

Die Änderung des elektrischen Widerstands bei der reversiblen Reaktion $\text{GdBrH}_x \xrightleftharpoons[-\text{H}_2]{+\text{H}_2} \text{GdBrH}_2$ ($0.67 \leq x \leq 1.0$)

W. Bauhofer, Hj. Mattausch, and A. Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, FRG.

Z. Naturforsch. **44a**, 625–628 (1989); received March 28, 1989

The Change of Electrical Resistivity during the Reversible Reaction $\text{GdBrH}_x \xrightleftharpoons[-\text{H}_2]{+\text{H}_2} \text{GdBrH}_2$ ($0.67 \leq x \leq 1.0$)

The electrical resistivity of GdBrH_x ($0.67 \leq x \leq 1.0$) and GdBrH_2 has been measured as a function of temperature and environment (H_2 , vacuum). A two-electrode dc method and a contactless microwave technique were used. Both methods indicate a metal-to-semiconductor transition for the reaction $\text{GdBrH}_x \xrightleftharpoons[-\text{H}_2]{+\text{H}_2} \text{GdBrH}_2$.

Key words: GdBrH , Electrical resistivity, Contactless method, Metal-to-semiconductor transition.

1. Einleitung

Die Hydrierung von GdBrH_x bzw. die Dehydrierung von GdBrH_2 [1] sollte mit einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden sein [2]. Dies folgt einerseits aus der Vorstellung über die chemische Bindung, nach der $\text{Gd}^{3+}\text{Br}^-\text{H}^-\text{e}^-$ ein delokalisiertes Elektron pro Formeleinheit in einem Gd–Gd-bindenden Band enthält, während $\text{Gd}^{3+}\text{Br}^-(\text{H}^-)_2$ eine normale ionisch-kovalente Valenzverbindung ist. Zum anderen tritt bei der Reaktion von GdBrH_x (graphitartig) zu GdBrH_2 (durchsichtig) eine Änderung auf, die einem Metall-Halbleiter-Übergang entspricht. Zur Klärung dieser Frage haben wir die elektrische Leitfähigkeit sowohl der beiden Endprodukte, als auch während des Ablaufs der chemischen Reaktionen gemessen. Die Messungen wurden grundsätzlich dadurch erschwert, daß die Proben nur in feinkristalliner Form vorlagen. Unter diesen Voraussetzungen sind nur qualitative Aussagen über die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit möglich. Zur gegenseitigen Überprüfung und Ergänzung haben wir zwei verschiedene Meßmethoden verwendet.

2. Experimentelle Angaben

2.1. Präparation

Die Hydridbromide werden nach [3] aus GdBr_3 und GdH_2 präpariert.

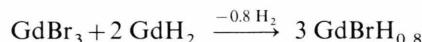
Reprint requests to Dr. W. Bauhofer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80.

0932-0784 / 89 / 0700-0625 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

GdBr_3 erhält man durch Reaktion von Gd_2O_3 mit NH_4Br und anschließender Sublimation des Rohproduktes in Ta-Gefäßen bei 10^{-5} mbar [4, 5].

GdH_2 bildet sich beim Erhitzen von Gd-Metallspänen in H_2 -Atmosphäre auf 1070 K für 2 Stunden.

Zur Darstellung des Hydridbromids werden die beiden Ausgangskomponenten unter 1 atm. Argon in Ta-Ampullen eingeschweißt und 24 Stunden auf 1120 K erhitzt. Bei diesen Bedingungen erhält man nach



$\text{GdBrH}_{0.8}$ (Verbrennungsanalyse) einphasig (Guinier-Pulveraufnahme [6]) als mikrokristallines Pulver.

$\text{GdBrH}_{0.8}$ nimmt beim Erhitzen in H_2 -Atmosphäre ab 680 K Wasserstoff bis zur Zusammensetzung GdBrH_2 auf; im Vakuum gibt GdBrH_2 bei Temperaturen um 770 K den Wasserstoff bis zu einer Zusammensetzung $\text{GdBrH}_{0.7}$ ab.

2.2. Messung mit Elektroden

Für Messungen mit Gleichspannung oder niedrigfrequenter Wechselspannung wurden 30–50 mg Substanz in einer Preßform (\varnothing 2 mm) mit 0.2 Tonnen zusammengedrückt. Der Druck wurde mit einer Schraubkappe fixiert. Um einen guten elektrischen Kontakt zwischen der Probe und den Stempeln zu gewährleisten, mußte während der temperaturabhängigen Messung der Druck mit Hilfe einer Blattfeder aufrecht erhalten werden. Die Druckstempel (\varnothing 2 mm) aus Stahl dienten auch als Strom- bzw. Spannungszuführung. Bei einer solchen 2-Elektroden-Messung



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.

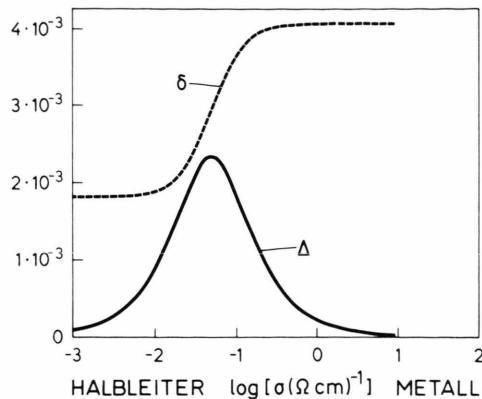


Abb. 1. Berechnete Werte der Änderung Δ der inversen Güte und der relativen Frequenzverschiebung δ als Funktion der Leitfähigkeit σ (nach [9]). Verwendet wurden $\epsilon_L = 5.4$, $N = 0.185$ und $\alpha = 7.5 \cdot 10^{-4}$, siehe Text.

kann für gut leitende Proben nur eine obere Grenze des elektrischen Widerstandes abgeschätzt werden. Der elektrische Widerstand der kurzgeschlossenen Druckstempel beträgt etwa 1Ω . Alle Handhabungen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

2.3. Kontaktlose Messung

Kontaktlose Meßmethoden sind für die *in situ* Beobachtung von Leitfähigkeitsänderungen während des Ablaufs einer chemischen Reaktion besonders geeignet. Für kleine Proben mit einem spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich $1-10 \Omega \text{ cm}$ ist die Mikrowellenresonator-Störungsmethode das empfindlichste Verfahren [7]. In diesem Widerstandsbereich durchläuft eine der beiden Meßgrößen, die Änderung Δ der inversen Güte bei Einbringung der Probe in den Resonator, ein Maximum in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit. Die andere Meßgröße, die relative Resonanzfrequenzverschiebung δ , wächst in der Nähe des Maximums von Δ stark an und nähert sich dem Wert $\delta_{\max} = \alpha/N$ ($\alpha = 2 v_s/v_c$ für einen rechteckigen Resonator in einer TE_{10n} -Mode, v_s = Probenvolumen, v_c = Resonatorvolumen; N = Entelektrisierungsfaktor). Demnach sollte Δ bei einem Metall-Halbleiter-Übergang ein Maximum durchlaufen, während δ von einem hohen auf einen niederen Wert abnimmt (siehe Abbildung 1). Ein solches Verhalten wurde von Ong am Metall-Halbleiter-Übergang von TTF-TCNQ bei $\sim 50 \text{ K}$ beobachtet [8]. Über Einzelheiten der verwendeten Apparatur (10 GHz) und der zur beschriebenen Auswertung notwendigen Voraussetzungen wurde be-

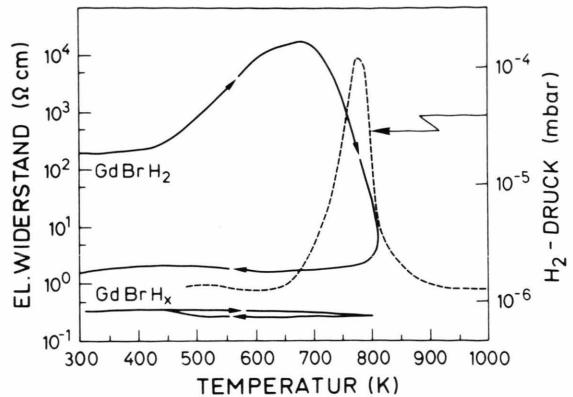


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von GdBrH_2 bzw. GdBrH_x in evakuierten Probengefäß. Die gestrichelte Kurve gibt die H_2 -Entwicklung bei der Messung von GdBrH_2 an.

reits ausführlich berichtet [9]. Es wurden gepreßte, zylinderförmige Proben ($\varnothing = 1.55 \text{ mm}$, $l = 2-3 \text{ mm}$) verwendet, die sich in einem evakuierbaren und H_2 -flutbaren Glaskröpfchen befanden. Dadurch mußte auf eine Referenzmessung des leeren Resonators verzichtet werden. Die temperaturabhängige Güteänderung des Resonators beträgt allerdings nur wenige Prozent des von der Temperaturabhängigkeit der Probe verursachten Effekts (mit Ausnahme von GdBrH_x unter Vakuum, das nur eine geringe Änderung verursacht). Die Resonanzfrequenz verschiebt sich in guter Näherung linear mit der Temperatur ($1.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) zu kleineren Frequenzen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des mit Elektroden in einem evakuierten Probengefäß gemessenen elektrischen Widerstandes für GdBrH_2 und GdBrH_x ($0.67 < x < 1.0$) als Ausgangssubstanzen. Die Raumtemperaturwerte $\varrho \approx 200 \Omega \text{ cm}$ für GdBrH_2 und $\varrho < 0.5 \Omega \text{ cm}$ für GdBrH_x sind typisch für einen Halbleiter bzw. weisen auf metallische Leitfähigkeit hin. Der Widerstand der GdBrH_x -Probe bleibt bis 800 K praktisch konstant, während er für die GdBrH_2 -Probe ab etwa 450 K zunächst stark ansteigt. Dieser Anstieg entspricht nicht der für Halbleiter zu erwartenden Abnahme und muß daher auf Gefügeänderungen der gepreßten Probe zurückzuführen sein. Ab etwa 670 K beginnt der Widerstand abzunehmen und fällt schließlich auf etwa 1/100 des Ausgangswertes

bei Raumtemperatur. Die gleichzeitig erfolgende Wasserstoffabgabe zeigt die Umwandlung in GdBrH_x an. Die Abkühlkurve entspricht in ihrer Temperaturabhängigkeit und der Größenordnung des Absolutwertes denen der Probe mit GdBrH_x als Ausgangsstanz.

Was die kontaktlosen Messungen betrifft, zeigt Abb. 3 die Temperaturabhängigkeit der Änderung Δ der inversen Güte, sowie die relative Frequenzverschiebung δ für GdBrH_x im Vakuum und für GdBrH_2 in H_2 -Atmosphäre, wobei Probengröße und -form in beiden Fällen gleich sind ($v_s = 5 \text{ mm}^3$). Allen Heizzyklen lag jeweils das gleiche Temperaturprofil zugrunde: Aufheizen von Raumtemperatur (RT) auf $T > 800 \text{ K}$ in 100 Minuten; konstante Temperatur bei $T \gtrsim 800 \text{ K}$ während 200 Minuten; Abkühlen auf RT in 100 Minuten.

Die Anfangswerte weisen für die beiden Verbindungen charakteristische Unterschiede auf: δ ist für GdBrH_x immer $> 3.5 \cdot 10^{-3}$, für GdBrH_2 dagegen stets $< 1.8 \cdot 10^{-3}$. Der Wert für GdBrH_x stimmt gut mit dem theoretischen Wert [9]

$$\delta_{\max}^{\text{th}} = 4 \cdot 10^{-3}$$

für die maximale Frequenzverschiebung überein: GdBrH_x verhält sich bezüglich δ metallisch. Für GdBrH_2 berechnet man unter der Annahme $\delta_{\text{RT}} \approx \delta_{\min}$ eine statische DK von 5.4. Die Anfangswerte von Δ streuen wesentlich mehr, aber i.a. gilt $\Delta_{\text{RT}}(\text{GdBrH}_x) > \Delta_{\text{RT}}(\text{GdBrH}_2)$. Sowohl für GdBrH_x (im Vakuum) als auch für GdBrH_2 (in H_2) ergeben sich nach der Wärmebehandlung wieder die Ausgangswerte für Δ und δ . In beiden Fällen ändert sich δ zwischen RT und $\sim 800 \text{ K}$ um etwa den gleichen Betrag ($0.8 - 1 \cdot 10^{-3}$), was für GdBrH_x größtenteils von der temperaturabhängigen Resonanzfrequenzverschiebung des leeren Resonators herröhrt. Dagegen ergibt sich für $\Delta(T)$ ein charakteristischer Unterschied. Während Δ für GdBrH_2 um einen Faktor 3–4 zunimmt, findet man für GdBrH_x eine wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit (Faktor < 1.2); die Temperaturabhängigkeit der Güte des leeren Resonators ist vernachlässigbar klein. Dieser Befund kann im Einklang mit den 2-Elektroden-Messungen interpretiert werden, nämlich mit thermisch aktiver Leitfähigkeit für den Halbleiter GdBrH_2 und mit temperaturunabhängiger Leitfähigkeit für das stark gestörte Metall GdBrH_x . Bei den Versuchen mit GdBrH_2 wurde ein H_2 -Druck von $\gtrsim 1 \text{ at}$ eingestellt. Bei zu kleinen H_2 -Drücken gibt GdBrH_2 bei Erhitzen Wasserstoff ab. Abbildung 4

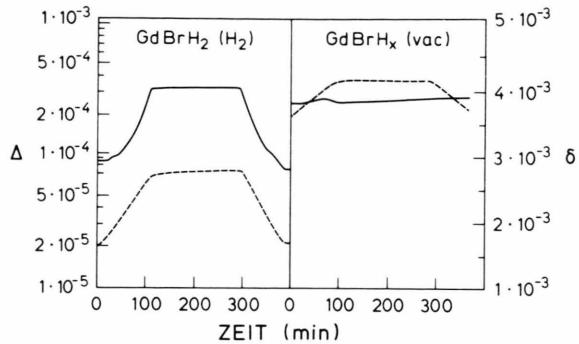


Abb. 3. Zeitliche Änderung von Δ und δ für GdBrH_2 (H_2 -Atmosphäre) und GdBrH_x (Vakuum) während eines Temperaturzyklus: 100 min aufheizen, 200 min konstante Temperatur ($\approx 800 \text{ K}$), 100 min abkühlen. Gestrichelte Kurve: δ .

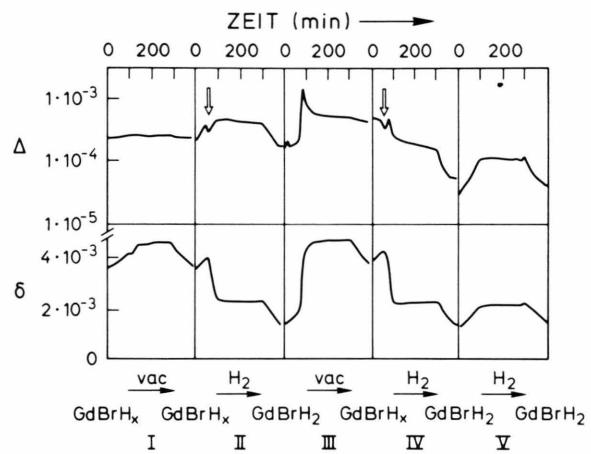
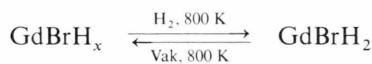


Abb. 4. Zeitliche Änderung von Δ und δ für GdBrH_x während gleicher Temperaturzyklen bei unterschiedlichen Bedingungen. Die Pfeile weisen auf den Beginn der H_2 -Aufnahme hin.

faßt eine Serie von Aufheizzyklen zusammen, die an derselben Probe GdBrH_x als Ausgangsstanz durchgeführt wurden. Zyklus I, $\text{GdBrH}_x/\text{Vak.}$, zeigte ein der Abb. 3 rechts entsprechendes Verhalten; beim Abkühlen auf RT werden wieder die Ausgangswerte erreicht. In Zyklus II wurde GdBrH_x hydriert. Dabei nimmt δ wie erwartet vom „metallischen“ Wert $\delta_{\max} = 3.7 \cdot 10^{-3}$ auf den „nichtmetallischen“ Wert $\delta_{\min} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ab (jeweils RT-Werte). Entsprechend dem Abb. 1 zugrunde liegenden Modell sollte dabei Δ ein Maximum durchlaufen, wobei $\Delta_{\max} = \delta_{\max} - \delta_{\min} = 2.1 \cdot 10^{-3}$ gilt. Dieses Verhalten wird nicht beobachtet.

Zyklus III erfolgte wiederum unter Vakuumbedingungen. Dabei steigt die relative Resonanzfrequenzverschiebung auf einen für GdBrH_x typischen Wert an. Die inverse Güteänderung Δ durchläuft diesmal ein Maximum, $\Delta_{\max} = 1.15 \cdot 10^{-3}$, das aber wesentlich kleiner als der erwartete theoretische Wert ist. Zyklus IV wurde unter den gleichen Bedingungen wie Zyklus II durchgeführt, was sich im annähernd identischen Verhalten von δ widerspiegelt. Dagegen zeigt Δ einen von den vorangehenden Zyklen abweichenden Verlauf. Der abschließende Zyklus V, $\text{GdBrH}_2/\text{H}_2$, zeigt ein Verhalten ähnlich Abb. 3 links und bestätigt damit die Annahme, daß tatsächlich GdBrH_x in GdBrH_2 umgewandelt wurde. Entsprechende Zyklenreihen mit GdBrH_2 als Ausgangssubstanz führten zu einem vergleichbaren Ergebnis.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:
Bei der reversiblen Reaktion



entspricht die relative Frequenzverschiebung reproduzierbar einem Metall-Halbleiter- bzw. Halbleiter-Metall-Übergang. Dagegen zeigt die Änderung der inversen Güte einen nicht-reproduzierbaren Verlauf,

der in keinem Fall dem Abb. 1 zugrunde liegenden Modell entspricht. Dieses Verhalten ist allerdings für gepreßte Pulverproben nicht ungewöhnlich. Man muß daraus schließen, daß zumindest eine der Voraussetzungen dieses Modells, ϵ' konstant oder $|\epsilon'| \ll \epsilon''$ und Stoßfrequenz \ll Meßfrequenz, nicht erfüllt ist. Auch eine Behandlung der Probe als zusammengesetztes Medium, etwa entsprechend den Modellen von Böttcher [10] oder Genzel und Martin [11], ändert den in Abb. 1 wiedergegebenen theoretischen Verlauf von δ und Δ als Funktion der Leitfähigkeit nicht. Eine quantitative Aussage über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Reaktion $\text{GdBrH}_x \xrightleftharpoons[-\text{H}_2]{+\text{H}_2} \text{GdBrH}_2$ ist deshalb aus den Mikrowellenmessungen nicht möglich. Andererseits kann die Reaktion mit Hilfe von $\Delta(T)$ *in situ* beobachtet werden. Danach setzt die Reaktion $\text{GdBrH}_2 \xrightarrow{\text{Vak.}} \text{GdBrH}_x$ um 750 K ein. Dagegen beginnt die H_2 -Aufnahme von GdBrH_x schon bei $T \lesssim 650$ K. Charakteristisch für diese Reaktion ist ein häufig beobachtetes relatives Minimum in $\Delta(T)$ bei etwa 600 K (siehe die Pfeile in Abbildung 4).

Wir danken den Herren R. Eger und H. Diem für ihre Mitarbeit bei Probenpräparation und Leitfähigkeitsmessung.

- [1] A. Simon, Hj. Mattausch u. R. Eger, Z. anorg. allg. Chem. **550**, 50 (1987).
- [2] J. Burdett u. G. J. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **109**, 4092 (1987).
- [3] Hj. Mattausch, W. Schramm, R. Eger u. A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. **530**, 43 (1985).
- [4] A. Brukl, Angew. Chem. **52**, 152 (1939).
- [5] G. Meyer u. P. Ax, Mater. Res. Bull. **17**, 1447 (1982).
- [6] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 11 (1970).
- [7] L. I. Buranov u. I. F. Shchegolev, Prib. Tek. Eksp. **2**, 171 (1971).
- [8] N. P. Ong, J. Appl. Phys. **48**, 2935 (1977).
- [9] W. Bauhofer, J. Phys. E: Sci. Instrum. **14**, 934 (1981).
- [10] C. J. Böttcher, Theory of Electric Polarization, Elsevier, Amsterdam 1952.
- [11] L. Genzel u. T. P. Martin, Surface Sci. **34**, 33 (1973).