

HIDROGENO EN INTERMETALICOS DE ESTRUCTURA Ti_2Ni .

S. M. Van Eek¹, A. F. Pasquevich² y F. H. Sánchez³

Laboratorio de Espectroscopia Nuclear e Interacciones Hiperfinas (LENIH),
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
CC67 - 1900 La Plata, Argentina.
e-mail: vaneek@venus.fisica.unlp.edu.ar

M. Forker

Institut für Strahlen und Kernphysik (ISKP), Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn,
Nussallee 14-16, D-53115 Bonn, Alemania.

El Hf_2Fe y el Hf_2Co pertenecen a una familia de compuestos que presenta la estructura cúbica del tipo Ti_2Ni y tiene la capacidad de absorber hidrógeno. Ambos compuestos pueden ser estudiados simultáneamente mediante efecto Mössbauer (EM) y por correlaciones angulares perturbadas (CAP) empleando como sondas el ^{57}Fe y el ^{181}Hf respectivamente. Se efectuaron medidas CAP y EM sobre el Hf_2FeH_x . El intermetálico Hf_2CoH_x fue analizado con EM sustituyendo una pequeña cantidad de Co por ^{57}Fe . Ambos compuestos fueron estudiados mediante difracción de rayos X de polvos (DRX). Se presenta un orden de llenado con hidrógeno de sitios intersticiales, según el cual se explica el cambio de los corrimientos isoméricos. Los datos de DRX aportan el conocimiento de la expansión de la red a medida que el hidrógeno es absorbido. Esta expansión más una contribución por vecino explican el aumento del corrimiento isomérico al hidrogenar.

The compounds Hf_2Fe and Hf_2Co belong to a family that presents the Ti_2Ni cubic structure and has the ability of hydrogen absorption. Both compounds can be studied simultaneously by Mössbauer effect (ME) and by perturbed angular correlations (PAC) using the probes ^{57}Fe and ^{181}Hf respectively. PAC and ME measurements were performed on Hf_2FeH_x . The intermetallic Hf_2CoH_x was analysed with ME by a substitution of a small amount of Co by ^{57}Fe . Both compounds were studied by X-rays diffraction of powders (XRD). An order of filling the interstitial sites by hydrogen atoms, is presented, with which the changes observed in the isomeric shifts can be explained. The lattice expansion due to the hydrogen absorption has been measured by XRD. This expansion plus a neighbourhood contribution term explain the increasing values of the isomeric shift while hydrogenating.

I. INTRODUCCION

Los compuestos Hf_2Fe y Hf_2Co pueden absorber varios átomos de hidrógeno (H) por fórmula unidad de manera reversible. Presentan estructura cúbica del tipo Ti_2Ni antes y después de hidrogenados y al iniciar un estudio sobre ambos se esperan encontrar características comunes. La celda unidad contiene gran cantidad de intersticios, donde se ubican los átomos H. En el compuesto Hf_2FeH_x ha sido determinada la ocupación de los intersticios para algunos valores de x mediante difracción de neutrones (ver Tabla 1). La celda unidad contiene 96 átomos, 32 átomos de hierro en el sitio 32e y átomos de hafnio en dos sitios cristalográficamente distinguibles: HfI con 48 átomos y HfII con 16 átomos.

Mediante las técnicas efecto Mössbauer (EM) y correlaciones angulares perturbadas (CAP) es posible observar las variaciones de los parámetros hiperfinos asociados a las sondas ^{57}Fe y ^{181}Hf respectivamente, en función de la cantidad de hidrógeno. Mediante la combinación de ambas técnicas se intenta modelar la ocupación de átomos H en la red intermetálica

II. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los compuestos son preparados mediante fusión de sus componentes en vacío por acción de un cañón de electrones o en horno de arco bajo atmósfera de argón. Luego se les efectúa un recocido durante 60 hs. en vacío a $1000^{\circ}C$ a fin de remover inhomogeneidades.

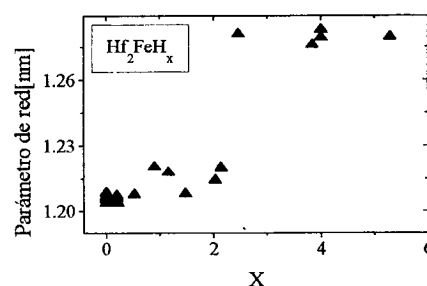


Figura 1. Se muestran los valores del parámetro de red en el compuesto Hf_2FeH_x medidos mediante XRD a temperatura ambiente.

¹ Becaria UNLP

² Investigador CICPBA

³ Investigador CONICET

TABLA 1: LOS INTERSTICIOS DE LA CELDA DEL Ti_2Ni SE MUESTRAN CON SU COORDINACIÓN, LOS DATOS DE SUS POBLACIONES Y DISTANCIAS ATOMO-INTERSTICIO⁽¹⁾.

Intersticio	coordinación	Hf ₂ FeD~ ₃ T=4K	Hf ₂ FeD~ ₄ T=10K	Hf ₂ FeD~ ₅ T=10K	n°por fórmula unidad
tetraedral D(1)	HfI) ₃ Fe)				1
tetraedral D(2)	HfI) ₂ HfII)Fe)		0.15(4)	0.46(4)	6
tetraedral D(3)	HfI) ₃ Fe)	2.28(6)	2.72(5)	2.62(4)	3
tetraedral D(4)	HfI)HfII)Fe) ₂		0.28(3)	0.30(2)	3
tetraedral D(5)	Fe) ₄				0.25
tetraedral D(6)	HfII)Fe) ₃				1
octaedral	HfI) ₆				0.25
octaedral	HfII) ₆				0.5
triangular T ₁	HfI) ₃	0.53(2)	1.0	1.0	1

En las medidas EM la sonda utilizada fue el núcleo ⁵⁷Fe presente naturalmente en el hierro en un 2.14%. El Hf₂Co fue preparado sustituyendo un porcentaje similar de Co por ⁵⁷Fe. Las medidas CAP se efectuaron sobre el Hf₂FeH_x, el núcleo sonda usado fue el ¹⁸¹Hf, el cual resulta de la activación del ¹⁸⁰Hf con neutrones térmicos.

La hidrogenación se efectúa llevando el material a 1000°C durante unos segundos, encerrado bajo una atmósfera de hidrógeno en un volumen conocido. Al bajar la temperatura se observa que la presión desciende adoptando finalmente un valor menor que el inicial, de donde se deduce la cantidad de hidrógeno absorbida por el material.

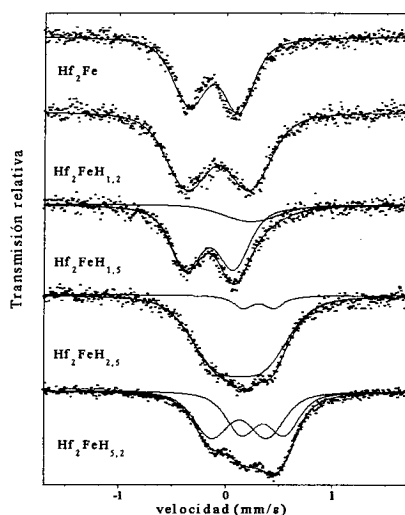


Figura 2: en el compuesto Hf₂FeH_x el ajuste de los espectros EM se realiza con distribuciones de Δ_{QS} . Hasta la concentración $x=1.2$ sólo es necesario un sitio.

III. RESULTADOS

Además de CAP y EM se utilizó la técnica de difracción de rayos X de polvos (DRX) a fin de determinar la magnitud del parámetro de red y verificar la estructura de las muestras. Las medidas CAP fueron hechas con un arreglo de cuatro detectores BaF₂, con una resolución de 0.7ns. Los detalles de la recolección de datos y su posterior tratamiento se encuentran en la literatura⁽²⁾. Los experimentos EM fueron realizados con espectrómetros convencionales de aceleración constante bajo geometría de transmisión usando fuentes de ⁵⁷CoRh.

Los espectros fueron analizados asumiendo distribuciones gaussianas de líneas lorentzianas (perfiles de Voigt)⁽³⁾. Las muestras fueron del espesor ideal 7.4mg/cm².

Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente. Resultados de los espectros de DRX se muestran en la figura 1.

Los espectros EM del Hf₂FeH_x se muestran en la figura 2. Los puntos experimentales fueron ajustados mediante una distribución de interacciones cuadrupolares eléctricas Δ_{QS} . Fue necesaria una sola distribución de Δ_{QS} hasta $x=1.2$ y a partir de la concentración $x=1.5$ se utilizaron dos para lograr el ajuste. El Δ_{QS} medio de las distribuciones fluctúa alrededor de un valor promedio en ambos sitios, $\langle\Delta_{QS_I}\rangle=0.50$ mm/s y $\langle\Delta_{QS_{II}}\rangle=0.32$ mm/s. Las poblaciones también fluctúan alrededor del valor $\langle f_i \rangle=85\%$ siendo, sin embargo en $x=3.3$ $f_i=72\%$ y en $x=5.2$, $f_i=55\%$.

El corrimiento isomérico (δ_{IS}) es sensible a la densidad electrónica en el sitio nuclear y por ello varía con el volumen disponible para el átomo sonda y debido a la interacción electrónica entre las sondas y los átomos de hidrógeno. Los valores de la variación del corrimiento isomérico ($\Delta\delta_{IS}$), $\Delta\delta_{IS}(x)=\delta_{IS}(x)-\delta_{IS}(0)$

obtenidos para ambos sitios se muestran en la figura 3, siendo $\delta_{IS}(0) = -0.128 \text{ mm/s}$ para el Hf_2FeH_x .

En la figura 4 se muestran los espectros EM del Hf_2CoH_x . Los datos experimentales fueron ajustados mediante una sola distribución de Δ_{QS} cuyos valores fluctúan alrededor del valor promedio $\langle \Delta_{QS} \rangle = 0.60 \text{ mm/s}$. En la figura 5 se muestra $\Delta\delta_{IS}$ en función del contenido de hidrógeno (x) y $\Delta\delta_{IS}$ que resulta de tener en cuenta sólo la expansión de la red o una contribución total por vecino, como se discutirá más adelante. El $\delta_{IS}(0) = -0.096 \text{ mm/s}$.

La interacción cuadrupolar eléctrica se observa con la técnica CAP mediante el valor de la frecuencia ω_Q . Esta frecuencia es proporcional al valor de la componente principal del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) que interactúa con la sonda ^{181}Hf . El GCE depende de la distribución de carga en torno de la sonda y varía consecuentemente con la hidrogenación. En el compuesto Hf_2FeH_x los espectros CAP se ajustan mediante las frecuencias ω_{Q1} y ω_{Q2} . Estas frecuencias corresponden a la interacción observada en ambos sitios cristalográficos HfI y HfII respectivamente.

A bajas concentraciones de H se observan las interacciones propias del compuesto Hf_2Fe , con una distribución y valores de frecuencias ω_{Q1} en aumento con x (ver figura 6). La frecuencia ω_{Q11} que es de 17 Mrad/s en el compuesto sin hidrogenar y mantiene siempre su pequeña amplitud, también se incrementa.

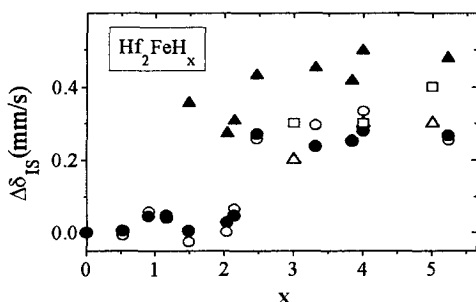


Figura 3: se muestran los δ_{IS} medidos sobre el Hf_2FeH_x respecto de los valores en el compuesto sin hidrogenar. Los círculos corresponden a la interacción primitiva y los triángulos llenos a la interacción que aparece a partir de $x > 1.2$. Se grafican con círculos llenos los valores surgidos de considerar $\Delta\delta_{IS}$ sólo como consecuencia de la expansión del parámetro de red, según (3). Los triángulos y cuadrados corresponden, respectivamente, a los valores provenientes de la contribución total por vecinos calculados para una y otra configuración de átomos de hidrógeno próximos vecinos deducidas de las medidas de difracción de neutrones.

En $x=3.5$ el espectro ya no posee estructura alguna correspondiendo a una ancha distribución de frecuencias alrededor del valor $\omega_Q \sim 60 \text{ Mrad/s}$ ⁽⁴⁾.

Otros experimentos han mostrado que ya para $x = 1.6$ el espectro CAP corresponde a una distribución de frecuencias. Las diferencias son atribuibles a la historia del material y a los detalles de la hidrogenación.

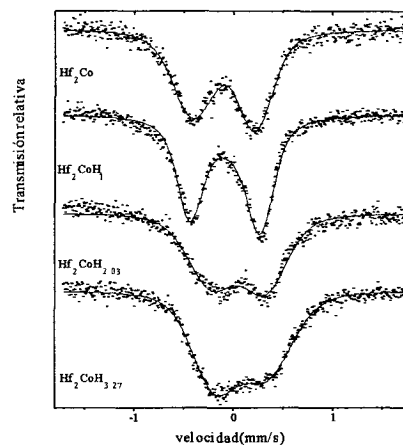


Figura 4: en el compuesto Hf_2CoH_x el ajuste de los espectros EM se realiza con una distribución de Δ_{QS} .

IV. CORRIMIENTO ISOMERICO

Según la técnica EM, el parámetro más sensible a la hidrogenación es el δ_{IS} , el cual aumenta con x . Para explicar este comportamiento se recurre a dos modelos, en el primero se tiene en cuenta que el incremento del parámetro de red aumenta el volumen disponible para el ^{57}Fe y se puede tomar como aproximación:

$$\Delta\Omega/\Omega \cong \Delta V/V \quad (1)$$

donde $\Delta\Omega/\Omega$ representa la variación porcentual del volumen disponible para el átomo de ^{57}Fe y $\Delta V/V$ la variación porcentual del volumen de la celda. Según Ingalls⁽⁵⁾:

$$\Delta\delta_{IS} = \eta \Delta\Omega/\Omega \quad (2)$$

donde $\eta = 1.37 \text{ mm/s}$. De (1) y (2) resulta

$$\Delta\delta_{IS} \cong \eta \Delta V/V \quad (3)$$

En el otro modelo se tiene en cuenta una contribución total por vecino, debida a la proximidad de la sonda con átomos H además de la contribución por el aumento de volumen disponible para el ^{57}Fe . Este modelo considera que el incremento por átomo H próximo vecino a la sonda de $+0.1 \text{ mm/s}$ observado experimentalmente⁽⁶⁾ se origina en la superposición de ambas contribuciones.

V. DISCUSIÓN

Las medidas efectuadas con DRX sobre ambos compuestos muestran que el parámetro de red crece con x manteniéndose la estructura tipo Ti_2Ni .

La influencia de los átomos de hidrógeno en el espectro EM se manifiesta en un ensanchamiento de

las líneas de absorción⁽⁷⁾ y en incrementos importantes $\Delta\delta_{IS}$.

Es sorprendente el buen ajuste que la expresión (3) ofrece al $\Delta\delta_{IS}$ del Hf_2FeH_x según se observa en la fig. 3. No obstante para explicar la aparición de sondas con otro valor de δ_{IS} es necesario recurrir al aporte de la contribución total por vecino. En el Hf_2FeH_x a partir de $x=1.5$ el ajuste con dos sitios de δ_{IS} distinto resulta imprescindible. La diferencia de δ_{IS} entre estos sitios se mantiene hasta la máxima concentración de H admitida.

Discutiremos ahora la dependencia del δ_{IS} con la ocupación de los intersticios del intermatálico con H. Si bien los datos de difracción de neutrones citados⁽¹⁾ fueron tomados a bajas temperaturas y nuestras medidas fueron realizadas a temperatura ambiente, donde se espera que el átomo H sea móvil, admitiremos que los intersticios más visitados a temperatura ambiente son los de ocupación más probable a bajas temperaturas. Aunque no se observaron efectos dinámicos en la forma de las interacciones observadas por CAP y EM, una evidencia de la movilidad es que, a bajas concentraciones de H todas las sondas en sitios cristalográficamente equivalentes observan las mismas interacciones hiperfinas. Esto significa que el escaso hidrógeno presente en la red en una o más clases de intersticios visita todos los sitios cristalográficamente equivalentes, aunque no necesariamente ocupando todos los intersticios disponibles.

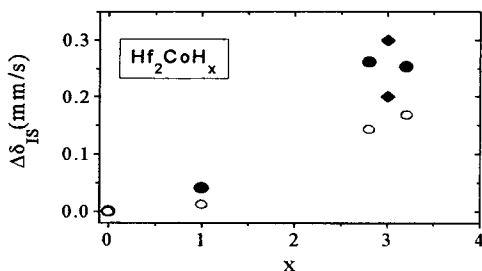


Figura 5: se muestra $\Delta\delta_{IS}$ medida con EM sobre las muestras Hf_2CoH_x en función de x . Los círculos son resultados experimentales. Las $\Delta\delta_{IS}$ que resultan del modelo de expansión de red se grafican con círculos llenos. Los diamantes corresponden a los valores provenientes de la contribución total por vecino calculados para dos y tres átomos de hidrógeno próximos vecinos deducidas de las medidas de difracción de neutrones sobre el Hf_2FeH_x .

A concentraciones de hidrógeno mayores la distorsión en la red y el requerimiento de mínimas distancias H-H resulta en una notable alteración de la probabilidad de ocupación de algunos sitios respecto de otros que eran equivalentes al principio. Si bien la

movilidad del H puede seguir siendo tan alta como a bajas concentraciones, el movimiento de los sitios huecos ocurre a velocidades notablemente menores. La existencia de estos sitios huecos es la que produce una distribución de gradiente de campo eléctrico o de frecuencias observadas por CAP y la que produce corrimientos isoméricos adicionales observados con EM.

A bajas concentraciones de H ($0 < x < 1.5$) los intersticios preferidos por los átomos H, según consideraciones de afinidad química y de espacio, son los octaedrales y el triangular⁽⁷⁾, ambos coordinados por átomos HfI. En $x=1.75$ éstos estarían completamente ocupados, entonces el hidrógeno comenzaría a ocupar los D(3) coordinados también por átomos de hierro (Fe). Cada átomo Fe coordina tres de estos sitios, resultando cuatro casos posibles: los tres

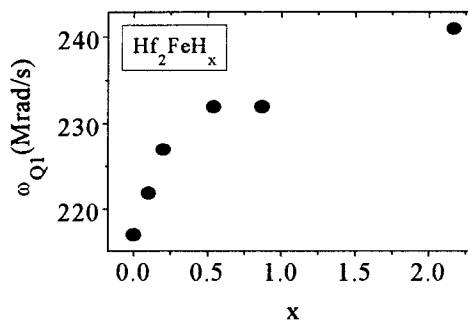


Figura 6: la variación de ω_{Q1} en función del contenido de hidrógeno resulta del ajuste de los datos experimentales obtenidos por CAP en las muestras Hf_2FeH_x . Los átomos sonda están ubicados en el sitio cristalográfico HfI.

sitios con H, solo dos ocupados, solo uno ocupado o ninguno. Según el modelo de contribución local, la vecindad con distinto número de interacción local por vecino, la vecindad con distinto número de átomos H manifiesta un δ_{IS} distinto, siendo la explicación de la aparición de otras interacciones con otros δ_{IS} . En $x \sim 3$, de la tabla 1 se extrae que hay 2.28 átomos H por fórmula unidad ocupando intersticios 96g, y 0.53 ocupando los 32e. Si las muestras no presentan inhomogeneidades un 72% de sondas ^{57}Fe observan dos H como próximos vecinos, un 28% tienen tres H próximos vecinos. En $x=3.3$ el 72% de las sondas presentan $\Delta\delta_{IS}=0.29\text{mm/s}$ y el 28% $\Delta\delta_{IS}=0.46\text{mm/s}$. Las poblaciones de los dos sitios están en buen acuerdo con el modelo.

A fin de reproducir los $\Delta\delta_{IS}$ obtenidos, se debe recurrir a la suma de las contribuciones total por vecino y de expansión de red, exp. (3). Los valores por exceso se explican si la exp. (3) sobrevalúa el $\Delta\delta_{IS}$ probablemente debido a que no tiene en cuenta que el volumen disponible para el ^{57}Fe se ve disminuido por la aparición de átomos H. La contribución local

explica la presencia de más de un sitio con distinto δ_{IS} a partir de concentraciones de H que involucran la ocupación de sitios intersticiales coordinados también por Fe en el compuesto Hf_2FeH_x .

En el Hf_2CoH_x los espectros EM se ajustan con una sola distribución de Δ_{QS} . En la figura 5 se observan los valores calculados mediante la contribución por vecino, la de Ingalls y los experimentales. En éste caso ambas aproximaciones dan valores por exceso, indicando una vez más que la exp. (3) sobrevalúa el $\Delta\delta_{IS}$. El Hf_2CoH_x presenta sólo un sitio (dentro del rango x investigado).

En el compuesto Hf_2FeH_x los espectros CAP se ajustan mediante dos interacciones cuadrupolares eléctricas, ω_{Q1} y ω_{Q2} proporcionales al valor de la componente principal del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) que experimenta el núcleo sonda en sitios HfI y $HfII$ respectivamente. Entre $x=0$ y $x=3$ ω_{Q1} crece un 10%. Este aumento del GCE puede ser explicado por el número de electrones que serían depositados por los átomos H en la banda de conducción del intermetálico una vez absorbidos. Este efecto sería el de mayor peso frente al aumento del parámetro de red, que tendería a hacer disminuir el valor del GCE.

VI. CONCLUSIONES

Según consideraciones de afinidad química y de espacio los intersticios preferidos por los átomos H en el rango $0 < x < 1.5$ son los T_1 y los octaedrales. A mayor cantidad de H absorbido es conocida la ocupación del H por medidas anteriores de difracción de neutrones sobre el Hf_2FeH_x .

Según EM el Hf_2FeH_x a $x \geq 1.5$ presenta dos interacciones cuyas $\Delta\delta_{IS}$ se explican mediante la suma de la exp. (3) a la contribución total por vecino, suponiendo los átomos H distribuidos alrededor de las sondas según la ocupación de intersticios propuesta. Se obtienen valores por exceso, al no tener en cuenta el volumen ocupado por los átomos H.

El Hf_2CoH_x presenta sólo una interacción que se modela según la expansión de red obteniendo también valores por exceso, pero se requieren más resultados experimentales para hacer una comparación con el Hf_2FeH_x .

Debido a la redistribución de átomos H alrededor de las sondas se espera un cambio en el GCE medido con CAP. Desafortunadamente aún no está a nuestro alcance un método confiable de cálculo del GCE a partir del conocimiento de la posición de los átomos H.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se desarrolló con fondos de la CICPBA, CONICET y UNLP. Uno de nosotros (S.

M. V. E.) agradece a la DAAD por haber financiado su visita al ISKP.

REFERENCIAS

- 1 Soubeyroux J. L., D. Fruchart, S. Derdour, P. Vuillet and A. Rouault. Journal of the Less. Comm. Met. 129: 187-195(1987).
- 2 Pasquevich A. F., A. G. Bibiloni, C. P. Massolo, M. Renteria, J. A. Vercesi and K. Freitag, Phys. Rev. B 49: 14331(1994).
- 3 Rancourt D. G. and J. Y. Ping. Nucl. Inst. Meth. B58: 85(1991).
- 4 Van Eek S. M. and A. F. Pasquevich. Hyperfine Inter (C) 1, 460-463(1996).
- 5 Ingalls R., Phys. Rev. 155, 2, 157-165(1967).
- 6 Yang S., F. Aubertin, P. Rehbein and U. Gonser, Hyp. Int 69, 537-540(1991).
- 7 Van Eek S. M., F. H. Sánchez & A. F. Pasquevich. Conference Proceedings, 50 "ICAME-95" SIF, Bologna, 177-180 (1996).