

<b>Zeitschrift:</b>	Helvetica Physica Acta
<b>Band:</b>	55 (1982)
<b>Heft:</b>	3
<b>Artikel:</b>	Einkristalle der Hydride der Seltenen Erden : die thermodynamischen Aspekte
<b>Autor:</b>	Bischof, R.E. / Kaldis, E.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-115287">https://doi.org/10.5169/seals-115287</a>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 16.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Einkristalle der Hydride der Seltenen Erden: die thermodynamischen Aspekte

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

(30. IV. 1982)

Viele wichtige Eigenschaften der Hydride der Seltenen Erden ( $SEH_x$ ) 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  $SE_{(s)}$  und  $SEH_{x(s)}$ ) zu klassifizieren.

Typ A: Der kritische Punkt liegt *unterhalb* der Solidus Linie der Mischkristalllinse  $SE_{(l)} + SEH_{x(s)}$ .

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

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-Linse, die den Homogenitätsbereich nach oben abschliesst. Den Typ B erkennt man an der charakteristischen Linie, die die Grenze zwischen der Mischungslücke und der Mischkristalllinse 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  $a = (5.483 \pm 0.001)$  Å (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 Reemissions-messungen [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:

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

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  $a = (5.541 \pm 0.002)$  Å. 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. Eyling North-Holland Pub. Comp. 1979.