

21 MAY 2004

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

T138



FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS  
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO  
DE FÍSICA

TESIS DOCTORAL

**Estudio de compuestos intermetálicos e  
hidruros mediante técnicas hiperfinas**

Stella Maris Van Eek  
1997

**Lugar de trabajo** : Laboratorio de espectroscopía nuclear e interacciones hiperfinas (LENIH) Departamento de Física- Facultad de Ciencias Exactas- Universidad Nacional de La Plata

**Director** : Dr A. F. Pasquevich

# Contenidos

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Interacciones hiperfinas</b>	<b>13</b>
2.1	Interacción dipolar magnética . . . . .	13
2.2	Interacción eléctrica . . . . .	14
2.2.1	Interacción cuadrupolar en el caso $I=5/2$ . . . . .	16
2.2.2	Interacción cuadrupolar en el caso $I=3/2$ . . . . .	17
2.3	La interacción combinada . . . . .	17
2.3.1	Aproximación por teoría de perturbaciones . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Correlaciones angulares perturbadas</b>	<b>19</b>
3.1	Teoría de las correlaciones angulares . . . . .	20
3.1.1	El factor de perturbación en el caso más general de interacción independiente del tiempo . . . . .	21
3.1.2	Interacción dipolar magnética estática . . . . .	22
3.1.3	Interacción cuadrupolar eléctrica estática . . . . .	22
3.1.4	La interacción combinada . . . . .	22
3.1.5	La distribución de los campos hiperfinos . . . . .	23
3.1.6	Perturbaciones dependientes del tiempo . . . . .	25
3.2	Método experimental . . . . .	28
3.2.1	El núcleo sonda. . . . .	28
3.2.2	El equipo y el análisis de datos. . . . .	28
<b>4</b>	<b>Espectroscopía Mössbauer</b>	<b>33</b>
4.1	Teoría de la espectroscopía Mössbauer . . . . .	33
4.1.1	El corrimiento isomérico . . . . .	33
4.1.2	La interacción magnética hiperfina . . . . .	36
4.1.3	La interacción cuadrupolar eléctrica . . . . .	36
4.1.4	La interacción combinada . . . . .	36
4.2	Método experimental . . . . .	37
4.2.1	El núcleo sonda . . . . .	37
4.2.2	El equipo y el análisis de datos . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Aniquilación de positrones</b>	<b>39</b>
5.1	Teoría de la aniquilación de positrones . . . . .	39
5.1.1	Aniquilación de positrones en un material . . . . .	39
5.1.2	Aniquilación de positrones libres . . . . .	40
5.2	Método experimental . . . . .	41

5.2.1	El equipo . . . . .	41
5.2.2	El análisis del espectro . . . . .	41
5.2.3	Metales . . . . .	43
5.2.4	Defectos en Metales . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Preparación de muestras</b>	<b>45</b>
6.1	Preparación de las fases intermetálicas . . . . .	45
6.2	Caracterización por rayos X . . . . .	45
6.2.1	Medida de la difracción de rayos X. . . . .	46
6.3	Hidrogenación de los intermetálicos . . . . .	46
6.4	Caracterización del hidruro . . . . .	48
6.5	Activación de las muestras . . . . .	49
6.6	Preparación del absorbente Mössbauer . . . . .	49
6.7	Preparación para medidas AP . . . . .	49
<b>7</b>	<b>El compuesto HfFe<sub>2</sub></b>	<b>51</b>
7.1	Introducción . . . . .	51
7.2	Investigaciones previas . . . . .	52
7.3	Estructura cristalina . . . . .	54
7.3.1	Fases de Laves . . . . .	54
7.3.2	Fallas de apilamiento . . . . .	55
7.4	Medidas CAP . . . . .	56
7.5	Difracción de rayos X . . . . .	62
7.6	Medidas EM . . . . .	62
7.7	Discusión . . . . .	64
7.8	Conclusión . . . . .	65
<b>8</b>	<b>El compuesto Hf<sub>2</sub>Fe</b>	<b>67</b>
8.1	Introducción . . . . .	67
8.2	Estructura del Hf <sub>2</sub> Fe. . . . .	68
8.3	Medidas EM . . . . .	69
8.4	Medidas CAP . . . . .	71
8.4.1	Investigaciones anteriores . . . . .	71
8.4.2	Resultados . . . . .	73
8.5	Cálculo mediante el modelo de cargas puntuales . . . . .	76
8.5.1	El problema de las cargas . . . . .	77
8.6	Medidas AP . . . . .	79
8.6.1	Daño por radiación en Hf <sub>2</sub> Fe . . . . .	79
8.7	Conclusiones . . . . .	79
<b>9</b>	<b>Hidruros del Hf<sub>2</sub>Fe</b>	<b>81</b>
9.1	Introducción . . . . .	81
9.2	Distribución de los átomos de hidrógeno . . . . .	81
9.2.1	Tamaño de hueco intersticial . . . . .	82
9.2.2	Repulsión electrostática . . . . .	83
9.2.3	Factores electrónicos . . . . .	84
9.2.4	Interacciones atractivas entre vecinos próximos . . . . .	84
9.2.5	Jerarquía de llenado de intersticios propuesta . . . . .	85
9.3	Medidas EM . . . . .	90
9.3.1	Introducción . . . . .	91

9.3.2	Datos experimentales . . . . .	92
9.3.3	Modelos aplicados al corrimiento isomérico . . . . .	92
9.3.4	Resultados de la aplicación de los modelos . . . . .	96
9.3.5	Cálculo del desdoblamiento cuadrupolar . . . . .	99
9.3.6	Conclusiones . . . . .	100
9.4	Medidas CAP . . . . .	102
9.4.1	Introducción . . . . .	102
9.4.2	Datos experimentales . . . . .	102
9.4.3	Cálculo del gradiente de campo eléctrico. . . . .	104
9.4.4	Discusión . . . . .	104
9.4.5	Conclusiones . . . . .	106
9.5	Medidas CAP a distintas temperaturas . . . . .	107
9.5.1	Introducción . . . . .	107
9.5.2	Datos experimentales . . . . .	107
9.5.3	Cálculo de energías de activación . . . . .	108
9.5.4	Discusión . . . . .	111
9.5.5	Conclusiones . . . . .	113
9.6	Medidas AP . . . . .	113
9.6.1	Introducción . . . . .	113
9.6.2	Efecto de la hidrogenación en el intermetálico . . . . .	115
9.7	Conclusiones . . . . .	117
<b>10</b>	<b>Hidruros del Hf<sub>2</sub>Co</b>	<b>119</b>
10.1	Introducción . . . . .	119
10.1.1	Medidas anteriores sobre el compuesto Hf <sub>2</sub> CoH <sub>x</sub> . . . . .	119
10.2	Resultados experimentales . . . . .	120
10.3	Discusión . . . . .	120
10.4	Conclusiones . . . . .	123
<b>11</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>125</b>

## Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi Mamá. Ella fue la persona que alentó cada paso de mis estudios y le debo el gran apoyo moral y económico recibido a lo largo de tantos años.

Agradezco a mi director el Prof A. F. Pasquevich, quien guió mis pasos en el camino de la investigación con paternal dedicación. A él le debo el haber transformado el trabajo de laboratorio en un divertido pasatiempo.

Agradezco al Prof. F. H. Sánchez, quien siempre estuvo dispuesto a despejar mis numerosas dudas.

Agradezco al Prof. M. Forker el haber estado siempre disponible en tiempo, paciencia y equipo, para atender mis inquietudes. Asimismo es menester agradecer aquí sus medidas y ajustes utilizados en la sección 9.5.

Agradezco al Prof. L. A. Mendoza por su gran disposición a la discusión, en particular el capítulo 7 se vio enriquecido por sus comentarios.

Agradezco al Prof. A. Somoza por su rápida disposición a medir y analizar muestras. Los datos obtenidos mediante aniquilación de positrones y sus ajustes fueron obtenidos por su grupo. También agradezco aquí a todo el hospitalario grupo del IFIMAT, en Tandil.

Agradezco a los expertos en cálculos de gradiente de campo eléctrico por el método de cargas puntuales: Dr J. Shitu, Dr. M. Rentería y MPH P. Friedsam, por permitirme y ayudarme a utilizar programas y más aún, por realizar algunos cálculos.

Agradezco al Dr. A. Ayala, quien facilitó el uso de programas para realizar ajustes EM y CAP.

Agradezco a todos mis colegas del LENIH, en La Plata, por su disposición a la ayuda y la discusión.

Agradezco a los miembros del ISKP, en Bonn, su amistosa disposición al trabajo y a la diversión demostrada durante mis meses de estadía en Alemania.

Agradezco a mis compañeros de la UNS, con quienes compartí inolvidables momentos previos a tantos exámenes.

Agradezco al Prof. L. Ochoa, quien logró “insertarme” en La Plata a fin de concretar el doctorado. Sus consejos fueron guía profesional y personal durante mis años de estudios en Bahía Blanca.

Agradezco al Prof. D. G. Rancourt, quien me enseñó algunos de sus “trucos” para mejorar el análisis de espectros.

Agradezco a la Dra. C. Saragovi su disposición en la realización de las medidas Mössbauer a bajas temperaturas presentadas en esta tesis. A su becaria Ana agradezco su amistad, comprensión y eterna disposición para discutir y analizar espectros y la vida en general.

Agradezco a la Dra. M. Granovsky muchas de las muestras medidas en ésta Tesis. Otras fueron realizadas gracias al Depto. Materiales de CNEA en Buenos Aires, agradezco a la Dra D. Arias y al Dr. Pasqualini. Otra serie de muestras fueron realizadas en el Depto. de Materiales del Instituto Balseiro, agradezco al Dr. J. Sereni y a todos los que contribuyeron en la fabricación del material objeto de estas medidas.

A los profesores J. Abriata, R. Mercader y M. Forker agradezco la deferencia de haber aceptado ser miembros del jurado.

## Resumen

El objeto de la tesis es el estudio de la ubicación y la dinámica del hidrógeno en compuestos intermetálicos. La absorción del hidrógeno induce una variedad de fenómenos sobre el compuesto, como la expansión del parámetro de red y la alteración de los campos eléctricos y magnéticos en sitios de la red huésped.

Ciertos intermetálicos presentan la propiedad de absorber grandes cantidades de hidrógeno, en particular el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  puede alcanzar la composición  $x=5$ . Además el sistema Hf-Fe presenta la oportunidad de ser objeto de medidas mediante el uso simultáneo de dos técnicas hiperfinas: las correlaciones angulares perturbadas (CAP) y espectroscopía Mössbauer (EM), haciendo uso de las sondas  $^{181}\text{Hf}$  y  $^{57}\text{Fe}$  respectivamente. Así se puede medir la evolución de los parámetros hiperfinos con la hidrogenación. Como técnicas complementarias se utilizan la difracción de rayos X (DRX) y la aniquilación de positrones (AP) en la modalidad de determinación de tiempos de vida.

Los compuestos estudiados son  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ ,  $\text{HfFe}_2$  y  $\text{Hf}_2\text{Co}$ . Éstos se caracterizan antes y después de ser hidrogenados. Las mediciones se realizan en función de la concentración de H absorbida.

Nuestros experimentos confirman que el H no se disuelve en el  $\text{HfFe}_2$ , a pesar de esto se estudia cuáles son las fases de Laves presentes en este compuesto. La caracterización implica la determinación mediante CAP de los campos magnéticos hiperfinos y el análisis de la información de DRX que complementa la información hiperfina, ayudando en la identificación de las fases. También se analiza la existencia de fallas de apilamiento y su influencia sobre los resultados obtenidos.

Sobre el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y sus hidruros se realizan medidas de DRX que permiten conocer la variación del parámetro de red en función del contenido de hidrógeno. Los resultados de los espectros EM se discuten aplicando distintos modelos (Miedema, Ingalls).

La variación de las interacciones cuadrupolares eléctricas medidas por CAP en función del contenido de hidrógeno y de la temperatura se contrastan con cálculos de gradiente de campo eléctrico utilizando un modelo que supone a los átomos de la red como cargas puntuales.

La técnica AP se aplicó al estudio de H en intermetálicos a fin de explorar la evolución de la vida media de los positrones con el contenido de hidrógeno, siendo ésta una aplicación novedosa de la AP. El compuesto fue estudiado sólo a bajas concentraciones de hidrógeno, ya que al absorber más de un átomo por fórmula unidad el compuesto decrepita.

El  $\text{Hf}_2\text{Co}$  junto con el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  pertenecen a un grupo de compuestos isomorfos cuya estructura permanece con las hidrogenaciones. Los hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Co}$  también son objeto de la investigación con la técnica EM.

El trabajo se completa realizando cálculos de gradiente de campo eléctrico mediante el modelo de cargas puntuales y haciendo estimaciones de corrimiento isomérico utilizando distintas aproximaciones.



# Capítulo 1

## Introducción

Desde la observación en 1866 acerca de la propiedad del Pd para absorber grandes cantidades de hidrógeno<sup>1</sup>, la investigación del hidrógeno en metales ha tenido variadas motivaciones. Los metalurgistas luchan contra el problema de la fragilización por hidrógeno y la ciencia básica estudia muchos fenómenos de la física del estado sólido mediante sistemas metal-hidrógeno, por ejemplo el magnetismo, la superconductividad, la difusión cuántica y otros.

Mayor interés presentan los compuestos intermetálicos, ya que poseen una mayor capacidad de absorción de H, además de permitir su posible uso como portador de energía por ser almacenadores reversibles de H. Las mayores diferencias entre los hidruros de intermetálicos y los de metales son:

- existe una mayor variedad de intersticios en la red de los intermetálicos
- el rango de estabilidad del intermetálico hidrogenado es mayor
- el intermetálico es más reactivo al H

en algunos casos se forma el hidruro intermetálico aunque sus componentes no formen el intermetálico sin contar con la presencia de H. Por ejemplo es posible sintetizar  $Mg_2FeH_6$ , aunque no se logra el  $Mg_2Fe$ .

Los primeros resultados publicados sobre la reacción de H con aleaciones e intermetálicos fueron realizados sobre aleaciones de base Zr, el interés se centró en hidruros muy estables y en los perjuicios que causa el H a los materiales usados en reactores nucleares [2], [3].

El descubrimiento y la descripción de la formación de hidruros de  $Mg_2Ni$ [4],  $FeTi$  [5] y particularmente la posibilidad de una fácil formación de hidruros del  $LaNi_5$  (absorbiendo hasta 6.7 át de H por fórmula unidad) [6] iniciaron una serie de estudios sobre almacenamiento de H por intermetálicos. Algunos años después los hidruros de compuestos del tipo de las fases de Laves  $AB_2$  fueron descubiertos [7], [8]. Luego la absorción de H fue comunicada para compuestos estabilizados con oxígeno, como  $Ho_3Fe_9O_x$  [9] y  $Ti_4Fe_2O_x$  [10]. Posteriormente la serie de nuevos hidruros dio con la síntesis del  $Mg_2FeH_6$  [11].

La disolución de H en sitios intersticiales de un metal y la formación de hidruros metálicos afectan las propiedades del metal huésped e inducen una variedad de fenómenos. Por ejemplo provocan la expansión de la red cristalina lo que puede implicar una modificación de la simetría de la estructura del huésped. Los campos eléctricos y magnéticos en sitios de la red huésped también se ven

---

<sup>1</sup>Típicamente se reportan valores de concentración de H en  $PdH_x$  de hasta  $x=0.96$ [1].

alterados por la presencia de electrones adicionales (si el átomo H al entrar en el metal deja su electrón en la banda de conducción) y/o de protones adicionales. Macroscópicamente, el huésped también cambia porque la absorción de H deteriora las propiedades elásticas del material y la fragilidad provocada inclusive puede reducirlo a polvo.

En este trabajo la atención se centrará en el estudio de los gradientes de campos eléctricos y magnéticos en los sitios del metal huésped con el objeto de estudiar la distribución del H en la red y su estado de movimiento. Este trabajo se realizará mediante la aplicación de un conjunto de técnicas experimentales emparentadas entre sí, las llamadas técnicas hiperfinas. Así se estudiará la distribución de cargas que rodea a los átomos del metal y las perturbaciones que provocan los átomos de H en esos sitios.

Las técnicas de correlaciones angulares perturbadas (CAP) y efecto Mössbauer (EM) permiten conocer el gradiente de campo eléctrico (GCE), el campo magnético hiperfino y la densidad de carga en los sitios de la red donde se ubican los átomos sonda. Este conocimiento está directamente relacionado con la estructura electrónica y atómica alrededor de tales átomos en la matriz. En particular fueron elegidos los intermetálicos  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y  $\text{HfFe}_2$  por ser apropiados para realizar un estudio simultáneo mediante las técnicas hiperfinas CAP y EM, de las cuales los núcleos  $^{181}\text{Hf}$  y  $^{57}\text{Fe}$  son sondas adecuadas.

Con el objeto de conocer el efecto de la hidrogenación, es menester comenzar caracterizando los compuestos. Dicha caracterización se realizó mediante medidas de difracción de rayos X de polvo (DRX), medidas CAP, EM y aniquilación de positrones (AP). La técnica DRX permite verificar la estructura cristalina de las muestras y la técnica AP brinda información acerca de los defectos presentes en el material.

La investigación se realizó sobre los compuestos con diferente grado de profundidad y de éxito.

Respecto del  $\text{HfFe}_2$ , la literatura aporta varios estudios anteriores utilizando las mismas técnicas que se mencionaron anteriormente, aunque los autores no llegaron a un acuerdo respecto de qué fases de Laves estaban presentes. Por otra parte no fue posible obtener el ternario  $\text{HfFe}_2\text{H}_x$  en nuestro laboratorio, confirmando los datos de la literatura [12].

Sobre el compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  se realizaron estudios CAP, ME, XRD y AP antes y después de hidrogenar. En primer lugar se caracterizó el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  mediante CAP entre 100 y 1300 K para distinguir la variación debida al efecto del hidrógeno de la debida puramente a la temperatura. El daño por radiación fue estudiado, quedando así demostrada la sensibilidad de la técnica AP a éste y a la hidrogenación.

Los intermetálicos  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y  $\text{Hf}_2\text{Co}$ , presentan la misma estructura cristalina, la cual se mantiene al hidrogenar. Se emprendió el estudio del  $\text{Hf}_2\text{Co}$  y sus hidruros con el fin de observar comportamientos comunes ante la hidrogenación. El compuesto  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$  fue caracterizado por DRX y estudiado mediante EM sustituyendo una pequeña porción de Co por  $^{57}\text{Fe}$ .

La interpretación de las medidas permitirán concluir con respecto a los alcances de las técnicas hiperfinas para discutir la ocupación de los sitios intersticiales a distintos valores de x y el estado dinámico del H en la red a altas temperaturas.

La tesis se divide en 11 capítulos. En los primeros se desarrollan las técnicas experimentales utilizadas: las correlaciones angulares perturbadas, la espectro-

scopía Mössbauer y la aniquilación de positrones.

En el capítulo siguiente se mencionan las técnicas usadas en la obtención e hidrogenación de las muestras.

Los capítulos sucesivos se dedican a exponer los resultados obtenidos mediante la aplicación de estas técnicas sobre los compuestos intermetálicos  $\text{HfFe}_2$ ,  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ , los hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y del  $\text{Hf}_2\text{Co}$ . Cada uno de los cuatro compuestos se exponen utilizando un capítulo completo y allí se destacan las conclusiones obtenidas en cada caso. En el último capítulo se concluye evaluando el trabajo en su totalidad.



## Capítulo 2

# Interacciones hiperfinas

Llamaremos interacciones hiperfinas (IH), a las interacciones del spin nuclear con su entorno, es decir a la interacción entre los momentos nucleares y los campos eléctricos y magnéticos en la posición del núcleo. Mediante las IH se pueden estudiar las configuraciones electrónicas y atómicas locales que rodean a los átomos. En particular una impureza o un defecto cercano al átomo sonda causará un cambio en el campo eléctrico y/o magnético local, causando así un cambio en las IH.

El Hamiltoniano IH se construye con un término que da cuenta de la interacción eléctrica y otro que da cuenta de la interacción magnética:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{IH} = \widehat{\mathcal{H}}_B + \widehat{\mathcal{H}}_Q \quad (2.1)$$

los cuales se introducirán en este capítulo.

Los autovalores de los Hamiltonianos obtenidos en este capítulo serán útiles en los siguientes destinados a tratar cómo las técnicas hiperfinas mediante sus respectivas sondas dan información acerca de la configuración de cargas y momentos magnéticos que rodean a los núcleos.

### 2.1 Interacción dipolar magnética

La interacción magnética se determina por la interacción entre el momento magnético nuclear  $\mu$  y el campo magnético extranuclear  $\vec{B}$ . Suponiendo a este último estático y en la dirección de coordenadas polares  $\theta, \phi$  definida respecto de los ejes de cuantificación, el Hamiltoniano de la interacción magnética es<sup>1</sup> no

---

<sup>1</sup>Es conveniente introducir los operadores  $\widehat{I}_+$  e  $\widehat{I}_-$  definidos de la siguiente forma

$$\widehat{I}_+ = \widehat{I}_x + i\widehat{I}_y \quad (2.2)$$

$$\widehat{I}_- = \widehat{I}_x - i\widehat{I}_y \quad (2.3)$$

para mostrar como actúan las componentes del operador momento angular  $\widehat{I}$  sobre los estados nucleares  $|m\rangle$ :

$$\langle m | \widehat{I}_+ | m' \rangle = [(I - m')(I + m' + 1)]^{1/2} \delta_{m, m'+1} \quad (2.4)$$

$$\langle m | \widehat{I}_- | m' \rangle = [(I + m')(I - m' + 1)]^{1/2} \delta_{m, m'-1} \quad (2.5)$$

diagonal y de la forma:

$$\hat{\mathcal{H}}_B = -\mu_B [\hat{I}_z \cos \theta + \hat{I}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{I}_y \sin \theta \sin \phi] \quad (2.6)$$

Los autovalores del Hamiltoniano son:

$$E_{Bm} = \hbar \omega_B m \quad (2.7)$$

donde  $\omega_B = g\mu_N \frac{B}{\hbar}$ .

## 2.2 Interacción eléctrica

La interacción electrostática entre la carga nuclear y el potencial  $V(\vec{r})$  causado por los electrones y los núcleos que rodean al núcleo sonda, es descrita como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \int_{\text{núcleo}} \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r \quad (2.8)$$

donde  $\rho_n(\vec{r})$  es la densidad de carga nuclear. Es posible desarrollar  $V(\vec{r})$  en serie de Taylor alrededor del origen, que supondremos en la posición de equilibrio del núcleo:

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Big|_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{ij} x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{r=0} + \dots \quad (2.9)$$

Reemplazando  $V(\vec{r})$  por su desarrollo en la expresión 2.8, ésta se divide en términos. El primero es la energía electrostática de una carga puntual  $ze$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = V(0)ze \quad (2.10)$$

el segundo término es nulo porque involucra al momento dipolar eléctrico del núcleo que es cero. El tercer término del desarrollo de Taylor se llama término cuadrupolar eléctrico, definiendo  $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$  y sumando y restando un término se puede escribir:

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} x_i x_j V_{ij}(0) = \frac{1}{2} \sum_{ij} (x_i x_j - \frac{r^2}{3} \delta_{ij}) V_{ij}(0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{r^2}{3} \delta_{ij} V_{ij}(0) \quad (2.11)$$

Reemplazando la segunda sumatoria en la ec. 3 obtenemos el término

$$\hat{\mathcal{H}}_s = \int \rho_n(\vec{r}) \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{r^2}{3} \delta_{ij} V_{ij}(0) d^3r = \frac{1}{6} \sum V_{ii}(0) \int \rho_n(\vec{r}) r^2 d^3r \quad (2.12)$$

Este término es nulo si las cargas que generan el potencial no están en el origen, pero los electrones sí tienen probabilidad no nula de encontrarse allí, provocando la aparición de una componente no laplaciana del potencial en el origen. En este caso se usa la ec. de Poisson:

$$\sum_i V_{ii}(0) = -4\pi\rho_{el}(0) = -4\pi e \|\Psi_{el}(0)\|^2 \quad (2.13)$$

donde  $\|\Psi_{el}(0)\|^2$  es la densidad de probabilidad electrónica en el núcleo. Por otra parte la función de onda nuclear es  $\Psi_n$

$$\rho_n(\bar{r}) = ze\Psi_n\Psi_n^* \quad (2.14)$$

y se obtiene que

$$\int \rho_n(\bar{r})r^2 d^3r = \langle r^2 \rangle_n ze \quad (2.15)$$

Reemplazando en 2.12 resulta:

$$\hat{\mathcal{H}}_\delta = -\frac{2}{3}\pi\|\Psi_{el}(0)\|^2 ze \langle r^2 \rangle_n \quad (2.16)$$

Interacción que es responsable del corrimiento isomérico  $\delta$  en el efecto Mössbauer.

Reemplazando el primer término de la expresión 2.11 en la ec. 2.8 obtenemos la energía de interacción llamada cuadrupolar eléctrica:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \int \rho_n(\bar{r}) \frac{1}{6} \sum_{ij} (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) V_{ij}(0) d^3r \quad (2.17)$$

En ésta expresión reconocemos al operador cuadrupolar

$$\hat{Q}_{ij} = \int \rho_n(\bar{r}) (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) d^3r \quad (2.18)$$

que se puede escribir también como

$$\hat{Q}_{ij} = e \sum_{k=1}^{protones} \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \delta(r_k - r) d^3r \quad (2.19)$$

o, lo que es lo mismo:

$$\hat{Q}_{ij} = e \sum_k^{protones} (3x_{ik} x_{jk} - \delta_{ij} r_k^2) \quad (2.20)$$

Luego la interacción cuadrupolar eléctrica está dada por:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij}(0) \hat{Q}_{ij} \quad (2.21)$$

Al elemento de matriz del operador cuadrupolar  $\hat{Q}_{ij}$  entre los estados  $m = m' = I$  se lo llama momento cuadrupolar del núcleo  $Q$ .

$$eQ = \langle II | e \sum_k^{protones} (3z_k^2 - r_k^2) | II \rangle \quad (2.22)$$

Mediante los coeficientes de Clebsch-Gordan y el teorema de Wigner-Eckart se demuestra que:

$$\langle Im | \hat{Q}_{ij} | Im' \rangle = C \langle Im | \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 | Im' \rangle \quad (2.23)$$

donde  $C$  es independiente de  $m$  y diferente para cada set de números cuánticos. Evaluando 2.23 en  $m = m' = I$  e  $i = j = z$  es posible despejar  $C$  y es:

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad (2.24)$$

Y el  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  resulta:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij}(0) \left[ \frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right] \quad (2.25)$$

El tensor  $V_{ij}$  se diagonaliza mediante una transformación unitaria del sistema de coordenadas al sistema principal y los ejes se rotulan tal que  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ . Por la ecuación de Laplace el tensor GCE es de traza nula, entonces está completamente caracterizado por dos cantidades: su mayor elemento  $V_{zz}$  y su parámetro de asimetría  $\eta$  definido como  $\eta = \frac{(V_{xx}-V_{yy})}{V_{zz}}$ . De la definición de los ejes principales surge que  $0 \leq \eta \leq 1$ . La aparente contradicción que se presenta entre la aplicación de la ecuación de Poisson en la ec. 2.13 y la condición de potencial laplaciano requerida ahora para el mismo GCE se aclara teniendo en cuenta que el único caso de potencial no laplaciano se presenta para electrones s. Sin embargo estos electrones tienen una distribución espacial esférica que cumple  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$  y la expresión 2.17 se anula por ser  $Q_{ij}$  de traza nula.

El Hamiltoniano de la interacción cuadrupolar expresado con los operadores  $\hat{I}_+$  e  $\hat{I}_-$  es:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \hbar\omega_Q [3\hat{I}_z^2 - \hat{I} \cdot \hat{I} + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] \quad (2.26)$$

donde

$$\hbar\omega_Q \equiv \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (2.27)$$

Los elementos de matriz del Hamiltoniano entre los subniveles nucleares  $|m\rangle$  y  $|m'\rangle$  son no nulos sólo si  $m' = m$  ó  $m' = m \pm 2$ , en tal caso:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{Qmm} &= \hbar\omega_Q (3m^2 - I(I+1)) \\ \hat{\mathcal{H}}_{Qm,m\pm 2} &= \hbar\omega_Q \eta \frac{1}{2} [(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

La estructura del Hamiltoniano muestra que en el caso  $\eta = 0$  es diagonal. Para el caso general la matriz no se puede diagonalizar analíticamente pero en los casos particulares de spin  $I=3/2$  e  $I=5/2$  el Hamiltoniano admite solución analítica.

## 2.2.1 Interacción cuadrupolar en el caso $I=5/2$

Para el estado intermedio de la sonda  $^{181}\text{Hf}$  el spin nuclear es  $I=5/2$  y los tres autovalores doblemente degenerados del Hamiltoniano son:

$$\begin{aligned} E_1 &= -2r \cos\left(\frac{\phi}{3}\right) \\ E_2 &= r \cos\left(\frac{\phi}{3}\right) - \sqrt{3}r \sin\left(\frac{\phi}{3}\right) \\ E_3 &= r \cos\left(\frac{\phi}{3}\right) + \sqrt{3}r \sin\left(\frac{\phi}{3}\right) \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \cos\phi &= \frac{q}{r^3} \\ r &= \text{signo}(q) \sqrt{|p|} \\ p &= -28(1 + \eta^2/3) \\ q &= -80(1 - \eta^2) \end{aligned}$$

### 2.2.2 Interacción cuadrupolar en el caso $I=3/2$

En el caso del núcleo sonda  $^{57}\text{Fe}$  usado en el efecto Mössbauer, el spin del estado de interés es  $I=3/2$  y los autovalores del Hamiltoniano son:

$$E_n = \pm 3\hbar\omega_Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

## 2.3 La interacción combinada

Un caso que encontraremos entre los experimentos a describir es el de la presencia simultánea de un campo magnético y un GCE. El Hamiltoniano de la interacción combinada resulta de sumar los Hamiltonianos  $\hat{\mathcal{H}}_B + \hat{\mathcal{H}}_Q$  :

$$\hat{\mathcal{H}}_{BQ} = \hbar\omega_B [\hat{I}_z \cos\theta + \hat{I}_x \text{sen}\theta \cos\phi + \hat{I}_y \text{sen}\theta \text{sen}\phi] + \hbar\omega_Q [3\hat{I}_z^2 - \hat{I} \cdot \hat{I} + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] \quad (2.30)$$

$\theta$  y  $\phi$  son los ángulos entre la dirección de  $\vec{B}$  y los ejes principales del tensor GCE (ver Figura 2.1).

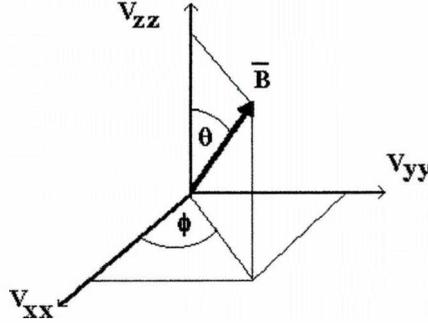


Figura 2.1: Se muestra la dirección del campo magnético  $B$  respecto de las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  principales del tensor GCE.

Para  $I=3/2$  la matriz del Hamiltoniano sólo se puede diagonalizar mediante el cálculo numérico, a menos que sea  $\theta = 0$  en cuyo caso la matriz es diagonal.

Para  $I=5/2$  la matriz del Hamiltoniano es diagonal si son  $\theta = 0^\circ$  y  $\eta = 0$ . Los autovalores de energía para este caso se graficaron en la Figura 2.2. Para el caso general  $\theta \neq 0^\circ$  y  $\eta \neq 0$ , la matriz del Hamiltoniano no puede ser diagonalizada analíticamente y sólo se encuentran los autovalores de energía mediante el cálculo numérico.

### 2.3.1 Aproximación por teoría de perturbaciones

En uno de los casos incluidos en esta tesis en particular, la interacción magnética es mucho mayor que la cuadrupolar eléctrica, entonces resulta útil

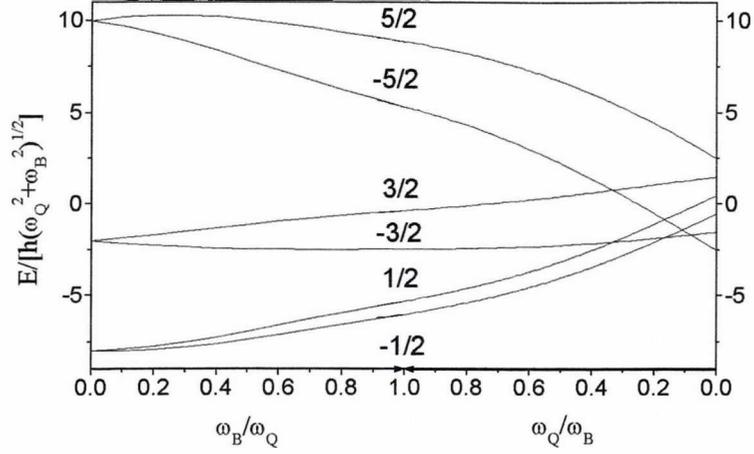


Figura 2.2: Se grafican los autovalores de energía del hamiltoniano de la interacción combinada divididos por  $\hbar(\omega_Q^2 + \omega_B^2)^{1/2}$ , para  $I=5/2$ ,  $\eta = 0$  y  $\theta = 0^\circ$ . A la izquierda las abcisas se representan como el cociente entre las frecuencias magnética y cuadrupolar eléctrica, a la derecha como la inversa. Obsérvese la degeneración resultante en el caso de interacción magnética nula en el eje izquierdo. El  $m$  de cada curva se indica con el número sobre las líneas.

tratar al Hamiltoniano en el caso  $\eta \neq 0$ ,  $\theta$  y  $\phi \neq 0^\circ$  como una interacción magnética pura considerando a la interacción cuadrupolar eléctrica como una perturbación [13]. Entonces las energías son:

$$E_m = m\omega_B\hbar + E_{m'} \quad (2.31)$$

siendo  $E_{m'}$  el término que suma la perturbación, que a continuación se especifican para los dos casos de spin nuclear que trataremos.

### Spin nuclear $I=5/2$

Si  $I=5/2$  el término cuadrupolar introduce correcciones:

$$E_{m'} = \left(3m^2 - \frac{35}{4}\right)a\hbar\omega_Q \quad (2.32)$$

donde  $\hbar\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{40}$ ,  $a = \frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi}{2}$

### Spin nuclear $I=3/2$

Si  $I=3/2$  el término cuadrupolar introduce correcciones:

$$E_{m'} = \frac{10}{3}\left(3m^2 - \frac{15}{4}\right)a\hbar\omega_Q \quad (2.33)$$

## Capítulo 3

# Correlaciones angulares perturbadas

El método principal utilizado en este trabajo de tesis es el de las *Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP)*. Las bases de este método pueden encontrarse ampliamente desarrolladas en la literatura [14] y [15]. Aquí sólo se desarrollarán los puntos importantes para la comprensión de los resultados experimentales.

El método requiere átomos radiactivos que se desexciten mediante la emisión de una cascada  $\gamma - \gamma$  (Fig.3.1).

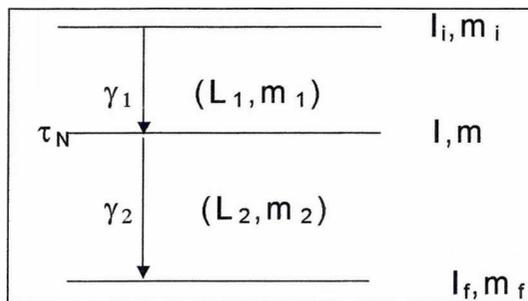


Figura 3.1: Esquema de la desexcitación en cascada de un núcleo con spin inicial  $I_i$ , intermedio  $I$  y final  $I_f$ . El estado intermedio tiene un tiempo de vida medio  $\tau_N$ . Las multipolaridades de los rayos  $\gamma$  son  $L_i$ .

La distribución de la radiación depende del ángulo entre la dirección de emisión y el spin nuclear y es anisotrópica. La correlación angular de la cascada se altera si los núcleos en su estado intermedio  $I$  están sujetos a torques debido a la interacción de o bien el momento magnético dipolar  $\mu$  con un campo magnético extranuclear  $\vec{B}$  o bien el momento cuadrupolar eléctrico  $Q$  con gradientes de campo eléctrico  $V_{zz}$ . Semiclásicamente estas interacciones producen una precesión de los núcleos alrededor del eje de simetría. La orientación nuclear cambiante resulta en una correlación angular perturbada.

### 3.1 Teoría de las correlaciones angulares

En esta sección se da una breve descripción del método y se desarrollan las expresiones que utilizaremos para analizar los espectros CAP.

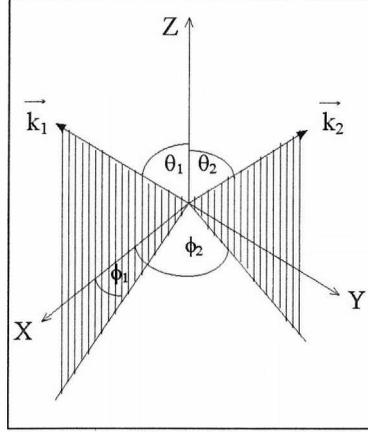


Figura 3.2: Definición de los ángulos para la emisión de rayos  $\gamma$  en las direcciones  $k_1$  y  $k_2$ . El ángulo entre  $k_1$  y  $k_2$  es  $\theta$ .

La determinación de la correlación angular perturbada  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$  entre la detección de dos radiaciones emitidas en las direcciones  $\vec{k}_1$  y  $\vec{k}_2$ , (ver Fig. 3.2) detectando a  $\gamma_2$  un tiempo  $t$  posterior a la detección de  $\gamma_1$ , proveerá la información característica del campo externo. La forma general de la función  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$  es:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1 k_2 N_1 N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{-\frac{1}{2}} \cdot Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2*}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.1)$$

El factor de perturbación  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$  contiene toda la información de la interacción entre el campo externo y el núcleo sonda y se define:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle^* \quad (3.2)$$

$\Lambda(t)$  es un operador unitario que describe la evolución de los vectores de estado  $|m_a\rangle$ .

$|m_a\rangle$  y  $|m'_a\rangle$  son los estados inicial y final de la primera radiación y  $|m_b\rangle$  y  $|m'_b\rangle$  son los estados inicial y final de la segunda radiación. Entre paréntesis con seis elementos cada uno están los símbolos 3-j de Wigner, que se encuentran tabulados en la literatura [16] y [17].

En el contexto de este trabajo las correlaciones angulares se llevan a cabo usando muestras que consisten en un conjunto de microcristales orientados al azar. Si la perturbación de la correlación angular está causada por campos cristalinos cuya dirección está relacionada a los ejes de simetría propios de los microcristales, la correlación angular observada se obtiene promediando sobre las direcciones aleatorias de tales ejes.

El tratamiento del caso más general de interacción no axialmente simétrica requiere integrar sobre los ángulos  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  que forman los ejes principales de la interacción con las direcciones de laboratorio  $x, y, z$ . El factor de perturbación correspondiente a la muestra policristalina resulta:

$$G_{kk}(t) = \overline{G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)}^{\alpha\beta\gamma} = \sum_{N, m_a, m_b} \sum_{n, n'} (-1)^{2I+m_a+mb} \times \begin{pmatrix} I & I & k \\ m'_a & -m_a & N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k \\ m'_b & -m_b & N \end{pmatrix} e^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)(E_n - E_{n'})t} \cdot \langle n | m_b^* \rangle \langle n | m_a \rangle \langle n' | m'_b \rangle \langle n' | m'_a \rangle^* \quad (3.3)$$

Donde  $|n\rangle$  es el autovector de la transformación unitaria que diagonaliza la matriz H. El factor de perturbación también puede ser expresado como:

$$G_{kk}(t) = \overline{G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)}^{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{(2k+1)} \sum_{N=-k}^{+k} G_{kk}^{NN}(t) \quad (3.4)$$

Como  $G_{kk}(t)$  es independiente de  $N_1$  y  $N_2$  la correlación direccional para una fuente policristalina es:

$$W(\theta, t) = \sum_k^{k_{\max}} A_k(1) A_k(2) G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (3.5)$$

con  $k$  par y donde  $A_k$  son los coeficientes de anisotropía, los  $P_k$  son los polinomios de Legendre de orden  $k$  y  $k_{\max}$  es el mínimo entre  $2I, 2L_1$  y  $2L_2$ .

En caso de no haber campos extranucleares la correlación es no perturbada y como  $G_{kk}(t)=1$  adopta la sencilla forma:

$$W(\theta) = 1 + \sum_k A_k P_k(\cos \theta) \quad (3.6)$$

### 3.1.1 El factor de perturbación en el caso más general de interacción independiente del tiempo

En el caso de una interacción independiente del tiempo, el operador evolución temporal es

$$\Lambda(t) = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \quad (3.7)$$

$\hat{H}$  es el Hamiltoniano que describe la interacción del estado nuclear intermedio con su entorno. En este caso en la ec. 3.5:  $-I \leq m_{a,b} \leq +I$ , los símbolos 3-j se anulan salvo en los casos que  $m'_a - m_a + N = 0$  ó que  $m'_b - m_b + N = 0$

Reemplazando la expresión 3.7 en la 3.2 y suponiendo que el Hamiltoniano tiene autovalores  $E_n$ , entonces:

$$G_{kk}^{NN}(t) = \sum_{\substack{m_a \\ m_b}} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2k+1) \cdot \begin{pmatrix} I & I & k \\ m'_a & -m_a & N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k \\ m'_b & -m_b & N \end{pmatrix} \cdot \sum_{\substack{n \\ n'}} \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m'_b \rangle \langle n' | m'_a \rangle^* \cdot e^{-\frac{i(E_n - E_{n'})}{\hbar}} \quad (3.8)$$

### 3.1.2 Interacción dipolar magnética estática

Para construir la función de perturbación necesitamos los autovalores del Hamiltoniano, que como hemos visto en el capítulo de interacciones hiperfinas son:

$$E_{Bm} = \hbar\omega_B m \quad (3.9)$$

Evaluando la ec. 3.8 para el caso de muestras policristalinas se obtiene la función de perturbación:

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} (1 + 2 \cos 2\omega_B t + 2 \cos \omega_B t) \quad (3.10)$$

Nótese que para muestras policristalinas  $G_{22}(t)$  no depende del spin nuclear.

### 3.1.3 Interacción cuadrupolar eléctrica estática

Los autovalores del Hamiltoniano ( $E_n$ ) se detallaron en el capítulo anterior. Para  $I=5/2$ , de los saltos posibles entre niveles energéticos resultan las frecuencias

$$\omega_1 = (E_2 - E_3)\omega_Q$$

$$\omega_2 = (E_1 - E_2)\omega_Q$$

$$\omega_3 = (E_1 - E_3)\omega_Q$$

Todas las funciones de perturbación pueden escribirse de la siguiente manera:

$$G_{22}(t) = \sum_{i=0}^3 s_i \cdot \cos(\omega_i t) \quad (3.11)$$

$\omega_0 = 0$ . Los coeficientes  $s$  dependen de  $\eta$  y su suma está normalizada a 1. Su expresión analítica puede verse en la literatura [18].

En el caso particular de  $\eta = 0$

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} \left( 1 + \frac{13}{7} \cos(6\omega_Q t) + \frac{10}{7} \cos(12\omega_Q t) + \frac{5}{7} \cos(18\omega_Q t) \right) \quad (3.12)$$

### 3.1.4 La interacción combinada

Para el caso más general, la matriz del Hamiltoniano de la interacción dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica combinada para  $I=5/2$ , no puede ser diagonalizada analíticamente y el factor de perturbación sólo puede ser numéricamente resuelto [19]. Para evaluar la expresión 3.8 se recuerda que en este caso los productos de los subestados  $|m\rangle$  ya no son ortogonales salvo en el caso de  $\eta = 0$  y  $\theta = 0^\circ$ .

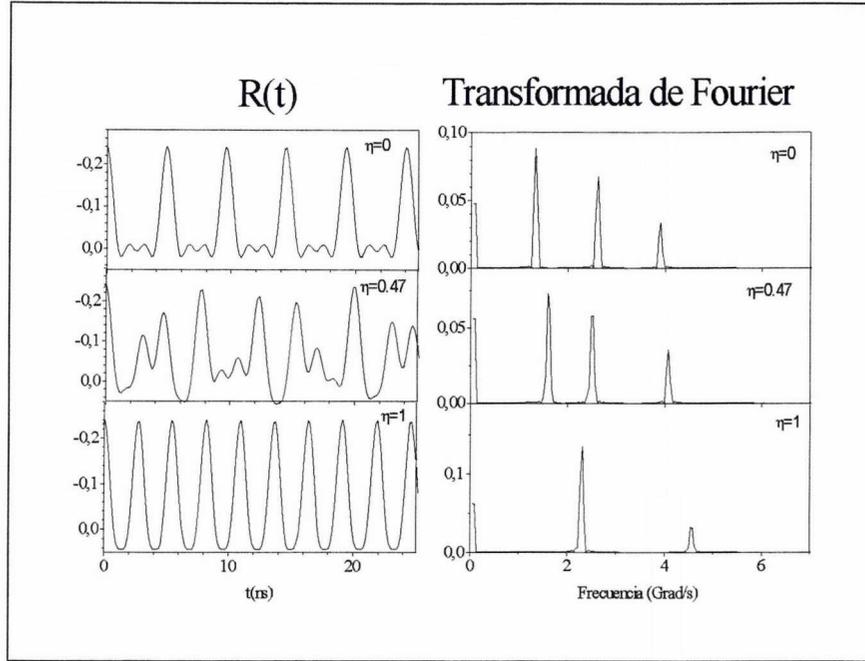


Figura 3.3: Se grafican las funciones  $R(t) = A_{22} \cdot G_{22}(t)$  y sus transformadas de Fourier en el caso de una interacción cuadrupolar eléctrica con  $V_{zz}=217$  Mrad/s y distintos valores de  $\eta$ .

En uno de los casos incluidos en esta tesis resulta útil el tratamiento del Hamiltoniano como una interacción principalmente magnética considerando a la interacción cuadrupolar eléctrica como una perturbación al Hamiltoniano principal. Es posible resolver este caso analíticamente y los subestados  $|m\rangle$  son otra vez ortogonales.

Los autovalores de energía fueron detallados en el capítulo de interacciones hiperfinas para el caso  $I=\frac{5}{2}$ . Del reemplazo de los autovalores en la ec. 3.8 resulta:

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} + \frac{5}{35} \cos(2\omega_B t) \cdot \cos(18a\omega_Q t) + \frac{9}{35} \cos(2\omega_B t) \cdot \cos(6a\omega_Q t) + \frac{10}{35} \cos(\omega_B t) \cdot \cos(12a\omega_Q t) + \frac{4}{35} \cos(\omega_B t) \cdot \cos(6a\omega_Q t) \quad (3.13)$$

En nuestros ajustes usaremos la expresión 3.13 reducida al caso  $\theta = 0$  y  $\eta = 0$ , en la cual  $a = 1$

### 3.1.5 La distribución de los campos hiperfinos

El GCE puede presentar variaciones en su valor entre un núcleo y otro debido a defectos microscópicos en la red. Para dar cuenta de esto se propone una distribución de probabilidad  $P(\omega)$  en la frecuencia de interacción cuadrupolar eléctrica  $\omega_Q$ .

En el caso de un GCE distribuido, por simplicidad supondremos que la distribución solo afecta a  $\omega_Q$  y no tendremos en cuenta el efecto sobre  $\eta$ .

### El factor de perturbación en el caso de una distribución gaussiana en $\omega_Q$

Si sólo la componente  $V_{zz}$  del GCE está afectada por una distribución que suponemos de la forma gaussiana:

$$P(\omega_Q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} \cdot e^{-(\omega-\omega_Q)^2/2\delta^2\omega_Q^2} \quad (3.14)$$

Multiplicando 3.11 por 3.14 e integrando para todas las frecuencias posibles, obtenemos el factor de perturbación distribuido:

$$G_{22}(t) = s_0 + \sum_{n=1}^3 s_n \cos(\omega_n t) \cdot e^{-\frac{(\delta\omega_n t)^2}{2}} \quad (3.15)$$

Si  $\eta = 0$

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} \left( 1 + \frac{13}{7} \cdot \cos 6\omega_Q t \cdot e^{-\frac{(6\delta\omega_Q t)^2}{2}} + \right. \\ \left. \frac{10}{7} \cdot \cos 12\omega_Q t \cdot e^{-\frac{(12\delta\omega_Q t)^2}{2}} + \frac{5}{7} \cdot \cos 18\omega_Q t \cdot e^{-\frac{(18\delta\omega_Q t)^2}{2}} \right) \quad (3.16)$$

### El factor de perturbación en el caso de una distribución lorentziana en $\omega_Q$

Si se supone a la distribución de forma lorentziana, es decir de la forma:

$$P(\omega_Q) = \frac{\delta}{\pi\omega_Q(\delta^2 + (1 - \omega/\omega_Q)^2)} \quad (3.17)$$

Multiplicando 3.11 por 3.17 e integrando para todas las frecuencias posibles obtenemos el factor de perturbación distribuido:

$$G_{22}(t) = \sigma_0 + \sum_{n=1}^3 \sigma_{2n} \cos(\omega_n t) \cdot e^{-\delta\omega_n t} \quad (3.18)$$

Si  $\eta = 0$

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} \left( 1 + \frac{13}{7} \cdot \cos 6\omega_Q t \cdot e^{-6\delta\omega_Q t} + \right. \\ \left. \frac{10}{7} \cdot \cos 12\omega_Q t \cdot e^{-12\delta\omega_Q t} + \frac{5}{7} \cdot \cos 18\omega_Q t \cdot e^{-18\delta\omega_Q t} \right) \quad (3.19)$$

En la Figura 3.4 se grafica el factor de perturbación para  $\delta = 10\%$  y  $\delta = 0\%$  en el caso de una distribución gaussiana y lorentziana en  $\omega_Q$  del 10%.

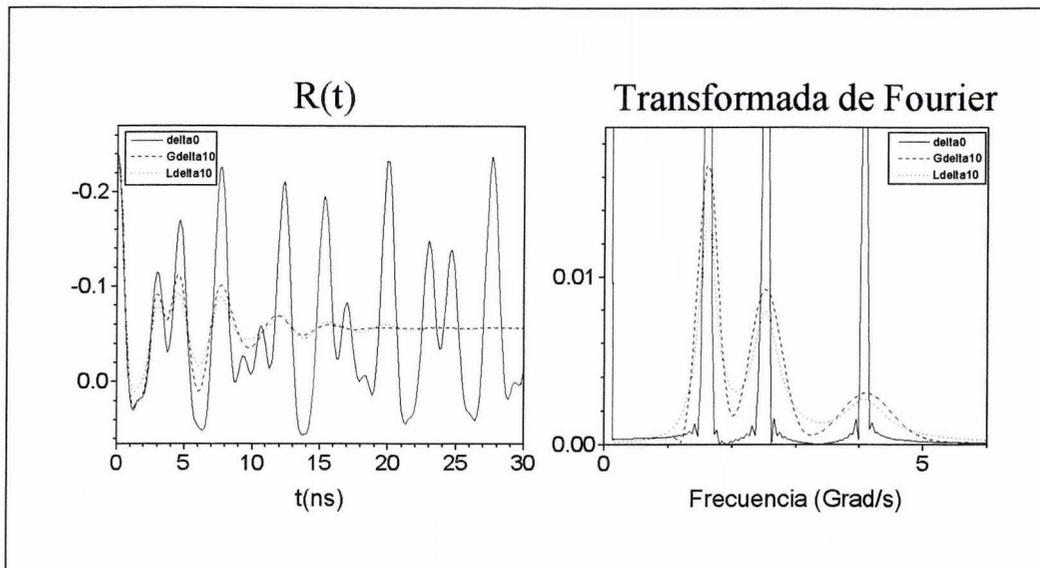


Figura 3.4: Se muestran los  $R(t)$  y las transformadas de Fourier para las interacciones cuadrupolares eléctricas con  $\eta = 0.47$  y  $V_{zz}=217\text{Mrad/s}$  con una distribución gaussiana y lorentziana en  $\omega_Q$  del 10%.

### 3.1.6 Perturbaciones dependientes del tiempo

Por colisiones en una fase gaseosa, por el movimiento de la molécula en un líquido o por la difusión de vacancias o impurezas en un sólido, un núcleo puede experimentar GCE o campos magnéticos hiperfinos fluctuantes que perturben la correlación angular.

La diferencia entre las interacciones estáticas y las dependientes del tiempo se puede describir del siguiente modo. Consideramos primero una interacción estática en un monocristal axialmente simétrico. La población de los subestados  $m$  cuantificados a lo largo del eje de simetría permanecen constantes, luego la correlación no está perturbada si el eje de simetría señala en la dirección de un detector (es decir, coincide con la dirección de emisión de una radiación). Si se dirige hacia cualquier otra dirección entonces las poblaciones de los subestados  $m$  cuantificados a lo largo de la dirección de emisión cambian en tiempo y este cambio induce una atenuación en la correlación angular. En una muestra policristalina esta descripción se aplica a cada microcristal. La correlación angular en un policristal nunca se borra completamente porque una cierta fracción de núcleos experimentan el campo estático en tal dirección que la correlación no se perturba o sólo se atenúa débilmente. Entonces las interacciones estáticas en muestras policristalinas nunca reducen la correlación por debajo de un valor “hard core”. Las interacciones dependientes del tiempo, sin embargo, pueden borrar la correlación completamente. Esto se debe a que la dirección del campo en cada núcleo cambia continuamente de manera aleatoria. No existe eje alguno de cuantificación para el cual las poblaciones de los  $m$  estados permanezcan constantes.

En las interacciones dependientes del tiempo la perturbación depende del tamaño relativo de tres tiempos característicos: el tiempo de correlación  $\tau_C$ , la inversa de la frecuencia de interacción promedio  $\langle \omega^2 \rangle^{-\frac{1}{2}}$  y el tiempo de observación  $t$ , que es del orden del tiempo de vida medio  $\tau$ , del estado intermedio. El tiempo  $\tau_C$  es el lapso entre la ocurrencia de distintos valores del campo extranuclear.

En el caso que  $\tau_C \gg \tau$  la perturbación no puede ser considerada dependiente del tiempo. Si  $\tau_C \simeq \tau$  la perturbación no puede ser descripta ni como estática pura ni como dinámica pura. El caso dinámico describe la situación  $\tau_C \ll \tau$ .

Los casos límites de relajaciones rápidas y lentas están caracterizados por:  
 $\langle \omega^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \tau_C \ll 1$  y  $\langle \omega^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \tau_C \gg 1$

En sólidos, el factor de perturbación puede ser calculado exactamente mediante la teoría estocástica de Blume [20], para todos los valores  $\langle \omega^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \tau_C$  si el número de estados es finito. El cálculo requiere la diagonalización de una matriz de  $N(2I+1)^2$  donde  $N$  es el número de estados estocásticos posibles e  $I$  es el spin del estado nuclear bajo consideración. Para núcleo sonda, para  $I=5/2$ , el cálculo de la función de perturbación lleva un tiempo considerable aún en el tratamiento de pocos estados. En gases y líquidos se deben hacer aproximaciones por el gran número de posibles orientaciones de los campos o los GCE fluctuantes. En el extremo de fluctuaciones rápidas se usa la aproximación por teoría de perturbaciones de Abragam y Pound, [21]. Para relajaciones lentas se usa la aproximación adiabática.

Un caso de interés en esta tesis es el del sólido cuyo GCE varía discretamente en intensidad y dirección con el tiempo. Este caso debe ser tratado con el modelo estocástico de Blume aunque las dificultades prácticas en el tratamiento exacto mediante tal modelo orientan los esfuerzos hacia la búsqueda de aproximaciones para la función de perturbación, las cuales posibiliten un análisis rápido de las correlaciones angulares. Winkler y Gerdau, [22], mostraron que el efecto de saltos rápidos aleatorios que cambian la orientación pero no la magnitud de la interacción es descripto por la constante de relajación  $\lambda_k$  de Abragam y Pound de modo que:

$$G_{kk}(t) = \tilde{G}_{kk}(t)e^{-\lambda_k t} \quad (3.20)$$

$\tilde{G}_{kk}(t)$  es el factor de perturbación para la interacción promediada en el tiempo.  $\lambda_2$  para  $I=5/2$  y GCE fluctuante es

$$\lambda_2 = 100.8(\omega_Q^f)^2/Nw \quad (3.21)$$

$w$  es la cantidad de saltos entre los  $N$  estados por unidad de tiempo.

En el extremo de fluctuaciones lentas según el modelo de Marshall y Meares [23], el factor de perturbación luce como la ec. 3.20 salvo que  $\tilde{G}_{kk}(t)$  es el factor de perturbación estático y que

$$\lambda_k = (N - 1)w \quad (3.22)$$

Baudry y Boyer [24], describen las fluctuaciones isotrópicas (varían sólo en dirección) con una constante de relajación  $\lambda$  en un amplio rango de valores de fluctuaciones, no sólo en los casos de fluctuaciones rápidas y lentas.

Todas estas aproximaciones describen un GCE que varía en dirección, pero no en módulo. Sin embargo el movimiento de impurezas en sólidos es un proceso

mediante el cual tanto el módulo como la dirección del GCE cambian. Una mayor concentración de impurezas dará lugar a una distribución en los valores del GCE que no puede ser resuelta por el formalismo exacto de Blume. Un trabajo de Forker et al. [25], amplía la validez de las aproximaciones de Abragam y Pound y de Marshall y Meares al caso de un GCE con  $V_{zz}$  distribuido pero con algunas restricciones que se discutirán aquí brevemente.

La interacción cuadrupolar de un conjunto de estados estocásticos puede descomponerse en una componente estocástica con frecuencia  $\omega_Q^s$  y asimetría  $\eta^s$  determinada por el Hamiltoniano del promedio

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_a p_a \hat{H}_a \quad (3.23)$$

y componentes fluctuantes con frecuencia  $\omega_Q^f$  y asimetría  $\eta_a^f$  determinados por el Hamiltoniano

$$\hat{H}_a^f = \hat{H}_a - \langle \hat{H} \rangle \quad (3.24)$$

Según Baudry [24],

$$\lambda_{max}[MHz] \sim 3\omega_Q^f \quad (3.25)$$

Por ejemplo en el caso de una impureza saltando en las esquinas de un cubo la interacción cuadrupolar eléctrica en el centro del cubo tiene una componente fluctuante correspondiente al GCE producido por la impureza, pero el promedio del conjunto es cero. El promedio sería distinto de cero en el caso de una celda tetragonal en vez de la cúbica supuesta. En el límite  $w \rightarrow \infty$  las sondas CAP experimentan el promedio temporal de la interacción cuadrupolar con frecuencia  $\omega_Q^s$  y asimetría  $\eta^s$  no distribuidos, entonces para fluctuaciones rápidas  $w \geq \frac{6\omega_Q}{2\pi}$

la función de perturbación es la ec.3.20 con  $\tilde{G}_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 s_{2n} \cos(\omega_n t)$  y el  $\lambda$  de Abragam y Pound. El límite  $w \rightarrow 0$  corresponde a un GCE estático, entonces para fluctuaciones lentas  $0 < w < \frac{6\omega_Q}{2\pi}$  y  $\tilde{G}_{22}(t)$  será el factor de perturbación de una distribución de interacciones cuadrupolares estáticas.  $\lambda$  estará dado por la expresión de Marshall y Meares solo si  $\omega_Q^f \geq 0.4\omega_Q$

El proceso dinámico de salto de impurezas en una red cristalina tiene un comportamiento pronosticable mediante la ley de Arrhenius:  $w = w_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$ . La relación lineal entre  $\ln \lambda$  y  $\ln w$  con pendiente  $S$  corresponde a una relación lineal entre  $\ln \lambda$  y  $1/T$  con pendiente  $\frac{SE_a}{k}$  donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso y  $k$  es la constante de Boltzmann, en tanto la aproximación mantenga  $S=1$  la energía de activación  $E_a$  de un proceso podrá ser determinada de un gráfico  $\ln \lambda$  versus  $1/T$  aunque  $w_0$  no se conozca. Si las ec. 3.21 y 3.22 son válidas  $S=1$  y  $S=-1$  respectivamente, entonces esperaríamos encontrar un gráfico simétrico con pendientes opuestas para altas y bajas temperaturas.

Sin embargo del análisis de Forker et al. [25], se obtiene que para  $\omega_Q^f < 0.4 - 0.3 \omega_Q$  el gráfico  $\ln \lambda$  versus  $1/T$  será asimétrico con pendiente menor en la región de bajas temperaturas. Este problema surge de las aproximaciones usadas y al extraer la  $E_a$  se debe tener en cuenta que solo el valor de altas temperaturas es el correcto y que a bajas temperaturas la  $E_a$  está subestimada.

## 3.2 Método experimental

### 3.2.1 El núcleo sonda.

La sonda utilizada en los experimentos CAP aquí descritos es el  $^{181}\text{Ta}$ , el cual se produce por desintegración del  $^{181}\text{Hf}$ . Éste a su vez se produce cuando se irradia con neutrones térmicos el  $^{180}\text{Hf}$ , presente en un 35.1% atómico en el Hf natural. El  $^{181}\text{Hf}$  tiene una vida media de 42.5 d y se convierte por decaimiento  $\beta^-$  en  $^{181}\text{Ta}$  excitado, que decae en una cascada  $\gamma_1 - \gamma_2$  cuyas energías son 133 keV y 482 keV respectivamente. El nivel intermedio tiene una vida media  $\tau=10.67(5)\text{ns}$ , momento cuadrupolar  $Q=2.53(10)\text{b}^1$  y su spin es  $I=+5/2$ . Los coeficientes de anisotropía de la cascada son:  $A_{22}=-0.295(4)$ ,  $A_{44}=-0.069(8)$  [26].

El momento magnético es  $\mu = 3.24\mu_N$ . y el magnetón nuclear es  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2cm_p}$

El esquema del decaimiento se muestra en la Figura 3.5.

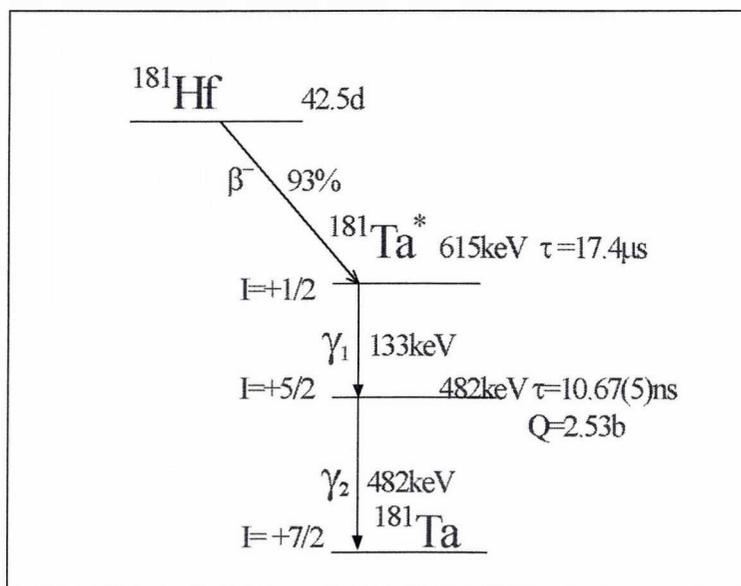


Figura 3.5: Se muestra la cascada de desintegración del núcleo sonda  $^{181}\text{Hf}$ .

### 3.2.2 El equipo y el análisis de datos.

Las medidas de correlaciones angulares perturbadas consisten en la detección de dos rayos  $\gamma$  provenientes del mismo núcleo radioactivo, uno de ellos se utiliza como *start* ( $\gamma_1$ ) y el segundo como *stop* ( $\gamma_2$ ). En ésta sección se describe el equipo usado en los experimentos.

El equipo consta de cuatro detectores que se arreglan coplanarmente formando ángulos de  $90^\circ$  y  $180^\circ$  entre ellos, en el centro se coloca la fuente radioactiva. En la Figura 3.6 se muestra el arreglo experimental.

<sup>1</sup> 1 barn =  $10^{-24}\text{cm}^2$

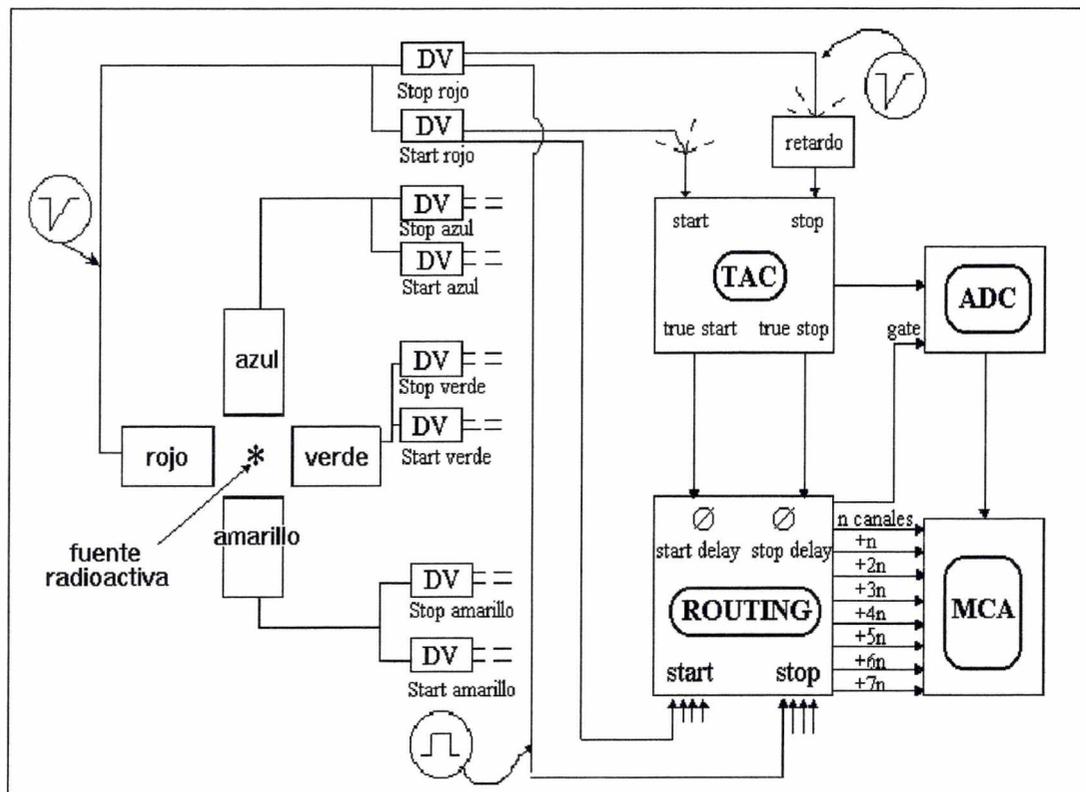


Figura 3.6: Se muestra un esquema del equipo de medidas CAP.

Los detectores poseen cristales centelleadores de  $BaF_2$ . Cada cristal está pegado a un fotomultiplicador. Los rayos  $\gamma$  que penetran en los cristales producen una respuesta luminosa ultravioleta que el fotomultiplicador convierte en un haz de electrones, dando origen a un pulso proporcional a la energía del  $\gamma$ . En esta configuración de equipo se toma la salida de ánodo (rápida) del fotomultiplicador.

Este pulso pasa por discriminadores con ventanas ( $DV$ ) que permiten seleccionar los pulsos que pertenecen a la energía deseada ( $\gamma_1$  o  $\gamma_2$  pertenecientes a la cascada de interés). Estas unidades  $DV$  tienen una salida negativa (rápida) que va a la unidad  $TAC$  (convertor de tiempo en amplitud) y una salida positiva (lenta) que va al *Routing* (unidad de direccionamiento).

Todas las señales *Start rápidas* convergen en la entrada del  $TAC$ . Todas las señales *Start lentas* entran cada una por separado, en la unidad *Routing*. Las señales *Stop rápidas* también convergen al  $TAC$ , aunque después de haber sido retardadas por un *Delay*. Todas las señales *Stop lentas* entran cada una por separado, en la unidad *Routing*.

El  $TAC$  recibe todas las señales *start* y *stop* y las analiza. Si el *start* llega antes del *stop* y entre ambos transcurrió un tiempo no mayor a un tiempo límite  $t_{TAC}$  (fijado dentro del  $TAC$ ), la correlación temporal se toma como válida y el tiempo transcurrido entre ambos rayos se convierte en amplitud de un pulso que la *plaqueta ADC* (convertidor análogo digital) convierte en una cuenta que va a un canal del MCA siendo la altura del pulso proporcional al número de canal. La salida máxima del  $TAC$  es un pulso de 10V, éste se produce si el lapso de tiempo transcurrido entre un *start*  $\gamma_1$  y un *stop*  $\gamma_2$  corresponde al *rango del TAC*, que es el máximo lapso temporal que se puede medir en el  $TAC$ . El rango se debe regular dependiendo de la vida media del estado intermedio de la sonda. En nuestro caso el rango fue de 100 ns y la calibración del equipo fue 0.16 ns/canal. La resolución temporal está determinada por el punto de trabajo del equipo y la energía de las radiaciones de la sonda. El equipo utilizado para las medidas presentadas en este trabajo tiene un ancho de *prompt* a mitad de altura de 5 canales, lo cual representa una resolución menor de 1ns.

Las señales *stop* son retardadas antes de entrar al  $TAC$  mediante el *delay* para compensar así diferencias temporales entre la rama *start* y *stop* y asegurar que el *stop* llegue después que el *start*.

Es importante restar las *cuentas casuales* que llegan al multicanal, éstas se producen cuando se cuenta un  $\gamma_1$  proveniente de un núcleo y un  $\gamma_2$  proveniente de otro. Para obtener el valor a restar se fija el retardo en la entrada *stop* del  $TAC$  de manera tal que el tiempo cero no esté en el canal número 0, pero sí en el 100 aproximadamente, entonces hay 100 canales en los cuales sólo se cuentan  $\gamma_1 - \gamma_2$  con intervalos de tiempo negativo.

Cuando se produjo una señal *start-stop* válida, la unidad *Routing* se encarga de mandar una señal de validación al  $ADC$  (*gate*) y de señalar cuál par de detectores midieron la coincidencia. La unidad *Routing* presenta dos correcciones, el *Delay de Start* y el *Delay de Stop*. Ambos sincronizan la validación con las señales del  $TAC$ .

El *multicanal* ( $MCA$ ) colecciona la información enviada por la  $ADC$  en canales, cada uno de ellos corresponde a un número proporcional al tiempo transcurrido entre la detección de un par de rayos  $\gamma_1 - \gamma_2$  válidos para producir una correlación. La información de si son válidos o no la da el *Routing*, el cual gatilla que la información del  $ADC$  llegue al multicanal. El equipo aquí presentado

consta de  $8 \times 1024 = 8 \times 2^{10}$  canales.

Los cuatro detectores pueden dar lugar a 12 espectros de correlaciones en función del tiempo, aunque en este caso se usan sólo 8 combinaciones. Según la combinación de detectores involucrada el espectro se almacena en distintas zonas de la memoria del *MCA*, por ejemplo la combinación start rojo-stop verde se almacena en los primeros  $2^{10}$  (n) canales, la combinación start verde-stop azul a partir del canal  $n+1$ , etc.

En un espectro típico  $N(\theta, t)$  se observa el decaimiento ( $e^{-t/\tau}$ ) multiplicado por el factor de perturbación ( $A_{22}G_{22}(t)$ ) sumado a un fondo correspondiente a las cuentas casuales, ver Figura 3.7.

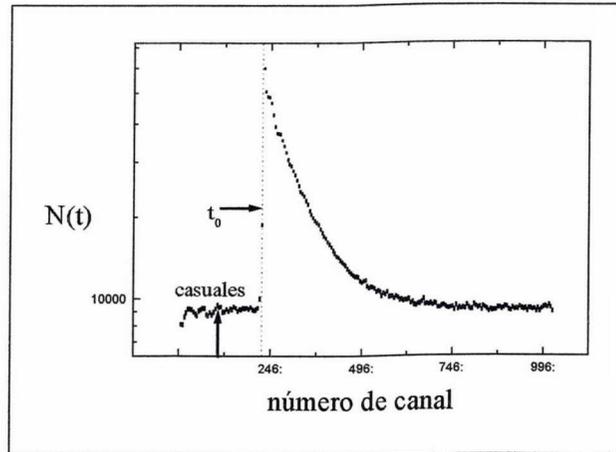


Figura 3.7: Se grafica un espectro resultante de la correlación angular entre dos detectores en función del número de canal. Una vez hecha la calibración se traducirán en cuentas en función del tiempo.

Una vez hecho el descuento de casuales, estos espectros  $N(\theta, t)$  se combinan para obtener la función  $R(t)$ :

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} = A_{22}G_{22}(t) \quad (21)$$

Como ejemplo se menciona que en caso de medir un compuesto mediante la sonda ubicada en dos sitios no cúbicos ajustamos  $R(t)$  con una suma de dos funciones, por ejemplo del tipo de la ec. 3.12, cada una multiplicada por un factor menor que 1. Esos factores indican la fracción de sondas afectadas por ese GCE.

En el desarrollo de la tesis se detallarán las distintas funciones de ajustes utilizadas en cada caso.



## Capítulo 4

# Espectroscopía Mössbauer

La resonancia nuclear de absorción y emisión de rayos  $\gamma$  sin retroceso fue descubierta en 1957 por R. L. Mössbauer y se conoce como el *Efecto Mössbauer* (EM). La espectroscopía Mössbauer es una técnica utilizada para medir interacciones hiperfinas de uso generalizado gracias a que cuenta con la sonda  $^{57}\text{Fe}$ , presente naturalmente en el Fe el cual forma parte de muchos de los materiales comúnmente usados.

En esta tesis la técnica hiperfina EM resulta un complemento ideal para sondear la vecindad de los átomos en búsqueda de defectos en la estructura cristalina o de perturbaciones introducidas por átomos de hidrógeno intersticiales.

### 4.1 Teoría de la espectroscopía Mössbauer

Los conceptos físicos básicos del método están descriptos extensamente en la literatura [27], aquí sólo se señalarán puntos de interés para la comprensión de los resultados obtenidos en esta tesis. Se incluye un cuadro donde se resumen los parámetros Mössbauer y su efecto sobre la forma del espectro en la Fig. 4.1.

#### 4.1.1 El corrimiento isomérico

En la EM se observa una resonancia cuando los rayos  $\gamma$  emitidos por la fuente tienen exactamente la energía correcta para la excitación sin retroceso de núcleos estables en el absorbente. La diferencia de energía causada por la diferencia en la densidad de carga electrónica  $\rho_{el}(0)$  entre los átomos fuente y absorbente (ver capítulo de interacciones hiperfinas) es conocida como el corrimiento isomérico  $\delta$

$$\delta = C \frac{\delta R}{R} [|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2] \quad (4.1)$$

donde  $C$  es una constante para un dado isótopo conteniendo los parámetros nucleares,  $\frac{\delta R}{R}$  es el cambio relativo de radio nuclear entre el estado excitado y el fundamental y el término entre paréntesis representa la diferencia en densidad electrónica total evaluada en el núcleo  $|\Psi(0)|^2$  entre los isótopos absorbente y fuente. Para el  $^{57}\text{Fe}$   $\delta R < 0$ , es decir el radio del núcleo del estado excitado es menor que el del estado fundamental.

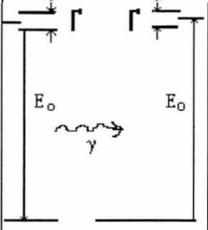
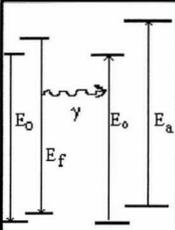
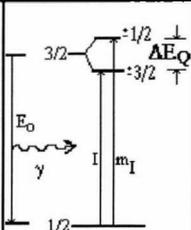
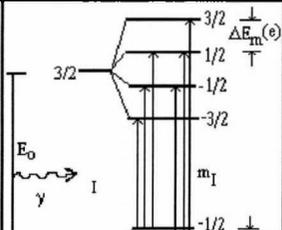
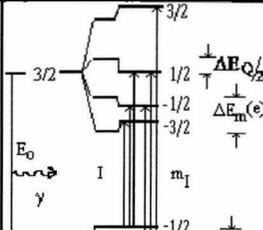
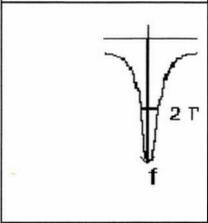
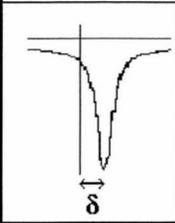
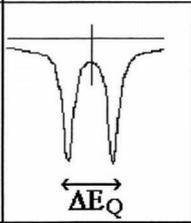
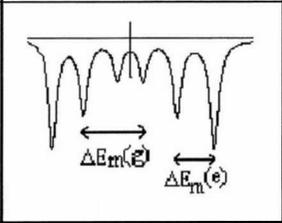
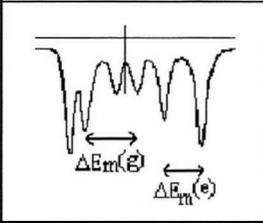
Linea Mössbauer	Interacciones hiperfinas			
	Corrimiento Isomérico	Desdoblamiento Cuadrupolar	Desdoblamiento magnético	Interacción combinada
 <p data-bbox="194 821 402 880">fuente      absorbente</p>	 <p data-bbox="402 821 577 880">fuente      absorbente</p>	 <p data-bbox="577 821 768 880">fuente      absorbente</p>	 <p data-bbox="768 821 1050 880">fuente      absorbente</p>	 <p data-bbox="1050 821 1313 880">fuente      absorbente</p>
 <p data-bbox="194 1103 402 1126">f</p>	 <p data-bbox="402 1103 577 1126">delta</p>	 <p data-bbox="577 1103 768 1126">Delta EQ</p>	 <p data-bbox="768 1103 1050 1126">Delta Em(g)      Delta Em(e)</p>	 <p data-bbox="1050 1103 1313 1126">Delta Em(g)      Delta Em(e)</p>
<p data-bbox="194 1103 402 1188">Intensidad relativa de la línea de resonancia (f), es la probabilidad de eventos sin retroceso [factor f]</p> $f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}$ <p data-bbox="194 1246 402 1304">FWHM(Gamma) depende del tiempo de vida medio (tau) del estado excitado.</p> $\Gamma = \hbar / \tau$	<p data-bbox="402 1103 577 1246">Interacción de la distribución de carga nuclear con la densidad electrónica en el núcleo en ambas, fuente y absorbente.</p> $\delta = \left[ \frac{\delta R}{R} \left  \Psi_A(0) \right ^2 - \left  \Psi_F(0) \right ^2 \right]$	<p data-bbox="577 1103 768 1226">Interacción del momento cuadrupolar nuclear con un GCE en el núcleo (Interacción cuadrupolar eléctrica).</p> $E_Q = \pm 1/4 e Q V_{zz} (1 + 1/3 \eta^2)^{1/2}$	<p data-bbox="768 1103 1050 1207">Interacción del momento magnético dipolar nuclear con un campo magnético en el núcleo (interacción dipolar magnética): Efecto Zeeman nuclear</p> $E_m = -\mu \frac{H m_I}{I}$	<p data-bbox="1050 1103 1313 1226">Interacción combinada resultante de la suma de la interacción dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica. La interacción eléctrica es tratada como una perturbación.</p> $E = -\mu \frac{H m_I}{I} + \mathcal{E} (-1)^{m_I + 1/2}$ $\mathcal{E} = \frac{e Q V_{zz} (3 \cos^2 \theta - 1)}{4}$

Figura 4.1: Se presentan los parámetros Mössbauer y sus efectos [28].

Usualmente el corrimiento isomérico se da en términos de la velocidad  $v$ , la velocidad necesaria para compensar una diferencia de energía  $\Delta E$  por efecto Doppler es:

$$v = \frac{\Delta E}{E_\gamma} c \quad (4.2)$$

donde  $E_\gamma$  es la energía de la transición Mössbauer y  $c$  es la velocidad de la luz.

Los corrimientos isoméricos experimentales son relativos, es deseable establecer una única referencia para los isótopos, de manera de poder comparar las mediciones. El  $\alpha Fe$  a temperatura ambiente se usa como referencia para la transición resonante del  $^{57}Fe$ .

El  $\delta$  es sensible a la expansión y compresión de la red, se adelanta que también varía con la temperatura debido a efectos relativísticos. En general, durante el tiempo de vida del estado nuclear excitado ( $\simeq 10-10^{-11} s$ ) los átomos en la red están vibrando con frecuencias de oscilación típicas  $\simeq 10^{13} Hz$ . La velocidad promedio se anula y el efecto Doppler de primer orden (o efecto Doppler clásico) no se espera. Sin embargo las vibraciones térmicas causan un cambio en la frecuencia o cambian la línea de resonancia como resultado de la dilatación del tiempo. Esta dilatación es el efecto conocido de lentificación de los procesos referidos a un objeto en movimiento y aparece en el factor  $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$  de la transformación de Lorentz,  $v$  es la velocidad del objeto y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Como el factor contiene sólo el cuadrado de  $v$ , el resultado del movimiento es siempre decrecer la velocidad del proceso, sin importar la dirección de  $v$ .

La radiación  $\gamma$  de núcleos que absorben o emiten radiación participantes en el movimiento térmico, sufren un corrimiento hacia valores menores debido a la dilatación del tiempo. Este corrimiento de la línea de resonancia es un efecto Doppler de segundo orden y está dado por:

$$\delta_R = \frac{\overline{v^2}}{2c^2} E_\gamma \quad (4.3)$$

La velocidad cuadrática media  $\overline{v^2}$  depende de la temperatura, presión y temperatura de Debye de la matriz y de los defectos presentes en la red. Considerando la parte cinética del calor específico y aplicando la ley de Dulong y Petit se obtiene a temperaturas elevadas ( $T \geq \theta_D$ ) para  $^{57}Fe$  un corrimiento en temperatura por grado K de  $\delta T \simeq 7 \cdot 10^{-4} \frac{m/m}{s} \cdot \frac{1}{K}$ .

### La forma de la línea

El ancho de la línea natural de la emisión  $\gamma$ ,  $\Gamma_{nat}$ , es extremadamente fino y está gobernado por la relación:

$$\Gamma_{nat} \cdot t = \hbar \quad (4.4)$$

donde  $t$  es la vida media del estado intermedio.

La distribución de la intensidad  $I(E)$  de la línea  $\gamma$  en función de la energía se puede aproximar como una lorentziana de ancho  $\Gamma$  definido como el FWHM. La forma de la línea está ensanchada debido a que el absorbente tiene un ancho finito. En el diseño del absorbente esta contribución al ancho de línea debe

acotarse al mínimo posible. Otros ensanchamientos pueden ocurrir debido a distribuciones de los campos y de los gradientes de campo eléctrico hiperfinos.

La intensidad de línea está determinada por la fracción de transiciones nucleares que ocurren sin inducir una excitación en la red (fracción de átomos libres de retroceso). Esta fracción está vinculada a la temperatura de Debye del sólido.

### 4.1.2 La interacción magnética hiperfina

La interacción de un momento magnético dipolar  $\mu$  con un campo magnético  $B$  en el sitio del núcleo, desdobra el estado nuclear con spin  $I$  ( $I > 0$ ) en  $2I+1$  subniveles con autovalores

$$E_m = -\frac{\mu B m_I}{I} \quad (4.5)$$

donde  $m_I$  es el número cuántico magnético con valores  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ .

El isótopo  $^{57}\text{Fe}$  en su estado fundamental tiene  $I=1/2$  y en el estado excitado tiene  $I=3/2$ . Un campo magnético en el sitio del núcleo causa un desdoblamiento de los estados nucleares mostrado en la Figura 4.1. Sólo seis transiciones son permitidas, dando origen al típico patrón de seis líneas.

El desdoblamiento de los subniveles magnéticos es directamente proporcional al campo magnético presente en el núcleo. Por ejemplo, para el  $\alpha\text{Fe}$  a temperatura ambiente  $H_i = 330 \text{ kOe}$ .

### 4.1.3 La interacción cuadrupolar eléctrica

La interacción del momento cuadrupolar nuclear eléctrico  $eQ$  con el gradiente de campo eléctrico en el sitio del núcleo desdobra los estados nucleares en subniveles ya mencionados en el capítulo de interacciones hiperfinas. El estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$  tiene spin  $I = 3/2$ , entonces usando los autovalores de 2.29 del capítulo de interacciones hiperfinas, la separación entre líneas es de

$$\Delta = \frac{1}{2} eQ V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \quad (4.6)$$

lo que origina en el espectro Mössbauer dos líneas de resonancia. En el caso de muestras policristalinas son de la misma intensidad y se muestran en la Figura 4.1.

### 4.1.4 La interacción combinada

Se considera el caso de un tensor GCE axialmente simétrico cuyo eje de simetría forma un ángulo  $\theta$  con respecto a la dirección del campo magnético  $\vec{B}$ . Si  $I = 3/2$  la solución no se puede obtener de forma analítica, pero en nuestro caso trataremos con una interacción magnética fuerte comparada con la interacción cuadrupolar eléctrica, entonces suponiendo a ésta como una perturbación como se vió en 2.31, resulta la expresión:

$$E_m = -\frac{\mu B m_I}{I} + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \left(\frac{eQ V_{zz}}{4}\right) \cdot \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}\right) \quad (4.7)$$

## 4.2 Método experimental

### 4.2.1 El núcleo sonda

Como se destacó en la introducción, el núcleo sonda usado en las medidas mediante EM presentadas en esta tesis es el  $^{57}\text{Fe}$ . Éste se encuentra presente en un 2,19% en el Fe natural y fue añadido en algunas muestras sustituyendo al Co.

En algunos núcleos de la fuente el estado excitado está poblado y la transición al estado fundamental puede ocurrir sin retroceso. Usualmente se eligen matrices metálicas cúbicas y no magnéticas en las cuales los isótopos padres pueden ser difundidos, implantados, o producidos por reacciones nucleares. En las medidas aquí presentadas se usaron fuentes de  $^{57}\text{Co}$  en Rh de algunos mCi.

Un esquema de la desexcitación del  $^{57}\text{Co}$  se muestra en la Fig 4.2.

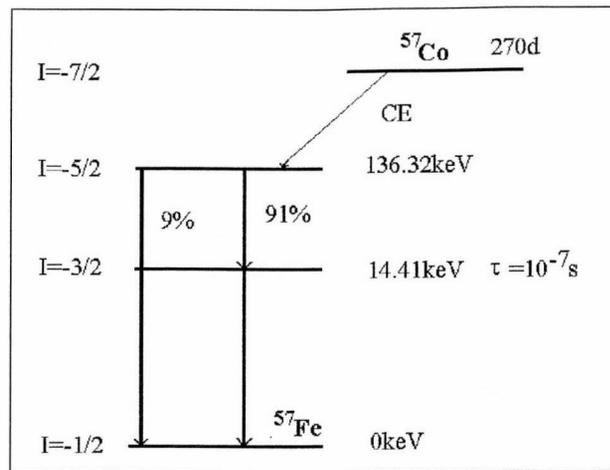


Figura 4.2: Se muestra el esquema de la desintegración del isótopo  $^{57}\text{Co}$  usado en los experimentos de efecto Mössbauer.

### 4.2.2 El equipo y el análisis de datos

El espectrómetro Mössbauer clásico consiste en una fuente, un absorbente, el módulo “driver” que mueve la fuente relativamente al absorbente y un detector cuya señal es amplificada para ser analizada por un SCA. En caso de que el rayo detectado fuera de la energía de la desexcitación de interés, se acumula una cuenta en el canal habilitado del multiscalímetro.

El generador de ondas sincroniza la apertura y cerrado de canales en el multiscalímetro con el movimiento del *driver*. El módulo genera una forma de onda de velocidad que es convenientemente amplificada por un dispositivo diferencial (servoamplificador) que la compara con el movimiento *real* del driver y corrige las diferencias. Con esta sincronización se consigue que a cada velocidad del driver le corresponda siempre el mismo canal del multiscalímetro.

Así el multiescalímetro cuenta los eventos detectados y seleccionados en función de la velocidad del driver en ese instante. La geometría utilizada es llamada de transmisión y se muestra en el esquema 4.3.

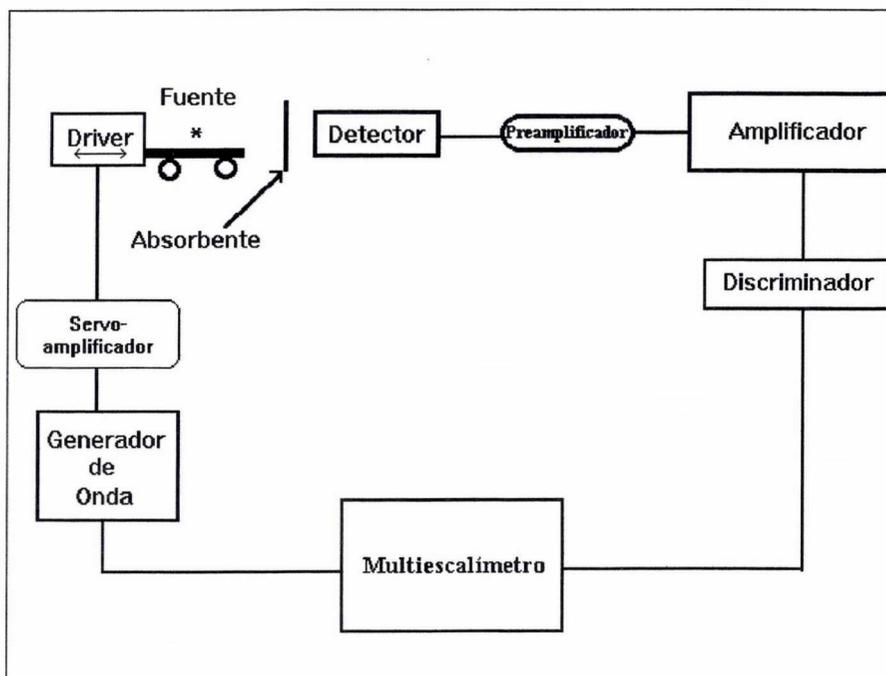


Figura 4.3: Se muestra el esquema de un típico equipo de medidas EM en la geometría de transmisión.

Los espectros EM muestran la intensidad relativa transmitida de en función de la energía, medida en unidades de velocidad [mm/s] (ver Figura 4.1).

# Capítulo 5

## Aniquilación de positrones

En este capítulo se presentará la espectroscopía de Aniquilación de Positrones (AP), que se utiliza como una técnica auxiliar a fin de caracterizar los defectos presentes en las muestras. También es una técnica sensible a la cantidad de H disuelto en la muestra, constituyéndose así en una herramienta auxiliar muy útil en la investigación de los materiales y los hidruros que serán presentados en esta tesis.

### 5.1 Teoría de la aniquilación de positrones

Los fundamentos de esta espectroscopía pueden encontrarse con mayor detalle en la bibliografía [29], [114], [31].

#### 5.1.1 Aniquilación de positrones en un material

Cuando los positrones energéticos de una fuente radioactiva son inyectados en un medio condensado, son frenados hasta poseer la energía térmica del medio. Este proceso de frenado se realiza en lapsos de tiempo del orden de  $1\text{ps}$ <sup>1</sup>. Para garantizar que el positrón llegue al volumen (bulk) del material muestra, el rango medio de implantación debe ser entre 10 y  $1000\mu\text{m}$ . Finalmente después de vivir en equilibrio térmico, el positrón se aniquila principalmente con un electrón del medio produciendo dos rayos  $\gamma$  de  $511\text{keV}$ . El tiempo de vida de los positrones es característico de cada material y varía desde 100 a  $500\text{ps}$ .

En la Figura 5.1 se muestra esquemáticamente el proceso de aniquilación de positrones. El radioisótopo más frecuentemente utilizado es el  $^{22}\text{Na}$ . Pocos ps después de la emisión del positrón, el núcleo emite un fotón de  $1.28\text{MeV}$ , el que se toma como señal de la aparición del positrón. El lapso entre la señal de  $1.28\text{MeV}$  y los rayos  $\gamma$  de aniquilación ( $511\text{keV}$ ) es entonces, el tiempo de vida del positrón.

El momentum del par positrón-electrón, es transmitido a los rayos producidos en la aniquilación y puede ser detectado como una desviación en un ángulo pequeño de la dirección colineal entre ambos fotones de  $511\text{keV}$ .

---

<sup>1</sup>Se recuerda que:

$1\text{ps}=10^{-12}\text{s}$

$1\text{ns}=10^{-9}\text{s}$

$1\mu\text{s}=10^{-6}\text{s}$

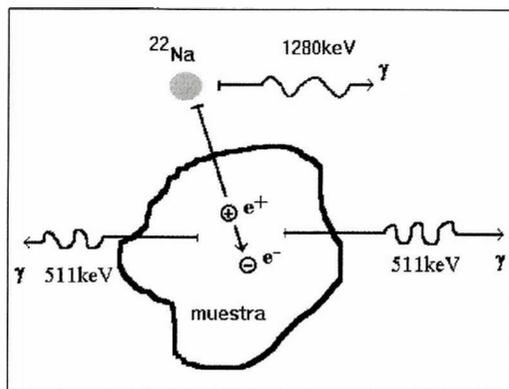


Figura 5.1: Los positrones desde un isótopo activo (en éste caso  $^{22}\text{Na}$ ) se aniquilan en la muestra. El tiempo de vida del positrón se determina mediante el lapso transcurrido entre la aparición de un rayo de  $1.28\text{MeV}$  y los dos rayos de  $511\text{keV}$  producto de la aniquilación.

El movimiento del par también produce corrimiento en la energía por efecto Doppler detectable en uno de los fotones  $\gamma$ .

### 5.1.2 Aniquilación de positrones libres

El proceso de la aniquilación de positrones es relativístico, allí las masas de las partículas son convertidas en energía que se manifiesta en los fotones producto de la aniquilación. Esta aniquilación sigue varias reglas de selección: una aniquilación que resulta en la aparición de sólo un  $\gamma$  es solamente posible ante la presencia de un tercer cuerpo que absorbe el momentum del retroceso y la probabilidad de este evento es despreciable. El proceso más importante es la aniquilación en dos  $\gamma$ , porque la sección eficaz promedio para la aniquilación en tres  $\gamma$  es  $0.27\%$  de aquella en dos  $\gamma$ . La aniquilación en tres  $\gamma$  sólo es importante en un estado de spines correlacionados, como el ortopositronio, donde las reglas de selección prohíben los procesos de dos  $\gamma$ .

Del límite no relativístico de la sección eficaz de dos  $\gamma$  se obtiene la probabilidad de aniquilación por unidad de tiempo o tasa de aniquilación:

$$\lambda = \pi r_0^2 c n_e = \frac{1}{\tau} \quad (5.1)$$

Aquí  $r_0$  es el radio clásico del electrón

$c$  es la velocidad de la luz en el vacío

$n_e$  es la densidad electrónica en el sitio del positrón.

$\tau$  es el tiempo de vida del positrón

Nótese que ésta expresión no depende de la velocidad del positrón y que midiendo el tiempo de vida del positrón se encuentra directamente la densidad electrónica  $n_e$  encontrada por el positrón.

Entonces el positrón sirve como una partícula de prueba para medir la densidad electrónica en un medio. Sin embargo, por las cargas opuestas, una fuerte

atracción coulombiana existe entre el positrón y los electrones. Consecuentemente, la densidad electrónica  $n_e$  es mayor que su valor en equilibrio en la materia, debido a la atracción coulombiana del positrón. El cálculo de esas correlaciones positrón-electrón es un problema de varios cuerpos complicado y entendido sólo en el caso de un gas de electrones.

## 5.2 Método experimental

### 5.2.1 El equipo

La fuente convencional para medir los tiempos de vida media es el  $^{22}\text{Na}$ , cuya vida media es de 2.62 años. El fotón de 1.28MeV que aparece en la desexcitación del núcleo  $^{22}\text{Na}$  resultante es la señal *start* que acompaña a los fotones de 511keV.

La fuente se prepara usualmente evaporando pocos  $\mu\text{Ci}$  de una solución de  $^{22}\text{NaCl}$  sobre una lámina metálica o plástica delgada (típicamente de  $1\text{mg}/\text{cm}^2$ ) y cubriéndola con la misma lámina. La fuente es entonces colocada entre dos piezas idénticas de material muestra, el espesor debe ser suficientemente grande ( $>0.1\text{mm}$ ) para absorber todos los positrones.

Se observa en la Figura 5.2 un esquema de un equipo standard para medir los tiempos de vida media. Es éste un sistema rápido-lento, de coincidencias, convencionalmente usado en espectroscopía nuclear. Los detectores consisten en centelleadores plásticos o de  $\text{BaF}_2$  acoplados a tubos fotomultiplicadores. Las ventanas de energía de los *SCA* (*Single Channel Analyzer*) se ajustan de tal manera que los detectores A y B registren los  $\gamma$  correspondientes a la aparición y aniquilación de positrones individuales, respectivamente. Las señales rápidas desde los ánodos de los fotomultiplicadores alimentan discriminadores de fracción constante para producir las señales temporales. Éstas se conducen a un *TAC* que es la unidad ya descrita en el equipo de correlaciones angulares, cuya salida es proporcional al lapso entre las señales *start* y *stop*.

Los pulsos de salida del *TAC* se transfieren al *MCA* (*Analizador MultiCanal*) a través de una compuerta (*gate*) que se abre cuando la rama lenta detecta coincidencia, es decir que los pulsos son aceptados sólo si las correspondientes señales *start* y *stop* tienen los valores de energía correctos determinados por las ventanas de los *SCA*.

En la práctica hay errores casuales y sistemáticos en las medidas y como resultado el espectro ideal está convolucionado con la resolución del equipo. La resolución se mide reemplazando el conjunto muestra-fuente por una fuente de  $^{60}\text{Co}$  sin cambiar los parámetros del equipo. El  $^{60}\text{Co}$  emite dos fotones simultáneos (de 1.17 y 1.33 MeV) en cascada. La resolución típicamente alcanzada con equipamiento comercial es menor que 300 ps (FWHM). Este valor es del mismo orden de magnitud de las vidas medias a medir. La resolución está limitada principalmente por los centelleadores y los fototubos.

### 5.2.2 El análisis del espectro

#### Captura de positrones en defectos.

Un positrón en un cristal perfecto es repelido por los núcleos y se mueve en las regiones intersticiales, de forma que se encuentra en un estado deslocal-

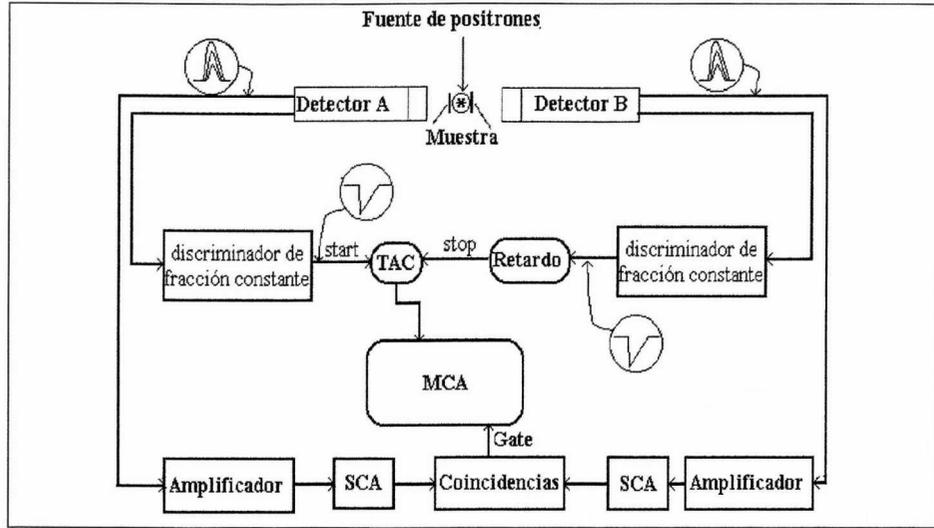


Figura 5.2: Diagrama de un equipo de coincidencias rápido-lento usado en medidas de vidas medias positrónicas.

izado y su función de onda es simplemente una superposición de ondas planas. Cuando en el cristal aparecen vacancias o defectos, la situación cambia: el positrón tiende a ser capturado por ellos porque son zonas donde la repulsión electrostática disminuye drásticamente por la ausencia de cargas positivas. El positrón atrapado en defectos encuentra una densidad electrónica menor que en la región intersticial, por lo que su tiempo de vida será mayor que en el estado deslocalizado.

Tanto el número de defectos existentes como su naturaleza, producirán cambios en el espectro de aniquilación de positrones. La interpretación de los espectros experimentales se sirve de modelos que describen el proceso de atrapamiento y aniquilación en los defectos. El modelo más usado se llama modelo de *atrapamiento* [32], que es una descripción cinética del fenómeno de atrapamiento. Según este modelo la fracción de positrones aniquilados en función del tiempo se puede expresar como:

$$f(t, \lambda_1, \lambda_2, I_2) = \frac{d(1 - n(t))}{dt} = I_1 \lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + I_2 \lambda_2 e^{-\lambda_2 t} \quad (5.2)$$

$$I_1 = 1 - \frac{K_V}{\lambda_R - \lambda_V + K_V} \quad (5.3)$$

$$I_2 = \frac{K_V}{\lambda_R - \lambda_V + K_V} \quad (5.4)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{\tau_1} = \lambda_R + K_V \quad (5.5)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\tau_2} = \lambda_V \quad (5.6)$$

Donde  $K_V$  es la tasa de atrapamiento del positrón en defectos,  $n_V$  es la concentración de defectos y se llama  $n_R(t)$  y  $n_V(t)$  a las fracciones de positrones deslocalizados en la red y atrapados en los defectos V respectivamente en el instante  $t$ .  $\lambda_R$  y  $\lambda_V$  son las tasas de aniquilación de positrones en la red y ligados a defectos respectivamente.

La ventaja de utilizar esta técnica en el estudio de defectos se ve en estas expresiones:  $\tau_2$  contiene la información de la naturaleza del defecto e  $I_2$  de la concentración del mismo.

En muchas ocasiones un análisis detallado de los espectros requiere tiempos de adquisición y estadísticas muy altas. En tales casos interesa definir un único parámetro sensible a los cambios en la estructura de defectos, es la vida media del positrón,  $\langle \tau \rangle$

$$\langle \tau \rangle = I_1\tau_1 + I_2\tau_2 \quad (5.7)$$

El análisis de los espectros requiere la descomposición en una suma de términos exponenciales. El tratamiento numérico se dificulta por la existencia de un tiempo finito de resolución que debe ser tenido en cuenta. En los programas de ajustes esto se resuelve integrando la convolución de la suma de términos exponenciales con una aproximación analítica a la función resolución.

### 5.2.3 Metales

En los metales los positrones son apantallados por los electrones de conducción y la formación de positronio no es posible. Como resultado la tasa de aniquilación que es proporcional a la densidad electrónica en el sitio del positrón, es reforzada desde el valor correspondiente a la densidad sin perturbar, hasta 4 y 30 veces más. Éste apantallamiento también encubre la dependencia de la densidad electrónica con la tasa de aniquilación. En electrones cuasi-libres la vida media positrónica varía sólo desde 170 ps en aluminio a 420 ps en cesio, y la densidad de electrones libres cambia en un factor 20.

### 5.2.4 Defectos en Metales

En defectos, es decir en los lugares donde hay carencia de átomos o donde la densidad de átomos está localmente reducida, la repulsión entre los carozos iónicos y los positrones decrece. También la redistribución de electrones causa un potencial electrostático negativo en este tipo de defecto. Allí los positrones ven a los defectos tales como vacancias, huecos y dislocaciones, como centros fuertemente atractivos dentro del cristal.

La localización de los positrones en los sitios de defectos tienen varias consecuencias:

1. La concentración de defectos creados puede ser deducida de la razón entre los positrones atrapados y libres. Esto se utiliza en la determinación de energías de formación de defectos.
2. Las características de la aniquilación de positrones atrapados reflejan propiedades locales de los defectos, obteniéndose así información única de la estructura electrónica interna de estos defectos.
3. Las características de la aniquilación de los positrones atrapados son diferentes para las diferentes configuraciones de defectos. Por ejemplo ellos

pueden revelar la existencia de una aglomeración de vacancias y dar estimaciones de la existencia de microhuecos, demasiado pequeños para ser detectables por otros métodos.

# Capítulo 6

## Preparación de muestras

En este capítulo se resumen las técnicas usadas en la preparación de los intermetálicos y sus hidruros. También se explican los pasos seguidos para la obtención de muestras aptas para ser medidas mediante CAP, EM y AP.

### 6.1 Preparación de las fases intermetálicas

Los compuestos intermetálicos objeto de los presentes experimentos fueron preparados mediante fusión de cantidades estequiométricas de los metales constituyentes.

Los metales de partida fueron de alta pureza:

Fe: 99.8%

Hf: 99.7%

Se utilizó un horno de arco o un cañón de electrones, ambos con atmósfera controlada: en argón el primero y en prevacío el segundo. El crisol utilizado en ambos casos fue de cobre refrigerado por agua, a fin de no contaminar la muestra.

Se realizaron dos o más fusiones de la gota intermetálica a los efectos de obtener un material homogéneo.

Una parte de la muestra estuvo en contacto térmico con el crisol refrigerado, lo que provoca que haya estado sometida a fuertes gradientes de temperatura que originan inhomogeneidades. Para eliminarlas se somete el intermetálico a un proceso de recocido, para ello se lo encapsula dentro de una ampolla de cuarzo en vacío del orden de  $10^{-6}$  mbar para prevenir la oxidación y se lo envuelve en una hoja de Ta a fin de evitar la contaminación con el Si del cuarzo y se hornea a  $1000^{\circ}$  durante no menos de tres días. Así se encuentra listo para la caracterización por rayos X a fin de verificar que no se encuentren presentes fases u óxidos indeseables.

### 6.2 Caracterización por rayos X

La técnica de difracción de rayos X es la técnica más utilizada en la caracterización de un material, ya sea para corroborar la estructura cristalina, o para conocer la estructura de un material desconocido. En esta tesis se utiliza como medio de verificar que la estructura cristalina de los compuestos sea la deseada

y para detectar algún posible cambio de simetría después de hidrurar. Otra aplicación fue la de medir los parámetros de red en las muestras hidrogenadas a partir de los picos de difracción.

### 6.2.1 Medida de la difracción de rayos X.

Las muestras fueron medidas por DRX de polvos en un difractómetro Phillips PW1710. Se usaron las líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  del Cu tomando como longitud de onda el promedio pesado de ambas, así resulta  $\lambda = 0.15418$  nm.

Una vez obtenida la posición de los picos de la difracción y de sus intensidades, se busca en las tarjetas PDF hasta encontrar una estructura que coincida en las reflexiones principales.

Para medir el parámetro de red se utilizó la relación de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (6.1)$$

donde  $n$  es el orden de la difracción y el ángulo  $2\theta$  es el formado por los rayos incidentes y difractados.

### 6.3 Hidrogenación de los intermetálicos

Usualmente los compuestos intermetálicos se hidrogenan exponiendo la muestra al hidrógeno gaseoso a una presión y temperatura convenientes.

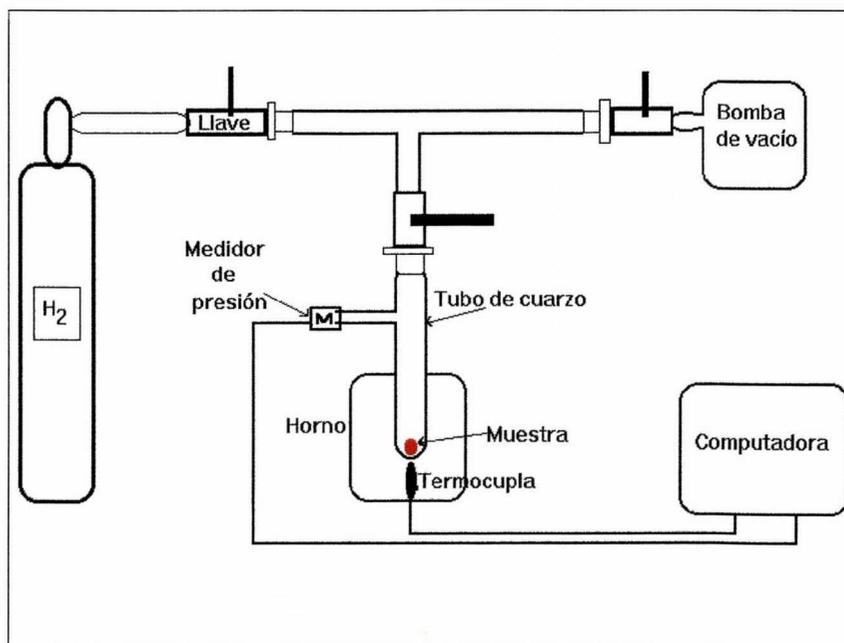


Figura 6.1: Se muestra un esquema del equipo usado en las hidrogenaciones.

El esquema del aparato usado para hidrogenar las muestras se ve en la Figura 6.1. Consiste en un tubo de cuarzo dentro del cual se coloca la muestra, una

brida y una llave. De allí se conecta a un tubo en forma de "T" que permite conectarlo al sistema de vacío que usamos para evacuar y al tubo de hidrógeno. Las entradas de vacío y de hidrógeno poseen llaves independientes. El tubo de cuarzo tiene un pequeño medidor de presión que se encarga de monitorear la cantidad de gas dentro del sistema. Es un sensor linealmente sensible en el rango de  $10^{-3}$  mbar hasta una atmósfera.

Antes de iniciar el tratamiento térmico que provoca la absorción de hidrógeno se evacúa el sistema donde está la muestra, luego se introduce una atmósfera de hidrógeno y se evacúa nuevamente. Así se limpia el sistema a través de lavados sucesivos.

Conociendo la presión de hidrógeno antes y después del tratamiento térmico se conoce la cantidad de moléculas de hidrógeno absorbidas.

Mediante una termocupla Cr-Al se registra la temperatura a la cual se encuentra el interior del horno. La presión también se registra y de estos datos se obtienen curvas de temperatura y presión en función del tiempo. Una curva típica se muestra en la Figura 6.2. Se observa la disminución de la presión al terminar los tratamientos.

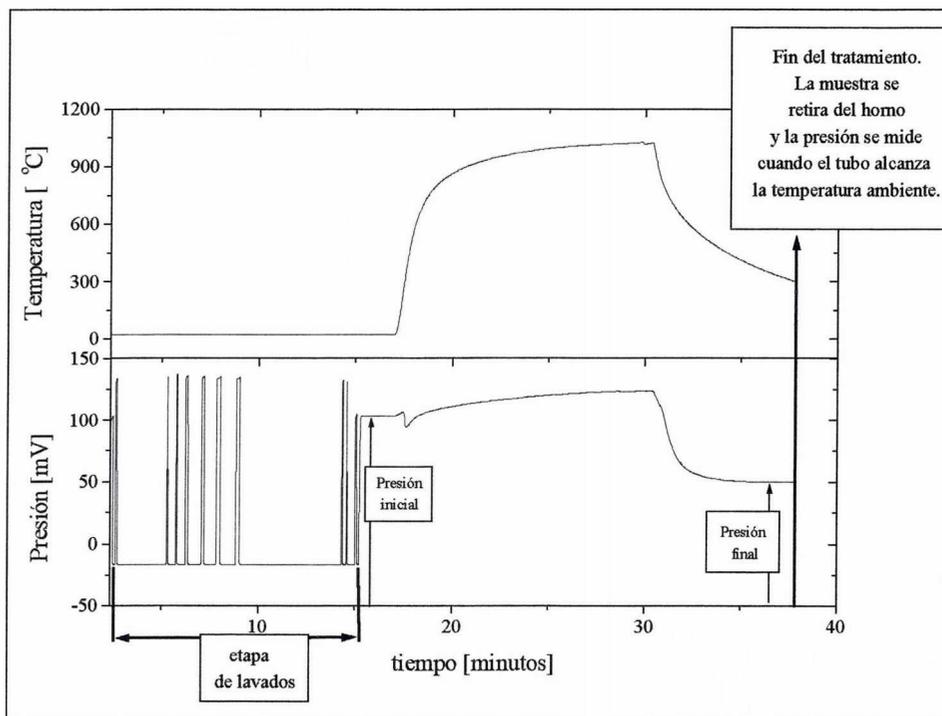


Figura 6.2: Se muestra un tratamiento de hidrogenación que condujo a obtener el hidruro  $\text{Hf}_2\text{FeH}_4$ . La escala de presión en mV es tal que  $1\text{atm}=98\text{ mV}$ .

El tratamiento térmico consiste en colocar la muestra cerrada con una atmósfera de hidrógeno de presión conocida, y aumentar la temperatura hasta que alcance  $1000^\circ\text{C}$ . Entonces se puede proceder retirando el tubo del horno provocando un enfriado rápido de la muestra o dejando que el sistema se enfríe lentamente.

Ambas situaciones originan absorción de hidrógeno.

Al finalizar el tratamiento se observa que la muestra decrepitó. Esto sucede en compuestos en los cuales la expansión de la red debida a la formación del hidruro es tan grande que no puede ser compensada por deformación plástica. En consecuencia las longitudes de difusión efectivas se acortan y se forman superficies limpias ávidas de hidrógeno, esto hace que el proceso se vea acelerado. Sin embargo esto también es origen de la imposibilidad de obtener muestras masivas hidrogenadas, salvo los casos que absorban cantidades minúsculas de hidrógeno.

## 6.4 Caracterización del hidruro

Aquí mostramos dos diagramas de DRX (ver Figura 6.3) tomados sobre muestras  $\text{Hf}_2\text{Fe}$   $\text{Hf}_2\text{FeH}_4$  donde se observa que el compuesto presenta una sola fase, la cual permanece después que el compuesto absorbe hidrógeno. Es notable el incremento en el parámetro de red con la hidrogenación, que provoca el corrimiento de los picos de difracción hacia la izquierda.

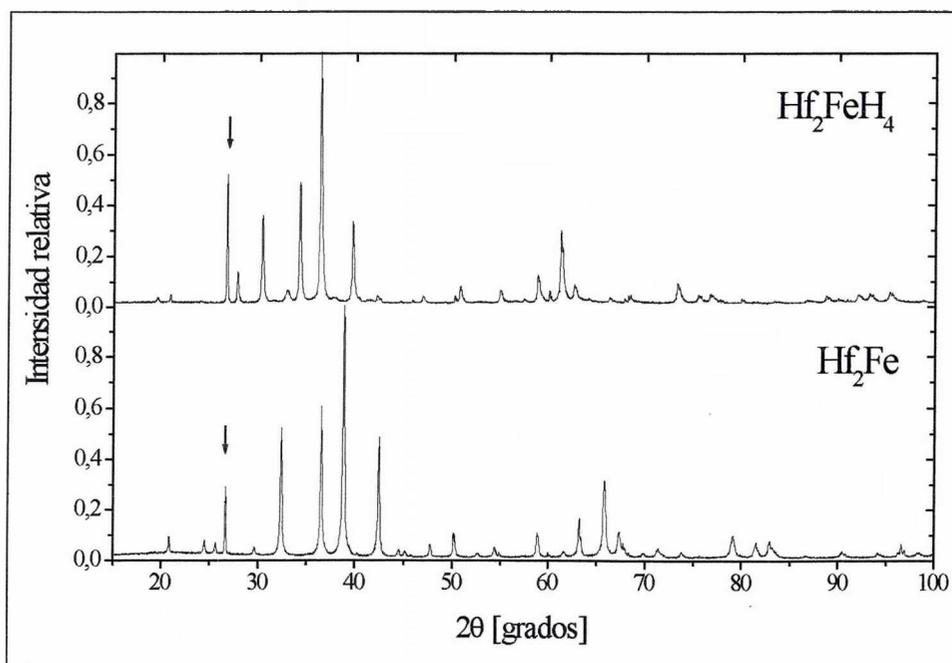


Figura 6.3: Se muestran los diagramas de difracción de rayos X en el caso del compuesto intermetálico  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y el hidruro  $\text{Hf}_2\text{FeH}_4$ . Las flechas señalan los picos del cuarzo, usado como referencia.

## 6.5 Activación de las muestras

Para realizar medidas CAP es necesario que las muestras posean al isótopo  $^{181}\text{Hf}$  activo. Las dos maneras de lograrlo son: la introducción en el momento de la fusión del intermetálico de una pequeña porción de  $^{181}\text{Hf}$  activo, o la irradiación del intermetálico con neutrones térmicos. El proceso se realiza en el reactor durante un lapso de tiempo adecuado dado por la cantidad de  $^{180}\text{Hf}$  presente en la muestra, la actividad requerida y el flujo del reactor.

La expresión utilizada para el cálculo de los tiempos de irradiación con neutrones térmicos es:

$$\mathcal{A} = N_o \Phi \sigma (1 - e^{-\lambda t}) \quad (6.2)$$

aquí

$\mathcal{A}$  es la actividad esperada

$N_o$  es el número de núcleos blanco

$\Phi$  es el flujo de neutrones del reactor

$\sigma$  es la sección eficaz de captura de neutrones térmicos

$\lambda = \ln \frac{2}{T}$  es la constante de decaimiento del nucleído, cuyo tiempo de vida medio es  $T$ .

El flujo de neutrones térmicos  $\Phi$  es de  $10^{13}$  neutrones/s·cm<sup>2</sup> en las condiciones actuales de trabajo del reactor de la CNEA en Buenos Aires, donde se irradiaron las muestras medidas en ésta tesis.

Otros datos necesarios para el cálculo son:

$$\sigma(^{180}\text{Hf}) = 14b$$

$$T(^{181}\text{Hf}) = 42.4 \text{ días}$$

Así las muestras se encuentran listas a ser medidas por períodos de tiempo que pueden ser de varias vidas media  $T$ .

## 6.6 Preparación del absorbente Mössbauer

Los absorbentes para medir el efecto Mössbauer deben ser de un espesor ideal a fin de que el ancho de línea no se vea afectado, en la literatura se puede ver una discusión acerca del espesor de muestra ideal [33]. En el caso del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  éste espesor óptimo es de 7.4mg/cm<sup>2</sup>. La muestra se reduce a polvo en un mortero de ágata y luego se deposita entre dos bandas de cinta engomada de manera uniforme y tal que se obtenga el espesor deseado.

## 6.7 Preparación para medidas AP

Para las medidas AP es necesario tener dos rebanadas de muestra que cubran la fuente.

Primeramente el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  se corta en dos mitades similares, que se pulen para minimizar las componentes de superficie. Luego se procede con el tratamiento habitual de hidrogenación hasta una concentración de H menor que x=1, lo cual es garantía que la muestra no se desintegrará.



# Capítulo 7

## El compuesto $\text{HfFe}_2$

En este capítulo se presentan resultados de correlaciones angulares perturbadas en sitios del Hf obtenidos en el compuesto  $\text{HfFe}_2$  en función de la temperatura en el rango 77K a 1273K. Se encontraron dos campos magnéticos hiperfinos, sus valores son 7.4(2)T y 14.6(2)T a temperatura ambiente. También fue determinada una interacción cuadrupolar eléctrica débil.

Se midió el compuesto con difracción de rayos X y los picos son descriptos como pertenecientes a la estructura C36 con fallas de apilamiento.

Por medio del efecto Mössbauer se determinaron los campos magnéticos en sitios del Fe. Se detectaron cuatro campos: 18.6(4)T, 17.2(4)T, 20.0(4)T y 15.4(4)T respectivamente.

Aquí también se compilan los resultados experimentales de otros investigadores y se comparan con los presentados en esta tesis.

### 7.1 Introducción

La existencia de compuestos con fases de Laves en el sistema binario Fe-Hf fue encontrada por Elliot [34]. De acuerdo a su trabajo las muestras eran o puramente hexagonales (fase de Laves C14) o una mezcla de éstas con fases de Laves cúbicas C15, dependiendo de la historia térmica de las muestras.

El diagrama de fases actualizado del sistema Hf-Fe se muestra en la Figura 7.1 extraído del programa TAPP 2.2 [35].

El sistema Hf-Fe presenta la posibilidad de investigar los campos hiperfinos en sitios del Hf y del Fe por medio de las sondas  $^{181}\text{Hf}$  y  $^{57}\text{Fe}$ , usando las técnicas correlaciones angulares perturbadas (CAP) y efecto Mössbauer (EM).

En particular algunas investigaciones fueron realizadas sobre el compuesto  $\text{HfFe}_2$ . El primer trabajo hiperfino representativo fue realizado por Livi et al. [36]. Los autores concluyeron de sus medidas de difracción de rayos X de polvos (DRX) que la estructura de las muestras estudiadas era predominantemente C15, pero que la fase de Laves C14 también estaba presente.

Aunque las mediciones de Akselrod et al. [37] muestran campos hiperfinos muy similares ( en valor y en población) en el sitio del Hf a los de Livi et al. [36], sus datos de DRX muestran que la fase C14 predomina sobre una mezcla de Hf-Fe cuya fase se desconoce.

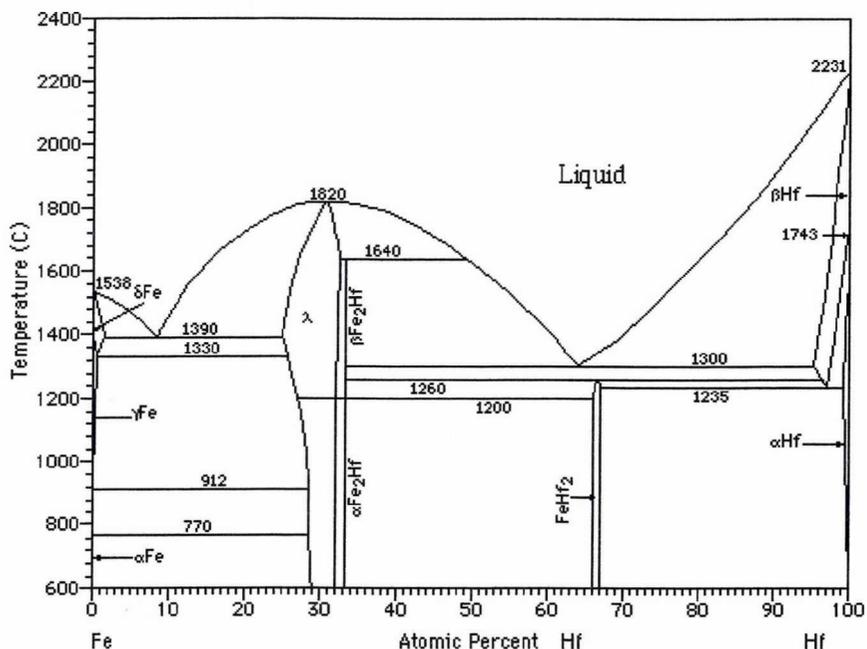


Figura 7.1: Diagrama de fases del sistema Hf-Fe.

Otros trabajos hiperfinos en este compuesto [38]-[39], muestran algunas de las interpretaciones señaladas.

El presente trabajo pretende comparar los datos existentes con nuestra caracterización por DRX, EM, CAP y CAP en función de la temperatura para clarificar la discusión con resultados de mejor resolución y estadística.

## 7.2 Investigaciones previas

Como fue dicho en la introducción, la primer investigación sobre la estructura del compuesto fue la de Elliot [34]. De acuerdo a su trabajo las muestras fueron puramente de la fase de Laves C14 o una mezcla de C15 y C14, dependiendo de la historia térmica de las muestras.

Las propiedades magnéticas de las fases de Laves fueron estudiadas por Kanematsu [40], quien señaló que de las fases de Laves que contienen hierro, la C14 no puede ser ferromagnética, mientras que la C15 es ferromagnética. Sin embargo Svechnikov et al. [41] describieron al  $\text{HfFe}_2$  como fase de Laves C14 ferromagnética.

Nakamichi et al. [42] hicieron análisis de DRX y de magnetización en compuestos Hf-Fe desde concentraciones del 25% al 37% atómico de Hf, demostrando ferromagnetismo en todos los casos y valores de magnetización específica más altos en las muestras conteniendo mayormente C15 que en las otras conteniendo fase de Laves C14.

Zamora et al. [43] hicieron experimentos de DRX y de magnetismo de sat-

uración de la fase C15 obtenida por sustitución de una pequeña cantidad de Fe por Si y de la fase C14 de  $\text{HfFe}_2$ , también en este caso una porción de Si sustituyó al Fe para obtener la fase C14 deseada. La magnetización de la fase C15 fue mayor por un factor  $\simeq 2$  que la de la fase C14. El mismo autor también mostró que a un rango de concentración de Si la fase C15 es simultáneamente estable para  $\text{HfFe}_2$  y  $\text{ZrFe}_2$ , con valores menores de magnetización para los compuestos de Hf [44].

El primer trabajo utilizando técnicas hiperfinas sobre el  $\text{HfFe}_2$  fue hecho por Livi et al. [36]. Los autores concluyeron a partir de medidas de magnetización, DRX, CAP y EM, que la estructura de las muestras estudiadas es predominantemente de fase de Laves C15 aunque también hay una cantidad de C14. Los resultados de magnetización mostraron que la forma de las curvas de magnetización pudo ser entendida como una combinación de las curvas típicas para estructuras C14 y C15 policristalinas en las proporciones medidas por DRX. En las medidas CAP se observan dos interacciones, cada una se asigna a una fase cristalográfica, 13.0(4) T para la fase C15 y 8.5(5) T para la fase C14. En los dos sitios de Fe inequivalentes para el EM, de la fase cúbica C15 los campos hiperfinos son 17.6(5) T y 18.4(4) T a temperatura ambiente con una relación de poblaciones de 3:1. Schmidt et al. [38] midieron los campos magnéticos hiperfinos en los sitios del Fe a temperatura ambiente, obteniendo valores similares a los de [36] : 17.9(2) T y 17.3(3) T, también con poblaciones 3:1. Aubertin et al. [45] midieron por EM y caracterizaron las muestras  $\text{ZrFe}_2$  por DRX como puramente de fase C15. El resultado a temperatura ambiente muestra dos campos magnéticos hiperfinos de 19.9T y 18.6T con población 2.4:1 respectivamente.

Cálculos de estructura de bandas para  $\text{HfFe}_2$  fueron hechos por Ishida et al. [46]. Si el compuesto tiene la correcta estequiometría, es de estructura C14 y se espera que sea antiferromagnético (basándose en la posición del nivel de Fermi en la curva de densidad de estados). En el rango entre 27.8 y 29.7 at % Hf o más allá de 35 at % Hf la estructura cristalina es también del tipo C14 pero el compuesto muestra ferromagnetismo [42]. Este factor experimental parece corresponderse con las bandas electrónicas de la densidad de estados DOS, mostrando la condición para ferromagnetismo satisfecha ante un cambio en el nivel de Fermi.

Jain et al. [47] midieron por CAP los campos hiperfinos a temperatura ambiente en el sitio del Hf: 13(1)T en el  $\text{HfFe}_{1.9}\text{Si}_{0.1}$  de estructura C15 y 7.7(7)T en el  $\text{HfFe}_{1.7}\text{Si}_{0.3}$  de estructura C14. El modelo de Campbell-Blandin fue exitosamente aplicado para predecir estos campos hiperfinos. En el  $\text{ZrFe}_2$  puro de estructura C15 midieron un campo hiperfino de +6.52T a temperatura ambiente [48].

El trabajo de Akselrod et al. [37] muestra resultados de DRX, EM y CAP con medidas tomadas sobre muestras de  $(\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x})\text{Fe}_2$ . Para  $x \geq 3$  los campos hiperfinos en sitios de Fe son 22.0(2)T y 20.4(4)T a 78K con población 3:1. En el  $\text{HfFe}_2$  de estructura C14 los campos medidos fueron (20.4(2)T y (18.7(2)T a 78K con población 1:1, (18.5(5)T y 17.0(5)T a temp. amb.). En sitios del Hf los valores son -14.6(4)T medidos en todas las muestras y un segundo campo 8.5(4)T medido en algunas muestras. Aunque estos resultados son similares a los del trabajo de Livi, los datos de DRX presentan predominantemente picos de la fase C14. La aparición de una segunda interacción CAP fue coincidente con el ensanchamiento de la reflexión 103 del diagrama de DRX en el intermetálico  $\text{HfFe}_2$  perteneciente a la fase C14. Pacheco Serrano [49] encontró resultados

similares midiendo  $\text{HfFe}_2$  de fase predominantemente C14, el campo hiperfino medido por CAP fue de 14.4 T a temperatura ambiente.

## 7.3 Estructura cristalina

### 7.3.1 Fases de Laves

Las aleaciones formadas por metales de transición presentan dos grandes tipos de estructuras cristalográficas: las más comunes, geoméricamente compactas (GC), hexagonal compacta (hc) y cúbica centrada en las caras (cc) y la relacionada con ellas, cúbica centrada en el cuerpo (ccc); y las topológicamente compactas (TC), donde átomos particulares están rodeados por poliedros de coordinación de 12,13,14,15 ó 16 caras. Estos últimos sistemas representan empaquetamientos muy compactos de átomos. Por carecer de un alto grado de apilamiento de planos compactos y de sistemas deslizantes estas fases resultan muy frágiles.

Las fases de Laves son una familia de fases TC que involucra un gran número de intermetálicos en sistemas binarios o pseudobinarios del tipo  $\text{AB}_2$ , siendo los átomos A los más grandes y los B los más pequeños y que presentan una de las tres siguientes estructuras: cúbica del tipo  $\text{MgCu}_2$  (C15) o hexagonales del tipo  $\text{MgZn}_2$  (C14) o  $\text{MgNi}_2$  (C36).

El poliedro de Friauf es el bloque constructivo más pequeño de la estructura de las fases de Laves (ver Figuras ?? y 7.5). En el centro de cada poliedro se encuentra un átomo del tipo A y en los vértices átomos de tipo B. La diferencia de apilamiento de éstos poliedros da origen a las estructuras C15, C14 y C36. Las secuencias en las cuales las capas atómicas se apilan para formar las fases de Laves son:

C14: ABAB

C15: ABCABC

C36: ABACABAC

La estructura C15, (ver Figura 7.2) es cúbica con 24 átomos por celda unitaria y pertenece al grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Puede ser considerada como dos redes interpenetradas de átomos A y B. Los átomos B están en las esquinas de un tetraedro, los que están acoplados con los vértices. Los átomos grandes A forman una estructura similar a la del diamante. Cada átomo A está rodeado por 4 átomos A equidistantes ( $a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}$ ) y 12 átomos B a menor distancia ( $a \cdot \frac{\sqrt{11}}{8}$ ), por lo tanto la coordinación es 16. Cada átomo B está rodeado por 6 átomos B a una distancia  $a \cdot \frac{\sqrt{2}}{4}$  y por 6 átomos A a una distancia  $a \cdot \frac{\sqrt{11}}{8}$ .

La estructura C14 es hexagonal, con 12 átomos por celda unitaria y pertenece al grupo espacial  $\text{P}6_3/\text{mmc}$ . En esta estructura los átomos B más pequeños están también acomodados en tetraedros, pero éstos están acoplados base con base y vértice con vértice alternativamente. Los átomos más grandes A, están en los huecos encerrados por los tetraedros que tienen la misma forma que en la estructura del tipo  $\text{MgCu}_2$ , cada átomo A también tiene coordinación tetraédrica.

La estructura C36 es hexagonal, con 24 átomos por celda unitaria, pertenece al grupo espacial  $\text{P}6_3/\text{mmc}$  y se muestra en las Figuras 7.3 y 7.4. La disposición tetraédrica de los átomos B es una mezcla de los otros dos tipos y la de los átomos A para cuatro átomos es tetraédrica y para el resto es también una mezcla de

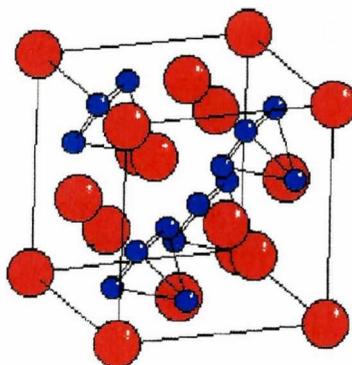


Figura 7.2: Diagrama de la fase de Laves C15. Los átomos A (rojos) ocupan posiciones similares a las de la red de diamante. Los átomos azules (B) se arreglan en tetraedros.

los otros dos. La coordinación de los átomos en los distintos sitios puede verse en las Figuras 7.5 a 7.7. Los bloques de Friauf se conectan compartiendo las caras hexagonales y las triangulares. Las posiciones de los átomos se muestran en la Tabla 7.1.

En la C36 hay dos posiciones no equivalentes para los átomos de Hf y tres para los Fe. Para las estructuras C14 y C15 existe sólo una posición cristalográficamente equivalente para átomos Hf. La fase C14 tiene dos posiciones para átomos Fe y la C15 sólo una.

Tabla 7.1: Posiciones cristalográficas de los átomos del compuesto  $\text{HfFe}_2$  en la celda unidad de la estructura de fase de Laves C36,  $a=4.978\text{\AA}$ ,  $b=16.248\text{\AA}$ . Ref. [35].

átomo	símbolo Wyckoff	simetría	x	y	z
HfI	4e	3m	0.000	0.000	0.094
HfII	4f	3m	0.333	0.667	0.844
FeI	4f	3m	0.333	0.667	0.125
FeII	6g	2/m	0.500	0.000	0.000
FeIII	6h	mm2	0.167	0.333	0.250

### 7.3.2 Fallas de apilamiento

Las fallas de apilamiento son defectos bidimensionales, que ocurren cuando hay un error en la secuencia normal de apilamiento de las capas atómicas. Estas fallas pueden formarse durante el crecimiento del cristal o debido al movimiento de dislocaciones parciales. Un metal hcp puede tener fallas de apilamiento en planos perpendiculares a la dirección  $c$ . Si hay fallas de apilamiento en la estructura C36, la secuencia puede ser cambiada a: ABACBACAB (intrínseca) o ABACBCABAC (extrínseca) y varios planos estarán apilados como en las

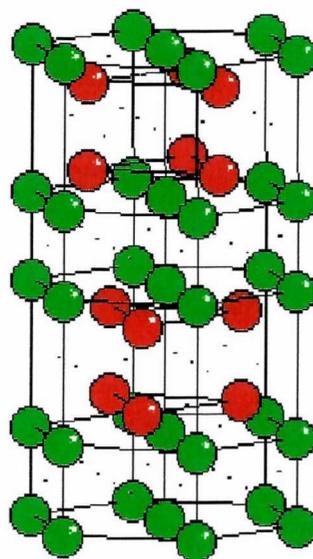


Figura 7.3: Se grafican los átomos tipo A de la estructura C36. En rojo los que ocupan sitios 4f, en verde los que ocupan sitios 4c. Los átomos tipo B se graficaron con puntos.

secuencias propias de la fase C15 y/o de la C14. Debe tenerse en cuenta que el apilamiento normal de la fase C36 es una mezcla de los apilamientos C14 y C15, luego algunas porciones del compuesto ideal cuya fase es sólo C36, todavía posee planos apilados en la secuencia de las fases C15 y C14.

## 7.4 Medidas CAP

Tabla 7.2: Parámetros obtenidos ajustando muestras del compuesto  $\text{HfFe}_2$  medidas con CAP a temperatura ambiente.

	Fracción [%]	$\omega_L$ [T]
muestra 1	$34 \pm 1$	$7.5 \pm 0.1$
	$66 \pm 2$	$14.9 \pm 0.1$
muestra 2	$18 \pm 1$	$8.0 \pm 0.2$
	$82 \pm 3$	$15.3 \pm 0.2$
muestra 3	$43 \pm 6$	$7.2 \pm 0.1$
	$57 \pm 5$	$14.3 \pm 0.2$
muestra 4	$29 \pm 1$	$7.0 \pm 0.1$
	$71 \pm 4$	$14.0 \pm 0.2$

Las muestras de  $\text{HfFe}_2$  fueron medidas por CAP en función de la temperatura. La expresión usada para ajustar los espectros en el caso de una inter-

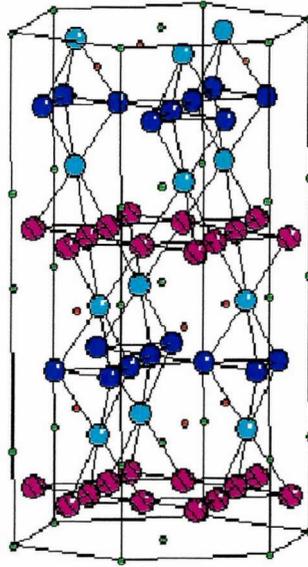


Figura 7.4: Se muestran los átomos tipo B en la estructura C36. Los cuales pueden ocupar sitios 4f (celeste), 6g (rosa) o 6h (azul). Los átomos tipo A se graficaron mucho más pequeños para clarificar la celda.

acción combinada si  $\eta = 0$  y  $\cos\phi = 1$  es:

$$\begin{aligned}
 G_{22}(t) = & \frac{1}{5} + \frac{5}{35} e^{-2\omega_L \delta_L t - 18\omega_Q \delta_Q t} \cos(2\omega_L t) \cos(18\omega_Q t) \\
 & + \frac{9}{35} e^{-2\omega_L \delta_L t - 6\omega_Q \delta_Q t} \cos(2\omega_L t) \cos(6\omega_Q t) \\
 & + \frac{10}{35} e^{-\omega_L \delta_L t - 12\omega_Q \delta_Q t} \cos(\omega_L t) \cos(12\omega_Q t) \\
 & + \frac{4}{35} e^{-\omega_L \delta_L t - 6\omega_Q \delta_Q t} \cos(\omega_L t) \cos(6\omega_Q t) \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

como fuera deducido en el capítulo de correlaciones angulares. Los factores exponenciales aparecen de la distribución de las frecuencias y  $\delta_L$  y  $\delta_Q$  son parámetros relacionados con el ancho de las distribuciones de  $\omega_L$  y  $\omega_Q$  respectivamente. En el caso particular descrito en este capítulo se utiliza una combinación lineal de dos funciones de este tipo, donde los coeficientes dan cuenta de la fracción de sondas en cada sitio.

Las frecuencias cuadrupolares de los espectros a temperaturas menores que  $T_C$  no presentaron variaciones con la temperatura teniendo en cuenta los errores y la frecuencia  $\omega_Q$  fue de 7(1) Mrad/s en el sitio minoritario correspondiendo a la baja frecuencia magnética. En el otro sitio fue igual a cero.

Los espectros CAP y sus transformadas de Fourier se muestran en la Figura 7.8. El cambio en el valor de las frecuencias magnéticas con la temperatura se observa en la Figura 7.9. Hay un incremento de la distribución de los campos hiperfinos cerca de  $T_C$ .

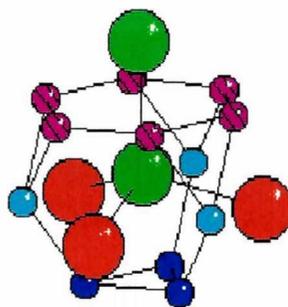


Figura 7.5: Se grafica el entorno de átomos tipo A en la estructura C36. La coordinación de átomos en sitios 4e es la misma que en los 4f. La diferencia radica en vecinos más alejados. Esta forma de poliedros es llamada "poliedro de Friauf" y constituye la base constructora de las fases de Laves. La misma coordinación aparece alrededor de los átomos tipo A de las fases C15 y C14.

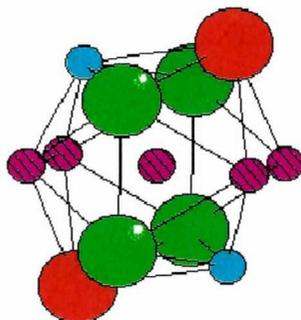


Figura 7.6: Coordinación de átomos tipo B en sitios 6g de la estructura C36, igual esquema se obtiene en la coordinación de sitios 4f.

Los parámetros CAP a temperatura ambiente se muestran en la Tabla 7.2.

Al aumentar la temperatura se observa una interacción cuadrupolar eléctrica pura que fue ajustada como  $\omega_Q = 3.6(1) \text{Mrad/s}$  con  $\eta$  fijo en 0 y con una distribución lorentziana del 47(4) %.

### Cálculos mediante el modelo de cargas puntuales

Realizamos cálculos de GCE por el modelo de las cargas puntuales<sup>1</sup> (MCP) para la estructura C36 suponiendo al Hf con carga +4 y el Fe con carga +2 en las posiciones cristalográficas mostradas en la Tabla 7.1. El resultado en los sitios del Hf es de:

$V_{zz}(\text{HfI}) \simeq V_{zz}(\text{HfII}) \simeq -0.16 \cdot 10^{16} \text{V/cm}^2$  con  $\eta(\text{HfI}) = 0.5$  y  $\eta(\text{HfII}) = 0.3$ . Este  $V_{zz}$  correspondería a un valor de frecuencia  $\omega_Q \sim 16 \text{Mrad/s}$ .

<sup>1</sup>El método de cargas puntuales se explicará en el capítulo dedicado al compuesto  $\text{HfFe}_2$ .

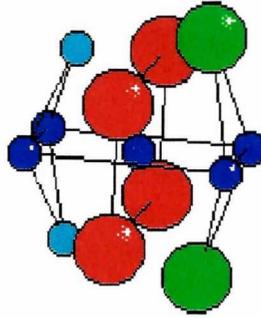


Figura 7.7: Coordinación de átomos tipo B en sitios 6h de la estructura C36.

Para la estructura C14 se realizaron cálculos y el resultado fue:

$V_{zz}(\text{Hf}) = -0.31 \cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2$  y  $\eta = 0.457$ . Este valor corresponde a un  $\omega_Q \sim 30 \text{ Mrad/s}$ .

Los mismos cálculos se realizaron para la estructura C15, suponiendo un parámetro de red  $a = 7.023 \text{ \AA}$  con las mismas cargas que en el cálculo anterior. El resultado fue que tanto el  $V_{zz}(\text{Hf})$  como el parámetro de asimetría son cero, tal como es de esperarse por la simetría de esta red.

Estos cálculos indican que se puede esperar que en las fases de menor simetría exista una frecuencia de bajo valor

### Ajustes mediante la ley de Curie

Las curvas de frecuencia magnética en función de la temperatura fueron ajustadas con la expresión:

$$\omega_L = \omega_{L_0} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta, \quad (7.2)$$

$\omega_{L_0}$  es la frecuencia en  $T = 0 \text{ K}$ ,  $T_C$  es la temperatura de Curie de la transición magnética y  $\beta$  es el exponente crítico<sup>2</sup>.

Los valores extraídos de ajustar con esta función la frecuencia mayoritaria 2, son:

$$\begin{aligned} T_{C_2} &= 554 \text{ K} \\ \omega_{L_{0_2}} &= 941 \text{ Mrad/s} \\ \beta_2 &= 0.345 \end{aligned}$$

Para el sitio 1 no hay un ajuste posible mediante la ec. 7.2, los valores estimados son:

$$\begin{aligned} T_{C_1} &= 510 \text{ K} \\ \omega_{L_{0_1}} &= 466 \text{ Mrad/s} \end{aligned}$$

Esta interacción de menor valor presenta una anomalía en la forma de la frecuencia en función de la temperatura, ya que no admite el ajuste mediante la ley de Curie. Esta anomalía también fue observada por otros autores [37] para la fase cúbica  $(\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x})\text{Fe}_2$  en  $x=0.9$  y  $0.4$ .

<sup>2</sup>Esta función es válida para ajustar campos magnéticos hiperfinos en el rango:  $10^{-4} \leq 1 - \frac{T}{T_C} \leq 2 \cdot 10^{-2}$  sin perturbaciones en el valor de  $\beta$  debido a la sonda elegida [50].

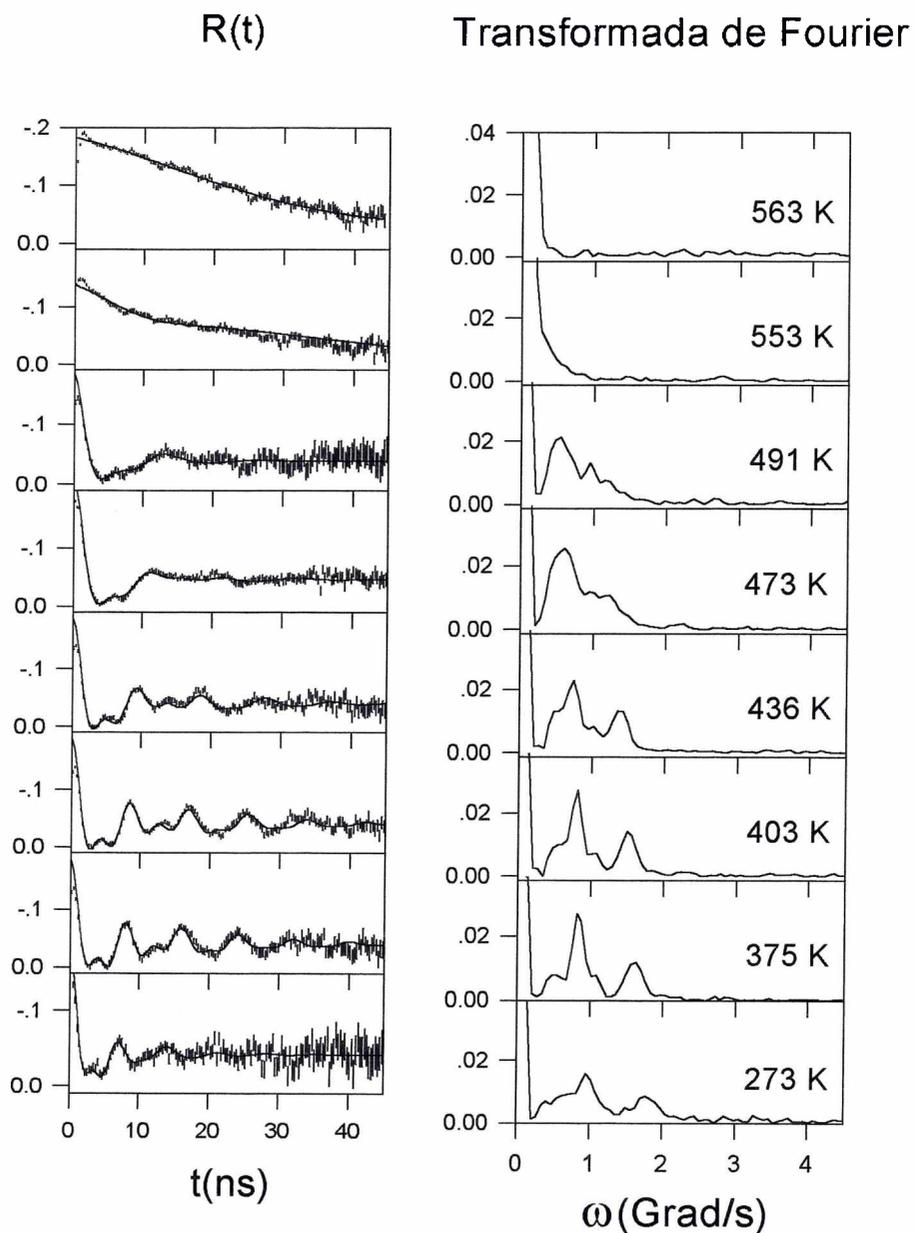


Figura 7.8: Se muestran espectros CAP del compuesto  $\text{HfFe}_2$  y sus transformadas de Fourier para algunas temperaturas.

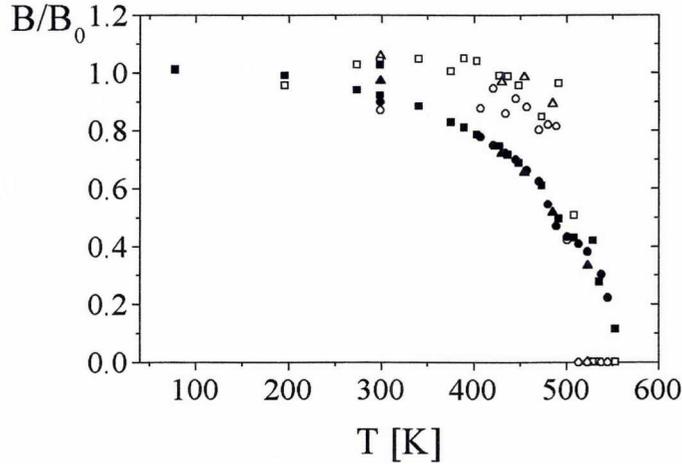


Figura 7.9: Se grafican los parámetros obtenidos de los ajustes de las medidas CAP sobre el  $\text{HfFe}_2$  en función de la temperatura. Los puntos llenos son la frecuencia mayoritaria y los vacíos la minoritaria y menos intensa.

#### Estimaciones a partir del modelo de Campbell y Blandin

Es posible hacer una estimación teórica para los campos magnéticos hiperfinos usando el modelo de Campbell-Blandin [47][51] :

$$H_{hf} = -\frac{J\Omega_0 K}{8\pi\mu_B} \langle S_z \rangle_{av} \sum_r \frac{\cos(2k_F r + \frac{1}{4}\pi Z_{eff} + \eta(r))}{r^3}, \quad (7.3)$$

aquí  $J$  es la energía de interacción de intercambio entre los spines de los electrones 3d sobre el átomo magnético y los electrones s-p en la banda de conducción, el valor típico es  $J = -0.40\text{eV}$ .  $K$  es el corrimiento por el efecto Knight y para  $^{181}\text{Ta}$  su valor es  $K=0.01$ .  $\Omega_0$  es el volumen de la celda unidad por átomo, los valores son:  $\Omega_{0C36} = 16.7\text{\AA}^3/\text{at}$ ,  $\Omega_{0C15} = 14.43\text{\AA}^3/\text{at}$  y  $\Omega_{0C14} = 16.07\text{\AA}^3/\text{at}$ . El vector de onda de Fermi,  $k_F$  de los electrones de conducción en la red del intermetálico es  $k_F^3 = 3\pi^2 \frac{Z_{av}}{\Omega_0}$ .  $Z_{av}$  es el número promedio de electrones de conducción en la red por átomo, en este caso  $Z_{av}=2.66$ .  $Z_{eff} = Z_{imp} - Z_{av}$ ,  $Z_{imp}$  es el número de electrones de valencia asociado con la impureza  $^{181}\text{Ta}$ , en éste compuesto  $Z_{imp}=5$ .

Los valores  $r$  son las distancias desde un sitio hasta el primer, segundo y tercer átomo vecino y son los mismos para ambas estructuras, hay 12 átomos de Fe en  $r11=2.92\text{\AA}$ , 16 átomos de Fe en  $r22=4.57\text{\AA}$  y 12 átomos de Fe en  $r33=5.77\text{\AA}$ . El parámetro  $\eta(r)$  es un corrimiento de fase empírico introducido para ajustar los valores experimentales observados. Un valor de  $\eta(r) = \frac{\pi}{2}$  en vecinos próximos fue usado anteriormente en la ref. [51], aquí se usó el mismo valor para los tres vecinos próximos. Los valores obtenidos de usar el modelo de Campbell-Blandin con estos parámetros son:

$$H_{hfC36} = 11.7T$$

$$H_{hfC14} = 10.7T$$

$$H_{hfC15} = 6.97T$$

La fase de Laves C36 tiene dos sitios inequivalentes para átomos de Hf, aunque del modelo de Campbell-Blandin sólo una interacción hiperfina se espera porque el poliedro de coordinación para ambos sitios del Hf es el mismo. Las primeras diferencias empiezan a aparecer en la tercer capa de átomos de Hf próximos vecinos.

## 7.5 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X fue obtenido con la radiación Cu  $k_{\alpha}$ . Los picos están indexados según la estructura hexagonal C36 y el espectro se muestra en la Figura 7.10. Datos de DRX del ZrFe<sub>2</sub> (C15) se muestran para la comparación en la misma figura como también los datos extraídos de las tarjetas de DRX del compuesto hexagonal TaFe<sub>2</sub> (C14).

En el espectro de DRX, la intensidad y ancho de algunos picos es alterado por la existencia de fallas de apilamiento [52], mientras que sus posiciones y asimetrías no cambian. Si son h,k,l los índices hexagonales, si  $h-k=3N$ , la reflexión será independiente de la existencia de fallas de apilamiento. Los picos con  $h-k=3N\pm 1$  son más anchos por efecto de esas fallas. Así se explica el ensanchamiento de algunos picos en el difractograma del HfFe<sub>2</sub>.

Los picos 1 0 6, 2 0 2, 1 0 11, 2 0 10 y 2 1 11 son más anchos que el resto. Esto es consecuencia, como se señaló más arriba, de la existencia de fallas de apilamiento, obsérvese que estos picos cumplen la condición  $h-k=3N\pm 1$ .

## 7.6 Medidas EM

Las medidas de EM fueron hechas a temperatura ambiente usando un espectrómetro convencional de aceleración constante bajo geometría de transmisión. La fuente usada fue <sup>57</sup>CoRh.

La sonda para EM fue el núcleo <sup>57</sup>Fe. El espectro EM fue analizado usando una suma de interacciones combinadas y se muestra en la Figura 7.11.

Los parámetros EM obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 7.3. Fue necesario ajustar el espectro con cuatro interacciones magnéticas, cada una con un valor bajo de desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) y todos ellos con el mismo corrimiento isomérico ( $\delta$ ).

Tabla 7.3: Parámetros obtenidos de los ajustes de espectros de EM medidos sobre HfFe<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

Fracción	$\delta$	$\Delta$	$B_{hf}$
%	[mm/s] $\pm 0.01$	[mm/s] $\pm 0.01$	[T] $\pm 0.4$
10	-0.30	-0.07	15.4
20	-0.29	0.05	20.0
30	-0.30	-0.07	17.2
40	-0.29	0.05	18.6

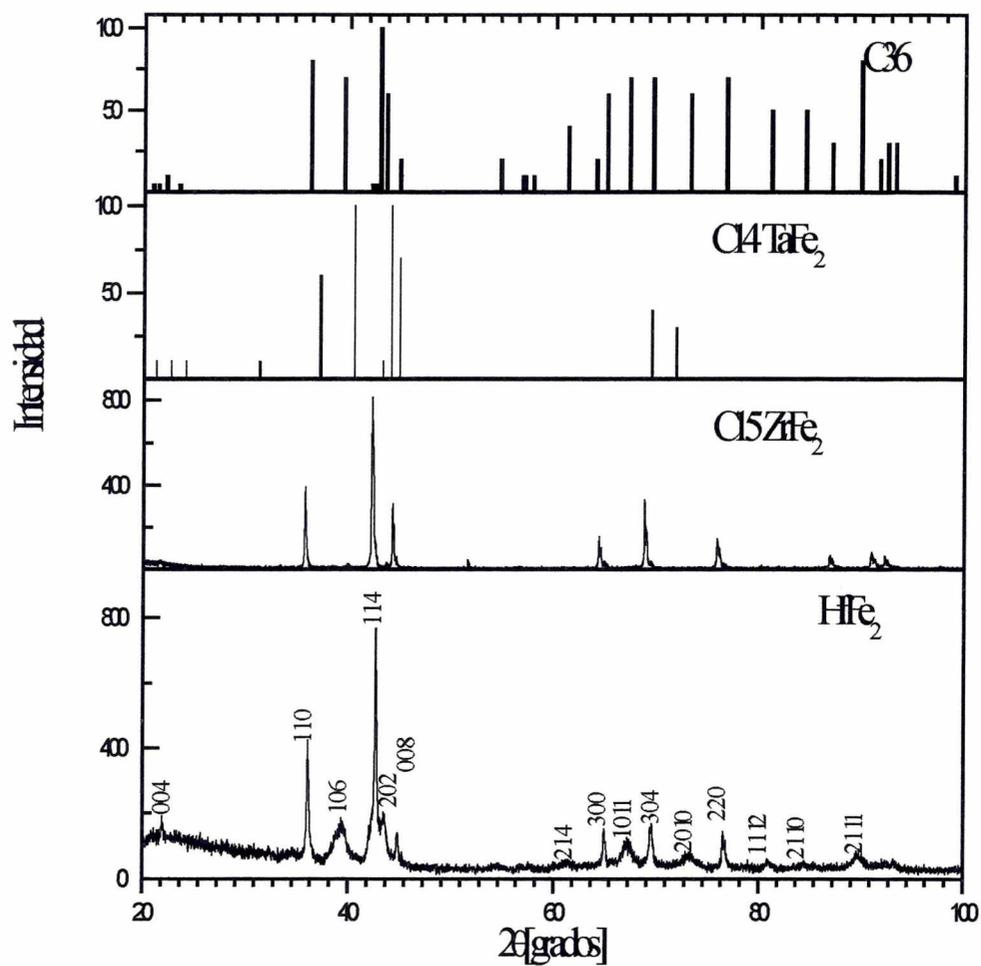


Figura 7.10: Se muestran espectros de rayos X del compuesto  $\text{HfFe}_2$  y de otros compuestos de estructura conocida a fin de comparar las posiciones de las líneas.

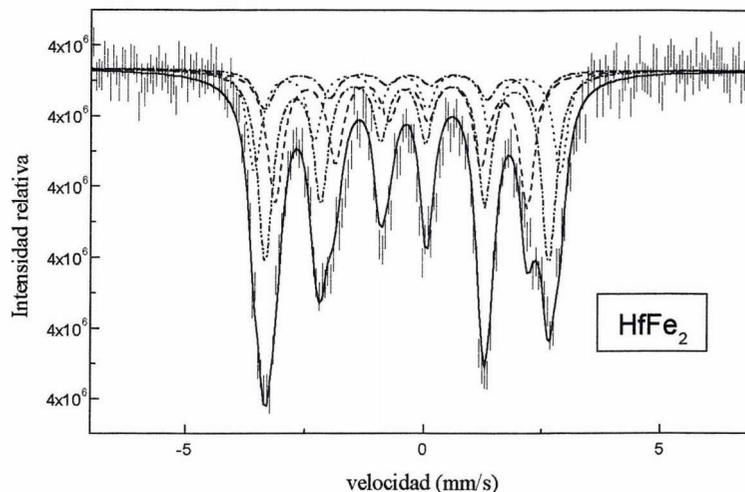


Figura 7.11: Espectro EM obtenido para el compuesto  $\text{HfFe}_2$  a temperatura ambiente.

## 7.7 Discusión

En un trabajo previo [34], se concluyó que en la mayoría de los casos el compuesto intermetálico  $\text{HfFe}_2$  está formado por una mezcla de fases C14 y C15, siendo variables las cantidades respectivas dependiendo de condiciones difíciles de controlar de fundido e historia térmica de las aleaciones.

De la comparación entre los datos de DRX del  $\text{HfFe}_2$  con los de la fase conocida C15 del  $\text{ZrFe}_2$  y de la hexagonal C14 del  $\text{TaFe}_2$ , se ve que algunos picos no pueden ser descriptos como pertenecientes a la fase C15 ni a la C14. Sin embargo todos los picos pueden ser indexados como pertenecientes a la estructura C36 y además el ensanchamiento de algunos de ellos puede ser explicado mediante la existencia de fallas de apilamiento. La aparición de estas fallas en la C36 introduce algunas capas atómicas que se apilan en la secuencia de las estructuras C14, C15 y otras secuencias.

Nuestros datos CAP muestran la presencia de dos campos hiperfinos que para un caso típico fueron:  $B_{hf_1} = 14.0(2)T$  y  $B_{hf_2} = 7.0(1)T$ . Dependiendo de la muestra las relaciones de población fueron distintas. Fue mencionado que en los sitios Hf de la C36, solo una frecuencia es de esperar, la presencia de la segunda puede ser entendida como átomos de Hf pertenecientes a planos con fallas de apilamiento o a átomos de Hf pertenecientes a otra fase o fases.

La curva de campo magnético hiperfino en función de la temperatura revela diferentes formas para ambas interacciones.  $B_{hf_2}$  pudo ser ajustado usando la expresión 7.2, mientras que  $B_{hf_1}$  presentó el mismo valor hasta  $T=510\text{K}$ , en ésta temperatura  $B_{hf_1} = B_{hf_2}$ . Una explicación posible es que  $B_{hf_1}$  fuera inducido por  $B_{hf_2}$  y soportado por éste mientras que  $B_{hf_2} > B_{hf_1}$ , como es el

caso de una fase paramagnética finamente dispersa en el interior de una fase ferromagnética. Cuando  $B_{hf_1} = B_{hf_2}$  el magnetismo no puede ser inducido ya y  $B_{hf_1}$  desaparece. Aunque el campo medido por Akselrod et al. [37] en las fases cúbicas  $(Zr_xHf_{1-x})Fe_2$  con  $x=0.9$  y  $0.4$  también presenta la misma forma anómala y es la única interacción que se observó. Esto haría descartar la hipótesis de la fase paramagnética embebida en una ferromagnética. Esta es una cuestión que no se pudo resolver y dejamos abierta.

El valor de la interacción cuadrupolar eléctrica medida por CAP en el sitio donde se presenta la interacción mayoritaria fue cero y en la minoritaria fue  $7(1)$ Mrad/s. Según nuestros cálculos mediante cargas puntuales las fases hexagonales involucradas presentarían valores bajos de frecuencia cuadrupolar. Esto está de acuerdo con nuestros ajustes aunque el valor de la frecuencia calculada fue mayor que el de la experimental.

Mediante los resultados teóricos del modelo de Campbell-Blandin para los campos hiperfinos en los sitios del Hf, obtuvimos valores en buen acuerdo con ambas interacciones CAP medidas suponiendo al compuesto como fase de Laves hexagonal C36 y/o C14 con alguna combinación de apilamiento de planos o de la fase C15 que producen la interacción de menor valor.

Los espectros EM encontrados en la literatura presentaron los mismos valores de campos hiperfinos (dentro de los errores), solamente variaron las relaciones de poblaciones de cada sitio. En la fase C15 la relación de poblaciones se conoce y es 3:1, como la midieron los autores en las referencias [36] y [38], y 1:1 en la fase C14 como fue medida en la referencia [37]. Nuestros resultados EM necesitaron al menos cuatro interacciones para obtener un ajuste adecuado. En la estructura C36 existen 3 sitios cristalográficamente distintos para los átomos de Fe, la existencia de la cuarta interacción puede ser explicada con la introducción de al menos una fase más en la estructura del  $HfFe_2$ .

## 7.8 Conclusión

Los picos de DRX no pueden ser asignados a los de la fase C15 y C14 solamente, ya que hay otras reflexiones que claramente no corresponden a éstas sino que corresponden a la fase C36.

A partir de nuestros datos de DRX pudimos concluir que el intermetálico  $HfFe_2$  está compuesto por la fase de Laves C36 con fallas de apilamiento aunque no se puede excluir la presencia en cantidades minoritarias de fases C14 y C15. Más aún, determinadas fallas de apilamiento en C36 resultan en secuencias de apilamiento propias de C15 y C14.

Dos sitios hiperfinos fueron medidos por CAP  $(14.0 \pm 0.2)$ T y  $(7.0 \pm 0.1)$ T. La forma de las curvas de campo hiperfino reducido en función de la temperatura muestra comportamientos distintos sugiriendo la presencia de fases diferentes.

La interacción cuyo valor de campo hiperfino es alto se puede atribuir a la fase C36 o a la C14 o entornos similares a los de esa fase y el valor bajo se corresponde con la C15 o entornos similares a esa fase.

Observamos el comportamiento anómalo con la T del campo de menor valor, esto fue observado también en los compuestos  $(Zr_xHf_{1-x})Fe_2$  con  $x=0.9$  y  $0.4$  de estructura C15.



# Capítulo 8

## El compuesto $\text{Hf}_2\text{Fe}$

### 8.1 Introducción

En este capítulo se presentarán las medidas realizadas sobre el compuesto con las técnicas EM, CAP y AP. El objetivo es caracterizar el compuesto mediante el conocimiento de sus parámetros hiperfinos para después, emprender el estudio de sus hidruros.

Se presenta un resumen del estado del conocimiento acerca del compuesto hasta el momento. Se mostrarán medidas EM y CAP a temperatura ambiente y CAP en función de la temperatura. Las medidas AP indican la aparición de defectos al irradiar que son eliminados al efectuar un recocido, estos datos son corroborados por las medidas CAP.

Tabla 8.1: Posiciones cristalográficas de los átomos y los intersticios en la estructura  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  extraídas de la ref. [54]. Los intersticios 8A y 16C son octaédricos. Los T1 son triangulares. Los demás son tetraédricos. El parámetro de red es  $12.0648 \text{ \AA}$ .

Átomo o intersticio	Símbolo de Wyckoff	Coordinación	x	y	z	n° por fórmula unidad
HfI	48f	$\text{HfI}_3\text{HfII})_2\text{Fe})_4$	0.9362	0.125	0.125	1.5
HfII	16d	$\text{HfI})_6\text{Fe})_6$	0.5	0.5	0.5	0.5
Fe	32e	$\text{HfI})_6\text{HfII})_3\text{Fe})_3$	0.2868	0.2868	0.2868	1
D2	192i	$\text{HfI})_2\text{HfII Fe})_2$	0.633	0.233	0.315	6
D3	96g <sub>1</sub>	$\text{HfI})_3\text{Fe}$	0.781	0.781	0.157	3
D4	96g <sub>2</sub>	$\text{HfI HfII Fe})_2$	0.862	0.862	0.517	3
D5	8b	$\text{Fe})_4$	0.375	0.375	0.375	0.25
8A	8a	$\text{HfI})_6$	0.125	0.125	0.125	0.25
16C	16c	$\text{HfI})_6$	0	0	0	0.5
T1	32e <sub>3</sub>	$\text{HfI})_3$	0.066	0.066	0.066	1

## 8.2 Estructura del $\text{Hf}_2\text{Fe}$ .

El diagrama de fases del sistema se presentó en la Figura 7.1.

Su estructura cristalina fue objeto de estudios mediante difracción de rayos X [53] y difracción de neutrones [54] hallándose que la estructura es del tipo  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Pertenece al grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (227), la estructura también es llamada del  $\eta$ -carburo ó  $\text{E9}_3$ . En la Tabla 8.1 se presentan los datos de la estructura extraídos de la literatura [54] correspondientes a determinaciones a temperatura ambiente.

De la Tabla 8.1 se extrae el número de átomos por celda unidad y el número de intersticios por celda unidad, ya que el número del símbolo de Wyckoff contiene esa información.

En la Figura 8.1 se muestra la celda unidad del compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Con color azul se representaron los átomos Fe, con verde los Hf en la posición 48f ó HfI y con color colorado los átomos Hf en posiciones 16c ó HfII.

En la Figura ?? se graficaron los átomos de Fe en la celda unidad a fin de clarificar el dibujo. Nótese que cada tetraedro de Fe contiene uno de los ocho intersticios D5 disponibles en cada celda unidad.

En la Figura 8.2 se muestran los átomos Hf y los puntos representan los átomos Fe.

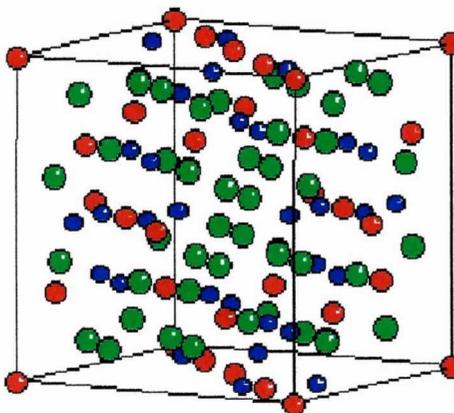


Figura 8.1: La estructura del compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  es tipo cúbica, pertenece al grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , también es llamada estructura del  $\eta$ -carburo o del  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  y también llamada estructura  $\text{E9}_3$ . Los átomos de Fe se ven en color azul. Los Hf en color rojo o verde según estén ubicados en sitios 16d o 48f respectivamente.

Los poliedros de coordinación de los átomos HfI, HfII y Fe se muestran en las Figuras 8.3, 8.4 y 8.5 respectivamente.

Antes de proceder a las medidas EM, CAP y AP, el compuesto se mide por DRX, un patrón de difracción típico fue mostrado en el capítulo dedicado a la preparación de las muestras.

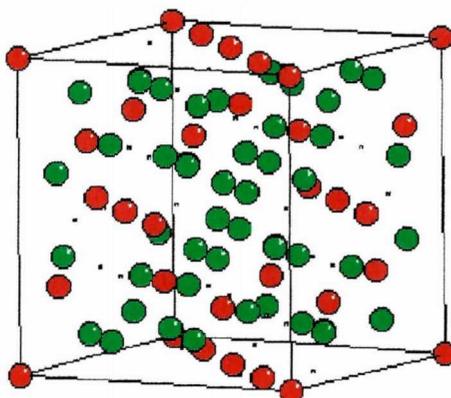


Figura 8.2: Se representaron solamente los átomos Hf ubicados en sitios cristalográficos 48f (HfI) y los Hf del sitio 16c (HfII).

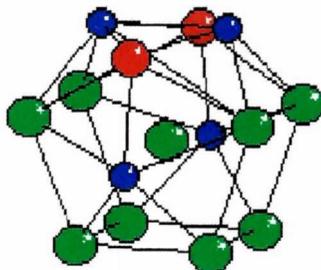


Figura 8.3: Se observa la coordinación de los átomos HfI ó 48f.

### 8.3 Medidas EM

Los átomos Fe ocupan un único sitio cristalográfico en la estructura cristalina del Hf<sub>2</sub>Fe. El compuesto aparece paramagnético a las temperaturas estudiadas, entonces se espera poder ajustar los espectros EM mediante una única interacción cuadrupolar caracterizada por (como se mostró en el capítulo dedicado a EM) el parámetro de interacción cuadrupolar  $\Delta$ , el corrimiento isomérico  $\delta$  y el ancho de línea  $\Gamma$ .

Las medidas EM fueron realizadas con espectrómetros convencionales de aceleración constante bajo geometría de transmisión usando fuentes de <sup>57</sup>CoRh. Los espectros fueron analizados asumiendo distribuciones gaussianas de líneas lorentzianas (perfiles de Voigt)[55]. Las muestras fueron del espesor ideal 7.4mg/cm<sup>2</sup>.

El compuesto fue medido por EM a temperatura ambiente y a 15 K y los espectros se muestran en la Figura 8.6 junto con las distribuciones en  $\Delta$  y  $\delta$ . Los resultados de los ajustes se muestran en la Tabla 8.2. El símbolo  $\sigma_{\Delta}$  corresponde

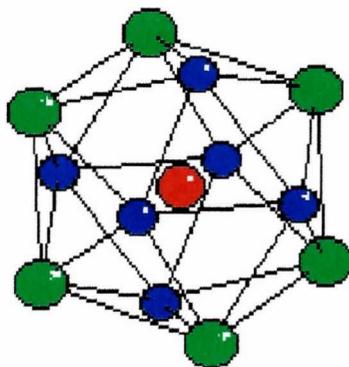


Figura 8.4: Se muestra la coordinación de átomos HfIII ubicados en sitios 16c.

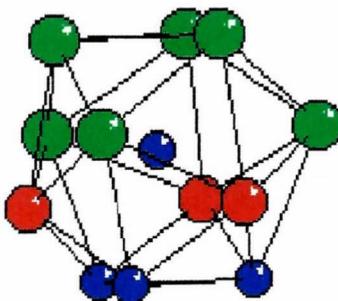


Figura 8.5: Se muestra la coordinación del Fe.

al ancho de la distribución en  $\Delta$  y  $\delta$  es el corrimiento isomérico medio. Cada doblete elemental también tiene un  $\delta$  que se supone relacionado al  $\Delta$  mediante  $\delta = \delta_0 + \delta_1 \cdot \Delta$  [56]. El ancho de línea de las lorentzianas elementales fue fijado en  $\Gamma = 0.2 \text{ mm/s}$  (FWHM).

Se observa la variación de  $\delta$  entre el espectro a temperatura ambiente (TA) y el espectro a 15K. Esto obedece al efecto Doppler de segundo orden  $\delta_T = 7 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{mm}}{\text{s}} \cdot \frac{1}{\text{K}} \right]$ , como se mencionó en el capítulo dedicado a EM.

Tabla 8.2: Se muestran los parámetros obtenidos de los ajustes de los espectros EM relativos al  $^{57}\text{Fe}$ .

	$\Delta[\text{mm/s}]$	$\sigma_\Delta[\text{mm/s}]$	$\delta[\text{mm/s}]$
298 K	0.462(5)	0.197(7)	-0.126(3)
15K	0.492(7)	0.25(1)	-0.010(5)

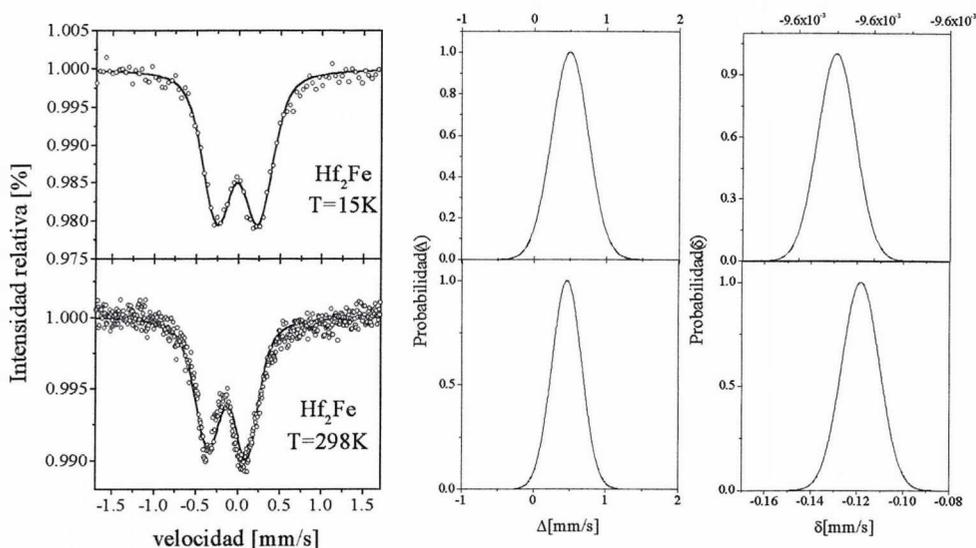


Figura 8.6: Se muestran espectros EM de una misma muestra de  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

## 8.4 Medidas CAP

En años anteriores el compuesto intermetálico  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  fue objeto de investigaciones, mayormente relativas a su capacidad de absorción de H. Algunos trabajos utilizando el método CAP revelaron además, propiedades interesantes de las interacciones cuadrupolares eléctricas en los sitios de la sonda  $^{181}\text{Ta}$  en la red: los GCE en ambos sitios cristalográficamente diferentes para los átomos Hf difieren mucho en su magnitud y en su comportamiento en función de la temperatura.

### 8.4.1 Investigaciones anteriores

Un trabajo de Cekic et al. [57] investigó las dos interacciones del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  mediante CAP con la sonda  $^{181}\text{Ta}$ . Se encontró que la componente de alta frecuencia sigue la relación empírica  $T^{3/2}$ .

El trabajo de Akselrod et al. [58] plantea la aparición de un tercer sitio para el  $^{181}\text{Ta}$  a temperaturas superiores a 600 K. Allí se midió el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  en un rango de temperaturas entre 78 y 903 K. Este trabajo observó que:

- las pendientes de  $\omega_{QI}(T)$  y de  $\omega_{QII}(T)$  presentan signos diferentes en  $T \leq 600$  K.
- las dependencias no son lineales ni del tipo  $T^{3/2}$  como se encontró en [57]. Además se observó una discontinuidad en  $T \approx 600$  K.
- la dependencia de  $\omega_{QI}(T)$  sufre un cambio en ese punto.

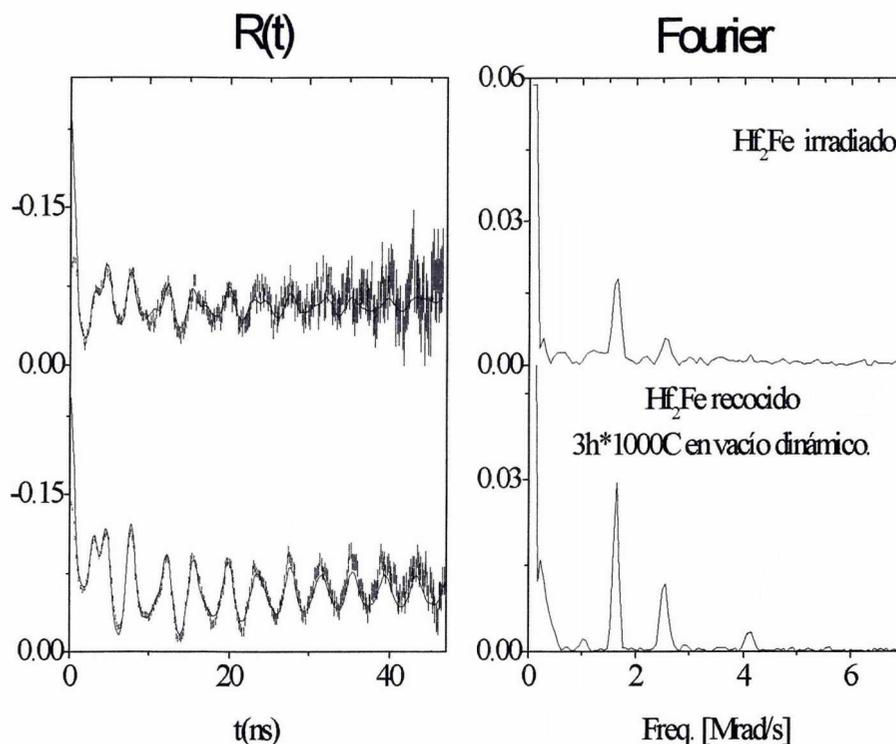


Figura 8.7: Se muestran espectros CAP sobre el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  antes y después de un recocido. A la derecha de cada espectro está la transformada de Fourier.

- las discontinuidades coinciden con el punto de inserción de la tercer componente.

Estos datos llevaron a los autores a concluir que se observó la aparición de una transición estructural en la red a  $T \approx 600$  K, que trae aparejada la aparición de un tercer tipo de sitios para el Hf y el cambio en la dependencia del GCE con la temperatura.

Un trabajo posterior [59] presenta otro estudio CAP sobre el mismo compuesto. Los resultados se intentaron reproducir con el modelo de cargas puntuales, sin embargo los valores obtenidos no resultaron confiables por el desconocimiento de los valores de cargas efectivas de cada elemento. Además del estudio CAP se midió la dependencia con la temperatura del calor específico  $C_p$  y se encontró un máximo en  $T \approx 450$  K, entonces se supuso a ese máximo conectado con una transición de fase. El comportamiento de  $\omega_{QI}(T)$  mostró una dependencia lineal en todo el rango medido (78-1237 K). La insensibilidad del GCE en este sitio se consideró indicio de que el enlace local es el importante en el valor del GCE.

La magnitud del GCE en el sitio I es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la del sitio II. El valor del GCE en el sitio I es también un orden de magnitud más alto que los resultados comúnmente encontrados en la literatura [60]. Las diferencias entre el sitio I y II son explicadas por Koici et al [59] por la hibridación del  $^{181}\text{Ta}$  en el sitio I.

Por otra parte la dependencia del  $\omega_{QII}(T)$  muestra una anomalía respecto de los sistemas comúnmente investigados. Presenta un máximo en  $T \simeq 450\text{K}$ , el mismo punto donde  $C_p$  también presenta un máximo. Esto fue conectado por los autores [59] con un rearrreglo menor de los iones en la vecindad de los sitios HfII o con cambios de largo rango en todo el intermetálico en esta temperatura.

### 8.4.2 Resultados

Se encontró que luego de una irradiación con neutrones térmicos que dió origen a la actividad, el espectro CAP del compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  recuperó su estructura después de un recocido a  $1000^\circ\text{C}$  durante una hora. Esto se explicó sugiriendo que los  $^{181}\text{Hf}$  excitados emiten rayos  $\gamma$  suficientemente energéticos tales que provoquen defectos puntuales que desaparecen al recocer la muestra. Se encontrará una explicación más amplia en la sección de medidas mediante AP. Los parámetros que resultan de los ajustes de ambos espectros se muestran en la Tabla 8.3 y 8.4 respectivamente.

Tabla 8.3: Se muestran los parámetros del ajuste del espectro CAP del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  como recibido del reactor. Los ajustes se realizaron con tres interacciones cuadrupolares con distribuciones lorentzianas.

$\text{Hf}_2\text{Fe}$			
población [%]	$\omega_Q$ [Mrad/s]	$\eta$	$\delta$ [%]
29(2)	218.5(6)	0.468(4)	2.2(3)
7(1)	21(1)	0	3(9)
63(9)	149(6)	0.56(6)	33(3)

Tabla 8.4: Se muestran los parámetros del ajuste del espectro CAP del mismo material  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  pero recocido 3 hs a  $1000^\circ\text{C}$ . Los ajustes también se realizaron con tres interacciones cuadrupolares con distribuciones lorentzianas.

$\text{Hf}_2\text{Fe}$ recocido 3hs $\times 1000^\circ\text{C}$			
población [%]	$\omega_Q$ [Mrad/s]	$\eta$	$\delta$ [%]
46(1)	217.4(2)	0.478(1)	1.62(11)
27(1)	25.3(0.4)	0	28(4)
27(1)	141(5)	1	40(5)

Nuestras medidas del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  con la técnica CAP a distintas temperaturas se muestran en la Figura 8.8. En la Figura 8.9 se muestra la variación de los parámetros hiperfinos en función de la temperatura.

La aparición de la componente espuria  $\omega_{Q3}$  en todos los espectros constituye la única diferencia entre nuestro análisis y el de las referencias [58][59]. En nuestro caso la componente aparece con una intensidad de  $\sim 10\%$ . La hipótesis de una transición de fase que de lugar a esta frecuencia no es, entonces, sostenida por nuestras medidas.

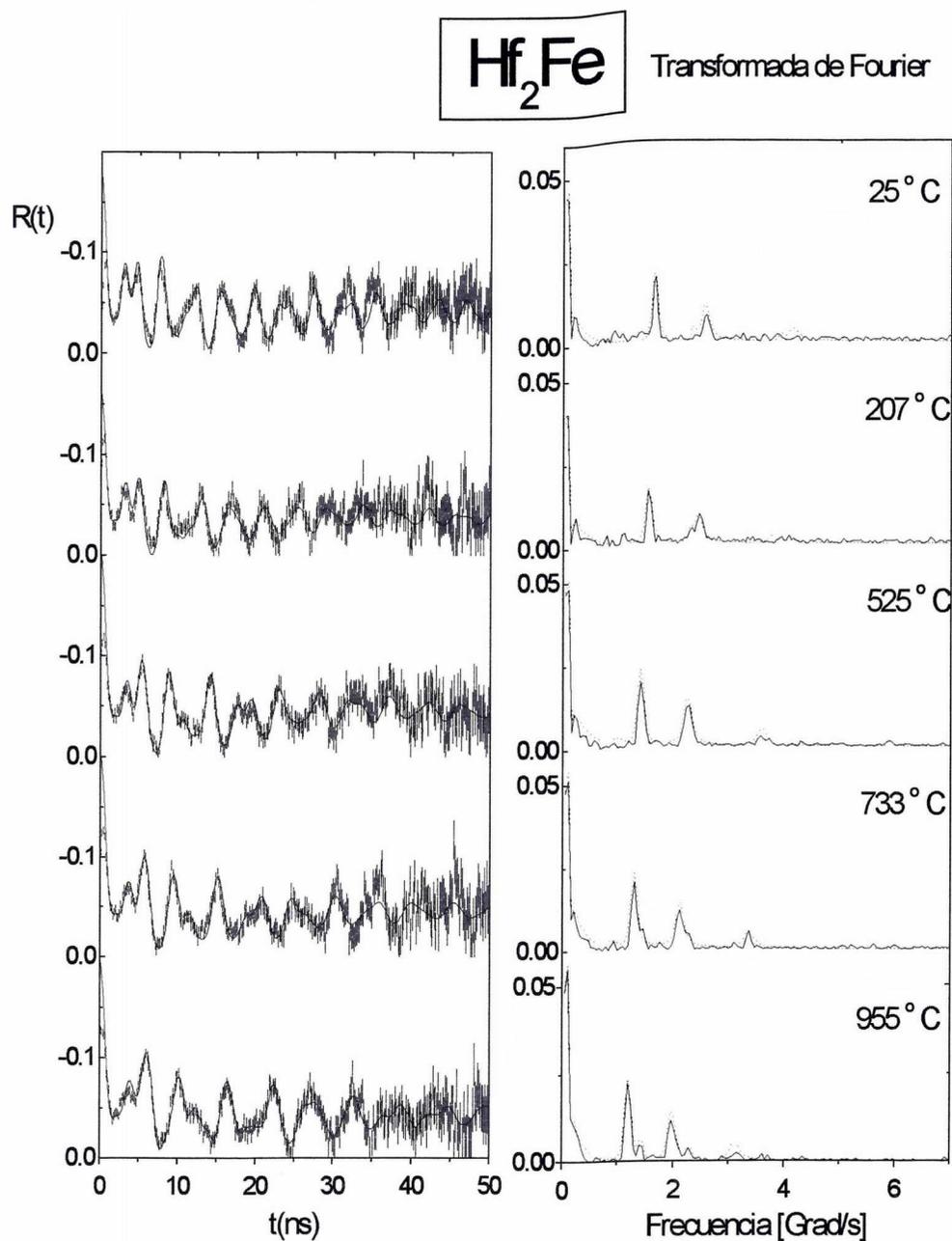


Figura 8.8: Espectros CAP para el  $^{181}\text{Ta}$  en  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  a 25, 207, 525, 733 y 955 °C y sus transformadas de Fourier. Las líneas sólidas en los espectros CAP son los ajustes de los puntos experimentales. Las líneas de puntos en la transformada de Fourier resultan de los ajustes y las líneas llenas son las transformadas de los espectros.

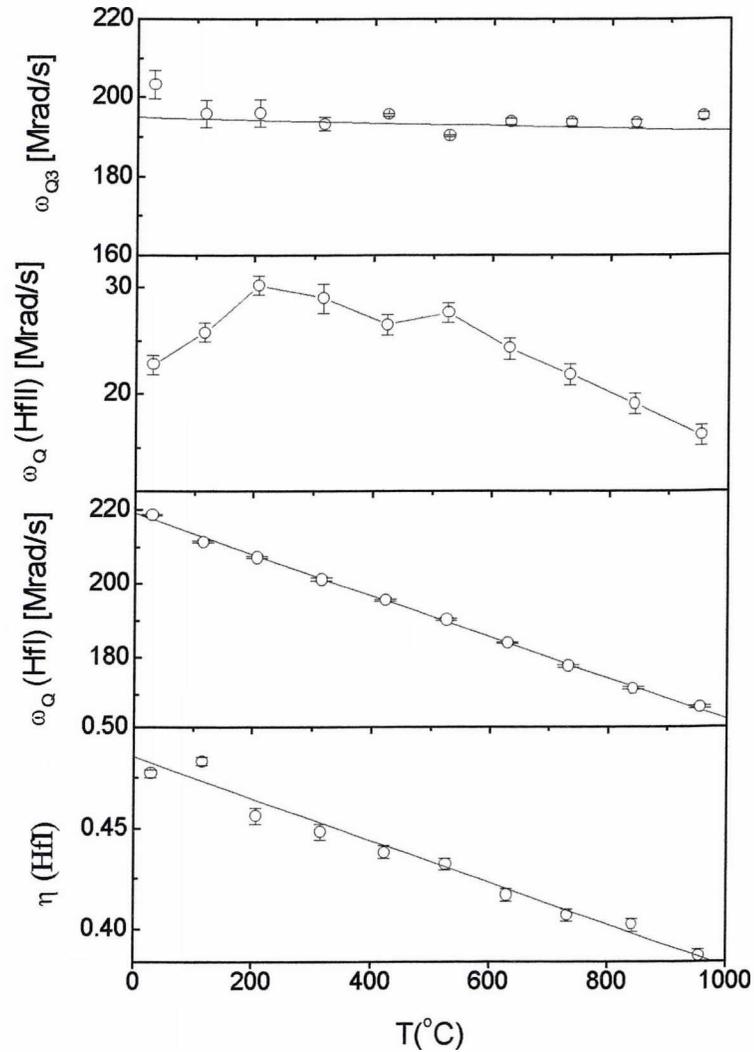


Figura 8.9: Se muestra la variación de los parámetros hiperfinos del compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  medido por CAP en función de la temperatura. De los ajustes de los espectros se obtienen tres interacciones cuadrupolares eléctricas:  $\omega_{QI}$  y  $\omega_{QII}$ , que corresponden a los sitios HfI y HfII respectivamente y  $\omega_{Q3}$  que es una componente espúrea asociada a defectos puntuales o a la presencia de óxido en el material.

Encontramos que  $\omega_{QI}(T)$  presenta una variación del mismo tipo que la encontrada en la referencia [59].

La variación de  $\omega_{QI}(T)$  se ajustó mediante cuadrados mínimos. Del ajuste suponiendo una relación lineal:  $\omega_{QI} = a + b \cdot T$  se extrajeron los siguientes valores:

$$a = 218.95(44) \frac{Mrad}{s}$$

$$b = -0.0557(8) \frac{Mrad}{sT}$$

y la desviación standard fue de  $sd = 0.7$

Del ajuste de los datos con la función  $\omega_{QI} = a + b \cdot T^{3/2}$  resultó una desviación standard mayor  $sd = 1.98$ . Liberando el exponente el valor resultante del ajuste fue 1.03(4), lo cual indica el comportamiento lineal de  $\omega_{QI}(T)$ .

Al aumentar la temperatura la red se dilata, esto causa que el GCE sea menor, aunque de una dilatación isótropa no se puede inferir cambio alguno en el parámetro de asimetría, contrariamente a lo observado en este sitio. Para explicar la variación de  $\eta$  se requiere introducir una reordenación de los iones y electrones alrededor de la sonda <sup>181</sup>Ta.

## 8.5 Cálculo mediante el modelo de cargas puntuales

El gradiente de campo eléctrico en los metales tiene diversas fuentes, tales como los iones metálicos que producen el llamado  $V_{zz}^{red}$ , los electrones localizados en el sitio del átomo sonda y los electrones de conducción que producen el  $V_{zz}^{electrónico}$ . Convencionalmente [61] el GCE experimentalmente observado se parametriza así:

$$V_{zz}^{exp} = (1 - \gamma_{\infty}) \cdot V_{zz}^{red} + V_{zz}^{electrónico} \quad (8.1)$$

donde la contribución iónica de la red es amplificada por el factor anti apantallante de Sternheimer  $\gamma_{\infty}$  [60]<sup>1</sup>. Este término representa el efecto de las capas deformadas de los electrones ligados.

El cálculo de  $V_{zz}^{electrónico}$  constituye un problema que requiere un conocimiento detallado de las poblaciones de la banda de conducción. También es complicado el cálculo de  $\gamma_{\infty}$ , el cual en general se considera como el calculado para un ión libre. Empíricamente Raghavan et al. [62] encontraron que para muchos sistemas de impurezas en un solvente,  $V_{zz}^{electrónico}$  está linealmente relacionado con  $(1 - \gamma_{\infty}) \cdot V_{zz}^{red}$ , a esto se lo llama la *correlación universal de Raghavan*. Entonces resulta:

$$V_{zz}^{exp} = (1 - \gamma_{\infty}) \cdot V_{zz}^{red} \cdot (1 - K) \quad (8.2)$$

con  $K \sim 3$ .

Mediante el modelo de cargas puntuales (MCP) se calcula el tensor  $V_{ij}^{red}$  como la suma de las contribuciones de cada carga en el sitio de interés:

$$V_{ij}^{red} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{r_{ión}} Z e \frac{(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} \quad (8.3)$$

La suma se extiende a todos los átomos de la red excluyendo a la sonda, que suponemos en el origen de coordenadas. El cálculo de  $V_{ij}^{red}$  se realiza mediante

<sup>1</sup>En el caso del Hf es  $\gamma_{\infty}(Hf) = -61.42$   
y en el caso del Fe es  $\gamma_{\infty}(Fe) = -9.14$

programas de computación. Con la diagonalización del tensor se determina  $V_{zz}$  y  $\eta$ .

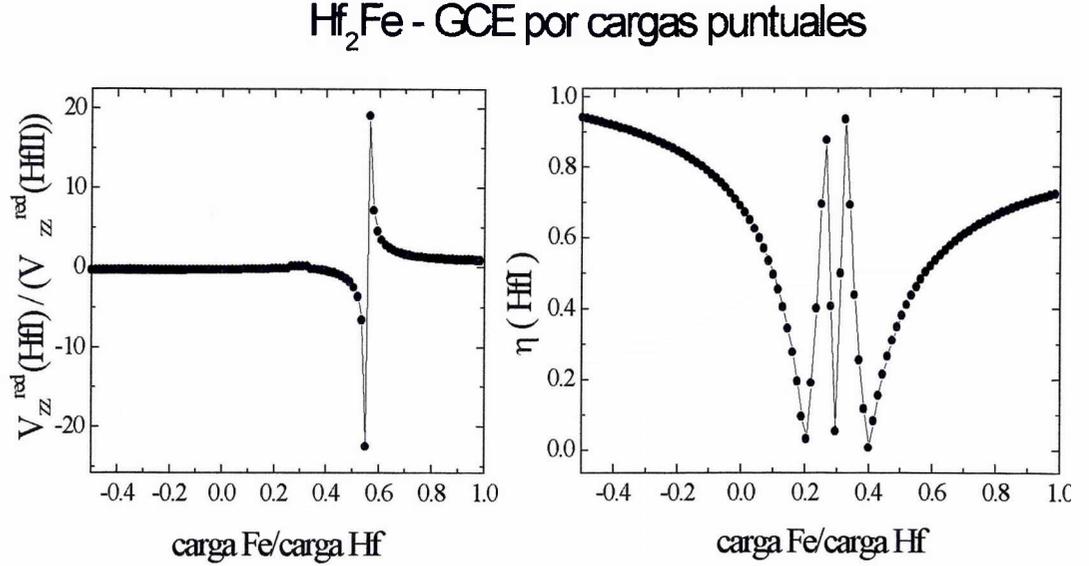


Figura 8.10: A la izquierda se graficó el cociente entre el  $V_{zz}$  calculado mediante MCP en el sitio HfI y el  $V_{zz}$  calculado en el sitio HfII en función de la relación de cargas  $q_{Fe}/q_{Hf}$ . A la derecha se muestra el parámetro de asimetría  $\eta$ , correspondiente al sitio HfI calculado también, en función de la misma relación de cargas.

### 8.5.1 El problema de las cargas

A fin de realizar el cálculo es necesario contar con las cargas en los sitios atómicos de la red, esto significa asignar cargas al Hf y al Fe y además es necesario conocer las posiciones cristalográficas de los átomos en la red. Éstas se encontraron en la literatura[54] y se reprodujeron en la Tabla 8.1. Las cargas resultan de hacer una serie de consideraciones descriptas a continuación.

Los átomos Hf se ubican en dos sitios cristalográficos en la red del Hf<sub>2</sub>Fe. Mediante CAP se observan dos interacciones correspondientes a los átomos Hf en ambos sitios, una es<sup>2</sup>:

$\omega_{QI} = 217.4 \text{ Mrad/s}$  es decir,  $V_{zz}^{\text{exp}}(\text{HfI}) \simeq \pm 23 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$  y  $\eta = 0.47$  y la otra es

$\omega_{QII} = 25.3 \text{ Mrad/s}$  es decir,  $V_{zz}^{\text{exp}}(\text{HfII}) \simeq \pm 2.6 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$  con  $\eta$  fijo en 0 por razones de simetría.

$${}^2\omega_Q = V_{zz} \cdot \frac{e^2 Q}{40\hbar}$$

$$\omega_Q = V_{zz} \cdot 9.5067 \cdot 10^{-17} \frac{\text{Mrad} \cdot \text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}$$

Según EM se observa una interacción<sup>3</sup>:

$\Delta = 0.5\text{mm/s}$  es decir  $V_{zz}^{exp}(\text{Fe}) = \pm 3.0 \cdot 10^{17}\text{V/cm}^2$  con  $\eta = 0$  por razones de simetría.

Según la ecuación 8.2 en ambos sitios del Hf los parámetros K y  $\gamma_\infty$  serían los mismos, luego una relación entre  $\frac{V_{zz}^{exp}(\text{HfI})}{V_{zz}^{exp}(\text{HfII})} \cong \pm 10$  significa que  $\frac{V_{zz}^{red}(\text{HfI})}{V_{zz}^{red}(\text{HfII})}$  también es  $\cong \pm 10$ . Mediante MCP puede realizarse el cálculo  $\frac{V_{zz}^{red}(\text{HfI})}{V_{zz}^{red}(\text{HfII})}$  en función del cociente entre la carga del Fe y la carga del Hf ( $q_{\text{Fe}}/q_{\text{Hf}}$ ), también se puede calcular  $\eta$  en función de la relación de cargas. Estos cálculos se representaron en la Figura 8.10. En los gráficos se observa que para ciertas relaciones de cargas se obtienen los valores de  $\frac{V_{zz}^{red}(\text{HfI})}{V_{zz}^{red}(\text{HfII})}$  y  $\eta$  esperados según los experimentos. Existen por lo menos 6 valores de cocientes de cargas que satisfacen  $\eta \cong 0.47$  y solamente dos que satisfacen  $\frac{V_{zz}^{red}(\text{HfI})}{V_{zz}^{red}(\text{HfII})} = \pm 10$ . Las relaciones de cargas que satisfacen  $\frac{V_{zz}^{red}(\text{HfI})}{V_{zz}^{red}(\text{HfII})} = \pm 10$  y  $\eta \cong 0.47$  son:

•

$$\frac{V_{zz}^{red}(\text{HfI})}{V_{zz}^{red}(\text{HfII})} = -10$$

$$\frac{q_{\text{Fe}}}{q_{\text{Hf}}} = 0.54$$

Si  $q_{\text{Hf}} = 4^4$   $q_{\text{Fe}} = 2.17$ , los  $V_{zz}$  calculados son:

$$V_{zz}^{red}(\text{HfI}) = 0.22 \cdot 10^{17}\text{V/cm}^2 \text{ y } \eta = 0.449$$

$$V_{zz}^{red}(\text{HfII}) = -0.22 \cdot 10^{16}\text{V/cm}^2 \text{ y } \eta = 0$$

$$V_{zz}^{red}(\text{Fe}) = -0.22 \cdot 10^{17}\text{V/cm}^2 \text{ y } \eta = 0$$

• Y :

$$\frac{V_{zz}^{red}(\text{HfI})}{V_{zz}^{red}(\text{HfII})} = +10$$

$$\frac{q_{\text{Fe}}}{q_{\text{Hf}}} = 0.57$$

Si  $q_{\text{Hf}} = 4$   $q_{\text{Fe}} = 2.3$ , los  $V_{zz}$  calculados son:

$$V_{zz}^{red}(\text{HfI}) = 0.25 \cdot 10^{17}\text{V/cm}^2 \text{ y } \eta = 0.495$$

$$V_{zz}^{red}(\text{HfII}) = 0.25 \cdot 10^{16}\text{V/cm}^2 \text{ y } \eta = 0$$

$$V_{zz}^{red}(\text{Fe}) = -0.21 \cdot 10^{17}\text{V/cm}^2 \text{ y } \eta = 0$$

Al hacer la relación  $\frac{V_{zz}^{red}(\text{HfI})}{V_{zz}^{red}(\text{HfII})} \simeq \frac{V_{zz}^{exp}(\text{HfI})}{V_{zz}^{exp}(\text{HfII})}$  se supone que el término electrónico que debe ser sumado al iónico para calcular  $V_{zz}^{exp}$  es proporcional al iónico con un factor K, que es el mismo para HfI y HfII.

$$^3\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2}$$

$$e = 1.6 \cdot 10^{-19}\text{C}$$

$$Q = 0.16b$$

$$V_{zz}[\text{V/cm}^2] = \Delta[\text{mm/s}] \cdot 6 \cdot 10^{17}$$

<sup>4</sup>Se optó por dejar fija la carga del Hf porque siempre aparece con valencia +4. El Fe, en cambio, aparece con valencia +2 ó +3. Cualquier diferencia provocada por el valor de la carga del Hf aún puede ser ajustado por el valor de K.

Para calcular K usamos la ecuación 8.2.

De los valores obtenidos en el primer caso  $\frac{V_{zz}^{red}(HfI)}{V_{zz}^{red}(HfII)} = -10$  existen las siguientes alternativas:

$V_{zz}^{red}(HfI) > 0$	
$V_{zz}^{exp}(HfI) > 0$	$V_{zz}^{exp}(HfI) < 0$
K=-0.67	K=2.67
$V_{zz}^{red}(HfII) < 0$	
$V_{zz}^{exp}(HfII) > 0$	$V_{zz}^{exp}(HfII) < 0$
K=2.568	K=-0.568
$V_{zz}^{red}(Fe) < 0$	
$V_{zz}^{exp}(Fe) > 0$	$V_{zz}^{exp}(Fe) < 0$
K=2.41	K=-0.41

El valor encontrado para Hf es K=2.6. Este valor fue el mismo para ambos sitios (como habíamos supuesto) y es un valor comúnmente encontrado para metales (K~3).

## 8.6 Medidas AP

### 8.6.1 Daño por radiación en Hf<sub>2</sub>Fe

Las medidas de AP arrojaron los siguientes resultados en el Hf<sub>2</sub>Fe antes, después de irradiar y recocido.

En el material de partida (Hf<sub>2</sub>Fe con el recocido de homogenización) se midió una componente de  $\tau = 176.2 \pm 0.2$  ps de intensidad  $I = 97.2 \pm 0.1\%$ . Después de irradiar el material presentó el tiempo de vida  $\tau' = 181.8 \pm 0.6$  ps y al recocer fue de  $\tau'' = 177.9 \pm 0.3$  ps.

En todos los casos la componente presentó la misma amplitud.

En cuanto al daño por radiación, López García et al. [63] explicaron el efecto de la irradiación con neutrones térmicos de muestras conteniendo <sup>180</sup>Hf. Cuando el <sup>181</sup>Hf es producido por la reacción con neutrones térmicos, se produce un retroceso por emisión de rayos  $\gamma$ . La máxima energía emitida implica una energía de retroceso suficiente para producir al menos defectos puntuales. Así se explica la existencia del daño por radiación, el cual se recupera al recocer el material. Este daño hace que la vida media de los positrones aumente. Los defectos puntuales en la red constituyen un potencial atractivo para los positrones y como la densidad electrónica dentro del defecto es baja, se produce el aumento en el tiempo de vida de los positrones.

## 8.7 Conclusiones

Los parámetros hiperfinos del compuesto Hf<sub>2</sub>Fe fueron caracterizados mediante las técnicas hiperfinas EM, CAP y también mediante AP.

A partir de una búsqueda bibliográfica resulta que los resultados EM y CAP están en muy buen acuerdo con los de la literatura y que esta fue la primera vez que se aplicó la técnica AP al caso de estos intermetálicos.

El espectro EM del Hf<sub>2</sub>Fe fue obtenido a 298 K y 15K, se encontró un sitio con  $\Delta \simeq 0.47$ mm/s en ambos casos, aunque el espectro a bajas temperaturas

apareció más distribuido y con  $\delta$  mayor debido al efecto Doppler de segundo orden.

Cálculos de GCE mediante el MCP fueron obtenidos utilizando un método novedoso para resolver el problema del valor de las cargas a usar. Así se reprodujeron las medidas CAP y EM en base a parámetros de uso y valores comunes en la literatura (K). Estos cálculos serán de utilidad en los capítulos dedicados a los hidruros de intermetálicos.

La interpretación de la tercer frecuencia medida por CAP está en desacuerdo con un trabajo de otro grupo, ya que nosotros observamos que está presente aún en el espectro a temperatura ambiente y no la podemos asociar a una transición de fase que da origen a otro sitio cristalográfico, como se mencionó en aquel trabajo.

Mediante AP se logró indicar el carácter reversible del daño por radiación, medido también con CAP y que se manifiesta en la recuperación del tiempo de vida de los positrones y de la estructura del espectro después de recocer.

# Capítulo 9

## Hidruros del $\text{Hf}_2\text{Fe}$

### 9.1 Introducción

En este capítulo se describen medidas del intermetálico  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  realizadas con las técnicas hiperfinas EM, CAP, caracterizaciones mediante DRX y medidas mediante AP.

Existen antecedentes de este tipo de investigación: Vulliet et al. [64] presentaron medidas mediante DRX, EM y CAP de los hidruros de este intermetálico, aunque los espectros EM no fueron ajustados y sólo se hizo incapié en el orden magnético que presentan a bajas temperaturas (4K) y en la ubicación del corrimiento isomérico hacia valores más positivos con la cantidad de H absorbido por el intermetálico. Los espectros CAP fueron medidos con resolución menor a la usada en esta tesis y a sólo tres concentraciones de H.

Un estudio mediante difracción de neutrones sobre el  $\text{Hf}_2\text{FeD}_x$  ( $0 < x < 5$ ) a temperaturas entre 4K y 10K [54] resultó útil para determinar las posiciones atómicas y de los intersticios en la red del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y sus deutéridos. Sin embargo la ocupación de los átomos D sólo fue determinada para tres concentraciones:  $x \approx 3$ ,  $x \approx 4$  y  $x \approx 5$ .

En este trabajo se discutirá la ocupación y el estado de los átomos H en los intersticios de la red del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Es de esperar que los H a temperatura ambiente presenten un comportamiento dinámico, no así en el caso de las medidas de difracción de neutrones realizadas a bajas temperaturas, lo cual garantiza que los D ocupen posiciones definidas.

A fin de discutir la jerarquía de ocupación de sitios, primeramente se presentarán los distintos enfoques conocidos hasta el momento, acerca de la ocupación de H ó D en la red de intermetálicos.

### 9.2 Distribución de los átomos de hidrógeno

Uno de los aspectos más característicos e intrigantes de los hidruros ternarios metálicos es la ocupación preferencial de sitios. Los átomos H ocupan exclusivamente aquellos intersticios de la red metálica que les permite estar en contacto con al menos un elemento formador de hidruros. Es más, en estructuras que contienen varios tipos de intersticios, aquellos rodeados por la fracción mayor

de elemento formador de hidruro aparece ocupado preferencialmente. La ocupación de H de sitios preferenciales también fue observada en aleaciones amorfas [65]. Esto constituye la base principal de un modelo usado para cuantificar la ocupación de sitios por H en términos de interacciones atractivas entre vecinos cercanos [66].

De acuerdo a otro modelo la ocupación de sitios por H puede interpretarse en términos geométricos asumiendo que el H prefiere ocupar los intersticios mayores evitando los pequeños y teniendo en cuenta efectos de correlación entre los átomos H [67].

Los átomos metálicos que rodean los sitios del H forman poliedros de varias formas, los de ocurrencia más frecuente son tetraedros (*sitios tetraédricos*) y octaedros (*sitios octaédricos*) [68], aunque también se encuentran coordinaciones de pirámide cuadrada, triangulares o bipiramidales y también coordinación lineal. Hasta el momento no se encontró doble ocupación de un sitio en los hidruros metálicos ternarios estudiados, pero sí en el haluro  $\text{ZrBrD}$  [69].

Un aspecto característico de las estructuras de hidruros metálicos ternarios es la existencia de una separación mínima entre H. En hidruros ordenados esta separación fue siempre no menor de  $2.1\text{Å}$ , un límite también observado en hidruros metálicos binarios [70].

A fin de predecir los sitios ocupados y el contenido máximo del H en un intermetálico en particular, se pueden hacer consideraciones empíricas como la disponibilidad de sitios intersticiales de suficiente tamaño, la repulsión electrostática entre átomos H, factores electrónicos como el llenado de bandas y las interacciones atractivas entre H y metal vecinos cercanos, las cuales se detallan a continuación.

### 9.2.1 Tamaño de hueco intersticial

Los H prefieren ocupar los mayores intersticios. Los tamaños de huecos se definieron [67] como la esfera de mayor radio que puede ser insertada en los huecos.

Sólo los huecos, para los cuales el radio de la esfera inscrita excedió un valor umbral de  $0.4\text{Å}$  fueron encontrados ocupados [67]. Este valor de radio constituye uno de los dos parámetros más importantes del llamado “modelo geométrico” [67] que fue usado para cuantificar la ocupación de sitios por H y los contenidos de H máximos.

Existen también intersticios de tamaño suficiente que no son ocupados por H. En algunos compuestos las interacciones repulsivas entre átomos de H serían las responsables de la no ocupación de esos huecos.

También existen compuestos que absorben poca cantidad de H, a pesar de que sus estructuras metálicas contienen presumiblemente intersticios del tamaño suficiente para ser ocupados por H. En estos compuestos otros factores aparte del volumen de los intersticios, aparecen regulando la ocupación de los sitios por H. El requerimiento de un tamaño de hueco mínimo es necesario, pero no es un criterio suficiente para la ocupación por H y el contenido máximo de H calculado por consideraciones puramente geométricas sería mayor que el observado.

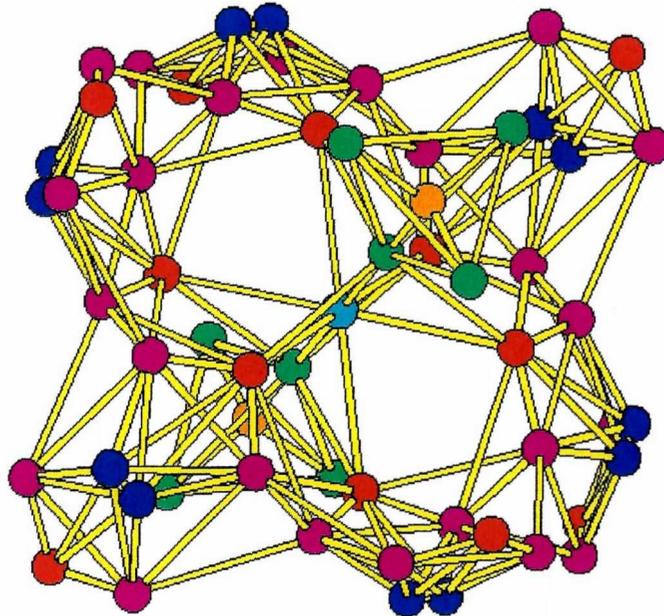


Figura 9.1: Se muestra la distribución de intersticios en la red del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Los parámetros cristalográficos son los correspondientes a la ref [54]. Con esferas de color colorado se representó al sitio D3, con azul al D4, con rosa al D2, con verde al T1, naranja el 8a y celeste el 16c situado en el origen. Las barras amarillas se dibujan en los casos en que los sitios intersticiales están separados por una distancia  $d \leq 2.1\text{Å}$ .

### 9.2.2 Repulsión electrostática

La observación de la separación mínima de  $2.1\text{Å}$  entre átomos H fue interpretada en términos de efectos electrónicos [70], repulsión electrostática entre los átomos H [71], [67], efectos de bloqueo [72], [73] o antienlazantes [74]. Esta separación corresponde al doble del radio del H de  $1.1\text{Å}$  consistente con el comportamiento aniónico del H. El comportamiento aniónico del H en hidruros metálicos ternarios fue también sugerido a partir del estudio de sus propiedades magnéticas [75].

Esta distancia mínima de  $2.1\text{Å}$  constituye el segundo parámetro en importancia del modelo geométrico [67] usado para cuantificar la ocupación de sitios y la capacidad de absorción de H. De acuerdo con este modelo el contenido de H máximo en una estructura metálica determinada corresponde al máximo número de esferas que puedan ser empaquetadas en espacios intersticiales sin violar la condición de tamaño de la esfera mínimo ( $0.4\text{Å}$ ) y separación entre las esferas ( $2.1\text{Å}$ ), sin tener en cuenta la naturaleza de los átomos metálicos.

Este modelo brinda resultados satisfactorios en cuanto a la ocupación de sitios y a la capacidad de absorción de H para la mayoría de los sistemas investigados encontrados en la literatura.

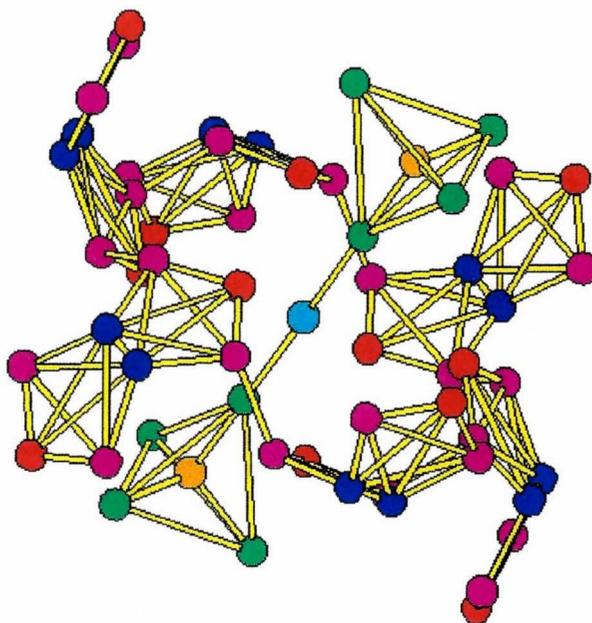


Figura 9.2: Se representa a la red de intersticios en el compuesto  $\text{Hf}_2\text{FeH}_3$ . En este caso las coordenadas de los intersticios son diferentes a las del compuesto sin hidrógeno debido a la expansión de la red, esto es causa de que algunos intersticios se separen entre sí y se observan menos líneas amarillas que en la Figura anterior.

### 9.2.3 Factores electrónicos

En hidruros no metálicos como  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$ ,  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  [76],[77] la situación particular de sus enlaces permite cuantificar su contenido de H máximo en términos de factores puramente electrónicos. Sus estructuras cristalinas están construidas por cationes y aniones y esto hace que el contenido de H sea calculable a partir de efectos del llenado de bandas.

### 9.2.4 Interacciones atractivas entre vecinos próximos

La ocupación preferencial por parte del H de los intersticios metálicos que están rodeados por elementos formadores de hidruros fue interpretado en términos de un modelo [66] que asume la existencia de interacciones atractivas entre H y sus vecinos más próximos (modelo del hidruro binario imaginario) [78],[79].

La estabilidad relativa de los sitios que se ocuparían con H es estimada en base a datos de la estructura y a constantes empíricas aportadas por Miedema [92] previamente usadas para cuantificar la estabilidad de hidruros metálicos.

El modelo del hidruro imaginario es capaz de predecir la ocupación relativa de sitios para esos compuestos e intersticios que pueden ser cuantificados por el modelo geométrico. El modelo falló en aquellos intersticios que tampoco

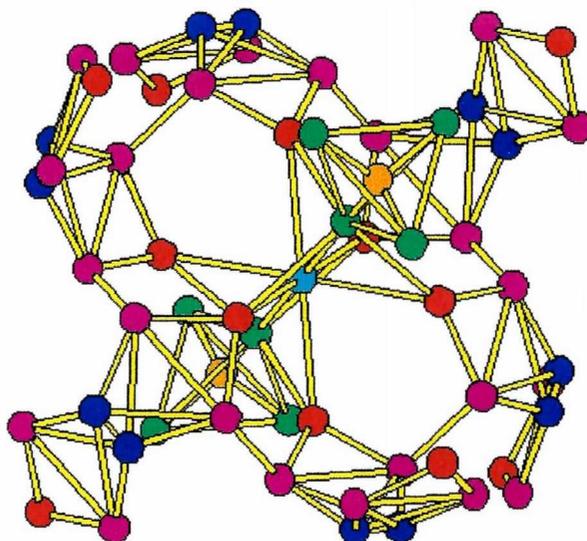


Figura 9.3: Se representa a la red de intersticios en el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_3$ . La diferencia con la Figura anterior, radica en que las esferas correspondientes a los sitios D3 y T1 ahora están en las posiciones donde fueron encontrados los H, en vez de ser las posiciones del centro de los intersticios, como en la Figura anterior.

pudieron ser cuantificados por el modelo geométrico. Se sugirió que este comportamiento paralelo es una consecuencia de la correlación que existe entre el tamaño atómico y la entalpía de formación de hidruros binarios, es decir, elementos de tamaño atómico grande tienden a tener entalpía de formación de hidruros mayores que los de tamaño pequeño [81].

En contraste con el modelo geométrico, este modelo no permitió cuantificar el contenido máximo de H. En  $\text{ZrV}_2\text{D}_x$  [82] esta deficiencia fue atribuida a que no se consideraron las restricciones geométricas para las ocupaciones de sitios ni el debilitamiento de los enlaces metal-metal debido a la expansión de la red. Este último efecto es la base de la “regla de la estabilidad reversa” [83], que sugiere que el debilitamiento de los enlaces metal-metal ocurren a expensas de los enlaces metal-hidrógeno.

### 9.2.5 Jerarquía de llenado de intersticios propuesta

Para construir una jerarquía de llenado de intersticios se considerarán los factores mencionados.

#### Tamaño de hueco

En un trabajo de Soubeyrou et al.[54], a partir de medidas de difracción de neutrones se estimaron los tamaños de intersticios sobre el compuesto  $\text{Hf}_2\text{FeD}_x$ . Los radios fueron estimados modelando la estructura mediante un empaque-

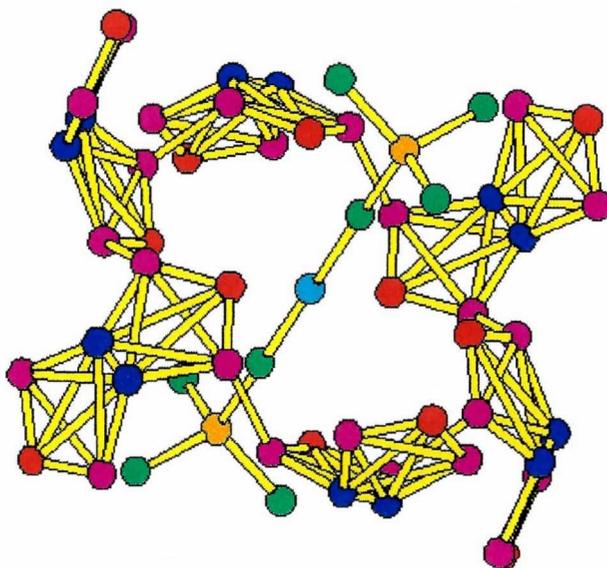


Figura 9.4: Se representa a la red de intersticios del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  en los casos  $x=4$  y  $x=5$ . Se nota la expansión mayor aún de la red, en el menor número de líneas amarillas representadas.

tamiento compacto de esferas rígidas metálicas. Los radios metálicos extraídos fueron:

$$r_{Fe}=1.20\text{\AA}$$

$$r_{HfI}=1.60\text{\AA}$$

$$r_{HfII}=1.47\text{\AA}$$

Se encontró que la variación del radio del hueco con  $x$  no es lineal como anteriormente Westlake [84] había propuesto. En la Tabla 9.1 se muestran los tamaños de intersticios extraídos de los datos de difracción de neutrones sobre el  $\text{Hf}_2\text{FeD}_x$  [54] y los valores de tamaño de intersticios calculados para el  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  para los intersticios octahédricos y el 8b ó D5 [84]. Este último no figura en el trabajo de Soubeyrou et al., quienes no los vieron ocupados por D. Los parámetros del  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  fueron:  $a=11.3193\text{\AA}$ ,  $r_{Ti}=1.462\text{\AA}$  y  $r_{Ni}=1.246\text{\AA}$ . Estos valores son entonces, una cota inferior del tamaño que los intersticios tendrían en la red del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ , de mayor tamaño.

Tradicionalmente el criterio de tamaño de hueco es que el radio mínimo es de  $0.4\text{\AA}$ . El trabajo de Soubeyrou reportó ocupación de sitios en  $r \simeq 0.36\text{\AA}$ , aunque en la presente jerarquía supondremos a los intersticios con posibilidad de ser ocupados a partir del radio mínimo de  $0.4\text{\AA}$ , como tradicionalmente se hace en la literatura.

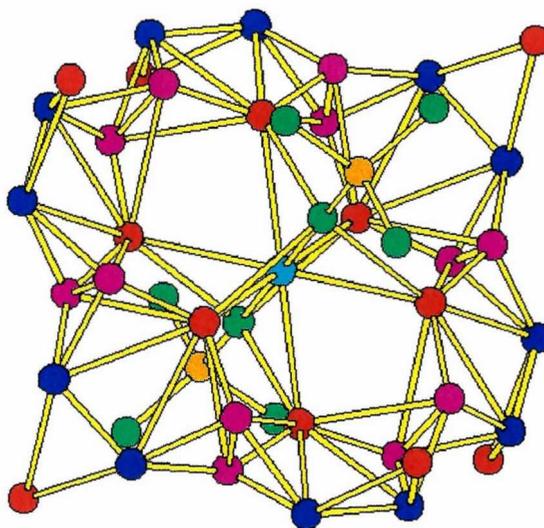


Figura 9.5: Las esferas correspondientes a los sitios T1, D3, D2 y D4 representan la posición de los átomos de H medidas en el compuesto  $\text{Hf}_2\text{FeD}_4$ . Las esferas representando a los demás sitios se dibujaron en el centro de cada sitio intersticial.

### Atracción química

Teniendo en cuenta la coordinación de los intersticios mostrada en la Tabla 9.2 se presenta la siguiente jerarquía:



A partir de esto al sitio D5 no se lo tendrá en cuenta porque al estar coordinado sólo con Fe su ocupación resulta muy poco probable.

### Distancias H-H

En las Figuras 9.1-9.6 se grafican los intersticios con el fin de mostrar las distancias que los separan. Las líneas amarillas son distancias  $d_{\text{H-H}} \leq 2.1 \text{ \AA}$ . En base a estas figuras se observa que a medida que la red se expande debido a la absorción de H, por ejemplo en  $\text{Hf}_2\text{FeH}_3$  como se ve en la Figura 9.2, los intersticios se separan entre sí pudiéndose lograr la ocupación de más huecos.

Las medidas de difracción de neutrones aportan la ubicación del H en la red y de ellas resulta que el átomo no está en el centro del intersticio, sino que se encuentra desplazado de tal forma que la  $d_{\text{H-H}}$  real resulta distinta en algunos casos, de la distancia entre los centros de los huecos. Esto se ve en las Figuras 9.3 y 9.5.

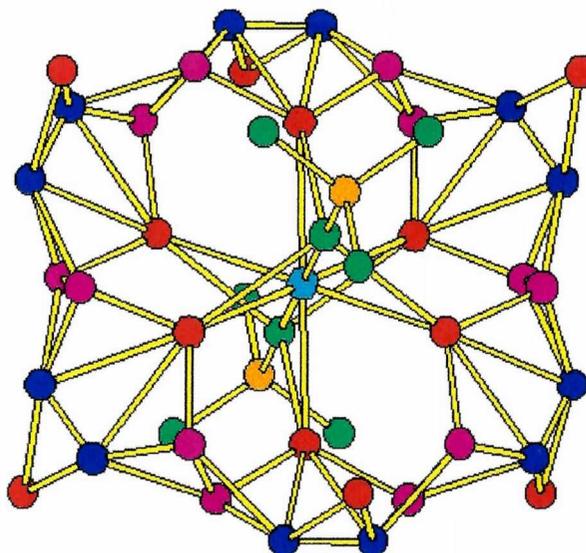


Figura 9.6: Las esferas correspondientes a los sitios T1, D3, D2 y D4 representan la posición de los átomos de H medidas en el compuesto  $\text{Hf}_2\text{FeD}_5$ . Las esferas representando a los demás sitios se dibujaron en el centro del cada sitio intersticial.

**Jerarquía teniendo en cuenta la atracción química y el tamaño de intersticio:**



**Situación en  $x=1$**

Según esta jerarquía en  $x=1$  se pueden suponer a los intersticios:

8a llenos  $\rightarrow$  8 átomos por celda unidad

16c llenos  $\rightarrow$  16 átomos por celda unidad

D3 llenos  $\rightarrow$  96 átomos, pero  $d_{16c-D3} < 2.1 \text{ \AA}$  (ver Figura 9.1), cada 16c está rodeado por 6 D3, entonces desocupando un 16c se pueden ocupar 6 D3. Suponiendo que ahora

8a llenos  $\rightarrow$  8 átomos (100 %)

16c  $\rightarrow$  14 átomos (88 %)

D3  $\rightarrow$  12 átomos (13 %)

así hay 34 át de H y se tiene  $x \sim 1$ .

Este puede ser un mecanismo que explica porqué los 16c no fueron vistos ocupados a altas concentraciones de D.

**Situación en  $x=1.5$**

8a llenos  $\rightarrow$  8 átomos (100%)

Tabla 9.1: Se muestran los intersticios disponibles en la red del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  y su radio en Å calculados a partir de los datos de difracción de neutrones [54]. Los valores de 8a, 16c y 8b resultan del análisis de la red del  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  que se utilizan como cota inferior para estimar el valor del tamaño del intersticio, porque la red del  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  es más pequeña que la del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ .

intersticio	x=0	x=1	x=2.5	x=3	x=4	x=5
T1	0.26			0.4	0.42	0.42
D1	0.33			0.44	0.48	0.5
D2	0.36			0.44	0.47	0.47
D3	0.36			0.47	0.5	0.5
D4	0.45			0.46	0.49	0.5
8b	0.48	0.51	0.56			
16c	0.6661	0.7056	0.7622			
8a	0.6773	0.7170	0.774			

Tabla 9.2: Intersticios en la red  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Las posiciones se extraen de la referencia [54]. Los 8A y 16C son octaédricos. Los T1 triangulares y los demás tetraédricos.

Intersticio	Símbolo de Wyckoff	Coordinación	x	y	z
D2	192i	$\text{HfI})_2\text{HfII})\text{Fe}$	0.633	0.233	0.315
D3	96g <sub>1</sub>	$\text{HfI})_3\text{Fe}$	0.781	0.781	0.157
D4	96g <sub>2</sub>	$\text{HfI})\text{HfII})\text{Fe})_2$	0.862	0.862	0.517
D5	8b	$\text{Fe})_4$	0.375	0.375	0.375
8A	8a	$\text{HfI})_6$	0.125	0.125	0.125
16C	16c	$\text{HfI})_6$	0	0	0
T1	32e <sub>3</sub>	$\text{HfI})_3$	0.066	0.066	0.066

16c → 11 átomos (69%)

D3 → 30 átomos (31%)

### Situación en x=2

8a llenos → 8 átomos (100%)

16c → 8 átomos (50%)

D3 → 48 átomos (50%)

En ésta concentración de H los intersticios T1 podrían comenzar a llenarse, pero  $d_{T1-T1} < 2.1\text{Å}$ , cada T1 está rodeado por 3 T1, entonces solo se puede ocupar 1/4 del total,  $32/4=8$ . Pero también  $d_{T1-8A} < 2.1\text{Å}$ , si el 8a está ocupado el T1 no se puede ocupar. No parece probable que el H prefiera el sitio T1 al 8a por cuestiones de tamaño, entonces suponemos los T1 vacíos.

### Situación en x≥3

En este caso las distancias  $d_{T1-T1} > 2.1\text{Å}$ , entonces es probable que los H se acomoden en esos intersticios ya que desocupando un sitio 8a ocupan 4 sitios T1. Al ocupar todos los T1 los 16c quedarían vacíos porque la  $d_{T1-16c} < 2.1\text{Å}$ .

Así se puede explicar que los intersticios octaédricos aparezcan vacíos en las medidas de Soubeyroux [54] a  $x > 3$ .

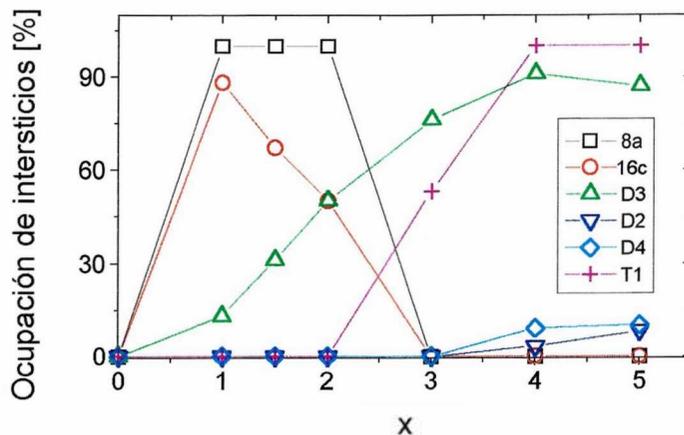


Figura 9.7: Se presenta un esquema de los sitios y su ocupación por H para la red del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Los valores a  $x \geq 3$  se tomaron de la bibliografía, los de  $x < 3$  se calcularon en base a las hipótesis de esta sección.

Es interesante notar en las Figuras 9.2 y 9.4 que los sitios 16c, 8a y T1 están conectados entre sí por distancias cortas. Esos “túneles” podrían permitir el paso de H en el proceso de difusión. Los átomos ocupando otros intersticios tendrían un camino de difusión distinto. Esto puede ser el origen de la existencia de al menos dos energías de activación de la difusión. Una se presenta cuando la concentración de H es baja y solo los sitios octaédricos y los T1 están ocupados y la otra cuando la concentración de H es mayor y los octaédricos se desocupan. Los puntos trigonales en los “túneles” serán los responsables del valor de las energías de activación de la difusión.

A  $x \geq 3$  supondremos los intersticios ocupados según las medidas de difracción de neutrones a bajas temperaturas [54]. Nuestro esquema de posible ocupación se grafica en la Figura 9.7.

### 9.3 Medidas EM

La espectroscopía Mössbauer fue aplicada extensamente a la investigación de compuestos intermetálicos hidrogenados. Mediante el cambio del corrimiento isomérico hacia valores más positivos ha sido demostrado que la sonda  $^{57}\text{Fe}$  es sensible a la cantidad de H absorbida por el intermetálico. En particular la variación de corrimiento isomérico en el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  fue medida, siendo  $+0.5\text{mm/s}$  después de absorber 5 átomos de H por fórmula unidad. Una explicación cualitativa propone que el cambio se debe a la expansión de la red intermetálica.

En esta sección se explora la habilidad de un modelo propuesto por Miedema y van der Woude para describir los valores experimentales. El resultado ofrecido por este modelo se discutirá en comparación con el del aquí llamado, modelo de Ingalls.

El desdoblamiento cuadrupolar para varias concentraciones de H en el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  fluctúa alrededor del valor de la muestra sin hidrurar. En esta sección una estimación del desdoblamiento cuadrupolar y los cambios que provoca la hidrogenación se presentan usando el modelo de cargas puntuales.

### 9.3.1 Introducción

#### Corrimiento isomérico

El corrimiento isomérico,  $\delta$ , contiene simultáneamente información de la diferencia de radio nuclear ( $\delta R$ ) entre los estados excitados y fundamental respectivamente y de la diferencia de carga entre el sitio nuclear del absorbente y de la fuente respectivamente. En el caso de la sonda  $^{57}\text{Fe}$ ,  $\delta R < 0$  y un corrimiento en la línea de resonancia hacia energías más positivas corresponde a una densidad electrónica menor en el sitio nuclear del absorbente.

El  $\delta$  depende del estado de valencia y enlace químico. Puede ser directamente influenciado alterando la población de los electrones de conducción  $s$  o indirectamente apantallando los electrones  $s$  mediante los electrones de carácter  $d$ .

Wagner y Wortmann [85] trataron el problema del cambio total del  $\delta$  con la absorción de H asignándolo a distintos orígenes. Uno de ellos es la variación del  $\delta$  con el volumen y se obtiene de datos en función de la presión. Otro es el cambio que induce el propio H en el volumen y se puede evaluar de datos de rayos X. Otro término es el cambio a volumen constante y éste describe el efecto del H en la estructura electrónica del átomo sonda. El resultado de un cálculo típico fue que este término es pequeño, del orden de 0.1mm/s.

Estos métodos de interpretación, nos conducirán al uso de un modelo que llamamos modelo de Ingalls, basado en la suposición que el cambio de  $\delta$  resulta sólo de considerar variaciones del volumen disponible para los átomos sonda. Al absorber H la red se expande y la densidad electrónica en el núcleo decrece, siendo causa de la variación hacia valores positivos del  $\delta$ .

Buschow [86] cuestionó la justificación de atribuirle al H el cambio en  $\delta$  por un término volumétrico y uno electrónico. Sugirió en cambio el uso del modelo de Miedema y van der Woude, el cual considera las diferencias en electronegatividad y en densidad electrónica en el borde de la *celda atómica*. Mediante esta idea se explicó cualitativamente la variación de  $\delta$  hacia valores positivos en hidruros del Th-Fe[87].

En esta sección se intenta modelar la variación del  $\delta$  en base a un modelo relacionado con las ideas de Ingalls y en base al modelo de Miedema y van der Woude. De la comparación entre ambos sería posible decidir cuál es el factor decisivo en la variación de  $\delta$  con la hidrogenación.

#### Interacción cuadrupolar

La interacción cuadrupolar eléctrica ocurre si existen un momento cuadrupolar nuclear y un gradiente de campo eléctrico (GCE) distinto de cero en el sitio del núcleo. En consecuencia el nivel nuclear se desdobra en varios subniveles dando origen al desdoblamiento cuadrupolar de la línea Mössbauer. Comúnmente se asume al GCE como provocado por dos causas, una contribución de la red y otra electrónica. La primera debida a las cargas en la red que rodean a la

sonda Mössbauer en una simetría no esférica. La segunda se atribuye a una distribución anisotrópica de los electrones de conducción. Según Wiesinger et al. [88] en los hidruros la influencia de H intersticial en el GCE es muy pequeña para ser resuelta por completo en un espectro Mössbauer. A lo sumo se observaría un ensanchamiento de línea o una forma de línea asimétrica.

Aquí se intentará modelar el comportamiento ante la hidrogenación del desdoblamiento cuadrupolar. Para ello se utilizará un modelo de cargas puntuales que tiene en cuenta la acción de los H intersticiales y el apantallamiento ejercido sobre el núcleo por los electrones que forman parte del átomo sonda.

### 9.3.2 Datos experimentales

Los experimentos EM fueron realizados con espectrómetros convencionales de aceleración constante bajo geometría de transmisión usando fuentes de  $^{57}\text{CoRh}$ . Las muestras fueron del espesor ideal  $7.4\text{mg}/\text{cm}^2$ . Los espectros se analizan asumiendo distribuciones gaussianas de líneas lorentzianas (perfiles de Voigt) [55] y se muestran en la Figura 9.8.

Las medidas EM fueron ajustadas mediante una distribución de interacciones cuadrupolares eléctricas  $\Delta$ . Fue necesaria una sola distribución de  $\Delta$  hasta  $x=1.2$  y a partir de la concentración  $x=1.5$  se utilizaron dos para lograr el ajuste. Los parámetros resultantes se muestran en la Figura 9.9. El  $\Delta$  promedio de las distribuciones fluctúa alrededor de los valores  $\overline{\Delta_{\text{sitioI}}} = 0.50\text{mm}/\text{s}$  y  $\overline{\Delta_{\text{sitioII}}} = 0.32\text{mm}/\text{s}$ . Las poblaciones también fluctúan alrededor del valor  $f_I = 85\%$ . En particular en  $x=3.3$   $f_I = 72\%$  y en  $x=5.2$   $f_I = 55\%$ . El corrimiento isomérico en el compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  fue de  $\delta = -0.128\text{mm}/\text{s}$ .

La variación del parámetro de red en función de la cantidad de H absorbida fue medida en el compuesto mediante difracción de rayos X y se muestra en la Figura 9.10. Espectros típicos se mostraron en la Figura 6.3.

Nuestro espectro sobre el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{5.2}$  a 15K no presentó contribución magnética, contrariamente a las medidas de Vulliet et al. [64] a 4.2 K. Esto significaría que la temperatura de ordenamiento magnético se sitúa por debajo de 15K. Sin embargo Teisseron et al. [89] reportaron que el hidruro  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{4.8}$  presentó una  $T_C=85\pm 8$  K, como fuera deducido a partir de sus medidas de  $1/\chi_m$  versus T ( $\chi_m$  es la susceptibilidad magnética).

A pesar de no haber sido encontrada evidencia de la presencia de un sextete magnético, nuestro espectro sufrió un ensanchamiento, que podría ser evidencia de un comportamiento del tipo de los vidrios de spin.

### 9.3.3 Modelos aplicados al corrimiento isomérico

#### Modelo de Ingalls

En este modelo se tiene en cuenta que el incremento del parámetro de red aumenta el volumen disponible para el  $^{57}\text{Fe}$  y se puede tomar como aproximación:

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} \simeq \frac{\Delta V}{V} \quad (9.1)$$

donde  $\frac{\Delta\Omega}{\Omega}$  representa la variación porcentual del volumen disponible para el átomo de  $^{57}\text{Fe}$  y  $\frac{\Delta V}{V}$  la variación porcentual del volumen de la celda.

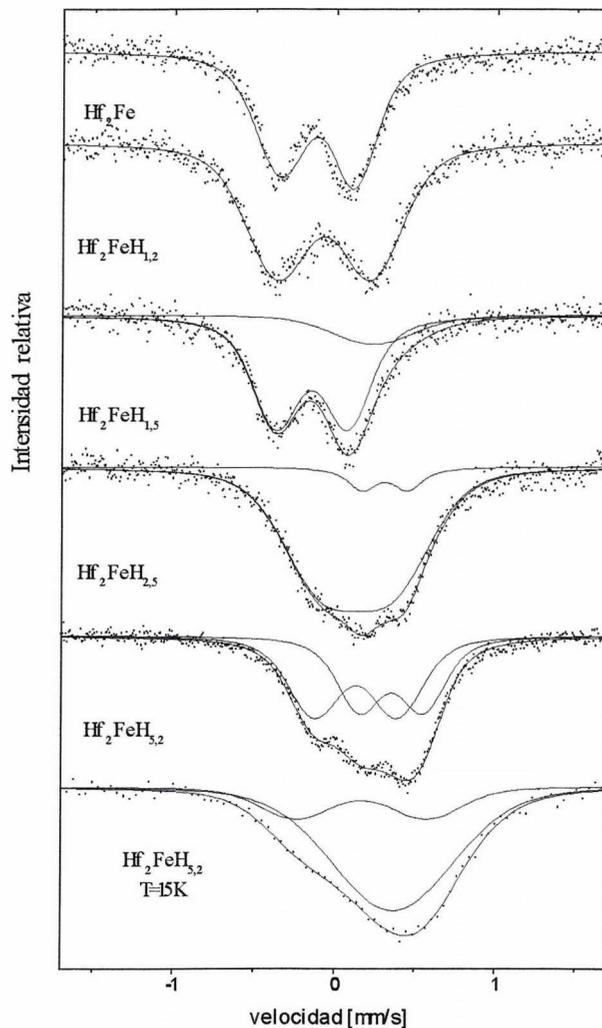


Figura 9.8: Se muestran los espectros EM obtenidos sobre el compuesto  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  a temperatura ambiente, excepto el correspondiente al  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{5,3}$  que se muestra también a 15K. En línea continua se muestra el ajuste de los espectros realizado con distribuciones gaussianas de  $\Delta$ . Hasta la concentración  $x = 1.16$  sólo es necesario un sitio. El nuevo sitio es una distribución de dobletes con  $\delta$  crecientes en función de la concentración de hidrógeno.

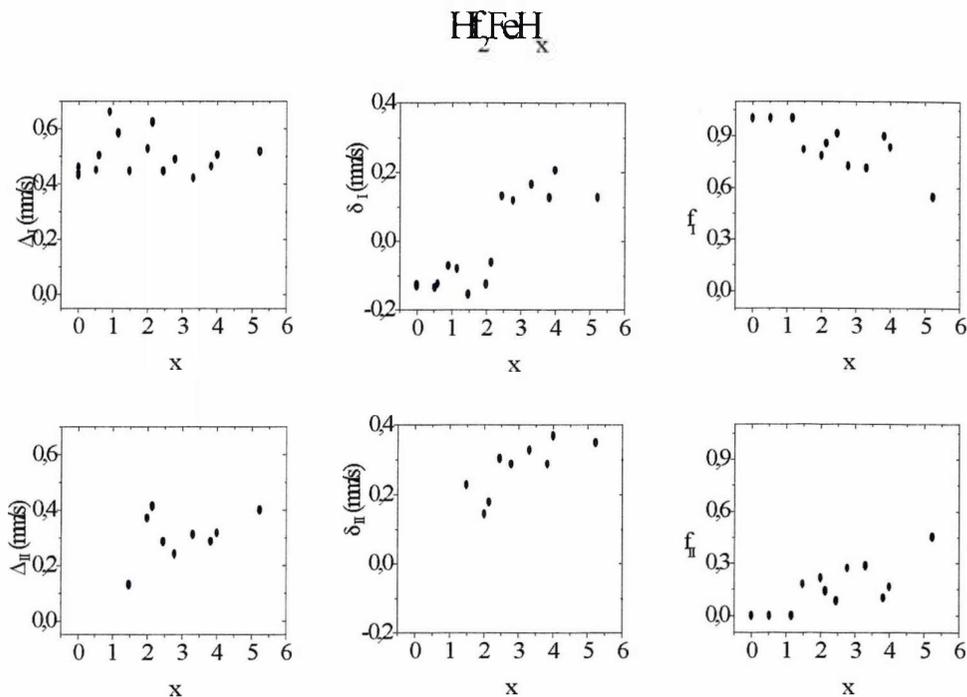


Figura 9.9: Se muestran los parámetros de los ajustes de espectros EM en  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  utilizando la sonda  $^{57}\text{Fe}$ .

Según Ingalls [90] la variación del corrimiento isomérico,  $\Delta\delta$  es proporcional a la variación porcentual del volumen disponible para el  $^{57}\text{Fe}$  con una constante  $\eta = 1.37\text{mm/s}$ . Entonces

$$\Delta\delta = \eta \cdot \frac{\Delta\Omega}{\Omega} \quad (9.2)$$

de 9.1 y 9.2 resulta:

$$\Delta\delta \cong \eta \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (9.3)$$

### Modelo de la contribución por vecino

Es una observación experimental que por cada átomo H vecino cercano a la sonda el corrimiento isomérico presentará una variación de  $+0.1\text{mm/s}$ . Este hecho fue usado para encontrar las configuraciones de los átomos de H alrededor de la sonda  $^{57}\text{Fe}$  en hidruros de compuestos ZrNi, ZrCo, HfNi y HfCo [91].

### Modelo de Miedema y van der Woude

El corrimiento isomérico refleja los efectos de la redistribución de carga en una escala atómica. Se espera que brinde una medida indirecta de los cambios en la densidad de electrones tipo s en el sitio nuclear.

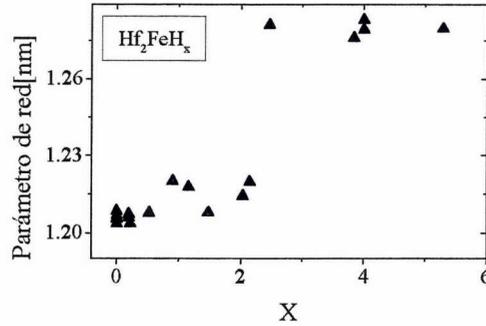


Figura 9.10: Variación del parámetro de red en  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  en función de  $x$ .

Una interpretación del corrimiento isomérico para varios tipos de aleaciones en términos del modelo atómico fue sugerida por van der Woude y Miedema [92][93]. Se supone al corrimiento isomérico conteniendo dos contribuciones. Un término da cuenta de la transferencia de carga interatómica entre los átomos que forman la aleación, el mismo término es el responsable también de los cambios en volumen de los intermetálicos. Se supone que la densidad de electrones  $s$  en el núcleo varía linealmente con la cantidad de carga transferida electrónicamente hacia o desde la celda nuclear correspondiente. La segunda contribución refleja la cantidad de redistribución intraatómica de estados electrónicos  $s$ ,  $d$  y  $p$  que tienen lugar como consecuencia del desajuste de  $n_{ws}$  (densidad electrónica en el borde de la celda de Wigner-Seitz) en el límite de las celdas de dos átomos distintos. Por ejemplo para un metal de transición el cambio de electrones del tipo  $d$  a tipo  $s$  resulta en incremento de la densidad de electrones, en la región exterior de la celda atómica y en el núcleo.

Para una serie de aleaciones ordenadas en el binario A-B, la variación de corrimiento isomérico para un átomo A refleja el grado en el cual la celda A está rodeada de átomos B. En el caso de un compuesto  $\text{AB}_n$  con  $n \gg 1$  la variación de corrimiento isomérico,  $\delta$ , se estima mediante:

$$\delta = f_B^A \cdot \delta_{máx} \quad (9.4)$$

donde  $f_B^A$  es llamado factor de recubrimiento de átomos A por átomos B y es una medida de la superficie de A cubierta por B.

$$\delta_{máx} = P_M \cdot \Delta\phi^* + Q_M \cdot \frac{(n_{WS})_B - (n_{WS})_A}{(n_{WS})_A} \quad (9.5)$$

esta expresión se aplica para aleaciones líquidas o amorfas y para compuestos intermetálicos ordenados. Si los átomos del metal A están totalmente cubiertos por átomos B,  $f_B^A = 1$ . Las diferencias de electronegatividad  $\Delta\phi^* = \phi_B^* - \phi_A^*$ , se encuentran tabuladas así como los coeficientes  $P_M$  y  $Q_M$  [94].

En el análisis de datos para soluciones sólidas se encuentra la complicación adicional de que los volúmenes de las celdas atómicas constituyentes no son

equivalentes y una contribución adicional por el desajuste de tamaño debe considerarse. La presión hidrostática a la cual la celda atómica del metal minoría A está sujeta, puede ser calculada a partir del desajuste en los volúmenes y de las constantes elásticas de los dos metales. El efecto correspondiente en el  $\delta$  puede ser derivado de la dependencia con la presión del  $\delta$  en el metal puro A [93]. En materiales amorfos se encuentra un buen ajuste sin tener en cuenta esta contribución.

### 9.3.4 Resultados de la aplicación de los modelos

#### Modelo de Ingalls

Conociendo la variación del parámetro de red en función de la cantidad de H absorbida se puede calcular la variación del  $\delta$  con la cantidad de H absorbida. Esta aproximación da los valores mostrados en las Figuras 9.11 y 9.12, allí se observa el buen ajuste ofrecido por el modelo para los  $\delta$  del sitio I. Esto indica que para esa población de sondas el efecto del H absorbido aparece como consecuencia de la expansión del parámetro de red, sin tener en cuenta los cambios electrónicos. El sitio II, sin embargo, no se pudo describir así.

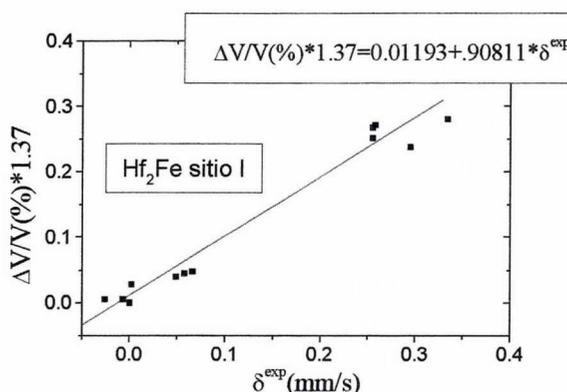


Figura 9.11: Variación porcentual del volumen por 1.37, en función de  $\delta$  en el sitio I medido en  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$ . Al ajustar por cuadrados mínimos se obtiene una recta cuya pendiente es muy cercana a 1, observando un buen ajuste.

#### Modelo de la contribución por vecino

Según la supuesta probabilidad de hallar los intersticios ocupados (Figura 9.7) se ve que a bajas concentraciones de H el mismo ocupa sitios octaédricos que no están coordinados por Fe. Al llegar a la concentración  $x=1$  se ocupan también los sitios D3. Ellos están coordinados por Fe y es en un valor  $x \simeq 1$  donde aparece el segundo sitio.

En  $x \sim 3$ , de la Tabla 9.3, se extrae que hay 2.28 átomos H por fórmula unidad ocupando intersticios D3 y 0.53 ocupando los T1. Si las muestras no

Tabla 9.3: Los intersticios de la celda del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  se muestran con su coordinación. Los datos de las poblaciones se extrajeron de la referencia [54].

Intersticio	$\text{Hf}_2\text{FeD}_{\sim 3}$ T=4K	$\text{Hf}_2\text{FeD}_{\sim 4}$ T=10K	$\text{Hf}_2\text{FeD}_{\sim 5}$ T=10K	$n^0$ por fórmula unidad
D2		0.15(4)	0.46(4)	6
D3	2.28(6)	2.72(5)	2.62(4)	3
D4		0.28(3)	0.30(2)	3
D5				0.25
8A				0.25
16C				0.5
T1	0.53(2)	1.0	1.0	1

presentan inhomogeneidades <sup>1</sup>, un 72% de sondas  $^{57}\text{Fe}$  observarían dos H como próximos vecinos y un 28%, tres H próximos vecinos. En  $x=3.3$  el 72% de las sondas presentan  $\Delta\delta_I = 0.29\text{mm/s}$  y el 28%  $\Delta\delta_{II} = 0.46\text{mm/s}$  respecto del  $\delta$  del compuesto sin hidrogenar.

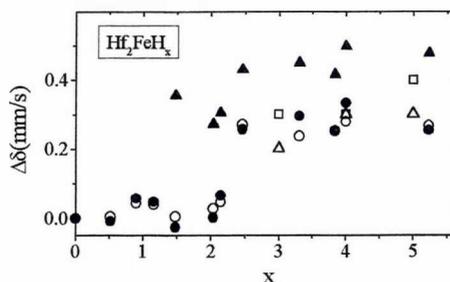


Figura 9.12: Se muestran los  $\delta$  medidos sobre el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  respecto a los valores del compuesto sin H. Los círculos llenos corresponden a la interacción primitiva y los triángulos llenos a la interacción que aparece a partir de  $x > 1.2$ . Se grafican con círculos vacíos los valores que surgen de considerar a  $\delta$  sólo como consecuencia de la expansión del parámetro de red, según el modelo de Ingalls. Los triángulos y cuadrados corresponden respectivamente, a los valores provenientes de la contribución por vecino calculados para una y otra configuración de H próximos vecinos a las sondas deducidas por medidas de difracción de neutrones.

En el gráfico 9.12 se muestra una comparación entre los datos experimentales de  $\delta$  y las aproximaciones mediante el modelo de Ingalls y la contribución por vecino.

El modelo de la contribución por vecino se usa con el fin de explicar la aparición del segundo sitio en  $x \simeq 1$ . Suponiendo que la ocupación de intersticiales en la red  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  está de acuerdo con la Tabla 9.3 y con nuestros valores

<sup>1</sup>Las altas temperaturas empleadas en la hidrogenación permiten suponer esa homogeneidad.

estimados, se explica la aparición de otro sitio y particularmente en  $x=3.3$  las poblaciones de ambos sitios están en buen acuerdo con el modelo. En la descripción de  $\delta$  para el segundo sitio el modelo ofrece valores menores que los experimentales, aunque aporta una buena descripción del primer sitio.

### Modelo de Miedema y van der Woude

Para verificar la precisión del modelo en el caso del Hf-Fe y del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  hidrogenado se utiliza la fórmula 9.5 con  $P_M = 0.75$  y  $Q_M = -1.65$ , que son los valores comúnmente usados en la literatura [94]. Calculando el  $\delta_{m\acute{a}x}$  para el sistema Hf-Fe suponiendo al Fe totalmente cubierto por Hf necesitamos los valores  $\Delta\phi^*$  y  $n_{WS}$  en el borde de la celda del Hf y del Fe. Estos valores se encuentran en la referencia [94] y resulta:

$$\delta_{m\acute{a}x}^{Fe-Hf} = -0.25\text{mm/s}$$

En el caso del Fe recubierto por H resulta:

$$\delta_{m\acute{a}x}^{Fe-H} = +0.85\text{mm/s}$$

El corrimiento isomérico medido en el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y  $\text{HfFe}_2$  fue:  $\delta_{\text{Hf}_2\text{Fe}} = -0.128\text{mm/s}$ ,  $\delta_{\text{Hf}_2\text{FeH}_5} = 0.63\text{mm/s}$  y  $\delta_{\text{HfFe}_2} = -0.3\text{mm/s}$ . Recordemos que no se encontraron hidruros de éste compuesto [95].

Del gráfico de  $\delta$  en función del factor de recubrimiento  $f_B^A$  se espera encontrar la precisión del modelo. Para realizar el gráfico se necesitan los factores  $f_{Hf}^{Fe}$  en los casos  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y  $\text{HfFe}_2$ , que pueden calcularse mediante las fórmulas citadas en la referencia [94]. Los valores son,  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ :  $f_{Hf}^{Fe} = 0.961$  y  $\text{HfFe}_2$ :  $f_{Hf}^{Fe} = 0.636$ .

En la Figura 9.13 se observan los valores experimentales y calculados para  $\delta$  mediante el modelo de Miedema.

La corrección por desajuste de volúmenes obtenida para el  $^{57}\text{Fe}$  de los datos experimentales de  $\delta$  en función de la presión publicados por Ingalls [90], se usó en los trabajos de Watson y Bennet [96] y en un trabajo del propio Ingalls [97]. van der Woude et al. [93] encontraron esta corrección excesivamente grande y la reemplazaron en el caso de soluciones sólidas diluídas, por la calculada a partir de la teoría del continuo elástico de Eshelby [98], la cual ofrece valores menores. Según esta teoría el átomo A como impureza, induce tensiones en la red de átomos B. Estas tensiones producen una variación en  $\delta$  calculable mediante las constantes elásticas de las redes de átomos A y B. En el caso del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  debido a su carácter intermetálico, no es posible calcular así la corrección por volumen, por lo que consideramos al modelo sin ésta corrección. En un intermetálico los átomos se suponen libres de tensiones, ya que conforman la estructura que minimiza la energía electrónica y elástica.

El modelo de Miedema tiene en cuenta fundamentalmente los desajustes electrónicos entre átomos. Suponiendo al Fe cubierto por H obtenemos en la Figura 9.13 la línea superior que va desde  $\delta = 0\text{mm/s}$  a  $\delta_{m\acute{a}x} = +0.85\text{mm/s}$ . El valor experimental  $\delta_{\text{Hf}_2\text{FeH}_5} = 0.4\text{mm/s}$  queda por debajo de la recta, es decir que el modelo ofrece una contribución al  $\delta$  mayor que la observada. Agregando una contribución al  $\delta$  por desajuste volumétrico  $\Delta\delta_{\text{Ingalls}} \simeq 1.37 \cdot 0.28\text{mm/s} = 0.38\text{mm/s}$  se obtendría un valor todavía más lejano al experimental.

La línea inferior desde  $\delta = 0\text{mm/s}$  a  $\delta = -0.25\text{mm/s}$  modela la variación de  $\delta$  suponiendo al Fe cubierto por Hf. El  $\delta$  predicho por el modelo es distinto al observado experimentalmente. Una causa podría ser el mal cálculo de  $f_{Hf}^{Fe}$ .

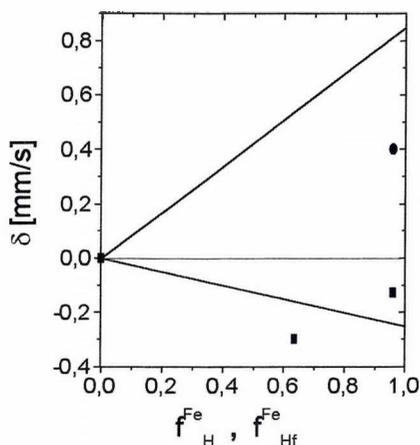


Figura 9.13: La variación del corrimiento isomérico,  $\delta$  se grafica en función del factor de cubrimiento  $f$  en el sistema Hf-Fe e H-Fe. Los valores experimentales se graficaron con cuadrados llenos. El círculo corresponde al  $\text{Hf}_2\text{FeH}_5$ . Las líneas corresponden a los valores calculados a partir del modelo de Miedema, la superior al sistema H-Fe, la inferior al sistema Hf-Fe.

### 9.3.5 Cálculo del desdoblamiento cuadrupolar

#### Modelo de cargas puntuales

Analizaremos los GCE medidos en el sitio de la sonda  $^{57}\text{Fe}$ . Los datos se comparan con predicciones del modelo de cargas puntuales (MCP), en el cual se asume a las cargas localizadas en los sitios atómicos de la red y a los intersticiales de la Tabla 9.2, ocupados por H. Los cálculos se harán admitiendo que la componente principal del tensor GCE se puede representar como [61]:

$$V_{zz}^{\text{experimental}} = (1 - \gamma_{\infty}) \cdot V_{zz}^{\text{red}} + V_{zz}^{\text{electrónico}} \quad (9.6)$$

Los términos de esta expresión fueron introducidos en el capítulo dedicado al  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ .

#### Cálculo

Para realizar el cálculo es necesario contar con las cargas en los sitios atómicos de la red, esto significa asignar cargas al Hf, Fe y al H. Además es necesario conocer las posiciones cristalográficas de los átomos en la red y en particular saber cómo estas posiciones cambian a medida que se produce la expansión de la red debida a la absorción de los átomos H.

Las posiciones se encontraron en la literatura [54] y se muestran en la Tabla 9.4. Las cargas se obtuvieron a través del cálculo del GCE mediante el método de cargas puntuales para el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  en los sitios del Hf y el sitio del Fe y también se muestran en la Tabla 9.4.

Tabla 9.4: Se muestran las posiciones cristalográficas atómicas en el  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y las cargas asignadas para el cálculo de gradiente de campo eléctrico mediante el método de cargas puntuales. El parámetro de red es 12.0648 Å y el grupo espacial al que pertenece la estructura es Fd3m. Los datos cristalográficos fueron extraídos de la referencia [54].

átomo	carga	símbolo de Wyckoff	x	y	z
HfI	+4	48f	0.9362	0.125	0.125
HfII	+4	16d	0.5	0.5	0.5
Fe	+2.17	32e	0.2868	0.2868	0.2868

En el sitio de interés, es decir en el Fe, la simetría es tal que  $\eta = 0$  y según se vió en la sección “el problema de las cargas” el  $V_{zz}$  calculado fue de

$$V_{zz}^{red} = -0.2188 \cdot 10^{17} \text{V/cm}^2$$

y el  $V_{zz}$  medido fue

$$V_{zz}^{experimental} = \pm 3.0 \cdot 10^{17} \text{V/cm}^2$$

Según el valor de K anteriormente hallado se obtiene

$$V_{zz}^{experimental} = -14.3 \cdot V_{zz}^{red} \quad (9.7)$$

también

$$V_{zz}^{experimental} [\text{mm/s}] = -2.38 \cdot V_{zz}^{red} [\text{V/cm}^2]$$

entonces se pueden obtener curvas como las de la figura 9.14 suponiendo a átomos de H en distintos sitios intersticiales de la red del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Los sitios intersticiales y sus posiciones son los descritos en la Tabla 9.2. El cálculo se realizó suponiendo la carga del H con valores positivos o negativos y que la ocupación de los sitios intersticiales  $\xi$ , es la misma para todos los sitios de una misma clase a la vez. Se graficó el  $V_{zz}$  que resulta de la contribución de la red  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  más la contribución de los átomos H ubicados en los distintos sitios intersticiales de la red. El gráfico se explica suponiendo que si en  $\xi=0.2$ , por ejemplo, todos los intersticiales del tipo D4 estarían ocupados cada uno con un átomo H portando una carga con valor  $+0.2 \cdot e$ , el GCE calculado por PCM resulta 0.55mm/s.

Estos cálculos fueron realizados utilizando los parámetros cristalográficos correspondientes al compuesto en la primer etapa de hidrogenación, ( $x \sim 0$ ), es de esperar que con concentraciones mayores los parámetros cambien y con ese cambio el cálculo ya no es válido. Sin embargo lo que se intenta mostrar es que para ciertos intersticiales como el 16c, 8a y hasta el tetraédrico D3, el cálculo hasta  $\xi \simeq 0.3$  reproduce el valor en la muestra sin hidrogenar, como acontece con los valores experimentales. La presencia de H en otros sitios haría esperar variaciones más grandes del GCE.

### 9.3.6 Conclusiones

La significativa variación del corrimiento isomérico con la cantidad de H absorbido por el intermetálico  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  puede ser explicada aplicando distintos modelos que den cuenta de los cambios electrónicos en las celdas atómicas y del

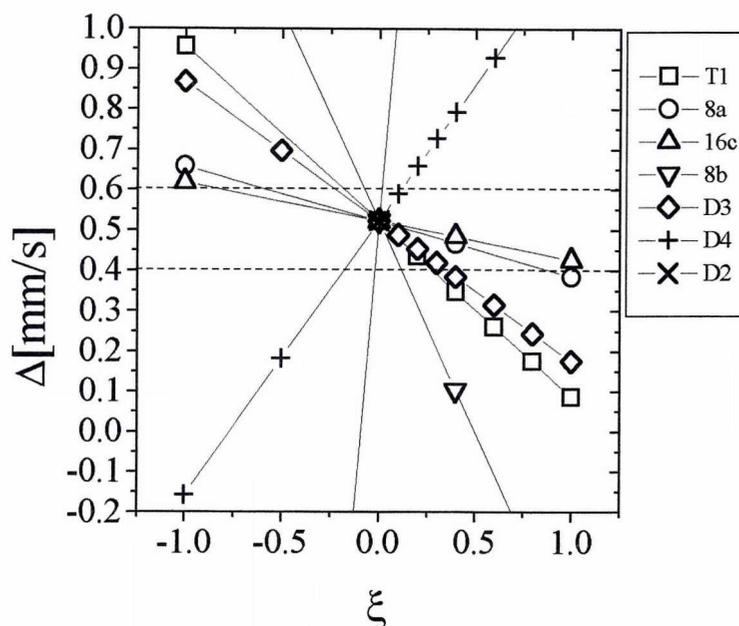


Figura 9.14: Se muestran los valores calculados del GCE en el sitio del Fe por el método de cargas puntuales. Los átomos H se suponen en las posiciones intersticiales T1, 8A, etc. como se ve en el cuadro pequeño.  $\xi$  es la carga asignada a cada tipo de intersticio por la presencia de H. Las líneas punteadas muestran los valores esperados.

cambio de tamaño que sufre la red al absorber H. El primer sitio es el mejor descrito por el modelo de Ingalls.

En el segundo sitio los valores calculados son por exceso según el modelo de Miedema y por defecto en el modelo de Ingalls y de la contribución por vecino.

La dificultad encontrada para describir el segundo sitio indicaría que los efectos electrónicos en el segundo sitio son más importantes que en el primer sitio. Esto puede indicar que la interacción de átomos H con Fe es más fuerte quizás debido a la mayor cercanía entre el H y los Fe del segundo sitio.

Experimentalmente el GCE casi no presentó variación en el rango  $0 < x < 5$ , sólo la aparición de una segunda interacción con un valor de GCE menor que también se mantiene constante. El GCE calculado por el MCP suponiendo a los H ocupando sitios octaédricos y los D3, arrojó valores de  $\Delta$  acordes que permiten concluir que éstos son los sitios ocupados por los H en los compuestos  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  en el rango  $0 < x < 3$ .

Nuestras medidas a 15 K del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{5.2}$  no mostraron componente magnética, mientras que otros autores manifestaron que el hidruro tiene  $T_C > 15\text{K}$ . Esta diferencia promueve la ampliación del estudio de los hidruros a bajas temperaturas contemplando la posibilidad de estar ante un comportamiento del tipo de los vidrios de spin.

## 9.4 Medidas CAP

### 9.4.1 Introducción

En esta sección se describirán nuestros experimentos CAP sobre hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  medidos a temperatura ambiente.

Un trabajo hiperfino previo [64] reportó resultados CAP sobre hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ , junto con resultados de susceptibilidad y EM para distintas concentraciones de H. Mediante CAP dos interacciones cuadrupolares fueron reportadas: una fuerte y otra débil. Los autores observaron que el H en bajas cantidades aumenta la distribución de la frecuencia débil. A altas concentraciones el espectro se vió muy alterado permitiendo el ajuste mediante dos sitios, uno con GCE nulo y otro con  $\omega_Q \sim 60\text{Mrad/s}$ , aunque no asignaron las interacciones a los dos sitios del Hf. El trabajo concluye que es evidente que el H ocupa preferencialmente un sitio intersticial específico de la red.

Años más tarde el mismo grupo [89] se concentró en las propiedades magnéticas del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  afirmando que el compuesto presenta paramagnetismo en  $x=1.5$  y ferromagnetismo en  $x \geq 2.5$ . Una posible explicación utiliza medidas de difracción de neutrones que muestran que la distancia Fe-Fe presenta un mínimo para  $x \sim 3$ . Esta variación fue encontrada responsable directa de las interacciones de intercambio ferromagnéticas en  $x \geq 2$ .

En ésta sección presentaremos nuestras medidas de CAP sobre el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  con  $0 \leq x \leq 3.7$ . La evolución de las interacciones hiperfinas con la cantidad de H absorbido será analizada y los resultados se intentarán modelar mediante el MCP suponiendo al H portando carga y situado en los sitios intersticiales que, según la jerarquía propuesta en esta tesis, se ocupan sucesivamente.

### 9.4.2 Datos experimentales

En la Figura 9.15 se muestran los espectros obtenidos mediante experimentos CAP utilizando el  $^{181}\text{Hf}$  como sonda. Al lado de éstos se encuentran las transformadas de Fourier de los datos experimentales. Los ajustes fueron realizados con sumas de interacciones cuadrupolares distribuidas. Los parámetros evolucionaron con  $x$  de la siguiente manera:

- Entre  $0 < x \leq 1.5$  la interacción primitiva del sitio HfI se presentó disminuyendo con  $x$  su parámetro de asimetría y con un ligero aumento en  $V_{zz}$ . Su población disminuyó con  $x$  hasta desaparecer en  $x > 1.5$ .
- La interacción primitiva del sitio HfII se mantuvo fluctuante en valor pero mostrando una tendencia a aumentar con  $x$ . La población disminuyó con  $x$  aunque no llegó a cero. Esta interacción se presentó con distribuciones  $\sim 50\%$  a partir de  $x=0.87$ .
- A partir de  $x \simeq 0.87$  aparece una nueva interacción de valor  $\omega_{Q_{nueva}} \sim 60\text{Mrad/s}$  con  $\eta = 0.7$  y con distribución  $\delta \sim 15\%$  que crece en población hasta llegar a  $\simeq 70\%$  en  $x=3.5$  a expensas de las interacciones primitivas.
- En la mayoría de los espectros entre  $1 \leq x \leq 2$ , el ajuste no fue posible sólo con las interacciones primitivas y la de  $60\text{Mrad/s}$ . Se hizo necesario agregar dos interacciones de valores  $\omega_{Q'} \sim 100\text{Mrad/s}$  y  $\omega_{Q''} \sim 200\text{Mrad/s}$  respectivamente con poca distribución.

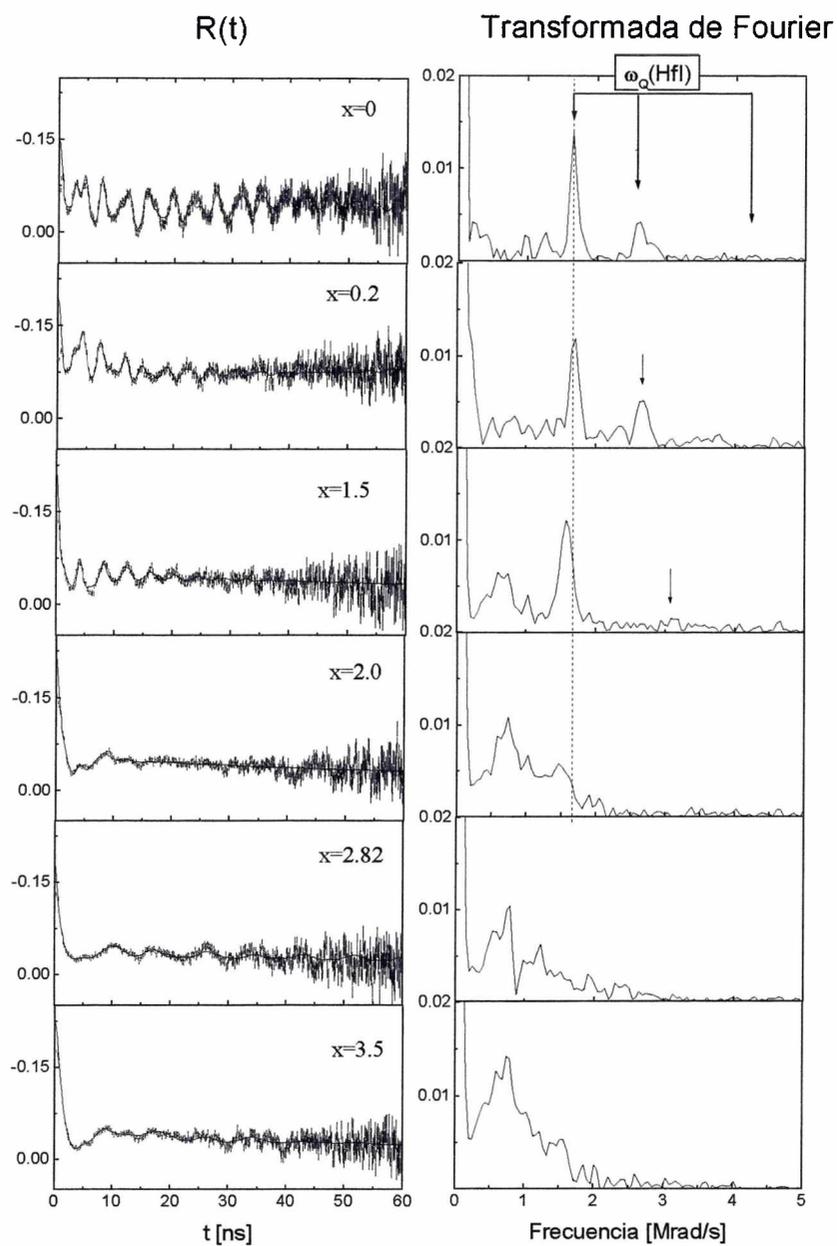


Figura 9.15: Se muestran espectros CAP sobre hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  y sus transformadas de Fourier.

### 9.4.3 Cálculo del gradiente de campo eléctrico.

A fin de explicar la evolución de la interacción cuadrupolar con  $x$  se realizaron cálculos mediante el MCP que se introdujo en el capítulo dedicado al estudio del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ .

Los cambios en la estructura del hidruro están generalmente conectados con cambios grandes en el GCE local. Sin embargo este método no permite una determinación directa de la estructura, por cuanto el GCE no puede ser calculado con la precisión suficiente para ser usado en la asignación de estructuras. Resultados obtenidos a partir de este modelo sólo sirven como una somera guía de la discusión.

Para hacer los cálculos se suponen a los átomos H ocupando posiciones intersticiales en la red del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  cuyos parámetros fueron tabulados en la Tabla 9.2.

El resultado se muestra en forma gráfica en las Figuras 9.16 y 9.17. Al simular mediante el MCP la situación de la red intermetálica ocupada por H en los distintos intersticios disponibles, se encuentra que la adición de cargas positivas siempre resulta en el aumento del valor absoluto del GCE en el sitio I y II del Hf. Los valores de  $\eta$  calculados presentaron un aumento hasta  $\xi \simeq 0.25$ , después bajan. En particular suponiendo a los H ocupando intersticios 8a, 16c y T1 se obtiene que  $\eta$  baja hasta 0.3. Suponiendo sólo a los intersticios 8a ocupados, el valor mínimo de  $\eta$  es menor a 0.2.

### 9.4.4 Discusión

Un aspecto observado en la evolución de los espectros CAP con  $x$  es que las interacciones se distribuyen con  $x$ . Es difícil señalar qué tipo de distorsión de la red origina esa distribución, teniendo en cuenta que los rayos X no muestran un ensanchamiento progresivo de los picos. Otro aspecto es que a bajas concentraciones ambas frecuencias primitivas aumentan y que el parámetro de asimetría de la de mayor valor disminuye. Esto significa que la distribución de carga se hace más simétrica en torno al eje  $z$ .

En tanto no se presentan nuevas interacciones al hidrogenar se puede pensar en una situación en la cual todas las sondas se ven afectadas por la presencia del H en todos los sitios por igual. A partir de  $x=0.87$  las sondas ven aparecer una nueva interacción que según nuestro esquema de ocupación de H en la red corresponde al comienzo de la ocupación de sitios D2, coordinados también por HfII. Los intersticios D2 provocan un gran aumento en el GCE según nuestros cálculos y basta una ocupación muy leve para que  $V_{zz}$  cambie bruscamente de valor en ambos sitios. Sin embargo la nueva interacción llega a tener una población mayor que la población de sitios HfII en la red. Una explicación requiere cambios importantes en la simetría de la red, que no fueron encontrados por DRX.

Del análisis de los cálculos se hace difícil confirmar una ocupación de sitios determinada, aunque se puede inferir una ocupación probable. En las primeras etapas de la hidrogenación se observa que la ocupación más adecuada por ser la que menos cambios produciría es la de los sitios octaédricos. El MCP prevee el aumento de las interacciones para ambos sitios, aunque este incremento no es tan fuerte como el que produciría (siempre en el marco del MCP calculado para bajas concentraciones de H) la ocupación de los otros sitios.

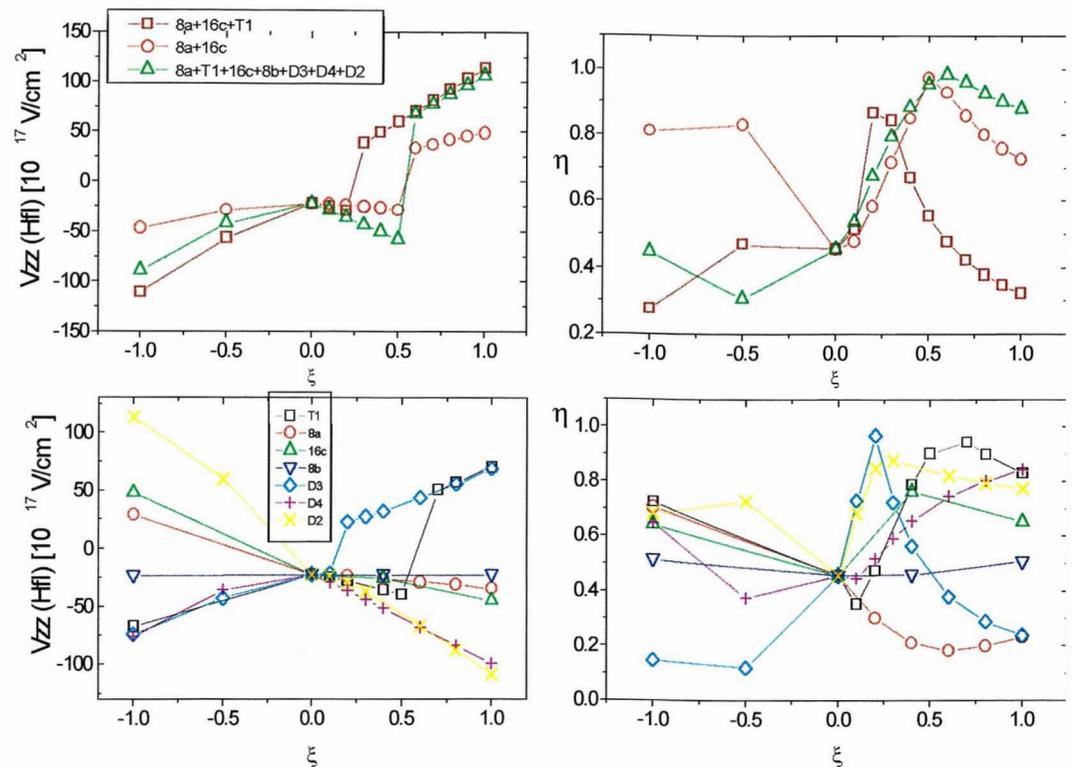


Figura 9.16: Se representa el resultado de cálculos de GCE mediante el modelo de cargas puntuales en la red del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  suponiendo a los átomos H ocupando sitios intersticiales de la red. El eje y representa al  $V_{zz}$  y el eje x aquí llamado  $\xi$ , es una medida de la ocupación de cada sitio de tal forma que si el sitio estuviera ocupado por un H este parámetro es 1. El GCE está calculado en el sitio HfI, en la figura superior izquierda para tres conjuntos de sitios ocupados simultáneamente y en la inferior izquierda se representó al  $V_{zz}$  calculado para los intersticiales ocupados de a uno. A la derecha de cada figura está el cálculo para  $\eta$ . Los valores de  $V_{zz}$  están multiplicados por el factor  $(1 + \gamma_\infty) \cdot (1 - K)$

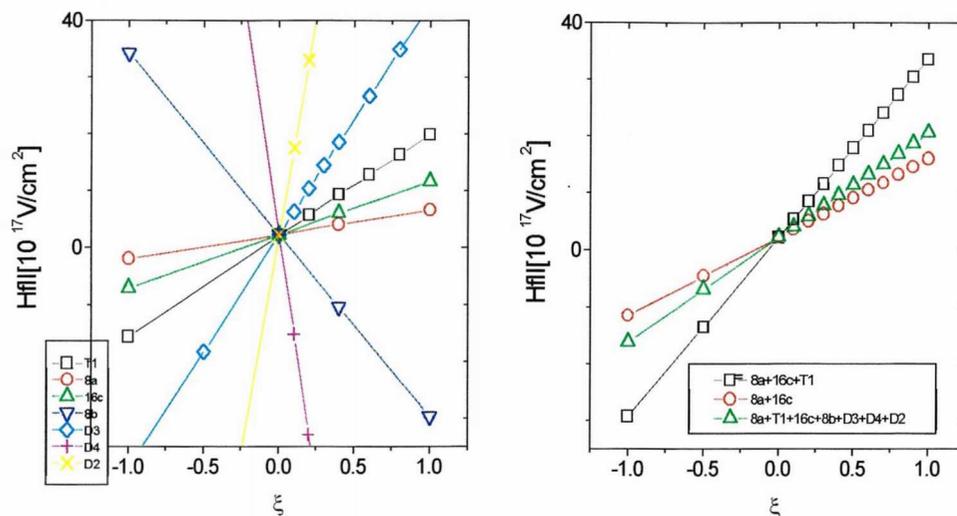


Figura 9.17: Se representa el resultado de cálculos de GCE mediante el modelo de cargas puntuales en la red del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  suponiendo a los átomos de H ocupando sitios intersticiales de la red. El GCE está calculado en el sitio HfII, en la figura a la izquierda se representó al  $V_{zz}$  calculado para los intersticiales ocupados de a uno. A la derecha para tres conjuntos de sitios ocupados simultáneamente. El valor de  $\eta$  es cero debido a la simetría del sitio. Los valores de  $V_{zz}$  están multiplicados por el factor  $(1 + \gamma_\infty) \cdot (1 - K)$

La nueva interacción de 60 Mrad/s alcanza una alta población  $f=70\%$ , que induce a pensar que aparece a partir de un cambio en la vecindad del sitio HfI. Sin embargo este valor no se pudo reproducir de los cálculos del  $V_{zz}(\text{HfI})$  aunque no se puede dejar de recordar que estos cálculos sólo son válidos para pequeñas concentraciones de H. El llenado de los pequeños sitios tetraédricos podría ser responsable de cambios en la simetría de los sitios que no se detectan con DRX, pero que son causa de la aparición de esta nueva interacción.

### 9.4.5 Conclusiones

Hasta  $x \approx 0.87$  la hidrogenación provoca cambios graduales en las interacciones. En la medida en que no se encuentran nuevas interacciones durante las primeras etapas de la hidrogenación, los H están afectando a todas las sondas por igual y se suponen poblando todos los intersticios de un mismo tipo.

Según nuestro esquema de ocupación, los sitios octaédricos serían los primeros en ocuparse. La descripción por cargas puntuales da cuenta de un incremento del  $V_{zz}$  que fue observado y se puede modelar la tendencia a disminuir que presentó el parámetro de asimetría.

A partir de la concentración  $x=0.75$  los intersticios octaédricos estarían llenos y los H ocuparían intersticios tetraédricos (D2) con la consiguiente expansión del

volúmen. Esta ocupación puede ser la causa de que los parámetros hiperfinos del compuesto varíen bruscamente presentando una nueva interacción distribuida.

## 9.5 Medidas CAP a distintas temperaturas

### 9.5.1 Introducción

En esta sección se presentarán medidas CAP sobre los hidruros  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  tomadas en un rango de temperaturas entre  $9\text{K} < T < 1100\text{K}$ .

Utilizando esas medidas se realiza un estudio de la difusión del H, ya que los átomos H en movimiento producen un GCE fluctuante que da origen a una relajación del espectro CAP.

Los efectos dinámicos sólo son visibles si la frecuencia de fluctuación del GCE es comparable a la frecuencia de precesión angular de la correlación angular. Primero se observa un incremento de la relajación con la frecuencia de fluctuación y luego un decremento, el máximo ocurre cuando la fluctuación y la frecuencia de precesión angular son iguales.

En la literatura se encontraron estudios recientes de este tipo realizados sobre el  $\text{HfV}_2\text{H}_x$  [99]. Allí se reporta el estudio dinámico para varias concentraciones de H. La energía de activación,  $E_a$ , derivada para los saltos del H se reportan para ese compuesto y para otros similares medidos por resonancia magnética nuclear y están en un rango de valores  $\sim 0.1$  y  $0.3$  eV. La tendencia general fue a crecer con el contenido de H, aunque en la región entre  $1 < x < 2$  se produce una discontinuidad.

La difusión del H en  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  fue estudiada extensivamente [100]-[103]. Las energías de activación obtenidas de los datos en  $\text{Zr}_2\text{NiH}_2$  son  $E_a=0.15(1)\text{eV}$  y para  $\text{Zr}_2\text{NiH}_3$   $E_a=0.27(1)\text{eV}$ . En  $\text{Zr}_2\text{NiH}_{4.8}$  se observó  $E_a=0.38(2)\text{eV}$  y allí se encontró un segundo proceso con energía de activación menor  $E_a=0.11(1)\text{eV}$ . Las diferencias en energía de activación se asignaron a la existencia de diferentes caminos disponibles en los hidruros.

El resultado del estudio de difusión en hidruros amorfos [102] fue que la energía de activación en amorfos es menor que en el compuesto cristalino con la misma concentración de H, resultado esperado ya que el amorfo ofrece caminos más accesibles al H.

Aquí se muestra la variación del parámetro de relajación en función de la temperatura pudiendo así, extraer la energía de activación del proceso.

Se observan comportamientos interesantes como una irreversibilidad entre los espectros medidos a temperatura ambiente antes y después de haber medido la muestra a altas temperaturas.

### 9.5.2 Datos experimentales

Los espectros fueron obtenidos con un set de 4 detectores de  $\text{BaF}_2$  en un equipo CAP cuya resolución fue de  $1\text{ns}$  y la calibración de  $0.154\text{ ns/canal}$ .

Las muestras en éstos experimentos en particular, fueron obtenidas mediante la fusión de Fe, Hf y  $^{181}\text{Hf}$  activo. Luego se hidrogenaron de la manera habitual presentada en esta tesis y se encerraron en un tubo capilar de cuarzo a fin de ser medidas a altas temperaturas sin riesgo de que el H escape de la muestra.

Espectros típicos para dos composiciones de hidruros medidas se muestran en las figuras 9.18 y 9.19.

En  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{2.49}$  los espectros se ajustaron con una sola interacción distribuída y relajada cuando la  $T > 290\text{K}$ , con el valor de  $\delta$  fijo. Ese valor resultó del ajuste del espectro a alta temperatura ( $T = 1000\text{K}$ ) con el parámetro de relajación,  $\lambda$  fijo en cero y  $\omega_Q$  libre. El parámetro  $\lambda$  en función de la inversa de la temperatura se muestra para ambos hidruros en las Figuras 9.20 y 9.21. En  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{2.49}$  el máximo de relajación se alcanza en  $T = 525\text{K}$ . Allí  $\omega_Q = 25(5)[\text{Mrad/s}]$  y  $\lambda = 192(9)[1/\mu\text{s}]$ . En el régimen de fluctuaciones rápidas ( $T = 1000\text{K}$ )  $\omega_Q^s = 4(1)\text{Mrad/s}$ .

Los espectros del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{1.6}$  fueron ajustados con dos interacciones cuadrupolares a  $T > 290\text{K}$ . La segunda aparece similar a la interacción en el sitio Hf1, y presente con una abundancia  $\sim 10\%$  y se supone debida a la inhomogeneidad de la muestra. La otra interacción se ajustó con  $\lambda$  y  $\omega_Q$  libres y  $\delta$  fijo.

En  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{1.6}$  el máximo de relajación se alcanza en  $T = 525\text{K}$ .  $\lambda = 262(9)[1/\mu\text{s}]$  y  $\omega_Q$  es cercana a cero. En el régimen de fluctuaciones rápidas  $\omega_Q^s = 2.4(1)\text{Mrad/s}$ .

### 9.5.3 Cálculo de energías de activación

Como se vió en el capítulo dedicado a la teoría de las CAP, en la mayoría de los casos es apropiado asumir que los efectos dinámicos pueden ser descriptos por una función exponencial que multiplica a la función de perturbación estática  $\tilde{G}_{22}(t)$  (ver ec. 3.20). En los límites de fluctuaciones lentas y rápidas el parámetro de relajación se aproxima a:

$$\lambda \sim w$$

si  $w \ll \omega_Q$  y

$$\lambda \sim \langle \omega_Q \rangle^2 \cdot \frac{1}{w}$$

si  $w \gg \omega_Q$

Como anteriormente en las ec. 3.22 y 3.21,  $w$  es la frecuencia de salto del H difundiendo.

En el límite de fluctuaciones rápidas el  $\tilde{G}_{22}(t)$  es el promedio temporal de la interacción, si éste es 0 la función  $G_{22}(t)$  es sólo una exponencial.

Asumiendo un comportamiento del tipo Arrhenius para la frecuencia de salto:

$$w = w_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

de ambas aproximaciones para  $\lambda$  graficando  $\ln \lambda$  en función de  $1/T$  resultan dos rectas de igual pendiente y signos opuestos cuya pendiente es  $E_a/k$ .

Para obtener la  $E_a$  del proceso<sup>2</sup> los valores experimentales de  $\log \lambda$  en función de  $1/T$  se graficaron y se ajustaron con rectas por el método de los cuadrados mínimos, pesando los errores de los valores experimentales. Las  $E_a$  se presentaron en las Figuras 9.20 y 9.21.

<sup>2</sup>Ayuda para el cálculo:

$k$  es la constante de Boltzman  $k = 1.380658 \cdot 10^{-23} \frac{\text{joule}}{\text{K}}$

$1 \text{ joule} = 6.25 \cdot 10^{18} \text{ eV}$

$\ln x = 2.3 \log_{10} x$

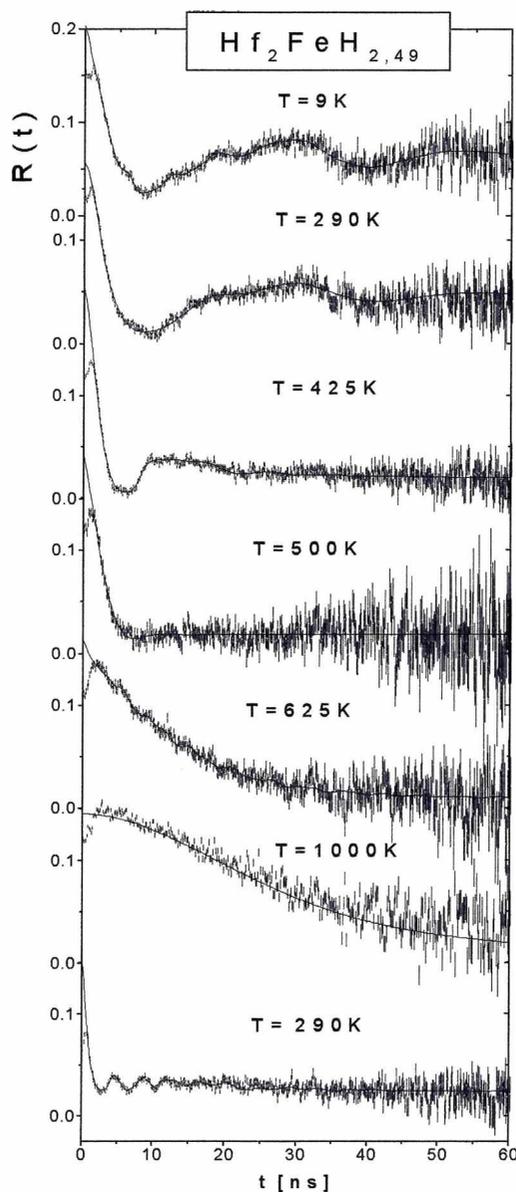


Figura 9.18: Se muestran espectros de CAP sobre el hidruro  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{2.49}$  en función de la temperatura. El orden de las medidas es cronológico de abajo hacia arriba.

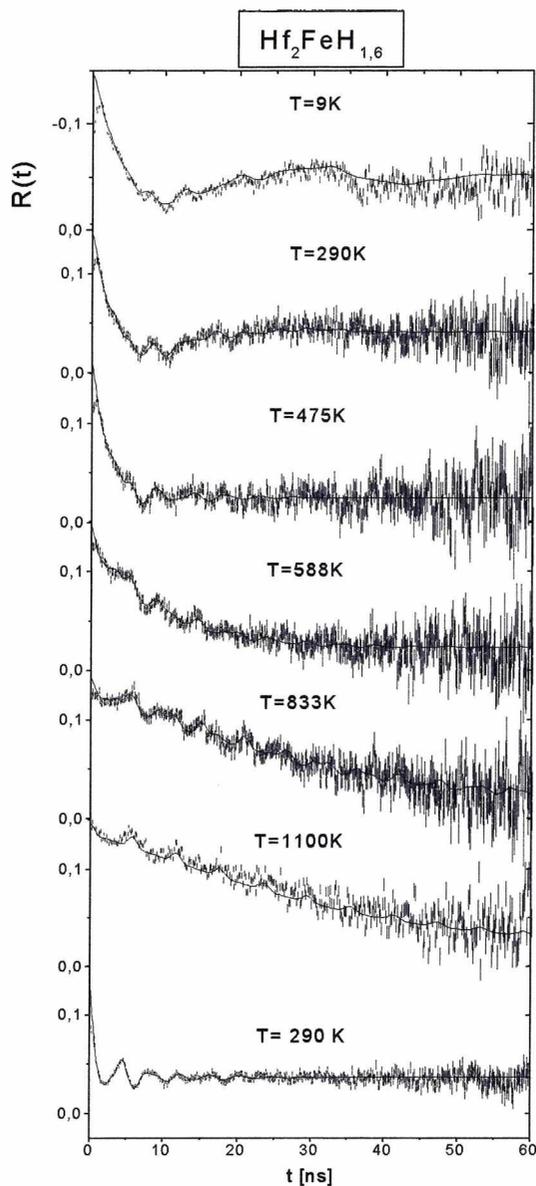


Figura 9.19: Se muestran espectros CAP obtenidos en función de la temperatura sobre el hidruro  $Hf_2FeH_{1,6}$ . Los espectros están ordenados cronológicamente de tal modo que el superior es el último.

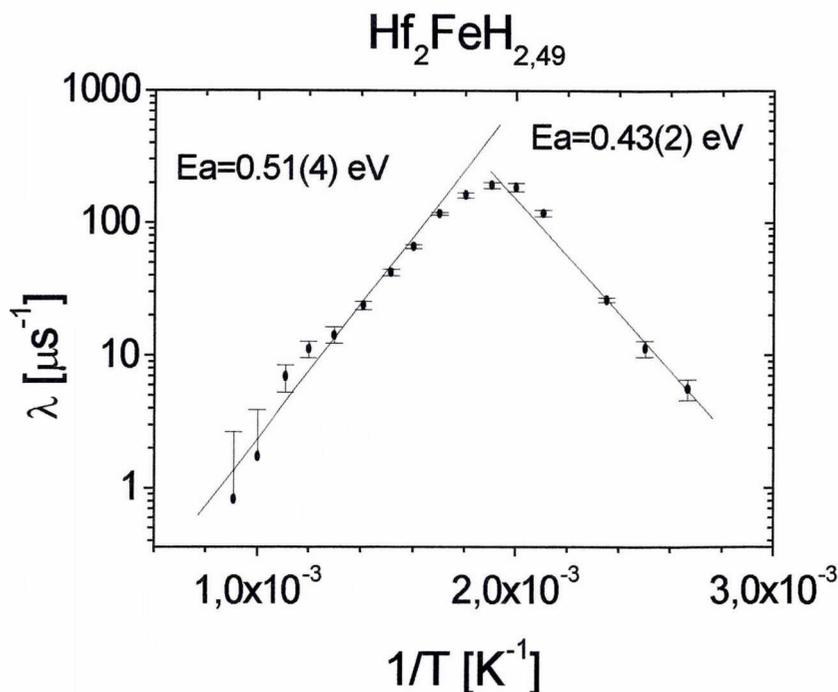


Figura 9.20: Se muestra el parámetro de relajación  $\lambda$  del  $^{181}\text{Ta}$  en  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{2.49}$  en función de la inversa de la temperatura  $1/T$ .

#### 9.5.4 Discusión

En contraposición con la afirmación de que los hidruros del compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  son ferromagnéticos a bajas temperaturas[89][64] ( $T=4.2\text{K}$ ), nuestras medidas CAP a bajas temperaturas (al igual que las EM) no presentaron interacciones atribuibles a campos magnéticos hiperfinos. Se observa con claridad que los espectros a temperatura ambiente y a  $9\text{K}$  son muy similares aunque no se puede descartar que la  $T_c$  sea  $T_c < 9\text{K}$ , ya que las medidas que presentan un campo hiperfino encontradas en la literatura fueron medidas por EM a  $4.2\text{K}$ [64]. Aunque según Teisseron et al. [89] la  $T_c$  en  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  es  $T_c(x=3.5)=260\pm 3\text{K}$ ,  $T_c(x=4.0)=215\pm 3\text{K}$ , y  $T_c(x=4.8)=85\pm 8\text{K}$  según medidas de susceptibilidad en función de la temperatura.

Los espectros que se muestran en las figuras 9.18 y 9.19 están en orden cronológico. Así se observa que el espectro inicial a  $290\text{K}$ , después de pasar por  $1100\text{K}$  cambia de apariencia. Esta irreversibilidad es difícil de comprender ya que la hidrogenación de las muestras se realizó a temperaturas de  $\sim 1300\text{K}$ , aunque el tiempo en el cual permanecen a esa temperatura es de algunos pocos minutos. Se puede suponer que el H ocuparía otros sitios si tiene el tiempo suficiente para difundir hacia esos sitios inaccesibles a temperaturas menores. La ocupación de otros sitios se refleja en la forma distinta entre los espectros antes y después de pasar por  $1100\text{K}$ . Los parámetros del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{1.6}$  después

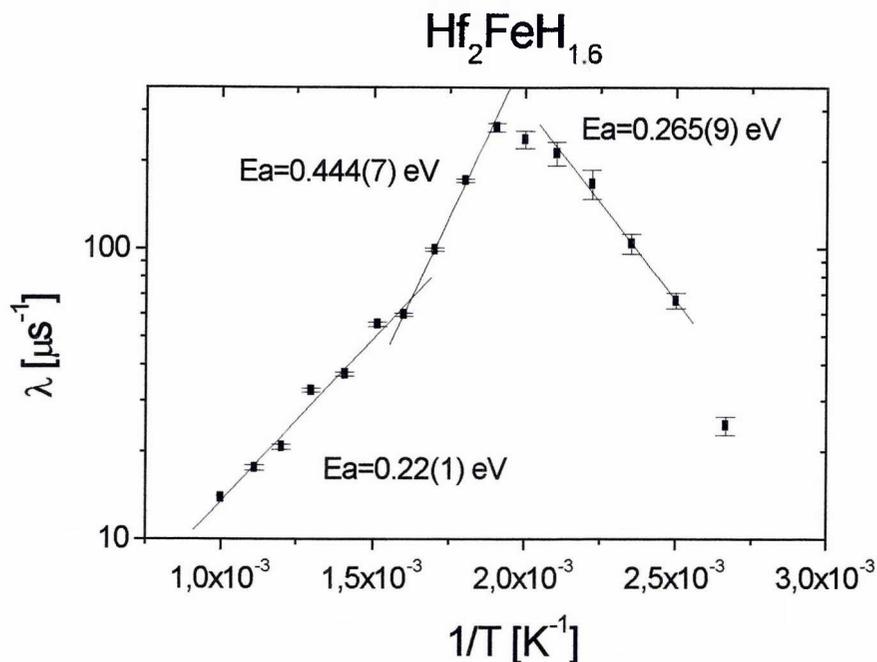


Figura 9.21: Parámetro de relajación  $\lambda$  del  $^{181}\text{Ta}$  en  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{1.6}$  en función de la inversa de la temperatura  $1/T$

de 1000K medido a 9K se muestran en la Tabla 9.5. En ese caso  $\lambda$  estaba fijo en cero. El ajuste con interacciones magnéticas se intentó aunque no resultó adecuado.

Tabla 9.5: Se muestran los parámetros que resultaron del ajuste del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{1.6}$  medido por CAP a 9K.

población[%]	$\omega_Q$ [Mrad/s]	$\eta$	$\delta$ [%]
84(2)	32.0(3)	0.366(15)	20(1)
15.7(4)	132(1)	0.464(16)	5(1)

Según se vió en el capítulo dedicado a las medidas de CAP, sólo el valor de  $E_a$  obtenido en el régimen de fluctuaciones rápidas es el correcto, ya que el otro la subestima. Así obtenemos para  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{1.6} \rightarrow E_{a1}=0.444(7)\text{eV}$  y  $\rightarrow E_{a2}=0.22(1)\text{eV}$  y para

$$\text{Hf}_2\text{FeH}_{2.49} \rightarrow E_a=0.51(4)\text{eV}$$

La  $E_a$  es mayor a mayor concentración de H, como en el caso de los hidruros del  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  [100]-[103].

En  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{1.6}$  aparece una segunda  $E_a$  menor. Esto puede entenderse como un segundo mecanismo de difusión que impere. Posiblemente entonces los átomos H acceden a ciertos "túneles" que les permiten recorrer el compuesto con más facilidad. La existencia de estos "túneles" se observó en las Figuras

9.1 y 9.3 y éstos estarían formados debido a la proximidad entre los intersticios octaédricos y triangulares. Un modelo similar se presentó en el estudio de la difusión de H en  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$  [104].

Estas  $E_a$  encontradas son comparables a las encontradas para otros hidruros isoestructurales, para el  $E_a(\text{Hf}_2\text{RhH}_{2.2})=0.288(3)\text{eV}$  y  $E_a(\text{Hf}_2\text{CoH}_{3.8})=0.302(5)\text{eV}$  [105].

### 9.5.5 Conclusiones

Se observó el comportamiento dinámico del H en dos hidruros:  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{2.49}$  y  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{1.6}$ . Del análisis de los espectros CAP en función de la temperatura se extrajeron las energías de activación de los procesos de difusión del H en  $x=2.49$   $E_a=0.51(4)\text{eV}$  y en  $x=1.6$  se hallaron dos energías de activación:  $E_{a1}=0.444(7)\text{eV}$  y  $E_{a2}=0.22(1)\text{eV}$ . La presencia de la segunda  $E_a$  indica la existencia de otro proceso de difusión a altas temperaturas. Se cree que es debido a la disponibilidad de difusión del H a través de “túneles” formados por sitios octaédricos y triangulares separados entre sí por cortas distancias.

No se observaron campos magnéticos hiperfinos en el rango de temperaturas medido.

## 9.6 Medidas AP

### 9.6.1 Introducción

El H puede ser introducido en el metal mediante varios métodos, uno es aplicando grandes presiones de gas sobre el metal, otro es aplicando una presión moderada pero a altas temperaturas (aquí se lo llamará *método térmico*) y otro es la electrólisis. La abundante literatura reciente de sistemas metálicos hidrogenados por medio de electrólisis, que han sido investigados mediante aniquilación de positrones, contrasta con los pocos experimentos realizados con los otros métodos de hidrogenación.

En la literatura se encontraron experiencias de AP sobre hidruros metálicos, no así sobre hidruros de intermetálicos (hasta el momento), los cuales pueden llegar a ser mucho más ávidos de H que sus metales constituyentes.

La técnica AP se utiliza en esta tesis como complementaria para monitorear la hidrogenación con otro método.

El primer intento exitoso de observar la influencia del H absorbido en un metal en un experimento de aniquilación de positrones fue el de Wesolowski et al. [106]. Se realizaron medidas sobre el Ti e hidruro de Ti con el método de la distribución angular de la radiación de aniquilación de un par electrón-positrón. El hidruro presentó una concentración de 1.92 átomos de H por cada átomo de Ti. Asumiendo que los positrones se termalizan antes de aniquilarse y que se aniquilan sólo con electrones de un gas de Fermi ideal, se concluyó que el número de electrones libres por átomo de Ti fue no menor que 3 en el Ti puro, y alrededor de 6 en su hidruro. Esto favoreció la hipótesis de que el H se encuentra en un estado positivamente ionizado en los sistemas metal-H.

La investigación del H en metales evolucionó desde el estudio del posible estado aniónico o protónico del átomo H en el metal, a las recientes investigaciones de la interacción del H con los defectos presentes en el metal. En un

trabajo reciente de Kang et al. [107] se trata el problema del H en el Ti, usando la técnica de aniquilación de positrones para medir tiempos de vida y el ensanchamiento Doppler a los efectos de comprender cuales fueron los defectos dominantes durante la hidrogenación y la deshidrogenación.

Tabla 9.6: Vidas medias de positrones en elementos metálicos. En la primer columna las de metales nominalmente libres de defectos, en la segunda columna las de metales con defectos y en la tercer columna las de metales hidrogenados. Las primeras fueron extraídas de la Tesis doctoral de F.J. Navarro Garcia [114]. Los datos de compuestos hidrogenados fueron recopilados de la literatura.

Metales de transición	$\tau [ps]$	$\langle \tau_{def} \rangle [ps]$	$\langle \tau_{def+H} \rangle [ps]$
Ni	110	$\tau_{vac+disloc}=179$	390
Fe	106-110	115, $\tau_{disloc}=180$ $\tau_{hue\ cos}=400$	170
Cr	120		
V	130		
Pd	96-118	120	180
Pt	99		
Mo	103		
W	105	$\tau_{vac}=180$ $\tau_{hue\ cos}=480$	$\tau_{vac+H}=160$ $\tau_{hue\ cos+H}=300$ $\tau_{disloc+H}=150$
Nb	119	210	170
Ti	154	$\tau_{monovac}=222$ $\tau_{disloc}=168$	171
Zr	163	250	

En la Tabla 9.6 se compilaron los resultados de tiempos de vida medidos para metales de transición.

### Antecedentes de aplicaciones de la técnica AP a la problemática del H en metales.

En ésta sección se hará un resumen de experimentos anteriores acerca de la aniquilación de positrones en hidruros metálicos y/o metales de transición. Se trata a las investigaciones por separado según el material referido.

**Metales de transición** En un trabajo de Sabin et al. [108] se amplió el estudio de hidruros de metales de transición. La técnica usada también fue la correlación angular de los rayos  $\gamma$  y los hidruros medidos fueron:  $YH_{1.95}$ ,  $ZrH_{1.97}$  y  $NbH_{0.95}$ . En todos los casos los datos encontrados apoyaron el modelo del estado protónico del H en la red de hidruros de metales de transición.

**Al** La influencia del H en la recuperación de defectos en Al fue estudiada por Rajainmäki et al. [109] mediante la implantación del aluminio con protones de dos maneras distintas: una permitía a éstos permanecer en la muestra en el rango de profundidad que interactuara con los positrones

del  $^{22}\text{Na}$ , es decir implantados cerca de la superficie de contacto del material con la fuente, mientras que la otra forma hacía que los protones terminaran lejos de esa superficie. En el primer caso los protones introdujeron vacancias ya que el tiempo medido  $\tau \simeq 250$  ps, fue parecido a  $\tau_{\text{monovacancias}} = 245$  ps.

- Mo** Experimentos de Nielsen et al. [110] encontraron que cargando electrolíticamente Mo con H el tiempo de vida medio de los positrones en huecos disminuyó más de 100 ps y su intensidad aumentó fuertemente. La presencia de H molecular dentro de las cavidades del material decrecería la vida media de los positrones atrapados allí entonces se supone al H en forma molecular dentro de los huecos.
- Ta Nb** Un trabajo de Hautojärvi et al. [111] sobre vacancias en Ta y Nb aportó los siguientes resultados: en Ta irradiado se encontró una sola componente de 203 ps, debida a vacancias. En el Ta hidrogenado, la vida media sólo fue de 180 ps. Las estimaciones teóricas explican ésta reducción en vida media a la decoración de cada vacancia con uno o dos átomos de H. En el Nb, el H reduce la vida media desde 210 ps a 170 ps.
- W** En tungsteno (W) se observó el comportamiento de huecos y de vacancias con respecto al H inyectado. Van Veen et al.[112] encontró un tiempo de vida en huecos de  $\tau_3 = 480$  ps, luego decrece hasta 300 ps durante la carga con H. Se supuso al H en forma molecular dentro de esos huecos. Los autores inclusive modelaron sencillamente la variación de  $\tau_3$  con el contenido de H. La intensidad de la componente de  $\tau = 150$  ps, que correspondería al H atrapado en anillos de dislocaciones, decrece con la dosis de H. En vacancias, el atrapamiento de H se observa como una reducción de la vida media de vacancias desde 180 ps a 160 ps.
- Fe** En Fe recientemente[113] se encontró que la vida media de los positrones en función del tiempo de carga electrolítica con H se muestra monótonamente creciente, hasta encontrar un valor de saturación de 170 ps bajo carga prolongada (900 minutos). Este incremento se atribuye a la introducción de dislocaciones y microfisuras inducidas por el H. Una variación similar en el tiempo de vida fue observada también con la densidad de corriente. El aumento de la densidad de corriente aplicada también es causa de que aumente el número de microfisuras.

### 9.6.2 Efecto de la hidrogenación en el intermetálico

En la Figura 9.22 se muestra la evolución con  $x$ , del tiempo de vida medio de los positrones en el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$ . Se observa que el tiempo de vida disminuye con la cantidad de H absorbida, esto indica una mayor densidad de electrones en los sitios donde se aniquilan los positrones.

#### Discusión

Como se vió en las secciones anteriores, trabajos sobre el Fe cargado electrolíticamente acusó un aumento de la vida media de los positrones con la carga de H. El resultado se atribuyó a la introducción de dislocaciones y microfisuras inducidas por el H, siendo conocida la tendencia de esos defectos a

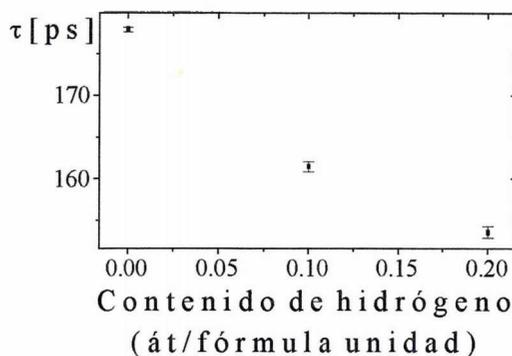


Figura 9.22: La vida media de los positrones varía notablemente con la cantidad de hidrógeno absorbida en el compuesto  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$ .

aumentar el tiempo de vida medio, al presentar pequeños intersticios con baja densidad electrónica que resultan atractivos para los positrones. Sin embargo en el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  se encontró que la vida media disminuye con la cantidad de H absorbida. Esto indicaría que la densidad electrónica en la muestra crece con la cantidad de H absorbida. También es indicio de que la carga de H mediante el método térmico no introduce defectos en el material.

Un aspecto interesante es la reversibilidad de los tiempos de vida al extraer el H de las muestras y volver a hidrogenarlas. Se podría pensar que el H provoca un mecanismo de migración de defectos responsable de la disminución del tiempo de vida. Si así fuera, cuando quitamos el H el tiempo de vida debiera permanecer en el mismo valor, sin embargo el tiempo de vida aumenta.

### Conclusiones

Resultados anteriores señalaron el aumento de la vida media de los positrones a mayor carga electrolítica de H, sin embargo nosotros encontramos que la vida media disminuyó con la cantidad de H absorbida.

La diferencia se puede explicar teniendo en cuenta que el método usado para cargar las muestras en los trabajos anteriores fue principalmente la carga electrolítica, la cual puede introducir defectos. En nuestro caso el tratamiento térmico a temperaturas  $\sim 900^\circ\text{C}$  permite que los defectos se recuperen en el material, y el único efecto a medir sería el provocado por los átomos H.

Se observó que al extraer el H los valores de tiempos de vida vuelven a los de la muestra de partida, es decir que el efecto de la hidrogenación es reversible. La reversibilidad de los valores obtenidos antes y después de hidrogenar permiten pensar que la disminución del tiempo de vida no aparece por un “quencheado” de vacancias, sino por el aumento de densidad electrónica introducido por los propios H en los sitios donde los positrones se aniquilan.

## 9.7 Conclusiones

En este capítulo fue expuesto un posible esquema de llenado por H de intersticios pertenecientes a la red del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . En base a ese esquema se intentó explicar el comportamiento de los parámetros hiperfinos medidos por CAP y EM en sus hidruros.

Respecto de las medidas EM en función de la concentración, una interacción pudo ser bien descrita en base a un modelo que tiene en cuenta sólo la variación del parámetro de red con la hidrogenación. Las medidas presentan una discontinuidad entre  $1.5 < x < 2.5$ , la cual se observa también en las caracterizaciones por DRX. Esta observación se explica en base al esquema de ocupación presentado. El GCE calculado por el MCP está de acuerdo con los resultados experimentales. Nuestras medidas a 15 K del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{5.3}$  no mostraron componente magnética claramente visible, aunque del ensanchamiento de las líneas se podría deducir un comportamiento similar al que presentan los vidrios de spin.

Las medidas CAP presentan cambios graduales hasta  $x \simeq 0.87$ , donde se produce un cambio brusco y el compuesto presenta una nueva interacción. Los cálculos de GCE por MCP son capaces de describir el Vzz antes de esta discontinuidad y se cree que la nueva frecuencia aparece debido a las distorsiones de la red que causa la absorción del H.

Las medias CAP en función de la temperatura observaron la irreversibilidad de los espectros una vez que las muestras se miden a temperaturas de 1000K. A partir de ellas se extrajeron las energías de activación del proceso de saltos del H. No se observaron campos magnéticos hiperfinos en el rango de temperaturas medido.

Las observaciones mediante ambas técnicas hiperfinas, sumada a las de DRX manifiestan una coherencia en cuanto a que las interacciones cambian bruscamente en  $x \sim 0.87 - 1.5$ , esto se atribuye a la ocupación de los intersticios tetraédricos en la red según el esquema aquí propuesto.

Las medidas AP aportaron resultados originales en cuanto a su aplicación a hidruros intermetálicos y su sensibilidad a la hidrogenación promueve la continuación de su aplicación en el estudio de esta problemática.



## Capítulo 10

# Hidruros del $\text{Hf}_2\text{Co}$

En este capítulo se analizan los compuestos  $\text{Hf}_2\text{Co}$  y sus hidruros usando la técnica EM, para lo cual un 2% de Co fue reemplazado por  $^{57}\text{Fe}$ . Los compuestos también se caracterizaron mediante DRX y así se observa que tanto el intermetálico como sus hidruros presentan la estructura del  $\eta$ -carburo. El estudio de este compuesto presenta un interés propio y además se realiza con la idea de estudiar otro hidruro (además del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$ ) que presente esta estructura a fin de encontrar características comunes atribuibles a ésta.

### 10.1 Introducción

El compuesto  $\text{Hf}_2\text{Co}$  puede absorber varios átomos de hidrógeno por fórmula unidad de manera reversible. Éste presenta la estructura cúbica Fd3m del tipo  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  antes y después de ser hidrogenado al igual que el compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Esta estructura y los sitios disponibles para el H fueron descritos en el capítulo dedicado al compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ .

#### 10.1.1 Medidas anteriores sobre el compuesto $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$ .

El compuesto  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$  fue reportado en una compilación de Buschow et al. [12] como medido anteriormente con  $x_{\text{máx}}=3.6$  y  $p_{\text{máx}}=3\text{atm}$ , la presión de equilibrio fue  $p_{\text{eq}} < 10^{-5}$  a  $50^\circ\text{C}$ .

En un trabajo de R.M. Van Essen et al. [115] se reportan los datos:

$$x=3.64$$

$$p_{\text{eq}} < 10^{-5} \text{ a } 50^\circ\text{C}$$

El compuesto presentó estructura  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  antes y después de hidrurar con parámetros de red  $a=12.071\text{Å}$  y  $a=12.744\text{Å}$  respectivamente, resultando  $\Delta V/V = 0.19$ . A fin de conocer el comportamiento de la absorción de hidrógeno en los compuestos  $\text{Hf}_2\text{M}$  donde M no es un metal de transición del primer período, se estudió el  $\text{Hf}_2\text{Rh}$ . Éste absorbe un número considerablemente menor de átomos H que los intermetálicos donde M es un elemento de transición.

Un estudio de RMN en  $\text{Hf}_2\text{CoH}_{3.8}$  y  $\text{Hf}_2\text{RhH}_{2.2}$ , fue mostrado por Jones et al. [116]. Allí se reportaron resultados de RMN en protones, se revisaron datos del segundo momento en función de un modelo para la ubicación de átomos de hidrógeno y se analizaron los datos de relajación en términos de la difusión

de hidrógeno. Las energías de activación medidas para los hidruros por RMN fueron  $E_{a_{\text{Hf}_2\text{CoH}_{3.8}}}=29.5(\text{kJ/mol H})$  y  $E_{a_{\text{Hf}_2\text{RhH}_{2.2}}}=28(\text{kJ/mol H})$  en el rango de temperatura  $\Delta T = 200$  a  $450 \text{ K}$ . Las estructuras de estos compuestos aparecen como de la misma fase antes y después de hidrogenadas, y se espera que el hidrógeno esté formando una estructura derivada del llenado de algunos de los intersticios de la estructura del  $\text{Hf}_2\text{T}$  con átomos de hidrógeno. Las estructuras se pueden corroborar comparando los segundos momentos observados con los momentos  $M_2$  calculados. Existen muchos intersticios disponibles para los átomos H en esta estructura y el análisis de segundos momentos muestra que para ambos compuestos el mejor modelo consiste en la ocupación de 320 posiciones aleatorias: 192i en (0.25,0.358,0.105), 96g en (0.229, 0.229, 0.397) y 32e en (0.312,0.312,0.312). La distancia Hf-H para éste modelo es  $1.92\text{Å}$  y el radio del H aparente es  $0.37(3) \text{ Å}$ .

El compuesto  $\text{Hf}_2\text{Co}$  y su hidruro  $\text{Hf}_2\text{CoH}_3$  fueron medidos usando CAP y relajación de spin de muones por A. Baudry et al. [104]. La estructura del  $\text{Hf}_2\text{Co}$  fue identificada por DRX como la del  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , aunque la microscopía electrónica reveló la existencia de pequeñas zonas ricas en Hf. Las medidas CAP estuvieron de acuerdo con ésta observación, además de las dos componentes cuyas amplitudes están en la razón 1:3, correspondientes a las interacciones cuadrupolares en ambos sitios del Hf, se debió sumar una tercera componente débil  $\simeq 10\%$  para ajustar los espectros. Al formarse el hidruro la expansión de volumen resultó del 18%, en el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_3$  es de 13% según Soubeyroux et al. [54].

## 10.2 Resultados experimentales

Las hidrogenaciones se efectuaron mediante el proceso descrito en el capítulo de preparación de muestras.

En las medidas EM la sonda utilizada fue el núcleo  $^{57}\text{Fe}$ , el  $\text{Hf}_2\text{Co}$  fue preparado sustituyendo un porcentaje de Co por  $^{57}\text{Fe}$  ( $\simeq 2\%$ ).

Los espectros EM fueron analizados asumiendo distribuciones gaussianas de líneas lorentzianas (perfiles de Voigt)[55]. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

En la Figura 10.1 se muestran los espectros del  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$ . Los datos experimentales fueron ajustados mediante una distribución de  $\Delta$  cuyos valores fluctúan alrededor del valor promedio  $\langle \Delta \rangle = 0.60 \text{ mm/s}$ . Los datos resultantes del ajuste se muestran en la Figura 10.2. En la Figura 10.3 se muestra la variación de  $\delta$  en función del contenido de hidrógeno,  $x$  y  $\delta$  que resulta de tener en cuenta sólo la expansión de la red o una contribución total por vecino. El  $\delta(0) = -0.096 \text{ mm/s}$ .

## 10.3 Discusión

En los intermetálicos y sus hidruros los espectros EM se ajustaron con una sola distribución de  $\Delta$ , excepto el  $\text{Hf}_2\text{CoH}_1$ , que necesitó una segunda distribución para ser ajustado.

A pesar de presentar la misma estructura el caso del  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$  fue distinto con respecto al del  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  por la aparición de un segundo sitio a partir de  $x \sim 1.5$  para éste último. También recordemos que ese compuesto fue capaz de absorber

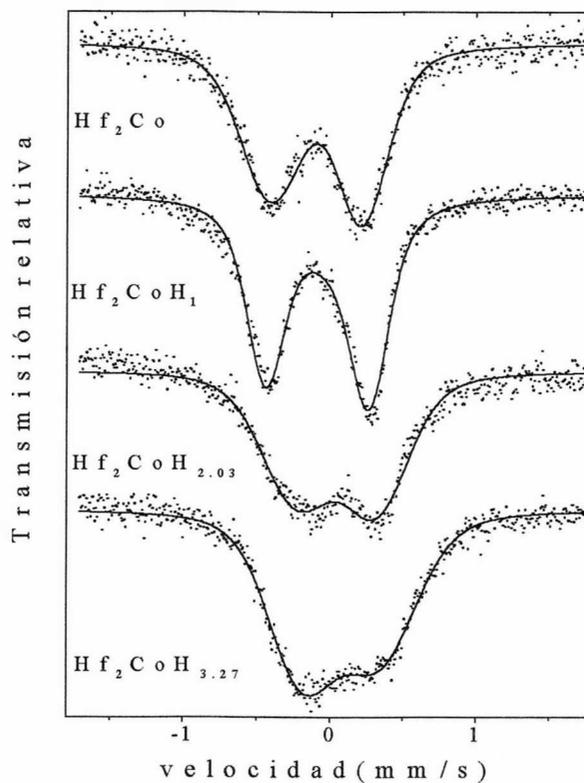


Figura 10.1: Se muestran los espectros EM del  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$ . Los ajustes se realizaron con una distribución de  $\Delta$ . En el caso  $x=1$  una sola distribución no fue suficiente y se agregó una contribución de  $\delta = 0.057\text{mm/s}$ ,  $\Delta = 0\text{mm/s}$  y  $f=20\%$ . También se podría haber ajustado utilizando una correlación entre  $\delta$  y  $\Delta$ , como en casos anteriores.

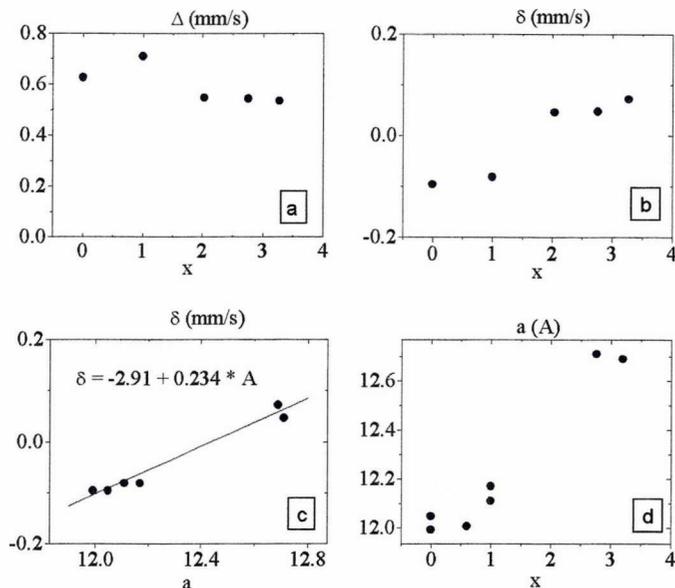


Figura 10.2: Se muestran los parámetros resultantes de los ajustes sobre el compuesto  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$  medido con EM. El cuadro a representa la variación de  $\Delta$  en función de la cantidad de H,  $x$ . El cuadro b representa la variación de  $\delta$  con  $x$  (en  $x=1$  se tomó sólo el valor de la componente mayoritaria). El cuadro c representa a  $\delta$  en función del parámetro de red. El cuadro d representa la variación del parámetro de red,  $a$ , en función de  $x$ .

hasta 5 H por fórmula unidad, sin embargo el rango de  $x$  medido para el  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$  fue menor. Para afirmar que ambos compuestos presentan comportamientos muy distintos (uno presenta sólo un sitio y el otro dos) deberíamos obtener hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Co}$  con  $x \sim 5$ , lo cual, hasta ahora no nos fue posible.

Para entender y poder discutir la ocupación de los H en la red se necesitan los parámetros cristalográficos refinados del compuesto, con los que hasta el momento, no contamos. La construcción de un esquema de ocupación de sitios sería valioso, como lo fue en el capítulo dedicado a los hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  pero, aunque el compuesto sea isomorfo, los parámetros cristalográficos son diferentes y no es posible aplicar la misma discusión del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  a este compuesto. El cálculo de cargas puntuales no es posible por carecer también, de esos parámetros cristalográficos.

En la Figura 10.3 se observan los valores calculados mediante la contribución por vecino, la de Ingalls y los valores experimentales de  $\delta$ . En este caso ambas aproximaciones dan valores por exceso, lo cual indica que ambas están sobrevaluando al efecto de la variación de volumen sobre el  $\delta$ . Esto parece ser una característica de las aproximaciones y es debido a que no tienen en cuenta que

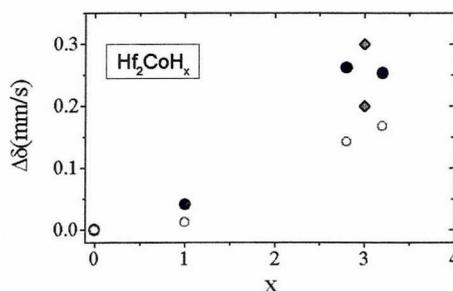


Figura 10.3: Se muestra la variación de  $\delta$  medido con EM sobre las muestras  $\text{Hf}_2\text{CoH}_x$  en función de  $x$ . Los círculos son los resultados experimentales. Los valores de  $\Delta\delta$  que resultan del modelo de Ingalls se grafican con círculos llenos. Los diamantes corresponden a los valores provenientes de la contribución total por vecino calculada para dos y tres átomos de H próximos vecinos deducidas de las medidas de difracción de neutrones sobre el  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$ .

el volumen disponible para el Fe es menor debido a la ocupación del H.

## 10.4 Conclusiones

El estudio mediante EM de los hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Co}$  presentó características comunes con el estudio de los hidruros del compuesto isomorfo  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  en cuanto al comportamiento de  $\delta$  en función de  $x$ . Ambos compuestos presentan grandes corrimientos hacia valores positivos de éste parámetro con la hidrogenación. También en cuanto a la aplicación de modelos como el de Ingalls o el de la contribución por vecino, ambos predicen valores por exceso que permiten concluir que sobreestiman el volumen disponible para los Fe al no tener en cuenta el volumen que ocupan los H.

Datos de los parámetros cristalográficos del  $\text{Hf}_2\text{Co}$  y sus hidruros son necesarios para hacer una discusión más profunda como la aplicada a los hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ .



# Capítulo 11

## Conclusiones

Las conclusiones para cada compuesto fueron expuestas al final de los capítulos correspondientes. Como se mencionó en el prefacio aquí se concluirá evaluando al trabajo en su totalidad.

Como se intuía al principio, fue posible llevar a cabo inéditas observaciones tanto como confirmar otras. Así, a pesar de no haber sido posible obtener el hidruro del compuesto  $\text{HfFe}_2$  el intermetálico presentó la oportunidad de hacer aportes originales, como la relevancia de la fase C36 en la discusión de las fases de Laves presentes. Es también interesante la observación del comportamiento anómalo del campo magnético de 7 T con la temperatura. La causa de esta anomalía constituye una cuestión abierta que merece ser estudiada.

El mayor suceso se obtuvo con la investigación de hidruros del  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . El uso combinado de las técnicas hiperfinas CAP y EM fue adecuado. Ambas técnicas aportaron resultados coherentes, en particular para  $x \sim 2$  una sustancial modificación de las respuestas es interpretada como el comienzo del llenado de intersticios tetraédricos. El trabajo se completa haciendo una descripción de la ubicación del H en los distintos intersticios disponibles en el material y determinando las energías de activación de los saltos del H en dos hidruros en particular. Es destacable la correlación observada entre el corrimiento isomérico y el parámetro de red.

Este trabajo motiva a realizar aplicaciones de las técnicas hiperfinas en la investigación de los hidruros de otros materiales.



# Bibliografía

- [1] J. Trager, M. Karger, T. Butz, F.E. Wagner: *Hyp. Int.* 15/16 (1983) 795.
- [2] R.L. Beck: Investigation of Hydriding characteristics of Intermetallic Compounds, DRI 2059 (University of Denver, 1962).
- [3] A. Pebler and E.A. Gulbranson: *Electrochemical Technology* 4 (1966) 2011.
- [4] J.J. Reilly, R.H. Wiswall: *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2254
- [5] J.J. Reilly, R.H. Wiswall: *Inorg. Chem.* 13 (1974) 218
- [6] J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers, H.C.A.M. Bruning: *Philips Res. Rep.* 25 (1970) 133
- [7] D. Shaltiel, I. Jacob, D. Davidov: *J. Less-Common Met.* 53 (1977) 117
- [8] Y. Ishido, N. Nishimiya, A. Suzuki: *Denki Kagaku* 45 (1977) 52 y *Energy Developments in Japan* 1 (1978) 207
- [9] M.P. Dariel, M.H. Mintz, Z. Hadari: *J. de Phys.* 40, Suppl. C5 (1979) 213
- [10] K. Hiebl, E. Tuscher, H. Bittner: *Monatshelpte für Chemie* 110 (1979) 9
- [11] J.J. Didisheim, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelmann, A.F. Williams: *Z. Kristallogr.* 162 (1983) 61
- [12] K.H.J. Buschow, P.C.P. Bouten and A.R. Miedema, *Rep. Prog. Phys.* 45 (1982) 9
- [13] C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", (Harper's Physics Series, New York 1969) capítulo 6.
- [14] Frauenfelder H., R.M. Steffen "Alfa-, Beta- and Gamma-ray Spectroscopy", K. Siegbahn (Hrsg.), NHPC, N Y (1965) p 997.
- [15] Steffen, R.M., K. Adler "The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy", W.D. Hamilton (Hrsg.), NHPC, N Y (1975) p 583.
- [16] Edmonds A. R., *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, N J, 1957).
- [17] Rotenberg M., R. Bivinis, N. Metropolis and J.K. Wooten Jr., *The 3-j and 6-j Symbols* (Technology Press MIT, Cambridge, MA, 1959).

- [18] Mendoza Zélis L.A., Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Biblioteca del Departamento de Física, 1977a y también en Mendoza Zélis L.A., A.G. Bibiloni, M. C. Caracoche, A.R. López García, J.A. Martínez, R.C. Mercader and A.F. Pasquevich, *Hyperfine Interactions* 3(1977b) p 315.
- [19] Catchen G.L., *Hyperfine Interactions* 88 (1994) 1-12.
- [20] Blume M., *Phys. Rev.* 174 (1968)351.
- [21] Abragam A. and R.V. Pound, *Phys. Rev.* 92 (1953) 943.
- [22] Winkler H. and E. Gerdau, *Z. Phys.* 262 (1973)363.
- [23] Marshall A.G. and C.F. Meares, *J. Chem. Phys.*, 56(1972)1226.
- [24] Baudry A. and P. Boyer, *Hyperfine Interactions*, 25 (1987) 803.
- [25] Forker M., W. Herz and D. Simon, *Nuc. Inst. and Meth. in Phys. Res.* A337 (1994) 534.
- [26] Avignone III F.T., J.H. Trueblood, Z.W. Grabowski, *Nucl. Phys.* A167 (1971) 129.
- [27] Greenwood N.N. and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London (1971).
- [28] Gonser U., *Microscopic Methods in Metals*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1986).
- [29] P. Hautojärvi and A. Vehanen, *Introduction to Positron Annihilation, Positrons in Solids*. Ed. P. Hautojärvi, Springer Verlag, Berlin (1979) p 1-23.
- [30] F.J. Navarro García. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (1995).
- [31] W. Triftshäuser, *Positron Anihilation in Microscopic Methods in Metals*, from the series "Topics in Current Physics ", ed. U. Gonser, Springer Verlag, Berlin (1986) p 249.
- [32] W.Brandt and J.Reinheimer, *Phys. Lett.* A35 (1971)109-110.
- [33] J.Y. Ping and D.G. Rancourt, *Hyp. Int.* 71 (1992) 1433-1436.
- [34] R.P. Elliot: *Armour Research Foundation*, Chicago 111 Tech. Rept. 1, OSR Tech. Note, OSRTN-247, August (1954), 11 cited in *Constitution of Binary Alloys* ed. M. Hansen (Mc Graw-Hill Book Comp., (1958) 661).
- [35] Programa TAPP 2.2, ES Microwave, INC. Format Software GmbH 1990.
- [36] F.P. Livi, J.D. Rogers y P.J. Viccaro, *Phys. Status Solidi a*, vol 37 no1 P 133-8(1976).
- [37] Z.Z. Akselrod, M. Budzinski, T. Khazratov, B.A. Komissarova, L.N. Kryukova, S.I. Reiman, G.K. Ryasny and A.A. Sorokin, *Hyp. Int.*, 14 (1983) 7.

- [38] J.E. Schmidt, F.P. Livi and P.J. Viccaro, *Journal de Physique*, colloque C2, supplément au n°3, tome 40, mars 1979, pC2-210.
- [39] L. Amaral, F.P. Livi and A.A. Gomes: *J. Phys. F: Met. Phys.*, 12 (1982) 2091-6.
- [40] K. Kanematsu, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 465-466.
- [41] V.N. Svechnikov and A.K. Shurin: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 139 (1961)895.
- [42] T. Nakamichi, K. Kai, Y. Aoki, K. Ikeda and M. Yamamoto: *J. Phys. Soc. Japan* 29 (1970) 794.
- [43] S. Zamora C.M. Olcay and M.E. Cuzmar, *Proc. of III Latin American Workshop: Magn., Magn. Mat. and their Applications* (1996) 358-361.
- [44] S. Zamora, C.M. da Silva, J.E. Schmidt, F.P. Livi and A.A. Gomes, *J. Appl. Phys.* 70, 10 (1991) 6553-6555.
- [45] F. Aubertin, U. Gonser, S.J. Campbell, H.G. Wagner, *Z. Metallk.* 76 (1985) 237-244.
- [46] S. Ishida, S. Asano and J. Ishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54, 12 (1985) 4695-4703.
- [47] H.C. Jain, M.A.A. Saad and S.K. Malik, *Hyp. Int.* 14 (1983) 163-176.
- [48] H.C. Jain, *Hyp. Int.* 26, 1-4 (1985) 941-962.
- [49] W.A. Pacheco Serrano: *Hyp. Int.* 67 (1991) 533-540.
- [50] C. Hohenemser, T. Kachnowski and T.K. Bergstresser, *Phys. Rev. B*, 13, 3154 (1976).
- [51] I.A. Campbell and A. Blandin, *J. Magn. Magn. Mater.* 1 (1975) 1.
- [52] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*. Dover Pub., N. Y. , 47 (1970) 298-305.
- [53] B. Cekic, B. Prelesnik, S. Koicki, D. Rodic, M. Manasijevic and N. Ivanovic, *J. Less-Common Met.*, 171(1991)9.
- [54] J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, S. Derdour, P. Vulliet and A. Rouault. *J. Less-Common Met.*, 129(1987)187.
- [55] D.G. Rancourt and J. Y. Ping, *Nucl. Inst. Meth.* B58 (1991)85.
- [56] J.Y. Ping, D.G. Rancourt and Z.M.Stadnik, *Hyp. Int.* 69 (1991) 493.
- [57] B. Cekic, S. Koicki, M. Manasijevic and B. Prelesnik, *Hyp. int.*, 39(1988)303.
- [58] Z.Z. Akselrod, B.A. Komissarova, L.N. Kryukova, G.K. Ryasnyi, L.G. Shpinkova and A.A. Sorokin, *phys. stat. sol. (b)*160(1990)255.
- [59] S. Koicki, B. Cekic, N. Ivanovic and M. Manasijevic, *Phys. Rev. B*, 48, 13(1993)9291.

- [60] E. Kaufmann and R. Vianden, *Rev. Modern Phys.*, vol 51, 1(1979).
- [61] R.S. Raghavan, E.N. Kaufmann and P. Raghavan, *Phys. Rev. Lett.* 34, 1280 (1975).
- [62] P. Raghavan, E.N. Kaufmann, R.S. Raghavan, E.J. Ansaldo, R. Naumann: *Phys. Rev. B* 13, (1976)2835.
- [63] A.López-García, P.De la Presa, A.M.Rodríguez, H.Saitovich and P.R.J. Silva. *Phys. Rev. B*, 47,1(1993)84.
- [64] P. Vulliet, G. Teisseron and J. Oddou, *J. Less-Common Met.* 104(1984)13.
- [65] H. Kaneko, T. Kajitani, M. Hirabayashi, M. Ueno, K. Suzuki: *J. Less-Common Met.* 89, (1983)237.
- [66] I. Jacob, D. Shaltiel, D. Davidov, I. Miloslavski: *Solid State Commun.*23(1977)669; I. Jacob, D. Shaltiel: *J. Less-Common Met.* 65(1979)117.
- [67] D.G. Westlake: *J. Less-Common Met.* 91(1983)1.
- [68] K. Yvon and P. Fischer "Cristal and magnetic structures of ternary metal hydrides: a comprehensive review " In hydrogen in intermetallic compounds I, ed. by L. Schlapbach, vol 63 of "Topics in applied Physics", Springer Verlag-Berlin (1988)p. 107.
- [69] S.D. Wijeyesekera, J.D. Corbett: *Solid State Commun.* 54(1985)657.
- [70] A.C. Switendick: *Z. Phys. Chem. NF* 117(1979)89; B.K. Rao, P. Jena: *Phys. Rev. B* 31(1985)6726.
- [71] J.J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel, P. Fischer, P. Bujard, E. Walker: *Solid State Commun.* 32(1979)1087.
- [72] D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker: *J. Less-Common Met.* 68(1979)43.
- [73] W.A. Oates, J.A. Lambert, P.T. Gallagher: *Trans. Met. Soc. AIME* 245(1969)47.
- [74] J.D. Corbett, H.S. Marek: *Inorg. Chem.* 22(1983)3194.
- [75] W.E. Wallace: *J. Less-Common Met.* 88(1982)141.
- [76] P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer: *Inorg. Chem.* 24(1985)4177.
- [77] K. Yvon, J. Schefer, F. Stucki: *Inorg. Chem.* 20(1981)2776.
- [78] I. Jacob, A. Stern, A. Moran, D. Shaltiel, D. Davidov: *J. Less-Common Met.* 73(1980)369.
- [79] I. Jacob: *Sol. State Commun.* 40(1981)1015; I. Jacob, J.M. Bloch, E. Gurevich: *J. Less-Common Met.* 88(1982)25.
- [80] A.R. Miedema and F. van der Woude, *Physica* 100B (1980) p. 145.
- [81] K. Yvon: *J. Less-Common Met.* 103(1984)53.

- [82] J.-J. Didisheim, K. Yvon, P. Fischer, D. Shaltiel: *J. Less-Common Met.* 73(1980)355.
- [83] H.H. van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema: *J. Less-Common Met.* 35(1974)65.
- [84] D.G. Westlake, *J. Less-Common. Met.* 105(1985)69.
- [85] F.E. Wagner, G. Wortmann: "Mössbauer Studies of Metal-Hydrogen Systems ", in *Hydrogen in Metals I*, ed. por G. Alefeld, J.Völkl (Springer, Berlin, Heidelberg 1978)p.131.
- [86] Buschow KHJ: "Hydrogen Absorption in Intermetallic Compounds " en *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed por K.A. Gschneidner, Jr., L.Eyring, Vol.6 (North-Holland, Amsterdam 1984) p1.
- [87] Gubbens PCM, AM van der Kraan and KHJ Buschow, *J.Appl.Phys.* 56, 9(1984)2547.
- [88] G. Wiesinger and G. Hilscher "Magnetic Properties, Mössbauer Effect and Superconductivity ", in *Hydrogen in Intermetallic Compounds*, ed. por L.Schlapbach (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1988) p.294.
- [89] G. Teisseron, P. Vulliet and L. Slapbach, *J. Less-Common Met.* 130(1987)163.
- [90] R. Ingalls, *Phys. Rev.* 155,2(1967)p.157-165.
- [91] S.Yang, F.Aubertin, P.Rehbein and U.Gonser. *Hyp. Int.* 9(1991)537-540.
- [92] A.R. Miedema and F. van der Woude, *Physica* 100B (1980) 145.
- [93] F. van der Woude and A.R. Miedema, *Solid State Commun.* 39(1981)p.1097.
- [94] "Cohesion in Metals ", F.R. de Boer, R.Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen. North Holland, Amsterdam (1989) pág. 705.
- [95] R.M. Van Essen, K.H.J. Buschow, *Mater. Res. Bull.* 15(1980)1149.
- [96] R.E. Watson and L.H. Bennett, *Phys. Rev. B*, 17, 9(1978)3714.
- [97] R. Ingalls, *Solid State Commun.* 14(1974)11.
- [98] J.D. Eshelby, *Solid State Physics* (editors: F. Seitz and D. Turnbull) vol 3, p 116. Academic Press, New York (1956).
- [99] M. Forker, W. Herz, D. Simon and S.C. Bedi, *Phys. Rev. B*, 51, 22(1995)15994.
- [100] P. Boyer, A. Baudry: *J. Less-Common Met.* 129(1987)213.
- [101] A. Chikdene, A. Baudry, P. Boyer: *J. Phys.* F18, L187 (1988)
- [102] A. Chikdene, A. Baudry, P. Boyer: *Z. Phys. Chem. NF* 163, 443(1989).
- [103] A. Baudry, A. Chikdene, P. Boyer: *J. Less-Common Met.* 143, 143(1988).

- [104] A. Baudry, P. Boyer, L.P. Ferreira, S.W. Harris, S. Miraglia and L. Pontonnier, *J. Phys: Condens. Matter* 4 (1992)5025-5036.
- [105] T.C. Jones, T.K. Halstead: *J. Less-Common Met.* 73, 209(1982)6362.
- [106] Wesolowski J., B. Roxenfeld and M. Szuszkiewicz, *Acta Phys. Pol.* 24,6,12(1963)729.
- [107] Q. Kang, W. Deng, L. Y. Xiong, Z. H. Lai and C. B. Zhang, *Mat. Science Forum*, vols 175-178 (1995)411-414.
- [108] V.I. Sabin, R.A.Andrievskii, V.V.Gorbachev and A.D.Tsyganov, *Soviet Phys.- Solid State*, 14, 11(1973)2815.
- [109] H.Rajainmäki, S.Linderoth, *J. Phys.:Condens. Matter* 2,(1990)6623.
- [110] B.Nielsen, H.E.Hansen, H.K.Nielsen, M.D.Bentzon and K. Petersen *ICPA-7*, 10(1985)497.
- [111] P.Hautojärvi, H.Huomo, M.Puska and A.Vehanen: *Phys.Rev.B*, 32(1985)4326.
- [112] A. van Veen, J.deVries, D.Segers and G.J.Rozing: *ICPA-7*, 10, 470.
- [113] B. Cao, H. Ichinose, S. Yamamoto, H. Li and Y. Ishida, *Philos. Mag. A* 67(1993)1177.
- [114] F.J. Navarro García. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (1995).
- [115] R.M. Van Essen and K.H.J. Buschow, *Jour. Less-Comm. Met.*, 64 (1979) 277-284.
- [116] T.C.Jones and T.K. Halstead, *Journ. Less. Comm. Met.*, 73(1980) 209-218.

