

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^{1,2} die Lanthanidenoxide noch als Ionenleiter ansah und in der Folgezeit eine Reihe von Arbeiten^{3–6} zu unterschiedlichen Ergebnissen kamen, stellten NODDAK und WALCH^{7–9} 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 gestellt¹⁰. Doch bestätigten Thermokraftmessungen an Europium- und Gadoliniumsesquioxid¹¹ unter hohem Sauerstoffpartialdruck das Vorliegen von elektronischer Leitungsart.

1.2. Kristallstrukturen

GOLDSCHMIDT und Mitarbeiter¹² konnten an den Sesquioxiden der Lanthaniden erstmals in systema-

tischen Untersuchungen röntgenographisch und kri-
stallographisch mindestens drei eindeutig vonein-
ander unterschiedene Kristallarten, A, B und C
nachweisen, die zueinander polymorph sind. Dem-
nach kann das Europiumsesquioxid zwei Struktur-
typen annehmen. Bei niederer Temperatur ist der
kubische C-Typ beständig, der in Gebieten hoher
Temperatur in die monokline Kristallart B über-
geht^{12–16}.

Die Frage der Reversibilität der Phasenumwand-
lungen wurde von GOLDSCHMIDT¹² und später in
einer Reihe von Arbeiten^{17–19} untersucht. In neu-
ster Zeit erkannten BRAUER und MÜLLER²⁰, daß
für Europiumsesquioxid nur ein ausgedehntes Tem-
peraturintervall 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 poly-
kristallinen Probekörpern mit einer Spannungs-Gleich-

- 1 W. NERNST, Z. Elektrochem. **6**, 41 [1899].
- 2 W. NERNST u. E. WILD, Z. Elektrochem. **7**, 373 [1900].
- 3 C. WAGNER, Naturwiss. **31**, 265 [1943].
- 4 C. WAGNER, U. CROATTO u. A. MAYER, Gazz. Chim. Ital. **73**, 199 [1943].
- 5 M. FOEX, Bull. Soc. Chim. France **11**, 14 [1944].
- 6 N. P. BOGORODITSKII, V. V. PASYNKOW, RIFAT RIZK BASILI u. YU. M. VOLOKOBINSKII, Dokl. Akad. Nauk SSSR **160**, 578 [1965].
- 7 W. NODDAK, H. WALCH u. W. DOBNER, Z. Elektrochem. **63**, 269 [1959].
- 8 W. NODDAK, H. WALCH u. W. DOBNER, Z. Phys. Chem. Leipzig **211**, 180 [1959].
- 9 W. NODDAK u. H. WALCH, Z. Phys. Chem. Leipzig **211**, 194 [1959].
- 10 H. SCHMALZRIED, Z. Phys. Chem. Frankfurt **38**, 87 [1963].
- 11 E. G. VRIELAND u. P. W. SELWOOD, J. Catalysis **3**, 539 [1964].
- 12 V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH, T. BARTH u. G. LUNDE, Geochem. Verteilungsgesetze IV, V [1925].
- 13 L. PAULING, Z. Krist. **69**, 415 [1928].
- 14 R. M. DOUGLASS u. E. STERITZKY, Anal. Chem. **28**, 552 [1956].
- 15 D. T. CROMER, J. Phys. Chem. **61**, 753 [1957].
- 16 L. PAULING u. M. D. SHAPPEL, Z. Krist. **75**, 128 [1930].
- 17 A. JANELLI, Gazz. Chim. Ital. **77**, 312 [1947].
- 18 N. W. SHAFER u. R. ROY, J. Am. Ceram. Soc. **42**, 563 [1959].
- 19 J. WARSHAW u. R. ROY, J. Phys. Chem. **65**, 2048 [1961].
- 20 G. BRAUER u. R. MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **321**, 234 [1963].



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 digitized 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.

strommethode waren zwei unterschiedliche Apparaturen aufgebaut. Wegen weiterer Einzelheiten in Konstruktion und Bedienung der Apparatur wird auf die Beschreibungen in^{21, 22} verwiesen.

Als Ausgangsmaterial wurde von der Th. Goldschmidt A.-G. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestelltes Europiumsesquioxid der Reinheit > 99,97% verwendet. Es blieb entweder undotiert oder wurde mit 1, 2 bzw. 4 Atom-% der Kationen eines Fremodoxids dotiert. Eine Dotierung in dieser Größe wurde gewählt, um an Arbeiten von SCHWAB und Mitarbeitern^{22, 23} 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/cm² hergestellten Preßkörper 4 bis 12 Stdn. bei 1000 °C gesintert. Diese Temperatur lag soweit unter dem bei 1175 °C einsetzenden Umwandlungsbereich^{20, 24} der Kristallart C in die Modifikation B, daß ein Vorliegen der C-Form noch gesichert ist. Nach diesem Sinterprozeß lag die Raumfüllung 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 Raumfüllung knapp 90%.

3. Ergebnisse

3.1. Ergebnisse an der kubischen Modifikation des Europiumsesquioxids

3.1.1. Messungen unter hohen Sauerstoffpartialdrücken

3.1.1.1. Reinhase

Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit an der Reinhase des kub. Eu₂O₃ 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 Reinhase, wie später auch an der Mischphase die Werte der Aktivierungsenergie ermittelt, siehe hierzu Tab. 1.

	Luft	Sauerstoff
ΔE	1,10 eV	1,20 eV

Tab. 1. Aktivierungsenergie ΔE in eV, gemessen an der Reinhase des kub. Eu₂O₃, Sinterbedingungen 1000 °C, 4 Stunden unter Atmosphärendruck in Luft und Sauerstoff.

²¹ F. BOHLA, Dissertation, Universität München 1966.

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

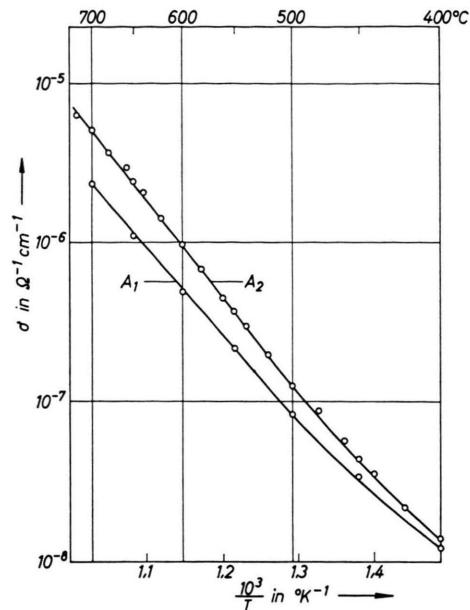


Abb. 1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit an Reinhase kub. Eu₂O₃. A₁: Luft 1 at; A₂: Sauerstoff 1 at

Diese Werte stehen in Übereinstimmung mit den VRIELAND und SELWOOD¹¹ gemessenen.

An der Reinhase des kub. Eu₂O₃ wurde weiter der Verlauf der Leitfähigkeitsisotherme bei 700 °C in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck beobachtet (siehe hierzu Abb. 2). Der im Bereich verhältnismäßig hohen Druckes

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

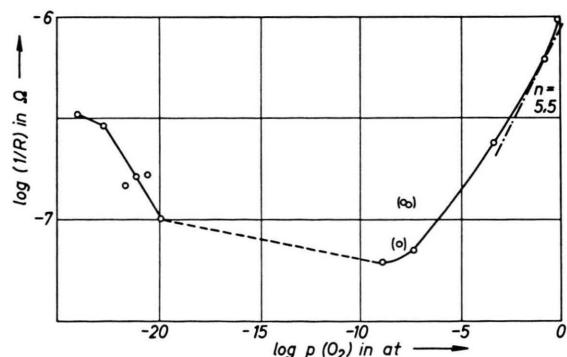


Abb. 2. Abhängigkeit der Leitfähigkeitsisotherme der kub. Eu₂O₃-Reinhase vom Sauerstoffpartialdruck. Meßtemperatur 700 °C

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

²⁴ 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 Sauerstoffüberschüß bzw. Metallunterschüß 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. Eu_2O_3 kann man dann folgende elektronische Fehlordnung der Europiumleerstellen ansetzen:

$$|\text{Eu}|^x \rightleftharpoons |\text{Eu}|^{z-1} + z \cdot \oplus.$$

Wegen des dreiwertigen Europiumions ist hier $z = 1, 2$ oder 3 möglich. Es kann somit eine elektronische Halbleitung erwartet und das kub. Eu_2O_3 als Defektleiter angesehen werden.

Nach von BAUMBACH und WAGNER²⁵ 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. Eu_2O_3 folgende Strukturfehlordnung an:

$$\frac{3}{4} \text{O}_2^{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{O}_3 + |\text{Eu}|^x,$$

so ergibt sich für die Reinphase des kub. Eu_2O_3 bei 700°C unter den Bedingungen der atmosphärischen Luft folgendes Fehlordnungsmodell:

Bruttoeinbaugleichung:

$$\frac{3}{4} \text{O}_2^{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{O}_3 + |\text{Eu}|''' + 3 \oplus,$$

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

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

elektronische Fehlordnung:

$$|\text{Eu}|^x \rightleftharpoons |\text{Eu}|''' + 3 \oplus,$$

Elektroneutralitätsbedingung:

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

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

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 Eu^{4+} oder 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. Eu_2O_3 , das gemäß der Methode der gelenkten Valenz mit 0 bis 4 Atom-% der Kationen aus Li_2O , Cu_2O , NiO , GeO_2 , TiO_2 , V_2O_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°C unter Luft wiedergegeben. In Tab. 2 sind die Werte der Aktivierungsenergie zusammengestellt, die in Luft von Atmo-

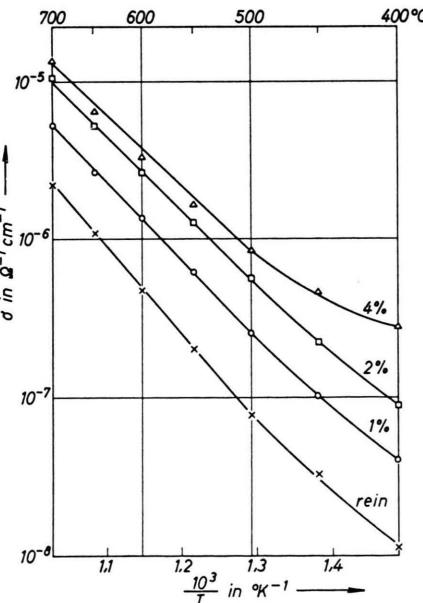
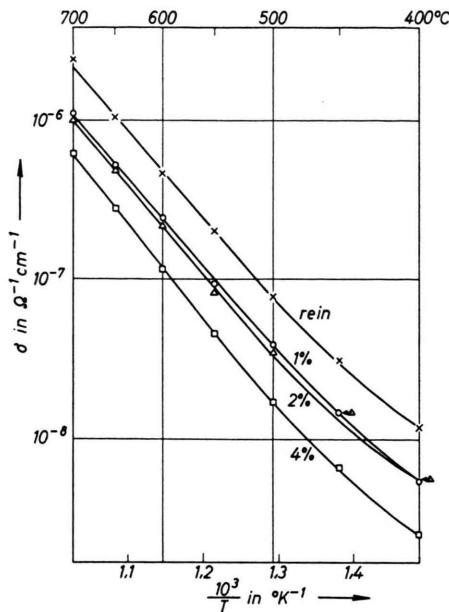
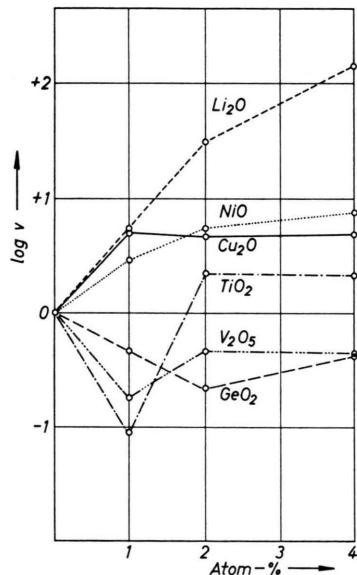


Abb. 3. Mischphase kub. Eu_2O_3 – NiO , 1000°C /4 h/Luft.

Abb. 4. Mischphase kub. Eu_2O_3 — GeO_2 , $1000\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h/Luft}$.Abb. 5. Quotient v der Leitfähigkeiten von Mischphasen und Reinhypothese an kub. Eu_2O_3 bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 at Luft.

sphärendruck an den Mischphasen des kub. Eu_2O_3 nach vier- bzw. zwölfstündiger Sinterung bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurden.

²⁶ W. M. MEYER u. H. NELDEL, Z. techn. Phys. **18**, 588 [1937].

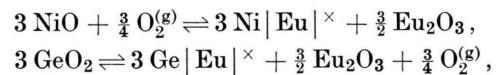
²⁷ W. M. MEYER u. H. NELDEL, Phys. Z. **38**, 1014 [1937].

Mischphase	Aktivierungsenergie ΔE in eV bei Atom-%			
	0	1	2	4
Eu_2O_3 — Cu_2O $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h/Luft}$	1,10	0,73	0,82	0,78
Eu_2O_3 — Li_2O $1000\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h/Luft}$	1,10	1,02	0,90	0,83
Eu_2O_3 — NiO $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h/Luft}$	1,10	0,99	0,95	0,92
Eu_2O_3 — TiO_2 $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h/Luft}$	1,10	1,26	0,89	0,69
Eu_2O_3 — GeO_2 $1000\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h/Luft}$	1,10	1,10	1,18	1,13
Eu_2O_3 — V_2O_5 $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h/Luft}$	1,10	1,12	1,20	1,10

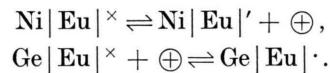
Tab. 2. Aktivierungsenergie ΔE in eV zwischen $700\text{ }^\circ\text{C}$ und $500\text{ }^\circ\text{C}$, gemessen in Luft von Atmosphärendruck an den Mischphasen der verschiedenen Chargen des kub. Eu_2O_3 .

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

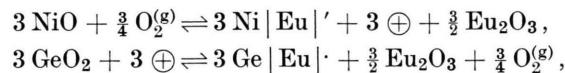
Bis zu diesem Grade der Dotierung kann man daher eine Reihe von symbolischen Einbaugleichungen der Mischphase annehmen. So folgt zum Beispiel bei einer Dotierung mit NiO oder GeO_2 für die reine Strukturfehlordnung der Mischphase:



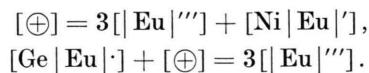
die ihrerseits eine elektronische Fehlordnung hervorruft:



Daraus folgen als Bruttoeinbaugleichungen der Mischphase:



aus denen die folgenden Elektroneutralitätsbedingungen der Mischphase abgeleitet werden können:



Aus diesem Fehlordnungsbild der Reinhypothese und der Mischphasen läßt sich bei bekanntem Quotienten v der Leitfähigkeiten von Mischphase und Reinhypothese 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 Europiumsesquioxids

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

entsprechend 10^{18} 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 CO_2 und CO werden extrem niedere Sauerstoffpartialdrücke eingestellt. Messungen an der Reinphase des kub. Eu_2O_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 Überschußleitung im Kristallinneren hinweisen. Auch VRIELAND und SELWOOD¹¹ nehmen aufgrund von Thermokraftmessungen in H_2 -Atmosphäre eine n-Leitung im kub. Eu_2O_3 an. Deshalb wurde in reiner 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 Anreicherungsrandschicht auf dem Oxidkristallit beobachtet wird. An der Mischphase kub. Eu_2O_3 -ZnO stören die Meßwerte unterhalb 600 °C dieses Bild. Doch trat wahrscheinlich durch einen während der Messung des Probekörpers entstandenen Kurzschluß im Probenkörper ein zu hoher Meßstrom auf.

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

3.13. Amphoteres Verhalten

Aufgrund der von VRIELAND und SELWOOD¹¹ bestimmten Größe der Thermokraft sowie der Messungen in vorliegender Arbeit wird im kub. Eu_2O_3 bei hohen $p(\text{O}_2)$, bzw. in oxydierender Atmosphäre Defektleitung sichergestellt, während bei extrem niederen Sauerstoffpartialdrücken, bzw. in reduzierender Atmosphäre Überschußleitung 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 Unterschuß 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.

SCHMALZRIED¹⁰ 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

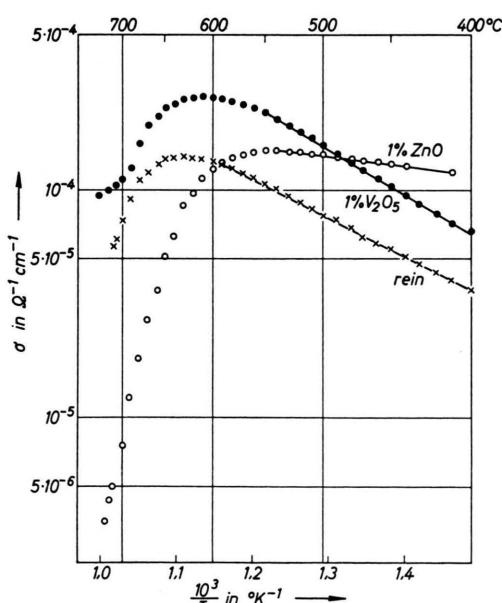


Abb. 6. Elektrische Leitfähigkeit der kub. Eu_2O_3 -Mischphasen in CO -Atmosphäre: $p(\text{CO}) = 720 \text{ Torr}$.

hervor, daß für die untersuchten Lanthanidenoxide bei $p(O_2) > 10^{-12}$ at Defektelektronen die im Gitter vorherrschenden Ladungsträger sind, während für $p(O_2) < 10^{-17}$ at Überschußelektronen vorherrschen.

In Zusammenhang mit diesen Überlegungen kann man daher aus den Messungen vorliegender Arbeit auch beim kub. Eu_2O_3 ein amphoteres Verhalten erkennen, bei dem je nach oxydierender oder reduzierender Vorbehandlung Defekt- bzw. Überschüsseleitung gefunden wird. Man kann daher die kubische Form des Europiumsesquioxids als amphoteren Halbleiter bezeichnen.

3.2. Ergebnisse an der monoklinen Modifikation des Europiumsesquioxids

An der Reinphase des monoklinen Eu_2O_3 haben NODDAK und Mitarbeiter⁷⁻⁹ aus Messungen an Sinterkörpern im Bereich 600 °C bis 1200 °C unter den $p(O_2)$ -Bedingungen der Luftatmosphäre auf das Vorherrschende elektronische Leitungsart geschlossen. Um nun Aufschluß über die Art der elektronischen Ladungsträger sowie den Charakter der Störstellen im monoklinen Eu_2O_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 Eu_2O_3 verhält sich

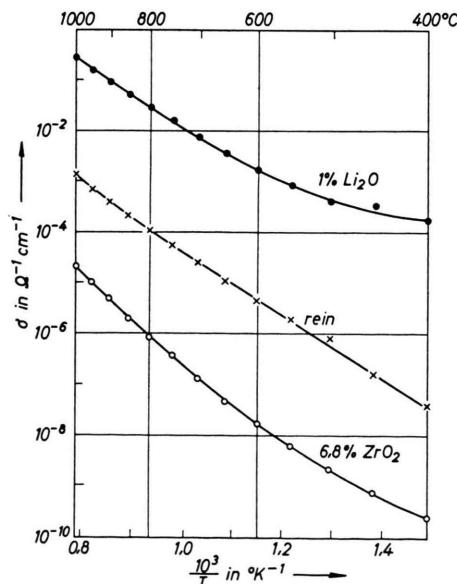


Abb. 7. Elektrische Leitfähigkeit der monokl. Eu_2O_3 -Mischphasen, Messungen bei 1 at Luft.

gegenüber den zudotierten Fremdatomen wie ein Defekteleiter. 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 Eu_2O_3 zu einer gleichen Bruttoeinaugleichung wie für die kubische Phase, so daß man das gleiche Fehlordnungsmodell aufstellen kann. Unter den $p(O_2)$ -Bedingungen der Luft von Atmosphärendruck können Defektelektronen als die vorherrschenden Ladungsträger angesehen werden. Unter Zugrundelegung dieses Störstellenmechanismus erhält man für die Mischphase monokl. $Eu_2O_3-ZrO_2$ mit dem für 700 °C ermittelten Quotienten der Leitfähigkeit von Mischphase und Reinphase für die Defektelektronenkonzentration der Reinphase $[\oplus] \approx 10^{-8}$ Mol⁻¹, entsprechend 10^{14} cm⁻³. Hieraus kann man einen Wert für die Beweglichkeit von ca. 1 cm²/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 NODDAK⁷ an der Reinphase einen Wert von $\Delta E = 1,24$ eV erhalten.

Mischphase	ΔE in eV
monokl. Eu_2O_3 , rein	1,18
1400 °C/16 h/Luft	
monokl. $Eu_2O_3-1\%$ Li ₂ O	1,00
1400 °C/16 h/Luft	
monokl. $Eu_2O_3-6,8\%$ ZrO ₂	1,35
1400 °C/4 h/Luft	

Tab. 3. Aktivierungsenergie ΔE in eV von monokl. Eu_2O_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 SCHMALZRIED¹⁰ besteht auch für die monokline Modifikation des Europiumsesquioxids die Möglichkeit, daß auf die bei hohen $p(O_2)$ vorliegende Defekteleitung in Richtung abnehmender Sauerstoffpartialdrücke Bereiche folgen, in denen eine ionale Leitung vorherrschend wird und möglicherweise sogar auch n-Leitung auftritt.