

Hochtemperatur-Festkörperchemie von Verbindungen der seltenen Erden mit Valenzinstabilität: Nichtstöchiometrisches TmSe und Mischkristalle

Emanuel Kaldis, Benno Fritzler und Winfried Peteler

Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Zürich, Schweiz

Z. Naturforsch. **34a**, 55–67 (1979); eingegangen am 2. November 1978 *

Herrn Prof. Dr. Georg-Maria Schwab zum 80. Geburtstag gewidmet

High Temperature Solid State Chemistry of Rare Earth Compounds with Valence Instability: Nonstoichiometric TmSe and Alloys

The phase diagram of TmSe has been measured in the composition range $0.6 \leq x \leq 1.2$ (x = mole Tm/mole Se) up to 2300 °C. Both phase diagram and lattice constants show the existence of a gross homogeneity range at $0.90 < x < 1.05$. X-ray and electron diffraction at room temperature confirm the homogeneity of this phase and show no superstructures in this range but only a correlation of vacancies. A dramatic change of the lattice constant (1.7%) with nonstoichiometry shows that the latter controls the valence of Tm between $3+$ and $2.71+$. Density measurements indicate that both the solution of excess Tm or Se in the lattice leads to the formation of vacancies in the other sublattice. The experimental results can be explained by the existence of approx. 1% Schottky defects for all samples and nonstoichiometric vacancies increasing with deviations from stoichiometry up to 10% for the Se-rich phase boundary (each tenth lattice site vacant!). With increasing temperature the nonstoichiometric samples show two phase transitions: the first at approx. 1100 °C for Tm-rich samples or approx. 1700 °C for Se rich samples (the stoichiometric sample shows both transitions); the second for all samples at 2003 °C. At 2020 °C a eutectic appears at the composition of $x = 1.00$, its components melting at 2032 °C and 2028 °C. This shows that in the temperature range between the phase transitions and the eutectic temperature a decomposition of the homogeneity range must take place. This decomposition might be due to a valence segregation, the two components of the eutectic possibly being $\text{Tm}^{2.71+}\text{Se}$ and Tm^{3+}Se . Various measurements indicate changes of the lattice stability in TmSe as a function of stoichiometry. Thus stoichiometric samples show a minimum melting point and solution-reaction calorimetry (with 4N HCl) indicates that the composition with the highest melting point (Tm^{3+}Se) has the highest stability. As it is briefly discussed the unstable states may have important implications as active states for surface phenomena and catalysis.

Further change of the Tm-valence in a TmSe-containing compound exceeding the range $\text{Tm}^{3+} \leftrightarrow \text{Tm}^{2.71+}$ may be achieved by mixed-crystal formation. The lattice pressure in TmSe is changed by chemical substitution leading among others to the interesting mixed crystal systems $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{Tm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$. The first shows two pressure-induced phase transitions accompanied by a change of the Tm-valence from $2.25+ \rightarrow 2.52+$ and $2.52+ \rightarrow 2.93+$. Density measurements show that when the lattice collapses the number of vacancies nears 10%.

1. Einführung

Ein großes Gebiet der Festkörperchemie, das hochschmelzende reaktive Chalkogenide und Pniktide umfaßt, bleibt für die moderne Festkörperforschung mangels geeigneter experimenteller Methoden unerreichbar. Die Synthese von Einkristallen mit kontrollierter Stöchiometrie sowie die Bestimmung der P-T-X-Parameter, die den thermodynamischen Stabilitätsbereich abgrenzen und wichtige festkörperchemische und festkörperphysikalische Eigenschaften beeinflussen, sind nicht mit

den herkömmlichen experimentellen Methoden möglich. Eine interessante Gruppe solcher Verbindungen, die zu den reaktivsten der anorganischen Chemie zählen, sind die Verbindungen der seltenen Erden (SE), die zum Teil äußerst interessante Eigenschaften haben, wie z.B. die Valenzinstabilität.

Valenzinstabilitäten wurden bis heute an ca. 50 4f- oder 5f-Elementen, -Verbindungen oder -Legierungen festgestellt. So z.B. an α -Ce, aber auch an den Verbindungen der Sm-Chalkogenide [1], am TmSe [2] und an CeN [3, 4]. Die hier gemeinte Valenzinstabilität ist ein Phänomen, das bei metallischen Festkörpern auftritt, die ein Kation enthalten, das zwei Wertigkeiten annehmen kann. Es handelt sich dabei um eine Wechselwirkung

* Erste Fassung eingereicht am 27. 5. 1978.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Kaldis, Laboratorium für Festkörperphysik, Eidgen. Technische Hochschule, Hönggerberg, CH-8093 Zürich, Schweiz.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zwischen lokalisierten f und nicht lokalisierten d Elektronen, die zu einer Fluktuation der Valenz zwischen den beiden möglichen Wertigkeiten des Kations führen kann. Zur Vermeidung semantischer Mißverständnisse soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die hier gemeinten Wertigkeitsänderungen nicht aus einem Übergang von Elektronen vom Kation zum Anion resultieren, sondern aus einer Anregung vom lokalisierten $4f$ -Niveau in das nicht lokalisierte $5d$ -Band des Kations. Am Beispiel von SmS soll dies erläutert werden. SmS (NaCl -Struktur, Farbe schwarz) ist bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck ein Halbleiter. Bei einem Druck von ca. 6,5 kbar erleidet es einen Phasenübergang 1. Ordnung [1], der zu einer metallischen Phase mit der gleichen Struktur führt. Die relative Volumenabnahme bei diesem Phasenübergang ist ca. 13,5%. Wegen der starken Erhöhung der Elektronenkonzentration haben die Kristalle in der metallischen Phase goldene Farbe.

Im halbleitenden SmS hat Samarium die Oxidationsstufe $2+$ und die Elektronenkonfiguration (Xe) $4f^6 5d^0$. Die $4f$ -Elektronen sind lokalisiert und das $5d$ -Band ist durch die Einwirkung des Kristallfeldes aufgespalten. Diese Aufspaltung kann natürlich durch Druck- und Volumeneffekte variiert und der untere Teil des $5d$ -Bandes (t_{2g}) näher zu dem Niveau der $4f$ -Elektronen gebracht werden. Das Schließen der verbotenen Zone kann direkt im IR-Spektrum beobachtet werden [5]. Bei ca. 6,5 kbar kommen das $5d$ -Band und $4f$ -Niveau einander so nahe, daß ein Übergang von Halbleiter zum Metall stattfindet. Dabei werden $4f$ -Elektronen in das $5d$ -Band angeregt, wo sie nicht mehr lokalisiert sind. Gleichzeitig ändert sich durch diesen Übergang die Oxidationsstufe von Sm zu einem zwischenvalenten Zustand $\text{Xe}(\alpha 4f^6 + \beta 4f^5 5d^1)$ die Elektronenkonzentration wird höher und das Volumen nimmt ab. XPS-Messungen zeigen, daß in diesem Zustand scheinbar beide Oxidationsstufen von Sm auftreten [6].

2. Valenzinstabilität im TmSe und Problemstellung

Ähnliche Phänomene treten bei TmSe auf [7]. Im Unterschied zu SmS hat TmSe allerdings schon bei normalem Druck eine Mischung der Valenzzustände $+2$ und $+3$, worauf schon die kupfern glänzende Farbe und die metallische Leitfähigkeit

hinweisen. Reines Tm^{3+} mit der Elektronenkonfiguration (Xe) $4f^{12} 5d^1$ ist in TmS , einem goldfarbenen Metall, enthalten. Im TmTe , einem schwarzen Halbleiter, hat Tm die Wertigkeit $2+$, (Xe) $4f^{13} 5d^0$ [6, 7]. Kommen durch Einwirkung verschiedener Parameter die beiden Valenzzustände von Tm auf vergleichbare Energieniveaus, so tritt eine Valenzfluktuation auf. Man kann sich dies so vorstellen: Ein lokalisiertes $4f$ -Elektron eines Tm^{2+} -Ions wird in das $5d$ -Band angeregt. Damit geht das Tm^{2+} in ein Tm^{3+} über, da das Elektron im $5d$ -Band nicht mehr lokalisiert ist. Zu einem späteren Zeitpunkt kann dieses Elektron wiederum vom $5d$ -Band in ein lokalisiertes $4f$ -Niveau eines beliebigen Tm^{3+} -Ions wechseln. Mit jeder Anregung eines $4f$ -Elektrons in dem $5d$ -Band ist also ein Übergang von Tm^{2+} zu Tm^{3+} verbunden, mit jedem Wechsel vom $5d$ -Band in ein $4f$ -Niveau hingegen ein Übergang von Tm^{3+} zu Tm^{2+} .

Ein Merkmal der Valenzfluktuation scheint also das Auftreten sowohl von Elektronen mit großer als auch mit kleiner „effektiver Masse“ in der Nähe der Fermi-Grenze zu sein. Letztere sind die leicht beweglichen $5d$ - und $6s$ -Elektronen, während die $4f$ -Elektronen eine große „effektive“ Masse haben, weitgehend lokalisiert sind und die spektralen Regeln der Atome befolgen.

Es herrscht keine einheitliche Meinung darüber, ob bei Valenzfluktuation die beiden Valenzzustände voneinander unabhängig sind, oder ob ein neuer Zustand mittlerer Valenz auftritt. Als Hinweis für die Existenz getrennter Zustände $2+$ und $3+$ betrachtet Anderson [8] die XPS, die alle beide Valenzzustände zeigen. Zu umgekehrten Schlußfolgerungen führte neuerdings die Messung der Kompressibilität [9]. Diese und viele andere Unklarheiten treten auf, weil zur Zeit kein endgültiges theoretisches Modell existiert, das die Valenzfluktuation quantitativ beschreiben kann.

Einer der Aspekte der Valenzinstabilität, der die Festkörperchemie interessiert, ist die Entdeckung chemischer Parameter, die zur Verschiebung der Valenz und Veränderung der damit verknüpften physikalischen Eigenschaften führen und somit ein schönes Beispiel von „molecular engineering“ liefern. In diesem Zusammenhang sollte auch darauf hingewiesen werden, daß Verbindungen mit druckinduzierbaren Veränderungen ihrer elektrischen Eigenschaften Interesse als empfindliche

Druckumwandler erwecken. Wie wir weiter unten sehen werden, kann man auch erwarten, daß die Valenzinstabilität solcher Verbindungen wichtig für die Katalyse sein kann [8].

In der vorliegenden Arbeit werden Tm_xSe und die neuen Mischkristallreihen $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ und $\text{Tm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ als typische Vertreter von Verbindungen mit Valenzinstabilität vorgestellt. Synthese, Nichtstöchiometrie, Dichten und Gitterkonstanten, Phasendiagramm (bis 2300 °C), Defektkonzentration sowie Reaktionswärmen mit HCl werden im Zusammenhang mit der Valenz- und Gitterstabilität diskutiert.

Das bis jetzt erhaltene Bild ist keineswegs vollständig. Es sollte jedoch ausreichen, um einen ersten Überblick über die wichtige Rolle der Festkörperchemie bei der Untersuchung dieses Phänomens zu vermitteln.

3. Experimentelle Methoden

Die in dieser Arbeit benutzten experimentellen Methoden werden hier nur kurz angegeben; soweit als möglich wird dabei auf frühere Publikationen hingewiesen.

3.1. Reine Atmosphäre

Handhabung der Elemente, Füllen und Öffnen der Ampullen und Wolframtiegel findet ausschließlich in drei durch Schleusen verbundenen Argonkammern statt, die aus rostfreiem Stahl und Glas konstruiert sind. Das Argongas wird in geschlossenem Kreislauf über heiße Cerspäne gereinigt. Die Restkonzentration von Sauerstoff ist $< 4 \text{ ppm.at.}$ und von Wasserdampf $< 0,5 \text{ ppm.at.}$ In dieser Atmosphäre lassen sich die meisten seltenen Erden und ihre Verbindungen ohne erhebliche Kontamination handhaben.

3.2. Synthese

Als Ausgangsmaterial für die Hochtemperaturkristallisation werden die Verbindungen der seltenen Erden aus den Elementen in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen mit zwei Kammern durch Reaktion über die Gasphase synthetisiert [10]. Die Temperatur sollte 800 °C nicht übersteigen, damit Reaktionen mit dem Quarz vermieden werden. Die Reaktionszeit beträgt wegen der kleinen Aufheizraten ca. 4–8 Tage.

3.3. Kristallisation

Das polykristalline Ausgangsmaterial wird in ausgeheizte Wolframtiegel (Entgasung im Vakuum bei 2200 °C) gefüllt. Anschließend werden die Tiegel durch Elektronenbombardement in Vakuum zugeschweißt [11]. In HF-Öfen, die aus zwei wassergekühlten konzentrischen Quarzrohren bestehen, werden die Tiegel dann im Hochvakuum (10^{-6} Torr) bis über den Schmelzpunkt der Verbindung aufgeheizt (ca. 2200 °C) und dann langsam abgekühlt. Eine Abkühlrate von 40–50 °C/h hat sich als geeignet erwiesen, um die konstitutionelle Unterkühlung zu vermindern und Einkristalle von TmSe bis 1 cm^3 zu erreichen.

Die Veränderung der Stöchiometrie wurde durch Variation des Tm/Se-Verhältnisses im Ausgangsmaterial erreicht. Die im Anschluß an die Kristallisation durchgeführte chemische Analyse (Genauigkeit: Tm $\pm 0,2\%$, Se $\pm 0,5\%$) zeigte im Laufe dieser Untersuchung, daß längs des Temperaturgradienten im Tiegel auch Konzentrationsgradienten auftreten. Diese verursachen die in den verschiedenen Kurven auftretenden Fehlergrenzen der Zusammensetzung, sofern keine individuellen Analysen für jeden gemessenen Kristall vorgenommen werden.

3.4. Gitterkonstanten

Die Gitterkonstanten wurden mit der Debye-Scherrer-Straumanis- und der Gandolfi-Methode gemessen. Letztere erlaubt die Ermittlung von Debye-Scherrer-Diagrammen aus einkristallinen Präparaten. Beide Methoden wurden mit Silizium überprüft. Die Reproduzierbarkeit lag bei $\pm 0,00005 \text{ Å}$, die absolute Genauigkeit war besser als $\pm 0,001 \text{ Å}$.

3.5. Dichte

Die Dichte wurde mit der archimedischen Auftriebsmethode bestimmt. Dazu wurde 1,2-Dichlorbenzol als neutrale Flüssigkeit benutzt, um eine Hydrolyse der Kristalle zu vermeiden. Ihre Dichte wurde mit einer digitalen Dichtemeßapparatur (Fa. A. Paar) bestimmt. Mit einer einfachen Meßanordnung [12] ließen sich bei der Dichtebestimmung von Si-Einkristallen Genauigkeiten bis 190 ppm (0,019%) und Abweichungen von Literaturwerten [13] von 44 ppm erreichen. Die wichtigsten Fehler waren jedoch die der Zusammen-

setzung. Da die Kristalle sehr wertvoll sind, wurden sie nicht einzeln analysiert.

3.6. Phasendiagramm

Zur Bestimmung des Phasendiagramms wurden folgende Untersuchungen gemacht: DTA (SHT-Ofen vom Mettler-Thermoanalyser, max. Temperatur 2400 °C), Metallographie, Gitterkonstanten, chemische Analyse, Mikrosonde, EDAX (Energy Dispersive Analysis by X-rays) und REM (Rasterelektronenmikroskop). Die größten experimentellen Schwierigkeiten ergaben sich dabei wegen des beschränkten Volumens der DTA-Tiegel (Außendurchmesser 4,5 mm) und die Notwendigkeit geschlossene Tiegel zu benutzen, um die Stöchiometrie während des Experimentes konstant zu halten. Das Problem wurde durch Verwendung von kleinsten elektroerodierten W-Tiegeln gelöst, die unter speziellen Vorkehrungen für einen raschen Abfluß der Wärme durch einen feinfokussierten Elektronenstrahl verschweißt wurden. Dazu wurden die Tiegel in einen großen Cu-Block eingespannt und das Schweißen derart beschleunigt, daß die Schweißnaht, die sich bei $T > 3400$ °C befand, fertig war, bevor der größte Teil der Wärme die im unteren Teil des Tiegels vorhandene Substanz erreicht hatte. Diese Substanz (ca. 200 mg) wurde zuvor unter Argon in die Tiegel eingewogen.

Die Temperatur (Messung mit W-WRh-Thermoelement) wurde mit dem Schmelzpunkt von reinem Al_2O_3 geeicht. Die absolute Genauigkeit ist deshalb nicht besser als ± 10 °C. Die Standardabweichung der Messungen von eutektischen Temperaturen hingegen war ca. 1 °C (wegen des nonvarianten Gleichgewichtes).

3.7. Kalorimetrie

Die kalorimetrischen Messungen wurden mangels eines genauen Verbrennungskalorimeters mit dem LKB 8700-1 Lösungskalorimeter durchgeführt. Dazu wurden 40–50 mg pulverisierte Substanz unter Argonatmosphäre in 1 ml Ampullen eingewogen und dann mit 4 N HCl zur Reaktion gebracht. Die Auswertung erfolgte graphisch nach der Methode von Dickinson [14]. Da kurze Zeit nach der Auflösung von TmSe elementares Selen ausfällt, liegt der totale Fehler bei der Bestimmung der Reaktionswärme bei $\pm 2\%$.

3.8. Mikrohärt

Sie wurde mit einem Leitz Durimet IC Kleinhärteprüfer gemessen, wobei die Vickers-Methode zur Anwendung kam. Da die Härte bei Einkristallen von der Orientierung abhängt, wurden die Proben auf einem optischen Goniometer montiert und mit der (100) Fläche orientiert. Anschließend wurde der gesamte Goniometerkopf abgeschraubt und auf dem Härteprüfer montiert. So konnte man immer senkrecht zu der (100) Fläche drücken.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Veränderung der Wertigkeit von Tm durch Nichtstöchiometrie

Valenzinstabilitäten konnten in TmSe nachgewiesen werden [2, 6] doch zeigten die verwendeten Einkristalle eine starke Streuung der Gitterkonstanten, die bei den verwendeten Darstellungsbedingungen nicht reproduzierbar waren. Wegen der stark unterschiedlichen Atomradien von Tm^{2+} und Tm^{3+} ist die Gitterkonstante ein wichtiges Kriterium für das Auftreten von Valenzinstabilitäten. So wurden aufgrund dieser Streuung die Gitterkonstanten von Tm^{2+}Se als 5,71 Å irrtümlicherweise angegeben [2, 15]. Die Abklärung der Ursache der oben erwähnten Streuung schien uns für die Bestimmung der chemischen Parameter, die die Valenzinstabilität beeinflussen, sehr wichtig. Außerdem ist sie notwendig, um den Weg zu reproduzierbaren Präparaten zu öffnen und somit eine systematische Untersuchung zu ermöglichen.

Aus dem weiter oben Gesagten ist zu erwarten, daß die Änderung der Valenz von einer Anzahl gekoppelter elektronischer und von Volumen-Druck-Effekten abhängig ist. Chemische Volumen-Druck-Effekte, die die Valenzzustände beeinflussen, treten bei Substitutionen von Kationen oder Anionen auf, so wie sie mit Erfolg in den Systemen $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ oder $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ durchgeführt wurden [6, 23]. Ohne Substitution durch Fremdatome bleibt als einziger analoger Effekt die Nichtstöchiometrie, wobei hier nicht von vornherein klar ist, ob der elektronische oder der Volumen-Druck-Effekt primär beeinflusst wird. Dies ist verständlich, wenn man den Einfluß der Nichtstöchiometrie auf dreiwertige SE-Verbindungen betrachtet.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen sowohl für Pniktide [17, 18] als auch für Chalkogenide [19, 20]

eine Abnahme der Gitterkonstante von ca. 0,4% als Ergebnis des Einbaus von Metallatomen in normale Gitterplätze unter Bildung von Leerstellen im Anionen-Teilgitter. Es handelt sich um eine Gitterkontraktion im Homogenitätsbereich, der sich zwischen 3–6 Atom% erstreckt. Die Auflösung von überschüssigem Metall im Gitter von z. B. GdSe ist mit einer Erhöhung der Konzentration der 5d-Elektronen gekoppelt [19], die die Verschiebung der Plasmaresonanz zu höheren Energien und die Aufhellung der Farbe zur Folge hat. Darüberhinaus zeigen die Selenide zusätzlich einen Löslichkeitsbereich des Anions, der unter Bildung von Leerstellen im Metall-Teilgitter, unter Abnahme der 5d-Elektronen und Verdunkelung der Farbe, abläuft. Demnach erwarten wir bei dreiwertigen SE-Seleniden ein fast symmetrisches Verhalten für Metall- und Nichtmetall-Überschuß mit einem Maximum der Gitterkonstante bei der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Um das Verhalten von Verbindungen, die zwei verschiedene Wertigkeiten aufweisen, wie z. B. TmSe, zu untersuchen, haben wir eine Reihe von Einkristallen von TmSe mit Zusammensetzungen zwischen $0,83 \leq x \leq 1,05$ ($x = \text{Mol Tm/Mol Se}$) synthetisiert. Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung. Alle diese Präparate haben NaCl-Struktur. Die große Variation der Gitterkonstante a zwischen $5,625 \text{ \AA}$ ($x = 0,831$) und $5,716 \text{ \AA}$ ($x = 1,050$, siehe auch Tab. 1) zeigt deutlich, daß ein breiter Homogenitätsbereich auf beiden Seiten der stöchiometrischen Zusammensetzung vorliegt. Die Streuung von a an den Se-reichsten Präparaten läßt vermuten, daß die eigentliche Phasenbreite von TmSe bei $0,86 < x < 1,05$ liegt. Eine genauere Bestimmung der Phasengrenze wurde durch die Untersuchung des Phasendiagramms erreicht (Abschnitt 4.3).

Tabelle 1. Gitterkonstanten nichtstöchiometrischer Tm-Selenide. Pulverdiagramme mit NaCl-Struktur-Linien; $x = \text{Mol Tm/Mol Se}$.

x	$a \text{ (\AA)}$	x	$a \text{ (\AA)}$
0,831	5,625	0,962	5,663
0,876	5,623	0,966	5,663
0,849	5,629	1,002	5,688
0,868	5,629	1,002	5,697
0,899	5,630	1,050	5,716
0,907	5,655	1,060	5,715
0,936	5,656		

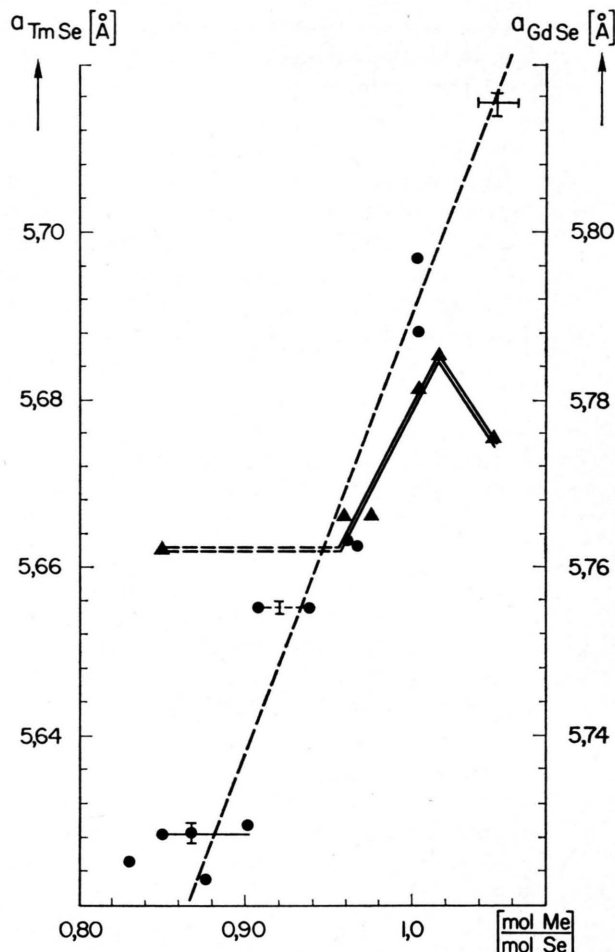


Abb. 1. Gitterkonstanten von nicht-stöchiometrischem TmSe --- und GdSe = als Funktion der Zusammensetzung. Alle Präparate zeigen Pulverdiagramme, die mit NaCl-Struktur indiziert werden können.

Gegenüber der bei dreiwertigen SE-Verbindungen erzielten Änderungen der Gitterkonstante $\Delta a/a = 0,4\%$ ist die Änderung von ca. 1,7% bei TmSe sehr groß und zeigt sofort, daß neben der Bildung von Leerstellen ein anderer Effekt die Kontraktion des Gitters bewirkt. Es ist naheliegend, daß sich mit der Änderung der Nichtstöchiometrie auch die Valenz von Tm ändert. In der Tat zeigt eine Extrapolation aus den Gitterkonstanten der SE-Monoseeleniden, daß $a = 5,629 \text{ \AA}$ ($x = 0,868$) einem $\text{Tm}^{(3+)}\text{Se}$ entsprechen sollte, daß stöchiometrisches TmSe eine gemischte Valenz hat mit einem Mittelwert von $2,75 +$ und daß die TmSe-Präparate mit der höchsten Tm-Konzentration eine mittlere Valenz von $2,71 +$ aufweisen. Man hat also die

Möglichkeit, über die Nichtstöchiometrie die Valenz von Tm in TmSe innerhalb $2,71 +$ und $3 +$ kontrolliert zu variieren.

Bezüglich des Mechanismus der Einwirkung der Nichtstöchiometrie auf die Valenz kann man folgendes sagen: Dichtemessungen an Einkristallen mit verschiedenen Tm/Se-Verhältnissen zeigen (Abb. 2, Tab. 2 und 3), daß auch im TmSe der Einbau einer überschüssigen Komponente in einem Teilgitter unter Bildung von Leerstellen im anderen Teilgitter geschieht. Diese erreichen bei der höchsten Abweichung von der Stöchiometrie (Se-reiche Phasengrenze) eine Konzentration von 6×10^{22} pro Mol TmSe. Zusätzlich haben alle diese Kristalle unabhängig von ihrer Zusammensetzung eine sehr große Zahl von Schottky-Defekten (ca. $2,0$ bis $4,0 \times 10^{22}$ pro Mol TmSe). Dadurch treten an der Se-reichen Grenze totale Leerstellen-Konzentrationen von 10^{23} pro Mol TmSe auf. Dichtemessungen zeigen, daß auch Einkristalle anderer SE-Verbindungen, wie z.B. stöchiometrische SE-Phosphide [12], eine derart hohe Konzentration von Schottky-Paaren enthalten. Außer der sehr hohen Entstehungstemperatur dieser Kristalle ($T \geq 2200^\circ\text{C}$) muß das Auftreten dieser hohen Konzentration von Leerstellen auf eine Stabilisierung des Gitters zurückgeführt werden. Die kalorimetrischen Daten deuten in dieser Richtung (siehe Abschnitt 4.4).

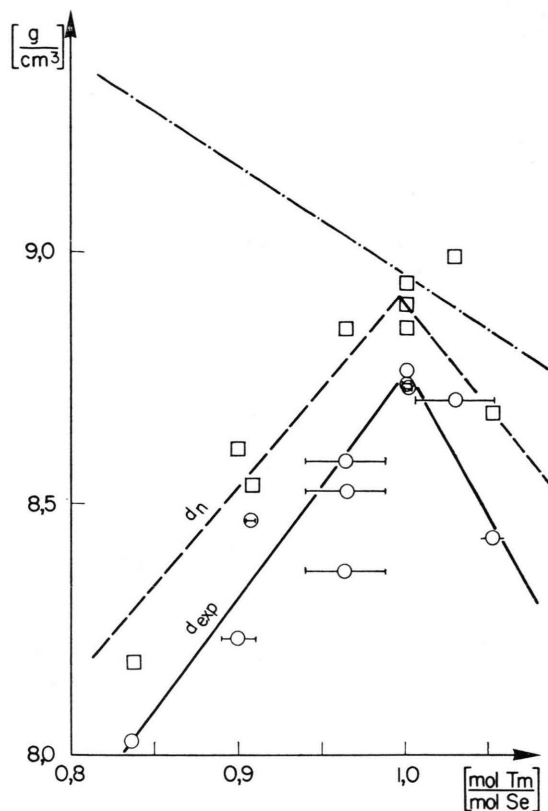


Abb. 2. Dichten nicht-stöchiometrischer TmSe-Einkristalle als Funktion der Zusammensetzung. - · - · - theoretische Dichte d' bei Besetzung aller Gitterplätze. --- theoretische Dichte d_n wenn nur die Nichtstöchiometrie auftritt. ○ — experimentell gemessene Dichte d_{exp} .

Tabelle 2. Gemessene (d_{exp}) und berechnete Dichten nicht-stöchiometrischer Tm-Selenide. d' : theoretische Dichte bei 100% Besetzung der Zelle; d_n : theoretische Dichte, wenn nur die aus der Nichtstöchiometrie resultierenden Leerstellen berücksichtigt werden. Aus der Differenz $d_n - d_{\text{exp}}$ kann man die Schottky-Defekte berechnen (siehe Tabelle 3).

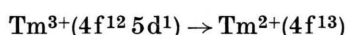
Chemische Zusammen- setzung ($\frac{\text{mole Tm}}{\text{mole Se}}$)	Experi- mentelle Dichte (g cm^{-3})	Theore- tische Dichte d' (g cm^{-3})	Theore- tische Dichte d_n (g cm^{-3})
$1,052 \pm 0,005$	$8,432 \pm 0,016$	$8,819 \pm 0,001$	$8,681 \pm 0,002$
$1,030 \pm 0,024$	$8,703 \pm 0,011$	9,071	8,990
$1,002 \pm 0,005$	$8,731 \pm 0,007$	8,856	8,848
$1,001 \pm 0,005$	$8,736 \pm 0,006$	8,945	8,941
$1,001 \pm 0,005$	$8,764 \pm 0,008$	8,905	8,902
$0,964 \pm 0,024$	$8,582 \pm 0,008$	9,065	8,902
	$8,525 \pm 0,004$		
	$8,365 \pm 0,011$		
$0,908 \pm 0,004$	$8,466 \pm 0,006$	9,105	8,535
$0,900 \pm 0,010$	$8,230 \pm 0,007$	9,232	8,606
$0,836 \pm 0,004$	$8,023 \pm 0,009$	9,252	8,183

Würde die Einwirkung der Nichtstöchiometrie auf die Valenz von Tm über die leichte Kontraktion des Gitters (wegen der Bildung der Leerstellen) ablaufen, so müßte der Effekt sowohl bei Einbau von Tm als auch beim Einbau von Se in der gleichen Richtung gehen. Dies ist der Fall im GdSe (Abb. 1), welches nur dreiwertig ist. Die Kontraktion wäre größer beim Einbau von Tm-(Se-Leerstellen) als beim Einbau von Se (Tm-Leerstellen) und sollte in beiden Fällen zu einer druckinduzierten Verschiebung der Valenz in Richtung $\text{Tm}^{2+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ führen. Wie Abb. 1 zeigt, ist beides nicht der Fall. Der Einbau von Tm bewirkt eine kleine Expansion des Gitters, der Einbau von Se eine starke Kontraktion. Aufgrund der im Augenblick vorhandenen Ergebnisse ist anzunehmen, daß der Einbau des Tm-Überschusses direkt über eine Änderung der Elektronenkonzentration abläuft, die einer Kontraktion des Gitters entgegenwirkt und die leichte Valenz-

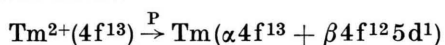
Tabelle 3. Aus den Dichten berechnete Leerstellenkonzentrationen nichtstöchiometrischer Tm-Selenide.

Schottky-Paare · 10 ²² (mol _{TmSe} ⁻¹)	Schottky-Defekte · 10 ²² (mol _{TmSe} ⁻¹)	Defekte durch Nichtstöchiometrie · 10 ²² (mol _{TmSe} ⁻¹) im		Totale Anzahl Defekte · 10 ²² (mol _{TmSe} ⁻¹)	Chemische Zu- sammensetzung mol Tm/mol Se
		Tm-Untergitter	Se-Untergitter		
1,70 ± 0,05	3,40 ± 0,10		2,96 ± 0,15	6,36 ± 0,25	1,052
1,90	3,80		1,70	5,50	1,030
7,96	1,59		0,17	1,76	1,002
1,38	2,76		0,07	2,83	1,002
0,93	1,87		0,06	1,93	1,001
0,92	1,83	2,16 ± 0,15		4,00	0,964
1,73	3,47	2,16		5,64	0,964
0,46	0,91	5,14		6,05	0,908
2,45	4,90	6,02		10,92	0,900
1,04	2,08	10,20		12,30	0,836

verschiebung Tm(2,75 +) → Tm(2,71 +) bewirkt. Man kann auch argumentieren, daß die Verschiebung der Valenz beim Einbau von Tm klein ist, weil der elektronische Effekt



den Druckeffekt



aus der Gitterkontraktion (wegen der Se-Leerstellenbildung) überkompensieren muß.

4.2. Änderung der Wertigkeit von Tm durch Mischkristallbildung

Druck-Volumen-Effekte zur Änderung der Wertigkeit von Tm kann man auch durch Substitution mit Fremdatomen erzielen. Auf diese Weise gelingt es, die Wertigkeit von Tm bei Valenzfluktuation mehr zum Tm²⁺ zu verschieben als es die Nichtstöchiometrie erlaubt, und somit den Effekt zu verstärken. Wir haben versucht, Mischkristalle von TmSe mit Verbindungen zu bilden, die Halbleiter sind und ein NaCl-Gitter aufweisen, welches dem Tm-Ion mehr Platz als das TmSe-Gitter bietet. Substitution des Kations führt zu den SE-Seleniden mit den größten Gitterkonstanten (Sm²⁺, Eu²⁺, Yb²⁺), oder zu den Seleniden der Erdalkalien (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺). Substitution des Anions führt zu den Telluriden [21].

TmTe ist ein Halbleiter (Farbe schwarz) und Tm ist dabei zweiwertig. Messungen der Photoemission und Reflektivität [22] haben dies bestätigt. Einige Zweifel sind wegen der Gitterkonstante aufgetreten, für die Werte zwischen 6,29–6,35 Å angegeben wurden. Vollständig zweiwertiges Tm²⁺Te sollte hingegen nach der Extra-

polarisation aus den SE-Chalkogeniden $a = 6,361$ Å haben, einen Wert vergleichbar mit YbTe. Unsere TmTe-Einkristalle zeigen praktisch die höchste Gitterkonstante der Literatur, $a = 6,353$ Å und YbTe je nach Stöchiometrie bis $a = 6,359$ Å [22]. Somit scheinen diese Werte im Einklang mit [23] über die vollständige Zweiwertigkeit von TmTe zu sein.

In Abb. 3 sieht man die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung im System TmSe_{1-x}Te_x. Alle Pulverdiagramme zeigen die Linien der NaCl-Struktur. Auffallend war, daß für bestimmte Präparate eine starke Linienverbreiterung auftrat. Gandolfi-Aufnahmen [24] dieser Zusammensetzungen zeigen, daß kleine gespaltene Einkristalle eine viel größere Gitterkonstante und scharfe Linien aufweisen. Daraus kann man folgern, daß bei den Zusammensetzungen TmSe_{0,80}Te_{0,20} und TmSe_{0,50}Te_{0,50} der Druck des Achatmörser während der Pulverisierung der Präparate eine Phasenumwandlung induziert. Die Gitterkonstante ändert sich dabei um ca. 2,5% bzw. 1,7%. Die dabei auftretende Veränderung der Valenz von Tm kann aus den isovalenten Geraden in Abb. 3 abgelesen werden. Diese wurden durch Verbinden der Werte der Gitterkonstante von Tm²⁺Se = 5,95 Å (extrapoliert) mit Tm²⁺Te = 6,35 Å sowie von Tm³⁺Se = 5,63 Å mit Tm³⁺Te = 6,05 Å (extrapoliert) [25] konstruiert. Daraus kann man entnehmen, daß bei TmSe_{0,50}Te_{0,50} die Tm-Valenz zwischen 2,25 + und 2,53 + und bei TmSe_{0,80}Te_{0,20} zwischen 2,52 + und 2,93 + variiert. Natürlich handelt es sich nur um approximative Werte, die sicherlich von der Reproduzierbarkeit des Druckes im Mörser abhängen. Wichtig sind jedoch drei Aspekte dieser Ergebnisse:

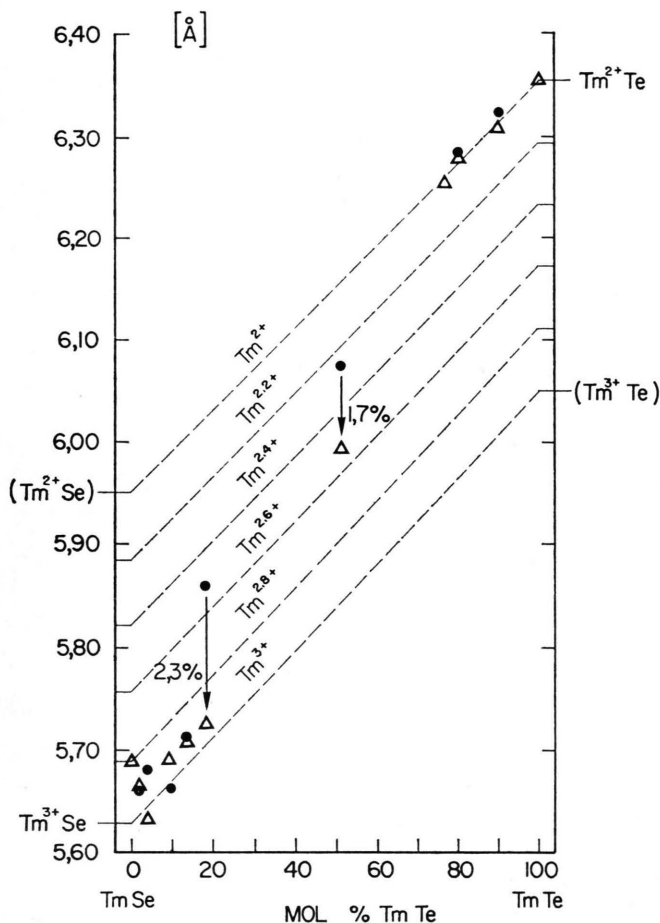


Abb. 3. Gitterkonstante als Funktion der Zusammensetzung im System TmSe-TmTe. --- isovalente Geraden (siehe Text). ●● Meßwerte von Pulverdiagrammen, die mit der Gandolfi-Methode aus Einkristallen erzeugt wurden. △ Meßwerte aus pulverisierten Einkristallen (Debye-Scherrer-Methode).

- Die druckinduzierte Umwandlung der Wertigkeit zeigt klar die starke Valenzinstabilität der Mischkristalle.
- Durch die Mischkristallbildung werden größere Anteile von Tm^{2+} in einer Verbindung mit Valenzinstabilität erreicht, als in reinem TmSe. In der Tat kann man in diesem System die Tm-Valenz fast beliebig zwischen Tm^{2+} und Tm^{3+} einstellen.
- Es ist das erste Mal, daß in diesen Verbindungen eine Phasenumwandlung im quasi-uniaxialen Druck des Mörsers auftritt. SmS mit dem bis jetzt niedrigsten Umwandlungsdruck (6,5 kbar) sowie TmS zeigen diesen Effekt nicht.

Um den Mechanismus der Substitution von Te durch Se zu untersuchen und eventuell Auskunft über die Phasenumwandlung unter uniaxialem Druck zu erhalten, haben wir die Dichte mehrerer Zusammensetzungen gemessen. Abbildung 4 zeigt die gemessenen und berechneten Dichten. Die zur Zeit laufenden Untersuchungen des Phasendiagramms lassen den einphasigen Charakter der gemessenen Kristalle bis jetzt für $0,25 < x < 0,85$ erkennen. Im Se-reichen Bereich treten eventuell zusätzliche Phasen auf. Auf jeden Fall sieht man aus den im Augenblick vorhandenen Daten, daß mit steigendem Se-Gehalt die Konzentration der Leerstellen (Schottky-Defekte) steigt, und bei $\text{TmSe}_{0,50}\text{Te}_{0,50}$, bei dem die Phasenumwandlung

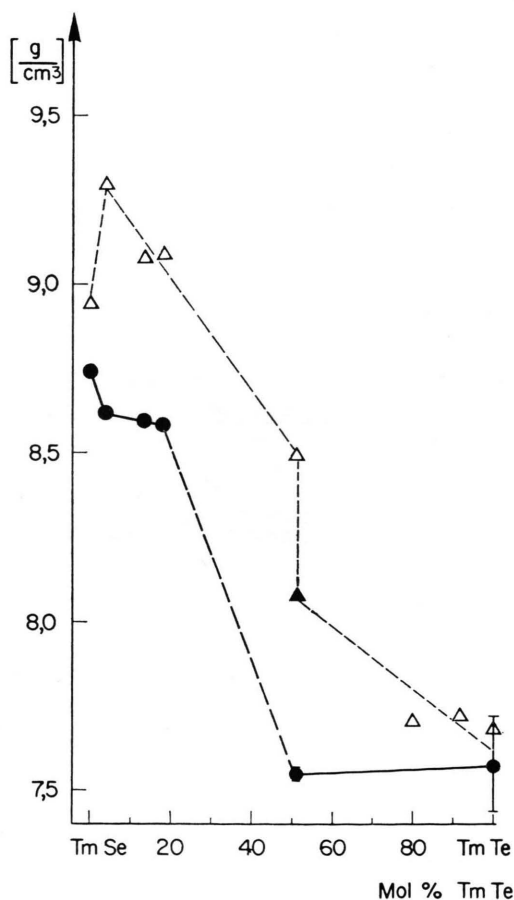


Abb. 4. Dichte als Funktion der Zusammensetzung im System TmSe-TmTe. Die gemessenen Dichten sind mit ●● dargestellt, die berechneten Dichten aus Debye-Scherrer-Gitterkonstanten mit △ und aus Gandolfi-Gitterkonstanten mit ▲. Die Berechnungen berücksichtigen nicht eventuelle Nichtstöchiometrie.

unter dem Druck des Mörsers auftritt, der Wert $1,1 \times 10^{23} (\text{Mol TmSe})^{-1}$ erreicht wird, d.h. fast jede 10. Stelle des Gitters bleibt leer. Diese Ergebnisse zeigen auch, daß die Kontraktion des Gitters, welche aus der Substitution von Te^{2-} (Rad. 2,11 Å) durch Se^{2-} (Rad. 1,91 Å) [26] resultiert, über Schottky-Defekte abläuft. Wenn die Konzentration der Leerstellen in beiden Untergittern sehr groß wird, bricht das Gitter unter Änderung der Wertigkeit des Thuliums zusammen. Auch hier handelt es sich um einen gekoppelten Volumen-Druck und elektronischen Effekt. Sowohl aus der Farbänderung der Kristalle (grau \rightarrow bronze) als auch aus der starken Zulegierung durch Tm^{3+} (Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration, Verschiebung der Plasmaresonanz zu höheren Energien) ist zu entnehmen, daß ein Halbleiter-Metall-Übergang bei $\text{TmSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ unter dem Druck des Mörsers (ca. 7 kbar) stattfindet [21].

Aus der Differenz zwischen Zellenvolumen und Ionenvolumina von TmSe sieht man, daß im Se-reichen Bereich ($x < 0,20$) eine abrupte Herabsetzung des freien Volumens in der Zelle stattfinden muß, wobei Te keinen Platz im Se-Untergitter findet. Dies ist im Einklang mit dem Auftreten einer Anomalie im Phasendiagramm, wie die laufenden Untersuchungen bis jetzt zeigen, sowie mit der abrupten Änderung der Valenz von Tm von +2,7 im stöchiometrischen TmSe auf +2,9 für $x = 0,05-0,15$ in $\text{Tm}_{1-x}\text{SeTe}_x$.

Eine interessante Frage ist, warum die Gitterkonstante der Pulverpräparate $\text{TmSe}_{0,50}\text{Te}_{0,50}$ und $\text{TmSe}_{0,60}\text{Te}_{0,20}$ auf dem niedrigen (Tm^{3+} -reichen) Wert auch nach Entfernung des Druckes bleibt, obwohl es sich um reversible druckinduzierte Phasenumwandlungen handelt. Wir glauben, daß es sich um einen Oberflächeneffekt handelt, bei dem die niedrige Gitterkonstante durch die große Oberfläche des Pulvers stabilisiert wird. Der Effekt ist auch bei Einkristallen von SmS bekannt. Der Schleifdruck wandelt die Oberfläche in die goldenen metallischen Phase. Diese bleibt auch nach Entfernung des Druckes erhalten.

4.3. Phasendiagramm von TmSe

Das Phasendiagramm des Systems Tm-Se wurde in der Nähe der stöchiometrischen Verbindung TmSe bis 2300 °C gemessen. Abbildung 5a zeigt die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse und Abb. 5b einen

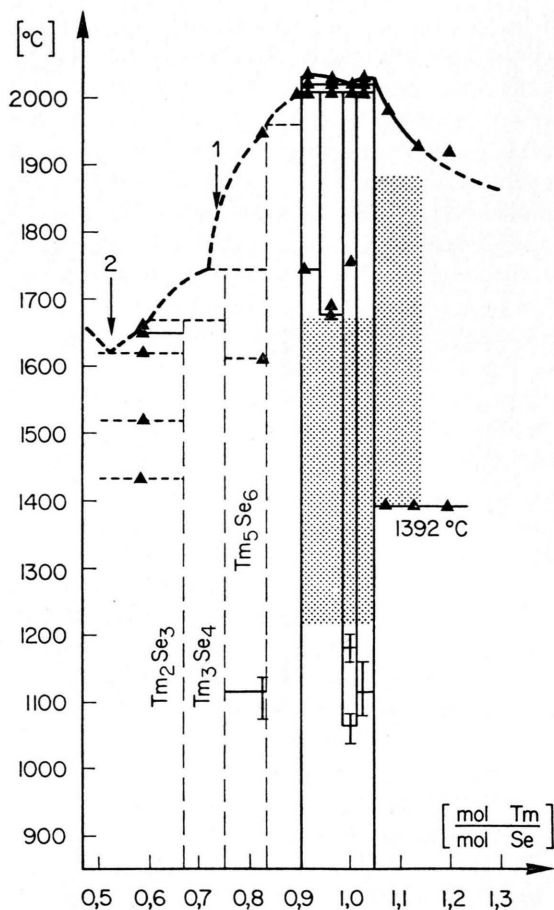


Abb. 5a. Erster Vorschlag eines Phasendiagramms im System Tm-Se. Gestrichelte Kurven sind nur vermutet. Im gerasterten Gebiet treten nicht reproduzierbare „peaks“ auf. Die Pfeile 1 und 2 kennzeichnen die Zusammensetzungen, die nach 6 bzw. 8 Tagen bei Verdampfung von stöchiometrischem TmSe bei 1700 °C aus Knudsen-Zellen erreicht wurden.

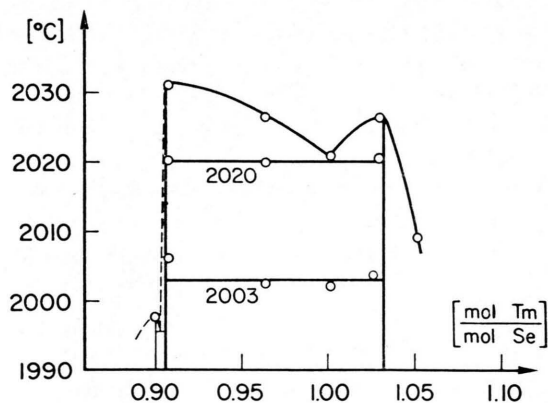


Abb. 5b. Hochtemperaturbereich des Phasendiagramms Tm-Se in vergrößertem Maßstab.

Teil des Phasendiagramms bei hohen Temperaturen in vergrößertem Maßstab. Das Vorhandensein des nichtstöchiometrischen Bereichs von TmSe bei Zimmertemperatur wird bestätigt. Die Messungen lokalisieren die Tm-reiche Grenze bei $1,03 < x < 1,05$ und die Se-reiche Grenze bei $0,86 < x < 0,90$. Komplizierter werden die Verhältnisse bei höheren Temperaturen. Zwei Phasenumwandlungen, bzw. drei für die stöchiometrische Zusammensetzung, treten bis zur Erscheinung der flüssigen Phase in Form eines Eutektikums bei 2020 °C auf. Für die Tm-reichen und die stöchiometrischen Zusammensetzungen tritt die erste Phasenumwandlung bei ca. 1100 °C auf. Der DTA-peak ist breit (verschmiert) und seine Temperatur zeigt erhebliche Streuung. Für die Se-reichen und die stöchiometrischen Zusammensetzungen erscheint eine Phasenumwandlung bei ca. 1700 °C. Im dazwischen liegenden Gebiet (Abb. 5a gerastert) erscheinen bis jetzt nicht reproduzierbar mehrere „peaks“. Schließlich zeigen alle gemessene Zusammensetzungen im Bereich $0,90 < x < 1,05$ eine gut definierte Phasenumwandlung bei 2003 °C. Die DTA-Punkte bilden bei hohen Temperaturen ein Eutektikum. Seine beiden Komponenten schmelzen bei 2032 °C ($x = 0,91$) und 2028 °C ($x = 1,03$). Die eutektische Zusammensetzung überlappt mit der stöchiometrischen ($x = 1,00$) der Verbindung TmSe, die eutektische Temperatur ist 2020 °C.

Die Existenz des Eutektikums kann nicht durch metallographische Untersuchungen untermauert werden, da unter dem Druck des Schleifprozesses eine Phasenumwandlung auf Teilen der Oberfläche stattfindet. Eine teilweise Relaxation führt zum Abbröckeln von Stücken aus der Oberfläche, die eine metallographische oder Mikrosondenuntersuchung stark stören. Die alternative Erklärung der DTA-Ergebnisse mit einem Minimum in einem Löslichkeitsphasendiagramm scheint im Augenblick wegen der Punkte bei $x < 0,90$ (Abb. 5b) nicht möglich.

Nach der Definition des Eutektikums sollen die zwei Komponenten mit $x = 0,91$ und $x = 1,03$ in der festen Phase nicht mischbar sein. Folgende Ursachen dieser Nichtmischbarkeit sind denkbar:

a) Eine Valenzsegregation, die zum Auftreten einer Tm³⁺- und einer Tm²⁺-reichen Phase führt. Eine Valenzsegregation wäre eigentlich für ein System von schweren (4f lokalisierten, mit großer effektiver Masse) und leichten (5d delokalisierten,

mit kleiner effektiver Masse) Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus zu erwarten [8], allerdings nicht bei hohen Temperaturen.

b) Auftreten zweier verschiedener kristallographischer Strukturen oder Überstrukturen mit obigen Zusammensetzungen.

Eine Feststellung der Natur dieser Phasenumwandlungen ist sehr schwierig, gibt es doch nur sehr wenige physikalische Messungen bei hohen Temperaturen, die ohne Kontamination eines reaktiven Präparates stattfinden können, d.h. in einem verschweißten Metallbehälter. Als solche kann man die magnetische Suszeptibilität, die Neutronenbeugung und die spezifische Wärme erwähnen. Messungen der Suszeptibilität [27] bei $x = 0,91$ bis 1700 °C (d.h. bis 40 °C unterhalb der Phasenumwandlung) haben ein Curie-Weiß-Gesetz gezeigt, mit einem magnetischen Moment $7,1 \mu_B$ verglichen mit den erwarteten $7,6 \mu_B$ für Tm³⁺ und $4,57 \mu_B$ für Tm²⁺. Eine andere Messung bei $x = 1,0$ bis 1700 °C hat die Phasenumwandlung bei 1200 °C bestätigt und zeigt, daß die inverse Suszeptibilität und das magnetische Moment langsam mit der Temperatur steigen. Leider ist die Suszeptibilität im Falle von Verbindungen mit Valenzfluktuation anormal, und somit eignet sie sich nicht besonders zur Charakterisierung der Wertigkeit von Tm.

Im Hinblick auf die Phasenumwandlungen und die eutektische Dissoziation in zwei Phasen bei hohen Temperaturen haben wir die Homogenität der nicht-stöchiometrischen TmSe-Phase bei Zimmertemperatur durch Debye-Scherrer-Aufnahmen, sehr lange belichtete Precessions-Aufnahmen [28] und Elektronenbeugung [9] gründlich untersucht. Alle diese Untersuchungen haben gezeigt, daß keine zweite Phase und keine Überstruktur vorliegen. Die Elektronenbeugung zeigt jedoch bei steigender Se-Konzentration eine zunehmende Korrelation der Leerstellen. Nur im Rasterelektronenmikroskop zeigen Bruchstellen von einigen Präparaten kleine Mengen von winzigen Kristalliten ($< 1 \mu$) einer zweiten Phase, die wahrscheinlich der Hochtemperaturphase angehören.

Aus allen diesen Messungen resultiert im Augenblick folgendes Bild: TmSe ist bei Zimmertemperatur eine homogene Phase mit einer Phasenbreite $0,90 < x < 1,05$. Mit steigender Temperatur findet eine Dissoziation der Homogenität statt, via drei Phasenumwandlungen, die zu einem Eutektikum führen. Die Morphologie und relativ schlechte

Reproduzierbarkeit der DTA-peaks bei $T \approx 1700^\circ\text{C}$ deuten eher auf eine fest-fest strukturelle Umwandlung hin (eventuell Bildung einer Überstruktur), bei der die Diffusion von Defekten geschwindigkeitsbestimmend ist. Speziell deutet die große Breite der „peaks“ daraufhin, daß diese Vorgänge bei der Bildung von festen Lösungen [29] auftreten.

4.4. Stabilität des TmSe-Gitters als Funktion der Stöchiometrie

Messungen der Kompressibilität von TmSe zeigen einen ca. doppelt so großen Wert wie bei anderen Pniktiden oder Chalkogeniden der seltenen Erden [30]. Speziell tritt als Funktion der Nichtstöchiometrie mit $K = 4,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ ein Maximum bei der stöchiometrischen Zusammensetzung $x = 1,00$ auf. Dieser Effekt erscheint bei den Zusammensetzungen, die bei tiefen Temperaturen ($T < 5 \text{ K}$) wegen der Valenzinstabilität Anomalien der elektrischen Leitfähigkeit und des Ausdehnungskoeffizienten [30, 31] zeigen.

Die Thermochemie ist sehr geeignet, globale Kriterien über Stabilität zu geben. So kann man z.B. das Auftreten der niedrigsten Schmelztemperatur im Bereich $0,91 \leq x \leq 1,04$ bei $x = 1,00$ (Abb. 5b) als Zeichen der Gitterinstabilität deuten, die die Valenzfluktuation widerspiegelt.

Einen direkten Beweis der Instabilität würde natürlich die Messung der Bildungsenthalpie von TmSe-Einkristallen als Funktion der Nichtstöchiometrie liefern. Solche Messungen gibt es nicht in der Literatur, mit Ausnahme einiger Daten über Nb-Carbide [32, 33] und einer Untersuchung über CeO_2 [34]. Die Gründe dafür dürften hauptsächlich präparativer Art sein. Selten gelang es bis jetzt, bei einer Verbindung mit einer so großen Homogenitätsbreite wie in TmSe eine Serie von Einkristallen mit kontrollierter Nichtstöchiometrie darzustellen. Diese Breite des Homogenitätsbereichs läßt eine erhebliche Variation der Bildungswärme erwarten.

Näherungsweise kann man die Reaktionswärme von TmSe in 4 N HCl zur Ermittlung der Variation der Bildungswärme als Funktion der Stöchiometrie heranziehen. Man macht dabei die Annahme, daß der Chemismus der Reaktion nicht sehr stark von der Stöchiometrie beeinflusst wird, oder zumindest keine Singularitäten dieses thermischen Effektes auftreten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung (Abb. 6) zeigen, daß die Reaktionswärme sehr stark

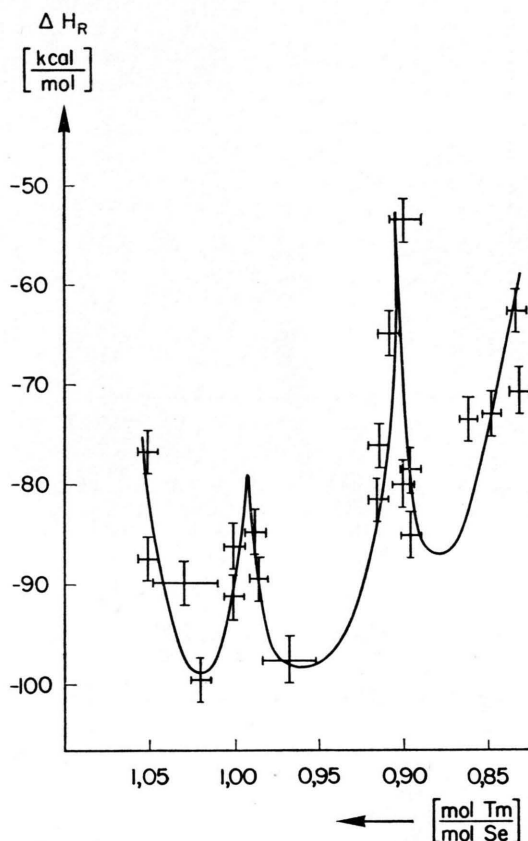


Abb. 6. Reaktionsenthalpien von TmSe mit 4 N HCl. Die drei Proben, die nicht speziell analysiert wurden, tragen größere Fehler der Zusammensetzung. Der Fehler der Reaktionswärme beträgt 2% wegen der graphischen Auswertung und des Ausfallens von Se.

mit dem Verhältnis $x = \text{Mol Tm} / \text{Mol Se}$ im untersuchten Bereich ($0,83 \leq x \leq 1,05$) variiert. Theoretisch erwartet man für den Homogenitätsbereich einer Phase nach der quasichemischen Theorie der festen Lösungen [35, 36] eine ungefähr parabolische Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von der Nichtstöchiometrie, die auch in der Abb. 6 als Kurve eingezeichnet wurde. Die Anzahl der bis jetzt vorhandenen Präparate ist zu klein, um diese Form der Kurve endgültig zu bestätigen. Die Messungen zeigen Maxima der Stabilität von TmSe (Minima der absoluten Werte der Reaktionswärme) in der Nähe der Zusammensetzungen der Phasengrenze, die den extremen Wertigkeitswerten entsprechen ($x = 0,90$, $x = 1,04$) sowie in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung. Eine eingehende Diskussion dieser Ergebnisse wird möglich, wenn eine kalorimetrische Untersuchung eines isomorphen

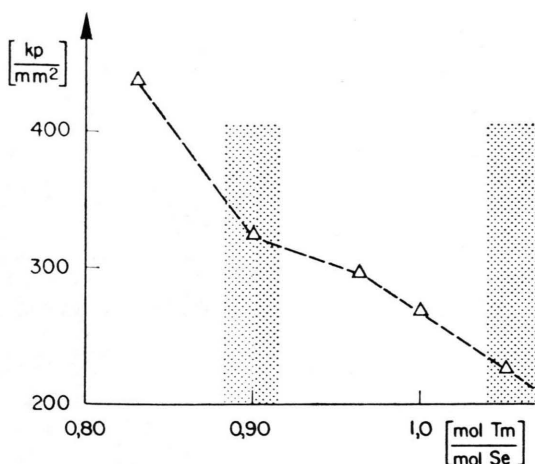


Abb. 7. Vickers-Mikrohärte von TmSe-Einkristallen als Funktion der Zusammensetzung. Die Raster markieren die Grenzen des Homogenitätsbereiches von nichtstöchiometrischem TmSe.

nichtstöchiometrischen Systems, wie z.B. GdSe [19, 20], in dem das Kation nur eine Wertigkeit ($3+$) annehmen kann, vorliegt. Es werden aber einige Zusammenhänge sichtbar, die man im Augenblick als Arbeitshypothesen diskutieren kann. Wie erwartet, scheint die stabilste Zusammensetzung Tm^{3+}Se zu sein. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der Mikrohärte (Abb. 7), die eine Abnahme der Mikrohärte mit zunehmender Tm^{2+} -Konzentration zeigen. Beiderseits der relativ stabilen stöchiometrischen Zusammensetzung wird

TmSe weniger stabil, wahrscheinlich wegen der zunehmenden Konzentration der Leerstellen. In der Nähe der beiden Phasengrenzen wird die Verbindung wegen der stabilisierenden Wechselwirkung der Leerstellen wieder stabiler. Eine Korrelation der Leerstellen im Se-Überschuß-Gebiet wurde durch Elektronenbeugung nachgewiesen [9]. Zusammenfassend können wir sagen, daß die vorliegenden Ergebnisse auf eine erhebliche Änderung der Stabilität als Funktion der Stöchiometrie in Verbindung mit Valenzfluktuation hindeuten.

Ein interessanter Aspekt der Valenzinstabilität betrifft die für die Katalyse sehr wichtige Chemisorption. Die auftretenden Instabilitäten des Gitters entsprechen möglicherweise aktiven Zuständen des Katalysators. Elektronische Übergänge zwischen Substrat (Festkörper) und chemisorbierter Phase sollte im Prinzip die Valenz an der Oberfläche verändern und ihren gemischten Zustand sowie ihre Instabilität (Aktivität) beeinflussen. Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Phänomene der Valenzinstabilität ein neues Betätigungsfeld für die Festkörperchemie eröffnen.

Die Autoren sind den Herren Prof. P. Wachter und B. Batlogg für interessante Diskussionen verpflichtet. Sie bedanken sich ebenfalls bei Herrn A. Wisard für die Züchtung der Kristalle und bei Frl. S. Beck und Frau E. Jilek für die Bestimmungen der Gitterkonstanten und die chemischen Analysen.

- [1] A. Jayaraman, P. D. Dernier u. L. D. Longinotti, *Phys. Rev. B* **11**, 2783 (1975).
- [2] E. Bucher, K. Andres, F. J. di Salvo, J. P. Maita, A. C. Gossard, A. S. Cooper u. G. W. Hull jr., *Phys. Rev. B* **11**, 500 (1975).
- [3] Y. Baer u. Ch. Zürcher, *Phys. Rev. Letters* **39**, 956 (1977).
- [4] A. Schlegel, E. Kaldis, P. Wachter u. Chr. Zürcher, *Phys. Letters* **66A**, 125 [1978].
- [5] E. Kaldis u. P. Wachter, *Solid State Commun.* **11**, 907 (1972).
- [6] M. Campagna, E. Bucher, G. K. Wertheim u. L. D. Longinotti, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 885 (1974).
- [7] E. Bucher, A. C. Gossard, K. Andres, J. P. Maita u. A. S. Cooper, *Proceedings 8th Rare Earth Conference*, Vol. I, p. 74 (1970).
- [8] P. W. Anderson, in *Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*, R. D. Parks, Ed., S. 389, Plenum 1976.
- [9] B. Batlogg, E. Kaldis, H. R. Ott, W. Thöni u. P. Wachter, *Phys. Rev.* (erscheint demnächst).
- [10] E. Kaldis, *Principles of the Vapour Growth of Single Crystals*, in *Crystal Growth, Theory and Techniques*, Vol. I, C. H. L. Goodman, Ed., Plenum 1974.
- [11] E. Kaldis, *J. Crystal Growth* **9**, 281 (1971).
- [12] B. Fritzler, Diplomarbeit, Labor.-Festkörperphysik ETH, April 1978.
- [13] H. A. Bowman, R. M. Schoonover u. M. W. Jones, *NBS J. of Res.* **71 C**, 179 (1967).
- [14] I. Wadsö, *Sci. Tools (LKB-Journal)* **13**, 33 (1966).
- [15] M. Campagna, J. E. Rowe, S. B. Christman u. E. Bucher, *Solid State Commun.* **25**, 249 (1978).
- [16] R. A. Pollak, F. Holtzberg, J. L. Freeouf u. D. E. Eastman, *Phys. Rev. Letters* **34**, 161 (1974).
- [17] W. Beckenbaugh, J. Evers, E. Kaldis u. V. Hildebrandt, *Hel. Phys. Acta* **47**, 423 (1974).
- [18] E. Kaldis u. Chr. Zürcher, *Proceedings 12th Rare Earth Research Conference*, C. E. Lundin, Ed., Vol. II, S. 915, University of Denver, Vail, 1976.
- [19] W. Beckenbaugh, J. Evers, G. Güntherodt, E. Kaldis u. P. Wachter, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 239 (1975).
- [20] R. Hauger, E. Kaldis, G. v. Schulthess, P. Wachter u. Chr. Zürcher, *J. Magnetism Magn. Materials* **3**, 103 (1976).
- [21] E. Kaldis, B. Fritzler u. E. Jilek, *Proceedings Euchem. Conference „Chemistry of the Rare Earths“*, p. 125, L. Niinistö, Ed., May 1978, Helsinki Institute of Technology.

- [22] E. Kaldis u. W. Peteler (unveröffentlichte Arbeiten).
- [23] R. Suryanarayanan, G. Güntherodt, J. L. Freeouf u. F. Holtzberg, *Phys. Rev. B* **12**, 4215 (1975).
- [24] G. Gandolfi, *Miner. Petrogr. Acta* **13**, 67 (1967).
- [25] A. Jandelli, *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli* **37**, 160 (1964).
- [26] L. H. Ahrens, *Geochem. Cosmochem. Acta* **2**, 155 (1952).
- [27] Wir sind den Herren Dr. K. Müller und Prof. H. J. Güntherodt (Univ. Basel) für die Durchführung dieser Messungen sehr verbunden.
- [28] G. Chapuis, Universität Lausanne, unveröffentlicht.
- [29] R. C. Mackenzie, Ed., *Differential Thermal Analysis*, Band 2, S. 101, Academic Press, 1972.
- [30] H. R. Ott, B. Battlogg, E. Kaldis, u. P. Wachter, *J. Appl. Phys.* **49**, 2118 (1978).
- [31] B. Battlogg, E. Kaldis u. H. R. Ott, *Phys. Letters* **62 A**, 270 (1977).
- [32] E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley, E. K. Storms u. N. H. Krikorian, *J. Phys. Chem.* **65**, 1846 (1961).
- [33] E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley u. A. L. Bowman, *J. Phys. Chem.* **67**, 793 (1962).
- [34] J. Campserveux u. P. Gerdanian, *J. Chem. Thermod.* **6**, 795 (1974).
- [35] E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam 1967.
- [36] R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley, New York 1962.