

Anionen in Wechselwirkung miteinander treten und somit eine Art Brücke in den Würfelrichtungen schaffen. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so sollte man bei Bestimmung der Elektronendichteverteilung an diesen Stellen eine Restdichte finden, auf jeden Fall aber kein Absinken auf Null.

Der Unterschied der Elastogramme der Li-Verbindungen gegenüber den übrigen Alkalihalogeniden (also die Verdrehung der Beugungsfigur um 45°) deutet darauf hin, daß bei diesen Kristallen die stärkere Bindung nicht in den Würfelrichtungen, sondern in den Rhombendodekaederrichtungen (Würfel-flächendiagonalen) liegt. Eine Bestätigung hierfür gibt die Elektronendichteverteilung, wie sie von WITTE und Mitarbb.⁷ am LiF gemessen wurde. Danach besitzt das LiF-Gitter eine verhältnismäßig hohe Elektronendichte auf der Verbindungslinie zwischen Lithium- und Fluor-Ion und eine Elektronenbrücke zwischen benachbarten Fluor-Ionen. Da diese Brücken zwischen benachbarten Fluor-Ionen in den Rhombendodekaederebenen (Würfel-flächendiagonalen) liegen, können sie die Drehung des Elastogramms um 45° bedingen. Weiterhin erklärt die hohe Elektronendichte zwischen Lithium- und Fluor-Ion die hohen Absolutwerte der elastischen Konstanten des LiF. Beachtet man noch, daß

⁷ J. KRUG, H. WITTE u. E. WÖLFEL, Z. phys. Chem. 4, 36 [1955].

beim Lithium-Ion, das nur 2 Elektronen in seiner äußeren Schale besitzt gegenüber 6 Elektronen bei den anderen Alkali-Ionen, die Zahl der Außenelektronen nicht mit der Koordinationszahl 6 des kubischen Gitters übereinstimmt, so deutet auch diese Tatsache auf eine abweichende Form des Elastogramms der Lithiumhalogenide hin.

Die vorstehenden Überlegungen sind ein erster Versuch zur Klärung des Zusammenhanges zwischen der Form des Elastogramms und dem Gitteraufbau bzw. den im Kristallgitter herrschenden Kräften. Um die Leistungsfähigkeit des Elastogramm-Verfahrens zu zeigen, ist in Abb. 8 a die bei Durchstrahlung eines CaF_2 -Einkristalles in Richtung einer Kristallachse erhaltene Beugungsfigur wiedergegeben, während Abb. 8 b eine an einem verzwilligten Kristall von CaF_2 erhaltene Beugungsfigur zeigt. Man erkennt deutlich, daß im letzten Fall sowohl die Interferenzfigur von Abb. 8 a auftritt, aber gleichzeitig eine zweite um einen Winkel von etwa 45° dagegen verdrehte Figur zu sehen ist.

Die hier besprochenen Elastogramme wurden von Herrn Dipl.-Phys. H. VOLKMANN im Rahmen einer Diplomarbeit in den Jahren 1953/54 aufgenommen und ausgewertet. Bei der Deutung des Zusammenhanges dieser Elastogramme mit den Gitterkräften hat mir Herr Dr. G. NITSCHMANN wertvolle Anregungen gegeben. Beiden Herren sei an dieser Stelle für ihre Unterstützung herzlich gedankt.

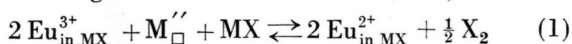
Über Eu-Ionen in Erdalkalioxyden und -sulfiden

VON PETER BRAUER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Brg.
(Z. Naturforschg. 12 a, 233—240 [1957]; eingegangen am 17. Dezember 1956)

Das früher nur kurz mitgeteilte Ergebnis¹ einer groben Rechnung, wonach die Bildungsarbeit bei der Ionisierung von Eu^{2+} , das in Erdalkalichalkogeniden eingebaut ist, bei *allen* Erdalkalioxyden kleiner ist als bei *allen* Erdalkalisulfiden, wird durch eine Rechnung in höherer Näherung, bei der Polarisation und Verzerrung des Wirtskristalls berücksichtigt wird, bestätigt. Die sich ergebende Ionisierungsarbeit des Eu^{2+} ist in Übereinstimmung mit dem früheren Wert. Aus den berechneten Gitterverzerrungen wird verständlich, wieso der Wirtskristall auch „schlecht passende“ Fremdionen aufnehmen kann, die zur eigentlichen Mischkristallbildung ungeeignet sind.

Vor einigen Jahren konnten wir durch Berechnung der Änderung der Bildungsenergie beim Ablauf der Gleichung



(M = Erdalkalimetall; X = Chalkogen; Druck von X_2 in der Größenordnung von 1 Atm.) u. a. zeigen¹, daß das aus einer verwaschenen Bande bestehende Emissionsspektrum des Eu in den Erdalkalisulfid- und -selenidphosphoren dem zweiwertigen Eu zugeschrieben werden muß. Bezeichnete man mit I die unbekannte Ionisierungsarbeit $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$,

¹ P. BRAUER, Z. Naturforschg. 6 a, 562 [1951].



so ließ sich das Ergebnis so formulieren: Für die mit Eu aktivierten Erdalkalichalkogenide, die das Linienspektrum des Eu^{3+} zeigen, liegt die Bildungsarbeit von $\text{Eu}_{\text{in MX}}^{2+}$ aus $\text{Eu}_{\text{in MX}}^{3+}$ [gemäß (1)] unter $34 \text{ eV} - J$, dagegen für diejenigen, die die verwaschene Bande zeigen, oberhalb $32 \text{ eV} - J$. Das heißt, wir erhielten die Ionisierungsarbeit zu $\sim 33 \text{ eV}$, während sich aus dem Umstand, daß Sm in allen Erdalkalichalkogeniden das Linienspektrum des Sm^{3+} zeigt, ein oberer Wert für die Ionisierungsarbeit des Sm^{2+} zu etwa 28 eV ergab.

Aus mehreren Gründen, die hier nicht diskutiert werden sollen, mußten wir uns damals mit einer Rechnung begnügen, die viel gröber war als bei den anderen nach der gleichen Methode behandelten Problemen^{2, 3, 4}, weshalb damals nur kurz über das Ergebnis berichtet wurde. Inzwischen hat aber G. BRAUER die Reduzierbarkeit von Eu^{3+} in SrO gefunden⁵ und mit Mitarbeitern untersucht⁶, und wir konnten zeigen, daß die Theorie damit qualitativ in Einklang ist, indem wir die zur Reduktion nötige Energie viel kleiner fanden als die zur Reduktion von Eu^{3+} in der reinen Verbindung Eu_2O_3 nötige⁷. Weiter haben JAFFE und BANKS⁸ gefunden, daß auch in anderen Erdalkalioxyden das Eu^{3+} reduzierbar ist, vor allem aber, daß die Oxydpräparate, die Eu^{2+} enthielten, ein Emissionsspektrum in Gestalt einer verwaschenen Bande haben, die analog derjenigen bei den Sulfiden etc. ist, und die wir zum Ausgangspunkt unserer Betrachtung seinerzeit genommen hatten.

Alles dies veranlaßte uns, das Problem nochmals in höherer Näherung durchzurechnen, worüber im folgenden berichtet wird.

1. Ausgangsdaten

Die nötigen Ausgangsdaten sind

- die Gitterkonstanten (Ionenabstände) der Grundgitter,
- die Ionenradien der Grundgitterionen und von Eu^{2+} und Eu^{3+} ,
- die Dielektrizitätskonstanten des Grundgitters,

- die Polarisierbarkeiten der Gitterionen,
- die Konstante ϱ des BORN-MAYERSchen Abstößungsgesetzes der Grundgitterionen⁹.

Obleich später nur die Oxyde und Sulfide behandelt werden, haben wir doch die Ausgangsdaten auch für die Selenide und Telluride mit angegeben, da auch diese das gleiche (Steinsalz-) Gitter haben und deshalb Vergleiche ermöglichen. Im einzelnen sei noch folgendes bemerkt:

(a) und (b) Weil das Ziel der Arbeit in einem Vergleich der verschiedenen Grundgitter bezüglich ihres Verhaltens gegenüber den Eu-Ionen besteht, wurde versucht, jeweils von einem *miteinander verträglichen Satz* von Daten auszugehen. Bei den Ionenradien (b) der Grundgitterionen war außerdem die Forderung zu erheben, daß die Summe von Kationen- und Anionenradius *exakt* den Ionenabstand ergibt. Da angenommen wurde, daß die Eu-Störionen Gitterkationen ersetzen und deshalb das Größenverhältnis von Eu-Ion und Gitterkation wesentlich ist, wurden für die Kationenradien die GOLDSCHMIDTSchen Werte (außerdem $r_{\text{Eu}^{3+}} = 1,12 \text{ \AA}$; $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,24 \text{ \AA}$) benutzt. Aus diesen und den Gitterabständen ergeben sich dann die Anionenradien r_A gemäß Tab. 1.

(c) Der Satz der nicht-statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_0 wurde aus dem optischen Brechungsindex¹⁰ $n_D = \sqrt{\epsilon_0}$ bestimmt (Tab. 1). Über die Dielektrizitätskonstante für statische Felder siehe (e).

(d) Bei der Bestimmung der Polarisierbarkeit α wurde angenommen, daß

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_K + \alpha_A}{a^3}$$

gilt. Die experimentellen ϵ_0 -Werte nach (c) sind aber nicht durch einen Satz α_i erfüllbar, bei dem jeder Ionensorte genau eine Polarisierbarkeit zuzuordnen ist. Ähnlich wie im Falle der Ionenradien wurde über die Polarisierbarkeit der Kationen eindeutig verfügt und die Polarisierbarkeit der als nächste Nachbarn der Störionen wichtigen Anionen für jede Verbindung individuell so bestimmt, daß obige Be-

² P. BRAUER, Z. Naturforschg. **7a**, 372 [1952], im Text I genannt.

³ P. BRAUER, Z. Naturforschg. **7a**, 741 [1952].

⁴ P. BRAUER, Z. Naturforschg. **8a**, 273 [1953].

⁵ G. BRAUER, Angew. Chem. **65**, 261 [1953]. — An m. b. d. Korr.: Neuerdings ist EuO und SmO mit *metallischem* La bzw. Sm als Reduktionsmittel dargestellt worden (H. A. EICK, N. C. BAENZIGER u. L. EYRING, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5147 [1956]).

⁶ G. BRAUER, R. MÜLLER u. R. H. ZAPP, Z. anorgan. u. allg. Chem. **280**, 40 [1955].

⁷ P. BRAUER, Über die Wertigkeit von Eu-Ionen in SrO, Techn.-wiss. Abh. Osram-Ges. **7** [1956]; im Druck.

⁸ P. M. JAFFE u. E. BANKS, J. Electrochem. Soc. **102**, 518 [1955].

⁹ M. BORN u. J. E. MAYER, Z. Phys. **75**, 1 [1932].

¹⁰ M. HAASE, Z. Krist. **65**, 509 [1927].

	a	r_K	r_A	ϵ_0	α_K	α_A	ϵ	k	ϵ	q_{kor}^*
	Å	Å	Å	(aus n_D)		10^{-24} cm^3	(gemessen)	(gemessen) 10^{-12} cm^2 pro Dyn	(gemittelt)	(gemittelt)
MgO	2,10	} 0,78 {	1,32	3,02	} 0,0 {	1,78	9,8	0,654	9,81	0,326
MgS	2,595		1,81 ₅	5,11		4,82	—	—	15,39	0,436
MgSe	2,72 ₅		1,94 ₅	(5,96)		6,01	—	—	11,89	0,410
CaO	2,40	} 1,06 {	1,34	3,38	} 1,13 {	1,78 ₄	11,8	—	13,22	0,400
CaS	2,83 ₅		1,77 ₅	4,57		4,78	—	{ 2,43*	13,02	0,460
CaSe	2,95 ₅		1,89 ₅	5,17		6,05	—	2,71	10,53	0,433
CaTe	3,17		2,11	(6,66)		8,83	—	2,32	9,77	0,390
SrO	2,57	} 1,27 {	1,30	3,50	} 2,08 {	1,60 ₄	13,3	—	12,95	0,425
SrS	3,00		1,73	4,44		4,81	—	{ 2,43*	11,31	0,466
SrSe	3,11 ₅		1,84 ₅	4,93		6,11	—	3,57	9,80	0,445
SrTe	3,32 ₅		2,05 ₅	5,81		8,73	—	2,65	9,04	0,415
BaO	2,76	} 1,43 {	1,33	3,92	} 3,57 {	1,38	{ 14 34+	—	21,2	0,495
BaS	3,18 ₅		1,75 ₅	4,64		4,90	{ 2,95* 2,84 2,85 3,32	2,95*	9,50	0,455
BaSe	3,29 ₅		1,86 ₅	5,14		6,34		2,84	8,93	0,435
BaTe	3,49 ₅		2,06 ₅	5,96		9,15		2,85	8,72	0,410

a und r_K nach J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemik. u. Physik. Berlin 1943; r_A , ϵ_0 , α_K und α_A siehe Text; ϵ (gemessen) nach N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1948, Tab. 5; B. SZIGETI, Trans. Faraday Soc. 45, 155 [1949], Tab. 1, der mit * bezeichnete Wert für BaO-Einkristalle bei R. S. BEVER u. R. L. SPROULL,

Phys. Rev. (2) 83, 801 [1951]; k graphisch aus Messungen von P. W. BRIDGMAN, Phys. Rev. 57, 237 [1940], die mit * bezeichneten von demselben, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 67, 345 [1932], zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., III a, S. 69–70; ϵ (gemittelt) und q_{kor}^* (gemittelt) siehe Text.

Tab. 1. Ausgangsdaten für die Grundgitter.

ziehung erfüllt ist. Den so erhaltenen Satz der Polarisierbarkeit findet man ebenfalls in Tab. 1.

(e) Will man die früher entwickelte Methode² auf den vorliegenden Fall Gl. (1) anwenden, so muß man zwei Schwierigkeiten überwinden, die im Falle der Alkalihalogenide nicht aufgetreten waren.

Die erste Schwierigkeit besteht darin, daß bei den Steinsalzgittern der Erdalkalichalkogenide der Anteil der Nicht-Zentralkräfte an den Bindungskräften nicht mehr zu vernachlässigen ist, wie die Ungültigkeit der CAUCHYSchen Beziehungen und die Unmöglichkeit, mit der einfachen BORN-MAYERSchen Zentralkrafttheorie Dielektrizitätskonstanten in elastische Konstanten umzurechnen, beweist. Nun ist zwar die halbempirische Theorie des *ungestörten* Steinsalzgitters für den vorliegenden Fall erweitert worden¹¹, nicht aber die Theorie der durch Einbau von Fremdionen gestörten Gitter¹². Doch kann man versuchen, die Zentralkraftansätze in folgender Weise zu verbessern: Die Verzerrung des Gitters bei Ein-

bau eines Fremdions wird hauptsächlich durch die „Federkonstante“ p bestimmt, die die auf ein Gitterion bei Verschiebung wirkende rücktreibende Kraft bemißt. In der Zentralkrafttheorie ist¹¹

$$p = \frac{2}{3} \frac{\alpha_M z^2 e^2}{a^3} \left(-2 + \frac{a}{\varrho} \right), \quad (2)$$

worin sich die Konstante ϱ des BORN-MAYERSchen Abstoßungsgesetzes aus der Kompressibilität oder aus der Dielektrizitätskonstanten bestimmen läßt. Hingegen ist in der Nicht-Zentralkrafttheorie¹¹

$$p^* = 4 \left[\frac{1}{6} \frac{\alpha_M z^{*2} e^2}{a^3} \left(-2 + \frac{a}{\varrho^*} \right) + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2} \right)_{r=a} + 2 a (c_{44} - c_{12}) \right] \quad (3)$$

$$= \frac{12 a}{k} + 8 a (c_{44} - c_{12}).$$

In (2) und (3) bedeuten:

*: gegenüber Zentralkrafttheorie geändert;

A : Anteil des nicht ionogenen Potentials;

¹¹ P. BRAUER, Z. Naturforschg. 6 a, 255 [1951].

¹² Ansätze für den Fall der Lückenbildung finden sich bei J. YAMASHITA u. T. KUROSAWA, J. Phys. Soc., Japan 9, 944 [1954].

r : Ionenabstand; a : kürzester Ionenabstand;
 c_{12} und c_{44} : elastische Konstanten (Komponenten des
 Voigtschen Tensors);
 k : Kompressibilität.

Im Falle des MgO, wo sowohl c_{12} und c_{44} als auch k als auch die Dielektrizitätskonstanten bekannt sind, kann man p^* berechnen. Wenn man nun in den Zentralkraft-Formeln das q derart korrigiert, daß das richtige p^* herauskommt, so hat man eine Abstößungskonstante q_{korrr} , die das Verhalten der Umgebung des Störions besser beschreiben dürfte als eines der beiden verschiedenen aus Kompressibilität oder Dielektrizitätskonstante bestimmten q .

Dieses Verfahren ist vorläufig nur für MgO durchführbar, da nur dort alle Meßdaten bekannt sind¹³. Es ist $p_{\text{MgO}} = 5,01 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}^2$. Damit würde nach dem Gesagten, also nach (2), $q^* = 0,236 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ verträglich sein. Hingegen würde sich aus dem Gitteranteil der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon - \varepsilon_0 = 6,784$ nach

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{4\pi\beta}{1 - (4\pi/3)\beta}; \quad \beta = \frac{z^2 e^2}{p a^3};$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{a_n z^2 e^2}{a^3} \left(-2 + \frac{a}{q} \right) \quad (4)$$

ergeben $q_{\text{DK}} = 0,293 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, während sich aus der Kompressibilität $k = 0,654 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{Dyn}$ nach

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{18a} \frac{\alpha_M z^2 e^2}{a^3} \left(-2 + \frac{a}{q} \right)$$

ergeben würde $q_k = 0,394 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Beim MgO ist also das „richtige“

$$q^* = q_{\text{korrr}} = 1,114 q_{\text{DK}} = 0,827 q_k. \quad (5)$$

Man kann nun vorläufig nicht mehr tun, als voraussetzen, daß die Beziehung (5) auch bei den übrigen Erdalkalichalkogeniden gelte, was auf die Annahme hinauskommt, daß der Anteil an Nicht-Zentralkräften bei der chemischen Bindung bei allen Erdalkalichalkogeniden gleich sei.

Die in der angegebenen Weise aus gemessenen Dielektrizitätskonstanten bzw. Kompressibilitäten berechneten q_{korrr} lagen, wenn man sie über dem $(\varepsilon_0 - 1)/(\varepsilon_0 + 2)$ der Grundgitter auftrug, in der Nähe eines Kurvenzuges (Abb. 1). Aus dieser Kurve wurden die weiter zu verwendenden q_{korrr} abgelesen (letzte Spalte in Tab. 1) und daraus wieder nach (4) die weiter zu verwendenden ε (vorletzte Spalte in Tab. 1) berechnet.

¹³ Für BaO, das SPROULL und Mitarbb. (R. I. SPROULL, W. C. DASH, W. W. TYLER u. A. R. MOORE, Rev. Sci. Instrum. **22**, 410 [1951]) als Einkristall herstellen konnten, sind dem Verf. noch keine Messungen von c_{11} , c_{12} , c_{44} bekannt.

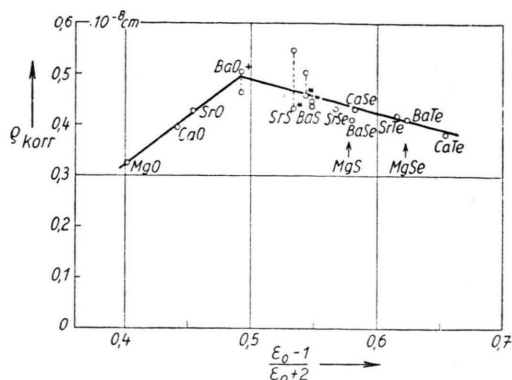


Abb. 1. Zur Festlegung von q_{korrr} . Wegen * und + siehe Legende unter Tab. 1.

2. Rechenverfahren

Wir rechneten nach dem früher² angegebenen aus der MOTT-LITTLETON-Methode entwickelten Verfahren, und zwar im Sinne der damals angegebenen ersten Näherung. Zunächst wurden für die nächsten Nachbarn des Störions die Gleichgewichtslagen $a\xi$ nebst dazugehörigen Polarisationsdipolen ν [I, Gl. (9)] durch Berechnung der auf diese Nachbarn wirkenden COULOMBSchen Kräfte F_e [I, Gl. (8)] und Abstößungskräfte F_r [I, Gl. (14)] für verschiedene relative Verschiebungen ξ und graphische Bestimmung des zum Gleichgewicht $F_e = F_r$ [I, Gl. (7)] führenden ξ ermittelt.

Der Ausdruck $(I, O)^*$ ist folgendermaßen zu spezialisieren: Für den Fall der Kationenlücke ist die Überschußladung $q = -2$, für eingebautes Eu^{2+} entsprechend $q = 0$, für eingebautes Eu^{3+} ist aber $q = +1$. Die Wertigkeit der Anionen ist $z_1 = -2$. Man erhält also, wenn man noch ν aus (I, 8) und (I, 9) eliminiert, für die COULOMB-Kraft F_e auf das einer Kationenlücke benachbarte Anion

$$\frac{1}{4} \frac{a^2}{e^2} F_e = \frac{1}{1 + \frac{2,3713 \beta_1}{(1+\xi)^3}} \left\{ \frac{1 + \sqrt{2} + 0,25}{(1+\xi)^2} - \frac{4(1+\xi)}{[1 + (1+\xi)^2]^{3/2}} - \frac{1}{(2+\xi)^2} \right. \\ \left. - (0,388 M_1' + 1,965 M_2') + 1,577 \xi \right\}, \quad (6)$$

worin die β_1 , M_1' und M_2' , wie in I angegeben, aus den hier in Tab. 1 gegebenen Daten zu berechnen sind. Für eingebautes Eu^{2+} bzw. Eu^{3+} erhält man aus (I, 8) Ausdrücke, die sich im 1. und 4. Summanden von $\{ \}$ Gl. (6) unterscheiden:

* (I, 8) bedeutet Gl. (8) der Arbeit I (l.c.²).

$$\text{Kationenlücke} \quad 1 + \sqrt{2} + 0,25 \quad - (0,388 M_1' + 1,965 M_2') \quad (6)$$

statt dessen bei

$$\left. \begin{array}{l} \text{Eu}^{2+} \\ \text{Eu}^{3+} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{auf Kationen-} \\ \text{platz} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} 0 + \sqrt{2} + 0,25 & 0 \\ -\frac{1}{2} + \sqrt{2} + 0,25 & + \frac{1}{2} (0,388 M_1' + 1,965 M_2') \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (6') \\ (6'') \end{array}$$

Bei der Spezialisierung des Ausdrucks (I, 14) für die Abstoßungskraft F_r muß insbesondere über die Konstanten b_s , c_{1s} , q_s und b , c_{12} , q verfügt werden [von dem Einfluß übernächster Nachbarn in (I, 14) sahen wir ab]. Es sind dies die Konstanten im BORN-MAYERSchen Abstoßungsgesetz⁹; der Index 1 bzw. 2 bezeichnet die Ionensorte 1 bzw. 2 (hier Anionen bzw. Kationen), der Index s das Störion. Zunächst ist $c_{12} = 1$. Mangels anderer Möglichkeiten setzten wir $q_s = q_{\text{kor}}^{\text{r}}$, wo $q_{\text{kor}}^{\text{r}}$ aus Tab. 1 entnommen wurde. Aus einer einfachen Gleichgewichtsbeachtung am ungestörten Grundgitter folgt

$$b c_{12}/q = \frac{4 e^2}{a^2} \frac{\alpha_M}{6},$$

und aus einer analogen Betrachtung für einen hypothetischen EuO-Kristall mit NaCl-Gitter

$$b_s c_{1s}/q_s = \frac{4 e^2}{a_s^2} \left(\frac{a}{a_s} \right)^2 \frac{\alpha_M}{6},$$

wo $a_s = r_s + r_A$, d. h. der Ionenabstand gleich der Summe aus den Radien von Störionen und Anionen ist. Auch das Eu^{3+} -Ion wird im Wirtskristall als von 6 Anionen umgeben angenommen, weshalb wir mangels besserer Kenntnis auch für den Fall eingebauter Eu^{3+} -Ionen den nämlichen Wert, jedoch unter Benutzung des Eu^{3+} -Radius bei der Bestimmung von a_s , benutzen. Dann erhalten wir für die resultierende Abstoßungskraft F_r auf das der Störung benachbarte Anion aus (I, 14)

$$\frac{a^2}{4 e^2} F_r = \frac{\alpha_M}{6} \left[\frac{a^2}{a_s^2} e^{\frac{a_s(1-a)}{e}} + \left(-e^{\frac{a(1-\beta)}{e}} + \frac{4\{\xi - [2]/(2\sqrt{2})\}}{\gamma} e^{\frac{a(1-\gamma)}{e}} \right) \right] \quad (7)$$

mit

$$\alpha = (1 + \xi) \frac{a}{a_s},$$

$$\beta = 1 - \xi + \frac{1}{4} [2]$$

$$\gamma = \left[\left(1 - \frac{[2]}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(\xi - \frac{[2]}{2\sqrt{2}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

und

$$[2] = \begin{cases} -M' + \xi & \text{für Kationenlücke,} \\ \xi & \text{für } \text{Eu}^{2+} \text{ auf Kationenplatz,} \\ +\frac{1}{2} M' + \xi & \text{für } \text{Eu}^{3+} \text{ auf Kationenplatz.} \end{cases}$$

M' ist nach (I, 10) aus den Daten Tab. 1 zu berechnen. Für „fehlendes Kation“ fällt natürlich in (7) der erste Summand in der Klammer [] weg, da er die Abstoßung des zentralen Kations bzw. Störions bemißt.

Aus (7) und (6) bzw. (6') bzw. (6'') und $F_e = F_r$ ergibt ein numerisch-graphisches Verfahren ξ und (über F_e) aus (I, 9) v . Damit hat man das Fehlende, um die „Lageenergien“ des Störions (einschließlich des Falles der Lücke) zu berechnen. Die Ausbauarbeit A des gittereigenen oder des Störions ist angenähert¹⁴ $A = \frac{1}{2} (E_1 + E_2)$, wo E_1 die Energie des Ions im Gitter ist („Anfangsenergie“) und E_2 die Energie, die es hätte, säße es an seinem alten Platz in einer Umgebung, wie sie sich tatsächlich bei Vorhandensein einer Kationenlücke einstellen würde („Endenergie“). Die Energien E_1 und E_2 setzen sich dem verwendeten Modell entsprechend aus COULOMB- und Abstoßungs-Energie cE und ${}^R E$ zusammen. Das zur Berechnung von cE nötige COULOMB-Potential am Ort des Störions ${}^c\Phi_{000}$ lautet nach (I, 15) für den vorliegenden Fall

$${}^c\Phi_{000} = -\frac{2e}{a} \left[\alpha_M - \frac{6\xi}{1+\xi} + \frac{3(\gamma/e a)}{(1+\xi)^2} + \frac{q}{a} (6,3346 M_2' + 4,1977 M_1') + 2,1369 \xi \right], \quad (8)$$

$$\text{worin } q = \begin{cases} -2 & \text{bei fehlendem Kation,} \\ 0 & \text{für } \text{Eu}^{2+} \text{ auf Kationenplatz,} \\ +1 & \text{für } \text{Eu}^{3+} \text{ auf Kationenplatz} \end{cases}$$

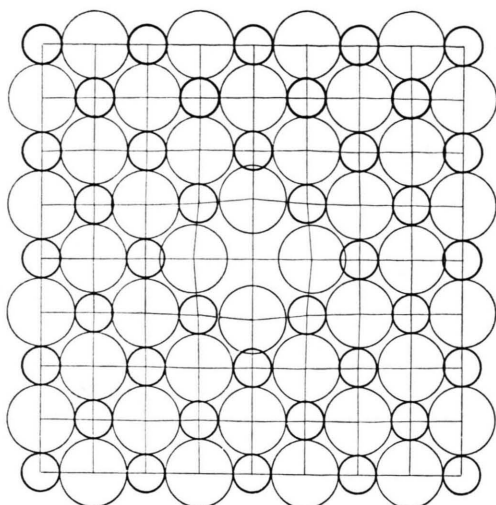
zu setzen ist, wenn es sich um Behandlung des Zustandes, bei dem das Ion tatsächlich eingebaut ist, also um das für die „Anfangsenergie“ cE_1 nötige ${}^c\Phi_{000}$ handelt. Handelt es sich aber um die „Endenergie“ cE_2 , wo ja der Zustand des Gitters immer, auch wenn das Störion darin gedacht ist, tatsächlich durch Anwesenheit einer Kationenlücke bestimmt ist, so ist stets $q = -2$ zu setzen.

Die entsprechende Abstoßungsenergie (I, 16) lautet hier

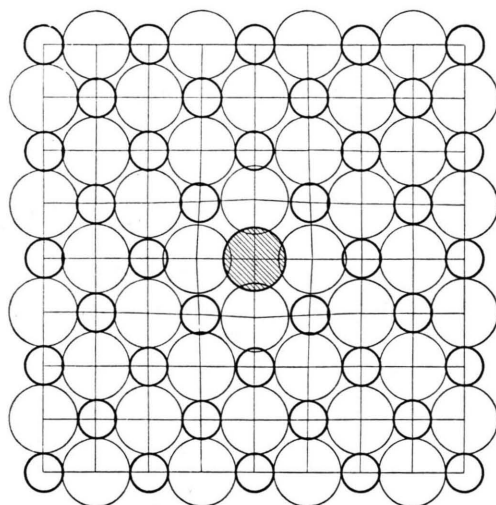
$${}^R E = \frac{4 e^2}{a^2} \frac{a^2}{a_s^2} \alpha_M q e^{(1-\alpha) a_s/e}; \quad \alpha = (1 + \xi) \frac{a}{a_s}. \quad (9)$$

¹⁴ Siehe I (Einleitung) oder Fußnote ¹⁵.

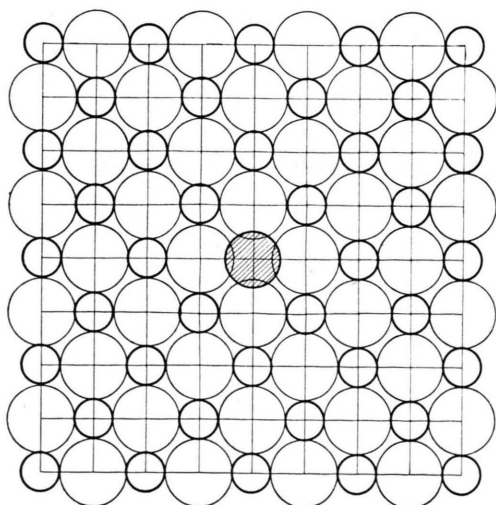
¹⁵ P. BRAUER, Referat gelegentlich des Internat. Kolloquiums über Halbleiter und Phosphore, Garmisch 1956 (im Druck).



a)



b)



c)

Bei Berechnung von ${}^R E_1$ ist das dem Zustand mit eingebautem Störion entsprechende ξ einzusetzen, bei Berechnung von ${}^R E_2$ aber das zur Kationenlücke gehörige.

3. Ergebnisse

Aus den Zwischenergebnissen der Rechnung geben wir zunächst in Tab. 2 die auf den Ionenabstand a im ungestörten Gitter bezogene radiale Verschiebung ξ des dem Störion benachbarten Gitterions für die drei Fälle: Kationenlücke, eingebautes Eu^{2+} und eingebautes Eu^{3+} . Netzebenen, die eine der drei Störungen enthalten, zeigt Abb. 2 für den besonders interessanten Fall des MgO , bei dem das Mißverhältnis des Radius des Eu -Störions zum Radius des ersetzten Mg -Ions so groß ist, daß die Bildung eines MgO-Eu -Phosphors, bei dem das Eu wohldefiniert im MgO -Gitter untergebracht ist, äußerst unwahrscheinlich erscheint. Bekanntlich zeigt aber die schon sehr alte Erfahrung, daß sich MgO-Eu^{3+} -Phosphore sehr leicht bilden. Abb. 2 zeigt nun, daß die Gitterverzerrung (bei Zugrundelegung des BORN-MAYERSchen Modells, das hier allerdings wohl überbeansprucht ist¹⁵) nur ganz minimal ist (Abb. 1 c), viel kleiner jedenfalls als bei Bildung einer Lücke (Abb. 1 a). Hieraus wird unmittelbar deutlich, daß die für Mischkristallbildung geltenden Regeln über den Grad, bis zu dem Unterschiede in den Ionenradien möglich sind, *nicht gelten* für den Fall, daß *einzelne Fremdionen*, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, eingebaut werden.

In Abb. 3 a sind die *Energien* aufgetragen, mit denen ein Gitterkation und ein dieses ersetzendes Eu^{2+} bzw. Eu^{3+} im Gitterverband sitzt, und zwar die

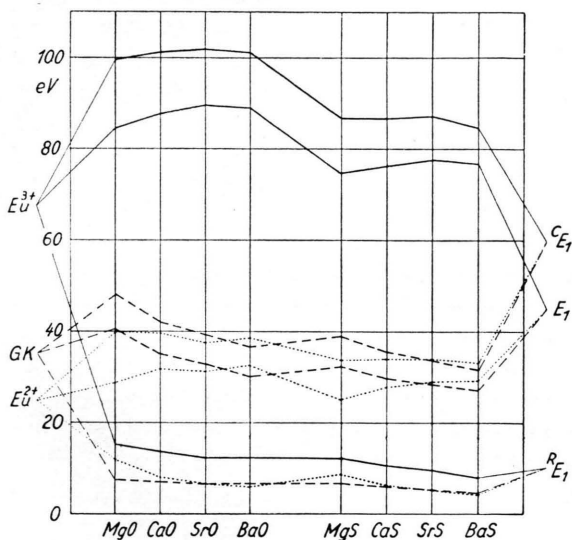
	Kationenlücke	Eu^{2+} statt Kation	Eu^{3+} statt Kation
MgO	0,1235	0,0959	0,0050
MgS	0,1180	0,0763	— 0,0153
CaO	0,1365	0,0310	— 0,0925
CaS	0,1225	0,0268	— 0,0822
SrO	0,1395	— 0,0040	— 0,1430
SrS	0,1212	— 0,0043	— 0,1235
BaO	0,1515	— 0,0250	— 0,1811
BaS	0,1145	— 0,0251	— 0,1482

Tab. 2. Relative Radialverschiebung ξ des dem Störion nächstbenachbarten Gitterions.

Abb. 2. Netzebene (100) von MgO mit Störungen: a) fehlendes Kation, b) Kation durch Eu^{2+} ersetzt, c) Kation durch Eu^{3+} ersetzt.

	MgO	CaO	SrO	BaO	MgS	CaS	SrS	BaS
(a) Ausbau von 2 Eu^{3+} aus dem Wirtsgitter	85,98	93,60	97,80	96,50	71,52	78,50	81,88	82,94
(b) Gitterenergie pro Ionenpaar vermindert um die Elektronenaffinität des Chalkog.	32,99	29,04	27,03	25,17	29,67	26,84	25,28	23,68
(c) Ausbau von 2 Eu^{2+} aus dem Wirtsgitter	25,36	33,80	37,54	36,80	19,84	27,68	30,59	32,64
(d) Ausbau eines Gitterkations.	21,56	18,98	18,47	16,82	15,29	15,18	15,07	15,06
(e) Dissoziationsarbeit des gasförmigen Chalkogens	2,54	2,54	2,54	2,54	2,0	2,0	2,0	2,0
(f) Gesamtarbeit (a) + (b) - (c) - (d) - (e)	69,51	67,32	66,28	65,51	64,06	60,48	59,50	56,92
(g) Dissoziationsarbeit der Störstellen	1,89	1,27	1,35	0,82	1,00	1,16	1,32	1,52
(h) Bildungsarbeit plus 2 \times Ionisierungsarbeit von Eu^{2+} [= (f) + (g)]	71,4	68,7	67,6	66,3	65,1	61,4	60,1	58,4

Tab. 3. Berechnung der Bildungsenergie bei Ablauf der Reaktion (1). Energien in eV.

Abb. 3 a. Lageenergien in eV für die drei Fälle: Gitterkation (GK), eingebautes Eu^{2+} und eingebautes Eu^{3+} ; die Gesamtenergie E_1 ist die Differenz der Absolutbeträge von COULOMB-Energie $^{\circ}E_1$ und Abstoßungsenergie $^R E_1$ (s. rechter Rand d. Abb.).

Gesamtenergie E_1 , aufgeteilt in COULOMB-Energie $^{\circ}E_1$ und Abstoßungsenergie $^R E_1$. Entsprechend zeigt Abb. 3 b die *Arbeit*, die notwendig ist zur Überführung des Ions ins Unendliche, d. h. die Ausbaurarbeit. Diese ist also viel kleiner als die Energie des eingebauten Ions, weil der Kristall nicht starr ist. Auch sind die Anteile von COULOMB- und Abstoßungsarbeit andere; z. B. leistet bei zu großem Stör-

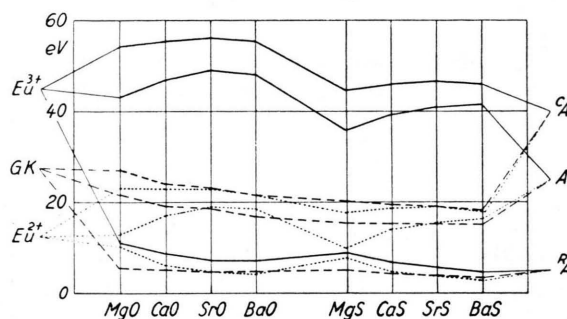


Abb. 3 b. Ausbaurarbeiten in eV. Wie Abb. 3 a, jedoch jeweils statt der Lageenergie (Gitterenergie) die Arbeit zur Überführung des eingebauten Ions ins Unendliche.

ion die Abstoßung unverhältnismäßig viel Arbeit ($\text{MgO} \cdot \text{Eu}^{2+}$); bei zu kleinem Störion ist es umgekehrt ($\text{BaS} \cdot \text{Eu}^{2+}$). Da die Abstoßungsenergie besonders unsicher ist¹⁵, sind Ausbaurarbeiten mit großem Abstoßungsanteil auch am wenigsten sicher. In Tab. 3 ist schließlich die Gesamtbilanz gezogen, d. h. es ist die beim Ablauf der Reaktion (1) aufzuwendende Bildungsarbeit berechnet. In der ersten Spalte ist der gemachte Schritt angegeben¹⁶. (a), (c) und (d) wurden hier berechnet, (b) wurde nach MAYER und McC MALTBIÉ¹⁷ berechnet; die kleinen Unterschiede gegenüber den Werten dieser Autoren erklären sich durch Benutzung anderer Meßdaten, doch wurden die Verdampfungswärmen der Metalle nach MAYER und McC MALTBIÉ¹⁷ eingesetzt. (b) enthält keine gittertheoretisch berechnete Zahl und unterscheidet sich

¹⁶ Diskussion von Einzelheiten und Vernachlässigungen in ⁷.¹⁷ J. E. MAYER u. MARGARET McC MALTBIÉ, Z. Phys. **75**, 748 [1932].

von der Gitterenergie um den Betrag der bekanntlich unsicheren Elektronenaffinität der Chalkogene; letztere wurde ja von MAYER und MCC MALTBY als diese Differenz bestimmt. In unserer Bilanz hätten wir eigentlich für (b) die Gitterenergie einzusetzen und später die Elektronenaffinität abzuziehen gehabt. Wir haben diese aber gar nicht erst eingeführt. (f) ist die Bildungsarbeit, vermehrt um das Doppelte der unbekannten Ionisierungsarbeit des Eu^{2+} . Wir vermuten nun aber, daß die Eu^{3+} und die ladungskompensierenden Kationenlücken, die wir angenommen haben, assoziiert sind. Dann wäre der Betrag (f) noch um die Dissoziationsarbeit des Komplexes $\text{Eu}^{3+} \text{M}_{\square}'' \text{Eu}^{3+}$ zu vermehren. Die Dissoziationsarbeit haben wir in nullter Näherung, d. h. unter folgenden Annahmen berechnet: Die Eu^{3+} und das M_{\square}'' befinden sich auf einer Geraden im Abstand $a(1 + \xi)$; $\xi = \xi_{\text{Eu}^{3+}}$ (Tab. 2), angeordnet in einem Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstante ϵ (Tab. 1). Die nach diesem groben Modell berechneten Dissoziationsarbeiten sind unter (g) angegeben; berücksichtigt man sie bei der Bildungsarbeit, so ergibt sich (h).

Wie schon früher diskutiert¹, müßten die (h) für die Erdalkalichalkogenidphosphore, die das Eu^{3+} -Spektrum zeigen, *oberhalb* eines bestimmten Wertes $2J$ liegen, für die Phosphore aber, bei denen wir Eu^{2+} nach dem Emissionsspektrum vermuteten, unterhalb $2J$. Wie Tab. 3 und Abb. 4 zeigen, ist dies für $J = 32,5 \text{ eV}$ der Fall. Abb. 4 entspricht der früher auf Grund der gröberen Rechnung erhaltenen Abbildung¹⁸. Auch in Abb. 4 gruppieren sich die Zahlwerte um nahezu den gleichen Wert für die Ionisierungsarbeit des Eu^{2+} von $\approx 32,5 \text{ eV}$. Für Sm, das in Erdalkalioxyden und -sulfiden dreiwertig ist, würde sich entsprechend $J_{\text{III}} < 28 \text{ eV}$ ablesen lassen.

Daß dies einerseits eine Folge der Berücksichtigung der Polarisierung und Verzerrung des Kristalls

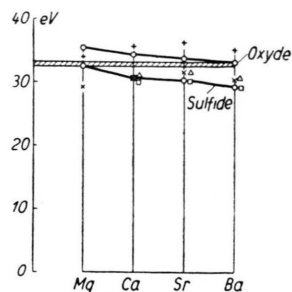


Abb. 4. Bildungsarbeit in eV bei der Ionisierung von einem in Erdalkalioxyd oder -sulfid eingebauten Eu^{2+} , vermehrt um die unbekannte Ionisierungsarbeit $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Ist letztere $\approx 32,5 \text{ eV}$ (gestrichelter Balken), so ist in den Oxyden Eu^{3+} stabil, in den Sulfiden dagegen Eu^{2+} . + (Oxyde), \times (Sulfide), \square (Selenide) und \triangle (Telluride; obere Grenze) aus früherer Rechnung¹ mit geringerer Näherung.

unter Einfluß der Störung, andererseits eine Folge der „Mitarbeit“ des Kristallgitters bei den Aus- und Einbauprozessen ist, erkennt man, wenn man versucht, diese Dinge unberücksichtigt zu lassen. Ein Außerachtlassen der Polarisierung und Verzerrung ergäbe ganz Unsinniges, z. B. würden sich die Bildungsarbeiten bei $\text{MgS} \cdot \text{Eu}$ und $\text{BaO} \cdot \text{Eu}$ gerade umgekehrt verhalten; in einer in Abb. 4 enthaltenen Darstellung würde der Punkt für BaO unter dem für MgS liegen statt darüber; es müßten also $\text{BaO} \cdot \text{Eu}$ und $\text{MgS} \cdot \text{Eu}$ beide Linienspektrum oder beide Bandenspektrum zeigen oder $\text{BaO} \cdot \text{Eu}$ Banden- und zugleich $\text{MgS} \cdot \text{Eu}$ Linienspektrum aufweisen, was alles nicht zutrifft. Die Berücksichtigung der Polarisierung und Verzerrung ohne Berücksichtigung der Mitarbeit des Kristallgitters würde die sehr unwahrscheinliche Eu^{2+} -Ionisierungsarbeit von $\approx 50 \text{ eV}$ ergeben.

Wesentliche Teile der Arbeit wurden durch den Verfasser in der Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Augsburg, Anfang 1956 durchgeführt. Für die Ermöglichung der Arbeit der Osram-Studiengesellschaft zu danken, möchte der Verf. deshalb nicht unterlassen.

¹⁸ Abb. 1 der früheren Arbeit, I. c. ¹.