

Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Ti—C—H-Legierungen

(Kurze Mitteilung)

Mit 4 Abbildungen

Von

H. Bittner

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 30. Juli 1964)

Im Anschluß an eine Arbeit¹ über den Einfluß von Wasserstoff auf Ti-Carbide wurde festgestellt, daß unterstöchiometrische Carbide der 4 a- und 5 a-Gruppe des periodischen Systems Wasserstoff aufnehmen können. Die magnetische Kernresonanz stellt ein wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung solcher Systeme dar, s. etwa². Es wurden daher Kernresonanzuntersuchungen an Legierungen dieser Art durchgeführt. Es ergab sich dadurch, wie im Folgenden gezeigt wird, eine Aussage über die Lage der H-Atome im Gitter dieser Legierungen.

Meßmethoden und Ergebnisse

Die Untersuchungen wurden mit einer selbstgebauten Apparatur durchgeführt, über die demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll, die Versuchsbedingungen sind aus der Unterschrift zu Abb. 1 zu erkennen. Sättigungserscheinungen wurden bei den verwendeten Hochfrequenzfeldstärken, die im typischen Arbeitsbereich eines Marginaloszillators liegen, nicht beobachtet.

Die in Tab. 1 zusammengestellten Legierungen wurden ausführlicher untersucht. Stichprobenartige Untersuchungen an anderen Legierungen der Systeme Ti—C—H und Zr—C—H sind ebenfalls gemacht worden,

¹ H. Goretzki, H. Bittner und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1521 (1964).

² B. Stalinski, C. K. Coogan und H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **34**, 1191 (1961).

sie sollen jedoch erst in einer späteren Arbeit besprochen werden. Abb. 1 zeigt eine Resonanzlinie der Legierung TiCH 61 und zum Vergleich dazu die eines Titanhydrids $TiH_{1,94}$. Der $TiH_{1,94}$ -Probe war zur Messung der Knightshift eine kleine Menge Öl (etwa 0,5 mg) in einer Kapillare

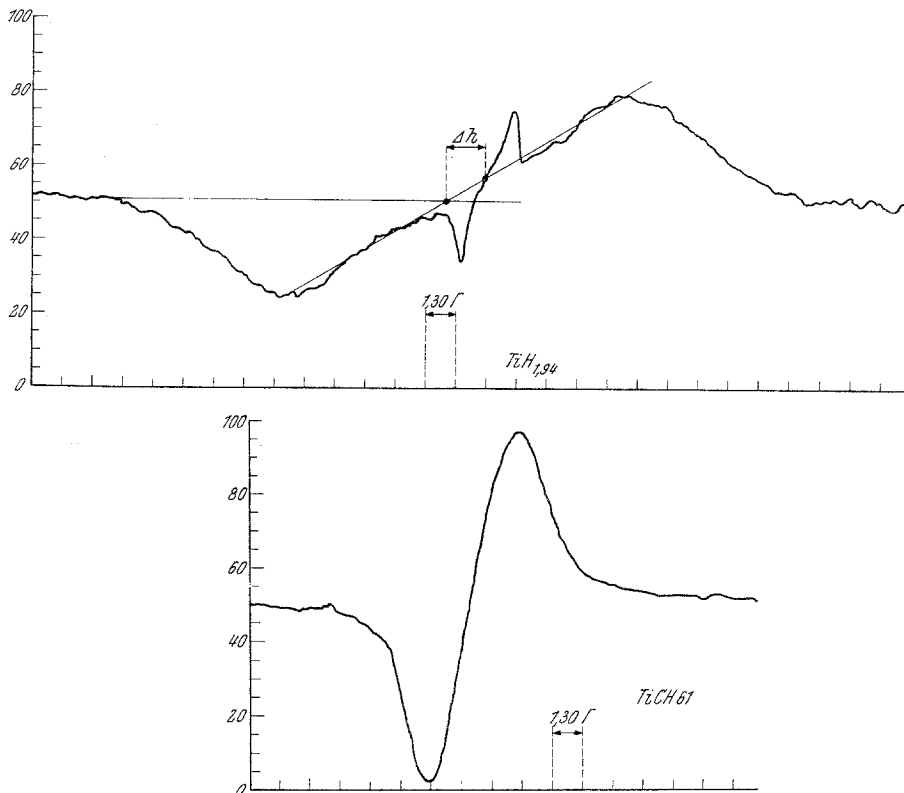


Abb. 1. Resonanzkurven von $TiH_{1,94}$ und TiCH 61. Meßfrequenz 25 MHz, Modulationsfeld Spitze-Spitze, sweep 2,60 G/min. HF-Spannung: 90 mV, Zeitkonstante des lock-in: 10 sec.

Tabelle 1. Linienbreite und 2. Momente der untersuchten Legierungen

Legierung	Bruttoformel	Linienbreite bei 78° K in Gauß (peak/peak)	$\overline{\Delta H^2}$ bei 78° K in Gauß ²
TiCH 59	$TiC_{0,675}H_{0,158}$	~ 2,8	~ 2
TiCH 60	$TiC_{0,613}H_{0,284}$	$3,8 \pm 0,3$	$3,65 \pm 0,4$
TiCH 61	$TiC_{0,555}H_{0,392}$	$4,4 \pm 0,3$	$4,80 \pm 0,5$
TiCH 63	$TiC_{0,460}H_{0,625}$	schmalere Anteil ~ 4,7	~ 5,5

beigefügt worden. Linienbreite und Shift stimmen mit den Literaturwerten² gut überein. Es zeigt sich, daß die Linienbreite von TiCH 61

wesentlich kleiner ist, als die von TiH_2 , was für einen größeren mittleren Abstand der H-Atome in dieser Legierung spricht. Diese Größenordnung der Linienbreite, etwa 3—5 Gauß peak to peak, wird bei allen Ti—C—H-Legierungen gefunden, und zwar von den Temperaturen des flüssigen Stickstoffs bis etwa 120°C , nur wenig mit steigender Temperatur abnehmend.

Die 2. Momente wurden nach der Methode von *Powles*³ graphisch ausgewertet, dabei wurde für die Modulationsfeldstärke die bekannte Korrektur nach *Andrew*⁴ verwendet. Außerdem wurde eine Korrektur für endliche Durchgangsgeschwindigkeit nach *Petrow*⁵ angebracht. Beide Korrekturen machen unter den verwendeten Versuchsbedingungen nur wenige Zehntel Gauß² aus. Die 2. Momente der Legierungen TiCH 59 und TiCH 63 sind unsicher, im ersten Falle wegen der geringen Signalintensität, im zweiten Falle dadurch, daß diese Legierung nicht mehr homogen ist und eine breitere Linie einer zweiten Phase überlagert erscheint. Alle in Tab. 1 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus etwa 3 Messungen.

Bei der Bestimmung des 2. Moments gehen Intensitätswerte mit zunehmender Abweichung vom Zentrum der Resonanz mit steigendem Gewicht ein. Dies erkennt man aus der Formel

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{\int h^2 g(h) dh}{\int g(h) dh} \quad (1)$$

Hierin ist $h = H - H_0$ die Abweichung der Feldstärke vom Zentrum, $g(h)$ die Linienintensität in beliebigem Maß.

Gleichzeitig nimmt aber in dieser Richtung das Signal- zu Rausch-Verhältnis rasch ab, so daß eine Auswertung der 2. Momente nur bei sehr gut ausgeprägten Linien einigermaßen befriedigende Genauigkeit liefert. Durch Verlängerung der Durchgangszeit und der Zeitkonstante des phasempfindlichen Gleichrichters kann man zwar theoretisch das Signal- zu Rausch-Verhältnis beliebig steigern, doch ist dem durch die lange Meßzeit und besonders durch die während dieser Zeit auftretende Verschiebung der Grundlinie sehr bald eine praktische Grenze gesetzt. Besser ist hier mehrmaliger Durchgang mit Speicherung der Meßwerte und Mittelung, wie das im „Enhancetron“ und ähnlichen Vorrichtungen geschieht, weil dabei auch die Verschiebung der Grundlinie in Rechnung gesetzt wird.

Da es aber bei Berechnung der 2. Momente vor allem auf die Meßwerte weit ab von der Resonanz ankommt, haben wir diese in folgender

³ *J. G. Powles*, Brit. J. appl. Phys. **9**, 299 (1958).

⁴ *E. R. Andrew*, Physic. Rev. **91**, 425 (1953).

⁵ *Ju. P. Petrow*, Westnik Leningr. Univ. Ser. Fis. i Chim. **15**, Nr. 22, Nr. 4, 123 (1960).

Weise ermittelt. Die Kurve wird zunächst mit normaler Zeitkonstante und normalem sweep (bei uns z. B. $t = 10$ sec. und 2,60 Gauß/min) durchlaufen, dabei werden aber einige Punkte der auslaufenden Kurve festgelegt. Dann wird die Resonanz nochmals durchlaufen, der sweep jedoch an den fraglichen Stellen jeweils einige Min. angehalten. Dazwischen wird durch ein einige Min. eingeschaltetes Zusatzfeld die Feldstärke weit aus der Resonanz gebracht, um die Grundlinie zu kontrollieren. Man erreicht dadurch an den fraglichen Punkten, zwischen denen man im *Powles*-Diagramm gut linear interpolieren kann, ein wesentlich verbessertes Signal- zu Rausch-Verhältnis, ohne die ganze Kurve entsprechend langsam durchlaufen zu müssen. Dies ist bei den Punkten nahe dem Zentrum der Resonanz auch nicht nötig, da dort das Signal ausreichend stark ist. Eine Verschiebung der Grundlinie kann so auch wirksam korrigiert werden.

Ähnlich, wie man es in Abb. 1 sieht, wurde auch versucht, an den TiCH-Legierungen die Knightshift zu messen, jedoch ohne positives Ergebnis innerhalb der Fehlergrenzen. Diese sind allerdings recht weit ($\pm 0,2$ Gauß) anzusetzen, da die Messungen bei Zimmertemp. erfolgten. Dabei ist das Signal- zu Rausch-Verhältnis wesentlich schlechter als bei tiefen Temperaturen. Knightshifts der Größenordnung wie bei TiH_2 sind jedenfalls mit Sicherheit auszuschließen. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die normal zu erwartende Knightshift von der Größenordnung der „chemical shifts“ wäre, also innerhalb dieser Fehlergrenzen liegen muß. Die Knightshift bei TiH_2 ist anomal groß und zudem im Vorzeichen verkehrt, wofür besondere Erklärungen herangezogen werden müssen. Dieses negative Ergebnis bedeutet also nicht, daß die H-Atome nicht in den Metallverband aufgenommen wurden.

Die Tatsache, daß bei den Legierungen bis $+120^\circ\text{C}$ kein Linienbreiten-Übergang auftritt, ist wohl so zu deuten, daß die Diffusionsbewegung durch C- und Ti-Atome stark behindert wird. Dies ist bei TiH_2 viel weniger der Fall, wie aus einem Vergleich der Strukturen hervorgeht: Bei TiH_2 liegen die 8 H-Atomionen einer Elementarzelle auf den Tetraederplätzen und können ungehindert über die freien Oktaederlücken ihre Plätze tauschen; dagegen sind in den TiCH-Legierungen viele der Oktaederlücken durch Kohlenstoff fest besetzt.

Auswertung der Messungen

Als quantitativ auswertbare Größen sollen nun die 2. Momente in bezug auf die Lage der H-Atome genauer diskutiert werden. Für den Einbau der H-Atome stehen offensichtlich 2 Arten von Lücken im Gitter des TiC zur Verfügung (Abb. 2). Die im stöchiometrischen Carbid von den C-Atomen besetzten Oktaederlücken bilden ein kubisch flächen-

zentriertes Gitter mit der Gitterkonstante a , die tetraedrischen Lücken ein kubisch einfaches Gitter mit der Gitterkonstante $a/2$. Bei Besetzung der Oktaederlücken allein würde für das 2. Moment gelten:

$$\overline{(\Delta H^2)}_0 = \frac{3}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 \cdot \frac{115,6}{a^6} \quad (2)$$

Hierin ist I der Kernspin; $I = 1/2$ für H^1 . g ist der Kern- g -Faktor; $g = 5,5854$ für Protonen und das Kernmagneton; $0,505038$ erg/Gauß.

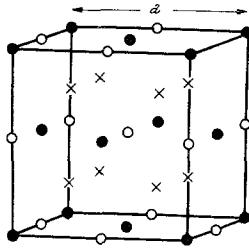


Abb. 2.

Abb. 2. Lücken im Gitter des TiC. ● = Ti-Atome, ○ = Oktaederlücken, z.T. von C besetzt, × = Tetraederlücken

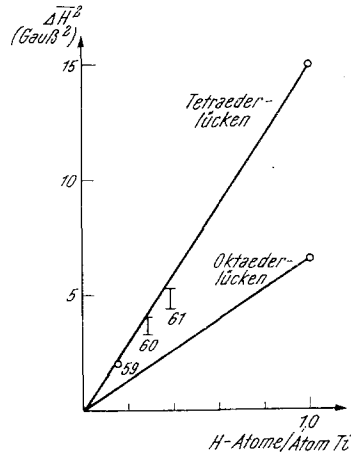


Abb. 3.

Abb. 3. 2. Moment und Verteilung der H-Atome

Für $a = 4,31$ Å. E., einen mittleren Wert der Gitterkonstante der untersuchten Legierungen, erhält man daraus $\overline{(\Delta H^2)}_0 = 6,5$ Gauß². Volle Besetzung dieses Oktaedergitters würde einen Ersatz TiC-TiH bedeuten.

Für Besetzung der Tetraederlücken, die doppelt so viele H-Atome aufnehmen können, wäre

$$\overline{(\Delta H^2)}_t = \frac{3}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 \cdot \frac{8,40}{(a/2)^6} \quad (3)$$

Daraus erhält man mit der gleichen Gitterkonstante $\overline{(\Delta H^2)}_t = 30$ Gauß². Formel 1, 2 und 3 erhält man aus der allgemeinen Formel von *van Vleck*⁶ für das 2. Moment eines Kristallpulvers:

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{3}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 \sum_k r_{jh}^{-6} \quad (4)$$

⁶ J. H. van Vleck, Physic. Rev. 74, 1168 (1948).

Die Summe ist dabei über alle Nachbarn eines beliebig herausgegriffenen Kerns zu erstrecken. Ausrechnungen für die wichtigsten Gittertypen findet man in⁷.

Ist das Gitter nicht voll besetzt, so liefert jeder Gitterpunkt einen Beitrag, der proportional ist der Wahrscheinlichkeit, auf ihm ein Proton anzutreffen. Unter der Annahme statistischer Verteilung ist also das 2. Moment der H-Konzentration direkt proportional, wenn man die Abhängigkeit von der Gitterkonstanten vernachlässigt. Dies ist in unserem Fall möglich, da sich die Gitterkonstante mit der H-Konzentration praktisch nicht ändert.

In Abb. 3 sind diese Zusammenhänge zugleich mit den gemessenen 2. Momenten graphisch dargestellt. Man sieht, daß die gemessenen 2. Momente zwischen den Geraden liegen, die man für die Annahme der Besetzung von Tetraeder- bzw. Oktaederlücken erhält. Daraus darf nun nicht etwa geschlossen werden, daß beide Lückenarten etwa gleich besetzt sind. Gerade das ist mit Sicherheit auszuschließen. Da bei der Besetzung beider Lückenarten viele kürzere Atomabstände ins Spiel kommen, liegt der dafür resultierende Wert des 2. Moments wesentlich höher, als die Werte für Besetzung der Tetraeder- bzw. Oktaederlücken allein. Das 2. Moment hängt von der Verteilung parabolisch ab mit einem Maximum nahe der gleichen Verteilung auf beide Gitterlücken, wie im Folgenden, in Anlehnung an eine Überlegung von *Stalinski*², gezeigt werden soll.

Sei α die Wahrscheinlichkeit, bei einer bestimmten Verteilung ein H-Atom auf einem Oktaederplatz anzutreffen, β die entsprechende Wahrscheinlichkeit für eine Tetraederlücke. Es soll eine Legierung der Zusammensetzung TiC_xH_y betrachtet werden. Da pro Formelgewicht ein Oktaederplatz und 2 Tetraederplätze vorhanden sind, ist $y = \alpha + 2\beta$. Das 2. Moment ergibt sich als gewogenes Mittel über die 2. Momente, die Atome auf Tetraederplätzen bzw. Atome auf Oktaederplätzen dazu beitragen:

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{\alpha}{2\beta + \alpha} \overline{\Delta H_0^2} + \frac{2\beta}{2\beta + \alpha} \overline{\Delta H_t^2} \quad (5)$$

ΔH_0^2 und ΔH_t^2 sind nun nicht mit $(\overline{\Delta H^2})_0^\circ$ und $(\overline{\Delta H^2})_t^\circ$ identisch, die für alleinige Besetzung eines der Teilgitter gelten, weil ihre Beiträge von der Besetzung des anderen Teilgitters abhängen.

Es gilt:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H_0^2} &= \frac{3}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 (115,6 \alpha + 1322 \beta) a_0^{-6} \\ \overline{\Delta H_t^2} &= \frac{3}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 (660,5 \alpha + 537,7 \beta) a_0^{-6} \end{aligned} \quad (6a)$$

⁷ H. S. Gutowsky und B. R. Mc Garvey, J. Chem. Phys. **20**, 1472 (1952).

Setzt man dies unter Berücksichtigung von Gl. (3) in Gl. (5) ein und berücksichtigt, daß $y = \alpha + 2\beta$, so erhält man:

$$\overline{\Delta H^2} = (\overline{\Delta H^2})_0^o \cdot y \cdot f(\beta/y) \quad (7a)$$

worin

$$f(\beta/y) = 1 + 18,87(\beta/y) - 32,42(\beta/y)^2. \quad (7b)$$

Für $\beta = 0$ ist $f(\beta/y) = 1$, für $\beta/y = 1/2$ (d. h. Besetzung der Tetraederlücken allein) wird $f(\beta/y) = 2,33$, wie es sein muß. $f(\beta/y)$ ist in Abb. 4 graphisch dargestellt. Bildet man für Legierung 60 und 61 das Verhältnis $\Delta H/\Delta H^2)_0^o y$, so findet man 2,05 bzw. 1,73. Damit folgt aus Abb. 4 für

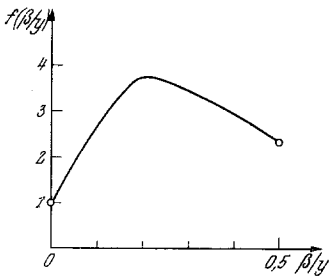


Abb. 4. Die Funktion $f(\beta/y)$.

diese Legierungen $\beta/y \approx 0,05$, das heißt, daß der Anteil der H-Atome auf Tetraederlücken bei etwa 10% liegt. Nimmt man also rein statistische Verteilung der H-Atome auf die Lücken an, so ergibt sich, daß die H-Atome im Wesentlichen die Oktaederplätze besetzen. Die Meßwerte liegen allerdings recht knapp unter denen, die für Tetraederbesetzung gelten würden. Es ist dabei aber zu bedenken, daß alle Meßfehler, die in den gemessenen Werten

enthalten sein könnten, im Sinne einer Linienverbreiterung wirken. Dies gilt für Sättigungsverbreiterung, Feldinhomogenität und Asymmetrie der Kurven wegen zu langer Zeitkonstante.

Es muß nun noch diskutiert werden, in welcher Weise sich Abweichungen von der statistischen Verteilung auswirken können. Es gibt hier zwei Möglichkeiten: 1. Eine Clusterbildung kann das 2. Moment bis auf maximal den Wert erhöhen, der dem voll aufgefüllten Gitter entspricht. Die Tatsache, daß die gemessenen Werte über denen für reine Oktaederlückenbesetzung liegen, wäre auch dadurch gut erklärbar.

Einen ersten Einwand gegen die Überlegungen auf rein statistischer Basis könnte aber die Tatsache bilden, daß eine Auflockerung im Sinne der 2. Annahme das 2. Moment auch senken kann. Unter dieser Voraussetzung könnte auch bei Besetzung von Tetraederlücken das gemessene 2. Moment erhalten werden. Gegen diese Annahme spricht allerdings, daß bei TiH_2 , bei dem ausschließlich Tetraederlücken von Wasserstoff in der gleichen geometrischen Anordnung besetzt werden, ein derartiger Effekt nicht auftritt.

Besetzung der Oktaederlücken zusammen mit einer geringen Tetraederlückenbesetzung oder Clusterbildung ist demnach als das wahrscheinlichste Ergebnis der Untersuchung anzusehen.

Zur völligen Klärung der Frage sind Neutronenbeugungsversuche im Gange.