

## Beiträge zur Untersuchung der Halbleitung in den Europiumsesquioxiden

GEORG-MARIA SCHWAB und FRIEDRICH BOHLA

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **23a**, 1549–1554 [1968]; eingegangen am 9. Juli 1968)

Mit einer an hochohmigem Oxidmaterial bereits erprobten Apparatur erfolgte durch Gleichstrom-Spannungsmessung unter Luft oder kontrollierter Atmosphäre unterschiedlichen Druckes eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit von polykristallinen Sinterkörpern aus kubischem oder monoklinem Europiumsesquioxid.

Bei hohen wie extrem niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wurde an undotierten wie dotierten Oxidproben bei konstant gehaltenem Druck die Temperaturabhängigkeit bzw. bei konstant gehaltener Temperatur die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit beobachtet.

Es wird versucht, ein Fehlordnungsmodell für den auftretenden Störstellenmechanismus zu geben.

### 1. Einleitung

#### 1.1. Bisherige Untersuchungen

Während NERNST<sup>1,2</sup> die Lanthanidenoxide noch als Ionenleiter ansah und in der Folgezeit eine Reihe von Arbeiten<sup>3–6</sup> zu unterschiedlichen Ergebnissen kamen, stellten NODDAK und WALCH<sup>7–9</sup> für den Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke die elektronische Leitungsart der Lanthanidenoxide, darunter besonders Europiumsesquioxid von definiertem Reinheitsgrad sicher. Zwar wurden aufgrund von Messungen unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken diese Ergebnisse nochmals in Frage gestellt<sup>10</sup>. Doch bestätigen Thermokraftmessungen an Europium- und Gadoliniumsesquioxid<sup>11</sup> unter hohem Sauerstoffpartialdruck das Vorliegen von elektronischer Leitungsart.

#### 1.2. Kristallstrukturen

GOLDSCHMIDT und Mitarbeiter<sup>12</sup> konnten an den Sesquioxiden der Lanthaniden erstmals in systema-

tischen Untersuchungen röntgenographisch und kristallographisch mindestens drei eindeutig voneinander unterschiedene Kristallarten, A, B und C nachweisen, die zueinander polymorph sind. Demnach kann das Europiumsesquioxid zwei Strukturtypen annehmen. Bei niedriger Temperatur ist der kubische C-Typ beständig, der in Gebieten hoher Temperatur in die monokline Kristallart B übergeht<sup>12–16</sup>.

Die Frage der Reversibilität der Phasenumwandlungen wurde von GOLDSCHMIDT<sup>12</sup> und später in einer Reihe von Arbeiten<sup>17–19</sup> untersucht. In neuester Zeit erkannten BRAUER und MÜLLER<sup>20</sup>, daß für Europiumsesquioxid nur ein ausgedehntes Temperaturintervall existiert, innerhalb dessen je nach Vorgeschichte des Oxids mit dem Eintreten der monotropen Umwandlung C→B zu rechnen ist.

### 2. Experimente

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an polykristallinen Probekörpern mit einer Spannungs-Gleich-

<sup>1</sup> W. NERNST, Z. Elektrochem. **6**, 41 [1899].

<sup>2</sup> W. NERNST u. E. WILD, Z. Elektrochem. **7**, 373 [1900].

<sup>3</sup> C. WAGNER, Naturwiss. **31**, 265 [1943].

<sup>4</sup> C. WAGNER, U. CROATTO u. A. MAYER, Gazz. Chim. Ital. **73**, 199 [1943].

<sup>5</sup> M. FOEX, Bull. Soc. Chim. France **11**, 14 [1944].

<sup>6</sup> N. P. BOGORODITSKII, V. V. PASYNKOW, RIFAT RIZK BASILI u. YU. M. VOLOKOBINSKII, Dokl. Akad. Nauk SSSR **160**, 578 [1965].

<sup>7</sup> W. NODDAK, H. WALCH u. W. DOBNER, Z. Elektrochem. **63**, 269 [1959].

<sup>8</sup> W. NODDAK, H. WALCH u. W. DOBNER, Z. Phys. Chem. Leipzig **211**, 180 [1959].

<sup>9</sup> W. NODDAK u. H. WALCH, Z. Phys. Chem. Leipzig **211**, 194 [1959].

<sup>10</sup> H. SCHMALZRIED, Z. Phys. Chem. Frankfurt **38**, 87 [1963].

<sup>11</sup> E. G. VRIELAND u. P. W. SELWOOD, J. Catalysis **3**, 539 [1964].

<sup>12</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH, T. BARTH u. G. LUNDE, Geochem. Verteilungsgesetze IV, V [1925].

<sup>13</sup> L. PAULING, Z. Krist. **69**, 415 [1928].

<sup>14</sup> R. M. DOUGLASS u. E. STERITZKY, Anal. Chem. **28**, 552 [1956].

<sup>15</sup> D. T. CROMER, J. Phys. Chem. **61**, 753 [1957].

<sup>16</sup> L. PAULING u. M. D. SHAPPEL, Z. Krist. **75**, 128 [1930].

<sup>17</sup> A. JANDELLI, Gazz. Chim. Ital. **77**, 312 [1947].

<sup>18</sup> N. W. SHAFER u. R. ROY, J. Am. Ceram. Soc. **42**, 563 [1959].

<sup>19</sup> J. WARSHAW u. R. ROY, J. Phys. Chem. **65**, 2048 [1961].

<sup>20</sup> G. BRAUER u. R. MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **321**, 234 [1963].



strommethode waren zwei unterschiedliche Apparaturen aufgebaut. Wegen weiterer Einzelheiten in Konstruktion und Bedienung der Apparatur wird auf die Beschreibungen in <sup>21, 22</sup> verwiesen.

Als Ausgangsmaterial wurde von der Th. Goldschmidt A.-G. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestelltes Europiums Sesquioxid der Reinheit  $> 99,97\%$  verwendet. Es blieb entweder undotiert oder wurde mit 1, 2 bzw. 4 Atom-% der Kationen eines Fremdoxids dotiert. Eine Dotierung in dieser Größe wurde gewählt, um an Arbeiten von SCHWAB und Mitarbeitern <sup>22, 23</sup> auf dem Gebiet der Festkörperuntersuchung und heterogenen Katalyse Anschluß zu finden.

Für Messungen an der kubischen Modifikation des Sesquioxids wurden die unter einem Druck von 3000 kp/cm<sup>2</sup> hergestellten Preßkörper 4 bis 12 Stdn. bei 1000 °C gesintert. Diese Temperatur lag soweit unter dem bei 1175 °C einsetzenden Umwandlungsbereich <sup>20, 24</sup> der Kristallart C in die Modifikation B, daß ein Vorliegen der C-Form noch gesichert ist. Nach diesem Sinterprozeß lag die Raumerfüllung der Probekörper durchweg bei ca. 50%.

Für die Messungen an der monoklinen Modifikation lag die Sintertemperatur bei 1400 °C. Nach 16 Stdn. Sinterdauer war die Raumerfüllung knapp 90%.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Ergebnisse an der kubischen Modifikation des Europiums sesquioxids

##### 3.11. Messungen unter hohen Sauerstoffpartialdrücken

##### 3.11.1. Reinphase

Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit an der Reinphase des kub. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ergaben eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur, wie sie durch die Arrhenius-Geraden in Abb. 1 wiedergegeben ist. Aus dem geradlinigen Verlauf dieser Arrhenius-Geraden im Bereich zwischen 700 °C und 500 °C wurden hier an der Reinphase, wie später auch an der Mischphase die Werte der Aktivierungsenergie ermittelt, siehe hierzu Tab. 1.

	Luft	Sauerstoff
$\Delta E$	1,10 eV	1,20 eV

Tab. 1. Aktivierungsenergie  $\Delta E$  in eV, gemessen an der Reinphase des kub. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sinterbedingungen 1000 °C, 4 Stunden unter Atmosphärendruck in Luft und Sauerstoff.

<sup>21</sup> F. BOHLA, Dissertation, Universität München 1966.

<sup>22</sup> G.-M. SCHWAB, A. BEER u. J. FOITZICK, Z. Angew. Phys. **14**, 763 [1962].

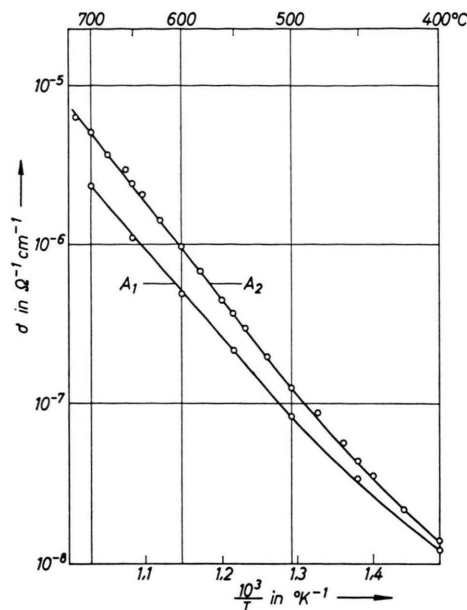


Abb. 1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit an Reinphase kub. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A<sub>1</sub>: Luft 1 at; A<sub>2</sub>: Sauerstoff 1 at

Diese Werte stehen in Übereinstimmung mit den von VRIELAND und SELWOOD <sup>11</sup> gemessenen.

An der Reinphase des kub. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde weiter der Verlauf der Leitfähigkeitsisotherme bei 700 °C in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck beobachtet (siehe hierzu Abb. 2). Der im Bereich verhältnismäßig hohen Druckes

$$(1 \text{ at} \geq p(\text{O}_2) \geq 10^{-7} \text{ at})$$

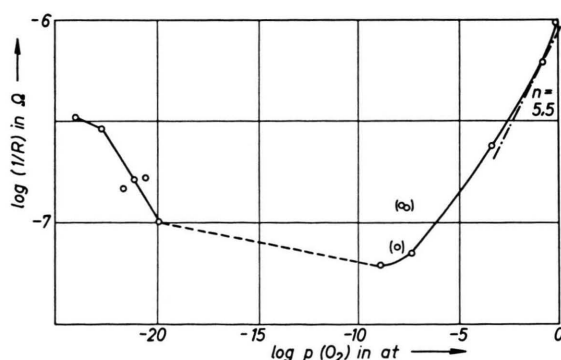


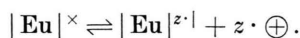
Abb. 2. Abhängigkeit der Leitfähigkeitsisotherme der kub. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reinphase vom Sauerstoffpartialdruck. Meßtemperatur 700 °C

<sup>23</sup> G.-M. SCHWAB u. H. SCHMID, J. Appl. Phys. **33**, 426 [1962]. — G.-M. SCHWAB, Festkörperprobleme **1**, 188 [1962].

<sup>24</sup> R. MÜLLER, Dissertation, Universität Freiburg 1958.

gelegene Ast dieser Meßkurve zeigt eine mit dem Druck anwachsende Leitfähigkeit. Dies kann als sicheres Zeichen für nichtstöchiometrische Oxide mit Sauerstoffüberschuß bzw. Metallunterschluß angesehen werden.

Da die Ausbildung von Sauerstoffzwischengitterplätzen wenig wahrscheinlich ist, kann man im starren Anionenteilgitter das Auftreten von einfach, zweifach oder dreifach negativ geladenen Kationenleerstellen annehmen, neben denen Defektelektronen für die Elektroneutralität des Kristalles sorgen. Beim kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kann man dann folgende elektronische Fehlordnung der Europiumleerstellen ansetzen:



Wegen des dreiwertigen Europiumions ist hier  $z = 1, 2$  oder  $3$  möglich. Es kann somit eine elektronische Halbleitung erwartet und das kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  als Defektleiter angesehen werden.

Nach von BAUMBACH und WAGNER<sup>25</sup> gilt für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei Defektleitern die Beziehung:

$$\sigma = \text{const} \cdot p(\text{O}_2)^{+(1/n)}.$$

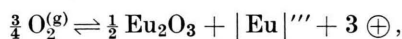
Aus dem gemessenen Verlauf der Leitfähigkeits-Isotherme folgt in der Umgebung des Druckes, der dem Sauerstoffanteil in Luft von Atmosphärendruck entspricht, ein Wert von  $n = 5,5$  (siehe Abb. 2), der einem Wert von  $z = 3$  entspricht.

Nimmt man für den Einbau des Sauerstoffes in das Gitter des kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  folgende Strukturfehlordnung an:



so ergibt sich für die Reinphase des kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bei  $700^\circ\text{C}$  unter den Bedingungen der atmosphärischen Luft folgendes Fehlordnungsmodell:

Bruttoeinbaugleichung:



Massenwirkungsgesetz: bei  $p(\text{O}_2) = \text{konstant}$ :

$$[|\text{Eu}|'''] \cdot [\oplus]^3 = \text{const.},$$

elektronische Fehlordnung:



Elektroneutralitätsbedingung:

$$3[|\text{Eu}|'''] = [\oplus].$$

Defektelektronen sind hier die vorherrschenden Ladungsträger, wobei im Durchschnitt jede Europiumleerstelle 3 Defektelektronen abgeben kann. Den Ort dieser Defektelektronen kann man dann in korpuskularer Vorstellung durch  $\text{Eu}^{4+}$  oder  $\text{O}^{-1}$  an Gitterplätzen symbolisieren.

### 3.11.2. Mischphasen

Weiteren Aufschluß über den Störstellenmechanismus erhält man durch Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit an Probekörpern aus kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , das gemäß der Methode der gelenkten Valenz mit 0 bis 4 Atom-% der Kationen aus  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  dotiert war. In Übereinstimmung mit der Fehlordnungstheorie der oxidischen Mischphasen ergab dabei eine Dotierung mit 1 Atom-% von niedrigerwertigen Oxiden (Wertigkeitsstufe +1 oder +2) als Akzeptoren ein Ansteigen der Leitfähigkeit, ein entsprechender Zusatz von höherwertigen Oxiden der Wertigkeitsstufe +4 oder +5 als Donatoren einen Abfall der Leitfähigkeit gegenüber den an der Reinphase gemessenen Werten, siehe hierzu die Abb. 3 und 4.

In Abb. 5 ist die von der Dotierung abhängige Leitfähigkeitsänderung bei  $700^\circ\text{C}$  unter Luft wieder gegeben. In Tab. 2 sind die Werte der Aktivierungsenergie zusammengestellt, die in Luft von Atmo-

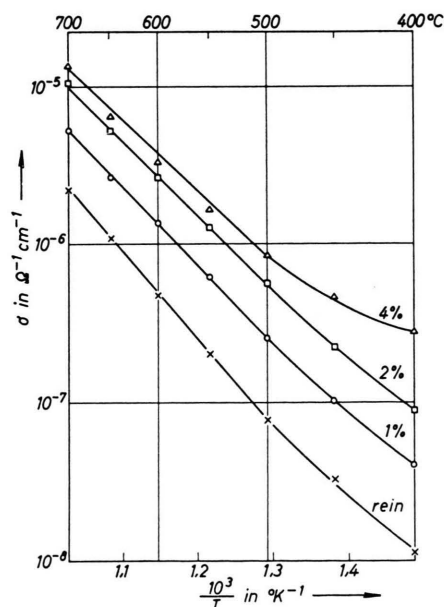
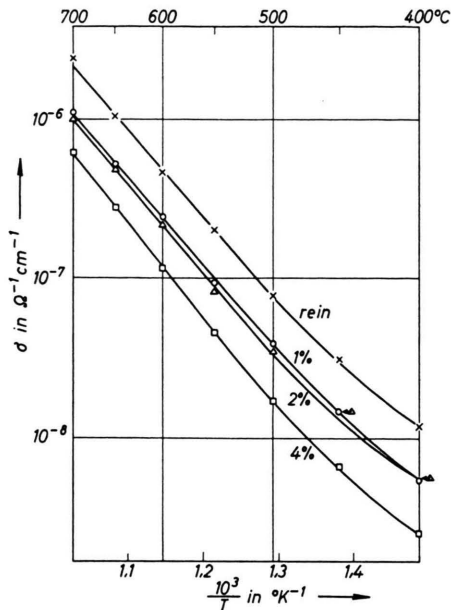
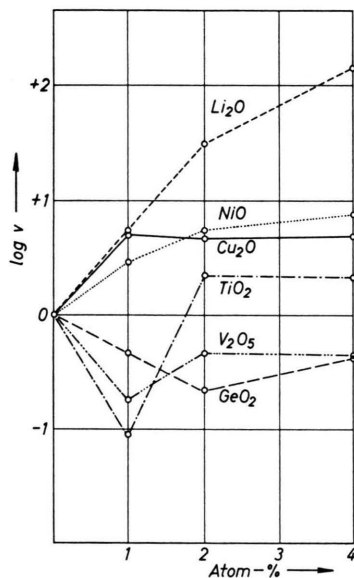


Abb. 3. Mischphase kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ — $\text{NiO}$ ,  $1000^\circ\text{C}/4 \text{ h/Luft}$ .

<sup>25</sup> H. H. v. BAUMBACH u. C. WAGNER, Z. Phys. Chem. (B) **22**, 199 [1933]; **24**, 59 [1934].

Abb. 4. Mischphase kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ , 1000 °C/12 h/Luft.Abb. 5. Quotient  $v$  der Leitfähigkeiten von Mischphasen und Reinphase an kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bei 700 °C und 1 at Luft.

sphärendruck an den Mischphasen des kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nach vier- bzw. zwölfstündiger Sinterung bei 1000 °C gemessen wurden.

<sup>26</sup> W. M. MEYER u. H. NELDEL, Z. techn. Phys. 18, 588 [1937].

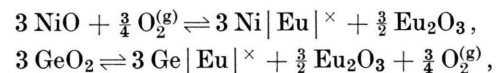
<sup>27</sup> W. M. MEYER u. H. NELDEL, Phys. Z. 38, 1014 [1937].

Mischphase	Aktivierungsenergie $\Delta E$ in eV bei Atom-%			
	0	1	2	4
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—Cu}_2\text{O}$ 1000 °C/4h/Luft	1,10	0,73	0,82	0,78
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O}$ 1000 °C/12h/Luft	1,10	1,02	0,90	0,83
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—NiO}$ 1000 °C/4h/Luft	1,10	0,99	0,95	0,92
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ 1000 °C/4h/Luft	1,10	1,26	0,89	0,69
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ 1000 °C/12h/Luft	1,10	1,10	1,18	1,13
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ 1000 °C/4h/Luft	1,10	1,12	1,20	1,10

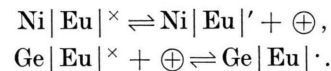
Tab. 2. Aktivierungsenergie  $\Delta E$  in eV zwischen 700 °C und 500 °C, gemessen in Luft von Atmosphärendruck an den Mischphasen der verschiedenen Chargen des kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Der Verlauf der Leitfähigkeit nach Abb. 5 sowie die gemessenen Werte der Aktivierungsenergie lassen gemäß der MEYER-NELDELSchen Regel<sup>26, 27</sup> den Schluß zu, daß bei einer Dotierung mit 1 Atom-% Fremdkationen der Einbau stets noch homogen erfolgt und die Fremdkationen Europiumionen auf Gitterplätzen substituieren.

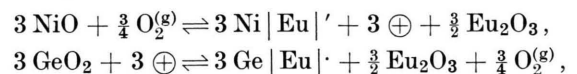
Bis zu diesem Grade der Dotierung kann man daher eine Reihe von symbolischen Einbaugleichungen der Mischphase annehmen. So folgt zum Beispiel bei einer Dotierung mit NiO oder  $\text{GeO}_2$  für die reine Strukturfehlordnung der Mischphase:



die ihrerseits eine elektronische Fehlordnung hervorruft:



Daraus folgen als Bruttoeinbaugleichungen der Mischphase:



aus denen die folgenden Elektroneutralitätsbedingungen der Mischphase abgeleitet werden können:

$$[\oplus] = 3[|\text{Eu}|'''] + [\text{Ni} | \text{Eu} |'],$$

$$[\text{Ge} | \text{Eu} | \cdot] + [\oplus] = 3[|\text{Eu}|'''].$$

Aus diesem Fehlordnungsbild der Reinphase und der Mischphasen läßt sich bei bekanntem Quotienten  $v$  der Leitfähigkeiten von Mischphase und Reinphase einer bestimmten Temperatur die Defekt-

elektronenkonzentration der Reinphase  $[\oplus]$  berechnen.

Für eine Dotierung von 1 Atom-% bei 700 °C unter Luftatmosphäre erhält man für die kubische Modifikation des Europiums sesquioxids

$$[\oplus] \approx 10^{-4} \text{ Mol}^{-1},$$

entsprechend  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Konzentration quasi-freier Ladungsträger erscheint aber im Vergleich mit den Größenordnungen und den zugehörigen Beweglichkeiten in anderen Oxiden zu hoch.

### 3.12. Messungen unter extrem niederen Sauerstoffpartialdrücken

Durch ein Gemisch von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  werden extrem niedere Sauerstoffpartialdrücke eingestellt. Messungen an der Reinphase des kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  im Bereich

$$10^{-20} \text{ at} \geq p(\text{O}_2) \geq 10^{-25} \text{ at}$$

ergaben eine Zunahme der Leitfähigkeit bei sinkendem Druck, siehe hierzu Abb. 2. Diese Abhängigkeit kann auf eine Überschulleitung im Kristallinneren hinweisen. Auch VRIELAND und SELWOOD<sup>11</sup> nehmen aufgrund von Thermokraftmessungen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre eine n-Leitung im kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  an. Deshalb wurde in reiner  $\text{CO}$ -Atmosphäre die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Rein-

phase und Mischphase untersucht, siehe hierzu Abb. 6. Im Bereich hoher Meßtemperaturen zeigt die Änderung der Leitfähigkeit unter der Annahme, daß die dotierenden Fremdatome als Substitutionsstörstellen eingebaut werden, ein Verhalten des Wirtsgitters, das dem eines n-Leiters entspricht. In Richtung zu tieferen Temperaturen hin wird dieses Verhalten jedoch von einer kumulativen CO-Chemisorption überdeckt, so daß nur mehr die Leitfähigkeit der entstehenden Anreicherungsrand-schicht auf dem Oxidkristallit beobachtet wird. An der Mischphase kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  stören die Meßwerte unterhalb 600 °C dieses Bild. Doch trat wahrscheinlich durch einen während der Messung des Probekörpers entstandenen Kurzschluß im Probekörper ein zu hoher Meßstrom auf.

Das Verhalten der Leitfähigkeits-Isotherme der Reinphase bei niederen  $p(\text{O}_2)$  und die an Mischphasen in  $\text{CO}$ -Atmosphäre beobachtete Leitfähigkeit rechtfertigen die Annahme einer Überschulleitung in diesem Bereich der Temperatur und äußeren Gasatmosphäre.

### 3.13. Amphoterer Verhalten

Aufgrund der von VRIELAND und SELWOOD<sup>11</sup> bestimmten Größe der Thermokraft sowie der Messungen in vorliegender Arbeit wird im kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bei hohen  $p(\text{O}_2)$ , bzw. in oxydierender Atmosphäre Defektleitung sichergestellt, während bei extrem niederen Sauerstoffpartialdrücken, bzw. in reduzierender Atmosphäre Überschulleitung beobachtet wird. Die Wechselwirkung zwischen Oxid und dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Gasatmosphäre kann man dahingehend verstehen, daß der bei hohen Sauerstoffpartialdrücken vorhandene Bruttoüberschuß an Sauerstoff mit sinkendem Druck verringert wird und schließlich bei sehr niederen Partialdrücken in einen Unterschluß an Sauerstoff, bzw. einen Bruttoüberschuß an Metall übergeht. Zusammen mit dem Verlauf der Leitfähigkeitsisotherme deuten diese Überlegungen darauf hin, daß die Isotherme in ihrem mittleren, nicht vermessenen Bereich ein Minimum durchläuft, in dem dann ein Kristall stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegt.

SCHMALZRIED<sup>10</sup> weist aufgrund von Messungen an Thermoketten darauf hin, daß die Lanthanidenoxide im Bereich  $10^{-12} \text{ at} \geq p(\text{O}_2) \geq 10^{-17} \text{ at}$  bei 900 °C sicherlich reine Ionenleiter sind. Aus den theoretischen Erwägungen seiner Arbeit geht weiter

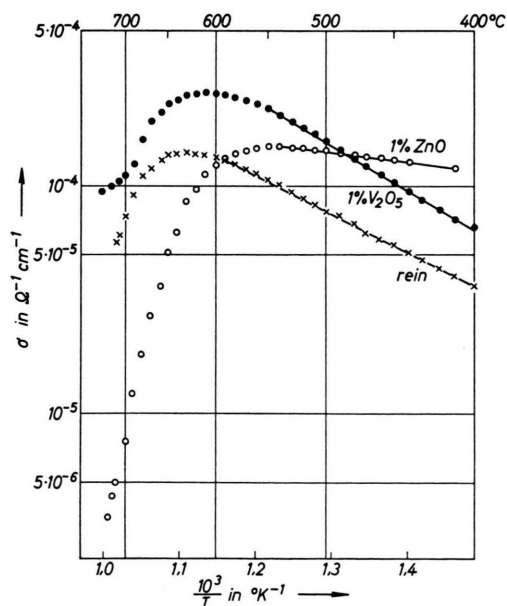


Abb. 6. Elektrische Leitfähigkeit der kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Mischphasen in  $\text{CO}$ -Atmosphäre:  $p(\text{CO}) = 720 \text{ Torr}$ .



hervor, daß für die untersuchten Lanthanidenoxide bei  $p(\text{O}_2) > 10^{-12}$  at Defektelektronen die im Gitter vorherrschenden Ladungsträger sind, während für  $p(\text{O}_2) < 10^{-17}$  at Überschußelektronen vorherrschen.

In Zusammenhang mit diesen Überlegungen kann man daher aus den Messungen vorliegender Arbeit auch beim kub.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ein amphoterer Verhalten erkennen, bei dem je nach oxydierender oder reduzierender Vorbehandlung Defekt- bzw. Überschußleitung gefunden wird. Man kann daher die kubische Form des Europiumssequioxids als amphoteren Halbleiter bezeichnen.

### 3.2. Ergebnisse an der monoklinen Modifikation des Europiumssequioxids

An der Reinphase des monoklinen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  haben NODDAK und Mitarbeiter<sup>7-9</sup> aus Messungen an Sinterkörpern im Bereich 600 °C bis 1200 °C unter den  $p(\text{O}_2)$ -Bedingungen der Luftatmosphäre auf das Vorherrschen elektronischer Leitungsart geschlossen. Um nun Aufschluß über die Art der elektronischen Ladungsträger sowie den Charakter der Störstellen im monoklinen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  zu erhalten, wurde an Reinphase und Mischphasen im Bereich von 1000 °C bis 400 °C unter Luftatmosphäre die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beobachtet, siehe hierzu Abb. 7. Das monokline  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  verhält sich

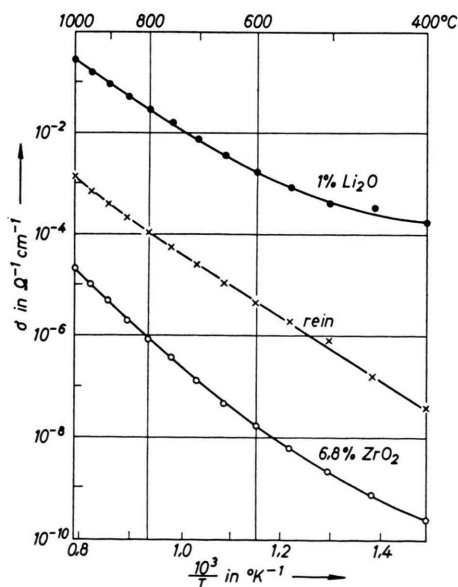


Abb. 7. Elektrische Leitfähigkeit der monokl.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Mischphasen, Messungen bei 1 at Luft.

gegenüber den zudotierten Fremdatomen wie ein Defektleiter. Der Einbau von niedrigerwertigen Kationen als Substitutionsstörstellen mit Akzeptorcharakter erhöht die Leitfähigkeit, der Einbau von höherwertigen Kationen als Donatoren senkt die Leitfähigkeit.

Es kommt somit für die Reinphase wie für die Mischphase des monoklinen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  zu einer gleichen Bruttoeinbaugleichung wie für die kubische Phase, so daß man das gleiche Fehlordnungsmodell aufstellen kann. Unter den  $p(\text{O}_2)$ -Bedingungen der Luft von Atmosphärendruck können Defektelektronen als die vorherrschenden Ladungsträger angesehen werden. Unter Zugrundelegung dieses Störstellenmechanismus erhält man für die Mischphase monokl.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$  mit dem für 700 °C ermittelten Quotienten der Leitfähigkeit von Mischphase und Reinphase für die Defektelektronenkonzentration der Reinphase  $[\oplus] \approx 10^{-8} \text{ Mol}^{-1}$ , entsprechend  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Hieraus kann man einen Wert für die Beweglichkeit von ca.  $1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$  bestimmen. Aus den Messungen wird an der Reinphase und an den Mischphasen im Bereich 700 °C bis 500 °C die mittlere Aktivierungsenergie berechnet und in Tab. 3 zusammengestellt. Im Vergleich hierzu hat NODDAK<sup>7</sup> an der Reinphase einen Wert von  $\Delta E = 1,24 \text{ eV}$  erhalten.

Mischphase	$\Delta E$ in eV
monokl. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , rein 1400 °C/16 h/Luft	1,18
monokl. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ —1% $\text{Li}_2\text{O}$ 1400 °C/16 h/Luft	1,00
monokl. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ —6,8% $\text{ZrO}_2$ 1400 °C/4 h/Luft	1,35

Tab. 3. Aktivierungsenergie  $\Delta E$  in eV von monokl.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , gemessen in Luftatmosphäre im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 500 °C.

Dieses aus Messungen unter Luftatmosphäre bei 700 °C abgeleitete Fehlerordnungsmodell behält seine Gültigkeit nicht notwendig bei allen Temperaturen und unter allen Bereichen des Sauerstoffdruckes. Nach SCHMALZRIED<sup>10</sup> besteht auch für die monokline Modifikation des Europiumssequioxids die Möglichkeit, daß auf die bei hohen  $p(\text{O}_2)$  vorliegende Defektleitung in Richtung abnehmender Sauerstoffpartialdrücke Bereiche folgen, in denen eine ionale Leitung vorherrschend wird und möglicherweise sogar auch n-Leitung auftritt.