

# Einkristalle der Hydride der Seltenen Erden : die thermodynamischen Aspekte

Autor(en): **Bischof, R.E. / Kaldis, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **55 (1982)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-115287>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Einkristalle der Hydride der Seltenen Erden: die thermodynamischen Aspekte

Von R. E. Bischof und E. Kaldis, Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Höggerberg, CH-8093 Zürich

(30. IV. 1982)

Viele wichtige Eigenschaften der Hydride der Seltenen Erden ( $\text{SEH}_x$ ) können nicht ohne Einkristalle untersucht werden. Eine mögliche Methode zu deren Herstellung scheint die kontrollierte Fällung mit Wasserstoff aus der Metallschmelze zu sein. Dazu sind die genauen Kenntnisse der Phasendiagramme, die gleichzeitig die Basis für ein umfassendes Verständnis der binären Hydride bilden, unerlässlich. Zu diesem Zweck scheint es uns erforderlich die  $T-x$  Phasendiagramme der leichten SE unter Berücksichtigung der Lage des kritischen Punktes der Mischungslücke (Zweiphasengebiet, bestehend aus  $\text{SE}_{(s)}$  und  $\text{SEH}_{x(s)}$ ) zu klassifizieren.

Typ A: Der kritische Punkt liegt *unterhalb* der Solidus Linie der Mischkristalline  $\text{SE}_{(l)} + \text{SEH}_{x(s)}$ .

Typ B: Der kritische Punkt liegt *oberhalb* der Solidus Linie der Mischkristalline.

Das einfachste  $T-x$  Phasendiagramm des Typs A setzt sich aus drei charakteristischen Bereichen zusammen: Nämlich aus einer Mischungslücke, einem Homogenitätsbereich, der das Gebiet von  $0 < x < 3$  umfasst und einer Solidus-Liquidus-Linie, die den Homogenitätsbereich nach oben abschliesst. Den Typ B erkennt man an der charakteristischen Linie, die die Grenze zwischen der Mischungslücke und der Mischkristalline bildet.

Zum Typ A gehört das System La-H [1]. Das System Nd-H [2] kann noch nicht zum Typ A gezählt werden, weil der Hochtemperaturteil des Phasendiagramms experimentell nicht belegt ist. Das System Ce-H [3] gehört wahrscheinlich dem Typ B an.

Das Phasendiagramm des Typs A wirft das folgende Problem auf. Die Struktur des Metalls nahe des Schmelzpunktes ist kubisch raumzentriert (bcc), die der Hydride bei niedriger Temperatur jedoch kubisch flächenzentriert (fcc). Da in einem Homogenitätsbereich nur ein einziger Strukturtyp auftreten darf, muss eine Phasenumwandlung, bcc nach fcc, erfolgen. Für die Züchtung von perfekten Einkristallen ist diese strukturelle Umwandlung von Bedeutung, weil ihre Anwesenheit das Gitter der Einkristalle verzerren und viele Defekte einführen würde. Die Phasenumwandlung konnte bis heute noch nicht nachgewiesen werden, dennoch glauben wir, dass sie im Prinzip thermodynamisch nachgewiesen

werden kann. Um dies zu erreichen, haben wir P-x Isothermen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Daraus lassen sich ermitteln: 1) Die verschiedenen Phasengrenzen und die genaue Form der Mischungslücke, 2) die absoluten Dampfdrücke der anwesenden Phasen und 3) ihre Temperaturabhängigkeit (Van't Hoff-Gleichung), die die Bildungsenthalpie des Hydrides liefert.

Für diese Messungen haben wir als erstes System das Pr-H gewählt. Der um 100°C tiefere Schmelzpunkt von Pr gegenüber Nd liess ein Phasendiagramm des Typs B als möglich erscheinen. Mit den Messungen bis 1150°C lässt sich noch keine Zuordnung machen. Eine Anomalie der metallreichen Phasengrenze des Hydrides im Bereich  $900 < T < 1100$  und  $1.5 < x < 2$  deutet auf eine eventuell vorhandene Phasenumwandlung hin. Weitere Messungen in diesem Temperaturbereich werden mehr Information liefern. Die Bildungswärme des Hydrides  $\text{PrH}_2$  ist  $\Delta H_f = (-48.8 \pm 1.0)$  kcal.

Die Benützung dieser thermodynamischen Daten hat die Züchtung von  $\text{PrH}_{2.7}$ -Kristallen mit Dimensionen von  $2 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$  und einer Gitterkonstanten von  $a = (5.483 \pm 0.001) \text{ \AA}$  (Gandolfi-Methode) erlaubt. Die Perfektion dieser Kristalle muss allerdings noch untersucht werden, weil sie keine Spaltflächen zeigen. Die chemische Zusammensetzung der Hydride wurde aus der Differenz der zugegebenen und der nicht-reagierten Wasserstoffgasmenge berechnet. Optische Reemissionsmessungen [4] haben gezeigt, dass  $\text{PrH}_{2.7}$  ein Metall ist.

Im System Eu-H haben wir durch P-T-x Messungen einen erheblichen nichtstochiometrischen Bereich festgestellt. Debye-Scherrer Röntgendiagramme von Europiumdihydrid lassen sich eindeutig indizieren. Die Gitterkonstanten der orthorombischen Elementarzelle betragen:

$$\begin{array}{llll} \text{EuH}_2 [5] & a = 6.21 [2] \text{ \AA} & b = 3.77 [2] \text{ \AA} & c = 7.16 [2] \text{ \AA} \\ \text{EuH}_2 [6] & a = 6.254 [7] \text{ \AA} & b = 3.806 [4] \text{ \AA} & c = 7.212 [7] \text{ \AA} \\ \text{Diese Arbeit} & a = 6.252 [4] \text{ \AA} & b = 3.808 [4] \text{ \AA} & c = 7.196 [4] \text{ \AA} \end{array}$$

Optische Reemissionsmessungen ergeben, dass das ferromagnetisch  $\text{EuH}_2$  ein Halbleiter ist. Dieser *neue ferromagnetische Halbleiter* hat eine verbotene Zone von ca. 1.85 eV. Der hohe Curiepunkt verglichen mit den Eu-Chalkogeniden [8] ist auf den vermutlich kleineren Eu-Eu Abstand in dieser Struktur zurückzuführen.

$$\begin{array}{ll} \text{EuO:} & E = 1.11 \text{ eV, } T_c = 69 \text{ K} \\ \text{EuS:} & E = 1.64 \text{ eV, } T_c = 16 \text{ K} \\ \text{EuSe:} & E = 1.78 \text{ eV, } T_c = 4.6 \text{ K} \\ \text{EuH}_2: & E = 1.85 \text{ eV, } T_c = 18 \text{ K (4) } T_c = 24 \text{ K (7)} \\ \text{EuTe:} & E = 2.00 \text{ eV, } T_N = 11.6 \text{ K} \end{array}$$

Einkristalle von  $\text{CeH}_{2.9}$  von  $3 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$  wurden zum Vergleich gezüchtet. Sie haben eine Gitterkonstante von  $a = (5.541 \pm 0.002) \text{ \AA}$ . Die Reemissionsmessung (4) zeigt eindeutig den halbleitenden Charakter dieser Verbindung.

#### REFERENCES

- [1] D. T. PETERSON and J. A. STRAATMANN, *J. Phys. Chem.* 70, 2980 (1966).  
 [2] D. T. PETERSON, T. J. PARKIE and J. A. STRAATMANN, *J. Less Common Metals*, 23, 177 (1971).

- [3] G. G. LIBOWITZ and J. G. PACK, J. Phys. Chem. Solids Suppl. 129, (1966).
- [4] R. E. BISCHOF, E. KALDIS and P. WACHTER, Proceedings ICM 1982, Kyoto (wird veröffentlicht).
- [5] W. L. KORST and J. C. WARF, Acta Cryst. 9, 452 (1956).
- [6] J. M. HASCHKE and M. R. CLARK, High Temp. Sci. 7, 152.
- [7] R. L. ZANOWICK and W. E. WALLACE, Phys. Rev. 126, 537 (1962).
- [8] P. WACHTER, *Europiumchalcogenides: EuO, EuS, EuSe and EuTe*. in "Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths" Vol. 2, p. 507 ff. Editor: K. A. Gschneidner and L. Eyring North-Holland Pub. Comp. 1979.