

Ein Beitrag zur Untersuchung der Halbleitung in Europiummonoxid EuO

GEORG-MARIA SCHWAB und FRIEDRICH BOHLA

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **23a**, 1555–1558 [1968]; eingegangen am 9. Juli 1968)

Durch thermische Zersetzung eines zweiwertigen Europiumsalzes bzw. durch Glühreduktion aus Sesquioxid wird Europiummonoxid dargestellt. Durch Strom-Spannungsmessung an polykristallinen Sinterkörpern aus diesem Material erfolgten Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wie auch Messungen der Aktivierungsenergie. Es wird versucht, ein Fehlerrordnungsmodell für den auftretenden Störstellenmechanismus zu geben.

Obwohl die Sauerstoffverbindung des zweiwertigen Europiums aus Analogieschlüssen erwartet wurde, gelang es lange Zeit nicht, das Monoxid EuO darzustellen^{1,2}. Man nahm diese Verbindung im normalen (T, p)-Bereich als instabil an³. Nach ersten Erfolgen von BRAUER und Mitarbeitern⁴, in einem Milieu von SrO unter bestimmten experimentellen Bedingungen zweiwertige Europiumionen in der Nachbarschaft von Sauerstoffionen stabil zu halten, gelang EICK, BAENZIGER und EYRING 1956⁵ zum ersten Mal eine Darstellung von EuO.

Heute sind eine Reihe von Darstellungsmethoden beschrieben, die teils auf der Reduktion des dreiwertigen Europiums im Sesquioxid beruhen^{5–9}, teils auf der Synthese¹⁰ und teils auf thermischer Zersetzung eines zweiwertigen Europiumsalzes¹⁰ basieren.

Das Oxid des zweiwertigen Europiums EuO hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom NaCl-Typ^{5,7–9}. Erste, überschlagsmäßige Messungen des Widerstandes an Europiummonoxid⁸ geben noch keinen Aufschluß über die Leitungsart in diesem Oxid.

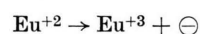
Darstellung, Vorbehandlung und Messung

In der vorliegenden Arbeit wurde EuO auf zwei Wegen dargestellt. Der erste verlief in Anlehnung an eine Methode nach GARTON und HUKIN¹⁰ über die thermische Zersetzung

des Europium-(II)-hydroxids. Für dieses Verfahren wurde eine aus mehreren Teilapparaturen bestehende Anlage aufgestellt, die den gesamten Darstellungsweg in anaerober Experimentiertechnik ablaufen ließ. Wegen weiterer Einzelheiten in Konstruktion und Bedienung dieser Anlage muß auf die ausführlichen Beschreibungen in ¹¹ verwiesen werden.

Unter Beachtung der erforderlichen Reinheit der verwendeten Reagenzien wurde aus Eu₂O₃ der Reinheit > 99,97%, das in dankenswerter Weise von der Th. Goldschmidt A. G. zur Verfügung gestellt worden war, eine 0,1-m. EuCl₃-Lösung angesetzt. Nach Durchgang durch einen Jones-Reduktor lief die reduzierte Lösung in eiskalte 10 m. Natronlauge ein. Der gelbe Niederschlag von Europium-(II)-hydroxid wurde filtriert, wiederholt gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Nach Erhitzen bei 500 °C über 12 Std. unter Vakuum entstand eine einheitlich aussehende, tiefschwarze Masse, die nach weiterer Glühzeit von 12 Std. bei 700 °C in Europiummonoxid von heller, rotbrauner Farbe überging. Es konnte allerdings nicht völlig rein erhalten werden, da bei diesem Darstellungsweg eine störende Nebenreaktion auftrat.

Am gelben Niederschlag des Europium-(II)-hydroxids, der in der eiskalten Natronlauge entstand, konnte gaschromatographisch eine langsame Wasserstoffentwicklung unter gleichzeitiger Verwandlung des vorhandenen Hydroxids in einen weißen Niederschlag beobachtet werden. Wegen des Oxydationspotentials der Reaktion



von $E_{0,H} = -0,43$ Volt¹² gehen vermutlich die reduzierten Europiumionen — vielleicht über die Mitwirkung des NaOH — gemäß

¹ G. BECK u. W. NOWATZKI, Naturwiss. **26**, 495 [1938].

² W. KLEMM u. H. SENFF, Z. Anorg. Allg. Chem. **241**, 259 [1939].

³ G. BRAUER u. R. MÜLLER, Z. Naturforsch. **10b**, 178 [1955].

⁴ G. BRAUER, R. MÜLLER u. K. H. ZAPP, Z. Anorg. Allg. Chem. **280**, 40 [1955].

⁵ H. A. EICK, N. C. BAENZIGER u. L. EYRING, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5147 [1956].

⁶ R. C. RAN, Nucl. Mat. & Propuls. Op. TM 63-2-8.

⁷ J. C. ACHARD, C. R. Acad. Sci. Paris **245**, 1064 [1957]; **250**, 3025 [1960].

⁸ B. T. MATHIAS, R. M. BOZORTH u. J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Letters **7**, 160 [1961].

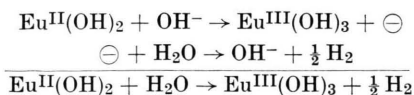
⁹ N. G. NERESON, C. E. OLSEN u. G. P. ARNOLD, Phys. Rev. **127**, 2101 [1962].

¹⁰ G. GARTON u. D. A. HUKIN, nicht veröffentlicht.

¹¹ F. BOHLA, Dissertation, Universität München 1966.

¹² M. J. SIENKO u. R. A. PLANE, Physical Inorganic Chemistry, W. A. Benjamin, New York 1963, S. 133.





unter der Zersetzung des Lösungsmittels Wasser wieder in den dreiwertigen Zustand zurück.

Glühgewichtsbestimmungen, in denen der Europiumgehalt der entstandenen Substanz durch Verglühen zu Eu_2O_3 an Luft bestimmt wurde, ergaben einen Überschuß von 3 Atom-% Sauerstoff.

Als ein weiteres Verfahren zur Darstellung des Monoxids wurde die Reduktion des dreiwertigen Europiums sesquioxids durch Metall gemäß



gewählt. Zu diesem Zweck wurde unter der sauerstofffreien Atmosphäre eines Schutzgases Europiummetall in fein verteilter Form gleichmäßig unter das Sesquioxid gemengt. Um die Reinheit des Oxids zu bewahren, spielt die Wahl der Reduktionsgefäße eine bedeutende Rolle. Nur Fingertiegel aus Degussit AL 23 waren gegen EuO genügend beständig. Die Reduktion erfolgte in einem beheizbaren Vakuumgefäß, in das der Fingertiegel eingeführt worden war¹¹.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen zu dieser Darstellung^{6, 8, 9} wurden Arbeitstemperaturen weit über 1000 °C angewandt. Aus Gründen der Reinheit erschienen in vorliegender Arbeit jedoch Reaktionstemperaturen unter 1000 °C vorteilhaft. Es wurde vermutet, daß befriedigende Umsetzungsgeschwindigkeiten zu erwarten seien, sobald nur die Reaktionstemperatur über den Schmelzpunkt des Metalls von 832 °C¹³ angehoben wird. Auch eine mögliche Zentrenbildung um die Eu_2O_3 -Kristallite zu Beginn der Reaktion führt zu einem homogenen Monoxid, sobald nur genügend lange Reaktionszeiten angewandt werden. Nach langsamem Erhitzen lag die Reaktionszeit um 24 Stdn. bei 850 °C. Nach anschließendem Glühen über 4 Stdn. bei 950 °C entstand eine homogen aussehende Substanz von schwarzbrauner Farbe.

Debye-Scherrer-Aufnahmen (Tab. 1) zeigten ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit

$$a = (5,141 \pm 0,003) \text{ \AA}.$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit früher gemessenen Gitterkonstanten⁵⁻⁹.

$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$I_{\text{beob.}}$
0,1496	0,1488	1	1	1	st
0,1994	0,1984	0	0	2	m
0,3961	0,3969	0	2	2	st
0,5464	0,5457	1	1	3	st
0,5961	0,5953	2	2	2	m
0,7940	0,7937	0	0	4	m
0,9417	0,9425	1	3	3	st

Tab. 1. Indizierung der in einer Aufnahme von Europiummonoxid beobachteten Ringe.

¹³ L. C. BEAVIS, SCTM 256a-60-14.

Aus den vorliegenden Chargen des Monoxids wurden unter Schutzgasatmosphäre polykristalline zylinderförmige Preßkörper geformt, die zur Sinterung 2 Stdn. bei 350 °C in Kohlenmonoxid gehalten wurden. Danach war die Raumerfüllung rund 50%. In einer Apparatur zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zwischen 350 °C und 200 °C in Kohlenmonoxid unterschiedlichen Druckes gemessen.

Ergebnisse

MATHIAS und Mitarbeiter⁸ geben die Größe des Widerstandes am gepreßten Pulver des EuO ohne nähere Angaben mit 10^9 bis $10^{10} \Omega$ an. Eigene Widerstandsmessungen an einem Probekörper aus reinem EuO bei Zimmertemperatur und unterschiedlichen Bedingungen der umgebenden Atmosphäre sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die an den Meßproben aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien ergaben stets eine lineare Abhängigkeit.

Gasatmosphäre	R in Ω	σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Luft 1 at	$7,0 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^{-9}$
Vakuum	$2,4 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{-11}$
CO 1 at	$5,7 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$

Tab. 2. Widerstand R in Ω und Leitfähigkeit σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ des Probekörpers aus reinem EuO bei Zimmertemperatur (+ 25 °C).

Weiterhin wurde an der Reinphase des EuO die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei unterschiedlichem CO-Druck $p(\text{CO})$ untersucht, siehe hierzu Abb. 1. Um die Einstellung eines Gleich-

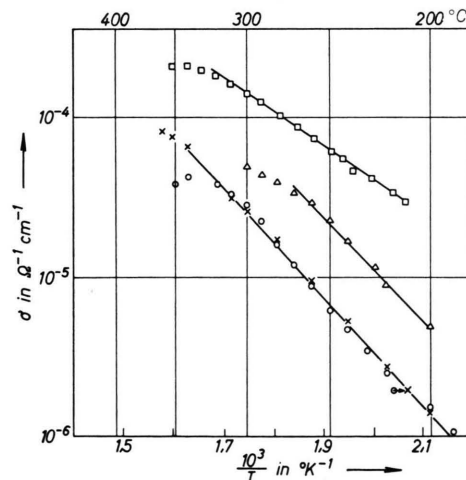


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit des reinen EuO in CO-Atmosphäre unterschiedlichen Druckes, vgl. Tab. 3. \times $p(\text{CO}) = 1$ at (Erstmessung), \circ $p(\text{CO}) = 1$ at (Endmessung), \triangle $p(\text{CO}) = 100$ Torr, \square $p(\text{CO}) = 5$ Torr.

gewichtetes zwischen Oxid und umgebender Gasatmosphäre zu gewährleisten, verblieb der Probekörper vor jeder Messung rund eine Stunde lang bei 300 °C unter dem für die Messung ausgewählten $p(\text{CO})$. Die im Temperaturbereich oberhalb 300 °C beobachtete geringfügige Abweichung der Meßpunkte von der Geradlinigkeit zu Werten niedrigerer Leitfähigkeit hin ist wahrscheinlich dadurch erklärbar, daß die Temperatur nur kurzzeitig auf 350 °C angehoben wurde, um die oxidischen Probekörper bei Temperaturen über 350 °C vor einer möglichen Zerstörung zu bewahren.

Die Messungen zeigen ein Absinken der Leitfähigkeit mit wachsendem CO-Druck. Da die Chemisorption des CO in der Randschicht der oxidischen Kristallite gemäß



verläuft, kann das Absinken der Leitfähigkeit mit zunehmendem Grade der Chemisorption durch eine Verarmung der Randschicht an Ladungsträgern erklärt werden. Die Chemisorption wird dann besser durch

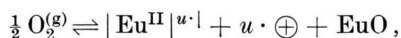


beschrieben. In der Randschicht des Oxidkristalls können Defektelektronen als die vorherrschenden Ladungsträger angenommen werden.

Diese Erscheinungen in der Randschicht lassen dann Schlüsse auf das Verhalten des ganzen Halbleiterkristalles zu. Man kann annehmen, daß auch im Kristallinneren Störstellen mit Akzeptorcharakter auftreten, die etwa als einfach oder zweifach negativ geladene Eu^{II} -Leerstellen mit einer äquivalenten Zahl von Defektelektronen gedacht werden können. Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen, die aus Gründen der Elektroneutralität ebenfalls Defektelektronen zur Seite hätten, kommen im NaCl-Gitter aus energetischen Gründen wohl nicht in Betracht.

Unter der Annahme dieser Störstellen kann dann folgendes Fehlordnungsmodell der Reinphase aufgestellt werden:

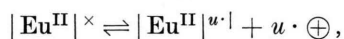
Bruttoeinbaugleichung:



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

$$[|\text{Eu}^{\text{II}}|^{u\cdot}] \cdot [\oplus]^u = \text{konstant},$$

elektronische Fehlordnung:



Elektroneutralitätsbedingung:

$$u \cdot [|\text{Eu}^{\text{II}}|^{u\cdot}] = [\oplus],$$

wobei $u = 1$ oder 2 ist.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an einer mit 3% Eu_2O_3 versetzten Probe des Monoxids erfolgte bei einem CO-Druck $p(\text{CO}) = 1$ at. Die gefundene Meßgerade ist in Abb. 2 zu sehen. Sie zeigt bei etwas erhöhter

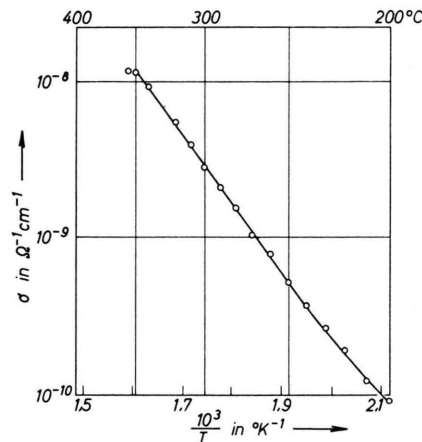


Abb. 2. Elektrische Leitfähigkeit von $\text{EuO} + 3\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ in CO-Atmosphäre: $p(\text{CO}) = 1$ at, vgl. Tab. 3.

Aktivierungsenergie (siehe Tab. 3) Werte der Leitfähigkeit, die bei gleichem $p(\text{CO})$ und gleicher Temperatur um rund vier Zehnerpotenzen niedriger liegen, als die an der Reinphase des EuO bestimmten. Unter der Annahme eines homogenen Einbaues der überschüssigen Sauerstoffionen und der dadurch entstandenen Eu^{III} -Ionen kann man gemäß der Theorie der oxidischen Mischphasen die beobachtete Verminderung der Leitfähigkeit mit dem Vorherrschen einer Defektleitung in der Reinphase des EuO erklären.

Aus dem Fehlordnungsmodell und diesen Meßwerten läßt sich dann eine für 300 °C und CO-Atmosphäre von 1 at auftretende Defektelektronenkonzentration der Reinphase zu $7 \cdot 10^{-10} \text{ Mol}^{-1}$, entsprechend $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ berechnen. Mit diesen Werten liegt die Beweglichkeit der Defektelektronen bei $5 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. Jedoch ist anzunehmen, daß ein homogener Einbau nur soweit eintritt, bis der EuO-Kristallit mit Eu^{III} -Ionen und den aus Gründen der Elektroneutralität gleichzeitig auftretenden Eu^{II} -Leerplätzen gesättigt ist. Der restliche Sauerstoff kann dann als Eu_2O_3 gebunden an den Korn-

Oxid	$p(\text{CO})$	ΔE in eV
EuO Messung \times	1 at	0,68
EuO Messung \circ	1 at	0,68
EuO Messung Δ	100 Torr	0,65
EuO Messung \square	5 Torr	0,43
EuO — 3% Eu_2O_3	1 at	0,89

Tab. 3. Aktivierungsenergie ΔE in eV, gemessen an EuO im Temperaturbereich 300°C bis 200°C. Vergleiche hierzu die Abbildungen 1 und 2.

grenzen gedacht werden. An der Reinphase des EuO sowie an dem mit 3% Eu_2O_3 vermischten Monoxid wurde die Aktivierungsenergie im Bereich 300°C

bis 200°C bestimmt und in Tab. 3 zusammenge stellt.

Man erkennt hieraus, daß die durch Chemisorption der Donatoren CO hervorgerufene Verarmung der Randschicht an Ladungsträgern mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie verbunden ist. Deshalb muß angenommen werden, daß die Werte der Aktivierungsenergie — besonders bei hohen CO-Druck — vorwiegend die energetischen Verhältnisse in der Randschicht der Kristallite des EuO widerspiegeln. Der Wert, der dem homogenen Kristallinneren am nächsten kommt, dürfte bei der Messung unter $p(\text{CO}) = 5$ Torr gefunden werden.

Isotope Effects of Electromigration in Molten Lithium-Potassium Sulfate Mixtures

ARNOLD LUNDÉN and VLADISLAV LJUBIMOV*

Department of Physics, Chalmers Institute of Technology, Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **23a**, 1558—1562 [1968]; received 25 June 1968)

The difference in mobility of the isotopes of lithium and potassium has been studied in molten sulfate mixtures over the concentration range 41 to 90 equiv. % Li_2SO_4 . For the eutectic composition (80% Li_2SO_4) the temperature range 625 to 835 °C was covered. The mass effect, μ , (relative difference in mobility divided by relative difference in mass) was calculated. The accuracy, which is much lower for potassium than for lithium, was not sufficient to provide information on the temperature dependence of the mass effects, but it was evident that the ratio between the mass effects of the two cations depends upon concentration. Thus, while the mass effect for lithium is -0.13 ± 0.02 over the whole range, for potassium it is of the order of -0.16 for the eutectic concentration and -0.07 for the mixture with 41% Li_2SO_4 . The observed increase of the mass effect at low concentrations is in agreement with results for other systems and can be expected from simple models of the transport mechanism. For lithium the mass effect is the same in the molten sulfate mixtures as in pure fcc lithium sulfate.

We have recently described some electromigration experiments with solid and molten mixtures of lithium sulfate with silver sulfate or potassium sulfate¹. Relative mobilities and transport numbers of the two cations were reported in this paper, called I, and we shall now discuss the isotope effects that were measured in the molten Li_2SO_4 - K_2SO_4 mixtures. The heavy isotope of both cations was enriched on the anode side of the cell, see Fig. I:4 and I:5, which is in agreement with the isotope effects found in a large number of molten and solid salts.

The same symbols will be used as in I, i.e. N = equivalents of salt, Q = total transported charge, Faradays, t = transport number, b = ion mobility.

* Present address: Institute of Inorganic Chemistry, The Siberian Section of the Academy of Sciences, Novosibirsk, USSR.

The subscripts to the right 1, 2 and 3 denote Li, K and SO_4 ions, the superscript 0 marks the initial composition, and, in addition, the subscripts 1 and 2 to the left will indicate the light and heavy isotope of an element. We thus have, e.g. for the relative mobility of the two lithium isotopes²

$$\frac{\Delta b_1}{b_1} = \left(\frac{{}_1N_1}{{}_1N_1^0} - \frac{{}_2N_1}{{}_2N_1^0} \right) \cdot \frac{N_1}{t_1 Q} = \mu_1 \Delta m_1 / m_1 \quad (1)$$

where

$$\Delta b_1 = {}_1b_1 - {}_2b_1;$$

$$\Delta m_1 = {}_1m_1 - {}_2m_1; \quad m_1 = \frac{1}{2}({}_1m_1 + {}_2m_1)$$

m = ion mass, μ = mass effect.

The salt samples to be analysed with our mass spectrometer were converted from sulfate to nitrate. As reported in paper I, the difference between the

¹ V. LJUBIMOV and A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **21a**, 1592 [1966].

² A. KLEMM, Molten Salt Chemistry (Ed. M. BLANDER), Interscience Publ. Inc., New York 1964, p. 535.