

Änderungen des Valenzzustandes in lanthanoidhaltigen Systemen unter hohem Druck

Von A. Jayaraman^[*]

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Druckinduzierte Änderungen des Valenzzustandes im Samariumsulfid SmS erinnern an Alchymie, da nach dem elektronischen Übergang die vorher mattschwarze Substanz golden glänzt. Natürlich wird hierbei nicht der Traum der Alchymisten verwirklicht, aber diese Verbindung zeigt im neuen Zustand ein ungewöhnlich interessantes Verhalten. Als neuartige Erscheinung fluktuiert der Valenzzustand des Samariums sehr schnell zwischen zwei elektronischen Konfigurationen. Manipulation des Valenzzustands durch Druck oder chemische Substitution kann die physikalischen Eigenschaften von Systemen, welche Lanthanoide enthalten, gründlich verändern. Die Phänomene werden in der vorliegenden Übersicht beschrieben und diskutiert.

1. Einleitung

Die in diesem Beitrag behandelten Erscheinungen sind nicht nur für die Festkörperphysik, sondern auch für die Festkörperchemie von erheblichem Interesse. In Systemen mit den Seltenerdmetallen Ce, Sm, Eu, Tm und Yb kann durch Erhöhung von Druck oder Temperatur oder durch chemische Substitution eine Änderung des Valenzzustandes des Lanthanoid-Ions induziert werden^[1], und zwar gewöhnlich von niedrigem zu höherem Valenzzustand. Der Grund für das Auftreten dieses elektronischen Übergangs ist in der geringen Energiedifferenz zwischen den $4f^n$ - und $4f^{n-1}$ -Elektronenkonfigurationen zu sehen. Die Valenzänderung führt gewöhnlich nicht zu einer ganzzahligen Valenz, sondern zu einem Zwischenvalenzzustand. Materialien solcher Art zeigen meistens außerordentlich interessante Eigenschaften.

Die Lanthanoide sind aufgrund ihrer äußeren Elektronenkonfiguration $4f^n 5d^1 6s^2$ bevorzugt dreiwertig. Vom Cer zum Lutetium wird die innere 4f-Schale sukzessive mit 14 Elektronen aufgefüllt, während die Zahl der Valenzelektronen konstant 3 bleibt (4f-Elektronen sind lokalisiert und beteiligen sich nicht an der Bindung). Deshalb ist der dreiwertige Zustand in dieser Reihe vorherrschend. Nach der Hund-Regel geht allerdings nahe der Mitte und gegen Ende der Lanthanoidenreihe das 5d-Elektron in die 4f-Schale, um im Falle von Europium und Ytterbium eine stabile halbgefüllte bzw. volle 4f-Schale zu erhalten. Folglich ist in diesen Fällen der zweiwertige Zustand stabil. Samarium verhält sich ähnlich wie sein Nachbarlement Eu und Thulium ähnlich wie Yb. Die äußeren Elektronenstrukturen dieser zweiwertigen Seltenerdmetalle sind zusammen mit der von Cer in Tabelle 1 angegeben.

Der zweiwertige Zustand von Sm, Eu, Tm und Yb sollte unter hohem Druck instabil werden. Das kann aus der Tatsache abgeleitet werden, daß diese Elemente im dreiwertigen Zustand kleinere Ionenradien haben. Druckerhöhung sollte also den höheren Valenzzustand begünstigen. Bei Hochdruckexperimenten an einer Reihe von Lanthanoidverbindungen^[1-3] konnte diese Umwandlung insbesondere für die

Monochalkogenide von Sm, Eu, Tm und Yb nachgewiesen werden. Der elektronische Übergang läßt sich nicht nur durch Druck, sondern auch durch chemische Substitution induzieren. Zahlreiche Veröffentlichungen zu diesem Thema sind in den letzten Jahren erschienen^[4], und es wird auch weiterhin unter experimentellen sowie theoretischen Aspekten aktuell bleiben.

Tabelle 1. Konfiguration der äußeren Elektronen und potentieller Valenzzustand ausgewählter Lanthanoide.

Element	II	III	IV
Ce	[a]	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^0 5d^2 6s^2$
Sm	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^5 5d^1 6s^2$	[a]
Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^6 5d^1 6s^2$	[a]
Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	[a]
Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	[a]

[a] Nicht existent.

Der interessanteste Aspekt ist, daß die Änderung des Valenzzustandes nicht ganzzahlig ist, sondern einen Zwischenwert erreicht. So wird beim „klassischen“ Beispiel von SmS für die Hochdruckphase oberhalb 7 kbar eine Valenz von 2.7 gefunden. Der Zwischenvalenzzustand ist als „homogen gemischter Valenzzustand“, als „fluktuierender Valenzzustand“ oder auch als „Interkonfigurationsfluktuation“ bezeichnet worden. Die anomalen Eigenschaften dieser Phase werden im folgenden erörtert.

2. Valenzänderung in Cer

Über die erste Entdeckung eines Phasenübergangs erster Ordnung in Cer bei etwa 7 kbar wurde 1927 berichtet^[5]. Später wurde festgestellt^[6,7], daß der von *Bridgman* entdeckte Phasenübergang mit einer Änderung vom dreiwertigen zum vierwertigen Valenzzustand in metallischem Cer einhergeht. Dieser Befund stützte sich vor allem auf die überraschende Beobachtung, daß beim Phasenübergang die kubisch-flächenzentrierte (*fcc*-)Struktur erhalten bleibt, das Volumen aber um 12% abnimmt. Untersuchungen in einem größeren Druck- und Temperaturbereich ergaben das in Abbildung 1 gezeigte Phasendiagramm^[8]. Das Besondere an diesem Dia-

[*] Prof. Dr. A. Jayaraman
Bell Laboratories
Murray Hill, New Jersey 07974 (USA)

gramm ist das Auftreten eines kritischen Punktes als Begrenzung für die Phasengrenzlinie zwischen γ - und α -Cer sowie das flache Minimum der Schmelzdruckkurve. Die Begrenzung von Phasengrenzlinien durch einen kritischen Punkt ist typisch für Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte, ist aber ungewöhnlich für Phasengrenzen zwischen festen Phasen. Die Existenz eines kritischen Punktes für Umwandlungen fest-fest, die zuerst am Cer nachgewiesen wurde, zeichnet anscheinend solche Stoffe aus, in denen ein Phasenübergang ohne Strukturänderungen vorkommt. Ähnlich wie beim Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht gibt es in einem solchen Falle keine Symmetrieeinschränkung für einen kontinuierlichen Übergang. Folglich erscheint das Auftreten von kritischen Punkten für isostrukturelle Übergänge ganz natürlich.

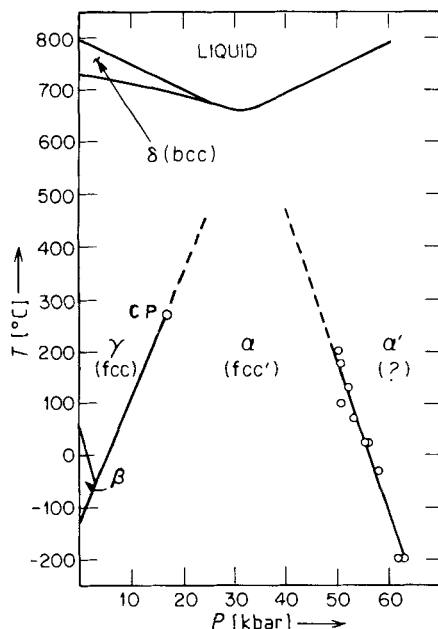


Abb. 1. Phasendiagramm von Cer. CP = kritischer Punkt für den Übergang von γ - nach α -Cer.

Auch das anomale Verhalten des Cers beim Schmelzen hängt mit der Änderung des Valenzzustandes zusammen; der Wiederanstieg der Schmelzdruckkurve geht einher mit einer kontinuierlichen Änderung des Valenzzustandes im fcc-Cer bei überkritischen Bedingungen. Bisher ist α -Cer die einzige Substanz, die ein solch breites Minimum in der Schmelzkurve aufweist. Bei einem Druck von ungefähr 55 kbar und bei Raumtemperatur scheint sich in Cer ein anderer Phasenübergang ohne Strukturänderung zu vollziehen, begleitet von einer weiteren Valenzänderung in Richtung auf den vierwertigen Zustand.

3. Valenzänderung in Samariummonochalkogeniden

Lanthanoide und Chalkogene bilden 1:1-Verbindungen, die alle mit NaCl-Struktur kristallisieren. Ihre Gitterkonstanten sind in Abbildung 2 aufgetragen. Die Werte für die Monochalkogenide von Sm, Eu und Yb weichen von der sonst stetig abfallenden Kurve ab, in den anomal großen Gitterkonstanten spiegelt sich die größere Ausdehnung des zweiwertigen Kations wider. Die Verbindungen der zweiwertigen Metalle sind Halbleiter, die der dreiwertigen hingegen zeigen metallische Leitfähigkeit. Der einfache Grund

dafür ist, daß im Falle der zweiwertigen Ionen wegen vollständiger Ladungskompensation kein Elektron für die Leitung zur Verfügung steht (z. B. sind bei SmS in der Ionenform $\text{Sm}^{2+}\text{S}^{2-}$ die beiden Valenzelektronen des Samariums am Schwefel lokalisiert).

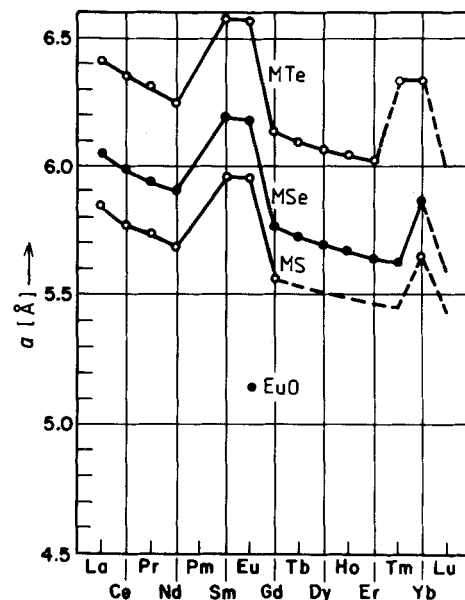
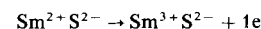


Abb. 2. Gitterkonstanten von Monochalkogeniden der Seltenerdmetalle. Die M^{II} -Monochalkogenide haben anomal große Gitterkonstanten. Eu ist im EuO zweiwertig.

Bei den Monochalkogeniden der dreiwertigen Lanthanoide (z. B. $\text{Gd}^{3+}\text{S}^{2-} + 1\text{e}$) kann jedoch ein Elektron pro Molekül ($\approx 10^{22}$ Elektronen pro cm^3) zur Leitung beitragen. Anwendung von hohem Druck bewirkt bei den Monochalkogeniden der zweiwertigen Lanthanoide wie z. B. SmS die Umwandlung



Das Resultat ist ein Halbleiter-Metall-Übergang, bei dem ungefähr 10^{22} Elektronen/ cm^3 von lokalisierten 4f-Zuständen in leitende 5d-Zustände gelangen. Diese Änderung des Valenzzustandes in SmS unter Delokalisation der 4f-Elektronen findet bei ca. 7000 bar statt. Es ist ein spektakulärer Phasenübergang, der an Alchymie erinnert, da die zuerst mattschwarze Substanz bei Überschreiten des Übergangsdrucks plötzlich wie Gold glänzt. Wird der Druck wieder gesenkt, so kehrt SmS nach Durchlaufen einer großen, für Phasenübergänge erster Ordnung typischen Hysterese zum Ausgangszustand zurück.

Die elektrische Leitfähigkeit von SmS nimmt beim Übergangsdruck abrupt zu, wie man es für einen Halbleiter-Metall-Übergang erwartet. Abbildung 3 zeigt den elektrischen Widerstand von Samariumchalkogeniden als Funktion des Druckes. Für SmSe und SmTe wird der spezifische Widerstand im Druckbereich von 1–60 kbar um zehn Größenordnungen geringer; der durch die Änderung des Valenzzustandes bewirkte Halbleiter-Metall-Übergang vollzieht sich hier kontinuierlich.

Aus Röntgenbeugungsdaten geht hervor, daß die NaCl-Struktur der Verbindungen erhalten bleibt, das Kristallgitter aber unter starker Abnahme des Volumens schrumpft. Beim

Übergang des 4f-Elektrons in den 5d-Zustand wirkt eine zusätzliche Anziehungskraft der nun weniger abgeschirmten Kernladung auf die äußere Elektronenhülle des Samariumions. Dadurch nimmt die Ionengröße beträchtlich ab

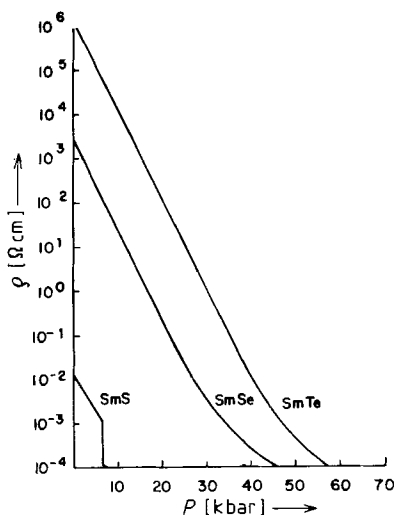


Abb. 3. Elektrischer Widerstand von Monochalkogeniden des Samariums in Abhängigkeit vom Druck. Bei SmS führt die Änderung des Valenzzustandes zu einem Phasenübergang erster Ordnung.

(„elektronischer Kollaps“), wobei sich die Kristallstruktur nicht ändert, sondern einfach die Gitterkonstante kleiner wird. Daher sind auch die Kompressibilitäten dieser Verbindungen anomal (vgl. Abbildung 4). Die Druck-Volumen-Beziehungen bestätigen, daß die Änderungen des Valenzzustandes für SmSe und SmTe kontinuierlich sind, während für SmS ein Phasenübergang erster Ordnung beobachtet wird.

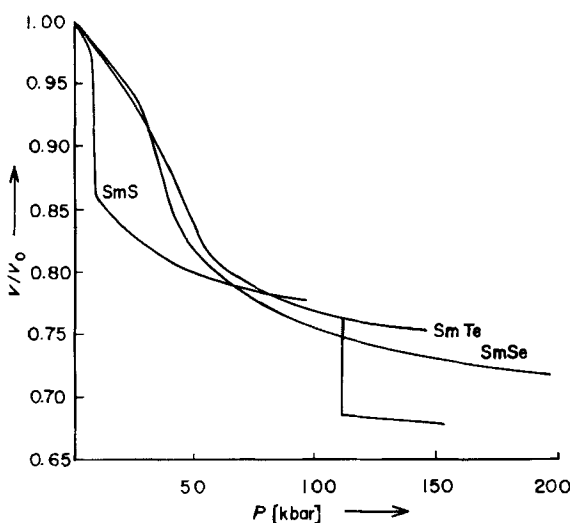


Abb. 4. Druck-Volumen-Zusammenhang für Samariummonochalkogenide. Die abrupte Änderung für SmS ist auf eine Änderung des Valenzzustands (isostruktureller Phasenübergang) zurückzuführen. Der Volumensprung für SmTe bei ca. 110 kbar zeigt den Übergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur an.

Es ist auch bemerkenswert, daß die Farbe von SmSe und SmTe sich unter Druck nach kupferglänzend bzw. metallisch-purpur ändert. Die Farbensequenz beim Anwachsen der Konzentration delokalisierbarer Elektronen kann an diesen beiden Substanzen in einer Zelle für Hochdruckexperi-

mente mit Diamantfenster direkt betrachtet werden. Die Änderung der Farbe mit zunehmender Elektronenkonzentration hängt zusammen mit der in Systemen mit freien Elektronen auftretenden „Plasmakante“. Sie verursacht den metallischen Glanz, und wo immer Änderungen des Valenzzustandes zum metallischen Zustand führen, sind entsprechende Farbänderungen zu erwarten. Die charakteristischen Farben der metallischen Chalkogenide kommen allerdings durch sogenannte Interbandbeiträge zur Dielektrizitätskonstante zustande. Folglich ist der Farbwechsel unter Druck ein augenfälliger Beweis für die Änderung des Valenzzustandes in diesen Verbindungen eines vorher zweiwertigen Lanthanoids.

Bekannt ist, daß der Phasenübergang in SmS auch durch partielle Substitution von Sm^{II} durch ein dreiwertiges Lanthanoid wie z. B. Gd^{III} induziert werden kann^[11,9]. Die Variation der Gitterkonstante für das System $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Gitterkonstante nimmt bis zu $x=0.15$ stetig ab, bei weiterer Erhöhung des Gadoliniumanteils sprunghaft; die Substanz sieht bis zur kritischen Konzentration schwarz aus, dann goldähnlich. Offensichtlich entsteht durch die Substitution von Sm^{2+} durch das kleinere Gd^{3+} ein innerer Druck des Gitters auf das Sm^{2+} , der zur Änderung seines Valenzzustandes führt.

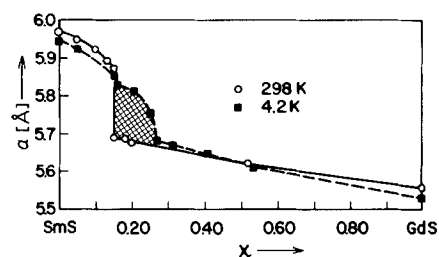


Abb. 5. Gitterkonstante von $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ als Funktion von x. Der Zusammensetzungsbereich, in dem die metallische Phase bei Temperaturniedrigung wegen der Relokalisierung des 4f-Elektrons in eine schwarze Phase übergeht, ist schraffiert.

Die Hochdruckphase kann somit bei Normaldruck durch chemische Substitution stabilisiert werden und wird dadurch einer Untersuchung zugänglicher. Solche Substitutionen wurden mit der gesamten Reihe der Lanthanoide („Ln“) versucht^[9,10], besonders interessant sind die Ergebnisse für das System $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$.

4. Fluktuierende Valenz

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, ist der interessanteste Aspekt des Wechsels der Valenz wohl die Tatsache, daß ein Zwischenvalenzzustand erreicht wird. Die Gitterkonstante von SmS nach einem „elektronischen Kollaps“ zu vollständig dreiwertigem Zustand des Samariums sollte auf 5.62 Å abgenommen haben, wie man aus den bekannten Ionenradien für Sm^{3+} und S^{2-} berechnen kann. Sie beträgt aber 5.68 Å. Dieser Zwischenwert für die Gitterkonstante führt zu dem Schluß, daß die Samariumionen ihren Valenzzustand nicht vollkommen bis zu Sm^{3+} verändert haben, wenn er auch aus folgenden Gründen als Beweis für die Existenz eines Zwischenvalenzzustandes noch nicht ausreicht. Es kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß eine Mischung von Sm^{3+} - und Sm^{2+} -Ionen statistisch im Gitter der metallischen Phase des SmS verteilt ist und dabei eine mittlere Gitterkonstante beobachtet wird. In Systemen mit voll-

ständiger Mischbarkeit können nach der Regel von Vegard die Gitterparameter jeden Wert zwischen denen für die reinen Komponenten annehmen. Allerdings zeigt die magnetische Suszeptibilität der metallischen Hochdruckphase^[11] eindeutig, daß in unserem System keine statistisch eingefrorene Mischung von Sm^{2+} und Sm^{3+} vorliegt (vgl. Abbildung 6). Sm^{3+} -Ionen haben ein lokales magnetisches Moment (Drehimpulsquantenzahl $I=5/2$), so daß man im Falle ihrer Anwesenheit eine starke Divergenz der magnetischen Suszeptibilität und sogar magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen erwartet. Wie aus Abbildung 6 ersichtlich, trifft dies nicht zu; die Suszeptibilität bleibt bei tieferen Temperaturen konstant. Solches Verhalten ist nicht mit dem Vorhandensein von Sm^{3+} vereinbar, entspricht aber einem Zwischenvalenzzustand, bei dem ein Elektron sehr schnell zwischen den zwei elektronischen Konfigurationen $4f^5 5d^1$ und $4f^6 5d^0$ fluktuiert; der erste Zustand ist magnetisch, der letzte nicht. Wegen dieser schnellen Fluktuation hält das Elektron sich nicht lange genug im magnetisch aktiven Zustand auf und gibt deshalb keinen Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität.

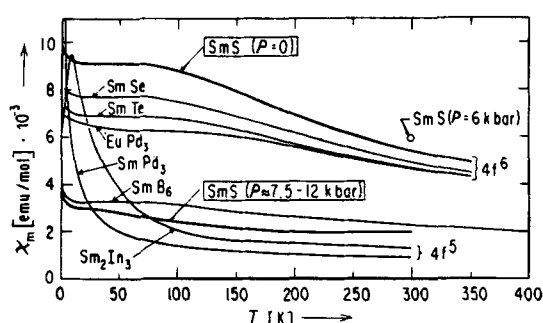


Abb. 6. Magnetische Suszeptibilität der metallischen Hochdruckphase von SmS sowie zum Vergleich auch von Substanzen, die Sm^{3+} enthalten. SmB_6 verhält sich ähnlich wie die metallische SmS-Phase. Die isolierende SmS-Phase ($P=0$) zeigt van-Vleck-Paramagnetismus.

Quantenmechanisch^[12] bedeutet die fluktuierende Valenz, daß die Wellenfunktion des Elektrons eine Mischung aus Funktionen mit f- und d-Charakter ist; die f- und d-Zustände sind hybridisiert.

$$\psi = a\psi_f + b\psi_d$$

Die Gewichtung des f- und d-Charakters wird durch a und b ausgedrückt. Die elektronische Bandstruktur eines solchen Zustands ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt.

Die Fermi-Energie E_F ist bei den 4f-Zuständen fixiert, und die Wellenfunktion in der Nähe des Maximums von $N(E)$ ist eine Linearkombination von Wellenfunktionen mit f- und d-Charakter. Diese Vorstellung vom homogen gemischten Va-

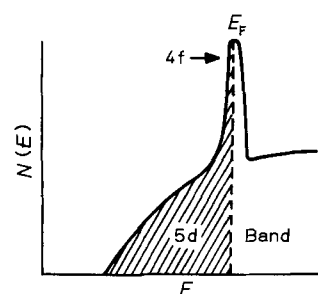


Abb. 7. Im Zwischenvalenzzustand von SmS ist die Fermi-Energie E_F beim 4f-Niveau fixiert; das Elektron hat f- und d-Charakter.

lenzzustand wird durch viele experimentelle Hochdruckuntersuchungen wie Photoelektronenspektroskopie im Röntgenbereich^[13], Mössbauer-Spektroskopie^[14], Messung von Transporteigenschaften^[15], magnetischen Eigenschaften^[16], elastischen Eigenschaften^[17] und spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen^[18] gestützt. Die Debye-Waller-Faktoren für Röntgenstreuung an der Phase von SmS mit Zwischenvalenzzustand^[19] und Neutronenstreuexperimente^[20] deuten auf einen Fluktuationstakt von ungefähr 10^{-12} s. Das gesamte Gitter „atmet“ unisono, wobei die mittlere Größe des Samariumions einer Valenz von $2.7+$ entspricht. Die vorher erwähnte Hybridisierungsvorstellung scheint nicht konsistent zu sein mit Fluktuationen zwischen zwei elektronischen Konfigurationen. Deshalb sei betont, daß dies zwei unterschiedliche Möglichkeiten sind, den Zwischenvalenzzustand zu beschreiben.

Valenzänderungen wurden auch in Ytterbiummonochalkogeniden und EuO gefunden^[2]. Bei den Eu- und Yb-Chalkogeniden sind dafür deutlich höhere Drücke als bei SmS erforderlich, da der Abstand zwischen den 4f- und 5d-Zuständen weit größer ist. Diese Verbindungen sind daher bezüglich ihres zweiwertigen Zustands stabiler – nicht unerwartet, da die Stabilitätsbedingungen der Hund-Regel für Eu^{II} sowie Yb^{II} erfüllt sind. In den Abbildungen 8 und 9 sind die

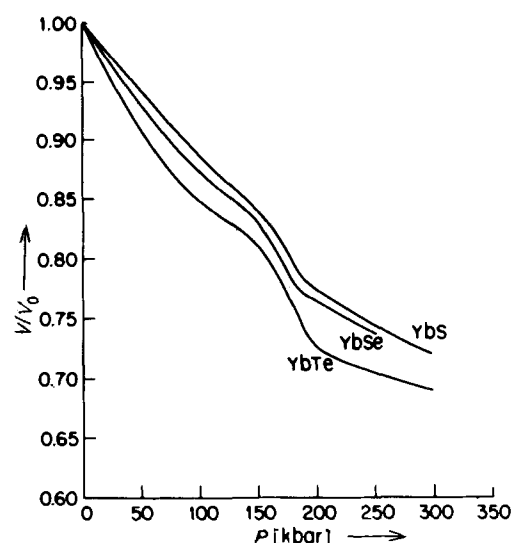


Abb. 8. Druck-Volumen-Zusammenhang für Ytterbiummonochalkogenide. Die Anomalien sind auf Änderungen des Valenzzustandes zurückzuführen.

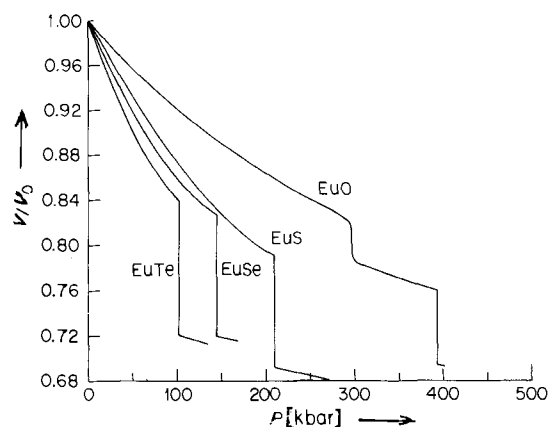


Abb. 9. Druck-Volumen-Zusammenhang für Europiummonochalkogenide. Die Volumensprünge für EuTe, EuSe und EuS zeigen den Übergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur an. In EuO tritt sowohl eine Änderung des Valenzzustandes (bei ca. 300 kbar) als auch der Übergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur auf.

Volumenänderungen als Funktion des Druckes – der beste Indikator für eine Valenzänderung – für Yb- und Eu-Monochalkogenide wiedergegeben.

Bei allen Yb-Chalkogeniden findet mit zunehmendem Druck eine kontinuierliche Valenzänderung statt. Auch die Farbe der Substanz – man beobachtet spektakuläre Änderungen zu gold-, kupfer- und purpurglänzend an YbS, YbSe bzw. YbTe – weist wiederum deutlich auf die Valenzänderung hin. Bei den Eu-Chalkogeniden tritt zusätzlich ein Phasenübergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur auf. Mit der Ausnahme von EuO werden die Unstetigkeiten in den Kurven von Abbildung 9 durch diesen Phasenübergang verursacht. Nur beim EuO läuft die Änderung des Valenzzustandes – begleitet von einem Phasenübergang ohne Strukturänderung und angezeigt durch den ersten Volumensprung – vor dem Übergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur ab. Bei sehr hohen Drücken sollte die Valenzänderung auch für die homologen Verbindungen zu beobachten sein.

5. Andere Systeme

Noch ein anderes System, das Samarium enthält und bei Druckerhöhung eine Änderung des Valenzzustandes zeigt, mag hier diskutiert werden. Es ist nicht so einfach gebaut wie die Chalkogenide und hat die Formel Sm_4Bi_3 [21]. Die Substanz kristallisiert in der sogenannten *anti*- Th_3P_4 -Struktur, da das weniger elektronegative Samarium die P-Plätze und das elektronegativere Bismut die Th-Plätze besetzt. Dabei bleibt die Struktur kubisch, sie ist leicht unter Druck mittels Röntgenbeugung zu untersuchen. Ladungskompensation durch Zusammensetzung aus $3\text{Sm}^{2+} + 1\text{Sm}^{3+} + 3\text{Bi}^{3-}$ beschreibt die Verbindung annähernd richtig, wie durch die in Abbildung 10 dargestellten Gitterkonstanten [5] bestätigt wird.

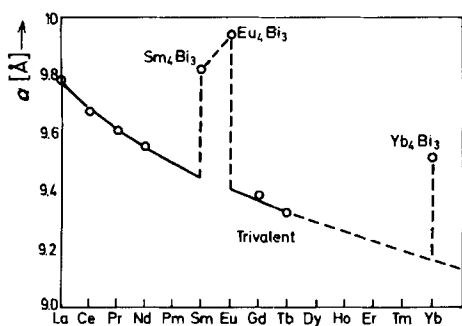


Abb. 10. Gitterkonstanten der kubisch kristallisierenden Verbindungen des Typs Ln_4Bi_3 . Die Anomalien für $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ und Yb zeigen die partielle Zweiwertigkeit der Lanthanoidionen.

Die Gitterkonstanten von Sm_4Bi_3 , Eu_4Bi_3 und Yb_4Bi_3 sind anomal groß im Vergleich zu denen der Verbindungen mit dreiwertigem Lanthanoid. In letzteren ist das Extradielektron ein Leitungselektron. Verbindungen, bei denen das Lanthanoid zu zweiwertigem Valenzzustand tendiert, sind Halbmetalle mit überlappenden Valenz- und Leitungsbändern. Es ist zu erwarten, daß unter erhöhtem Druck die zweiwertigen Ionen in den höheren Valenzzustand übergehen. Als erstes Beispiel dieser Verbindungsgruppe wurde Sm_4Bi_3 untersucht, wo bei ungefähr 27 kbar die Valenzänderung tatsächlich eintritt. Abbildung 11 zeigt die dadurch bewirkte drastische Abnahme des elektrischen Widerstands. Die in Abbil-

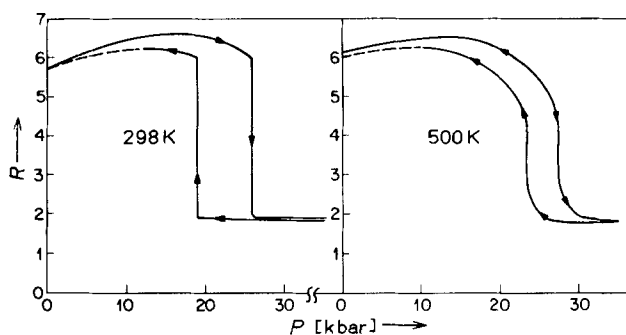


Abb. 11. Elektrischer Widerstand (in willkürlichen Einheiten) von Sm_4Bi_3 als Funktion des Druckes. Die abrupte Änderung nahe 27 kbar ist auf eine Änderung des Valenzzustandes zurückzuführen. Bei 500 K wird die Widerstandsanomalie verschmiedet, was ein Hinweis auf die Begrenzung der Phasengrenzlinie durch einen kritischen Punkt bei 800 K ist.

dung 12 als Funktion des Druckes dargestellte Gitterkonstante zeigt, daß der Valenzänderung ein Phasenübergang erster Ordnung entspricht, der für Sm_4Bi_3 exakt bei 27 kbar mit einer abrupten Abnahme der Gitterkonstante unter Beibehaltung der Struktur stattfindet.

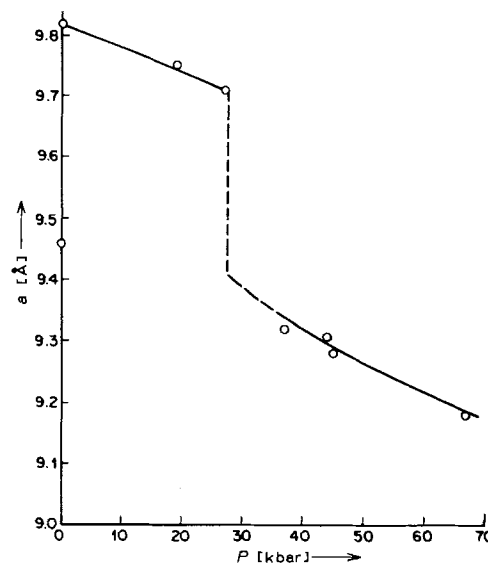


Abb. 12. Änderung der Gitterkonstante von Sm_4Bi_3 unter Druck. Der mit der Änderung des Valenzzustandes verbundene Phasenübergang erster Ordnung gibt sich durch eine abrupte Abnahme des Volumens ohne gleichzeitige Strukturänderung zu erkennen.

Abbildung 13 zeigt das Phasendiagramm von Sm_4Bi_3 . Interessant ist wiederum die Begrenzung der Phasengrenzlinie für den isostrukturellen Übergang durch einen kritischen Punkt. Die Phasengrenze im Gebiet tieferer Temperaturen ist verbunden mit einem anderen, schwachen Übergang, dessen Ursache bisher noch nicht geklärt werden konnte.

Von besonderem Interesse sind zur Zeit Cer enthaltende Systeme, da durch Anwendung von Druck dessen Valenzzustand über einen Zwischenzustand von Ce^{III} zu Ce^{IV} geändert werden kann [4]. Es scheint drei Verhaltensweisen solcher Systeme zu geben: 1. Im dreiwertigen Zustand hat Cer ein lokales magnetisches Moment und zeigt also magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen; 2. im stark gemischten Valenzzustand wird der Magnetismus durch Fluktuationen gelöscht; 3. im vierwertigen Zustand ist das 4f-Niveau weit vom d-Band entfernt, so daß es unbesetzt ist, und das System

wird ein d-Band-Metall, das bei tiefen Temperaturen supra-leitend ist^[22]. Allein durch Variation des Drucks kann man also über einen Zustand gemischter Valenz das Verhalten des Systems vom Magnetismus zur Supraleitung ändern. Im Falle des Cer-Metalls ließ sich dies realisieren.

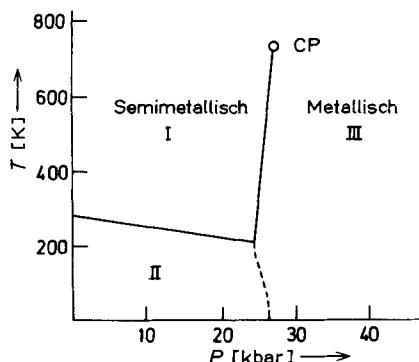


Abb. 13. Druck-Temperatur-Diagramm von Sm_4Bi_3 . Der Phasenübergang I-II wird durch eine starke Abnahme des elektrischen Widerstands angezeigt. Die punktierte Linie gibt den wahrscheinlichen Verlauf der Phasengrenzlinie II-III an.

6. Ausblick

Instabilitäten im Valenzzustand sind gegenwärtig Gegenstand beträchtlicher Forschungsaktivitäten, theoretischer wie auch experimenteller. Eine Reihe unterschiedlicher Modelle und Betrachtungsweisen wurde für die Phasen mit sogenannter homogen gemischter Valenz vorgeschlagen. Allerdings gibt es noch kein für alle Systeme gültiges Bild. So scheint z. B. SmB_6 eine Hybridisierungslücke zu haben. Während es unklar ist, ob SmS eine ähnliche Energielücke hat, weist TmSe einen davon verschiedenen Charakter auf. Mehr Experimente sind notwendig, um den homogen gemischten Valenzzustand auf mikroskopischer Basis verstehen zu lernen. Analoge Beobachtungen wie die für den homogen gemischten Valenzzustand sind an Systemen mit schmalen d-Bändern möglich. Neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet stehen bevor.

Als praktische Anwendung des neuartigen Zustands – soweit vorhersehbar – bietet sich die Ausnutzung des Metall-

Halbleiter-Übergangs an. Vielversprechend erscheint die Nutzung des drastischen Wechsels des Reflexionsvermögens beim Übergang. Vor einer nützlichen Anwendung müssen jedoch die Probleme gelöst werden, die mit der prinzipiell auftretenden Hysterese verbunden sind.

Für die Chemie ist die Vermutung, daß Stoffe mit fluktuierender Valenz hervorragende Katalysatoren sein könnten, von besonderem Interesse und eine Herausforderung. Valenz und Änderung der Valenz sind chemische Konzepte, die immer noch überraschende Aspekte bieten.

Dieser Fortschrittsbericht wurde während eines Gastaufenthalts am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (U. S. Senior Scientist Award der Alexander-von-Humboldt-Stiftung) in Stuttgart verfaßt. Für die kritische Durchsicht des Manuskripts danke ich Professor Manuel Cardona.

Eingegangen am 18. April 1980 [A 329]
Übersetzt von Prof. Dr. Friedrich Hensel, Marburg

- [1] A. Jayaraman, P. D. Dernier, L. Longinotti, High Temp. High Pressures 7, 1 (1975).
- [2] A. Chatterjee, A. K. Singh, A. Jayaraman, Phys. Rev. B 6, 2285 (1972).
- [3] A. Jayaraman, A. K. Singh, A. Chatterjee, S. Ushadevi, Phys. Rev. B 9, 2513 (1974).
- [4] R. D. Parks: Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena. Plenum Press, New York 1977.
- [5] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 62, 207 (1927).
- [6] A. W. Lawson, T. Y. Tang, Phys. Rev. 76, 301 (1949).
- [7] A. F. Schuch, J. H. Sturdivant, J. Chem. Phys. 18, 145 (1950).
- [8] A. Jayaraman, Phys. Rev. 137, A 179 (1965).
- [9] L. J. Tao, F. Holtzberg, Phys. Rev. B 11, 3842 (1975).
- [10] M. Gronou, S. Methfessel, J. Magn. Magn. Mater. 17 (1980).
- [11] M. B. Maple, D. K. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 27, 511 (1971).
- [12] C. M. Varma, Rev. Mod. Phys. 48, 219 (1976).
- [13] M. Campagna, G. K. Wertheim, E. Bucher, Struct. Bonding (Berlin) 30, 99 (1976).
- [14] J. M. D. Coey, S. K. Ghatak, M. Avignon, F. Holtzberg, Phys. Rev. B 14, 3744 (1976).
- [15] T. Penney, F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 34, 322 (1975).
- [16] B. C. Sales, D. K. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 35, 1240 (1975).
- [17] T. Penney, R. L. Melcher, F. Holtzberg, G. Güntherodt, AIP Conf. Proc. 29, 392 (1975).
- [18] S. von Molnar, T. Penney, F. Holtzberg, J. Phys. (Orsay, Fr.) 37, C4-241 (1976).
- [19] P. D. Dernier, W. Weber, L. D. Longinotti, Phys. Rev. B 14, 3635 (1976).
- [20] H. A. Mook, R. M. Nicklow, T. Penney, F. Holtzberg, M. W. Shafer, Phys. Rev. B 18, 2925 (1978).
- [21] A. Jayaraman, R. G. Maines, E. Bucher, Solid State Commun. 27, 709 (1978).
- [22] M. Croft, A. Jayaraman, Solid State Commun. 29, 9 (1979).