

Photoemission von Gd, Tb und den metallreichen Chloriden Gd_2Cl_3 und Tb_2Cl_3

G. Ebbinghaus, A. Simon und A. Griffith

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Z. Naturforsch. **37a**, 564–567(1982); received March 26, 1982

Photoemission of Gd, Tb and the metal-rich chlorides Gd_2Cl_3 and Tb_2Cl_3

The photoelectron spectra (AlK α , HeII, HeI) of Gd, Tb, Gd_2Cl_3 and Tb_2Cl_3 are measured and discussed. They clearly indicate 4f⁷- and 4f⁸-configuration for the sesquihalides of Gd and Tb, respectively. In the case of Gd_2Cl_3 a band gap of approximately 1 eV is estimated.

1. Einleitung

In den Verbindungen Gd_2Cl_3 [1–3] und Tb_2Cl_3 [3, 4] liegen die Seltenerdmetalle in ungewöhnlich niedriger Oxidationsstufe vor. Die Kristallstrukturen bieten eine Erklärung: Die am Metallatom verbliebenen Valenzelektronen bauen Metall-Metall-Bindungen auf. Es treten unendliche Ketten kondensierter Ln_6 -Oktaeder auf [5], die nach Art des M_6X_8 -Clusters von Cl-Atomen umgeben sind. Die Kristallstruktur legt besonders zwei Fragen nahe: (a) Sind die Verbindungen eindimensionale Metalle? (b) Wie ist die chemische Bindung beschreibbar?

2. Experimentelle Angaben

Die Messungen der Photoemission sind in einem Leybold-Heraeus-LHS-10-ESCA-Spektrometer mit HeI-, HeII- und AlK α -Strahlung ohne Monochromatisierung durchgeführt worden. Bei den gewählten Anregungsarten ($h\nu = 21,2, 40,8$ und $1486,6$ eV) beträgt die instrumentelle Energieauflösung 0,1, 0,2 bzw. 1,2 eV. Nach dem Ausheizen ist der Druck im Analysatorraum kleiner als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Während der Messungen mit der fensterlosen Kaltkathoden-Gasentladungslampe steigt der Druck auf $3 \cdot 10^{-9}$ mbar (He, 6 N-Reinheit) an. Der Basisdruck im Präparationsraum beträgt etwa $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Aus kompakten Stücken der Metalle (Reinheit 99,9%, Fa. Kelpin) werden im Handschuhkasten Scheiben passender Größe geschnitten. Die Proben

werden unter getrocknetem Argon ins Spektrometer gebracht und nach dem Ausheizen mit einer Diamantfeile gereinigt. Auch unter den oben angegebenen Vakuumbedingungen beobachtet man innerhalb weniger Minuten eine Veränderung der UV-Spektren durch Kontamination. Deshalb werden die HeI- bzw. HeII-Spektren innerhalb von einer bzw. fünf Minuten gemessen. Mehrere an frischen Probenoberflächen erhaltene Spektren werden addiert. Obwohl sich die Spektren bei Anregung mit Röntgen-Strahlen nach 12 Stunden nicht sichtbar verändern, werden die Proben auch hier (jeweils nach 3 Stunden) durch Abfeilen im UHV gereinigt.

Alle Handhabungen der Verbindungen erfolgen wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit unter getrocknetem Argon. Die Ln_2Cl_3 -Proben werden in mehreren Schritten hergestellt: Das aus der Reaktion von Metall und Trihalogenid gewonnene feinkristalline Produkt [3] wird zu Tabletten gepreßt, die in verschweißten Tantaltiegeln bei ca. 500 °C mehrere Tage getempert werden. Die Tabletten werden anschließend in eine passende Vertiefung des Probenhalters gelegt und zum Einbau des Halters zunächst mit einem Teflon-gedichteten Deckel vor Luftzutritt geschützt. Im Vakuum des Spektrometers wird der Deckel entfernt, die Probe bei 200 °C ausgeheizt und zur Messung oberflächlich mit einem gehärteten Stahlstempel abgerieben.

Wird die Gd_2Cl_3 -Probe etwa 12 Stunden unter gleichzeitigem Ar-Ionenbeschuß bei $p = 10^{-5}$ mbar Ar-Druck auf 600 °C erhitzt, so wird anschließend ein verändertes Spektrum gemessen. Das XPS-Spektrum spricht für die Bildung von GdCl [4, 6], das sich unter rein thermischen Bedingungen nur unter Schwierigkeiten aus Gd_2Cl_3 erhalten läßt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Simon, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80.

0340-4811 / 82 / 0600-0564 \$ 01.30/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

Tab. 1. Bindungsenergien [eV] für Gd, Tb, Gd₂Cl₃, „GdCl“ und Tb₂Cl₃. Die Werte sind auf das Fermi-Niveau ($E_F = 0$ eV) bezogen.

Niveau							
Probe	M3d _{3/2}	M3d _{5/2}	M5p _{1,2}	M5p _{3/2}	M4f	Cl3s	Cl3p
Gd ₂ Cl ₃	1222,0 (10)	1190,2 (5)	31–22,5		10,0 (2)	18,4 (5)	7,4 (2)
[„GdCl“]	1220,2 (5)	1188,3 (5)	31–26	25–20	9,7 (2)	18,0 (5)	7,1 (2)
Gd	1218,7 (5)	1186,3 (5)	28,5–24	24–19,5	8,3 (2)	—	—
Tb ₂ Cl ₃	1278 (1)*	1244 (1)*	32–21		Multiplett	17,6 (5)	7,4 (2)
Tb	1275 (1)*	1241 (1)*	—	—	Multiplett	—	—
Gd [7]	1221,9 (8)	1189,6 (8)			8,6 (1)	—	—
Tb [7]	1278,8 (8)	1243,2 (8)			7,8 [8S]	—	—
					2,6		
Tb [8]	1275,0 (2)	1239,1 (2)	28,7 (2)	22,6 (2)	—	—	—

* Die Multiplettstrukturen für Tb 3d konnten nicht aufgelöst werden; die Peak-Schwerpunkte sind angegeben.

3. Ergebnisse und Diskussion

In der Tabelle werden die beobachteten Bindungsenergien aufgeführt. Die gemessenen Werte für Gd und Tb sind etwa 2 bis 3 eV kleiner als die von Kowalczyk [7] berichteten; bei Tb entsprechen die eigenen Meßwerte den von Padalia et al. [8] angegebenen. Parallel zur Oxidationsstufe des Metalls findet man chemische Verschiebungen der Rumpfelektronen-Niveaus, die für das Gd 3d_{5/2}-Niveau 2,0 eV für „GdCl“ und 3,9 eV für Gd₂Cl₃ betragen. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Gd 3d-Dubletts ist für „GdCl“ und Gd₂Cl₃ geringfügig erniedrigt; allgemein wird bei Verbindungsbildung eine Abnahme der Spin-Bahn-Aufspaltung nur für schwach gebundene Rumpfniveaus beobachtet [9, 10].

Das Aussehen der Spektren hängt wesentlich von der anregenden Strahlung ab. Abbildung 1 illustriert am Beispiel der Spektren von Gd, daß bei verschiedenen Photonenenergien aufgrund der wechselnden Anregungswahrscheinlichkeiten für Elektronen mit unterschiedlichen Wellenfunktionen erhebliche Intensitätsunterschiede auftreten. Ferner werden die Spektren durch unterschiedliche Empfindlichkeit auf oberflächliche Verunreinigungen und durch energieabhängige Resonanzeffekte beeinflusst. Im AlK α -Spektrum beobachtet man die Photoemission der 5p-Elektronen im Bereich von 20–28 eV, die der 4f-Elektronen bei 8,3 eV und – sehr viel schwächer – die Emission aus dem Leitungsband [11–14]. Wegen der hohen Intensität der 4f-Emission wird diese auch mit der Satellitenlinie AlK $\alpha_{3,4}$ beobachtet. Im HeII-Spektrum ist die Emission aus dem 4f- und dem Leitungsband etwa gleich intensiv. Die mit K bezeichnete Struktur wächst mit der Meßzeit an und

entspricht daher einer Probenkontamination. Oberhalb der Fermikante tritt eine Satelliten-Struktur (4f mit 50,3 eV angeregt) auf. Das HeI-Spektrum zeigt dort gleichfalls eine Satelliten-Struktur (Leitungsband mit 23,09 eV). Im Bereich des Leitungsbandes wird eine ausgeprägte Struktur bei 2,8 eV und eine Schulter bei 0,5 eV beobachtet. Möglicherweise han-

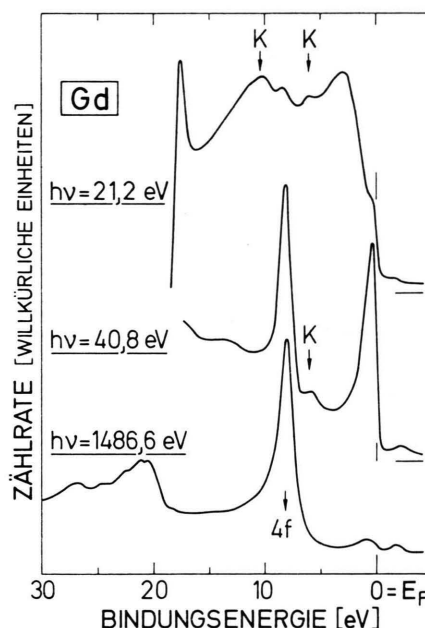


Abb. 1. Photoelektronenspektren von Gadolinium, die mit den angegebenen Anregungsenergien erhalten wurden. Die mit K bezeichneten Strukturen nehmen mit der Meßzeit zu und werden auf Kontaminationen zurückgeführt. Die Form der 5p-Struktur im XPS-Spektrum deutet auf Multiplett-Kopplung hin. (Zur Zuordnung der Satelliten-Strukturen oberhalb der Fermi-Kante E_F vgl. Text.)

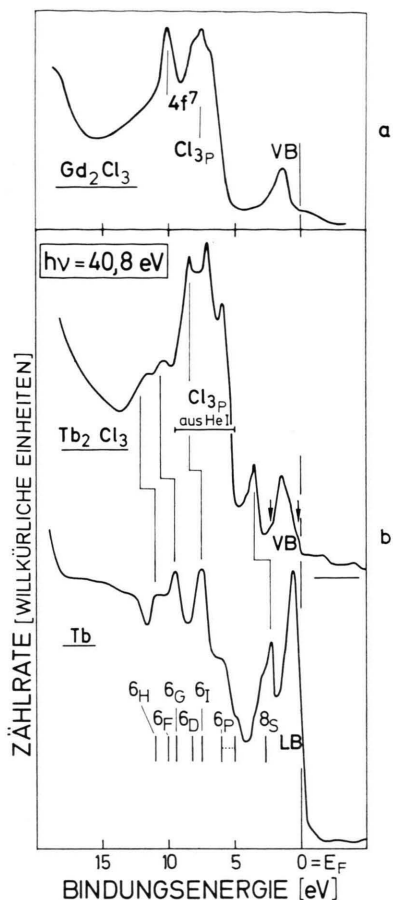


Abb. 2. HeII-Spektren von a) Gd₂Cl₃ sowie b) Tb₂Cl₃ und Tb. VB und LB bezeichnen das Valenz- bzw. Leitungsband. Die Termwerte des ⁸f-Multipletts sind im Tb-Spektrum angegeben.

delt es sich dabei um die von Keeton und Loucks berechnete [15], bislang experimentell jedoch nicht bestätigte Doppelstruktur des Valenzbandes. Diese Interpretation ist unsicher, weil im HeI-Spektrum die Wiedergabe der elektronischen Zustandsdichte durch Resonanzeffekte verfälscht ist. Außerdem treten stets die mit K bezeichneten und mit der Zeit stärker werdenden Strukturen auf.

Für die Diskussion der chemischen Bindung in den metallreichen Phasen Gd₂Cl₃ und Tb₂Cl₃ erscheint daher eine Beschränkung auf die HeII-Spektren sinnvoll. Besondere Bedeutung kommt hierbei der Photoemission aus den 4f-Bändern zu: Liegt Gd³⁺ mit einer halbbesetzten (4f⁷-) Konfiguration vor, so erfolgt die Anregung aus dem Grundzustand ⁸S_{7/2} nach ⁷F. Letzterer ist durch Spin-Bahn (LS)-Kopplung zwar in 7 Einzelniveaus aufgespalten, die

sich jedoch auch bei UV-Anregung nicht auflösen lassen. Für Gd²⁺ (Anregung 4f⁸ → 4f⁷) müßte eine Multiplettstruktur auftreten [16]. In diesem Zusammenhang ist zu betonen, daß die Identifizierung des Cl 3p-Bandes eindeutig aus der Intensitätszunahme im Spektrum von GdCl₃ wie auch durch den Vergleich mit HeI-Spektren folgt, in denen die Photoemission wegen des hohen Wirkungsquerschnitts der Cl 3p-Elektronen von diesen dominiert wird. Das Auftreten einer einzelnen scharfen Struktur für die Photoemission der 4f-Elektronen sowohl bei Gd (Abb. 1) als auch Gd₂Cl₃ (Abb. 2 a) beweist das Vorliegen der Konfiguration 4f⁷ (Gd³⁺). Die in Abb. 2 b wiedergegebenen HeII-Spektren von Tb und Tb₂Cl₃ zeigen die für eine Anregung aus dem 4f⁸-Grundzustand (Tb³⁺) erwartete Multiplett-Struktur. Die Interpretation des Tb₂Cl₃-Spektrums bereitet wegen der Überlagerung der Tb 4f- und Cl 3p-Emission (5 – 9,5 eV) Schwierigkeiten. Eine Zuordnung fast aller Strukturen ist jedoch möglich, indem zunächst der Betrag der chemischen Verschiebung bei der Verbindungsbildung (1,3 eV) aus der Verschiebung des ⁸S-Niveaus bestimmt wird. Die auf diese Weise nicht zugeordnete Struktur um 7 eV entspricht dem Maximum der Cl 3p-Emission, die aus HeI-Spektren bestimmt wurde; die Struktur bei 6 eV hängt – wie bei Gd₂Cl₃ – möglicherweise mit Verunreinigungen der Probe zusammen.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß Gd und Tb in den Verbindungen Gd₂Cl₃ und Tb₂Cl₃ die Elektronenkonfiguration 4f⁷ bzw. 4f⁸ wie in den freien Metallen und ihren Verbindungen in der Oxidationsstufe +3 haben. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer Bandstrukturrechnung für Gd₂Cl₃ [17] erweisen sich die Lanthanoide in ihrer Chemie der metallreichen Halogenide, speziell in der Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen, als d-Metalle.

Die Zustandsdichten im Bereich der Fermikante erlauben erste Rückschlüsse auf die elektronischen Transporteigenschaften der Verbindungen Gd₂Cl₃ und Tb₂Cl₃. Das in Abb. 2 a wiedergegebene Spektrum für Gd₂Cl₃ zeigt, daß das Valenzband nur bis etwa 0,5 eV unterhalb des Fermi-niveaus besetzt ist. Danach ist die Verbindung ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ungefähr 1 eV, wenn man annimmt, daß das Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke liegt. Dieses zunächst überraschende Ergebnis (s. Einleitung) konnte durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit [18] sowie durch Bandstruktur-

rechnungen [17] verifiziert werden. Im Gegensatz zum Gd_2Cl_3 erscheint im Spektrum von Tb_2Cl_3 das Valenzband bis zum Fermi-niveau besetzt. Die Deutung im Sinne eines stark p-dotierten Halbleiters steht im Widerspruch zu der experimentell gefundenen Leitfähigkeit [18] der Verbindung. Vielmehr

deuten die Schultern bei 0,3 und 2,3 eV (Pfeile in Abb. 2) auf einen geringen Überschuß an Tb in der untersuchten Probe hin; d.h. in Abwesenheit von metallischem Tb sollte Tb_2Cl_3 ebenfalls ein Halbleiter mit einer Bandlücke von mindestens 0,3 eV sein.

- [1] J. E. Mee u. J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **4**, 88 (1965).
- [2] D. A. Lokken u. J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **12**, 556 (1973).
- [3] A. Simon, N. Holzer u. Hj. Mattausch, *Z. anorg. allg. Chem.* **456**, 207 (1979).
- [4] A. Simon, Hj. Mattausch u. N. Holzer, *Angew. Chem.* **88**, 685 (1976), [*I.E.* **15**, 624 (1976)].
- [5] A. Simon, *Angew. Chem.* **93**, 23 (1981), [*I.E.* **20**, 1 (1981)].
- [6] Hj. Mattausch, A. Simon, N. Holzer u. R. Eger, *Z. anorg. allg. Chem.* **466**, 7 (1980).
- [7] S. P. Kowalczyk, Ph. D. Thesis University of California, Berkeley 1976, U.S.A.
- [8] B. D. Padalia, W. C. Liang, P. R. Norris, L. W. Watson u. D. J. Fabian, *Proc. Roy. Soc. London A* **354**, 269 (1977).
- [9] M. Cardona, C. M. Penchina, N. J. Shevchik u. J. Tejada, *Solid State Commun.* **11**, 1655 (1972).
- [10] N. J. Shevchik u. C. M. Penchina, *phys. stat. sol. (b)* **70**, 619 (1975).
- [11] F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley u. D. A. Shirley, *Physics Letters* **45A**, 227 (1973).
- [12] D. E. Eastman, *Solid State Commun.* **7**, 1697 (1969).
- [13] Y. Baer u. G. Busch, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **5**, 611 (1974).
- [14] M. Campagna, G. K. Wertheim u. Y. Baer, in: *Photoemission in Solids (Topics in Applied Physics, Bd. 27, Herausgeber L. Ley und M. Cardona)*, Springer-Verlag, Berlin 1979, S. 217 ff.
- [15] S. C. Keeton u. T. L. Loucks, *Phys. Rev.* **168**, 672 (1968).
- [16] G. K. Wertheim, A. Rosencwaig, R. L. Cohen u. H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 505 (1971).
- [17] D. W. Bullet, *Inorg. Chem.* **19**, 1780 (1980).
- [18] W. Bauhofer u. A. Simon, *Z. Naturforsch. (im Druck)*.