Optische Absorption der Auride M_3AuO ($M = K, Rb, Cs$)

Optical Absorption of the Aurides M_3AuO ($M = K, Rb, Cs$)

Claus Feldmann^a, Martin Jansen^{b,*}

^a Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-70569 Stuttgart

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-53121 Bonn

Z. Naturforsch. **51b**, 607–608 (1996);
eingegangen am 24. Juli 1995

Aurides, Optical Absorption, UV-VIS Spectra

The optical absorption of the aurides M_3AuO ($M = K, Rb, Cs$) and $CsAu$ has been determined by UV/VIS spectroscopy. The band gaps have been found to be 2,35(2) eV (Cs_3AuO) and 2,30(2) eV ($CsAu$). This corresponds to a more pronounced anionic character of gold in Cs_3AuO as compared to $CsAu$. In the case of K_3AuO and Rb_3AuO no band gap was detectable.

Einleitung

In Verbindungen mit anionischem Gold kann sich der Ladungszustand formal zwischen den beiden Extremen Au^- und $Au^0 + e^-$ bewegen [1, 2]. Welche Situation jeweils realisiert ist, gibt sich dabei insbesondere in den elektrischen Eigenschaften zu erkennen. Entsprechende Untersuchungen wurden bislang jedoch nur an $CsAu$ durchgeführt. Hier kann der halbleitende Charakter der Verbindung als Indiz einer weitgehend ionischen Bindungssituation (Cs^+Au^-) gewertet werden. Der Bandabstand wird mit 2,3 bis 2,6 eV angegeben, wobei eine Verunreinigung der Präparate mit Sauerstoff zum Teil nicht ausgeschlossen werden konnte [3, 4]. Für andere Verbindungen wird zwar ein anionischer Charakter von Gold postuliert, ihre elektrischen Eigenschaften und der Ladungszustand von Gold wurden jedoch nicht näher charakterisiert [5, 6].

Mit den Verbindungen M_3AuO ($M = K, Rb, Cs$) haben wir kürzlich über die ersten ternären Oxide mit anionischem Gold berichtet [2, 7, 8]. Um den Ladungszustand von Gold hierin näher zu charakterisieren, haben wir die optische Absorption dieser Verbindungen untersucht und mit derjenigen von $CsAu$ verglichen.

Experimentelles

Die Darstellung der Auride M_3AuO ($M = K, Rb, Cs$) und von $CsAu$ wurde bereits an anderer Stelle beschrieben [2].

Die UV-VIS-Spektren wurden mit einem Remissionsspektrometer Cary 2400 (Fa. Varian, Darmstadt) nach Kubelka-Munk [12] in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 2000 nm aufgenommen. Zur Messung wurden eine Wasserstofflampe (UV-Licht) und eine Halogenlampe (sichtbares Licht) als Strahlungsquellen, ein Gittermonochromator sowie ein PbS-Halbleiterdetektor verwendet. Als Weißstandard diente $BaSO_4$ (p.a., Fa. Merck, Darmstadt).

Die hohe Empfindlichkeit der Auride gegenüber Feuchtigkeitsspuren und Sauerstoff erforderte eine spezielle Präparation für die Remissionsmessungen. Die Verbindungen wurden hierzu in Quarzglas kapillaren ($\varnothing = 0,3$ mm) gefüllt und diese unter Argon abgeschmolzen. 5 dieser Kapillaren wurden auf einem Polyethylenträger durch seitliche Bohrungen über dem Weißstandard angeordnet. Zur Ermittlung der Basislinie wurden über dem Weißstandard 5 Quarzglas kapillaren, die ebenfalls mit dem Weißstandard gefüllt waren, angeordnet.

Ergebnisse und Diskussion

UV-VIS-Spektren von Cs_3AuO und $CsAu$ zeigen eine gut ausgebildete Absorptionskante (Abb. 1). Aus der energetischen Lage des Wendepunktes dieser Absorptionskanten läßt sich der

Abb. 1. UV-VIS-Spektren von Cs_3AuO und $CsAu$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.

Tab. I. Lage der Absorptionskante und Bandabstand der Auride M_3AuO ($M = K, Rb, Cs$) und von $CsAu$.

	Lage der Absorptionskante (Wendepunkt) [nm]	Bandabstand [eV]
Cs_3AuO	525(4)	2,35(2)
$CsAu$	536(4)	2,30(2)
Rb_3AuO	>2000	<0,60
K_3AuO	>2000	<0,60

Bandabstand zwischen Leitungs- und Valenzband zu 2,35(2) eV (Cs_3AuO) und 2,30(2) eV ($CsAu$) bestimmen (Tab. I). Im Falle von K_3AuO und Rb_3AuO konnte im untersuchten Wellenlängenbereich (200–2000 nm bzw. 0,6–6,2 eV) keine Absorptionskante beobachtet werden.

Mit 2,35(2) eV weist Cs_3AuO gegenüber anderen typischen Halbleitern einen vergleichsweise großen Bandabstand auf (CdS 2,4 eV, $GaAs$ 1,4 eV, Si 1,1 eV [9]). Hierin kommt der gemäß der Formulierung $(Cs^+)_3AuO^{2-}$ weitgehend ionische Bindungscharakter von Cs_3AuO zum Ausdruck. Wie Untersuchungen an Alkalimetall-Gold-Verbindungen MAu ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)

gezeigt haben, ist die Größe des Bandabstandes dabei direkt mit dem Ladungszustand von Gold korreliert [1, 10]. Im Vergleich zum ebenfalls im wesentlichen ionischen $CsAu$ (Cs^+Au^-) wird ferner deutlich, daß der anionische Charakter von Gold in Cs_3AuO noch geringfügig stärker ausgeprägt ist. Diese Situation stimmt mit den anhand von Röntgenabsorptionsspektren erhaltenen Ergebnissen überein [11]. Die aus Remissionsmessungen bestimmte Bandlücke von 2,3 eV für $CsAu$ stimmt darüber hinaus mit früheren Untersuchungen und Vorhersagen aus Bandstrukturrechnungen gut überein [4, 10].

Daß im Falle von K_3AuO und Rb_3AuO keine Absorptionskante zu beobachten ist, steht im Einklang mit Ergebnissen von magnetischen Messungen und von Leitfähigkeitsuntersuchungen. Demnach ist in diesen Verbindungen das Leitungsband bereits teilweise besetzt, K_3AuO und Rb_3AuO weisen also metallische Eigenschaften auf [2].

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] G. K. Wertheim, R. L. Cohen, G. Crecelius, K. W. West, J. H. Wernick, *Phys. Rev. B* **20**, 860 (1979).
- [2] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 201 (1995).
- [3] H. Overhof, R. Fischer, M. Vulli, F. Hensel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80**, 871 (1976).
- [4] P. Münster, W. Freyland, *Philosoph. Mag.* **B 39**, 93 (1979).
- [5] U. Zachwieja, *J. Alloys Comp.* **196**, 187 (1993).
- [6] K.-J. Range, G. H. Grosch, F. Rau, U. Klement, *Z. Naturforsch.* **49b**, 27 (1994).
- [7] C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **105**, 1107 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1049 (1993).

- [8] C. Feldmann, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1045 (1994).
- [9] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 8. Aufl., Oldenbourg, München (1989).
- [10] C. Koenig, N. E. Christensen, J. Kollar, *Phys. Rev. B* **29**, 6481 (1984).
- [11] A. Pantelouris, J. Hormes, C. Feldmann, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [12] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12**, 512 (1931).