Mößbaueruntersuchungen von Metall-Wasserstoff

Systemen der d-Metalle NbH<sub>x</sub>, VH<sub>x</sub>, TiH<sub>x</sub>

mit der <sup>57</sup>Fe-Mößbauerresonanz

DIPLOMARBEIT

vorgelegt von

RAINER RUDERT

Freie Universität Berlin, Institut für Atom und Festkörperphysik 1983

### Inhalt

O. Einleitung	S.1
I. Strukturelle und elektronische Eigenschaften	
von Hydriden der Va-Metalle	
1. Kristallstrukturen und Phasendiagramme	S.2
2. Diffusion	S.8
3. elektronische Struktur	S.9
II. Anwendungen des Mößbauereffekts zur Untersu-	
chung von Metall-Wasserstoff-Systemen	S.11
1a) Isomerieverschiebung	S.12
1b) Thermische Rotverschiebung	S.14
2. Quadrupolwechselwirkungen	s.15
3. Magnetische Hyperfeinwechelwirkungen	S.17
4. Gemischte Wechselwirkungen	S.20
5. reine Systeme und Impurity-Systeme	S.20
6. Diffusion	S.22
III. Experimentelles	
1a) Herstellung der Proben	S.24
1b) Beladen der Proben mit Wasserstoff	s.25
2. Aufnahme der Mößbauerspektren; Kryostaten	S.29
3. Auswertung der Mößbauerspektren	S.33
IV. Ergebnisse	
1. V-H-System	S.35
2. Nb-H-System	S.40
3. Ti-H-System	S.45
V. Diskussion	
1a) V-H-System-Phasenverhalten	S.46
1b) Interpretation der Quadrupolaufspaltung an-	
hand des Phasendiagramms	S.46
1c) Diskussion der Relaxationserscheinungen	S.48
ld) Diskussion der Messungen im externen Feld	S.50

2. Nb-H-System	
2a) Phasendiagramm	S.51
2b) Diskussion der Messungen im externen Feld	S.52
VI. Schlußbemerkungen und Ausblick	S.57
VII. Literaturverzeichnis	S.58

#### 0. Einleitung

Metall-Wasserstoff-Systeme sind seit mehr als 100 Jahren bekannt. Ihre Erforschung begann in größerem Maßstab erst vor einigen Jahrzehnten, als technische Anwendungsmöglichkeiten und interessante physikalische Aspekte bekannt wurden. Seit etwa zehn Jahren wird ihre Anwendung als Wasserstoff-Speicher diskutiert, und viele Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Metall-Wasserstoff-Systeme laufen gerade in diese Richtung. Weitere Anwendungsgebiete sind: Wasserstoff-Reinigung, Wasserstoff-"embrittlement", Wärmepumpen und viele andere. Die folgende Arbeit dagegen befaßt sich vor allem mit den physikalischen Grundlagen. Metall-Wasserstoff-Systeme sind unter anderem wegen ihres Modell-Charakters für zahlreiche physikalische Eigenschaften interessant. Sie sind beispielsweise Modelle für nichtstöchiometrische Verbindungen, für ein dreidimensionales Gittergas und für schnelle Festkörperdiffusion.

Wasserstoff reagiert exotherm mit den Übergangsmetallen der Gruppen IIIA, IVa, Va, mit den seltenen Erden und mit Palladium. Mit den übrigen Übergangsmetallen reagiert Wasserstoff im allgemeinen endotherm und bildet keine stabilen Hydride. Die Mößbauerspektroskopie wird seit 1965 zur Untersuchung von Metall-Wasserstoff-Systemen eingesetzt (26). Von den oben genannten Elementen besitzen nur Hf und Ta Mößbauerisotope. Daher wurde in dieser Arbeit in die Vanadiumund Niobproben <sup>57</sup>Fe eingebaut. Sowohl V als auch Nb können große Mengen Wasserstoff aufnehmen, wobei die Konzentration bis zu zwei H-Atome pro Metallatom erreichen kann. Die Fragen an diese Systeme sind unter anderem: Sind Diffusionseffekte mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie am <sup>57</sup>Fe nachweisbar? Und: Ist das Eisen in diesen Systemen magnetisch? Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit den strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Hydriden der

- 1 -

Va-Metalle. Im zweiten Teil wird auf die Möglichkeiten und Probleme der Mößbauerspektroskopie bei der Untersuchung von Metall-Wasserstoff-Systemen eingegangen. Die Probenpräparation, die Mößbauermessungen und die Auswertung der Spektren beschreibt der dritte Teil dieser Arbeit. In Teil vier werden die Ergebnisse der Messungen dargestellt und im letzten Teil erfolgt die Diskussion der Meßergebnisse.

1. Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Hydriden der Va-Metalle: V, Nb, Ta

Kristallstrukturen und Phasendiagramme

Die Informationen über die Gitterstruktur der M-H-Systeme stammen im wesentlichen aus Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten. Die Röntgenstrukturanalyse liefert genaue Informationen über das Metallgitter, kann aber über eventuelle Wasserstoff-Untergitter nichts aussagen, da die Röntgenstrahlung von H-Atomen kaum gestreut wird. Wasserstoff-Untergitter werden daher mit Neutronenbeugung untersucht. Häufig werden mit dieser Methode Metall-Deuterium-Systeme untersucht, weil Deuterium einen größeren Streuquerschnitt für Neutronen hat als Wasserstoff. Wegen des deutlichen Isotopieeffekts lassen sich jedoch Ergebnisse über M-D-Systeme nur mit großer Vorsicht auf M-H-Systeme übertragen. Die Elemente der Gruppe Va, V, Nb und Ta, von denen in dieser Arbeit V und Nb untersucht wurden, haben unter Normalbedingungen bcc-Gitter. Beim Nb- und Ta-H-System hält sich das H-Atom vorzugsweise auf Tetraederplätzen, beim V-Hydrid sowohl auf Tetraeder- als auch auf Oktaederplätzen auf (Abb. la, lb). Wie man sieht, besitzt das bcc-Gitter pro Einheitszelle drei Oktaeder- und sechs Tetraederplätze. Die Gitterstruktur des Metalls bleibt bei geringer H-Konzentration unverändert, es tritt lediglich eine geringe Gitteraufweitung auf. Die relative Zunahme der Gitterkonstanten Aa/a beträgt in der  $\alpha$ -Phase:





Offene und schwarze Kreise bedeuten Metall- bzw. Wasserstoffatome

bei V 5,73  $10^{-4} \pm 0,3 10^{4}$  je % H, bei Nb 4,72  $10^{-4} \pm 0,25 10^{-4}$  je % H, (1) bei Ta ≈ 4,5  $10^{-4}$  je % H.

In der  $\alpha$  -Phase sind die Zwischengitterplätze statistisch mit H-Atomen besetzt. Bei höherer Konzentration bzw. niedriger Temperatur tritt eine Phase mit Nahordnung zwischen den H-Atomen auf ( $\alpha$ '-Phase). Bei höchsten Konzentrationen bilden die H-Atome Phasen mit festem H-Untergitter. Je nach Struktur des Untergitters werden verschiedene Phasen ( $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -, ...-Phase) unterschieden. Abhängig von der H-Konzentration in den einzelnen Phasen erfolgt eine Aufweitung des Metallgitters, sowie im allgemeinen eine Erniedrigung der Symmetrie des Metallgitters bei höherbeladenen Phasen (Tab. 1). Wegen der Ähnlichkeit des Phasendiagramms des Metall-Wasserstoff-Systems mit dem p,T-Phasendiagramm eines einkomponentigen realen Gases gelten Metall-Wasserstoff-Systeme wie das Nb-H-System als Beispiel für ein reales Gittergas (5), wobei die  $\alpha$ - und  $\alpha$ '-Phase für die gasförmige und flüssige Phase, und die  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -,...-Phasen als charakteristisch für die feste Phase gelten (Abb. 3a-d). Es folgt eine Beschreibung der Metall-Wasserstoff-Phasen, die in dieser Arbeit eine Rolle spielen:



Abb. 2a/b: Gitterstruktur der  $\delta$ - und der  $\epsilon$ -Phase von V-H [17]

Offene und schwarze Kreise bedeuten Metall- bzw. Wasserstoffatome. In der  $\epsilon$ -Phase stellen die schwarzen Kreise Plätze dar, welche mit 50%iger Wahrscheinlichkeit mit Wasserstoffatomen besetzt sind.

- 4 -



Abb. 2c: Gitterstruktur der  $\beta$  -Phase von V-H [19]



# Abb. 2d-f: Gitterstruktur der $\beta\text{-},\ \zeta\text{-}$ und $\epsilon\text{-Phase von}$ Nb-H

Offene und schwarze Kreise bedeuten Wasserstoffatome bei z=3/4 bzw. 1/4. Die Metallatome sind nicht gezeigt.

System	Phase	a (A)	b (A)	c (A)	Gitte	r
V-Н	α	3,02	3,02	3,02	bcc	
V-H	β	3,00	3,00	3,31	bct	(19) (Abb. 2c)
V-H	γ	3,03	3,03	3,38	bct	(19) (Abb. 2b)
V-H	δ	3,02	3,02	3,35	bct	(17) (Abb. 2a)
Nb-H	α	3,30	3,30	3,30	bcc	
Nb-H	α'	3,32	3,32	3,32	bcc	
Nb-H	β	4,82	4,88	3,44	fco	(24) (Abb. 2d)
Nb-H	ζ				fco	(1) (Abb. 2e)
Nb-H	3				fco	(1) (Abb. 2f)



Abb. 3a: Phasendiagramm eines einkomponentigen realen Gases (Schema)

Tabelle 1





Abb. 3d: Phasendiagramm von Wasserstoff in Ta [2]

#### 2. Diffusion

Die Reaktion eines Metalls mit gasförmigem Wasserstoff erfolgt in mehreren Stufen. Das H<sub>2</sub>-Molekül wird von der Metalloberfläche adsorbiert und dissoziiert in zwei H-Atome, welche in das Metallgitter diffundieren können. Die Diffusion erfolgt durch Sprünge auf freie Zwischengitterplätze. Bei hoher Temperatur und geringer H-Konzentration ist die Diffusionsrate sehr hoch. Sie liegt mit einer Sprunghäufigkeit von z.B. 10<sup>12</sup> Sprüngen pro Sekunde bei Zimmertemperatur bei V-H um 15 bis 20 Größenordnungen über der von anderen Einlagerungen wie N oder O. Die Diffusion von H bei niedrigen Temperaturen wird mit dem Tunneleffekt erklärt (3).

#### 3. Elektronische Struktur

Die elektronischen Eigenschaften von d-Metall-Hydriden wurden lange Zeit mit Erfolg durch das rigid-band-Modell beschrieben. Man ging davon aus, daß der gelöste Wasserstoff sein Elektron an das Elektronenband des Metalls abgibt, dessen Struktur und energetische Lage im wesentlichen erhalten bleibt. Als einziger Effekt wird die Fermi-Grenze durch die zusätzlich eingebrachten Elektronen angehoben. Das Wasserstoff-Atom wird als protonisch angenommen, d.h. als unabgeschirmt, was allerdings in einem metallischen System mit hohen Zustandsdichten der Leitungselektronen physikalisch nicht sinnvoll ist. Ein vieluntersuchtes Beispiel ist das Pd-H-System. Der Übergang von Paramagnetismus zu Diamagnetismus bei einer typischen Zusammensetzung von PdH<sub>0,6</sub> wurde im rigid-band-Modell durch Auffüllung des d-Bandes des Pd erklärt, wonach das reine Pd 0,6 d-Löcher besitzen sollte. Die Unzulänglichkeit des rigid-band-Modells wurde durch de-Haas-van-Alphen-Effekt--Messungen gezeigt, welche eindeutig bewiesen, daß nur



Die Fermi-Kanten für Pd und PdH wurden durch Auffüllung mit 10 bzw. 10,6 Elektronenzuständen bestimmt.



#### - 9 -

0,36 Elektronenlöcher im 4d-Band des Pd vorhanden sind. Durch XPS- und UPS-Messungen, sowie durch Bandstrukturberechnungen wurde ein Modell unterstützt, in welchem Hydride durch eine hohe Zustandsdichte der s-p-Band-Zustände unterhalb des d-Bandes des Wirtes gekennzeichnet ist (Abb. 4) (6). II. Anwendungen des Mößbauereffekts zur Untersuchung von Metall-Wasserstoff-Systemen

Die Mößbauerspektroskopie mißt über die Hyperfeinwechselwirkungen mikroskopische elektronische, magnetische und auch dynamische Eigenschaftendes Festkörpers. Bei der Untersuchung von Metall-Wasserstoff-Systemen mißt man im allgemeinen die durch die Hydrierung verursachten Änderungen dieser Größen in dem metallischen Wirtsgitter. In dieser Arbeit wurde als Mößbauerisotop <sup>57</sup>Fe mit dem 14,41-keV-Übergang (Abb.5) benutzt, welches mit einer doppelten natürlichen Linienbreite von 0,194 mm/s eine hohe Auflösung liefert. Außerdem läßt es sich gut in das V- und Nb-Gitter einbauen.



Abb. 5: Zerfallsschema von 57-Co

#### 1a) Isomerieverschiebung (6)

Die wichtigste Hyperfeinwechselwirkung, welche mit Mößbauerspektroskopie an Metall-Wasserstoff-Systemen untersucht wird, ist die Isomerieverschiebung. Sie entsteht durch die elektrostatische Wechselwirkung des Kerns mit Elektronenladungen, welche den Kern durchdringen. Im Mößbauerspektrum erscheint sie als Verschiebung der betroffenen Linie aus dem Nullpunkt. Sie berechnet sich als

$$S_{is} = \frac{2\pi \cdot c}{3E_{\gamma}} \cdot Z \cdot e^2 \cdot \Delta < r^2 > \cdot \Delta \rho(0)$$
 <1>

wobei Z die Kernladung, e die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeit,  $E_{\gamma}$  die Energie der  $\gamma$ -Quanten,  $\Delta < r^2 >$  die Differenz der mittleren quadratischen Kernradien des angeregten bzw. des Grundzustands des Kerns und  $\Delta \rho(0)$  die Differenz der Elektronenladungsdichte in den Mößbauerkernen des Absorbers und derjenigen der Quelle. Die Elektronenladungsdichte am Kernort entsteht durch s-Elektronen und, in geringerem Maße, durch relativistische p-Elektronen. Man sieht also, daß die Isomerieverschiebung das Produkt zweier Faktoren ist: Ein Faktor nuklearer Herkunft, der vor allem von  $\Delta < r^2 >$ abhängig ist, und ein Faktor atomarer Herkunft, den man aus den Elektronenladungsdichten am Kernort erhält.  $\Delta < r^2 >$  kann als konstant angesehen werden, daher kommt dem atomaren Faktor die wesentliche Bedeutung zu.

In der Regel ist  $\rho(0)$  in Metall-Wasserstoff-Systemen kleiner als im wasserstofffreien Metall. Dies liegt zu einem gewissen Teil an der Volumenausdehnung. Welchen Anteil die Volumenausdehnung tatsächlich hat, läßt sich durch die Lösung folgender Gleichung abschätzen:

$$\frac{dS}{dn} = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_n \cdot \frac{d \ln V}{dn} + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_V$$
 <2>

wobei V das makroskopische Volumen und n die H-Konzentration ist (7). dlnV/dn läßt sich mit Röntgenbeugung messen und  $(\partial S/\partial \ln V)$ n erhält man durch Mößbauerhochdruck-Experimente. Dann erhält man  $(\partial S/\partial n)$ V. Dieser Term gibt die Wirkung des Wasserstoffs auf die elektronische Struktur des Mößbaueratoms wieder. In der  $\alpha$ - und  $\alpha$ '-Phase ist die Isomerieverschiebung annähernd proportional zur H-Konzentration. Auf diese Weise lassen sich unterschiedlichen Isomerieverschiebungen im Mößbauerspektrum Hydridphasen mit unterschiedlicher H-Konzentration zuordnen. Beim Nb-H-System ergibt sich z.B. folgende Zuordnung (8):

Tabelle 2

Isomerieverschiebung (in mm/s) von Nb( $^{57}$ Fe)-H bei 293K bezogen auf die Position der  $\alpha$ (c=O)-Linie:

$\alpha$ -Phase	$\beta$ -Phase	eta' '-Phase	$\delta extsf{-Phase}^{*}$
c=0,1	c=0,8	c=1,1	c=2,0
-0,03	0,18	0,42	0,87

\*) Phasenbezeichnungen beziehen sich auf (8) und stimmen nicht mit neueren Phasendiagrammen überein. c ist das Verhältnis H/Nb.

Bei Vorliegen eines Temperatur-Konzentrations-Phasendiagramms läßt sich anhand der Intensität der einzelnen Linien die mittlere H-Konzentration im Wirtsmetall angeben. Wendet man das Hebelgesetz (9) auf den Zweiphasenbereich  $\alpha + \beta$  im Phasendiagramm an, so ist die mittlere Konzentration bei einer Temperatur T durch

$$c = \frac{I_{\alpha}}{I_{ges}} \cdot c_{\alpha} + \frac{I_{\beta}}{I_{ges}} \cdot c_{\beta}$$
 <3>

gegeben, wobei  $I_{ges}$  die Gesamtintensität,  $I_{\alpha}$  und  $I_{\Sigma}$  die Intensität der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Linie und  $c_{\alpha}$  und  $C_{\beta}$  die Löslichkeitsgrenzen von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Phase bei T bedeuten. Vorausgesetzt wird hierbei, daß das Mößbaueratom in beiden Phasen den gleichen Debye-Waller-Faktor besitzt.

#### 1b) Thermische Rotverschiebung

Bei der Auswertung des Mößbauerspektrums ist der quadrati sche Dopplereffekt (auch thermische Rotverschiebung genannt) zu berücksichtigen, welcher neben der Isomerieverschiebung einen zusätzlichen Beitrag zur Verschiebung der Mößbauerlinien liefert:

$$S = S_{is} + S_{sod} \tag{4>}$$

Dabei ist  $S_{sod}$  die thermische Rotverschiebung. Sie tritt auf durch die thermische Bewegung des Mößbauerkerns. Sie ist gegeben durch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat des Kerns:

$$S_{sod} = E_{\gamma} \cdot \frac{v}{2c^2} \tag{6}$$

Für hohe Temperaturen (T>Debyetemperatur) kann man folgende Näherung machen (in Geschwindigkeitseinheiten):

$$\frac{\partial \Delta R}{\partial T} = \frac{-3k_B}{2M \cdot c} \tag{52}$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und M die Masse des Mößbaueratoms ist. Für den 14,41-keV-Übergang des  $^{57}$ Fe ergibt sich somit:

$$\frac{\partial \Delta R}{\partial T} = -7,2 \cdot 10^4 \frac{mm}{s \cdot K} \tag{7>}$$

#### 2. Quadrupolwechselwirkungen

Eventuelle Quadrupolaufspaltungen im Spektrum geben Auf schluß über die Symmetrien in Umgebung des Mößbauerkerns. Sie treten auf, wenn die Gittersymmetrie kleiner als kubisch ist, oder die umliegenden Wasserstoffatome eine entsprechend geringe Symmetrie besitzen. Die Quadrupolaufspaltung hängt ab vom Quadrupolmoment des Kerns und dem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort. Das Quadrupolmoment des Kerns ist für die einzelnen Mößbauerisotope tabelliert. Der EFG ist ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe mit verschwindender Spur:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \cdot \partial j} \quad (i,j = x, y, z) \tag{9>}$$

v = p/r ist das Potential einer punktförmigen Ladung p, die sich im Abstand

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$
 <10>

vom Kern befindet. (Abb. 6). In einem Koordinatensystem, das mit den Hauptachsen des Tensors zusammenfällt, läßt sich das Potential durch nur zwei unabhängige Parameter beschreiben, die man üblicherweise als eq = Vzz und

<11>



## Abb. 6: Mößbauerübergaenge von 57-Fe bei reiner Quadrupolwechselwirkung

wählt. Der EFG wird hervorgerufen durch das Gitter bzw. die H-Atome und der Elektronenhülle des Mößbaueratoms. Rein kubische Umgebungen, volle oder halbvolle Elektronenschalen und s-Elektronen erzeugen keinen EFG. Der elektrische Feldgradient ist allerdings nicht die einfache Summe seiner einzelnen Beiträge, da der Liganden- bzw. Gitteranteil des EFG die Elektronenschalen der eigenen Hülle verformt und seinerseits von diesen induzierten Feldgradienten selbst wieder verändert wird. Für die Untersuchung der Wasserstoffumgebung des MÖßbauerkerns ist vor allem der Liganden- bzw. Gitteranteil interessant, welcher Aussagen über die Anordnung der H-Atome liefert. Nimmt man an, daß in jedem Gitterpunkt eine Punkt ladung ei sitzt, deren Lage in Bezug auf den MÖßbauerkern durch die kartesischen Koordinaten  $(x_i, y_i, z_i)$  gegeben ist, dann können die Größen  $q_L e$  und  $n_L$  aus dem Coulombpotential dieser Ladungen bestimmt werden:

$$q_{L} \cdot e = \sum e_{i} \cdot \frac{3z_{i}^{2} - r_{i}^{2}}{r_{i}^{5}}$$
$$\eta_{L} = \frac{3}{V_{zz}} \sum e_{i} \frac{x_{i}^{2} - y_{i}^{2}}{r_{i}^{5}}$$

<12>

<13>

3. Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes ergibt sich für <sup>57</sup>Fe eine charakteristische Aufspaltung der Kernniveaus (Abb.7).



# Abb. 7: Mößbauerübergänge von 57-Fe bei rein magnetischer Hyperfeinwechselwirkung

Die Intensitätsverhältnisse sind abhängig vom Winkel zwischen der Strahlrichtung und dem Magnetfeld. Bei unpolarisierter Strahlung bei  $\alpha$ -Eisen gibt es für den 3/2-1/2Gammaübergang eine Aufspaltung in sechs Linien mit den Intensitätsverhältnissen 1 : 2 : 3. Bei einem äußeren Magnetfeld parallel zur Strahlrichtung sind es vier Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 3 (Abb.8). Mößbauermessungen im äußeren Magnetfeld können dazu dienen, festzustellen, ob das Mößbaueratom selbst ein magnetisches Moment besitzt oder nicht. Dabei mißt man H<sub>eff</sub>, das effektive Magnetfeld am Kernort, welches sich zusammensetzt aus dem angelegten Feld H und aus H<sub>i</sub>, das vom eigenen magnetischen Moment (sowie eventuellen transferierten Hyperfeinfeldern) herrührt.

$$H_{\text{eff}} = H + H_i$$



Abb. 8: Polarisationsmodelle des Mößbauerspektrums bei rein magnetischer Hyperfeinaufspaltuns des 57-Fe in Abhängigkeit vom Winkel zwischen AusbreitungsrichtunS der GammastrahlunS und der Quantisierungssachse [19]

Aus der Aufspaltung läßt sich das effektive Magnetfeld am Kernort berechnen. Bei bekanntem äußeren Feld kann man aus dem Spektrum das lokale magnetische Moment des Eisens berechnen.

Frühere Messungen (22) haben ergeben, daß verdünntes Eisen in V, Nb, und Ta (Leitungselektronenanzahl n=5) kein lokales Moment besitzt. Für Fe in Mo (n=6) wurde dagegen ein Moment von 2,4  $\mu_B$  gemessen, was einem H<sub>i</sub> (T=OK) von -113,5 kG entspricht (22,23), (s.Abb.9). Da sich durch die Wasserstoffbeladung die Elektronenkonzentration erhöht, wäre es möglich, daß Fe in V-H und Nb-H ebenfalls ein magnetisches Moment hat.



Abb. 9: Suszeptibilitäten von 1% Fe in den 4d-Übergangsmetallen und in Re sowie verschiedenen Legierungen [22]

4. Gemischte Wechselwirkungen

Manchmal benutzt man auch ein äußeres Magnetfeld, um zu unterscheiden, ob bei einern Resonanzspektrum (speziell bei <sup>57</sup>Fe, einem 3/2-1/2-Mößbauerübergang) Quadrupolaufspaltung oder zwei Einzellinien vorliegen. Bei zwei Einzellinien mit verschiedenen Isomerieverschiebungen erscheint im magnetisch aufgespaltenen Spektrum eine Überlagerung von zwei Linienquartetts. Bei Vorhandensein einer Quadrupolwechselwirkung ergibt sich ein Spektrum, das sich im polykristallinen Fall wegen der Variation der Winkel zwischen externem Feld und der Hauptachse des EFG nur numerisch berechnen läßt (Abb. 10).

#### 5. Reine Systeme und Impurity-Systeme

Bei der Untersuchung von M-H-Systemen unterscheidet man zwischen reinen Systemen wie <sup>181</sup>Ta in Ta-H und Impurity-Systemen wie <sup>57</sup>Fe in Pd-H. In dieser Arbeit wurden keine reinen Systeme untersucht, sondern mit <sup>57</sup>Fe dotierte Systeme. Die Mößbaueruntersuchungen liefern also Informationen über die Umgebung der <sup>57</sup>Fe-Kerne, welche sich normalerweise unterscheidet von der eines Gitteratoms, da das Mößbaueratom Wasserstoff anzieht oder abstößt (im Vergleich zu den anderen Gitteratomen).



Abb. 10: Theoretische Mößbauerspektren berechnet für a) zwei Einzellinien, b) elektrische Quadrupolwechselwirkung,; beide im äußeren Magnetfeld parallel zur Richtung der gamma-Strahlung

#### 6. Diffusion (motional narrowing)

Die Linienbreite der Mößbauerresonanz in einem Metall-Wasserstoff-System kann ein empfindlicher Indikator für die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs sein (21). Wenn die Aufenthaltsdauer des Wasserstoffatoms in der Nähe des <sup>57</sup>Fe-Atoms groß ist gegen die Lebensdauer des 14,41-keV-Zustands beim <sup>57</sup>Fe (98 ns), so ergibt sich im Spektrum eine statistische Überlagerung der unterschiedlichen Hyperfeinwechselwirkungen im Absorber, was als Aufspaltung oder als Linienverbreiterung erscheint. Bei hoher Sprungfrequenz des Wasserstoffs "sieht" der <sup>57</sup>Fe-Kern den Mittelwert der Hyperfeinwechselwirkungen und es erscheint eine schmale Linie mit natürlicher Linienbreite in Analogie zum motional-narrowing bei der NMR. Im Falle des Ta-H-Systems konnten mit Hilfe des motional- narrowing der <sup>181</sup>Ta-Linie quantitative Informationen über den Diffusionsprozess gewonnen werden (21, 25). Bei gleichzeitigem Vorliegen von einer H-induzierten, starken Quadrupol-Wechselwirkung und einer von der H-Konzentration abhängigen Isomerieverschiebung können in einem bestimmten Sprungraten-Bereich asymmetrische Quadrupolspektren auftreten. Mit zunehmender Sprungfrequenz geht das Quadrupoldublett über in eine schmale Linie, welche sich nicht notwendigerweise im Schwerpunkt des Quadrupoldubletts befindet. Dieser Effekt wurde theoretisch behandelt und wurde, allerdings nur in den Grenzfällen der langsamen und schnellen Diffusion, für die Kohlenstoffdiffusion in Austenit-Stahl beobachtet (10) (s.Abb.11).



Quadrupoldubletts ist fast verschwunden während rechts noch eine Schulter vorhanden ist.

0.6

zu d) Das Quadrupoldublett ist vollständig verschwunden.

zu e) Vollständig schmale Linie bei sehr hoher Temperatur.

#### III. Experimentelles

#### 1a) Herstellung der Proben

Die Metalle V, Nb und Ti wurden zusammen mit je 500 bis 1300 ppm <sup>57</sup>Fe im Lichtbogenofen geschmolzen. Die daraus erhaltenen Metallkügelchen wurden zu 45 bis 90 um dicken und einigen cm<sup>2</sup> großen Folien gewalzt. Die Oberfläche einiger Folien wurde in Säure abgeätzt, um Verunreinigungen zu beseitigen und die Foliendicke weiter zu reduzieren. Die zu erzielende Foliendicke wurde für eine optimale Statistik bei Mößbauermessungen abgeschätzt. Optimale Statistik bedeutet hier: maximale Absorptionslinie für eine gegebene Zahl von einfallenden Photonen (16). Eine Aufstellung der benutzten Proben befindet sich in Tab.3.

		Anteil <sup>57</sup> Fe (ppm)	Dicke der Rein Folie Wirt (µm)	nheit d. csmetalls
1.	Nb	500	70	99,99% †
2.	V	1300	45	99,95%
3.	Ti	1300		99,97%
6.	Ti	500	60	99,97%
7.	V	1000	80	99,95%
8.	V	1000	50	99,95%
9.	Nb	500	60	99,99% †
10.	Nb	1300		99,99% †
11.	Nb	1100	75	99,99% †

Tabelle 3: Aufstellung der benutzten Proben

Die mit "†" gekennzeichneten Reinheiten verstehen sich ohne Ta-Verunreinigungen.

Die Niob-Proben Nr.1 und 9 sowie die Ti-Probe Nr. 6 wurden im Ultrahochvakuum mittels Stromdurchfluß getempert, um eventuelle Verunreinigungen (gelöste Gase) zu beseitigen (Abb. A2). Der Druck betrug dabei maximal 10<sup>-7</sup> Torr im kalten Zustand und die Temperatur 1500 °C für 30 min bei Probe Nr. 1, 1300 °C bei Probe Nr. 6 für 10 min und 1100 °C bei Probe Nr.9 für 10 min. Die anschließende Mößbaueruntersuchung dieser Proben ergab, daß sich die Probenqualität nicht verbessert hatte, jedoch das <sup>57</sup>Fe zu den kalten Rändern der Folien diffundiert war. Aus diesem Grund wurde bei den übrigen Proben auf das Tempern verzichtet. Die Spektren der getemperten Proben sind im Anhang aufgeführt.

#### 1b) Beladung der Proben mit Wasserstoff

Die Beladung der Proben mit Wasserstoff erfolgte aus der Gasphase (11, Abb. 12a, b). Aus den Abbildungen läßt sich ablesen, daß die Wasserstoffkonzentration mit abnehmender Temperatur und steigendem Druck zunimmt. Die Wasserstoffbeladungsanlage (Abb.13) besteht aus folgenden Teilen: einem Probenrohr /3/ aus Edelstahl, welches samt Ventil abgeschraubt werden kann. Für Hochdruckbeladungen (p > 6,5 bar) kann es auch bei /4/ angebracht werden. Über einen Ofen /1/, dessen Temperatur über einen Meßfühler /2/ bis 900 °C geregelt werden kann, kann das Probenrohr geheizt werden. Durch eine Turbomolekularpumpe kann die Anlage auf 10<sup>-10</sup> mbar evakuiert werden (in der Praxis wird nur ein Vakuum von ca.  $10^{-7}$  mbar erreicht). Die Pd-Zelle /14/ dient der Reinigung des  $H_2$ . Sie wurde während dieser Arbeit nicht gebraucht, da nachgereinigter Wasserstoff benutzt wurde. Der Behälter /11/ dient als Normvolumen und als Puffer zwischen Gasflasche und Anlage. Ein Teil der Beladungsanlage /12/ diente zugleich zum Tempern der Folien (s. oben). Zur Beladung wurde die Probe im Probenrohr /3/ untergebracht.

Dann wurde die Anlage auf  $p = 10^{-7}$  Torr evakuiert.



Abb. 12a: Druckisothermen für das System V-H Abb. 12b: Druckisothermen für das System Nb-H

Das Probenrohr wurde im Ofen erhitzt auf 150 bis 500 °C um die Oxidschicht auf der Probenoberfläche aufzubrechen und so den Wasserstoffeintritt zu ermöglichen. Sodann wurde hochreiner Wasserstoff eingelassen. Der maximale H<sub>2</sub>-Druck und die maximale Ofentemperatur betrugen bei V-H Nr. 2 7,5 bar 150 °C V-H Nr. 8 30 bar 600 °C Nb-H Nr. 10 7 bar 550 °C Nb-H Nr. 11 11,5 bar 600 °C Anschließend wurde das Probenrohr langsam, über mehrere Stunden hinweg abgekühlt.



# Abb. 13: Wasserstoffbeladungsanlage (Schema)

(1)	beweglicher Ofen	(10)	Präzisions- Druckmesskopf bis 5000 Torr
(2)	Thermofühler		
(3,4)	Edelstahl- Probenrohr	(11)	Normvolumen
(5)	Vorpumpe	(12)	Ausheizvorrichtung (s. Anhang)
(6)	Turbomolekular- pumpe		-
(7,8)	Druckmessröhren	(13)	Druckgasflasche mit nachgereinigtem $H_2$ und Druckminderer
(9)	Präzsions- Druckmesskopf bis 10 Torr	(14)	Pd-Zelle zur Wasserstoff- reinigung

Um ein Austreten des Wasserstoffs aus der beladenen Probe zu verhindern, wurde die Oberfläche der Probe "versiegelt". Dazu wurde das Probenrohr zusammen mit der Probe und dem Wasserstoff mit flüssigem Stickstoff gekühlt und dann belüftet. Sobald die Probe dann mit Sauerstoff in Berührung kam, überzog sie sich mit einer Oxidschicht, welche den Wasserstoff-Austritt verhinderte.

Eine besondere Beladungstechnik wurde bei den V-Proben angewandt. Vor der Beladung wurde an die V-Folien ein Stück Pd-Folie durch Punktschweißen angeschweißt. Pd besitzt keine Oxidschicht, welche den  $H_2$ -Eintritt behindert. Sie filtert außerdem Wasserstoffverunreinigungen aus, wodurch die Ansprüche an die Reinheit des H2 geringer sind. Durch die Pd-Folie wird die Probe homogener beladen (12). Die Proben waren nach der Beladung sehr spröde und zerfielen bei der Entnahme in kleine Stücke. Sie wurden mit Tesafilm zusammengeklebt. Es wurde versucht, die Wasserstoff-Konzentration in den Proben zu bestimmen, indem kleine Bruchstücke der Proben in einem festen Volumen durch Erhitzen ausgegast und anschließend der Wasserstoffdruck gemessen wurde. Es zeigte sich jedoch, daß die H-Konzentration einzelner Bruchstücke der gleichen Probe stark unterschiedlich, die Probe also inhomogen beladen war. Die Wasserstoff-Konzentration wurde daher auf andere Weise bestimmt (s.u.).

2. Aufnahme der Mößbauerspektren; Kryostaten

Alle Mößbauerexperimente in dieser Arbeit wurden in Transmissionsgeometrie mit festen Absorbern und sinusförmig bewegten Quellen durchgeführt. Die Abb.14 zeigt das Schema des benutzten Mößbauerspektrometers. Bei diesem Spektrometer steuert ein digitaler Funktionsgenerator sowohl den Regelverstärker für den Antrieb als auch die Kanalweiterschaltung für den Vielkanalanalysator. Der Regelverstärker vergleicht die Sollspannung mit der Istspannung, die ihm von der Sensorspule mitgeteilt wird. Wenn Soll- und Ist-



#### Abb. 14: Mößbauerspektrometer (Schema)

D:	Detektor	RV:	Regelverstärker
A:	Absorber	V:	Verstärker
0:	Quelle	F:	Fensterdiskriminator
Li:	Treiberspule	VKA	:Vielkanalanalysator
L2:	Sensorspule	Ui:	Ist-Spannung
FG:	Funktionsgenerator	Us:	Sollspannung

spannung voneinander abweichen, regelt er die Istspannung entsprechend nach. Auf diese Weise kann die Abweichung von der geforderten Antriebsgeschwindigkeit auf jeden Fall kleiner als 1% gehalten werden. Der Fensterdiskriminator blendet die Impulse außerhalb der 14,41-keV-Linie aus.

Als Detektoren zu Nachweis der 14,41-keV- $\gamma$ -Strahlung wurden Zählrohre mit Ar und Kr als Füllgas verwendet. Als Quelle diente <sup>57</sup>Co in Rh. Der Antrieb wurde mit einer Sinusspannung betrieben. Die Abhängigkeit zwischen Höhe der Spannung und der Antriebsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe einer Eiseneichung ermittelt.

Der Absorber war bei den temperaturabhängigen Messungen in einern Kühlfinger-Kryostaten untergebracht (Abb. 15) . Durch Kühlung mit füssigem Helium oder flüssigem Stickstoff, sowie eine geregelte Heizung am Kühlfinger konnte die Temperatur auf einen beliebigen Wert zwischen weniger als 4K und ca. 370K festgehalten werden. Der Antrieb einschließlich der Quelle befand sich dabei außerhalb des Kryostaten. Für die Aufnahme der Spektren mit äußerem Magnetfeld wurde ein Magnetfeld-Kryostat benutzt (Abb.16). Bei diesem befindet sich der gesamte Antrieb im Inneren des Kryostaten. Der Absorber befindet sich im Inneren einer heliumgekühlten supraleitenden Spule. Um die Quelle vor magnetischen Streufeldern zu schützen, sorgt eine zusätzliche kleine Spule für eine Kompensation des Streufelds am Ort der Quelle. Mit den beladenen Vanadium- und Niob-Proben Nr.2 und 8 bzw. 10 und 11 wurden je zwei Meßreihen aufgenommen im Temperaturbereich von 2: 4,2K - 317,5K 8: 80K - 328K 10: 77K - 376K

11: 80K - 350K.

Die Meßzeit pro Temperatureinstellung lag zwischen einer Stunde und einer Woche (je nach benutzter Quelle). Weiterhin wurden Messungen im Magnetfeld-Kryostaten mit dem



Abb. 15: Kühlfinger-Kryostat

V-Absorber Nr.2 und dem Nb-Absorber Nr.11 durchgeführt. Die Bestimmung der Magnetfeldstärke wurde vorgenommen anhand des Stroms in der supraleitenden Spule und einer bei früheren Messungen bestimmten Eichkonstante. Demnach betrug die Feldstärke beim V-Absorber 23,0kG und 46,6kG und beim Nb-Absorber 44,3kG und 53kG.



Abb. 16: Magnetfeld-Kryostat

3. Auswertung der Mößbauerspektren

Zur Bestimmung der charakteristischen Parameter der Mößbauerspektren wurde ein spezielles Computerprogramm "Program MOESBE Version UL1/2/82" eingesetzt. Dieses Programm führt folgende Schritte durch: a) Elimination des Geometrieeffekts. Dieser Effekt beruht auf der Änderung des Abstands zwischen Quelle und Absorber während eines Schwingungszyklusses und der daraus resultierenden Änderung der Strahlungsintensität am Absorber. Der Geometrieeffekt bewirkt eine Verzerrung des Spektrums.

b) Falten des Spektrums. Hierbei werden die symmetrischenHälften des Spektrums aufeinander addiert.

c) Anpassen von Spektrumparametern an die "tatsächlichen" Parameter des gemessenen Spektrums. Hierzu benötigt das Programm Angaben über Zahl der Linien, Schätzwerte für die Linienlagen, ihrer Halbwertsbreiten und der Linienflächen. Weiterhin ist anzugeben, ob für die einzelnen Linien eine Quadrupolwechselwirkung und/oder ein Magnetfeld angenommen wird, sowie Schätzwerte für EFG und Magnetfeld. Schließlich anzugeben sind Konstanten des betrachteten Mößbauerübergangs,

wie  $E_{\gamma}$  das Quadrupolmoment und der g-Faktor des angeregten und des Grundzustands. Aus diesen Angaben konstruiert das Programm ein Theoriespektrum und berechnet die Summe der quadratischen Abweichungen von den Meßpunkten nach der Formel: (6)

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{N} \{ f(x_{i}, \alpha_{1}, ..., \alpha_{n}) - y_{i} \}^{2} \cdot P(x_{i}) \cdot \frac{1}{N - n + 1}$$
 <15>

wobei  $P(x_i)=1/Y_i$  das Gewicht des Punktes i darstellt,  $Y_i$  ist die gemessene Impulszahl im Kanal i, N die Anzahl der Kanäle,  $\alpha_i$  sind die Parameter und n ist die Zahl der zu variierenden Parameter.

Durch Variation der Spektrumparameter wird das Minimum von

 $\chi^2$  berechnet (Methode der kleinsten Quadrate). Wenn die über die Spektrenform gemachten Angaben richtig waren, ist dieser Minimalwert im Mittel eins.

#### IV. Ergebnisse

#### 1. V-H-System

Die Spektren der beladenen V-H-Absorber wurden mit einer Quadrupolaufspaltung angepaßt, die der unbeladenen Absorber mit einer Einlinie. Die vermutete Quadrupolaufspaltung wurde später durch Magnetfeldmessungen bestätigt (s.u.). Das Mößbauerspektrum der unbeladenen Probe Nr. 2 bei Raumtemperatur zeigt eine Einlinie mit einer Isomerieverschiebung von -0,275 mm/s und einer Linienbreite von ca. 0,26 mm/s. Nach der Beladung von Probe Nr.2 ergibt sich bei Raumtemperatur ein Spektrum, das sich mit einer Quadrupolaufspaltung anpassen läßt (s. Tabelle 4 u. Abb.17a). Dasselbe gilt für Probe Nr.8 (Abb.17c). Nach (13) ergeben sich aus den gemessenen Isomerieverschiebungen folgende H-Konzentrationen: Absorber 2: 0,70

Absorber 8: 0,72

In Abbildung 18 wurde die Abhängigkeit der Isomerieverschiebung, der Aufspaltung und der Linienbreite von der Temperatur aufgetragen.

Dabei wurd der Sprung in der Aufspaltung bei ca. 210 K deutlich. In Abbildung 17b sind die Magnetfeld-Spektren des V-H-Absorbers Nr.2 dargestellt. Sie wurden gefittet mit einem Gitterplatz und einem EFG von  $0,174\cdot10^{18}$ V/cm<sup>2</sup> (dieser Wert wurde {ohne das Vorzeichen} aus einem Referenzspektrum bei 4,2 K ohne Magnetfeld ermittelt). Die Fits stellen insofern eine Näherung dar, daß das Computerprogramm nicht über alle Winkel zwischen H<sub>eff</sub> und V<sub>zz</sub> integrieren kann.







Abb. 17b: V-H-Spektren Absorber 2 - Magnetfeld



Abb. 17c: V-H-Spektren Absorber 8

Т(К)	S	(mm/s )	HW	(mm/s)		Aufsp.	.(mm/s)
	4,2	+0,054 ±0,	,002†	0,325	±0,004	0,338	±0,002
	80	+0,043 ±0,	,002†	0,338	±0,006	0,332	±0,003
	163,5	-0,006 ±0,	,002†	0,350	±0,005	0,278	±0,002
	208	-0,057 ±0,	,003†	0,327	±0,006	0,266	±0,004
	211	-0,088 ±0	0,003	0,315	±0,004	0,174	±0,003
	214	-0,062 ±0,	,003†	0,317	±0,007	0,250	±0,004
	214	$-0,094 \pm 0$	0,002	0,312	±0,003	0,170	±0,002
	233,5	$-0,102 \pm 0$	0,002	0,283	±0,002	0,144	±0,002
	RT	$-0,137 \pm 0$	0,009	0,290	±0,007	0,091	±0,008
	317,5	$-0,158 \pm 0$	0,002	0,280	±0,002	0,100	±0,002

Tabelle 4a: Vanadium-H-Spektren (Absorber Nr.2, 70% H)

unbeladener Absorber:

-0,276 ±0,0004 0,276 ±0,001 -----

Tabelle 4b: Vanadium-H-Spektren (Absorber Nr.8, 72% H)

Т(К)	S(mm/s)	HW(mm/s)	Aufsp.(mm/s )
81 ±3	+0,045 ±0,00	1† 0,358 ±0,003	0,280 ±0,002
165	-0,009 ±0,00	2† 0,358 ±0,004	0,241 ±0,003
211	$-0,007 \pm 0,00$	2† 0,375 ±0,004	0,233 ±0,003
230	-0,090 ±0,0	03 0,345 ±0,004	0,163 ±0,004
244	-0,096 ±0,0	04 0,352 ±0,005	0,163 ±0,004
262,5	$-0,101 \pm 0,0$	06 0,383 ±0,007	0,156 ±0,006
RT	$-0,107 \pm 0,0$	06 0,303 ±0,008	0,147 ±0,006
328	-0,122 ±0,0	07 0,345 ±0,009	0,155 ±0,007

Die mit "†" gekennzeichneten Linienlagen sind die Mittelwerte der Linienlagen beider Linien. Alle übrigen Linienlagen sind Mittelwerte, die mit den Linienintensitäten gewichtet sind. Begründung dazu: siehe Text. S: Linienlage HW: Halbwertsbreite Aufsp.: Abstand beider Linien zueinander





2. Nb-H-System

Die Mößbauerspektren der unbeladenen Nb-Proben Nr.10 und 11 zeigen bei Raumtemperatur jeweils eine Einlinie mit einer Isomerieverschiebung von 0,093 bzw. 0,100 mm/s und einer Linienbreite von 0,28 bzw. 0,35 mm/s (Abb.18). Aus diesen Spektren läßt sich wie in (8) mit Hilfe des Phasendiagramms und den in der Diskussion erläuterten Annahmen (s.Abb.3c und 22) die mittlere H-Konzentration beider Absorber ermitteln. Sie beträgt für Absorber 10: 0,86 Absorber 11: 0,84. Für Absorber 11 wurde aus zwei kleinen Teilstücken durch Ausgasen die Wasserstoffkonzentration als c = 1,29 und c = 0,92 bestimmt, was anzeigt, daß zumindest der größte Teil der Folie in  $\beta$ -Phase vorlag, deren Phasengrenzen bei c = 0,72 und 1,08 liegen. Von beiden Proben wurde eine Anzahl von Spektren im Temperaturbereich von 77K bis 376 bzw. 350K aufgenommen und mit jeweils zwei Einzellinien angepaßt (Abb. 18a und 18b). In Abb.20 wurden die Isomerieverschiebungen und die Linienbreiten über der Temperatur aufgetragen. Bemerkenswert sind die deutlichen Unterschiede bei den Halbwertsbreiten beider Linien. Die Abb.18c zeigt die Magnetfeldspektren des Nb-H-Absorbers 11.

zur Abb. auf der vorigen Seite:

Abb. 19: Linienlage, Aufspaltung und Linienbreite bei V-H (Abs. 2) in Abhängigkeit von der Temperatur



Abb. 18a: Nb-H-Spektren Absorber 10



Abb. 18b: Nb-H-Spektren Absorber 11



Abb. 20: Linienlage und Linienbreite bei Nb-H (Abs. 11) in Abhängigkeit von der Temperatur

schwarze Kreise: V-H schwarze Dreiecke: unbeladener Absorber

Nr.	T (K)	S1 (mm/s)	S2 (mm/s)	HW1 (mm/s)	HW2 (mm/s)
1	~80	$+0,094 \pm 0,007$	0,351 ±0,006	0,434 ±0,02	0,308 ±0,02
2	77	+0,111 ±0,001	0,381 ±0,001	0,340 ±0,002	0,257 ±0,002
3	198	+0,053 ±0,002	0,307 ±0,001	0,435 ±0,003	0,258 ±0,004
4	211,5	+0,050 ±0,001	0,298 ±0,001	0,456 ±0,002	0,264 ±0,003
5	RT	+0,042 ±0,003	0,285 ±0,002	0,425 ±0,01	0,294 ±0,008
6	350	$-0,021 \pm 0,014$	0,169 ±0,01	0,407 ±0,028	0,254 ±0,03
7	364,5	+0,013 ±0,007	0,190 ±0,007	0,304 ±0,03	0,266 ±0,016
8	376	+0,005 ±0,003	0,161 ±0,004	0,272 ±0,01	0,292 ±0,005
9	RT	$+0,009 \pm 0,007$	0,220 ±0,003	0,600 ±0,012	0,228 ±0,016
10	RT	+0,043 ±0,002	0,222 ±0,001	0,369 ±0,006	0,220 ±0,005
unbe	eladener 1	Absorber:			
	RT	-0,093 ±0,001		0,285 ±0,001	
Парс	110 5h• 1	Nich-U-Spoktron	(Absorbor Nr	11)	
Nr.	T (K)	S1 (mm/s)	S2 (mm/s)	HW1 (mm/s)	HW2 (mm/s)
1	RT	+0,126 ±0,01	0,317 ±0,009	0,539 ±0,02	0,211 ±0,014
2	80	+0,200±0,0015	0,405 ±0,001	0,345 ±0,003	0,259 ±0,004
3	137	+0,179 ±0,003	0,383 ±0,002	0,357 ±0,004	0,289 ±0,006
4	195 ±3	+0,152 ±0,002	0,358 ±0,002	0,361 ±0,004	0,274 ±0,005
5	216	+0,121 ±0,004	0,356 ±0,003	0,402 ±0,007	0,289 ±0,008
6	RT	+0,108 ±0,005	0,313 ±0,003	0,456 ±0,008	0,211 ±0,014
7	350	+0,099 ±0,007	0,288 ±0,005	0,464 ±0,009	0,211 ±0,02
unbe	eladener 2	Absorber:			
	RT	-0,100 ±0,001		0,355 ±0,003	

Tabelle 5a: Niob-H-Spektren (Absorber Nr. 10)

S: Linienlage

HW: Linienbreite

Die Nummern in der ersten Spalte zeigen die zeitliche Reihenfolge der Messungen.

### 3. Ti-H-System

In Abb.A3 sind die Spektren einer Folie (Probe Nr.6 mit 500 ppm  $^{57}$ Fe) vor und nach der Beladung dargestellt. Durch die Beladung trat ein Clustern des Eisens zu einer Ti-Fe-Phase (schmale Linie) und zu einer undefinierten <u>Ti</u>FeH<sub>x</sub>-Phase (breite Linie) auf. Wegen dieser Schwierigkeiten wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

#### V. Diskussion

1a) V-H-System - Phasenverhalten

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit von Isomerieverschiebung, Linienbreite und Quadrupolaufspaltung bei Absorber 2, so sieht man übereinstimmend einen Sprung bei 200 bis 220 K. Dieser Sprung ist, allerdings schwächer, auch für Absorber 8 zu beobachten. Das steht offenbar im Zusammenhang mit dem Übergang von der  $\delta$ -Phase zur gemischten Phase  $\eta$  +  $\epsilon$  bei ca. 220 K. Unterhalb von 220 K in der  $\delta$ -Phase sind wahrscheinlich Diffusionseffekte beobachtbar, welche verantwortlich sind für die Linienverbreiterung und die Abnahme der Isomerieverschiebung, die größer ist als durch  ${\rm S}_{\rm sod}$  zu erwarten ist. Oberhalb von 220 K ( $\eta-$  + E-Phase) kann man aus der Isomerieverschiebung und der Linienbreite schließen, daß sich kein oder wenig Wasserstoff am  $^{57}$ Fe befindet. Bei T  $\geq$  300 K ist die Linienbreite (mit Quadrupolaufspaltung) fast gleich der Linienbreite der unbeladenen Probe.

1b) Interpretation der Quadrupolaufspaltung anhand des Phasendiagramms

Mit Hilfe von Punktladungsrechnungen wurde eine theoretische Quadrupolwechselwirkung ermittelt. Es wurde ein Computerprogramm benutzt, welches den Tensor des EFG berechnet und ihn anschließend diagonalisiert (s. Abschnitt Quadrupolwechselwirkung). Dabei wurde der Einfluß der Metallatome vernachlässigt. Das Ergebnis (in willkürlichen Einheiten) war:

- $\delta\text{-Phase}$  (2.Git-terplatz):  $$V_{zz}=0,160$$   $\eta=0,174$

In den Spektren sind keine zwei Gitterplätze für die  $\delta$ -Phase zu beobachten. Das geht möglicherweise darauf zurück, daß das Strukturmodell für die  $\delta$ -Phase (17) zumindest in der unmittelbaren Umgebung eines Fe-Atoms nicht ganz der Wirklichkeit entspricht. Für höhere Temperaturen als 220 K ist jeweils nur noch eine schwach aufgespaltene Linie zu beobachten. Vergleiche mit obigen theoretischen Ergebnissen sind hier offensichtlich nicht mehr zulässig, da erstens aus den Linienlagen der Spektren hervorgeht, daß bei höheren Temperaturen der Wasserstoff vom Fe weggeht, und zweitens die Quadrupolwechselwirkung (wenn sie von den H-Atomen herrührt) infolge von Diffusionseffekten (s.u.) nicht mehr beobachtbar ist. Die beobachtete geringe Quadrupolaufspaltung im Temperaturbereich 220 bis 300 K kann vom nichtkubischen Gitter verursacht worden sein. c) Diskussion der Relaxationserscheinungen

Bei der Interpretation der Meßdaten gehe ich davon aus, daß die Quadrupolwechselwirkung fluktuiert und sich bei hohen Temperaturen nur noch in einer Linieverbreiterung  $\Delta W$  zeigt mit

 $\Delta W = \left(\frac{\Delta E_q}{2}\right)^2 \cdot \tau_{corr} \quad \text{(in mm/s)}$ 

<16>

wobei  $\Delta E_q$  die Quadrupolaufspaltung und  $\tau_{corr}$  die Korrelationszeit ist. Zur Überprüfung obiger Annahme wurde die tatsächliche Linienverbreiterung verglichen mit der theoretisch zu erwartenden Verbreiterung. Die Korrelationszeiten wurden ermittelt aus gemessenen Sprungfrequenzen des Wasserstoffs in V-H (c=0,59) in (18) (Abb.21). In der vorliegenden Arbeit werden VH<sub>0,7</sub> und VH<sub>0,72</sub> untersucht, aber die Größenordnung der Sprungfrequenz dürfte die gleiche sein. In Tabelle 6 sind die tatsächlichen Linienverbreiterungen (bezogen auf die Linienbreiten bei Raumtemperatur) den theoretischen gegenübergestellt.



## Abb. 21: Mittlere Sprungfrequenzen in in V-H (59% H) [18]

ausgefüllte Zeichen: Komponente 1 leere Zeichen: Komponente 2

Tabelle 6

Т (К)	$\Delta W_{th}$ (mm/s)	$\Delta W_{ex}$ (mm/s)
 125	0,033	0,065
166	0,020	0,062
250	0,007	0,002
330	0,001	0,000

Wie man sieht, stimmt zumindest die Größenordnung der Linienverbreiterungen überein, was zu der Annahme berechtigt, daß hier tatsächlich Diffusionseffekte zu beobachten sind. Eine genaue Analyse der Spektren mit Berücksichtigung der Diffusion von H-Atomen ist recht kompliziert, wegen des gleichzeitigen Vorliegens einer H-abhängigen Quadrupolwechselwirkung und Isomerieverschiebung. Lösungsvorschläge wurden z.B. von Dattagupta (10) (für das System Fe-C) gemacht.

#### 2. Nb-H-System

#### 2a) Phasendiagramm

Laut Phasendiagramm (Abb.3c) befindet sich Absorber 11 mit c = 0, 8 bei Raumtemperatur in der  $\beta$ -Phase. Das Spektrum enthält allerdings zwei Einzellinien, welche auf zwei Phasen bzw. unterschiedliche H-Umgebungen des Fe-Atoms hindeuten. Das stimmt in etwa mit den Daten von Ableiter und Gonser (8) überein, welche bei Raumtemperatur für die  $\beta$ -Phase zwei Plätze (hier  $\beta$ ' und  $\beta$ " genannt) mit relativen Isomerieverschiebungen von 0,18 mm/S und 0,42 mm/s angeben. Die beiden Plätze bzw. Phasen ( $\beta$ ' und  $\beta$ ") scheinen nur mit dem Mößbauereffekt als mikroskopischer Methode in der ß-Phase unterscheidbar zu sein, denn in mit anderen Methoden gewonnenen Phasendiagrammen taucht an dieser Stelle nur eine ß-Phase mit einem weiten Konzentrationsbereich (c = 0,72 bis 1,08) auf. Man kann das gleichzeitige Auftreten von ß' und ß"-Plätzen als unvollständig aufgefüllte ß-Phase laut Phasendiagramm Abb.3c bzw. 22 interpretieren, wobei bei tiefen Temperaturen die ß'-Plätze eine lokale Konzentration von c = 0,75 haben, was 3 H-Atomen in der nächsten Umgebung des Nb (Fe)-Atoms entspricht, während den ß"-Plätzen die vollständig aufgefüllte ß-Phase mit c = 1 und vier H-Atomen in nächster Umgebung entspricht. Bei höheren Temperaturen verschieben sich die Phasengrenzen zu geringfügig kleineren bzw. größeren Konzentrationen. Die größere Linienbreite der ß'-Linie läßt sich wegen der unsymmetrischen H-Umgebung als unaufgelöste Quadrupolaufspaltung interpretieren. Möglicherweise sind die beim Fit gemachten Annahmen zu einfach, d.h. die beta-Phase könnte mehr als zwei verschiedene Gitterplätze haben, die zusätzlich unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen haben.



Abb. 22 Vereinfachtes Phasendiagramm von Nb-H

2b) Diskussion der Messungen im externen Feld

Die Spektren des Nb-Absorbers 11 im äußeren Magnetfeld unterscheiden sich deutlich von den an der  $VH_{0,7}$ -Folie gemessenen. Während bei letzteren das gemessene  $H_{eff}$  mit dem angelegten Feld H innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmte und insbesondere die äußeren Linien definierte Lagen und schmale Linienbreiten (die kleiner als die Linienbreiten der Quadrupolspektren ohne Feld waren) zeigten, sind bei den Nb-H-Spektren im äußeren Magnetfeld die äußeren Linien stark verbreitert (HW = 0,75 mm/s mit Feld gegenüber HW = 0,35 bzw. 0,26 mm/s ohne Feld). Wäre dafür nur die unterschiedliche Isomerieverscheibung der beiden  $\beta'$ und  $\beta$ "-Plätze verantwortlich, würden die äußeren Linien die Struktur und Linienbreite der beiden Subspektren beibehalten und es müßte die in Abb.l0a gezeigte Spektrenform resultieren. Quadrupolwechselwirkungen können wegen ihrer geringen Größe dafür ebenfalls nicht, wie in Abb.l0b und bei den VH<sub>0,7</sub>-Spektren gezeigt, verantwortlich sein. Es bleiben also nur magnetische Ursachen für die beobachteten Verbreiterungen in Frage, d.h. die Fe-Atome könnten ein magnetisches Moment besitzen. Als weiterer wichtiger Hinweis dafür muß die Tatsache gelten, daß die gemessenen H<sub>eff</sub>-Werte (absolut) größer als die angelegten Felder waren. Das ist in Tabelle 8 und Abb.23 dargestellt.

Tabelle 8 Magnetfeldmessungen Nb-H

#### H (kG) $H_{eff}(kG)$ HW (mm/s)

47,7 ±2 57,7 ±1 0,76/0,44

53,0 ±2 56,5 ±1 0,72/0,38

H: aus Spulenstrom bestimmtes äußeres Feld
H<sub>eff</sub>: angefittetes effektives Feld
HW: Linienbreite vom äußeren bzw. inneren Linienpaar
Im weiteren soll nur die Größe des magnetischen Moments an Fe
in der β-Phase von Nb-H im Vergleich mit früheren <sup>57</sup>FeMößbaueruntersuchungen an FeMo und Fe(Nb<sub>1-x</sub>MO<sub>x</sub>) diskutiert
werden (22,23,26,27). Wie in den Arbeiten der Gruppe Taylor,
Kitchens und Steyert (22) gezeigt, hängt die Größe des
beobachten Felds H<sub>eff</sub> von dem inneren Feld H<sub>i</sub> ab, wobei H<sub>i</sub>



Abb. 23: Effektive Magnetfelder über angelegtes Feld

und als Funktion der Größe B/T gemessen wird (Abb.24) . Die Ursache dafür ist, daß das Moment des Eisens, das ja in keinem magnetisch geordneten Zustand eingebunden ist, bis zu Temperaturen <<4,2K ohne äußeres Feld so schnell relaxiert, daß sich das vom Kern "gesehene" Hyperfeinfeld  $H_i$  zu Null mittelt. Erst das äußere Magnetfeld H führt zu einer Vorzugsorientierung des magnetischen Moments, deren Größe hauptsächlich durch die thermische Kopplung des Moments an das Gitter und die Leitungselektronen bestimmt wird (23). Für FeMo wird beispielsweise für ein Fe-Moment von 2,4  $\mu_B$  bei 4,0K und einem äußeren Feld von 49 kG ein  $H_i(T) = 86$ kG gemessen, während für tiefe Temperaturen ein Sättigungsfeld  $H_i$ (T=O) = 113,5 kG extrapoliert wird. Dabei ist für diese Interpretation entscheidend, daß das Vorzeichen von  $H_{eff}$  als negativ angenommen wird (ein positives Vorzeichen von H<sub>eff</sub> kann leicht zu einer Fehlinterpretation der Daten ( $H_{eff} \approx H$ ) und zu falschen Schlüssen über die Größe des Moments führen (28).



Abb. 24: Innere Magnetfelder an Fe in Mo

Die Messungen von Maletta und Mitarbeitern (26,27) zeigten außerdem, daß bei den Systemen FeMo und Fe $(Nb_{1-x}Mo_x)$  starke Relaxationseffekte auftreten, d.h. die äußeren Linien der Spektren im externen Feld sind stark verbreitert. Dies wird auch, wie oben diskutiert, bei den vorliegenden Messungen an FeNbH<sub>0,8</sub> beobachtet. Aus diesem Grund scheint auch die 2-Linien-Struktur, wie sie in den Spektren ohne Feld beobachtet wurde, in den Spektren mit Feld nicht mehr auflösbar zu sein. Es ist aufgrund des Verlaufs der Kurve des Fe-Moments in den 4d-übergangsmetallen (Abb.9) möglich, daß die Größe des Fe-Moments von der Zahl der nächsten H-Nachbarn abhängt, also für den ß'-Platz kleiner ist als für den ß"-Platz. Bei dem Legierungssystem  $\text{FeNb}_{1-x}\text{Mo}_x$  wurde beispielsweise gefunden, daß ein lokales Fe-Moment erst bei sieben nächsten Nachbarn (von maximal acht möglichen Mo-Nachbarn wie in FeMo) auftritt. Die aus den in Abb.23 gezeigten und in Tab. 9 aufgelisteten H<sub>eff</sub> bzw. H<sub>i</sub> müssen deshalb als Mittelwerte angesehen werden.

Tabelle 9

a)	$H_{eff} < 0:$	H = 47,7kG	<h<sub>i&gt;<sub>4,2K</sub> = -106,4kG</h<sub>
		H = 53 kG	<h<sub>i&gt;<sub>4,2K</sub> = -110,7kG</h<sub>
b)	$H_{eff} > 0$ :	H = 47,7kG	<h<sub>i&gt;<sub>4,2K</sub> = 11kG</h<sub>
		H = 53 kG	$_{4,2K}$ = 4,7kG

 $H_{i}$  =  $H_{eff}$  - H

Unter der Annahme eines negativen H<sub>eff</sub> ergeben sich für die beiden Messungen bei H = 47,7kG und H = 53kG und eines analogen Verlaufs der H/T-Kurve die Sättigungsfelder von H<sub>i</sub> zu -142 bzw. -143kG. Das würde bedeuten, dass das magnetische Moment am Fe-Atom (1 $\mu_B \approx$  -140 kG) in der  $\beta$ -Phase von Nb-H ca.  $1\mu_B$  ist. (Die Annahme eines positiven  $H_{eff}$  ergibt positive Werte für H<sub>i</sub>. Dies ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, da wegen der "Core-Polarisation" das Fe<sup>3+</sup>-Moment (S-Zustand) immer zu negativen inneren Feldern führt). Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Messungen im äußeren Feld nur dahingehend interpretiert werden können, daß das Fe-Atom in der S-Phase von Nb-H ein lokales magnetisches Moment besitzt, was als Bestätigung der Vorstellung des rigidband-Modells gelten kann, daß die H-Aufnahme die Zustandsdichte in Nb absenkt und analog zur Nb-Mo-Legierungsreihe ab c > 0,7 ein lokales Moment aufgebaut werden kann.

#### VI. Schlußbemerkungen und Ausblick

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß man mit <sup>57</sup>Fe-Mößbauerspektroskopie mikroskopische Informationen über die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Fe-Sondenatome in den V-H- und Nb-H-Systemen erhalten kann. Dabei zeigt sich, daß bei tiefen Temperaturen in den verschiedenen Hydridphasen die Fe-Sonden mit dem eingelagerten Wasserstoff wechselwirken, was z.B. zu relativ großen Quadrupolaufspaltungen und zum Auftreten eines magnetischen Moments in NbH<sub>0,8</sub> führt. Bei höheren Temperaturen (T  $\geq$  200 K) kann man deutlich die Diffusion des Wasserstoffs aus Relaxationserscheinungen in den Mößbauerspektren ablesen. Bei Temperaturen um 300 K und höher verschwinden diese Effekte praktisch vollständig, was mit einer abstoßenden Wechselwirkung (im Vergleich zu den Matrixatomen) zwischen den Fe-Atomen und dem diffundierenden Wasserstoff erklärbar ist. Interessant wäre eine weitere Untersuchung der Größe des Fe-Moments im Nb-H-System. Allerdings sind diese Untersuchungen, die bei Temperaturen von 1,5 bis 10K und verschiedenen externen Magnetfeldern erfolgen müßten, sehr zeitaufwendig. Weitere Untersuchungen am TiFe-H-System sollten als Quellexperimente erfolgen, da hier selbst bei 500 ppm Fe-Konzentration metallurgische Probleme auftreten.

VII. Literaturverzeichnis

- (1) T.Schober et al, in II Hydrogen in Metals 11, Topics in Applied Physics" eds. G.Alefeld and J.Völkl, Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork (78) p 11
- (2) G.Alefeld, phys.stat.sol. 32 (69) p 67
- (3) K.W.Kehr, in "Hydrogen in Metals I" (s.o.), (78) p 197
- (4) D.E.Eastman et al, Phys.Rev.Lett. 27 (71)
   p 35
- (5) G.Alefeld, phys.stat.sol. 32 (69) p 67
- (6) D.Barb, "Grundlagen und Anwendungen der Mößbauer-Spektroskopie", Akademie-Verlag Berlin (80)
- (7) F.E.Wagner et al, in "Hydrogen in Metals I" (s.o.), (78) p
  131
- (8) M.Ableiter et al, Z.Metallkde. 66 (75)p 86
- (9) A.Bläsius et al, J.d.Ph. C6 (76) p 397
- (10) S.Dattagupta, Phil.Mag. 33 (76) p 59
- (11) E.Veleckis et al, J.Phys.Chem. 73 (69) p 683
- (12) T.Schober et al, J.Less-Common Met. 63 p 53
- (13) W.Schnelle, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (79)
- (14) D.J.Westlake et al, Physics today 12/78 p 32
- (15) H.Wegener, "Der Mößbauereffekt", BI-Hochschultaschenbuch (66)
- (16) U.Shimony, Nucl.Instr.And Meth. 37 (65) p 348
- (17) H.Asano et al, phys.stat.sol. (a) 16 (73) p 69
- (18) S.Hayashi et al, J.Chem.Phys. 76 (82) p 4392
- (19) H.Asano et al, J.Phys.Soc.Japan 41 (76) p 974
- (20) T.Schober, Scripta Met 7 (73) p 1119
- (21) A.Heidemann et al, Phys.Rev.Lett. 36 (76) p 213
- (22) T.A.Kitchens et al, Phys.Rev. 138 (65) p A467
- (23) M.P.Maley et al, Phys.Rev. (b) 1 (70) p 4213
- (24) M.A.Pick et al, J.Phys.F: Metal Phys. 6 (76) p 1751
- (25) A.Heidemann et al, Hyperfine Interactions 4 (78) p 844

- (27) H.Maletta et al, Intern.J.Magnetism 3 (72) p 5
- (28) p.P.Craig et al, phys.Rev.Lett. 9 (62) p 12
- (29) G.Bemski et al, Phys.Lett. 18 (65) p 213

ANHANG



Abb. Al: Folien-Ausheiz-Vorrichtung



Abb. A2: Spektren von ausgeheizter Folie

(Nb-Absorber Nr.9)



Abb. A3: Ti-H-Spektren





- 5 -



- 6 -

