

Elektrische und optische Eigenschaften von Gd_2Cl_3 und Tb_2Cl_3

Wolfgang Bauhofer und Arndt Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Z. Naturforsch. **37a**, 568—571 (1982); received March 26, 1982

Electrical and optical properties of Gd_2Cl_3 and Tb_2Cl_3

The electrical resistivity of Gd_2Cl_3 and Tb_2Cl_3 has been investigated as a function of temperature. Conventional measurements on powder pellets as well as contactless microwave measurements on small single crystals yield a semiconducting behaviour for both compounds with energy gaps of about 0.85 eV for Gd_2Cl_3 and 1.1 eV for Tb_2Cl_3 . The measurements indicate a strong anisotropy of the resistivity. The reflectivity of Tb_2Cl_3 has been studied in the energy range from 1.1 to 4 eV.

1. Einleitung

Die Untersuchung von Gd_2Cl_3 mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (UPS) deutet auf ein halbleitendes Verhalten der Verbindung hin. Dagegen tritt im Spektrum einer Probe des isotypen Tb_2Cl_3 Elektronendichte bis an die Fermi-Kante auf [1]. Da die Frage der Lokalisierung bzw. Delokalisierung der Bindungselektronen in den aus Gd_6 - bzw. Tb_6 -Oktaeder gebildeten eindimensionalen Strängen in den obigen Verbindungen [2, 3] für eine Behandlung der chemischen Bindung wichtig ist, wurden Leitfähigkeitsmessungen an Gd_2Cl_3 und Tb_2Cl_3 sowie optische Untersuchungen zur Bestimmung der Bandkante durchgeführt.

2. Experimentelle Angaben

Die nach [3] dargestellten Verbindungen wurden wegen ihrer großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit ausschließlich unter getrocknetem Argon gehandhabt. Es standen Pulver (Kristallgröße etwa $10\text{ }\mu\text{m}$) und kleine Einkristalle (ca. $2 \times 0,5 \times 0,25\text{ mm}^3$) zur Verfügung.

2.1. Leitfähigkeiten polykristalliner Proben

In einer Pillenpresse werden aus den pulverförmigen Proben Tabletten von 4 mm Durchmesser und 1 mm Dicke hergestellt und anschließend in verschweißten Tantalampullen 24 Stunden lang bei 770 K getempert. Zur Leitfähigkeitsmessung wurden die Pillen mit Federdruck zwischen zwei Goldplätt-

chen eingeklemmt. Der Druck wurde so eingestellt, daß eine Druckerhöhung keine Erniedrigung des Kontaktwiderstandes mehr zur Folge hatte. Die Klemmvorrichtung wurde dann in einem Quarzrohr bei konstantem Argondruck in einem Rohrofen erhitzt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Ni/CrNi-Thermoelement. Die mit Schwefelsäure vorgenommene Trocknung des Argons erwies sich als nicht ausreichend, da sich die Tb_2Cl_3 -Pillen bei

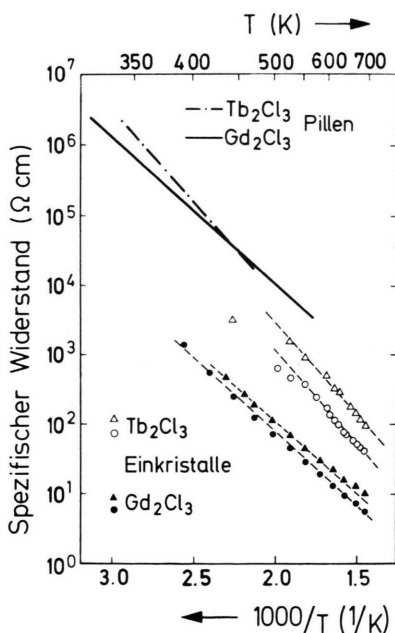


Abb. 1. Spezifischer elektrischer Widerstand von Tb_2Cl_3 und Gd_2Cl_3 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linien im oberen Bildteil stellen 2-Leitermessungen an Pulverpreßlingen dar, die Meßpunkte im unteren Bildteil stammen aus Mikrowellenmessungen an je zwei verschiedenen Einkristallen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Simon, Dr. W. Bauhofer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, 7000 Stuttgart 80

0340-4811 / 82 / 0600-0568 \$ 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.

~ 500 K, die Gd_2Cl_3 -Pillen bei ~ 600 K chemisch veränderten. Dieser Zersetzungsvorgang war mit einem starken, irreversiblen Anwachsen des Widerstandes verbunden. In Abb. 1 sind die Ergebnisse in dem Temperaturbereich, in dem reversible Messungen möglich sind, wiedergegeben.

2.2. Leitfähigkeiten von Einkristallen

Konventionelle 4-Leiter-Messungen waren durch die geringen Größen der Kristalle erschwert. Messungen mit vier Druckkontakten ergaben bei Zimmertemperatur einen Wert um $1 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}$. Temperaturabhängige Messungen waren mit dieser Anordnung nicht möglich.

Für temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen wurde eine kontaktlose Resonator-Störungsmethode im Mikrowellengebiet verwendet, die für kleine nichtmetallische Proben besonders geeignet ist [4]. Dabei wird durch Einbringen der Probe an einen Ort maximalen elektrischen Feldes die Resonanzfrequenz und die Güte eines Mikrowellenresonators verändert. Die Probenform geht über den Füllfaktor α (α gibt den Bruchteil der elektrischen Feldenergie im Resonator an, der in der Probe enthalten ist) und den Entpolarisierungsfaktor n , der das elektrische Feld innerhalb und außerhalb der Probe in Beziehung bringt, entscheidend in die Auswertung ein. Die Änderung Δ der inversen Güte $(1/Q - 1/Q_0)$ durchläuft mit zunehmender Leitfähigkeit ein Maximum [5], dabei wächst die relative Frequenzverschiebung δ in der Nähe dieses Maximums stark an und nähert sich dem Wert α/n ($\alpha = 2 v_s/v_c$ für einen rechteckigen Resonator in einer TE_{10n} -Mode, v_s = Probenvolumen, v_c = Resonatorvolumen). In unserem Fall war stets $\delta \ll \alpha/n$, entsprechend der Seite der geringen Leitfähigkeiten. Für kleine n (nadelförmige Proben) gilt dann (ω = Mikrowellenfrequenz)

$$\varrho \approx \frac{1}{\Delta} \frac{2\alpha}{\varepsilon_0 \omega}.$$

Die verfügbaren Kristalle ergaben für $\varrho \lesssim 5 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$ eine meßbare Güteänderung bei einer Orientierung mit der Längsachse in Richtung des elektrischen Feldes (kleiner Entpolarisierungsfaktor). Mit der Probe senkrecht zum Feld ($n \approx \frac{1}{2}$) ergab sich kein Effekt infolge der Abnahme des elektrischen Feldes im Inneren der Probe. Daher konnte nur die Leitfähigkeit der Probe in ihrer Längsrich-

tung (parallel zur b -Achse bzw. den Metall-Oktaederketten) bestimmt werden.

Zur Messung befanden sich die Proben in Quarz-Markröhrchen, die bis 1300 K ausgeheizt und mit hochreinem Argon gefüllt waren. Durch den Resonator wurde ein evakuiertes doppelwandiges Quarzglasrohr gesteckt, in dessen Mitte sich die Markröhrchen befanden. Die Erwärmung erfolgte mit Hilfe eines Luftstroms, dessen Temperatur geregelt und kurz vor dem Auftreffen auf das Markröhrchen mit einem Pt-Widerstand gemessen wurde.

2.3. Optische Reflektivität

An einer etwa $0,5 \times 2 \text{ mm}^2$ großen natürlichen Wachstumsfläche eines Tb_2Cl_3 -Einkristalls wurde die optische Reflektivität zwischen 300 und 1150 nm (1,1 eV – 4 eV) mit Hilfe eines Mikroskopspektrometers der Firma Nanospec gemessen. Dabei wurde weißes Licht einer Halogenlampe auf die Kristallfläche in einer mit Schutzgas gefüllten Küvette fokussiert. Der Brennfleck ließ sich mit dem Mikroskop auf den Eintrittsspalt des Spektrometers aufsetzen abbilden. Als Referenz wurde ein Aluminium-Spiegel gemessen; beide Spektren wurden gespeichert und automatisch dividiert. Die Qualität der Wachstumsflächen der Gd_2Cl_3 -Einkristalle war für optische Messungen nicht ausreichend.

3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 faßt die Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten zusammen. Beschränkt man sich auf den Bereich der linearen Abhängigkeit zwischen $\log \varrho$ und $1/T$, so liefern die Messungen an den Pulverproben folgende Werte:

$$E_g = 1,05 \text{ eV}, \quad \varrho_0 = 3,64 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm (Tb}_2\text{Cl}_3\text{)},$$

$$E_g = 0,84 \text{ eV}, \quad \varrho_0 = 7,4 \cdot 10^{-1} \Omega \text{ cm (Gd}_2\text{Cl}_3\text{)}.$$

Der Auswertung liegt die Beziehung

$$\varrho = \varrho_0 \exp(E_g/2 k T)$$

zugrunde, die für einen Halbleiter angenähert gilt.

Die an Einkristallen ermittelten Steigungen von $\log \varrho$ gegen $1/T$ stimmen mit denen aus Pulvermessungen gut überein. Für Tb_2Cl_3 erhält man $E_g \approx 1,1 \text{ eV}$. Auch der Absolutwert des Widerstandes entspricht größenordnungsmäßig einer Extrapolation der Pulverdaten bis zu den entsprechenden Temperaturen. Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Absolutwertes der Widerstände der Einkristalle entste-

hen durch Unsicherheiten in der Volumenbestimmung (bis zu einem Faktor 2) und durch Depolarisationseffekte aufgrund der unregelmäßigen Probenform (verursachen zu hohe Widerstandswerte). Insgesamt liefern die Einkristallmessungen kleinere Widerstandswerte.

Die zur Mikrowellenmessung verwendeten Tb_2Cl_3 -Einkristalle scheinen bis zu wesentlich höheren Temperaturen von der Eigenleitungsformel abzuweichen als die Pulverproben. Möglicherweise ist dies auf den Einfluß von Fremdstoffen (z. B. Spuren von Vakuumfett zur Fixierung der Kristalle) zurückzuführen, deren geringe zusätzliche und temperaturunabhängige Mikrowellenabsorption erst bei höheren Temperaturen gegenüber der Absorption durch freie Ladungsträger vernachlässigbar ist. Bei einem Teil der untersuchten Proben biegt der $\log \varrho(T)$ -Verlauf bei hohen Temperaturen wieder von der Eigenleitungsgeraden zu größeren Widerständen hin ab. Diese Proben behalten eine relativ hohe Mikrowellenabsorption beim Wiederabkühlen auf Raumtemperatur, so daß auf eine chemische Veränderung geschlossen werden muß. Röntgenographisch waren diese Veränderungen allerdings nicht nachweisbar.

Auch für die Gd_2Cl_3 -Einkristalle stimmen die aus den Steigungen $\log \varrho$ gegen $1/T$ bestimmten Werte für E_g (0,82 eV bzw. 0,85 eV) gut mit den Pulvermessungen überein. Allerdings liegt der Absolutwert des Widerstandes für die Einkristalle um 2 Größenordnungen unter dem der Pulverproben ($\varrho_0 = 3 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$). Dieser Unterschied kann nicht mehr allein auf die oben erwähnten Fehlerquellen zurückgeführt werden. Der Widerstand von Pulverproben kann zwar durch Kontaktwiderstände sowie durch Korngrenzen gegenüber dem einkristallinen Material erhöht sein; dieser zusätzliche Beitrag hätte aber sicher eine andere Temperaturabhängigkeit als die Eigenleitung, so daß bei derartigen Fehlern ein Abweichen von der linearen Beziehung zwischen $\log \varrho$ und $1/T$ auftreten sollte. Aus dem linearen Verlauf bei hohen Temperaturen kann man schließen, daß auch die Pulvermessungen den intrinsischen Absolutwert wiedergeben. Der Unterschied des Widerstandes für Pulver und Einkristalle erklärt sich dann aus einer starken Anisotropie der Leitfähigkeit, da beim Pulver über alle Raumrichtungen gemittelt wird, während die Einkristallmessungen den Widerstand in Richtung der b -Achse ergeben. Damit wäre beim Gd_2Cl_3 der Widerstand längs der Metall-Oktaederketten etwa 100mal kleiner als senkrecht dazu. Tb_2Cl_3

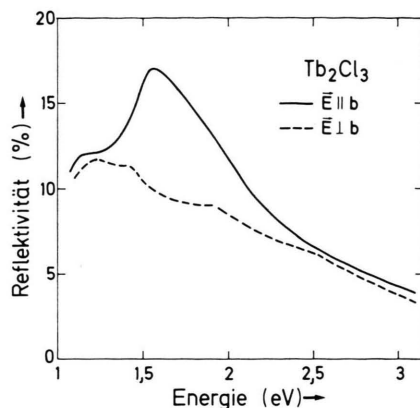


Abb. 2. Reflektivität von Tb_2Cl_3 im Bereich zwischen 1,1 eV und 3,1 eV für Polarisationsrichtungen des Lichtes parallel und senkrecht zur b -Achse des Kristalls.

zeigt eine offenbar erheblich geringere Anisotropie (Faktor 3–4).

Abbildung 2 zeigt die Reflexionsspektren von Tb_2Cl_3 für zwei verschiedene Polarisationsrichtungen. Von 1,1 eV bis 1,3 eV ist die Reflektivität für beide Polarisationsrichtungen etwa 12%. Dann steigt die Reflektivität für parallel zur b -Achse polarisiertes Licht bis 17% an, das Maximum liegt bei 1,5 eV. Bei 2,5 eV sind die beiden Reflektivitätskurven innerhalb der Meßgenauigkeit wieder gleich.

Nach den Leitfähigkeitsmessungen sollte die Bandlücke bei 1,1 eV liegen. Damit entspricht das Anwachsen der Reflektivität für Energien $E > E_g$ einem häufig bei Halbleitern beobachteten Verhalten, das mit dem Einsetzen von Interbandübergängen vom Valenzband in die leeren Leitungsbänder zusammenhängt. Entsprechend der beobachteten Polarisationsabhängigkeit lassen sich diese Übergänge nur mit Licht, das parallel zur b -Achse (d. h. in Richtung der Metall-Oktaederketten) polarisiert ist, anregen*.

Die Kristallsymmetrie entspricht der Punktgruppe C_{2h} (zweizählige Achse parallel zu b). Die beobachtete Auswahlregel bedeutet, daß das Produkt der Darstellungen von Anfangs- und Endzustand die Darstellung A_u (Lichtvektor $\mathbf{E} \parallel b$) enthalten muß. Aus der Multiplikationstafel entnimmt man, daß dies nur für Übergänge zwischen Zuständen, die sich bei der C_2 -Drehung gleich transformieren, der Fall

* Eine ähnliche Polarisationsabhängigkeit der Reflektivität in der Nähe der Bandlücke wurde z. B. bei der Verbindung Bi_2Te_3 beobachtet [6]. In diesem Fall wächst die Reflektivität gleichfalls für $E > E_g$ ($\approx 0,15$ eV) nur für senkrecht zur c -Achse polarisiertes Licht an.

ist: $A_g \rightarrow A_u$ (bzw. $A_u \rightarrow A_g$) und $B_g \rightarrow B_u$ (bzw. $B_u \rightarrow B_g$).

Die gewonnenen Ergebnisse stehen im Einklang mit ersten Bandstrukturrechnungen an Systemen der Seltenen Erdmetalle mit kondensierten Clustern.

Aus den Rechnungen von Bullett [7] für Gd_2Cl_3 läßt sich ersehen, welche atomaren elektronischen Zustände Valenz- und Leitungsbänder aufbauen. Die Energie der stabilen halbgefüllten $4f^7$ -Konfiguration des Gd-Ions liegt etwa 8 eV unterhalb des Fermi-niveaus und braucht nicht berücksichtigt zu werden. Die Rechnungen ergeben für eine Kette der Formel $[(\text{Gd}_4\text{Cl}_8)^{2-}]_n$, daß die p-Zustände der Cl^- -Ionen etwa 2 bis 3 eV unterhalb der d-Zustände der Metallionen liegen. Von den 20 zweifach spinentarteten d-Zuständen pro Formeleinheit sind drei durch eine Energielücke ($\approx 0,7$ eV für Gd_2Cl_3) von den übr-

gen 17 getrennt. Geht man von dem ionischen Bild aus, daß 4 Gd-Atome von ihren 12 Valenzelektronen 6 an die Cl-Atome abgegeben haben, so füllen die verbleibenden 6 Valenzelektronen die 3 d-Bänder unterhalb der Fermikante voll auf. Damit ergibt sich halbleitendes Verhalten für Gd_2Cl_3 .

Das Anwachsen der Reflektivität wird danach durch Übergänge zwischen d-Zuständen der Metallatome bewirkt. Für eine genaue Analyse der Reflexionsspektren müßte allerdings Dispersion und Symmetrie der Energiebänder bekannt sein.

Für Tb_2Cl_3 sind keine Rechnungen durchgeführt worden, man kann jedoch qualitativ ähnliche Ergebnisse erwarten.

Wir danken Herrn Hj. Mattausch und Herrn R. Eger für die Herstellung der Proben.

[1] G. Ebbinghaus u. A. Simon, vorangehende Arbeit.

[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] L. I. Buranov u. I. F. Shchegolov, *Probl. Tekh. Eksp.* **2**, 171 (1971).

[5] W. Bauhofer, *J. Phys.* **E14**, 934 (1981).

[6] D. L. Greenaway u. G. J. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1585 (1964).

[7] D. W. Bullett, *Inorg. Chem.* **19**, 1780 (1980).