

CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF $Zr(Hf)_3MO_x$ ($M=Fe, Co, Ni$) HYDRIDES

Zavaliy I.Yu.*¹, Černý R.⁽¹⁾, I.V. Koval'chuck, Denys R.V., Wiesinger G.⁽²⁾, Hilscher G.⁽²⁾

Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova Str., Lviv, 79601, Ukraine

⁽¹⁾ University of Geneva, Laboratory of Crystallography, 24 quai E.-Ansermet, Geneva, Switzerland

⁽²⁾ Institute of Solid State Physics, TU Vienna, Wiedner Hauptstrasse 8-10, A-1040 Vienna, Austria

Introduction

A_3B phases with the Re_3B type structure, formed in zirconium and hafnium-based systems dissolve oxygen up to the composition A_3BO (Zr_3Fe , Zr_3Co) [1] or can be stabilized by oxygen, when such compound does not exist in the binary system (Zr_3NiO and Hf_3NiO) [2]. Hydrides of $Zr_3Fe(Co)$ phases and their crystal structure were investigated in detail [3], hydrides formation by Zr_3NiO_x compounds had been studied earlier by us [4]. In this report we generalize the results of studies of Zr_3MO_x ($M=Fe, Co, Ni$) and Hf_3NiO_x hydrides (deuterides), namely, crystal structure, hydrogen absorption characteristics in dependence on oxygen content, as well as magnetic properties of parent Zr_3FeO_x compound and its hydride.

Results and discussion

Zr_3MO_x ($x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$) alloys were synthesized by arc melting with subsequent annealing at 800°C. $Zr_3Fe(Co)O_x$ compounds are characterized by the homogeneity range from $x=0$ to $x=1.0$. In the case of Zr_3NiO_x alloys the formation of oxygen-stabilized Re_3B -type phase was observed in the homogeneity range $x=0.4 \dots 1.0$, for Hf_3NiO_x this range was $x=0.6 \dots 1.0$. Crystallographic parameters of parent phases Zr_3MO_x and their hydrides were refined based on XRD patterns using the CSD program (see Fig. 1a-b).

The data obtained indicate that the insertion of oxygen atoms results in insubstantial changes in the unit cell volumes of Zr_3FeO_x or to its slight decrease for $Zr_3Co(Ni)O_x$. In contrast, in their hydrides the volume increment per hydrogen atom absorbed increases with the rise in oxygen content from $\Delta V/at.H = 2.195 \text{ \AA}^3$ for $Zr_3FeH_{6.7}$ to 3.378 \AA^3 for $Zr_3FeO_{1.0}H_{5.35}$. This unexpected trend was observed for all Zr_3MO_x studied hydrides (see Fig. 1c-d). This phenomenon was explained by diffusion of oxygen atoms during hydride formation, and was later confirmed by structural analysis.

The crystal structure refinement of the parent compounds Zr_3MO_x confirmed the filling of

octahedral Zr_12Zr_{24} ($4a$) interstices by oxygen atoms.

For the localization of deuterium and oxygen we synthesized deuterides of Zr_3NiO_x and performed neutron diffraction experiments. The profiles (experimental, calculated and differential) for the saturated deuteride of $Zr_3NiO_{0.6}$ are presented in Fig. 2. The structural data refined by the Rietveld method using the program FullProf are provided in Table 1.

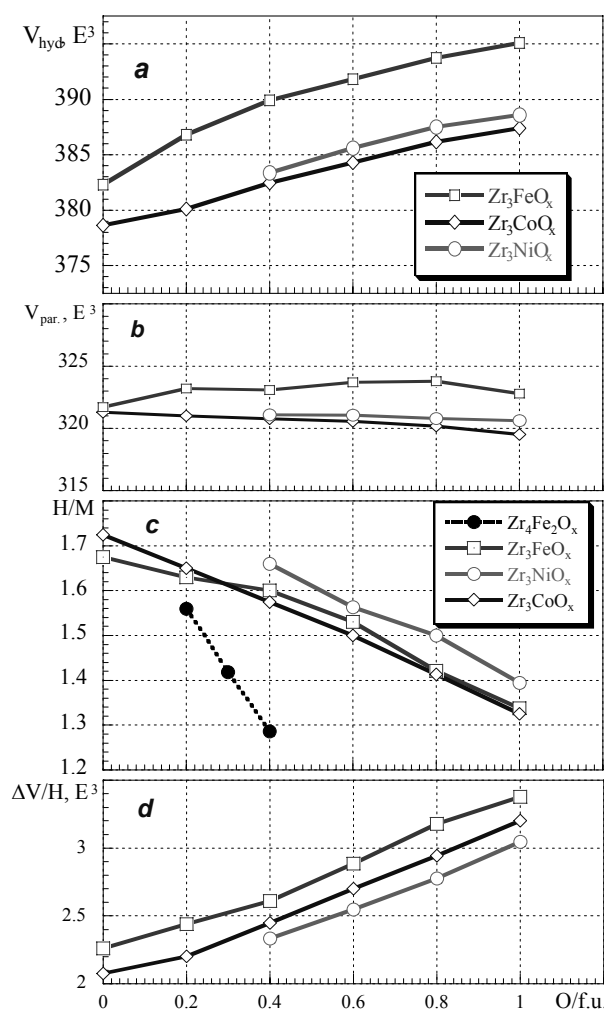


Fig.1. Unit cell volumes of Zr_3MO_x ($M=Fe, Co, Ni$) hydrides (a) and parent compounds (b), hydrogenation capacity – H/M (c) and partial

* Fax: 380 (322) 649427; E-mail: zavaliy@ipm.lviv.ua.

hydrogen-induced expansion of the unit cell (d) as function of the oxygen content (O/f.u.).

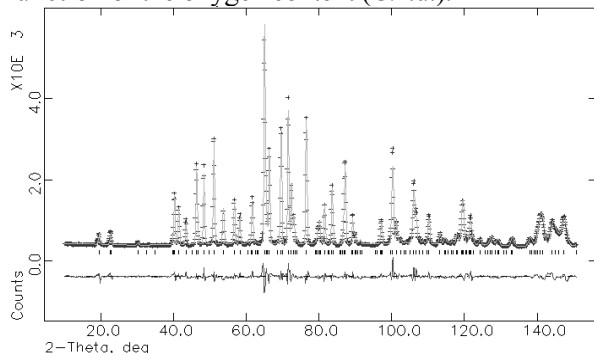


Fig.2. Rietveld plots of neutron powder diffraction data of $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$ deuteride.

Table 1. Atomic parameters of $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$.

Sp. gr.	$Cmcm$ (No.63)				
Lattice	$a = 3.5515(1)$; $b = 11.2291(2)$; $c = 9.6212(1)$ Å				
Radiat.	1.5418 Å (Cu K α) and 1.9114 Å (neutron)				
Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^2$ (Å ²)	G
Zr1 (4c)	0	0.9231(1)	¼	1.56(4)	1
Zr2 (8f)	0	0.3596(1)	0.5528(1)	1.06(3)	1
Ni (4c)	0	0.2266(2)	¼	2.21(6)	1
O (4a)	0	0	0	2.25(5)	0.001(9)
D1 (4c)	0	0.7260(4)	¼	2.25(5)	0.935(15)
O1 (4c)	0	0.7260(4)	¼	2.25(5)	0.065(15)
D2 (8f)	0	0.9017(8)	0.6598(8)	2.25(5)	½
D3 (8f)	0	0.1729(3)	0.9468(3)	2.25(5)	0.93(1)
O3 (8f)	0	0.1729(3)	0.9468(3)	2.25(5)	0.070(1)
D4 (8f)	0	0.4664(3)	0.3740(3)	2.25(5)	0.655(11)
O4 (8f)	0	0.4664(3)	0.3740(3)	2.25(5)	0.345(11)
D5 (8f)	0	0.930(3)	0.623(3)	2.25(5)	0.276(9)

The crystal structure analysis based on the joint refinement of XRD and PND data sets shows an almost complete absence of oxygen from octahedral interstices and its partial occurrence (together with deuterium atoms) in D4, D1 and D3 sites (Fig.3).

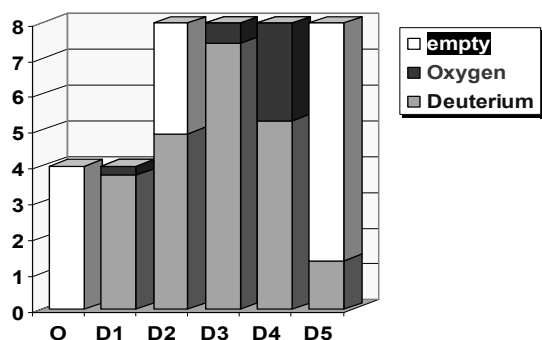


Fig. 3. Diagram of site occupations (atoms/cell) by deuterium and oxygen atoms in $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$

Thus, we have proved that the insertion of hydrogen atoms into the structure causes a displacement of oxygen atoms from octahedral Zr_1Zr_2 ($r=0.83$ Å) interstices into tetrahedral and trigonal-bipyramidal sites. The calculated radii of interstices (D4 – 0.54 Å, D1 – 0.53 Å, D3 – 0.51 Å) confirm the fact that the redistribution of oxygen atoms becomes possible. $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.31}$ was studied by XRD after the removal of deuterium (heating in vacuum at 700°C, $t = 1.5$ h). The crystal structure refinement of desorbed $Zr_3NiO_{0.6}$

revealed the complete return of the oxygen atoms into the initial positions.

In addition we have studied the alloys of the system Hf_3MO_x ($M=Fe,Co,Ni$). After annealing at 950 °C only for the Hf_3NiO_x alloys ($x=0.6...1.0$) the formation of the Re_3B type phase was detected. The study of the hydrides confirmed the phenomenon of oxygen atoms migration into neighboring interstices. The XRD pattern of $Hf_3NiO_{0.6}H_{5.60}$ hydride is shown in Fig. 4, structural data of the main phase with Re_3B -type of structure are given in Table 2.

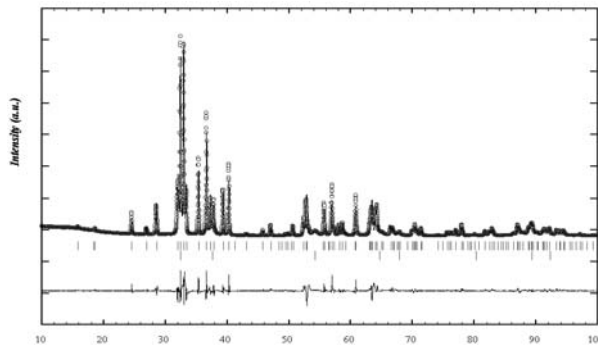


Fig.4. Rietveld plots of X-ray powder diffraction data of $Hf_3NiO_{0.6}H_{5.6}$ hydride (FullProf).

Table 2. Parameters of ‘non-hydrogen’ atoms in the structure of $Hf_3NiO_{0.6}H_{5.6}$ hydride.

Sp. gr.	$Cmcm$ (No.63)				
Lattice	$a = 3.4593(1)$; $b = 11.1731(3)$; $c = 9.5095(2)$ Å				
Radiat.	1.5418 Å (Cu K α)				
Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^2$ (Å ²)	G
Hf1 (4c)	0	0.9227(2)	¼	0.58(6)	1
Hf2 (8f)	0	0.3589(1)	0.5546(1)	0.34(4)	1
Ni (4c)	0	0.2319(5)	¼	1.6(1)	1
O (4a)	0	0	0	2.5(2)	0.0(1)
O1 (8f)	0	0.509(5)	0.363(5)	2.5(2)	0.27(2)

Studies of Zr_3FeH_x hydrides by Moessbauer spectroscopy showed the presence of hydrogen-induced magnetic ordering at low temperatures [5]. In this report we shall discuss the data of magnetic susceptibility measurements and Moessbauer studies of parent Zr_3FeO_x and their hydrides.

This work was carried out in the frame of project INTAS 99-01884 and the INTAS Fellowship grant for Young Scientists YSF 2002-428 (Dr.R.Denys).

References

- Boller H. Über den aufgefüllten Re_3B -Typ in den Systemen (Zr,Hf)-(Fe,Co,Ni)-O. Monatch. Chem. 104 (1973) 545-551.
- MacCay R, Franzen HF. Single crystal X-ray study of Zr_3NiO . J. Alloys and Compounds, 1992; 186: L7-L10.
- Yartys VA, Fjellvåg H, Harris IR et al. H-induced phase transformations and hydrogen ordering in Zr-based intermetallic hydrides. J. Alloys and Compounds, 1999; 293-295:74-87.
- Zavaliy IYu, Černý R, Koval’chuck IV, Saldan IV. Hydrogenation of oxygen-stabilized Zr_3NiO_x compounds. J. Alloys and Compounds, *in press*.
- F. Aubertin, G.L.Whittle, S.J.Campbell, U.Gonser. Hydrogen-induced magnetism in Zr_3Fe hydrides. Phys. Stat. Sol. 104 (1987) 397-402.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИДРИДОВ $Zr(Hf)_3MO_x$ ($M=Fe, Co, Ni$)

Завалий И.Ю.*¹, Черни Р.⁽¹⁾, Ковальчук И.В., Денис Р.В., Визингер Г.⁽²⁾, Хильшер Г.⁽²⁾

Физико-механический институт НАН Украины, 79601 Львов, ул.Научная, 5.

⁽¹⁾ University of Geneva, Laboratory of Crystallography, 24 quai E.-Ansermet, Geneva, Switzerland

⁽²⁾ Institute of Solid State Physics, TU Vienna, Wiedner Hauptstrasse 8-10, A-1040 Vienna, Austria

Введение

Фазы A_3B со структурой типа Re_3B , которые образуются в системах на основе циркония и гафния, растворяют кислород до составов A_3BO (Zr_3Fe, Zr_3Co) [1] или могут быть стабилизированы кислородом, если данное соединение не существует в двойной системе (Zr_3NiO и Hf_3NiO) [2]. Гидриды фаз $Zr_3Fe(Co)$ и их кристаллическая структура исследованы подробно в [3], гидридообразование кислородсодержащих соединений Zr_3MO_x ($M=Fe, Co, Ni$) ранее исследовалось нами [4]. В данном докладе будут обобщены результаты исследования гидридов (дейтеридов) Zr_3MO_x ($M=Fe, Co, Ni$) и Hf_3NiO_x , а именно, рассмотрена их кристаллическая структура, водородсорбционные характеристики в зависимости от содержания кислорода, магнитные свойства гидридов и исходных соединений Zr_3FeO_x .

Результаты и их обсуждение

Сплавы Zr_3MO_x ($x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$) синтезировали дуговой плавкой и отжидали при температуре $800^\circ C$. Для соединений $Zr_3Fe(Co)O_x$ обнаружено область гомогенности от $x=0$ до $x=1.0$. В случае сплавов Zr_3NiO_x наблюдали образование стабилизированной кислородом фазы со структурой типа Re_3B с областью гомогенности $x=0.4 \dots 1.0$ и для $Hf_3NiO_x - x=0.6 \dots 1.0$. Кристаллографические параметры исходных фаз Zr_3MO_x и их гидридов рассчитаны из рентгеновских дифрактограмм с использованием программы CSD (рис.1a-b).

Полученные данные свидетельствуют, что внедрение атомов кислорода приводит к незначительным изменениям объема элементарной ячейки исходной фазы Zr_3FeO_x и его небольшому уменьшению для $Zr_3Co(Ni)O_x$. Наоборот, в гидридах удельное увеличение объема ячейки возрастает с увеличением содержания кислорода и, соответственно, уменьшением содержания водорода от $\Delta V/at.H = 2.195 \text{ \AA}^3$ для $Zr_3FeH_{6.7}$ до 3.378 \AA^3 для $Zr_3FeO_{1.0}H_{5.35}$. Эта неожиданная тенденция наблюдалась для всех гидридов Zr_3MO_x (рис.1c-d) и была объяснена диффузией атомов кислорода во время образования гидридов, что подтверждено результатами структурного анализа.

Уточнение структуры исходных соединений Zr_3MO_x подтвердило заполнение O-атомами октаэдрических пустот Zr_1Zr_2 (4a). Для определения местонахождения дейтерия и кислорода были исследованы методом нейтрографии дейтериды Zr_3NiO_x . Соответствующие профили (экспериментальный, теоретический и разностный) насыщенного дейтерида $Zr_3NiO_{0.6}$ представлены на рис.2. Структурные данные, рассчитанные по методу Ритвельда с помощью программы FullProf, представлены в табл.1.

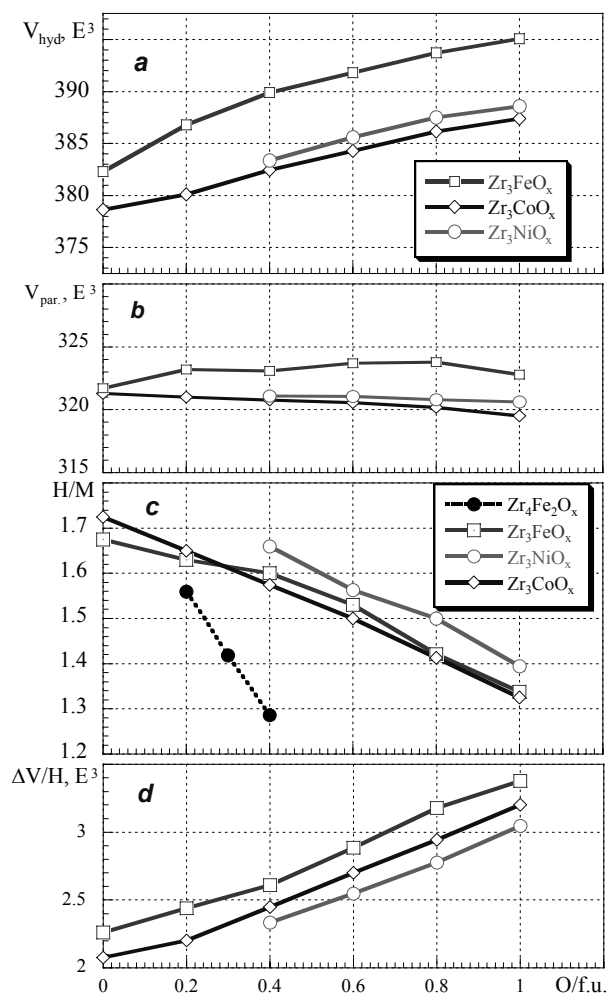


Рис.1. Объемы элементарных ячеек гидридов Zr_3MO_x ($M=Fe, Co, Ni$) (a) и исходных сплавов (b), водородсорбционная емкость (c) и удельное увеличение ячейки гидридов (d) в зависимости от содержания кислорода (O/f.u.).

* Fax: 380 (322) 649427; E-mail: zavaliy@ipm.lviv.ua.

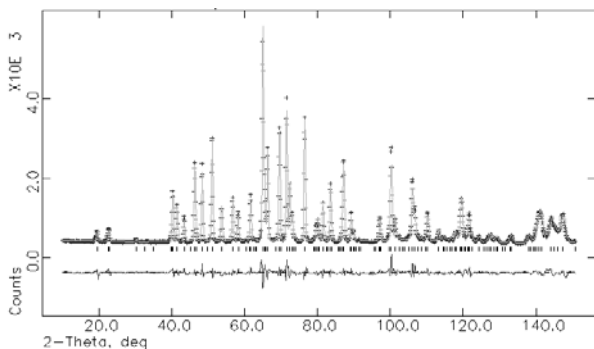


Рис.2. Нейтронографические профили дейтерида $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$.

Табл.1. Параметры атомов $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$.

Cmcm (No.63)					
Пр.гр.	$a = 3.5515(1); b = 11.2291(2); c = 9.6212(1) \text{ \AA}$				
Пар.яч.	$1.5418 \text{ \AA} (\text{Cu K}\alpha) \text{ и } 1.9114 \text{ \AA} (\text{нейтрон.})$				
Излуч.					
Атомы	x	y	z	$U_{iso} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$	G
Zr1 (4c)	0	0.9231(1)	1/4	1.56(4)	1
Zr2 (8f)	0	0.3596(1)	0.5528(1)	1.06(3)	1
Ni (4c)	0	0.2266(2)	1/4	2.21(6)	1
O (4a)	0	0	0	2.25(5)	0.001(9)
D1 (4c)	0	0.7260(4)	1/4	2.25(5)	0.935(15)
O1 (4c)	0	0.7260(4)	1/4	2.25(5)	0.065(15)
D2 (8f)	0	0.9017(8)	0.6598(8)	2.25(5)	1/2
D3 (8f)	0	0.1729(3)	0.9468(3)	2.25(5)	0.93(1)
O3 (8f)	0	0.1729(3)	0.9468(3)	2.25(5)	0.070(1)
D4 (8f)	0	0.4664(3)	0.3740(3)	2.25(5)	0.655(11)
O4 (8f)	0	0.4664(3)	0.3740(3)	2.25(5)	0.345(11)
D5 (8f)	0	0.930(3)	0.623(3)	2.25(5)	0.276(9)

Уточнение кристаллической структуры по рентгеновских и нейтронографических данных демонстрирует практически полное отсутствие атомов кислорода в октаэдрических пустотах и частичное заполнение (вместе с атомами дейтерия) D4, D1 и D3 позиций (рис.3).

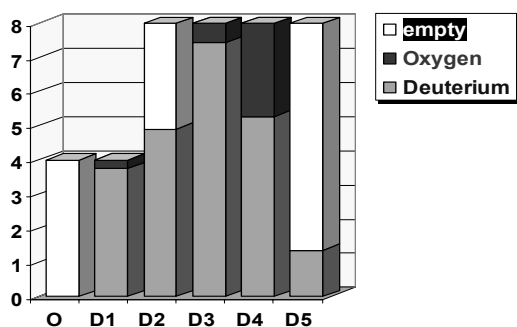


Рис.3. Диаграмма заполнения позиций (ат./ячейку) атомами кислорода и дейтерия в $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$.

Таким образом, нами доказано, что внедрение водорода в структуру вызывает смещение кислорода с октаэдрических пустот Zr_1Zr_2 ($r = 0.83 \text{ \AA}$) в тетраэдрические и тригонально-бипирамидальные позиции. Расчитанные радиусы пустот (D4 – 0.54 \AA , D1 – 0.53 \AA , D3 – 0.51 \AA) подтверждают, что внедрение атомов кислорода является возможным. Рентгеновское исследование образца $Zr_3NiO_{0.6}D_{6.32}$ после удаления дейтерия (нагрев в вакууме при 700°C , $t = 1.5 \text{ ч}$) показало полное возвращение O-атомов в исходные позиции.

Нами также проведено исследование сплавов системы Hf_3MO_x ($M = \text{Fe, Co, Ni}$). После отжига при 950°C только для сплавов Hf_3NiO_x обнаружено образование фазы со структурой Re_3B ($x = 0.6 \dots 1.0$). При исследовании гидридов подтверждено явление миграции кислородных атомов в соседние пустоты. Рентгеновская дифрактограмма гидрида $Hf_3NiO_{0.6}H_{5.6}$ представлена на рис. 4, структурные данные – в табл.2

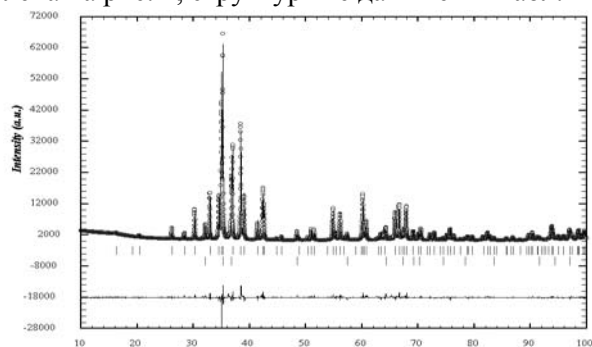


Рис.4. Рентгеновские дифракционные профили гидрида $Hf_3NiO_{0.6}H_{5.6}$ (м-д Ритвельда, FullProf).

Табл.2. Параметры 'неводородных' атомов в структуре гидрида $Hf_3NiO_{0.6}H_{5.6}$.

Cmcm (No.63)					
Пр.гр.	$a = 3.4593(1); b = 11.1731(3); c = 9.5095(2) \text{ \AA}$				
Пар.яч.	$1.5418 \text{ \AA} (\text{Cu K}\alpha)$				
Излуч.					
Атомы	x	y	z	$U_{iso} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$	G
Hf1 (4c)	0	0.9227(2)	1/4	0.58(6)	1
Hf2 (8f)	0	0.3589(1)	0.5546(1)	0.34(4)	1
Ni (4c)	0	0.2319(5)	1/4	1.6(1)	1
O (4a)	0	0	0	2.5(2)	0.0(1)
O1 8(f)	0	0.509(5)	0.363(5)	2.5(2)	0.27(2)

Исследование гидридов Zr_3FeH_x методом месс-бауэровской спектроскопии показало существование водород-индуцированного магнитного упорядочения при низких температурах [5]. В данном докладе будут обсуждены данные измерения магнитной восприимчивости и месс-бауэровского исследования гидридов и исходных соединений Zr_3FeO_x .

Данная работа выполнена в рамках проекта INTAS 99-01884 и стипендии INTAS для молодых ученых YSF 2002-428 (Р.Денис).

Литература:

1. Boller H. Über den aufgefüllten Re_3B -Typ in den Systemen $(Zr, Hf)-(Fe, Co, Ni)-O$. Monatch. Chem, 1973; 104: 545-551.
2. MacCay R, Franzen HF. Single crystal X-ray study of Zr_3NiO . J. Alloys and Compounds, 1992; 186: L7-L10.
3. Yartys VA, Fjellvåg H, Harris IR et al. H-induced phase transformations and hydrogen ordering in Zr-based intermetallic hydrides. J. Alloys and Compounds, 1999; 293-295:74-87.
4. Zavaliy IYu, Černý R, Koval'chuck IV, Saldan IV. Hydrogenation of oxygen-stabilized Zr_3NiO_x compounds. J. Alloys and Compounds, in press.
5. F. Aubertin, G.L.Whittle, S.J.Campbell, U.Gon-ser. Hydrogen-induced magnetism in Zr_3Fe hydrides. Phys. Stat. Sol. 104 (1987) 397-402.