



Doctoral Thesis

Thermodynamische Untersuchungen an Hydriden der seltenen Erden

Author(s):

Bischof-Furrer, Richard Ernst

Publication Date:

1984

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000320066> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7510

T H E R M O D Y N A M I S C H E U N T E R S U C H U N G E N
A N H Y D R I D E N D E R S E L T E N E N E R D E N

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Richard Ernst Bischof-Furrer
Dipl. Chemiker, Universität Zürich
geboren am 14. März 1948
von Zürich und Eggersriet SG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Wachter
PD Dr. E. Kaldis

1984

Abstract

An intensive investigation of the properties of the rare earth (RE) hydrides is presently taking place in many laboratories of the world. The results show that for further progress it is necessary to have single crystals and achieve controlled variation of the materials-synthesis conditions in order to optimize the physical properties. It is often forgotten though, that both are based on a good knowledge of the thermodynamic properties of the RE-hydrides which are experimentally very difficult to measure. In this work, a first attempt is made to measure systematically the thermodynamic phase-relationships at higher temperatures of the hydrides both of the light RE Ce, La, Pr and the divalent RE Eu and Yb as well as to clarify some contradictions existing in the sparse literature data. The results are used to devise strategies for crystal growth and apply them to the growth of the first single crystals of these compounds.

For the construction of the two dimensional T-x phase diagram, the p-x isotherms have been measured in the temperature range $860^{\circ}\text{C} < T < 1150^{\circ}\text{C}$ (duration of one measurement up to 30 hours!). Pointwise investigations of the Yb-H₂-system have been performed using an autoclave with max. pressure of 120 bar and max. temperature of 300°C . For most samples structural investigations, chemical and spark-source mass spectrographic analysis as well as characterization of the physical properties have been performed.

The results show that contrary to the literature data, the phase diagram of the La-H₂-system does not show a critical point of the miscibility gap (La + LaH₂) up to 1150°C . From the dissolution of the fcc(LaH₂)- in the bcc(β -La)-lattice strong stresses appear, leading to a repulsive interaction which destabilizes the high temperature solid solutions (homogeneity range La-LaH₂). The phase diagram must therefore be considered as peritectic.

Applied to crystal growth, this leads to controlled precipitation of the hydride in the H_2 -saturated melt of the RE metal. This new La- H_2 phase diagram is in qualitative agreement with an earlier suggestion of Libowitz for the Ce- H_2 -system. For a critical investigation of this proposed Ce- H_2 phase diagram eight p-x isotherms were measured. Our results showed that the phase boundaries must be appreciably shifted but the diagram remains peritectic. The up to now unknown phase diagram of the Pr- H_2 -system was also measured. A peritectic diagram is very probable. Based on our results of the La- H_2 -, Ce- H_2 - and Pr- H_2 -systems, a phase diagram for the Nd- H_2 -system has been proposed without a critical point therefore contracting a suggestion in the literature. All these phase diagrams are characterized by an appreciable stabilization of the metal lattice with increasing dissolution of hydrogen. This leads e.g. to an increase of the m. pt. of La by $\approx 300^\circ C$ and a concentration of the dissolved hydrogen in the bcc-La up to 45% at H. Based on these investigations, crystals of $LaH_{2.98}$ and $PrH_{2.70}$ were grown for the first time. For comparison $CeH_{2.95}$ has also been grown.

The results of the investigation of the divalent RE Eu and Yb give a different picture. The high partial pressures of H_2 (up to 100 bar) confine the temperature down to max. $300^\circ C$. Due to technical reasons, the investigations are restricted in the p-T range where kinetics and not thermodynamics are rate determining. Therefore, only some qualitative data can be given for these phase diagrams. Fortunately, an application of the experimental observations during the measurement of the isotherms led to a quite different method of crystal growth (sublimation in sealed Mo-crucible) for YbH_2 and EuH_2 . This work led then to the discovery of the new ferromagnetic semiconductor EuH_2 . This has been assumed in the past but has never been proven.

Zusammenfassung

Die intensive Untersuchung der Hydride der Seltenen Erden (SE), mit der sich viele Laboratorien der Welt beschäftigen, stösst seit langem auf die Notwendigkeit der Verwendung von Einkristallen und der Optimierung der physikalischen Eigenschaften durch kontrollierte Veränderung der Herstellungsbedingungen. Basis für beides, leider selten erkannt, ist die Beherrschung der thermodynamischen Eigenschaften der SE-Hydride, die auf grosse experimentelle Schwierigkeiten stösst. In der vorliegenden Arbeit wird der erste Versuch gemacht, die thermodynamischen Phasenverhältnisse bei höheren Temperaturen der Hydride der leichten SE, Ce, La, Pr sowie der zweiwertigen Eu und Yb systematisch zu untersuchen und Widersprüche in den vorhandenen spärlichen Untersuchungen abzuklären. Die Ergebnisse werden benützt, um Strategien zur Kristallzüchtung zu formulieren sowie erste Kristalle zur Ueberprüfung dieser Methoden zu züchten.

Zur Konstruktion der zweidimensionalen T-x Phasendiagramme wurden die p-x Isothermen im Temperaturbereich $850^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1150^{\circ}\text{C}$ gemessen (ununterbrochene Messdauer bis zu 30 Stunden!). Punktweise p-T Untersuchungen wurden im Autoklav ($p_{\text{max}} = 120 \text{ bar}$, $T_{\text{max}} = 300^{\circ}\text{C}$) für das Yb-H₂-System durchgeführt. Eine erste strukturelle, chemisch analytische, massenspektrographische und physikalische Charakterisierung wurde für die Proben durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass, im Gegensatz zur Literatur, das Phasendiagramm La-H₂ keinen diskreten kritischen Punkt der Mischungslücke La + LaH₂ bis 1150°C aufweist. Bei der Auflösung des fcc(LaH₂)- im bcc(β -La)-Gitter führen die Gitterspannungen zu Abstossungskräften, die jeder Wahrscheinlichkeit nach, eine Hochtemperatur Mischbarkeit (Homogenitätsbereich La-LaH₂) nicht zulassen. Das Phasendiagramm muss als peritektisch betrachtet werden. Die daraus resultierende Konsequenz für die Kristall-

züchtung ist die kontrollierte Fällung des Hydrids aus der Metallschmelze. Somit befindet sich das La-H₂ Phasendiagramm in qualitativem Einklang mit dem früheren Vorschlag von Libowitz für das Ce-H₂-System. Zur Ueberprüfung dieses Vorschlages wurden im Ce-H₂-System acht Isothermen neu gemessen. Erhebliche Verschiebungen der Phasengrenzen sind notwendig, aber der peritektische Charakter bleibt erhalten. Das Phasendiagramm des bis jetzt nie untersuchten Pr-H₂-Systems wurde auch gemessen und zeigt ähnlichen Charakter. Ein Vorschlag für den Hochtemperaturbereich vom Nd-H₂ Phasendiagramm wurde gemacht, auf die La-H₂-, Ce-H₂- und Pr-H₂-Systeme basierend. Charakteristisch für alle diese Phasendiagramme ist eine erhebliche Stabilisierung des Gitters der SE, die durch eine Erhöhung des Schmelzpunktes von La von ca. 300°C und eine Auflösung von 45% at H manifestiert wird. Diese Untersuchungen haben die erstmalige Kristallzüchtung von Einkristallen von LaH_{2.98} und PrH_{2.70} sowie die Züchtung von CeH_{2.95} ermöglicht.

Ein ganz anderes Bild geben die Untersuchungen der zweiwertigen SE Eu und Yb. Die hohen H₂-drucke (bis 100 bar) lassen nicht höhere Temperaturen als 300°C zu. Unter diesen technischen Bedingungen durchgeführte Reaktionen sind aber kinetisch gehemmt, sodass nur qualitative Aussagen über das Phasendiagramm gemacht werden können. Trotzdem konnte eine glückliche Anwendung der experimentellen Beobachtungen während der Messung der Isothermen zu einer ganz anderen Kristallzüchtungsmethode (Sublimation im geschlossenen Mo-Tiegel) führen. Diese Arbeiten haben dann zur Entdeckung des neuen ferromagnetischen Halbleiters EuH₂ geführt, der lange vermutet aber nie als solcher bewiesen wurde. Ferner war es möglich zu zeigen, dass eine kubische metastabile YbH₂-Phase nicht mit den in der Literatur angegebenen Methoden herstellbar ist. Strukturelle Untersuchungen an YbH₂, YbH_{2.56} und EuH₂ haben eine genauere kristallographische Charakterisierung dieser interessanten Verbindungen gebracht.