgrund der intrinsisch limitierten Reinheit von Hf (Zr als Verunreinigung) wird HfTe₂ mit vergleichbarer Reinheit, wie es für WTe₂ und MoTe₂ erreicht wurde, nicht realisierbar sein. Da sich Verunreinigungen in Halbmolekularen durch eine geringere Ladungsträgermobilität negativ auf die Größe des MR-Effektes auswirken, bietet die Substitution im Anionen- oder Kationenteilgitter keinen sinnvollen Ansatz für weitere Untersuchungen. In den letzten Jahren wurden praktisch alle anderen binären, halbmolekularen Übergangsmetalldichalkogenide im Hinblick auf MR-Effekte untersucht. An ZrTe₂ wurde dies allerdings bislang nur an dünnen Filmen durchgeführt, daher sollte eine komplementäre Untersuchung am Volumenmaterial erfolgen. Die große Vielfalt an Untersuchungen binärer halbmolekularer

Verbindungen hat zu einer Fülle an Information über deren elektrische Transporteigenschaften und zum Teil auch über die Topologie deren Bandstrukturen geführt. Mit diesen Daten ist eine Grundlage geschaffen, um auf dem Gebiet der sogenannten topologischen Materialien klarere Beziehungen herauszuarbeiten, welche Eigenschaften eindeutig von der Topologie der Bandstruktur abhängig oder unabhängig sind.

Die Verbindung $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ wurde umfassend in Bezug auf den Magnetismus und die resultierenden Magnetotransporteigenschaften untersucht. Die wichtigste Voraussetzung war die erfolgreiche Optimierung der Kristallzucht, um die exakte Stöchiometrie in Fe_xTaS_2 einzustellen. Durch das Auffinden geeigneter Verbindungen, die bei geringer Konzentration effizient als Transportmittel beim chemischen Gasphasentransport wirken, konnte die Abweichung in der Stöchiometrie des Fe-Gehaltes zwischen Ausgangs- und Quellenbodenkörper erheblich verringert werden. Dies ist von generellem Interesse, da die physikalischen und strukturellen Eigenschaften der Verbindungen T_xMQ_2 ($\text{T} = 3\text{d-Metall}$; $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) sensibel auf den Gehalt an T reagieren, was die Synthese von Kristallen mit definierter Stöchiometrie verlangt. Weiterhin konnte mit Röntgenbeugung an dünnen Kristallen in [001]-Orientierung demonstriert werden, dass mit dieser Methode schnell die Überstruktur bestimmt werden kann. Die Methode ist an einem Pulverdiffraktometer realisierbar und damit weniger aufwendig und bietet gleichzeitig eine bessere Statistik über das Probenvolumen als Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie. TEM-Untersuchungen sind aber nach wie vor als komplementär anzusehen, da mit diesen Überstrukturdomänen detektiert werden können wie zum Beispiel sternenförmige Vortices, die für die $\sqrt{3}\text{a}$ -Überstruktur typisch sind.

Das magnetische Verhalten weist Parallelen zu dem von $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$ auf, insbesondere die ausgeprägte uniaxiale Anisotropie und die resultierende Eigenschaft eines Hartmagneten. Die langsame Relaxation der Magnetisierung ist eine Besonderheit von $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$, die vermutlich auf die Dynamik der magnetischen Domänenwände oder der Domänen zurückzuführen ist. Die besonders gut eingestellte Stöchiometrie der Probe spiegelt sich auch im elektrischen Transport wieder: Der sehr kleine Restwiderstand kann darauf zurückgeführt werden, dass nur eine sehr geringe statische Fehlordnung auf den Plätzen der Fe^{2+} -Ionen vorliegt. Daher kann im magnetisch geordneten Zustand besonders gut der Einfluss von Spinfluktuationen auf den elektrischen Transport beobachtet werden, was den starken Einfluss eines magnetischen Feldes auf die Leitfähigkeit erklärt. Der Hall-Widerstand lässt sich über eine Kombination von normalem und anomalem Hall-Effekt (AHE) erklären, wobei der Skalierungsfaktor des AHE ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweist verglichen mit dem für $\text{Fe}_{\frac{1}{4}}\text{TaS}_2$. Für weitere Arbeiten ist interessant, ob das Vorzeichen des Skalierungsfaktors generell in direkter Verbindung zu der Art der Überstruktur (2a- oder $\sqrt{3}\text{a}$ -Typ) steht. Da $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$ nur eine sehr geringe Defektdichte aufweist sind die Ergebnisse der Untersuchungen ideal für einen Vergleich mit den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen zum elektrischen Transport. DFT-Rechnungen können auch Hinweise geben, welchen Einfluss Phononen und Magnonen auf den Hall-Widerstand haben, der sich im Experiment als erheblich temperaturabhängig

gezeigt hat. Dieses könnte die aufgestellte Hypothese eines Zusammenspiels von intrinsischem Beitrag durch die Berry-Phase einerseits und inelastischen Wechselwirkungen andererseits stützen.

Die ausgesprochen große chemische Variabilität die durch Substitution in den Verbindungen T_xMQ_2 gegeben ist eröffnet vielfältige Möglichkeiten für weitere Untersuchungen. In ersten Vorarbeiten an polykristallinen Proben, deren Ergebnisse in dieser Arbeit nicht vorgestellt wurden, konnte für die Verbindungsreihe $Fe_{\frac{1}{3}}TaS_{2-x}Se_x$ das Auftreten mehrerer magnetischer Ordnungspunkte nachgewiesen werden. Im nächsten Schritt müssen Einkristalle entsprechender Stöchiometrie gezüchtet und ihre magnetischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert werden. Die Substitution von Schwefel durch Selen ändert strukturelle Parameter durch den größeren Ionenradius von Se^{2-} , aber auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird größer. Beides wirkt sich auf die Austauschwechselwirkungen und damit den Magnetismus aus, was ein interessantes und für diese Verbindungen bislang unerforschtes Feld darstellt. Aufgrund der ausgesprochen vielfältigen magnetischen Ordnungsphänomene und der enormen chemischen Variabilität in der Zusammensetzung von T_xMQ_2 sind diese eine geeignete Plattform für grundlegende Untersuchungen zum Zusammenspiel von chemischer Zusammensetzung, Struktur, magnetischer Ordnung und elektrischem Transport. Besonders die Verbindungen mit der $\sqrt{3}a$ -Überstruktur mit gebrochener Inversionssymmetrie und den resultierenden Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen sind aufgrund der möglichen chiralen magnetischen Strukturen besonders attraktiv vom Blickpunkt der aktuellen Forschung im Gebiet der Festkörperphysik und -chemie.

5. Literaturverzeichnis

- [1] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov und A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10451–10453.
- [2] M. N. Ali, J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q. D. Gibson, L. M. Schoop, T. Liang, N. Haldolaarachchige, M. Hirschberger, N. P. Ong und R. J. Cava, *Nature* **2014**, *514*, 205–208.
- [3] G. Krabbes, H. Oppermann und J. Henke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *470*, 7–17.
- [4] J. C. Wildervanck und F. Jellinek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 309–318.
- [5] R. G. Dickinson und L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1466–1471.
- [6] J. Wilson und A. Yoffe, *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 193–335.
- [7] L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **1947**, *32*, 64–82.
- [8] F. Jellinek, G. Brauer und H. Müller, *Nature* **1960**, *185*, 376–377.
- [9] F. Hulliger, Structural Chemistry of Layer-Type Phases, *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure*, Band 5, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1976**.
- [10] H. Katzke, P. Tolédano und W. Depmeier, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 134111.
- [11] A. Guinier, G. B. Bokij, K. Boll-Dornberger, J. M. Cowley, S. Āurovič, H. Jagodzinski, P. Krishna, P. M. de Wolff, B. B. Zvyagin, D. E. Cox, P. Goodman, T. Hahn, K. Kuchitsu und S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1984**, *40*, 399–404.
- [12] W. Schutte, J. D. Boer und F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 207–209.
- [13] L. Brattås, A. Kjekshus, S. E. Rasmussen, S. Svensson, J. Koskikallio und S. Kachi, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 2783–2784.
- [14] K. Momma und F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [15] B. E. Warren, *Phys. Rev.* **1941**, *59*, 693–698.
- [16] M. Leoni, *Z. Kristallogr.* **2008**, *223*, 561–568.
- [17] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam und M. W. Deem, *Proc. R. Soc. A* **1991**, *433*, 499–520.

- [18] M. Leoni, A. F. Gualtieri und N. Roveri, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 166–173.
- [19] M. Casas-Cabanas, M. Reynaud, J. Rikarte, P. Horbach und J. Rodriguez-Carvajal, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 2259–2269.
- [20] L. Houben, A. N. Enyashin, Y. Feldman, R. Rosentsveig, D. G. Stroppa und M. Bar-Sadan, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24350–24357.
- [21] H. Katzke, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2002**, *217*, 127–130.
- [22] H. Katzke, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2002**, *217*, 149–154.
- [23] A. S. Goloveshkin, N. D. Lenenko, V. I. Zaikovskii, A. S. Golub, A. A. Korlyukov und I. S. Bushmarinov, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 19206–19212.
- [24] S. Bette, R. E. Dinnebier und D. Freyer, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 1706–1718.
- [25] C. M. Ainsworth, J. W. Lewis, C.-H. Wang, A. A. Coelho, H. E. Johnston, H. E. A. Brand und J. S. O. Evans, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3184–3195.
- [26] S. Bette, T. Takayama, K. Kitagawa, R. Takano, H. Takagi und R. E. Dinnebier, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15216–15227.
- [27] E. A. Marseglia, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *3*, 177–216.
- [28] R. Friend und A. Yoffe, *Adv. Phys.* **1987**, *36*, 1–94.
- [29] F. Lévy (Herausgeber), Intercalated Layered Materials, *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure*, Band 6, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1979**.
- [30] J. van den Berg und P. Cossee, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 143–148.
- [31] J. Voorhoeve, N. van den Berg und M. Robbins, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 134–137.
- [32] F. Hulliger und E. Pobitschka, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 117–119.
- [33] G. V. Tendeloo, R. D. Ridder, L. V. Goethem, P. V. Dyck, J. V. Landuyt und S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi A* **1977**, *42*, 319–335.
- [34] B. V. Laar, H. Rietveld und D. Ijdo, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 154–160.
- [35] F. W. Boswell, A. Prodan, W. R. Vaughan und J. M. Corbett, *Phys. Status Solidi A* **1978**, *45*, 469–481.
- [36] S. S. P. Parkin und R. H. Friend, *Philos. Mag. B* **1980**, *41*, 65–93.
- [37] T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai und Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1983**, *52*, 1394–1401.

- [38] Y. Horibe, J. Yang, Y.-H. Cho, X. Luo, S. B. Kim, Y. S. Oh, F.-T. Huang, T. Asada, M. Tanimura, D. Jeong und S.-W. Cheong, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8368–8373.
- [39] S. Fan, I. Manuel, A. al Wahish, K. R. O’Neal, K. A. Smith, C. J. Won, J. W. Kim, S.-W. Cheong, J. T. Haraldsen und J. L. Musfeldt, *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 205119.
- [40] Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov und J. Kishine, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 107202.
- [41] Y. Togawa, Y. Kousaka, S. Nishihara, K. Inoue, J. Akimitsu, A. S. Ovchinnikov und J. Kishine, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 197204.
- [42] R. Aoki, Y. Kousaka und Y. Togawa, *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, 057206.
- [43] N. J. Ghimire, M. A. McGuire, D. S. Parker, B. Sipos, S. Tang, J.-Q. Yan, B. C. Sales und D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 104403.
- [44] Y. Togawa, T. Koyama, Y. Nishimori, Y. Matsumoto, S. McVitie, D. McGrouther, R. L. Stamps, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, I. G. Bostrem, V. E. Sinitsyn, A. S. Ovchinnikov und J. Kishine, *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 220412.
- [45] R. Gross und A. Marx, Festkörperphysik, 2 Auflage, De Gruyter, Berlin; Boston, **2014**.
- [46] M. Eibschütz, S. Mahajan, F. J. DiSalvo, G. W. Hull und J. V. Waszczak, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 2098–2100.
- [47] E. Morosan, H. W. Zandbergen, L. Li, M. Lee, J. G. Checkelsky, M. Heinrich, T. Siegrist, N. P. Ong und R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 104401.
- [48] C.-W. Chen, S. Chikara, V. S. Zapf und E. Morosan, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 054406.
- [49] Y. J. Choi, S. B. Kim, T. Asada, S. Park, W. Wu, Y. Horibe und S.-W. Cheong, *EPL (Europhysics Letters)* **2009**, *86*, 37012.
- [50] C. M. Kim, C. S. Kim, S. B. Kim und E. J. Hahn, *J. Korean Phys. Soc.* **2012**, *60*, 79–82.
- [51] Z. Dai, Q. Xue, Y. Gong, C. G. Slough und R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 14543–14555.
- [52] S. S. P. Parkin und R. H. Friend, *Philos. Mag. B* **1980**, *41*, 95–112.
- [53] J. G. Checkelsky, M. Lee, E. Morosan, R. J. Cava und N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 014433.

- [54] W. J. Hardy, C.-W. Chen, A. Marcinkova, H. Ji, J. Sinova, D. Natelson und E. Morosan, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 054426.
- [55] C. Felser, G. H. Fecher und B. Balke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 680–713.
- [56] A. B. Pippard, *Magneto-resistance in Metals*, Cambridge University Press, **2009**.
- [57] K. Behnia, *Physics* **2015**, *8*, 71.
- [58] T. Liang, Q. Gibson, M. N. Ali, M. Liu, R. J. Cava und N. P. Ong, *Nat. Mater.* **2014**, *14*, 280–284.
- [59] C. Shekhar, A. K. Nayak, Y. Sun, M. Schmidt, M. Nicklas, I. Leermakers, U. Zeitler, Y. Skourski, J. Wosnitza, Z. Liu, Y. Chen, W. Schnelle, H. Borrmann, Y. Grin, C. Felser und B. Yan, *Nat. Phys.* **2015**, *11*, 645–649.
- [60] N. Kumar, Y. Sun, N. Xu, K. Manna, M. Yao, V. Süß, I. Leermakers, O. Young, T. Förster, M. Schmidt, H. Borrmann, B. Yan, U. Zeitler, M. Shi, C. Felser und C. Shekhar, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1642.
- [61] Y.-Y. Lv, X. Li, J. Zhang, B. Pang, S.-S. Chen, L. Cao, B.-B. Zhang, D. Lin, Y. B. Chen, S.-H. Yao, J. Zhou, S.-T. Zhang, M.-H. Lu, M. Tian und Y.-F. Chen, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 245151.
- [62] F. F. Tafti, Q. Gibson, S. Kushwaha, J. W. Krizan, N. Haldolaarachchige und R. J. Cava, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, E3475–E3481.
- [63] X. Luo, R. C. Xiao, F. C. Chen, J. Yan, Q. L. Pei, Y. Sun, W. J. Lu, P. Tong, Z. G. Sheng, X. B. Zhu, W. H. Song und Y. P. Sun, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 205132.
- [64] E. Mun, H. Ko, G. J. Miller, G. D. Samolyuk, S. L. Bud'ko und P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 035135.
- [65] Y. J. Wang, D. D. Liang, M. Ge, J. Yang, J. X. Gong, L. Luo, L. Pi, W. K. Zhu, C. J. Zhang und Y. H. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, *30*, 155701.
- [66] Y. Wu, L.-L. Wang, E. Mun, D. D. Johnson, D. Mou, L. Huang, Y. Lee, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield und A. Kaminski, *Nat. Phys.* **2016**, *12*, 667–671.
- [67] Q. Zhou, D. Rhodes, Q. R. Zhang, S. Tang, R. Schönemann und L. Balicas, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*.
- [68] Y. Luo, H. Li, Y. M. Dai, H. Miao, Y. G. Shi, H. Ding, A. J. Taylor, D. A. Yarotski, R. P. Prasankumar und J. D. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 182411.
- [69] A. A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. Wu, M. Troyer, X. Dai und B. A. Bernevig, *Nature* **2015**, *527*, 495–498.

- [70] Y. Sun, S.-C. Wu, M. N. Ali, C. Felser und B. Yan, *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 161107.
- [71] B. Yan und C. Felser, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2017**, *8*, 337–354.
- [72] Y. Koike, M. Okamura, T. Nakanomyo und T. Fukase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1983**, *52*, 597–604.
- [73] U. Dutta, P. S. Malavi, S. Sahoo, B. Joseph und S. Karmakar, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*.
- [74] H. Wang, C. H. Chan, C. H. Suen, S. P. Lau und J.-Y. Dai, *ACS Nano* **2019**, *13*, 6008–6016.
- [75] H. Chen, Z. Li, X. Fan, L. Guo und X. Chen, *Solid State Commun.* **2018**, *275*, 16–20.
- [76] H. Chen, Z. Li, L. Guo und X. Chen, *EPL (Europhysics Letters)* **2017**, *117*, 27009.
- [77] C. Xu, B. Li, W. Jiao, W. Zhou, B. Qian, R. Sankar, N. D. Zhigadlo, Y. Qi, D. Qian, F.-C. Chou und X. Xu, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4823–4830.
- [78] A. Vashist, R. K. Singh, N. Wadehra, S. Chakraverty und Y. Singh, *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 114202.
- [79] W. Zheng, R. Schönemann, N. Aryal, Q. Zhou, D. Rhodes, Y.-C. Chiu, K.-W. Chen, E. Kampert, T. Förster, T. J. Martin, G. T. McCandless, J. Y. Chan, E. Manousakis und L. Balicas, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*.
- [80] B. Fauqué, X. Yang, W. Tabis, M. Shen, Z. Zhu, C. Proust, Y. Fuseya und K. Behnia, *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 114201.
- [81] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald und N. P. Ong, *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 1539–1592.
- [82] S. Onoda, N. Sugimoto und N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 165103.
- [83] N. Kanazawa, Y. Onose, T. Arima, D. Okuyama, K. Ohoyama, S. Wakimoto, K. Kakurai, S. Ishiwata und Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 156603.
- [84] J. Ye, Y. B. Kim, A. J. Millis, B. I. Shraiman, P. Majumdar und Z. Tešanović, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3737–3740.
- [85] P. Bruno, V. K. Dugaev und M. Taillefumier, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 096806.
- [86] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz und P. Böni, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 186602.
- [87] A. Gerber, *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 214440.

- [88] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151–152.
- [89] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [90] R. E. Dinnebier und S. J. L. Billinge (Herausgeber), *Powder Diffraction: Theory and Practice*, RSC Publishing, Cambridge, **2008**.
- [91] T. Egami und S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks*, *Pergamon Materials Series*, Band 16, 2 Auflage, Elsevier Science, Amsterdam, **2012**.
- [92] R. E. Dinnebier, A. Leineweber und J. S. O. Evans, *Rietveld Refinement*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, Boston, **2018**.
- [93] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck und H. Franz, *J. Synchrotron Rad.* **2015**, *22*, 675–687.
- [94] P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow und S. J. L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 560–566.
- [95] X. Yang, P. Juhas, C. L. Farrow und S. J. L. Billinge **2014**, arXiv: 1402.3163v3.
- [96] S. Mangelsen, B. R. Srinivasan, U. Schürmann, L. Kienle, C. Näther und W. Bensch, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1184–1201.
- [97] A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 210–218.
- [98] A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 899–908.
- [99] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt und P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, Walter de Gruyter GmbH, **2011**.
- [100] H. Narita, H. Ikuta, H. Hinode, T. Uchida, T. Ohtani und M. Wakihara, *J. Solid State Chem.* **1994**, *108*, 148–151.
- [101] K.-T. Ko, K. Kim, S. B. Kim, H.-D. Kim, J.-Y. Kim, B. I. Min, J.-H. Park, F.-H. Chang, H.-J. Lin, A. Tanaka und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 247201.
- [102] C. V. Topping und S. J. Blundell, *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, *31*, 013001.
- [103] M. Bałanda, *Acta Phys. Pol. A* **2013**, *124*, 964–976.
- [104] D.-X. Chen, V. Skumryev und J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 15014–15022.
- [105] E. M. Levin, V. K. Pecharsky und K. A. Gschneidner, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 6255–6262.
- [106] J. Dijkstra, P. J. Zijlema, C. F. van Bruggen, C. Haas und R. A. de Groot, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 6363–6379.

- [107] M. Lee, Y. Onose, Y. Tokura und N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 172403.
- [108] S. Mankovsky, K. Chadova, D. Ködderitzsch, J. Minár, H. Ebert und W. Bensch, *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 144413.
- [109] A. A. Kovalev, Y. Tserkovnyak, K. Výborný und J. Sinova, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195129.

A. Zusatzinformationen zu den Veröffentlichungen

- A.1. *Nanostructured tungsten sulfides: insights into precursor decomposition and the microstructure using X-ray scattering methods*

***Nanostructured Tungsten Sulfides: Insights into Precursor
Decomposition and Microstructure using X-ray scattering
methods***

-Supporting Information -

Sebastian Mangelsen, Bikshandarkoil R. Srinivasan, Ulrich Schürmann, Lorenz Kienle, Christian
Näther, Wolfgang Bensch

Table S 1: Crystal data and structure refinement data from single crystal diffraction data for (NH₃-NH₂)₂[WS₄] (HTT)

Empirical formula	H ₁₀ N ₄ S ₄ W
Formula weight (g mol ⁻¹)	378.21
Temperature (K)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	6.6033(8)
<i>b</i> (Å)	7.4965(8)
<i>c</i> (Å)	18.663(3)
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90
Volume (Å ³)	923.8(2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} (mg/m ³)	2.719
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	13.341
<i>F</i> (000)	704
Crystal size (mm ³)	0.2 x 0.15 x 0.14
Theta range for data collection (°)	2.18 - 29.99°
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 5; -10 ≤ <i>k</i> ≤ 1; -26 ≤ <i>l</i> ≤ 3
Reflections collected	3372
Independent reflections (<i>R</i> _{int})	2544 (0.0254)
Reflections with <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	2396
Completeness to theta	100.0 %
Min. / max transmission	0.1401 / 0.2348
Refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2544 / 0 / 83
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0186, <i>wR</i> 2 = 0.0431
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0233, <i>wR</i> 2 = 0.0442
Flack- <i>x</i> -parameter	0.001 (9)
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	1.017 and -0.586

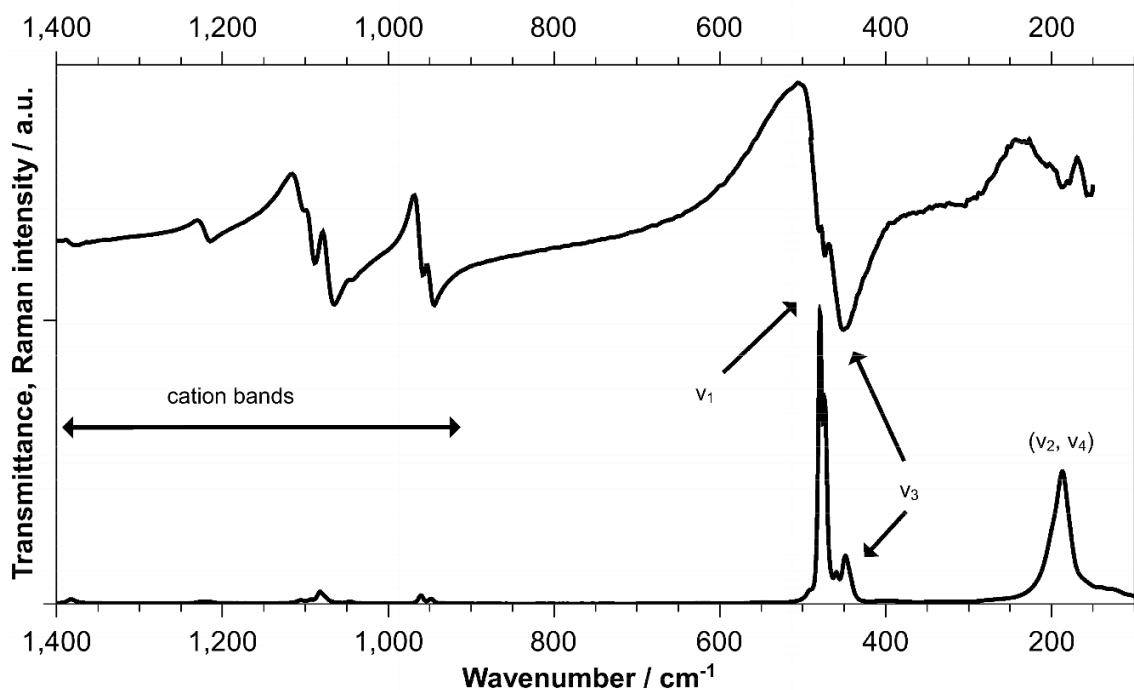
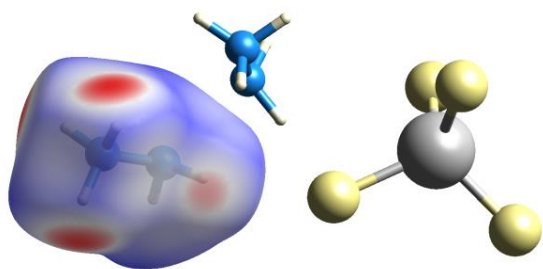
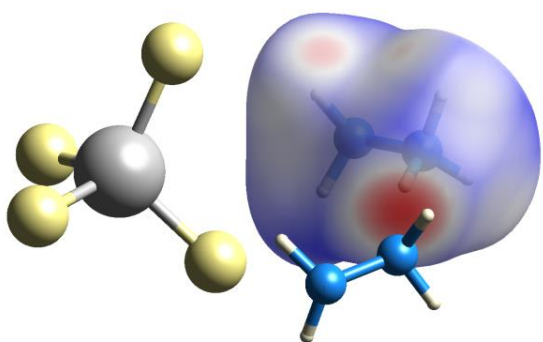


Figure S1: Infrared and Raman spectra of the compound HTT.

In the region well above 500 cm^{-1} modes assignable to the $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$ cation are observed.¹ The $[\text{WS}_4]^{2-}$ anion shows characteristic bands below 500 cm^{-1} , namely the symmetric and asymmetric stretching vibrations $\nu_1(\text{A}_1)$, $\nu_2(\text{E})$, and the deformation vibrations $\nu_3(\text{F}_2)$ and $\nu_4(\text{F}_2)$.² All of them are Raman active whilst only ν_1 , ν_3 and ν_4 can be clearly assigned in the IR spectrum. The mode ν_2 appears only as a shoulder near ν_4 in the Raman spectrum and cannot clearly be assigned in the IR spectrum. ν_3 is triply degenerate for the free ion, however in the crystal it splits into three bands in the Raman spectrum due to the lowered local symmetry.²



N1-N2



N3-N4

Figure S2: Hirshfeld plots for the crystallographic distinct hydrazine cations surround the $[WS_4]^{2-}$ moiety in HTT.

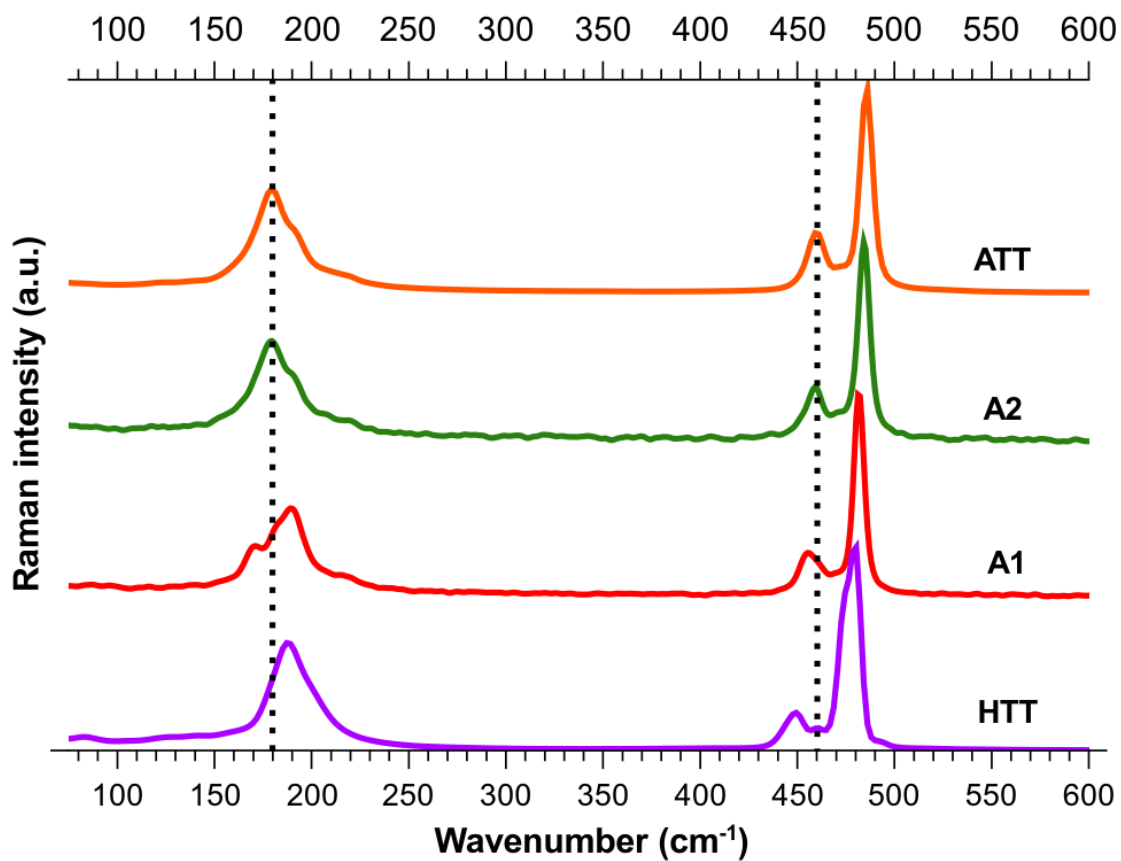


Figure S3: Raman spectra of pure ATT, HTT and the two *ex-situ* samples.

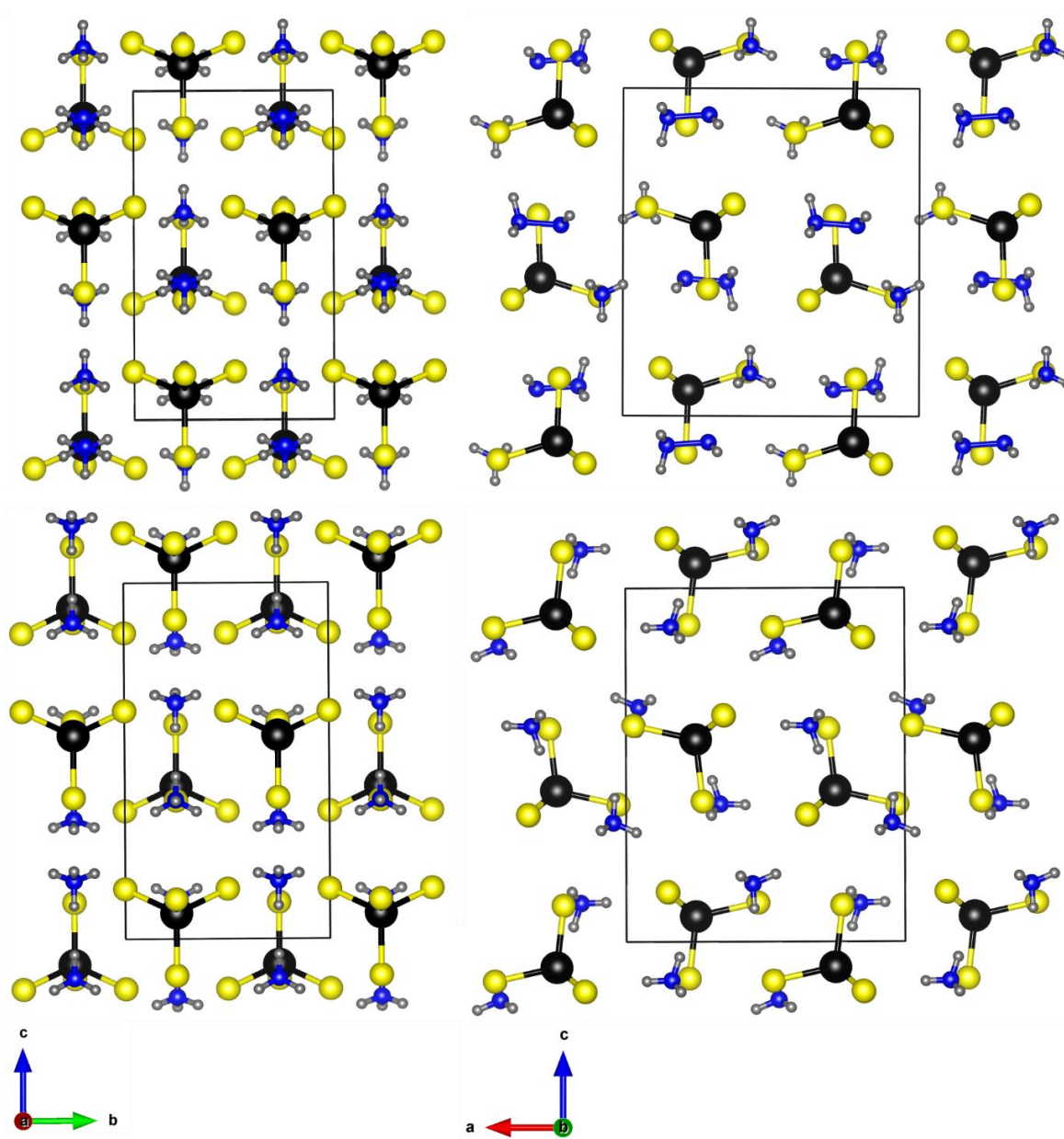


Figure S4: Images of the crystal structures of AHTT (top) and ATT (bottom), crystallographic directions as indicated

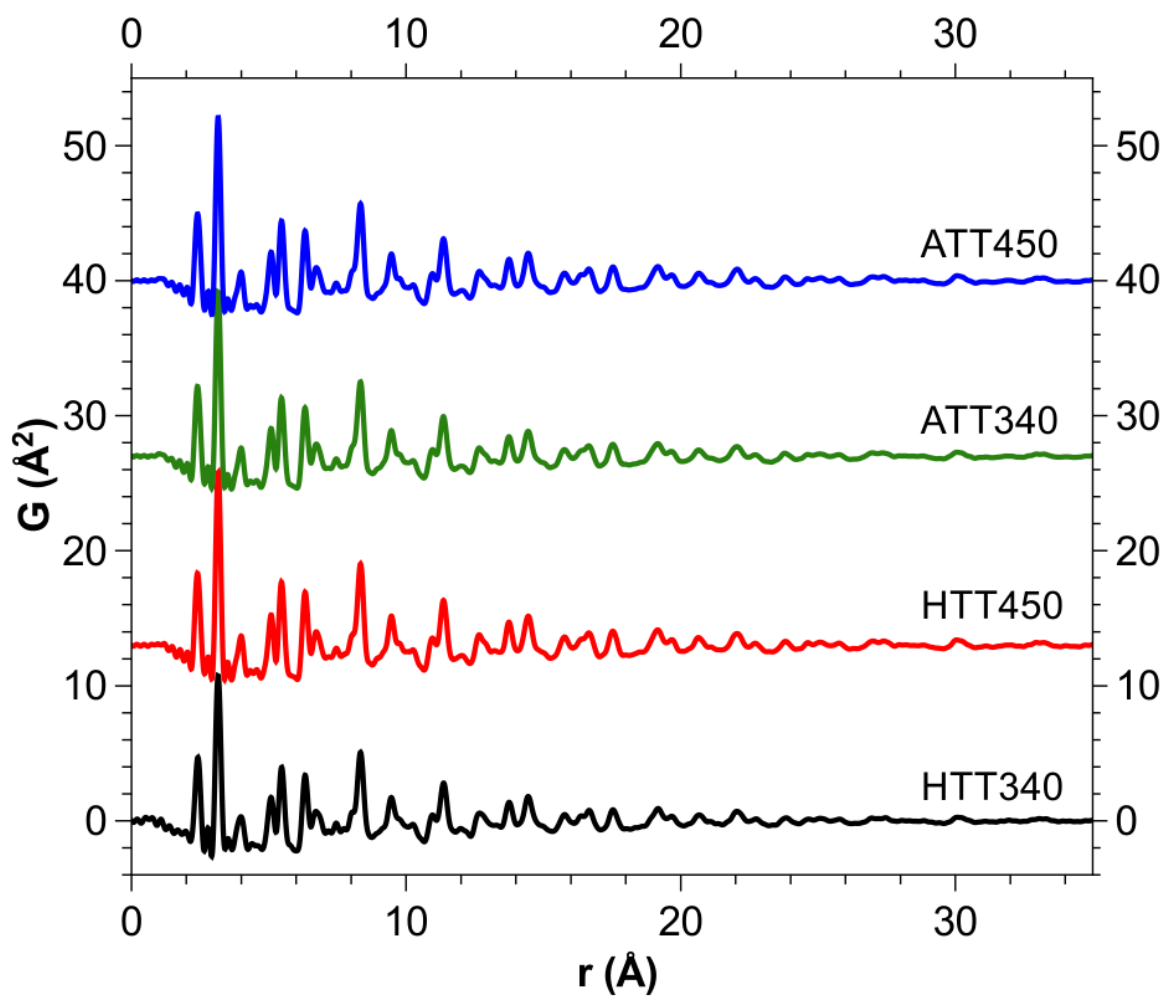


Figure S5: PDF data for all four WS₂ samples.

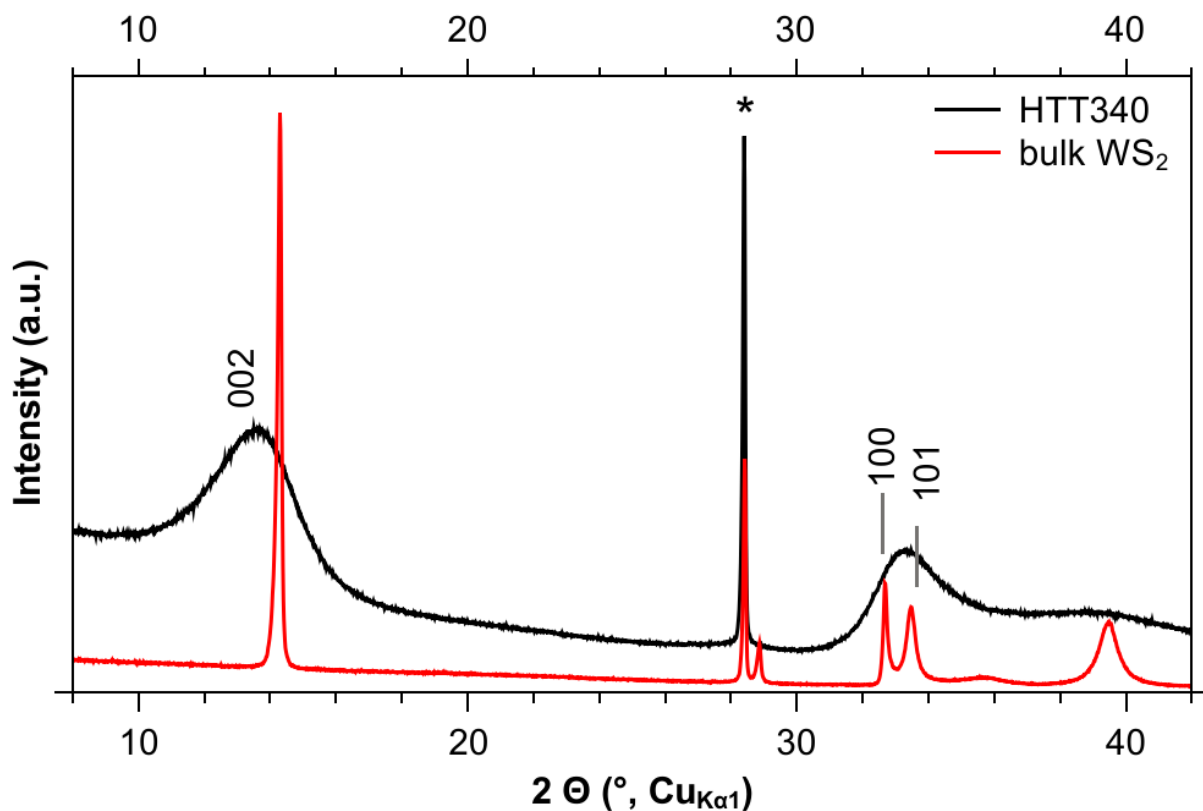


Figure S6: Comparison of XRPD patterns for HTT340 and bulk WS_2 with Si (reflections marked with *) added as internal standard. Measurements were taken in transmission geometry as flat plates.

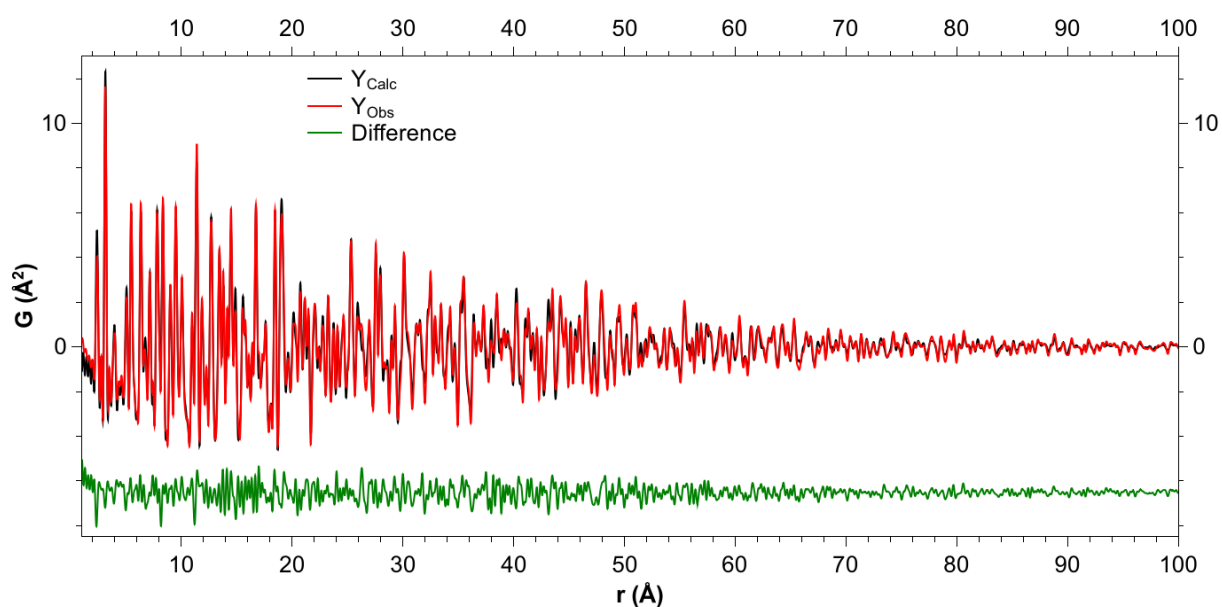


Figure S7: Extended plot for Fig. 15 from the main text, showing the PDF up to 100\AA .

Table S 2: Structural data and refinement details from powder diffraction data for (NH₄)(N₂H₅)WS₄ (AHTT) and (NH₄)₂WS₄ (ATT).

formula	N ₃ H ₉ WS ₄	N ₂ H ₈ WS ₄
MW, g*mol ⁻¹	363.2056	355.0175
cryst syst	orthorhombic	orthorhombic
space group	Pnma	Pnma
a, Å	10.5354(2)	9.62832(12)
b, Å	7.0758(1)	7.02008(9)
c, Å	11.7595(2)	12.33034(16)
α, deg	90	90
β, deg	90	90
γ, deg	90	90
V, Å ³	876.63(2)	833.427(18)
T, K	298(2)	298(2)
Z	4	4
D _{calc} , g*cm ⁻³	2.804	2.828
θ _{max} , deg	50	50
R _{Bragg}	0.0194	0.0168
R _{exp}	0.0198	0.0191
R _{wp}	0.0415	0.0427
R _p	0.0305	0.0288
GOF	2.095	2.188

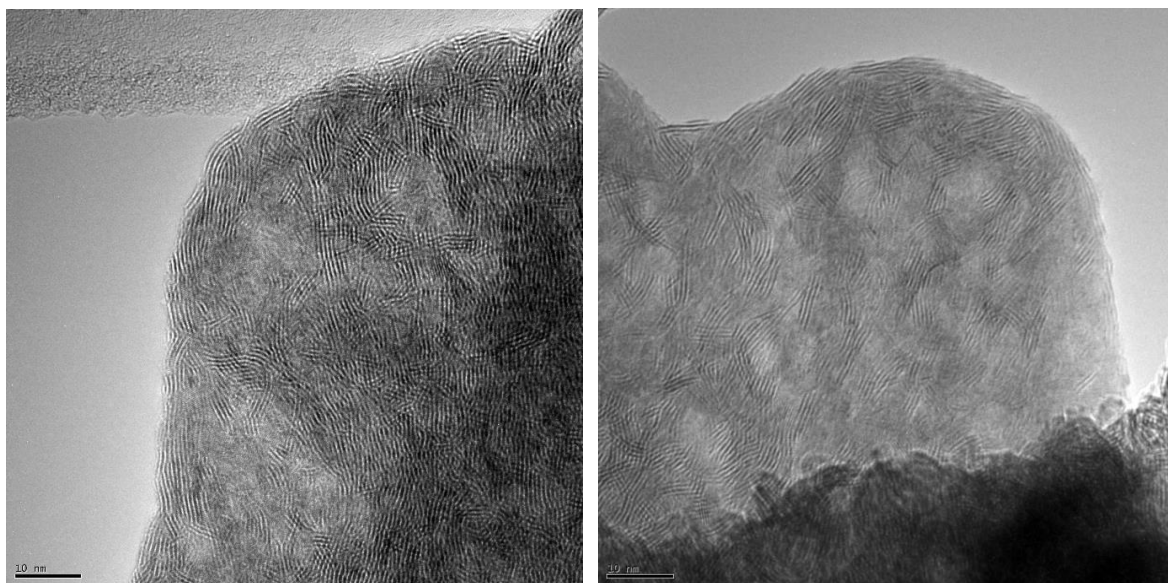


Figure S8: Additional TEM images of sample ATT340.

References

- 1 J. C. Decius and D. P. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2436–2439.
- 2 A. Müller, N. Weinstock and H. Schulze, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, 1972, **28**, 1075–1082.

A.2. Hydrogenation of Ethene over unsupported MoS₂: Chasing the active sites of a simple model reaction

Hydrogenation of Ethene over unsupported MoS₂: Chasing the active sites of a simple model reaction

Sonja Schürmann¹, Sebastian Mangelsen², Philipp Breuninger², Hendrik Antoni¹, Ulrich Schürmann³, Lorenz Kienle³, Martin Muhler¹, Wolfgang Bensch², and Wolfgang Grünert^{1*}

¹Lehrstuhl Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, P.O. Box 102148, 44780 Bochum, Germany

²Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 10, 24118 Kiel, Germany, ³Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-Universität Kiel, D-24143 Kiel, Germany

Supporting Information

Determination of the leak rate of the catalytic setup

The sum of all guaranteed upper limits of the individual leaking rates given by the manufacturers and the maximal residual oxygen in the helium after passing through the Oxisorb cartridge is $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ with regard to oxygen. The actual leaking rate was obtained by employing reduced manganese oxide supported on silica, which indicates back-oxidation by color change [1]. It was either filled in a glass tube and integrated downstream the reactor via Ultra-torr connections or the substance was filled in a test reactor in the same way as the catalyst. The setup was flushed by dilute hydrogen (10 % in He) and the indicator was heated to 400 °C. Fully reduced, the indicator was of bright green color. Then the gas was switched to known flow of pure helium. This resulted in a zone of brown reoxidized material very slowly progressing along the reactor, and the rate of reoxidation was measured. The method was calibrated by adding oxygen pulses of known into the gas flow, with the oxygen scavenger tube directly connected to the gas inlet unit. Typical detection ranges can be appreciated by the fact that 20 nmol O₂ typically cause the reoxidation zone to progress by 1 mm. For the setup, a leaking rate of $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ mbar L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was determined.

The size model for description of the domain size as an ellipsoid in TOPAS syntax:

```
prm x3 = D_spacing (L^2)^.5/Lpc;  
prm size_a1 5 min 1  
prm size_c1 5 min 1  
prm size1 = size_a1 (1-x3)^2 + size_c1 x3^2;  
prm zeta 0.5 min 0 max 1  
prm aspect = size_a1/size_c1;;1  
CS_L(size1/zeta)  
CS_G(size1/(1-zeta))  
prm = 1 / IB_from_CS(size_a1/zeta, size_a1/(1-zeta)); : 5  
prm = 1 / IB_from_CS(size_c1/zeta, size_c1/(1-zeta)); : 5
```

The parameters $size_a1/size_c1$ define the in-plane and out of plane dimensions of the ellipsoid. $size1$ mixes the contributions via $x3$ depending on the d-spacing and value of L for each HKL reflection. $zeta$ is used as a mixing parameter between Gaussian and Lorentzian contributions, which are applied to the reflections via the macros $CS_L()$ and $CS_G()$, similar approaches are frequently used in the implementation of models for line broadening due to size and strain effects [2]. Finally volume weighted domain sizes are calculated from Gaussian and Lorentzian contributions for the in-plane and out-of-plane extrema of the ellipsoid.

- [1] C.R. McIlwrick, and C.S.G. Phillips, J. Phys. E 6 (1973) 1208-1210.
- [2] R.E. Dinnebier, A. Leineweber, and J.S.O. Evans, Rietveld Refinement: Practical Pattern Analysis Using Topas 6.0. De Gruyter, Boston, 2018.

	S^{2-}		S_2^{2-}		$S^{(2+x)-}$			
	BE/eV	%	BE/eV	%	BE/eV	%		
Initial	161.5/162.8	78.3	162.4/163.7	14.4	160.9/162.2	7.3		
R ₅₂₃	161.5/162.6	90.5	162.3/163.6	5.9	160.8/162.1	3.6		
R ₆₇₃	161.6/162.7 ₅	94.8	162.4/163.7	2.8	160.9/162.2	2.4		
R ₈₇₃	161.8/163.0	96.0	162.6/163.9	0.9	161.1/162.4	3.1		

Table S1 – Spectroscopic data derived from the evaluation of XP spectra in Figure 4, main paper

	Mo^{4+}		Mo^{6+}		3 rd Mo species		S 2s	
	BE/eV	% ^a	BE/eV	% ^a	BE/eV	% ^a	BE/eV	% ^b
Initial	228.8/232.0	97.5	233.0/235.1	2.5			226.1	19.0
R ₅₂₃	228.7 ₅ /232.0	92.0	232.0/235.1	5.7			226.0	17.9
R ₆₇₃	228.8/232.0	93.0	232.1/235.1	2.7	228.0 ₅ /231.5 ₅	4.3	226.0	17.7
R ₈₇₃	228.9 ₅ /232.1	90.2	232.1/235.1	4.3	228.1/231.2	5.5	226.1	16.9

^aof Mo signal

^bof total signal

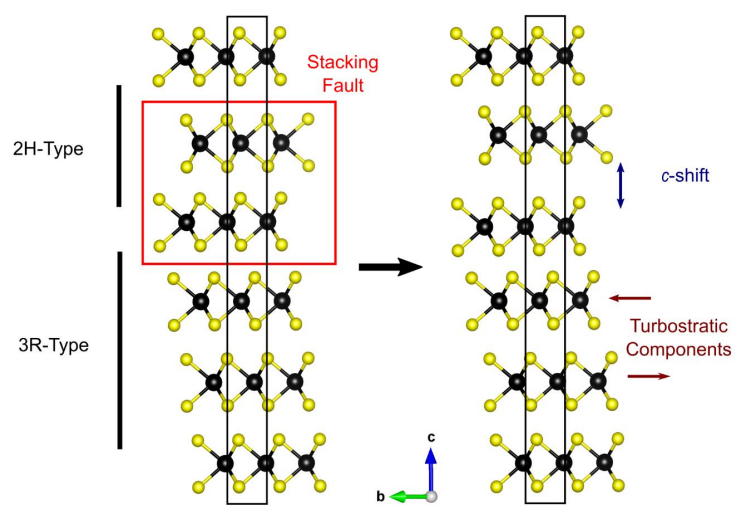


Figure S1 – Schematic illustrating the supercell approach used to model stacking faults. In an extended unitcell (here comprising six layers) set up in space group P1 random transitions between layers according to the 2H- and 3R-type of stacking are allowed. In addition small in plane shifts (turbostratic components) as well as minor shifts along the *c*-axis (*c*-shift) are allowed to model disorder and local variations in the interlayer spacing.

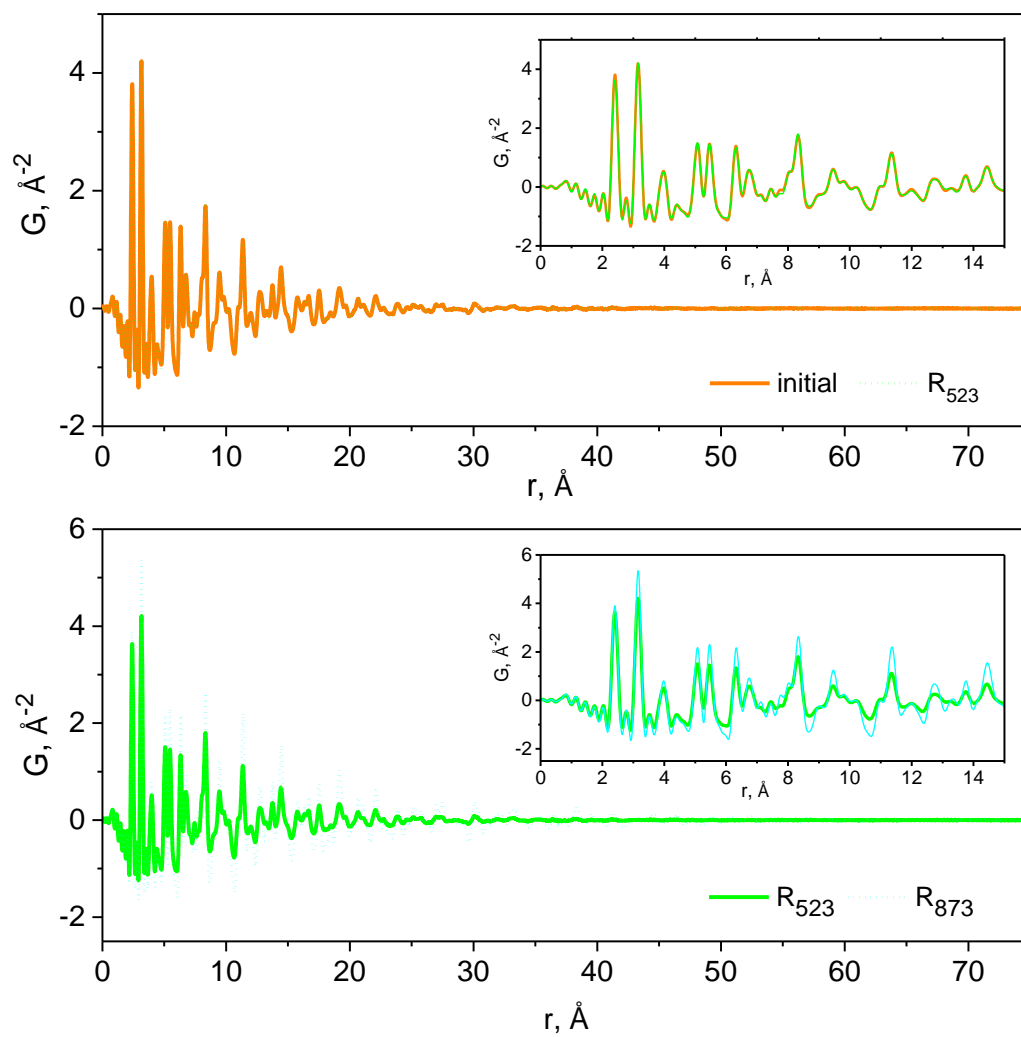


Figure S2 - PDF data for the three samples as indicated, the insets show the low r region magnified.

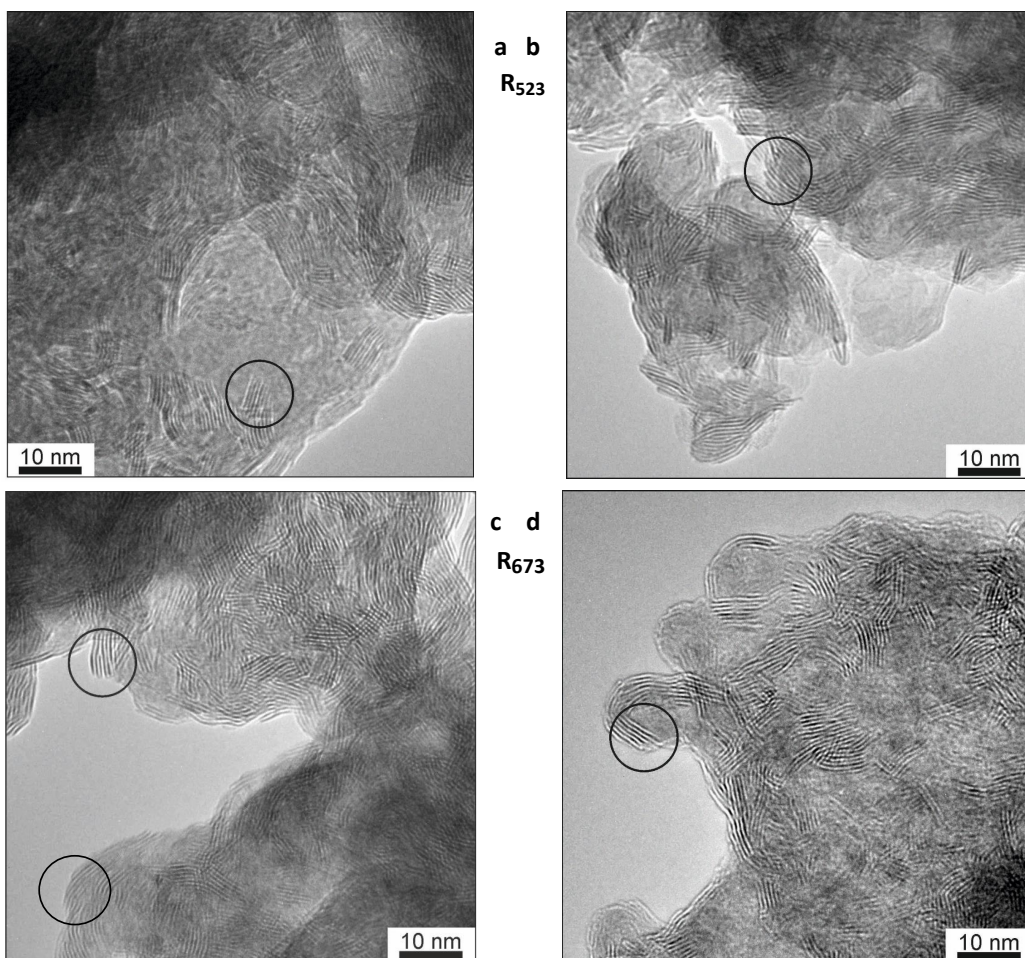


Figure S3 - HRTEM micrographs of standard precursor after reductive activation at 573 K (a, b) and 673 K (c, d). Examples for rough edge planes are encircled in black.

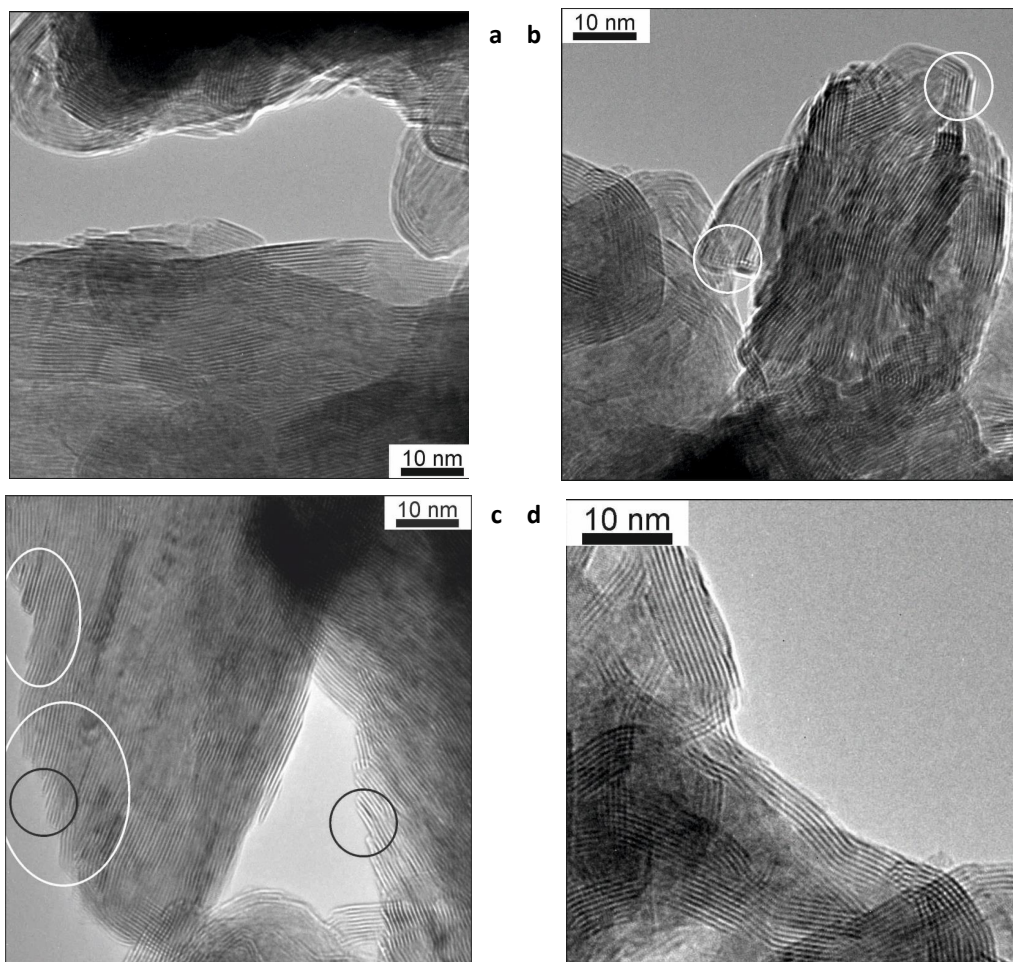


Figure S4 -
 HRTEM micrographs
 of standard precursor
 after reductive activation
 at 873 K.
 Examples for rough edge
 planes are encircled in black.
 Examples for edge planes
 likely to be exposed at the
 exterior surface of the
 polycrystalline aggregate are
 encircled in white

Estimation of particle size

The averaged heights (h) and widths ($d = 2r$) derived by electron microscopy or XRD were used to calculate volume ($V = \pi hr^2$), surface area ($SA = 2\pi r(r+h)$), edge area ($SA_{\text{edge}} = 2\pi hr$) and brim equivalents ($\text{Brim} = 2 * 2\pi r$) per particle. Particles were considered cylindrical as depicted in figure S5.

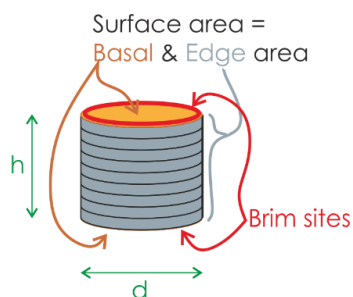


Figure S5 - Definition of terms related to the geometry of the particle.

The amount of particles, which agglomerate when the sample is treated at 823 K instead of 523 K or 673 K, is given by the ratio between the volumes of individual particles after the treatments. This “sintering factor” (m_{R523} or m_{R673}) was used to estimate the development of the overall surface area (SA_{overall}), surface edge area ($SA_{\text{edge,overall}}$) and brim equivalents ($\text{Brim}_{\text{overall}}$) on a unit volume basis. Therefore, values per particle were multiplied by the corresponding sintering factors to obtain the value for amounts of particles which represent the same MoS_2 volume. On this basis, the development of surface area, edge surface area, and brim lengths with treatment severity can be compared without having the actual values available. The limitations of the model are discussed in the main paper.

The relation between total surface area and edge surface area was multiplied with the experimental BET surface area to get an estimate of the edge area in the real samples.

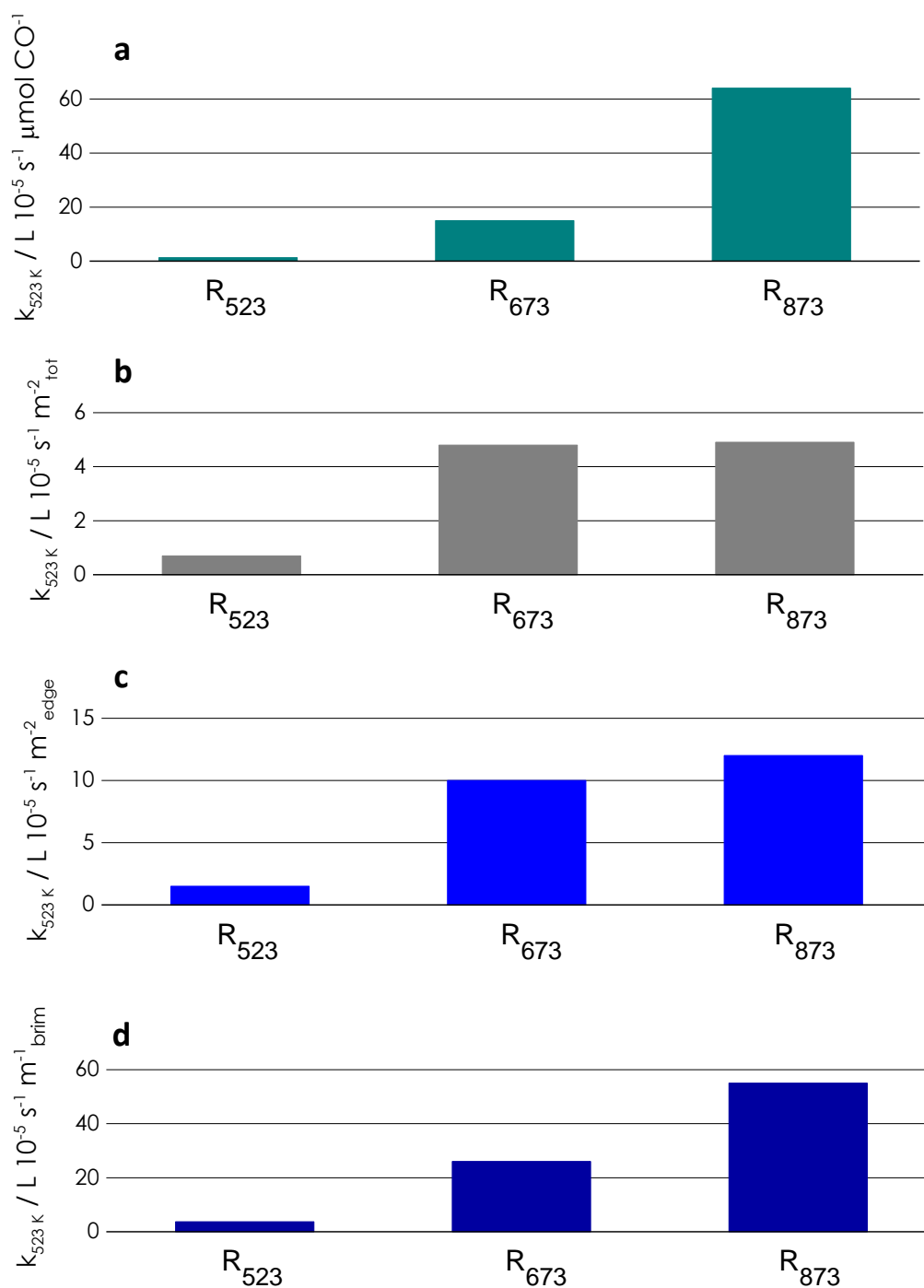


Figure S6 – Rate constants of ethene hydrogenation measured at 523 K after different reductive activations, related to different properties of the samples obtained from measurement or from the morphological model discussed in the main paper. For rate constants related to catalyst mass see Fig. 1a of main paper; in the present figure. Constants are related to CO chemisorption capacity (a), external surface area, from model (b), edge surface area, from model (c), and brim length, from model (d). It should be noted that the consideration of model inconsistencies concluded from inspection of the micrographs (e.g., significant underestimation of brim, overestimation of edge exposure) results in an assignment of hydrogenation activity to the brims rather than to the full edge area. ⁹

A.3. Large nonsaturating magnetoresistance and pressure-induced phase transition in the layered semimetal HfTe₂

Supplementary Materials

Large non-saturating magnetoresistance and pressure-induced phase transition in the layered semimetal HfTe₂

S. Mangelsen¹, P. G. Naumov², O. I. Barkalov^{2,4}, S. A. Medvedev², W. Schnelle², M. Bobnar²,
S. Mankovsky³, S. Polesya³, C. Näther¹, H. Ebert³, W. Bensch¹

1 Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts University, Max-Eyth-Straße 2, 24118
Kiel, Germany

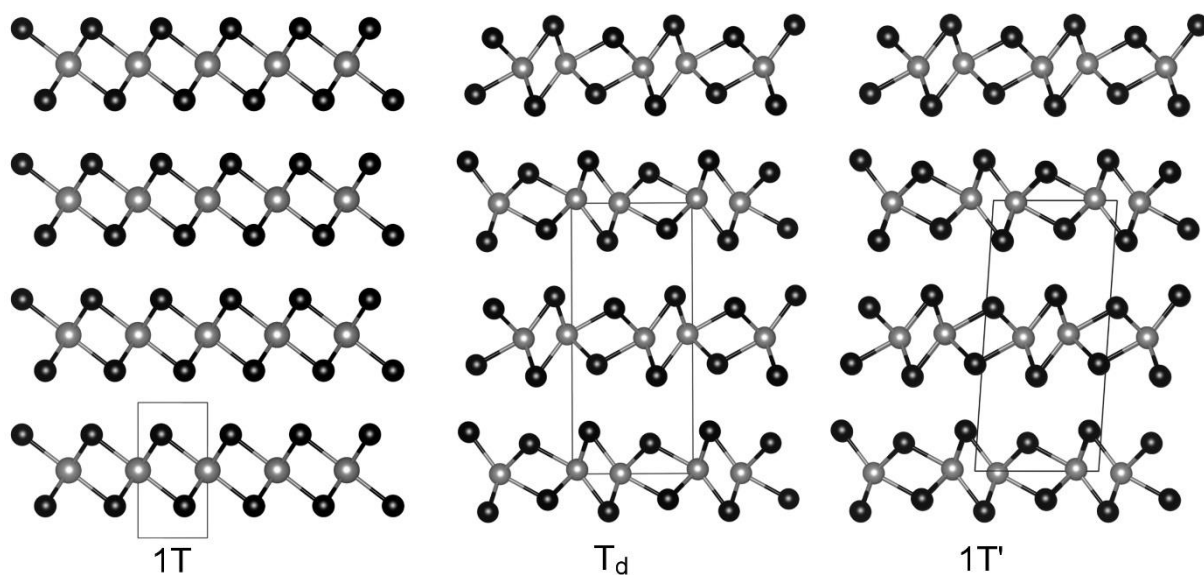
2 Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, 01187 Dresden, Germany

3 Department of Chemistry, Physical Chemistry, Ludwig-Maximilians University, 81377
Munich, Germany

4 Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Academician Ossipyan str.
2, Chernogolovka, Moscow District, 142432, Russia

Structure

In the 1T polytype (space group P-3m1) the metal atom (grey) is coordinated by tellurium anions (black) in regular octahedra that are connected to form infinite layers arranged in a primitive stacking along the *c* axis. For the T_d polytype [1] (space group Pmn2₁) a distortion of the octahedra occurs, and an alternating A-B-A-B stacking along [001] is introduced. From T_d to 1T' polytype [2] (space group P2₁/m) a small unidirectional sliding of the layers occurs (Fig. S1).



S1: Structure images of the different polytypes.

Powder XRD

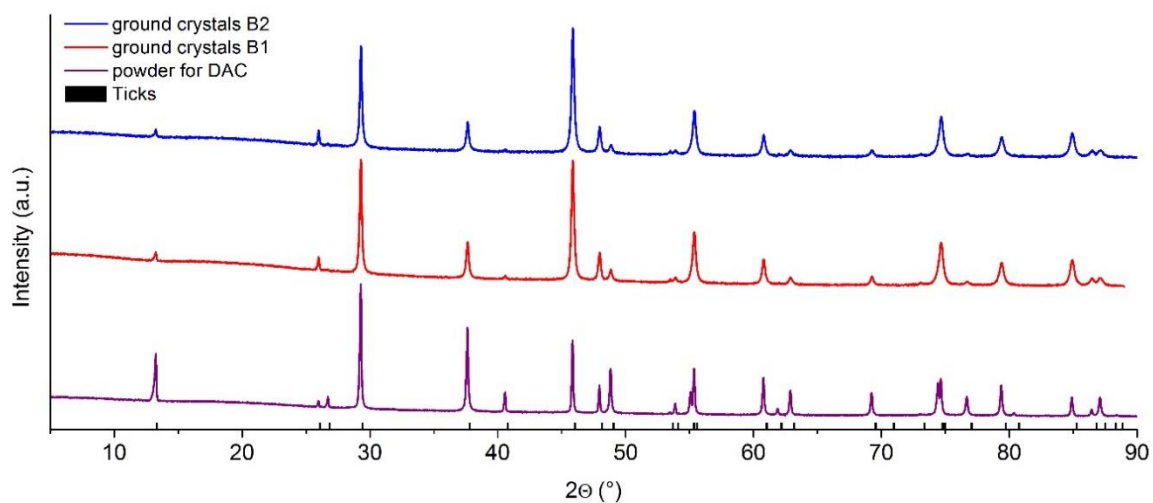


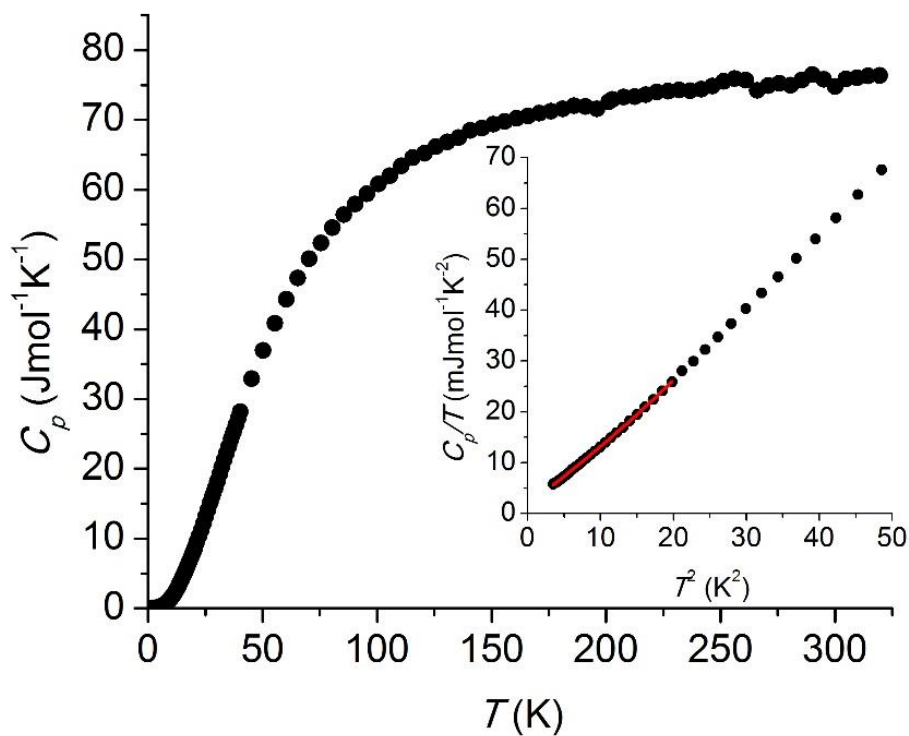
Figure S2: X-ray diffraction patterns of ground crystals and powder used for the high-pressure experiments. Ticks: position of Bragg reflections. The refined cell parameters can be found in Table S1.

Heat capacity

The Debye temperature $\Theta_D = 176.3$ K was obtained using the relation:

$$\Theta_D = \left(\frac{12\pi^4 RN}{5\beta} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$R \approx 8.314$ Jmol⁻¹K⁻¹; $N = 3$ (number of atoms per formula unit).



S3: Specific heat curve measured on sample B1. The inset shows the linear behavior of the low temperature C_p/T against T^2 and the fitted part in red.

Available data from C_p measurements on MoTe₂ and WTe₂:

MoTe₂ $\gamma = 3.06$ mJmol⁻¹K⁻², $\beta = 0.758$ mJmol⁻¹K⁻⁴, $\Theta_D = 135$ K [3]

MoTe₂ $\gamma = 3.22$ mJmol⁻¹K⁻², $\beta = 0.849$ mJmol⁻¹K⁻⁴, $\Theta_D = 190$ K [4]

WTe₂ $\gamma = 5.99$ mJmol⁻¹K⁻², $\beta = 0.811$ mJmol⁻¹K⁻⁴, $\Theta_D = 133.8$ K [5]

Kohler plots

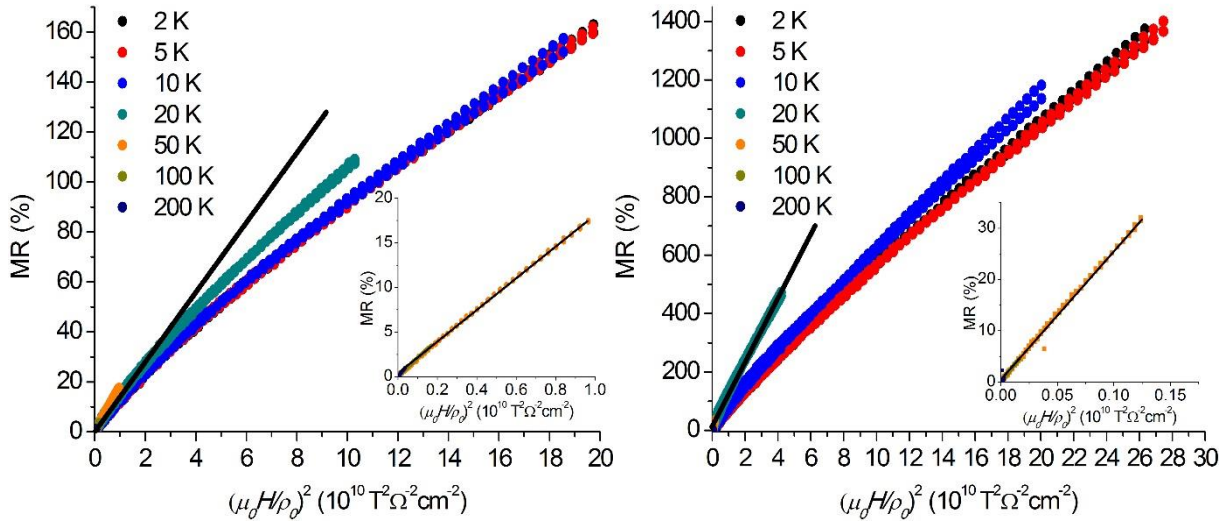


Fig. S4: Kohler plots created from the $\rho(H)$ data of samples B1 and B3. For $T \leq 20$ K deviations from linear scaling become obvious, black lines are drawn for comparison. The temperature dependence of the slopes is ascribed to the varying carrier densities.

Tables

Table S1: Cell parameters obtained by Pawley fitting

Sample	B1 (ground crystals)	B2 (ground crystals)	powder for DAC
Cell parameter $a = b$	3.95241(4)	3.95280(5)	3.95345(2)
Cell parameter c	6.6603(18)	6.6603(27)	6.66256(5)

Table S2: Selected crystal data and details of the structure determination for a crystal of HfTe₂ obtained from batch B3.

Formula weight (g mol ⁻¹)	433.69
Crystal system	Trigonal
<i>a</i> / <i>b</i> (Å)	3.9394(4)
<i>c</i> (Å)	6.6338(7)
<i>V</i> (Å ³)	89.16(2)
Temperature (K)	170
Space group	<i>P</i> -3m1
<i>Z</i>	1
D _{calc.} (g cm ⁻³)	8.077
μ (mm ⁻¹)	45.0
2 θ range (°)	5.979 – 28.896
Index range	h: -5 / 5 k: -5 / 5 l: -9 / 9
Measured reflections	1728
Independent reflections	116
R _{int}	0.1022
Reflections with $F_0 > 4\sigma(F_0)$	110
Parameters	7
R_1 for all $F_0 > 4\sigma(F_0)$	0.0230
ωR_2 for all reflections	0.0512
GoF	1.170
Residual e-density (e/ Å ³)	2.661 / -1.387

TABLE S3. The optimized structure parameters for HfTe₂ at ambient pressure and at $p = 6.5$ GPa.

p	a (Å)	c (Å)	z
0.0 GPa	3.911	6.649	0.266
6.5 GPa	3.691	6.275	0.290

Supplementary References

- [1] A. Mar, S. Jobic, and J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **114**, 8963 (1992).
 [2] B.E. Brown, Acta Crystallogr. **20**, 268 (1966).
 [3] F.C. Chen, X. Luo, R.C. Xiao, W.J. Lu, B. Zhang, H.X. Yang, J.Q. Li, Q.L. Pei, D.F. Shao, R.R. Zhang, L.S. Ling, C.Y. Xi, W.H. Song, and Y.P. Sun, Appl. Phys. Lett. **108**, 162601 (2016).
 [4] R. Sankar, G. Narsinga Rao, I.P. Muthuselvam, C. Butler, N. Kumar, G. Senthil Murugan, C. Shekhar, T.-R. Chang, C.-Y. Wen, C.-W. Chen, W.-L. Lee, M.-T. Lin, H.-T. Jeng, C. Felser, and F.C. Chou, Chem. Mater. **29**, 699 (2017).
 [5] J.E. Callanan, G.A. Hope, R.D. Weir, and E.F.J. Westrum, J. Chem. Thermodyn. **24**, 627 (1992).

B. Zusätzliche Daten

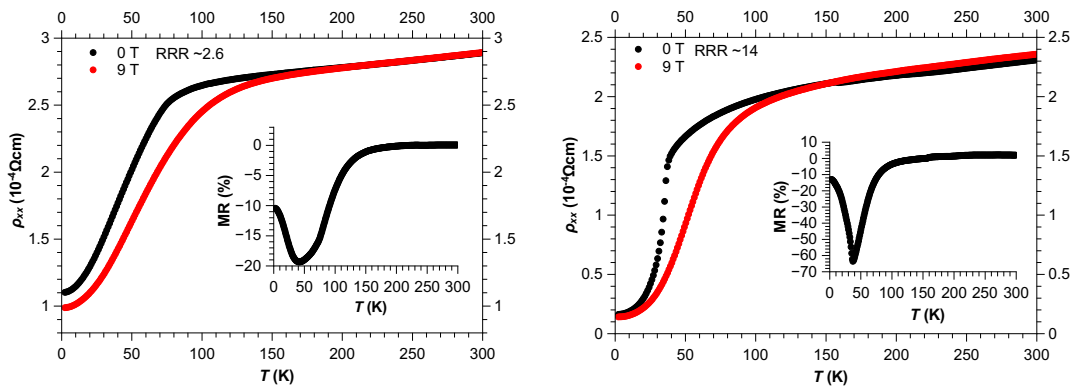


Abbildung B.1.: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen der Proben GPT16 (links) und GPT21 (rechts) bei 0 und 9 T externem Feld sowie der daraus berechnete Magnetwiderstand.

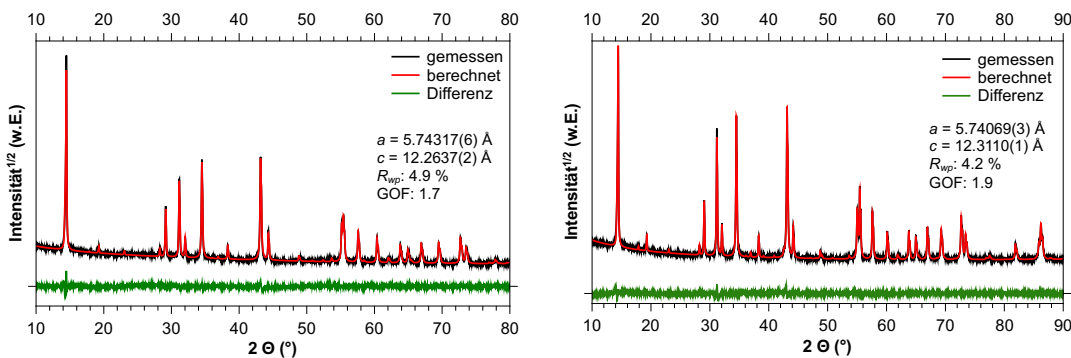


Abbildung B.2.: Pawley-Fits mit Angabe der Gitterparameter der polykristallinen Proben PS15 (links) und PS119 (rechts) mit nomineller Stöchiometrie $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$.

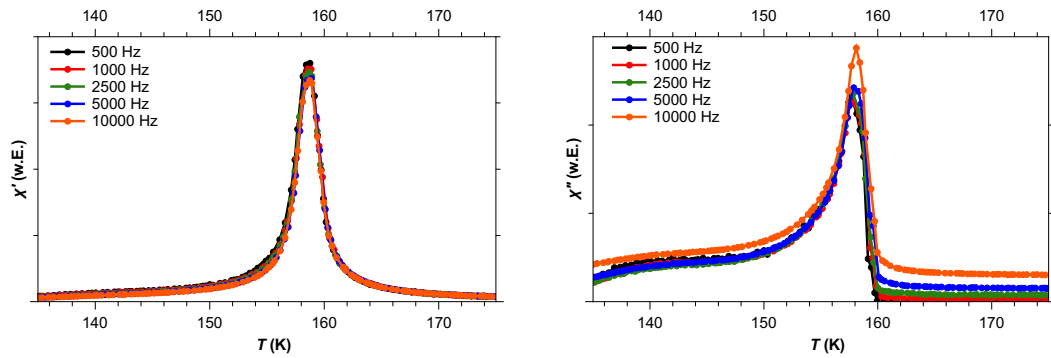


Abbildung B.3.: Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität einer einkristallinen Probe (CVT62) mit einer Stöchiometrie nahe $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, gemessen wurde mit der Orientierung $\mu_0 H \parallel c$.

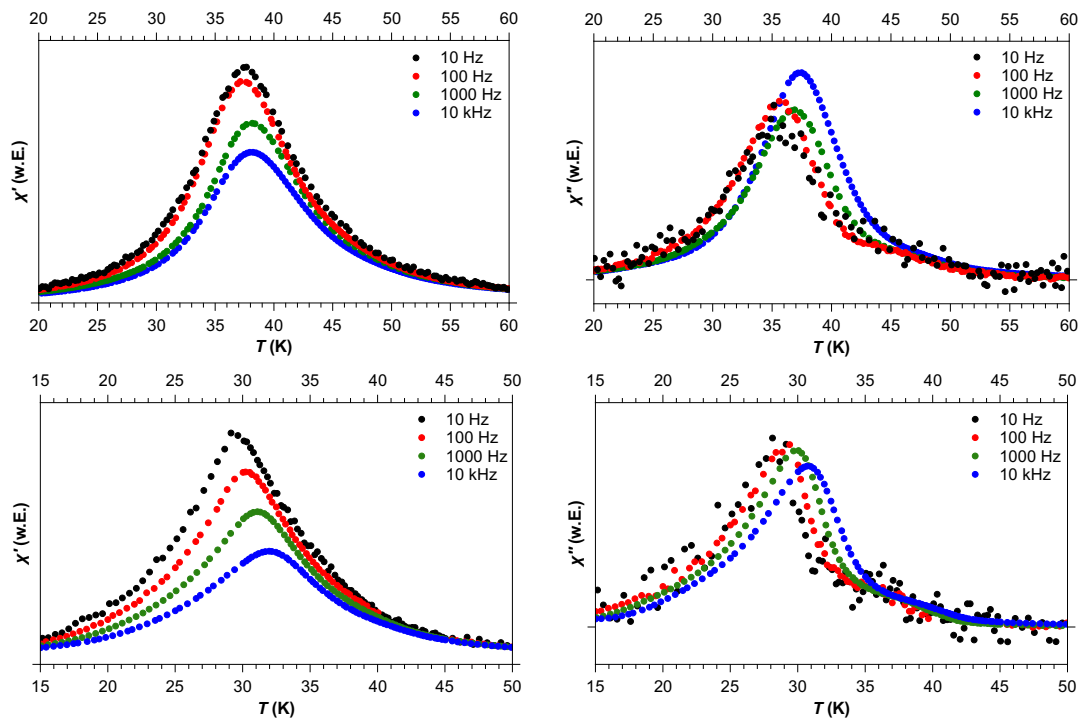


Abbildung B.4.: Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität der polykristallinen Proben PS15 (oben) und PS119 (unten) mit einer Stöchiometrie von $\text{Fe}_{\frac{1}{3}}\text{TaS}_2$.

C. Abkürzungsverzeichnis

AC-Magnetisierung	Magnetisierung im alternierenden Magnetfeld
AHE	anomaler Hall-Effekt
CMR	Colossal Magnetoresistance
DC-Magnetisierung	Magnetisierung im konstanten Magnetfeld
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DM	Dzyaloshinskii-Moriya
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
FC	Kühlen der Probe im Magnetfeld
G(r)	Paarverteilungsfunktion
GMR	Giant Magnetoresistance
MR	Magnetoresistance, Magnetwiderstand
NHE	normaler Hall-Effekt
PDF	Pair Distribution Function / Totalstreuung
RRR	Restwiderstandsverhältnis
S(Q)	Strukturfunktion
T _R	Temperatur der reduktiven Aktivierung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THE	topologischer Hall-Effekt
TMDCs	Übergangsmetalldichalkogenide
TMR	Tunneling Magnetoresistance
XRPD	Röntgenpulverbeugung
ZFC	Kühlen der Probe im Nullfeld

D. Physikalische Größen

B	magnetische Flussdichte [T]
e	Elementarladung [C]
H	magnetische Feldstärke [Am^{-1}]
l	freie Weglänge [m]
M	Magnetisierung [Am^{-1} , μ_B per Fe^{2+}]
$n_{e,h}$	Konzentration der Ladungsträger (Elektronen, Löcher) [cm^{-3}]
Q	Streuvektor [\AA^{-1}]
R_H	normaler Hall-Koeffizient [m^3C^{-1}]
R_{AHE}	anomaler Hall-Koeffizient [m^3C^{-1}]
S_H	Skalierungsfaktor des anomalen Hall-Effektes [V^{-1}]
T	Temperatur [K]
T_c	Curie-Temperatur [K]
λ	Wellenlänge [\AA]
μ_B	Bohr'sches Magneton [JT^{-1}]
μ_0	Magnetische Feldkonstante [NA^{-2}]
$\mu_{e/h}$	Ladungsträgermobilität der Elektronen / Löcher [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
$\rho_{xx/xy}$	longitudinaler / transversaler elektrischer Widerstand [Ωcm]
$\sigma_{xx/xy}$	longitudinale / transversale elektrische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
Θ	Beugungswinkel [$^\circ$]
χ', χ''	Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität

E. Publikationsliste und betreute Bachelorarbeiten

Publikationen

1. *Large, nonsaturating magnetoresistance and pressure induced phase transition in the layered semimetal HfTe₂*
S. Mangelsen, P. G. Naumov, O. I. Barkalov, S. A. Medvedev, W. Schnelle, M. Bobnar, S. Mankovsky, S. Polesya, C. Näther, H. Ebert, W. Bensch, *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 205148.
2. *Nanostructured tungsten sulfides: insights into precursor decomposition and the microstructure using X-ray scattering methods*
S. Mangelsen, B. R. Srinivasan, U. Schürmann, L. Kienle, C. Näther, W. Bensch, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1184-1201.
3. *Hydrogenation of Ethene over unsupported MoS₂: Chasing the active sites of a simple model reaction*
S. K. Schürmann, S. Mangelsen, P. Breuninger, H. Antoni, U. Schürmann, L. Kienle, M. Muhler, W. Bensch, W. Grünert, eingereicht bei *J. Catal.*
4. *A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with MIL-53-architecture*
J. Benecke, S. Mangelsen, T. Engesser, T. Weyrich, J. Junge, N. Stock, H. Reinsch, eingereicht bei *Chem. Sci.*

Bachelorarbeiten

1. Hartmann, Felix: *Fe und Co insertierte Übergangsmetalldichalkogenide als Magnetowiderstandsmaterialien*, CAU Kiel, **2015**.
2. Jacobsen, Jana: *Ordnungs-Unordnungs-Phänomene ausgewählter Verbindungen im System Mn_xNbS₂: Einfluss auf Überstrukturbildung und magnetische Eigenschaften*, CAU Kiel, **2016**.
3. Buhl, Janek: *Magnetotransporteigenschaften von Mn_xNbS₂*, CAU Kiel, **2016**.

F. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Sebastian Mangelsen, an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation, von der Beratung durch meinen Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Bensch abgesehen, nach Inhalt und Form selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln von mir verfasst wurde. Diese Arbeit wurde, weder ganz noch in Auszügen, einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

Diese Arbeit wurde unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt und mir wurde bisher kein akademischer Grad entzogen.

Ort, Datum

Sebastian Mangelsen

G. Danksagung

Die Dissertation schreibt man alleine, auf dem Weg dahin hat man so einige Gefährten und Lehrmeister.

Zunächst danke ich Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Möglichkeit zur Promotion. Auf dem Weg dorthin haben Sie mir viele Freiheiten gelassen um das Thema und auch mich zu entwickeln und mich gleichsam mit vielen Denkanstößen begleitet.

Florian Lange, Michael Poschmann, Philipp Breuninger und Philipp Polzin ist gar nicht genug zu danken: Für ihre Freundschaft, viele Diskussionen weit über die Wissenschaft hinaus und zahlreiche kulinarische Abenteuer mit reichlich Wein.

Anna-Lena Hansen verdanke ich viel Wissen über Topas, Paarverteilung und Kristallographie ganz allgemein, wovon vieles wieder in diese Arbeit geflossen ist. Außerdem hast du mich zum X'Perten gemacht und mit mir das Empyre aus Holland bezwungen. Julian Hansen hat mir einen ganzen Sack voll wichtiger Proben im Labor gezaubert, die auch zum Teil hier verewigt sind. Davon abgesehen seid ihr zwei ganz wundervolle Menschen mit denen man über so vieles plaudern kann und tolle Gastgeber noch dazu!

Nicole Pienack danke ich für eine allzeit offene Tür und die zahlreichen Diskussionen über Forschung und die Hilfe auf dem steinigen Weg der Promotion. Wenn sonst nichts mehr geht, Süßkram geht immer!

Dem gesamten AK-Bensch danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, viele Diskussionen und die vielen Kuchen.

Meinen drei Bachelorstudenten Felix Hartmann, Jana Jacobsen und Janek Buhl sei für ihre Mosaiksteine zu meiner Forschung gedankt.

Maren Rasmussen und Henning Lüthmann danke ich für die Durchführung der zahlreichen Messungen am PPMS in den letzten Jahren. Martin Goduscheit danke ich für seine Werke von der Ampulle bis zum Spezialschiffchen.

Danke Adrian für deine Verbindung von Kunst und Wissenschaft und deine wundervolle Art.

Meine Promotionszeit ist auch geographisch weit gefächert, von Kiel bis München und von Frankreich bis Indien reichen die Kooperationen. Ich danke Ulrich Schürmann, Lorenz Kienle, Christin Szillus, Martin Etter, Jo-Chi Tseng, Walter Schnelle, Chandra Shekhar, Sergey Medvedev, Claudia Felser, Sergey Mankovsky, Svitlana Polesya, Hubert Ebert, Luzia Germann, Sebastian Bette, Robert Din-

nebier, Navid Qureshi, Bachir Ouladdiaf und Bikshandarkoil Srinivasan für ihre Unterstützung.

Dem Land Schleswig-Holstein und der DFG sei für die finanzielle Unterstützung gedankt, also in letzter Konsequenz jedem Steuerzahler.

Der letzte und herzlichste Dank geht an meine Freunde außerhalb der Uni, meine Familie und meine Mutter für ihre seelische und moralische Unterstützung, ohne die ich es nicht bis zur Ziellinie geschafft hätte.