

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków
www.ifj.edu.pl/publ/hab
Kraków 2012

**Przemiany strukturalne i magnetyczne wywołane absorpcją
wodoru w związkach ziem rzadkich z manganem
o strukturze typu faz Lavesa C14 i C15**

Andrzej Budziak
Rozprawa habilitacyjna

Wydano nakładem Instytutu Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego

Polskiej Akademii Nauk

Kraków 2012

Recenzent: Prof. dr hab. Piotr Zieliński

ISBN 978 – 83 – 934248 – 9 – 4

Serdecznie dziękuję

*Wszystkim Koleżankom i Kolegom
z Zakładu Badań Strukturalnych IFJ PAN
oraz Zakładu Fizyki Ciała Stałego AGH za
współpracę i tworzenie milej atmosfery
towarzyszącej powstawaniu pracy,*

*a moim Najbliższym za cierpliwość
i wyrozumiałość.*

Spis treści

Indeks używanych symboli, skrótów i określeń.....	7
WSTĘP.....	9
1 Fazy Lavesa i związki RMn_2	13
1.1 Faza typu C14.....	14
1.2 Faza typu C15.....	15
1.3 Związki RMn_2 – podstawowe własności fizyczne.....	16
2 Wodór w metalach.....	20
3 Wodorki ziem rzadkich z manganem typu RMn_2H_x – przegląd literaturowy.....	24
3.1 Wodorki $RMn_2H_{x < 4.5}$	25
3.1.1 Wodorki o strukturze regularnej.....	25
3.1.2 Deuterki $RMn_2D_{4.0 \div 4.4}$	32
3.1.3 Wodorki o strukturze heksagonalnej.....	33
3.2 Wodorki RMn_2H_x otrzymywane pod wysokim ciśnieniem.....	39
4 Preparatyka próbek, techniki pomiarowe i opracowanie wyników.....	42
4.1 Preparatyka próbek.....	42
4.2 Techniki pomiarowe i opracowywanie wyników.....	45
5 Własności fizyczne wodorków $HoMn_2H_x$	46
5.1 Pomiary strukturalne $HoMn_2H_x$ _C15.....	46
5.1.1 $T = 300$ K.....	46
5.1.2 $HoMn_2H_x$ _C15, $0 \leq x \leq 2.0$, pomiary w funkcji temperatury.....	49
5.1.3 $HoMn_2H_x$ _C15, $2.0 \leq x \leq 4.3$	56
5.2 Pomiary magnetyczne $HoMn_2H_x$ _C15.....	62
5.2.1 Pomiary $M(H)$, $T = 4.2$ i 77 K.....	64
5.2.2 $M(T)$ dla koncentracji $x \leq 2.0$	64
5.2.3 $M(T)$ dla koncentracji $x \geq 2.5$	65
5.3 Pomiary strukturalne $HoMn_2H_x$ _C14.....	67
5.3.1 $T = 300$ K.....	67

5.3.2	HoMn ₂ H _x _C14, 0 ≤ x ≤ 4.5, pomiary w funkcji temperatury	69
5.3.3	Dane krystalograficzne.....	76
5.4	Pomiary magnetyczne wodorków HoMn ₂ H _x _C14.....	79
5.4.1	Pomiary $M(H)$	79
5.4.2	Pomiary $M(T)$, 0 ≤ x ≤ 3.0	80
5.4.3	Pomiary $M(T)$, x ≥ 3.5	81
5.5	Porównanie własności fizycznych wodorków HoMn ₂ H _x _C14 i C15.	83
6	Własności fizyczne NdMn ₂ H _x	88
6.1	Wyniki badań strukturalnych.....	88
6.2	Pomiary magnetyczne.....	92
6.3	Podsumowanie.....	94
7	Pomiary neutronowe RMn ₂ (H/D) _x	96
7.1	Deuterki o strukturze regularnej	96
7.1.1	TbMn ₂ D _{3.0} i TbMn ₂ (H+D) _{3.0}	96
7.1.2	DyMn ₂ D _{2.0}	103
7.1.3	Dyskusja wyników pomiarowych	105
7.2	HoMn ₂ D _{4.5} _C14.....	109
8	Podsumowanie	111
	Literatura	116

Indeks używanych symboli, skrótów i określeń

d_c	– Odległość krytyczna
$g.p.$	– Grupa przestrzenna
g_J	– Czynniki Landégo
H	– Natężenie pola magnetycznego
H/f.u.	– Liczba atomów wodoru na formułę chemiczną związku
k	– Wektor propagacji
k_B	– stała Boltzmana
M	– Namagnesowanie
μ	– Moment magnetyczny
μ_B	– Magneton Bohra
μ_{eff}	– Efektywny moment magnetyczny
μ_t	– Całkowity moment magnetyczny
I	– Natężenie
T	– Temperatura
T_c	– Temperatura porządkowania magnetycznego
T_N	– Temperatura Néela
T_s	– Temperatura przemian strukturalnych
θ	– Kąt rozproszenia
θ	– Temperatura Weissa
R	– Pierwiastek ziemi rzadkiej
R	– Stała gazowa
$RMn_2(H+D)_x$	– Skrót pełnego zapisu wzoru wodorodeuterku $RMn(H_{0.34}D_{0.66})_x$
”wodorek $x = 2.0$ ”	– Określenia tego typu oznaczają, że w danym rozdziale/akapicie jest mowa o konkretnym wodorku z zawartością wodoru $x = 2.0$ H /f.u.

Odniesienia jednostek wykorzystanych w pracy do jednostek obowiązujących:

$$1 \text{ Oe} = (1/4\pi) \cdot 10^3 \text{ A/m}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$$

$$1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2/\text{g}$$

WSTĘP

Związki RT_2 , gdzie R jest pierwiastkiem ziem rzadkich (w tym również Y i Sc), a T – metalem przejściowym 3d ($T = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$) należą do międzymetalicznych układów typu faz Lavesa. Związki te odznaczają się dużą łatwością absorbowania i desorbowania wodoru, co już czyni je atrakcyjnymi, z punktu widzenia możliwego ich praktycznego wykorzystania, jako bezpiecznego magazynu wodoru. Szczególnie interesującym problemem wydaje się wpływ zaabsorbowanego wodoru w takich materiałach na sekwencje przemian strukturalnych prowadzących do różnic w charakterze uporządkowania magnetycznego.

Już same wyjściowe związki RT_2 wykazują bardzo zróżnicowane własności magnetyczne będące wynikiem oddziaływania dwóch podsieci magnetycznych: podsieci zlokalizowanych momentów magnetycznych pierwiastka R i podsieci metalu 3d o charakterze pasmowym. Szczególnie ta druga podsieć ma silny wpływ na różnorodność zachowań magnetycznych. Związki $R\text{Fe}_2$ charakteryzują się wysokimi temperaturami Curie, a moment magnetyczny żelaza wynoszący $(1.4 \div 1.7) \mu_B$ jest niemal niezależny od R [1]. W związkach $R\text{Co}_2$ moment magnetyczny atomu kobaltu silnie zależy od atomu R . Związki YCo_2 i LuCo_2 podobnie jak i YNi_2 i LuNi_2 są paramagnetykami Pauliego [2,3] a PrNi_2 i TmNi_2 – paramagnetykami Van Vlecka [4,5], podczas gdy inne $R\text{Ni}_2$ wykazują uporządkowanie ferromagnetyczne z niską temperaturą Curie [6].

Wszystkie związki RT_2 ($T: \text{Fe, Co, Ni}$) krystalizują w strukturze typu faz Lavesa $C15$ o zbliżonych parametrach sieciowych [2,7].

Szczególne zróżnicowanie przemian fizycznych wykazują związki ziem rzadkich z manganem ($R\text{Mn}_2$). Związki te krystalizują w strukturach typu faz Lavesa $C14$ lub $C15$ przechodząc złożone przemiany strukturalne w funkcji temperatury, a temperatury porządkowania magnetycznego zawierają się w przedziale od kilkunastu do około 105 K [8]. Struktury magnetyczne związków $R\text{Mn}_2$ należą do słabo poznanych i trudnych w jednoznacznej interpretacji (np. dla związku YMn_2 podawane są cztery różne modele magnetyczne [9,10,11,12], a dla TbMn_2 – dwa [13,14,15]).

W związkach $R\text{Mn}_2$ momenty magnetyczne Mn mogą przyjmować stosunkowo duże wartości (powyżej $2 \mu_B$), wartości zerowe, a także, jak to ma miejsce w przypadku HoMn_2 , mogą występować tylko na części atomów Mn. Ta różnorodność zachowań magnetycznych ma bezpośredni związek z odległością między najbliższymi atomami Mn ($d_{\text{Mn-Mn}}$). Jeśli odległość $d_{\text{Mn-Mn}}$ jest bliska pewnej krytycznej odległości $d_C \approx 2.66 \text{ \AA}$ obserwowany jest niestabilny stan podsieci Mn (tylko część atomów Mn niesie moment magnetyczny). W innych przypadkach, gdy $d_{\text{Mn-Mn}} < d_C$ podsieć Mn jest nieaktywna magnetycznie, natomiast, gdy $d_{\text{Mn-Mn}} > d_C$ każdy atom Mn obdarzony jest momentem magnetycznym [16,17].

Związki HoMn_2 oraz SmMn_2 krystalizują w stabilnej fazie heksagonalnej typu $C14$ lub regularnej typu $C15$ w zależności od przeprowadzonej preparatyki próbki.

Wodór wprowadzony do związków RMn_2 powoduje drastyczne zmiany zarówno strukturalne jak i magnetyczne. Przede wszystkim obserwuje się silny wzrost objętości komórki elementarnej i podwyższenie temperatury porządkowania magnetycznego, a także przebudowę struktury krystalicznej i magnetycznej. Kompleksowe badania własności strukturalnych i magnetycznych wodorków/deuterków $\text{RMn}_2(\text{H/D})_{x < 4.5}$ były zapoczątkowane w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego (ZFCS) na Akademii Górniczo-Hutniczej w grupie prof. dr. hab. Henryka Figła. Jednymi z pierwszych przebadanych były wodorki YMn_2H_x oraz DyMn_2H_x [18,19]. Wpływ wodoru na własności fizyczne wodorków wybranych związków ziem rzadkich z manganem (TbMn_2H_x , GdMn_2H_x oraz $\text{SmMn}_2\text{H}_{2.0}$ i $\text{ErMn}_2\text{H}_{1.0\text{ i }2.0}$) był tematem rozprawy doktorskiej autora niniejszej monografii. Tematyka pracy doktorskiej opierała się głównie na opracowaniu strukturalnych i magnetycznych diagramów fazowych wodorków o strukturze regularnej (związki z Tb i Gd). Wstępne badania strukturalnych przejść fazowych i skorelowanych z nimi przemian magnetycznych w wodorkach o strukturze heksagonalnej, a w szczególności otrzymane rezultaty były bardzo obiecujące. Zrodziła się idea, jak najszerszego kompleksowego przebadania oraz stworzenia ogólnego syntetycznego modelu przemian strukturalnych i magnetycznych wodorków RMn_2H_x otrzymanych na bazie stabilnych związków RMn_2 .

W celu poznania i wyjaśnienia właściwości fizycznych wodorków związków innych ziem rzadkich z manganem podjęto badania, których wyniki zamieszczono w niniejszej monografii. Dotyczą one wodorków o strukturze heksagonalnej ErMn_2H_x [20], NdMn_2H_x [21], wodorków o strukturze heksagonalnej i regularnej HoMn_2H_x $C14$ i $C15$ [22,23], deuterków $\text{ErMn}_2\text{D}_{2.0}$ [24], $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ [25] oraz $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$ i $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5}$ $C14$ [26]. Aby uzyskać kompleksowy ich obraz, w monografii przedstawiono wyniki badań strukturalnych uzyskanych zarówno metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, synchrotronowego jak i dyfrakcji neutronów oraz wyniki badań magnetycznych. Podstawienie deuteru zamiast wodoru nie prowadziło do zmian strukturalnych i magnetycznych w próbkach.

Otrzymane wyniki badań przemian strukturalnych i magnetycznych wodorków RMn_2H_x stały się inspiracją do przeprowadzenia również badań kalorymetrycznych, których wyniki przedstawiono w pracach [27,28,29]. Badania te w znacznym stopniu potwierdziły wnioski wynikające z badań strukturalnych i magnetycznych (wzrost temperatury porządkowania magnetycznego wodorków wraz ze wzrostem koncentracji wodoru, zaobserwowanie pików odpowiadających przemianom strukturalnym – w tym również rozpadom typu spinodalnego). Ponadto, zaobserwowano duży dodatkowy wkład do ciepła właściwego związanego z obecnością wodoru w szerokim zakresie temperatur, a jednocześnie stwierdzono, że wraz ze wzrostem koncentracji wodoru następuje usztywnienie sieci krystalicznej obserwowane jako obniżenie wkładu sieciowego do ciepła właściwego w niskich temperaturach.

Wyniki badań strukturalnych i magnetycznych wodorków $RMn_2H_{x < 4.5}$ stanowiły również punkt wyjściowy dla prac teoretycznych rozszerzonych na związki RT_2 o strukturze regularnej i ich wodorków. W pracy [30] dyskutowano m.in. możliwe strukturalne przejścia fazowe w związkach wyjściowych jak i pozycje wodoru, jakie wodór może zająć w zależności od promienia atomu ziemi rzadkiej i nominalnej koncentracji wodoru metodą analizy symetrycznej opartej na teorii grup i reprezentacji. Metoda ta pozwala określić możliwość wystąpienia różnych przejść fazowych jak również grupę symetrii struktury finalnej. Rozszerzenie tej metody na przejścia typu porządek – nieporządek umożliwia zastosowanie jej do badań porządkowania się wodoru i stowarzyszonych z nim deformacji. Przewidywania teoretyczne były konfrontowane m.in. z wynikami doświadczalnymi otrzymanymi dla wodorków/deuterków $RMn_2(H/D)_x$ otrzymanymi przez autora monografii.

Wymienione powyżej wodorki nazywane są czasami związkami niskonawodorowanymi. Otrzymuje się je pod stosunkowo niskim ciśnieniem (poniżej 0.5 MPa), a zawartość wodoru na ogół nie przekracza 4.5 H/f.u. Bardzo istotnym wkładem do zrozumienia zachowań wodorków RMn_2H_x są badania próbek o wysokich zawartościach wodoru, powyżej 4.5 H/f.u.. Wodorki te otrzymywane są przy ciśnieniach wodoru rzędu kilkudziesięciu MPa i wyższych. W ostatnich latach udało się zsyntezować deuterki $RMn_2D_{6.0}$ (R : Y, Er, Dy, Ho, Gd) oraz $Dy_xY_{1-x}Mn_2D_{6.0}$, które wykazały szereg odmiennych cech w porównaniu do związków niskonawodorowanych (m.in. inne obsadzenie pozycji krystalograficznych przez wodór czy brak występowania rozpadów typu spinodalnego). Szersze omówienie własności deuterków $RMn_2D_{6.0}$ przedstawiono w rozdz. 3.2.

Również ciekawe wnioski wypływają z badań wodorków związków ziem rzadkich z żelazem. Porównanie własności fizycznych wodorków RT_2H_x , gdzie R : Y, Tb, Gd, a T : Mn, Fe przedstawiono w pracy [31].

Przedstawiony, skrótowy przegląd tematyki wodorków związków ziem rzadkich z manganem wskazuje na jego dużą atrakcyjność zarówno od strony doświadczalnej jak i teoretycznej.

W rozdziale 1 przedstawiono literaturowe omówienie własności związków RMn_2 z uwzględnieniem własności strukturalnych faz Lavesa typu C14 i C15. Rozdział 2 poświęcono zagadnieniu wodoru w metalach. W rozdziale 3 zebrano wyniki pomiarów strukturalnych i magnetycznych dotychczas przebadanych wodorków RMn_2H_x . W rozdziale tym zawarto również omówienie pełnych wyników badań dla wodorków $ErMn_2H_x$ i deuterku $ErMn_2D_{2.0}$ (rozdz. 3.1.3.1) będących rozwinięciem i uzupełnieniem wstępnych wyników otrzymanych w doktoracie. Rozdział 4 poświęcono opisowi preparatyki próbek. Rozdział 5 przedstawia analizę i porównanie wyników pomiarów rentgenowskich i magnetycznych wodorków $HoMn_2H_x$ o strukturze heksagonalnej i regularnej. Rozdział 6 omawia własności fizyczne wodorków $NdMn_2H_x$. Rozdział 7 poświęcono omówieniu wyników pomiarów neutronowych deuterków $TbMn_2D_{3.0}$, $DyMn_2D_{2.0}$ i $HoMn_2D_{4.5}$. Rozdział 8 stanowi syntetyczne przedstawienie wyników badań otrzymanych dotychczas wodorków RMn_2H_x .

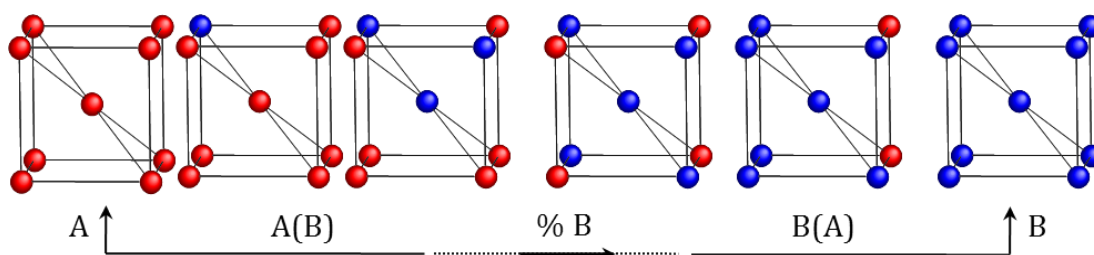
W monografii:

1. Wykazano, że własności fizyczne badanych układów są podobne i słabo zależą od typu struktury (C14, C15) fazy Lavesa.
2. Wykazano, że udział pierwiastków f–elektronowych w formowaniu własności fizycznych jest podobny i słabo zależy od pierwiastka ziemi rzadkiej.
3. Przedstawiono strukturalne i magnetyczne diagramy fazowe dla wodorków ErMn_2H_x , NdMn_2H_x oraz HoMn_2H_x (na bazie związków HoMn_2H_x C14 i C15).
4. Stwierdzono, że wodór wywołuje silny wzrost temperatur porządkowania magnetycznego na skutek zwiększenia odległości pomiędzy atomami manganu.
5. Stwierdzono, że wszystkie wodorki RMn_2H_x w stanie uporządkowanym magnetycznie są ferrimagnetykami, a ich wypadkowe namagnesowanie silnie zależy od koncentracji wodoru.
6. Opisano i wyjaśniono struktury magnetyczne deuterków $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ i $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$.
7. Skonstruowano ogólny model diagramu z zakresami występowania faz krystalograficznych we wszystkich badanych wodorkach RMn_2H_x .

Prezentowane w pracy wyniki są owocem współpracy z naukowymi ośrodkami zagranicznymi z Austrii, Francji i Niemiec. Wszystkie próbki związków wyjściowych RMn_2 zostały przygotowane przez autora. Wodorowanie/deuterowanie próbek przeprowadzono w Akademii Górniczo – Hutniczej oraz w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Pomiary strukturalne i magnetyczne przeprowadzono w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN oraz w Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie. Autor był głównym wykonawcą wszystkich prezentowanych w monografii pomiarów neutronowych, przeprowadzonych w Instytucie Laue – Langevina (ILL) w Grenoble oraz w Helmholtz–Zentrum Berlin (HZB) w Berlinie.

1 Fazy Lavesa i związki RMn_2

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych i najchętniej badanych grup ciał stałych są fazy metaliczne. Fazy te dzielimy na fazy proste (pierwiastki metaliczne), roztwory stałe oraz fazy międzymetaliczne. Do roztworów stałych zalicza się roztwory podstawieniowe oraz międzywęzłowe. Przykład powstawania roztworu podstawieniowego ciągłego pokazano na Rys. 1.1.



Rys. 1.1 Schemat powstawania roztworu ciągłego metalicznego

Roztwory międzywęzłowe powstają wtedy, gdy względnie małe atomy pierwiastka rozpuszczonego nie zajmują położeń atomowych, lecz położenia w lukach międzywęzłowych rozpuszczalnika. Cechą charakterystyczną roztworów stałych jest to, że zachowują strukturę krystalograficzną rozpuszczalnika.

Fazy międzymetaliczne (pośrednie) przybierają struktury krystaliczne różne od struktur poszczególnych składników fazy. Ogólnie, fazy międzymetaliczne opisuje się wzorem A_nB_m i dzieli na następujące typy stosownie do przyjętej klasyfikacji:

- Fazy o gęstym wypełnieniu przestrzeni (fazy Lavesa) – klasyfikowane ze względu na wielkość atomów/ionów.
- Fazy elektronowe – klasyfikowane ze względu na stężenie elektronowe, tzn. stosunek liczby elektronów walencyjnych do liczby atomów w komórce elementarnej (C_{el}).
- Fazy o wiązaniach mieszanych, metaliczno – jonowych i metaliczno – kowalencyjnych.

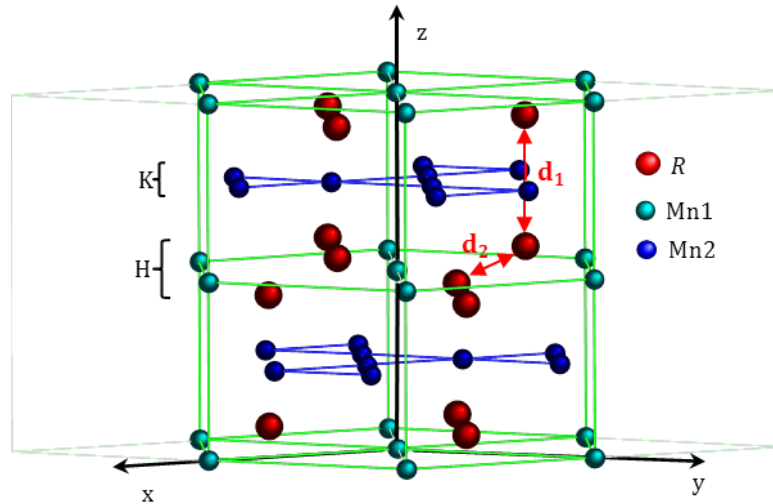
Do najważniejszych własności faz Lavesa należy zaliczyć:

- Są stopami metali o ogólnym wzorze stechiometrycznym AB_2 ,
- Głównym czynnikiem wpływającym na ich powstanie jest stosunek promieni atomów składników: r_A/r_B równy, teoretycznie, 1.225. W rzeczywistości stosunek ten dla faz Lavesa zawiera się w granicach (1.05 ÷ 1.68). A – atomy większe – (np. R: ziemie rzadkie), B – atomy mniejsze (np. Cu, Zn, Fe, Mn, Cr...),
- Nie tworzą roztworów wtórnych,
- Wykazują prawie czysto metaliczny typ wiązania,
- Są fazami o najgęstszym wypełnieniu przestrzeni,
- Krystalizują w jednym z trzech homoeotypycznych typów: C14, C15 i C36, o czym decyduje wartość stężenia elektronowego C_{el} .

Związki ziem rzadkich z manganem (RMn_2) krystalizują wyłącznie w fazach typu C14 lub C15.

1.1 Faza typu C14

Struktura heksagonalna fazy typu C14 (MgZn_2) należy do grupy przestrzennej $P6_3/m\ 2/m\ 2/c$. Komórka elementarna (Rys. 1.2) zawiera 4 atomy R w pozycjach $4f$ oraz 8 atomów Mn: 2 atomy Mn1 w pozycjach $2a$ oraz 6 atomów Mn2 w pozycjach $6h$. Liczba stechiometrycznych drobin wynosi 4. Pełny opis położenia atomów w komórce zawiera Tabela 1–1.



Rys. 1.2 Komórka elementarna fazy Lavesa typu C14.

Tabela 1–1 Pozycje krystalograficzne atomów w komórce elementarnej fazy typu C14.

Atom	Liczebność pozycji Symbol Wyckoffa Symetria własna punktu	Współrzędne punktów symetrycznie równoznacznych	
Mg (R)	$4f(3m)$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$; $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - z$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} + z$	$z = 1/16$
Zn1 (Mn1)	$2a(\bar{3}m)$	$0\ 0\ 0$; $0\ 0\ \frac{1}{2}$	$x = -1/6$
Zn2 (Mn2)	$6h(mm)$	$\pm \left(x\ 2x\ \frac{1}{4} ; x\ \bar{x}\ \frac{1}{4} ; 2\bar{x}\ \bar{x}\ \frac{1}{4} \right)$	

W komórce fazy typu C14 można wyróżnić charakterystyczną warstwową budowę (Rys. 1.2). Pierwsza warstwa (H) zawierająca atomy R i Mn1 jest nieznacznie pofałdowana – niemieszczące się w płaszczyźnie manganowej atomy ziemi rzadkiej zostały wypchnięte poza nią o $z \approx 1/16$ [32]. Drugą warstwę (K) tworzą wyłącznie atomy Mn2 ułożone w postaci płaszczyzn typu *kagomé*. Taki zespół dwóch warstw (H+K) stanowi podstawowy budulec strukturalny faz Lavesa o składzie stechiometrycznym AB_2 . Dublety tego typu mogą się układać względem siebie na różne sposoby tak by utworzyć strukturę o największej gęstości. W omawianym przypadku można powiedzieć o naprzemiennym ułożeniu dubletów (H i K) wzdłuż osi z , tzn. każdy kolejny dublet (H + K) powstaje

poprzez obrót poprzednika o kąt 180° wokół osi z i przesunięciu o stały wektor ($1/2$ wysokości komórki) wzdłuż osi z .

Odległości pomiędzy najbliższymi atomami Mn wynoszą odpowiednio:

$$d_{Mn2-Mn2} = a (3x^2 + 1/6)^{1/2},$$

$$d_{Mn1-Mn2} = (3x^2 a^2 + c^2/16)^{1/2};$$

gdzie: a i c parametry sieciowe komórki, a $x \approx -1/6$.

Odległości te są sobie równe tylko w przypadku idealnej struktury heksagonalnej, tzn., gdy $c/a = (8/3)^{1/2} \approx 1.633$. Wtedy też każdy Mn2 ma 4 najbliższych Mn2, a Mn1 ma 6 najbliższych Mn2.

W przypadku atomów R można również wyróżnić dwie odległości d_1 i d_2 między najbliższymi atomami R (Rys. 1.2), wynoszące odpowiednio:

$$d_1 = d_{R-R} = c (1/2 - 2z),$$

$$d_2 = d'_{R-R} = (a^2/3 + (2cz))^2)^{1/2};$$

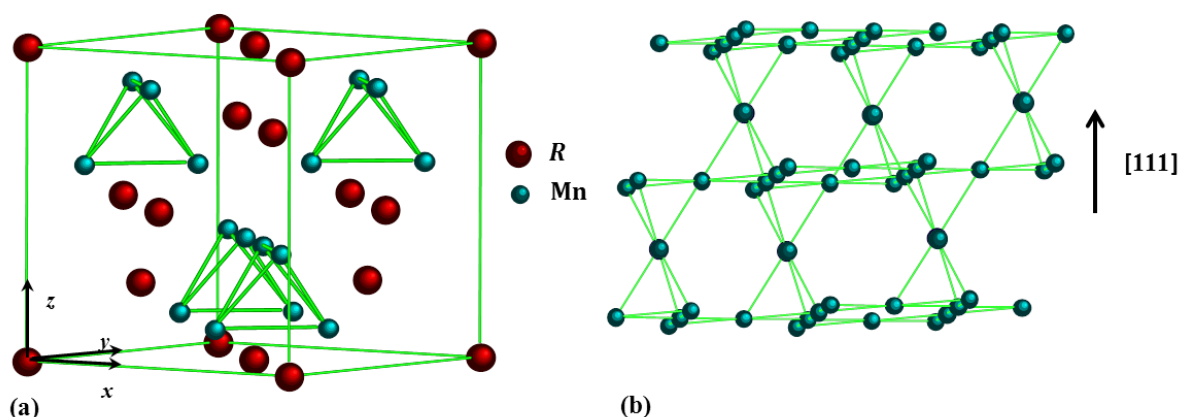
gdzie: $z \approx 1/16$ oznacza przesunięcie atomu R poza płaszczyznę wyznaczoną przez Mn1. Dalsze odległości między atomami wynoszą:

$$d_{R-Mn1} = (a^2/3 + c^2/16)^{1/2},$$

$$d_{R-Mn2} = (a^2/3 + x + 3x^2 c^2(1/4 - z))^2)^{1/2}$$

1.2 Faza typu C15

Struktura krystalograficzna fazy typu C15 ($MgCu_2$) jest siecią regularną, powierzchniowo centrowaną (fcc) należąca do grupy przestrzennej $F 4_1 / d \bar{3} 2/m$. Komórka elementarna związku RMn_2 zawiera 16 atomów Mn i 8 atomów R (Rys. 1.3) – liczba stechiometrycznych drobin wynosi 8.



Rys. 1.3 (a) komórka elementarna fazy typu C15, (b) sieć manganowa.

Pozycje atomów w komórce elementarnej fazy typu C15 zawiera Tabela 1–2.

Tabela 1–2. Położenia atomów w komórce elementarnej fazy typu C15:

Atom	Liczebność pozycji Symbol Wyckoffa Symetria własna punktu	Współrzędne punktów symetrycznie równoznacznych: $(0\ 0\ 0; 0\ 0\ \frac{1}{2}; \mathcal{C}) +$
R	8 $a(\bar{4}3m)$	$0\ 0\ 0; \frac{1\ 1\ 1}{4\ 4\ 4}$
Mn	16 $d(\bar{3}m)$	$\frac{5\ 7\ 7}{8\ 8\ 8}; \frac{7\ 7\ 5}{8\ 8\ 8}; \frac{5\ 5\ 5}{8\ 8\ 8}; \frac{7\ 5\ 7}{8\ 8\ 8}$

Zarówno pozycje atomów R jak i Mn są krystalograficznie równoważne. Atomy ziemi rzadkiej tworzą szkielet sieci *fcc* – niektóre z nich lokują się wewnątrz komórki. Z kolei atomy Mn tworzą cztery tetraedry manganowe układające się w charakterystyczne łańcuchy na bazie płaszczyzn *kagomé*, wzdłuż osi głównej komórki elementarnej (Rys. 1.3b). Koordynacja atomów w komórce fazy typu C15 jest następująca:

Atom R sąsiaduje z 12 Mn w odległości: $d_{R-Mn} = a(11)^{1/2}/8 = 0.415 a$,
z 4 R w odległości: $d_{R-R} = a(3)^{1/2}/4 = 0.433 a$,

Atom Mn sąsiaduje z 6 Mn w odległości: $d_{Mn-Mn} = a(2)^{1/2}/4 = 0.354 a$.

Zarówno w fazie typu C14 jak i C15 atom R ma 12 najbliższych Mn.

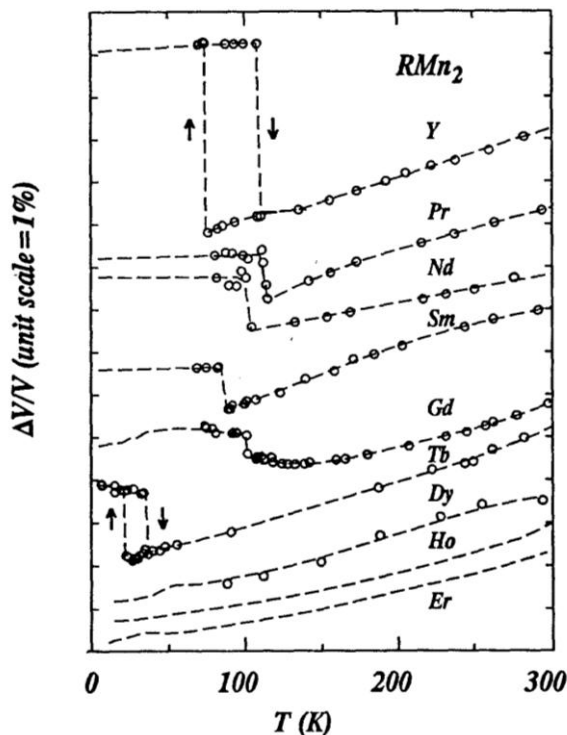
Fazy typu C14 i C15 należą do struktur najgęstszego wypełnienia przestrzeni.

1.3 Związki RMn_2 – podstawowe własności fizyczne

O tym, czy związek RMn_2 krystalizuje w fazie heksagonalnej typu C14 czy regularnej typu C15 w znacznym stopniu decydują promienie jonowe ziem rzadkich. Ogólnie – stopy manganu z ziemiami rzadkimi o małych i dużych promieniach jonowych (R: Sc, Pr, Nd, Er, Tm, Lu, Th) krystalizują w strukturze heksagonalnej, natomiast z ziemiami rzadkimi o pośrednich promieniach jonowych (R: Y, Gd, Tb, Dy) krystalizują w strukturze regularnej [7,33,34]. Związki $SmMn_2$ i $HoMn_2$ wykazują polimorfizm – krystalizują w fazie typu C14 lub C15 w zależności od preparatyki związku [35]. Pozostałe pierwiastki (R: La, Ce, Eu, Yb) nie tworzą stabilnych związków międzymetalicznych z Mn. Związki RMn_2 były szeroko badane, m.in. z powodu ich bardzo ciekawych własności strukturalnych i magnetycznych.

W związkach (Tb,Gd,Sm,Nd,Pr,Y) Mn_2 obserwuje się przejście fazowe pierwszego rodzaju – temperaturowe pomiary dylatometryczne i dyfrakcji rentgenowskiej ujawniły znaczne skoki objętości komórek elementarnych tych stopów w temperaturach poniżej 105 K [8] (Rys. 1.4). Poniżej temperatur przemian strukturalnych zaobserwowano również porządkowanie magnetyczne [36,37,38]. Największą, bo blisko 5 % zmianę objętości, zarejestrowano dla YMn_2 . Ten znaczny efekt magnetoobjętościowy związany jest z pojawianiem się dobrze zlokalizowanego momentu magnetycznego podsieci Mn ($\sim 2.7\mu_B$) poniżej temperatury porządkowania magnetycznego [39].

Dla związków $(Er, Ho, Dy)Mn_2$ nie obserwowano skokowych zmian objętości w funkcji temperatury – ulegają one przejściu fazowemu drugiego rodzaju w zakresie temperatur $(15 \div 35)$ K [40,41].



Rys. 1.4. Względne zmiany objętości komórek elementarnych związków RMn_2 w funkcji temperatury. Linie przerywane – pomiary dylatometryczne, otwarte kółka – pomiary XRD [8].

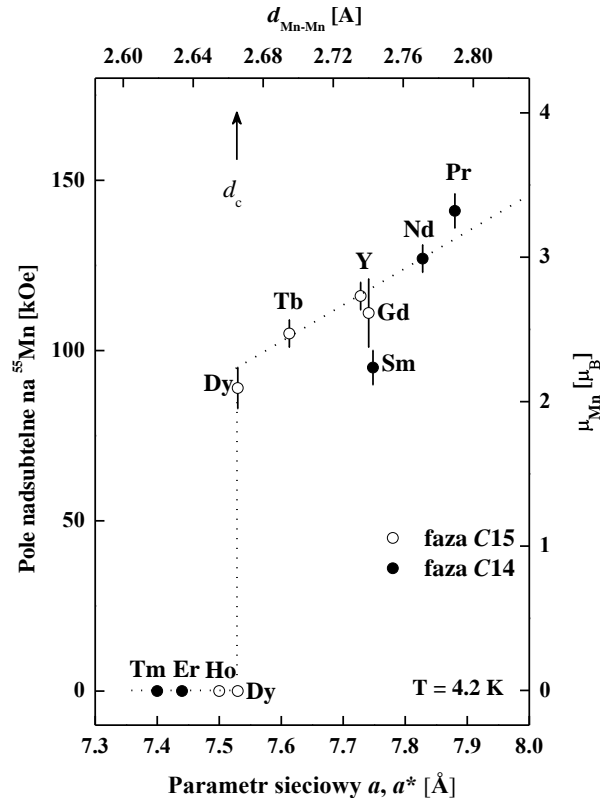
Charakter przejścia fazowego można wiązać z występowaniem momentu magnetycznego na atomach Mn lub z jego brakiem. Przeprowadzone przez Yoshimurę [42] pomiary pola nadsubtelnego na jądrach ^{55}Mn w związkach RMn_2 wskazują, że poniżej pewnej odległości wynoszącej ~ 2.66 Å pomiędzy najbliższymi atomami Mn ($d_{\text{Mn-Mn}}$), nie obserwuje się zlokalizowanego momentu magnetycznego na atomach Mn. Odległość ta nazywana jest odległością krytyczną i oznaczana jako d_c (Rys. 1.5).

Ze względu na odległość $d_{\text{Mn-Mn}}$, związki RMn_2 można dzielić na trzy grupy [43], w których:

- $d_{\text{Mn-Mn}} < d_c$, (LuMn_2 , ErMn_2 , TmMn_2), gdzie podsić Mn jest niemagnetyczna, a podsieci Er i Tm są ferromagnetyczne [44],
- $d_{\text{Mn-Mn}} > d_c$, (NdMn_2 , PrMn_2), gdzie dominująca magnetyczna podsieć Mn jest stabilna i wymusza antyferromagnetyczne uporządkowanie w podsieci atomów R poprzez oddziaływanie typu R–Mn [45],
- $d_{\text{Mn-Mn}} \sim d_c$, (GdMn_2 , TbMn_2 , DyMn_2 , HoMn_2 , Ym_2), gdzie podsieć Mn jest na granicy stabilności. W tej grupie związków obserwuje się na ogół skomplikowane, niekolinearne struktury magnetyczne. W niektórych przypadkach (TbMn_2 , DyMn_2 ,

HoMn₂) tylko część atomów Mn niesie moment magnetyczny [11,13,14,16, 17,35,39,46,47,48,49].

Magnetyzm związków RMn₂ związany jest ze strukturą elektronową atomów Mn i R. Atom Mn ma niezapełnioną zewnętrzną powłokę elektronową 3d ulegającą wpływowi pola krystalicznego od innych jonów, natomiast w atomach R niezapełniona wewnętrzna powłoka elektronowa 4f jest ekranowana przez zewnętrzną powłokę 5p, co daje zachowanie takie jak dla swobodnego jonu.



Rys. 1.5. Wyniki pomiaru MRJ: zmiana pola nadsubtelnego na jadrach ⁵⁵Mn w zależności od parametrów sieciowych związków RMn₂ w T = 4.2 K. Pola nadsubtelne pochodzące od atomów R są odjęte od tych obserwowanych. Prawa oś – oszacowane, efektywne momenty magnetyczne na Mn. Parametry heksagonalnej fazy typu C14 zostały wyrażone parametrach fazy pseudokubicznej wg. relacji $a^* = [(3)^{1/2}(a_{\text{hex}})^2 c_{\text{hex}}]^{1/2}$ Górna oś wyraża odległość między najbliższymi atomami Mn [42].

W związkach RMn₂ wyróżnia się trzy typy oddziaływań wymiennych:

- Oddziaływanie pomiędzy dwoma momentami magnetycznymi Mn (3d – 3d),
- Oddziaływanie pomiędzy momentami R i Mn (3d – 4f).
- Oddziaływanie pomiędzy dwoma momentami atomów R (4f – 4f).

Najsilniejszym, wśród powyższych, jest oddziaływanie wymienne 3d – 3d, o czym świadczy wysoka temperatura porządkowania magnetycznego związku z niemagnetycznymi ziemiami rzadkimi (YMn₂, T_N ≈ 105 K). Model pasmowy, który ma

tu zastosowanie, zakłada, że za powstawanie momentu magnetycznego jest odpowiedzialna różnica w koncentracjach pomiędzy elektronami o spinach \downarrow i \uparrow .

Najsłabszym jest oddziaływanie $4f-4f$ na co wskazują niskie temperatury porządkowania magnetycznego związków ErMn_2 , TmMn_2 z niemagnetyczną podsiecią Mn (Rys. 1.4 i Rys. 1.5). Atomy R , mające niezapelnioną powłokę elektronową $4f$, odznaczają się dobrze zlokalizowanymi momentami magnetycznymi – funkcje falowe które je opisują mają krótki zasięg w porównaniu do odległości międzyatomowych. Wielkość oddziaływania $4f-4f$ zależy od gęstości spolaryzowanych elektronów przewodnictwa – ich oscylacyjny charakter w funkcji odległości opisywany jest teorią RKKY.

Oddziaływanie magnetyczne $3d-4f$ wykazuje wartość pośrednią pomiędzy $3d-3d$ a $4f-4f$. Zachodzi głównie poprzez polaryzację elektronów $5d$ atomów ziemi rzadkiej.

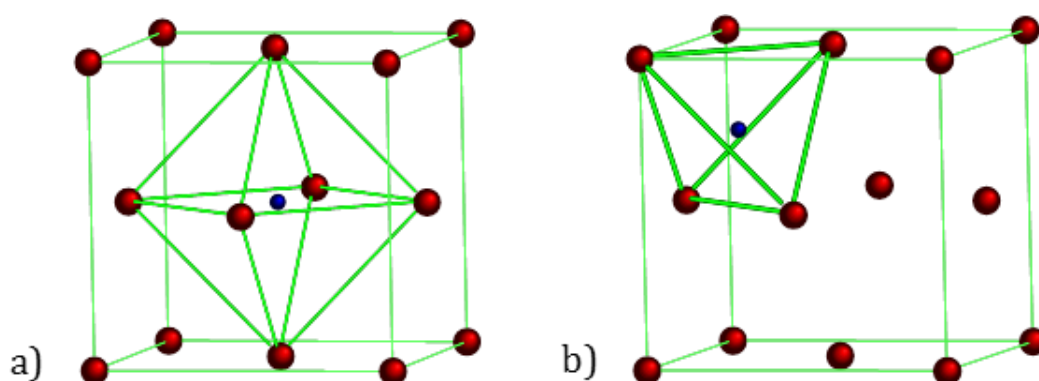
2 Wodór w metalach

Związki wodoru z dowolnymi innymi pierwiastkami nazywane są wodorkami. W dalszej części pracy pojęcie wodorków zostanie ograniczone wyłącznie do związków metali (ziem rzadkich, metali przejściowych) z wodorem (MH_x : *metal–hydrogen systems*).

Z niektórymi pierwiastkami wodór łączy się już w temperaturze pokojowej. Duża liczba pierwiastków, by zaabsorbować wodór, wymaga wysokiej temperatury i wysokich ciśnień wodoru.

Wiele pierwiastków metalicznych, w tym pierwiastków ziem rzadkich bardzo chętnie absorbuje wodór, który lokuje się w dużych lukach tetraedrycznych lub/i oktaedrycznych (Rys. 2.1) już przy ciśnieniach atmosferycznych. Reakcja absorpcji wodoru przez pierwiastki ziem rzadkich jest egzotermiczna (typowe ciepło reakcji wynosi od -10 do -30 kJ/mol H [51]).

Inaczej jest w przypadku czystego manganu. Pierwiastek ten praktycznie nie pochłania wodoru lub pochłania go w sposób anomalny: rozpuszczalność wodoru w manganie maleje wraz ze wzrostem temperatury (proces endotermiczny), a następnie rośnie (proces egzotermiczny) [50,51,52].



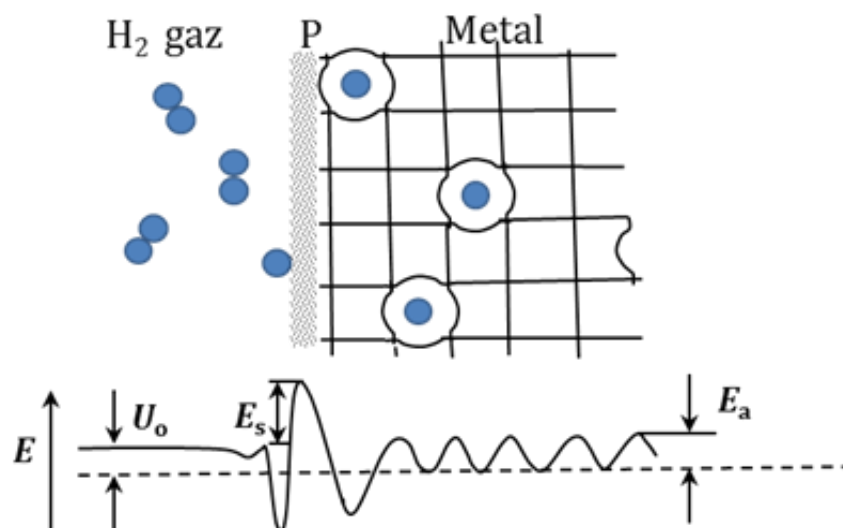
Rys. 2.1 Rodzaje luk w strukturze typu A1: a) oktaedryczna, b) tetraedryczna. Niebieskie kule oznaczają atom wodoru.

W procesie wodorowania metalu, dwuatomowe cząsteczki gazowego H_2 ulegają dysocjacji na pojedyncze atomy wodoru na jego powierzchni, a następnie dyfundują w głąb materiału lokując się między atomami pierwiastka macierzystego rozpychając jego sieć krystaliczną. Przyczyną rozerwania molekuly H_2 jest jej oddziaływanie z napięciem powierzchniowym metalu. Wodorowanie wymaga włożenia pracy U_0 potrzebnej na wprowadzenie wodoru do związku oraz na pokonanie bariery energetycznej E_s , jaką stanowi dla wnikających cząstek powierzchnia wodorowanego materiału (Rys. 2.2). Po zaabsorbowaniu atomy/jony wodoru pozostają w węzłach struktury krystalicznej tak długo, aż w wyniku aktywacji termicznej otrzymają nadwyżkę energii niezbędnej do pokonania

bariery dyfuzyjnej E_a . W tych warunkach współczynnik dyfuzji spełnia klasyczną zależność Arrheniusa:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2-1)$$

gdzie: D_o – stała dyfuzji.



Rys. 2.2. Proces adsorpcji wodoru do metalu wraz z wykresem energetycznym. P – powierzchnia metalu, U_o – energia potrzebna na wprowadzenie atomu wodoru do metalu, E_s – energia aktywacji, E_a – bariera dyfuzyjna [na podst. 51].

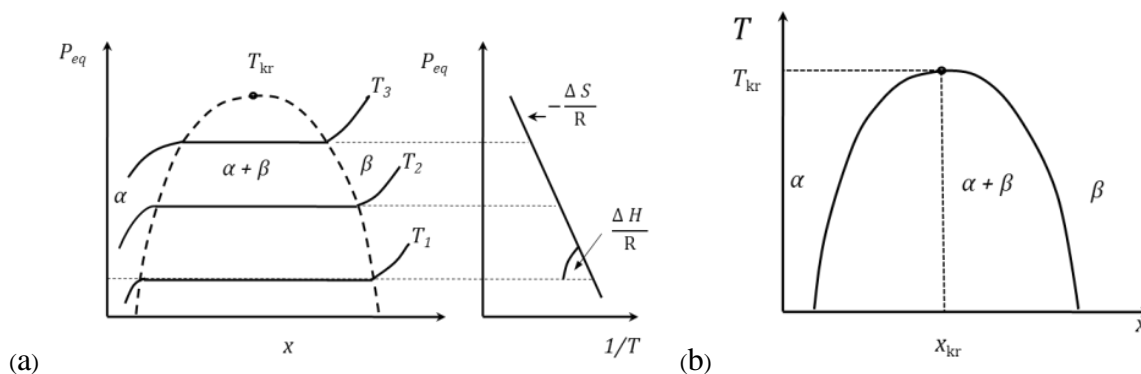
Jednym z pierwszych eksperymentów wskazujących na dysocjację cząsteczek H_2 w procesie jego absorpcji przez metale były badania zależności $p-x-T$ (ciśnienie wodoru – koncentracja wodoru – temperatura) [50].

W wielu wodorkach metali atomy wodoru odznaczają się dużą ruchliwością już w temperaturze pokojowej, szczególnie, gdy liczba dostępnych pozycji jest większa niż liczba atomów wodoru. Atomy wodoru przeskakują z jednej pozycji do drugiej nie tworząc uporządkowanej struktury krystalograficznej – obsadzenie pozycji jest przypadkowe. Częstotliwość przeskoków atomu wodoru jest ogromna (np. w wodorkach wanadu przy temperaturze pokojowej jest rzędu 10^{12} s^{-1}) [50]. Wraz z obniżaniem temperatury wodorku częstotliwość przeskoku atomów wodoru maleje. W konsekwencji może również dojść do sytuacji, kiedy atomy wodoru zajmą wybrane pozycje w sposób uporządkowany – utworzą nadstruktury.

W niskich temperaturach występuje możliwość bezaktywacyjnych, tunelowych przejść atomu wodoru z jednej pozycji w drugą [53,54].

Stała dyfuzji D_o i energia aktywacji E_a zależą również od struktury metalu. I tak, np. dla Pd (struktura typu fcc) $D_o = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $E_a = 230 \text{ eV}$, natomiast dla Fe (struktura typu bcc) $D_o = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $E_a = 40 \text{ eV}$ [55].

Na Rys. 2.3a przedstawiono typowy przebieg izoterm absorpcji wodoru przez metal. Izotermy tworzą diagram fazowy ciśnienia równowagowego w funkcji koncentracji wodoru $P_{eq}(x)$, w którym można wyróżnić trzy podstawowe obszary: α – „roztwór” stały wodoru w metalu macierzystym, gdzie ciśnienie wodoru p wzrasta wraz z zawartością wodoru x według *prawa Sieverta* $p = (K_s x)^2$, (K_s – stała Sieverta), obszar β – wodorek metalu oraz obszar dwufazowy ($\alpha + \beta$). Wraz ze wzrostem temperatury ten ostatni zwięża się i zanika przy charakterystycznej dla danego pierwiastka temperaturze krytycznej T_{kr} . Izotermy w środkowym obszarze wykazują charakterystyczne dla wodorków *plateau* odpowiadające ciśnieniu równowagowemu w funkcji koncentracji wodoru.



Rys. 2.3(a) – po lewej, schematyczny przebieg izoterm absorpcji wodoru przez metal. P_{eq} – ciśnienie gazu, x – koncentracja wodoru w metalu. Po prawej – konstrukcja równania Van'tHoffa (b) Przykład diagramu fazowego $T(x)$ wodorku metalu MH_x [51,56].

Obszar ciśnień równowagowych idealnie nadaje się do izotermicznej absorpcji i desorpcji wodoru z metalu. Stan równowagi można opisać diagramem fazowym analogicznym do diagramu Van der Waalsa gazu nieidealnego. Ciśnienie równowagowe P_{eq} jest związane ze zmianami entalpii (ΔH) i entropii (ΔS) w obszarze dwufazowym poprzez temperaturę empiryczną relacją Van't Hoffa [51, 56]:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{eq}^0}\right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2-2)$$

Typowe ciśnienie równowagowe np. dla wodorku PdH_x przy temperaturze $T = 150^\circ\text{C}$ wynosi 0.1 Mpa, a przy $T = 245^\circ\text{C}$ – 1.0 MPa. Punkt krytyczny tego wodorku wynosi $T_{kr} = 292^\circ\text{C}$ przy $x \approx 0.25$ H/f.u. [50].

Charakterystyczny dla wodorków obszar dwufazowy jest związany z rozpadem fazowym typu spinodalnego¹⁾, będącym konsekwencją długozasięgowego, przyciągającego oddziaływania H–H. Dwie fazy o koncentracjach wodoru x_1 i x_2 będą współistniały, gdy będzie spełniony warunek równowagowy [55]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu^g &= \mu^\alpha x_1 = \mu^\alpha x_2 \\ &= \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} \mu^\alpha x \, dx \end{aligned} \quad (2-3)$$

gdzie: μ^g jest potencjałem chemicznym gazowego wodoru na cząsteczkę, a μ^α jest potencjałem chemicznym wodoru w roztworze stałym na atom. Punkty krytyczne (T_{kr} i x_{kr}) wyznacza warunek:

$$\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial x} = 0 = \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial x^2}. \quad (2-4)$$

Rozpadom fazowym typu spinodalnego mogą towarzyszyć anomalne zmiany własności fizycznych wodorków, jak np. spowolnienie szybkości dyfuzji, fluktuacje gęstości o dużej amplitudzie, czy anomalia w cieple właściwym [55].

Wodorki metali są twarde, kruche – otrzymuje się je przede wszystkim w postaci proszków. Z uwagi na znaczną ekspansję komórki elementarnej pierwiastka metalicznego (powyżej kilkunastu procent) podczas procesu wodorowania praktycznie niemożliwe jest uzyskanie monokryształów wodorków (następuje destrukcja monokryształu metalu). Wodorki metali wykazują dość dużą odporność na warunki atmosferyczne. Na ogół, są dobrymi przewodnikami prądu elektrycznego.

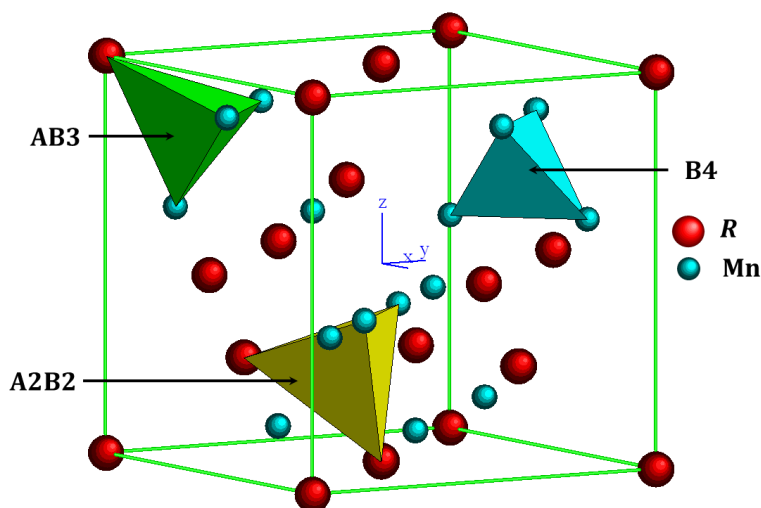
¹⁾ Rozpad spinodalny (*spinodal decomposition*) jest mechanizmem, poprzez który roztwór dwóch (lub więcej) składników może segerować się na obszary (fazy) o wyraźnie różnych składach chemicznych i własnościach fizycznych

3 Wodorki ziem rzadkich z manganem typu RMn_2H_x – przegląd literaturowy

Własności fizyczne wodorków ziem rzadkich z manganem RMn_2H_x w znacznym stopniu pokrywają się z własnościami wodorków metali (MH_x).

Również stopy związków RMn_2 bardzo łatwo absorbują wodór. Już przy ciśnieniu wodoru bliskim atmosferycznemu i temperaturze powyżej 100 °C, można osiągnąć koncentrację wodoru sięgającą ~ 4.5 H/f.u. [57]. Podobnie jak w wodorkach metali, wodór zajmuje przestrzenie międzyatomowe pierwiastków tworzących komórkę elementarną RMn_2 .

W związkach RMn_2 występują trzy rodzaje luk typu tetraedrycznego: A2B2, AB3, B4 (A – odnosi się do atomu ziemi rzadkiej R, a B do Mn) (Rys. 3.1). Największą i zarazem najchętniej zapełnianą przez wodór luką (poniżej $x \approx 3.5$ H/f.u.) jest typu A2B2. Dla $x \geq 3.5$ H/f.u. obserwuje się tendencje do zapełniania również mniejszych luk, typu AB3 [58,59]. Nie zaobserwowano natomiast wypełniania luk typu B4. Te same typy luk występują zarówno w fazie typu C14 jak i C15. Wodór wypełniając luki zajmuje pozycje krystalograficzne (Tabela 3–1).



Rys. 3.1 Komórka elementarna fazy typu C15 wraz z zaznaczonymi lukami typu tetraedrycznego.

Tabela 3–1 Pozycje wodoru w lukach typu tetraedrycznego w fazach typu C14 i C15.

Typ fazy	Pozycje wodoru w lukach		Liczba luk/ f.u.	
	A2B2	AB3	A2B2	AB3
C14	$24l, 12k, 6h_1, 6h_2$	$12k, 4f$	12	4
C15	$96g$	$32e$		

Wodór nie zajmuje pozycji krystalograficznych w sposób dowolny. Na drodze rozważań czysto geometrycznych wyprowadzono dwa kryteria dotyczące zajmowania pozycji w lukach:

- 1) Kryterium Switenick'a [60] mówiące, że atomy/jony wodoru nie mogą znajdować się w odległości od siebie mniejszej niż $\sim 2.1 \text{ \AA}$.
- 2) Kryterium Westlake'a [61] wskazujące, że promień luki (dla uproszczeń przyjętą, jako kulistą), którą wypełnia wodór nie może być mniejszy od $\sim 0.4 \text{ \AA}$.

Z kryteriów tych wynika, że atomy wodoru nie mogą zapełniać sąsiadujących ze sobą poprzez ścianę tetraedrów typu A2B2 oraz, że luka typu B4 nie jest dostępna dla wodoru z powodu zbyt małych rozmiarów. Teoretycznie wyznaczona maksymalna koncentracja wodoru w związkach RMn_2H_x wynosi zatem 6.0 H/f.u.. Tak wysokie koncentracje osiągane są pod wysokimi ciśnieniami wodoru (50 ÷ 1000) MPa i temperaturach znacznie przekraczających 100 °C. Wysokonawodorowane ($x \geq 4.5$ H/f.u.) związki wykazują odmienne własności fizyczne w porównaniu do związków niskonawodorowanych ($x \leq 4.5$ H/f.u.) [62,63,64].

3.1 Wodorki RMn_2H_x $x < 4.5$

Ze względu na rosnący stopień skomplikowania przemian strukturalnych w wodorkach RMn_2H_x wraz z obniżaniem temperatury, często wygodniej jest prowadzić ich opis w kierunku od temperatur najwyższych do najniższych.

3.1.1 Wodorki o strukturze regularnej

3.1.1.1 YMn_2H_x

Wodorki YMn_2H_x – to jedna z najgruntowniej przebadanych serii wodorków RMn_2H_x . Itr – ze względu na podobną strukturę elektronową do struktury elektronowej lantanowców jest wliczany do pierwiastków ziem rzadkich. Wyjściowy związek YMn_2 wykazuje w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej duży skok (ok. 5 %) objętości komórki elementarnej w pobliżu 100 K. Obserwuje się również kilkustopniową histerezę temperaturową (Rys. 1.4).

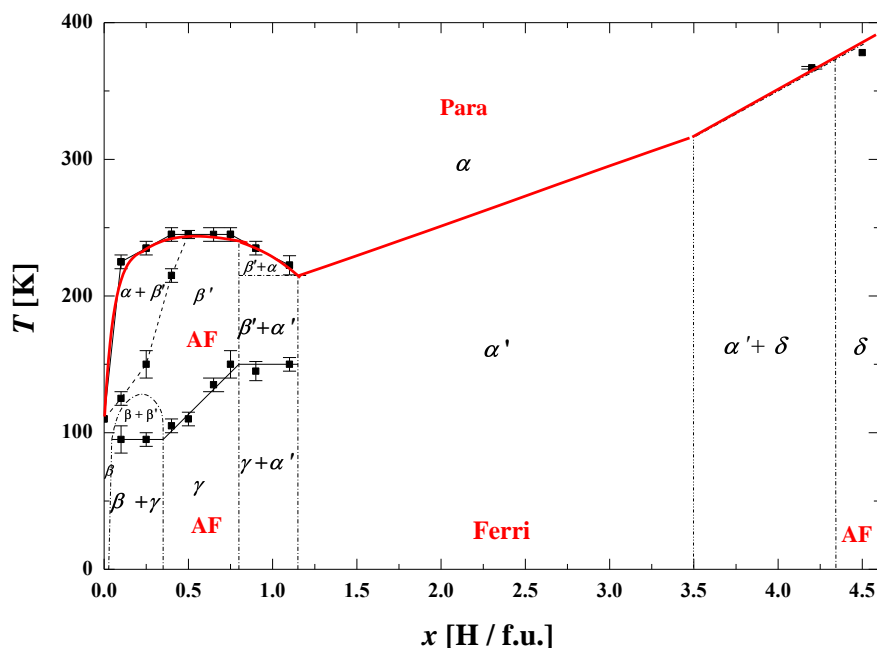
Wprowadzenie do związku YMn_2 wodoru wywołuje szereg przemian strukturalnych i magnetycznych. Zbiór tych przemian zilustrowano na diagramie fazowym wodorków YMn_2H_x zależności od temperatury T i koncentracji wodoru x (Rys. 3.2). Można na nim wyróżnić trzy zakresy:

- 1) $x \leq 1.2$ H/f.u.

obszar wielu przemian fazowych. W zakresie $0.4 \leq x \leq 0.8$, poniżej ~ 245 K, następuje transformacja regularnej fazy α do zdystorsowanej fazy tetragonalnej β' tego samego typu jak w przypadku YMn_2 (przy ok. 100 K). W fazie β' parametry sieciowe spełniają

nierówność $\varepsilon > 0$, gdzie $\varepsilon = 1 - c_{\text{tet}}/a_{\text{tet}}$ (a_{tet} , c_{tet} – parametry struktury tetragonalnej). Natomiast poniżej zakresu temperatur $\sim (100 \div 150)$ K zachodzi dystorsja do fazy tetragonalnej γ , w której $\varepsilon < 0$. Transformacji $\alpha \rightarrow \beta'$ towarzyszy antyferromagnetyczne uporządkowanie magnetyczne podsieci manganowej.

Poniżej $x \approx 0.4$ H/f.u. i powyżej $x \approx 0.8$ H/f.u. obserwuje się złożenie kombinacji faz: związku wyjściowego (α), tetragonalnej (β) o niskiej zawartości wodoru ($x < 0.1$) i fazy γ .



α – faza typu C15

α' – faza regularna (gr. prz. $P\bar{4}3m$)

β – faza tetragonalna ($\varepsilon > 0$) – faza o bardzo niskiej zawartości wodoru (< 0.1 H/f.u.)

β' – jak β , ale z większą zawartością wodoru: $0.3 < x < 0.6$

γ – faza z dystorsją tetragonalną, ale z $\varepsilon < 0$

δ – faza romboedryczna

Rys. 3.2 Strukturalny i magnetyczny diagram fazowy dla $\text{YMn}_2(\text{H/D})_x$ w zakresie koncentracji wodoru/deuteru $0 \leq x \leq 4.5$. Czerwona linia oddziela obszar paramagnetyczny od obszaru uporządkowania magnetycznego. Na podstawie [18,31,65,66, 67,68,69,70].

2) $1.15 \leq x \leq 3.5$

bardzo szeroki obszar, w którym wodorki zachowują strukturę fazy regularnej. W tym obszarze wodorki wykazują uporządkowanie ferrimagnetyczne. Temperatura porządkowania wzrasta z ~ 250 K do ~ 350 K wraz ze wzrostem koncentracji wodoru.

Pomiary dyfrakcji neutronów dla $\text{YMn}_2\text{D}_{1.15}$ i $\text{YMn}_2(\text{H}_{0.64}\text{D}_{0.36})_{1.15}$ [67, 68] wskazują na transformację strukturalną od fazy typu C15 do fazy regularnej o niższej symetrii, (g.p.: $P\bar{4}3m$). Z pomiarów tych wynika również, że deuter lokuje się pozycjach typu A2B2, a momenty magnetyczne atomów Mn tworzą dwie podsieci magnetyczne. Jedna z nich tworzy niekolinearną antyferromagnetyczną strukturę typu *canted*, druga – bardzo słaba ($0.1 \mu_B$) – wykazuje uprządkowanie ferrimagnetyczne. Udział tej ostatniej wzrasta liniowo wraz ze wzrostem x [31].

3) $3.5 \leq x \leq 4.5$

Poniżej zakresu temperatur $\sim (300 \div 400)$ K, wraz ze wzrostem zawartości wodoru następuje transformacja strukturalna od fazy regularnej α' (z zakresu 2) do fazy romboedrycznej δ poprzez obszar dwufazowy ($\alpha' + \delta$). Faza δ jest fazą romboedryczną należącą do grupy przestrzennej $R\bar{3}m$ [70].

Badania dyfrakcji neutronów dla $YMn_2D_{4.3 \div 4.5}$ i $YMn_2(H_{0.64}D_{0.36})_{4.3 \div 4.5}$ [66,70,71,72] wykazały antyferromagnetyczne uporządkowanie podsieci Mn poniżej $(360 \div 398)$ K z wektorem propagacji $\mathbf{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. Atomy Mn zajmują w tej strukturze dwie pozycje – ich najbliższe otoczenie będące atomami H (lub D) jest również różne, co tłumaczy alternatywne ferro– bądź antyferromagnetyczne sprzężenie pomiędzy płaszczyznami Mn. Zaobserwowano także, że porządek magnetyczny podsieci Mn i uprządkowanie wodoru/deuteru pojawia się w tej samej temperaturze. Ponieważ nie są obserwowane dodatkowe refleksy od atomów deuteru – superstruktura deuteru została opisana wektorem propagacji $\mathbf{k} = 0$.

Wraz ze wzrostem zawartości wodoru w próbce wzrasta temperatura porządkowania magnetycznego (T_c) wodorku od ok. 230 K do ok. 400 K. Powodem wzrostu T_c jest wzrost objętości komórki elementarnej próbki (nawet o 30 % w porównaniu do YMn_2), a w konsekwencji wzrost odległości międzyatomowych d_{Mn-Mn} powyżej odległości krytycznej d_c . Skutkuje to wzrostem stopnia lokalizacji momentów magnetycznych Mn a zatem wzrostem ich oddziaływania wymiennego prowadząc w efekcie do wzrostu temperatury porządkowania magnetycznego.

3.1.1.2 $TbMn_2H_x$ i $GdMn_2H_x$

Związki wyjściowe $GdMn_2$ i $TbMn_2$ krystalizują w strukturze typu C15. Ich wodorki zachowują się bardzo podobnie (w sensie przemian strukturalnych i własności magnetycznych) [73,74,75,76].

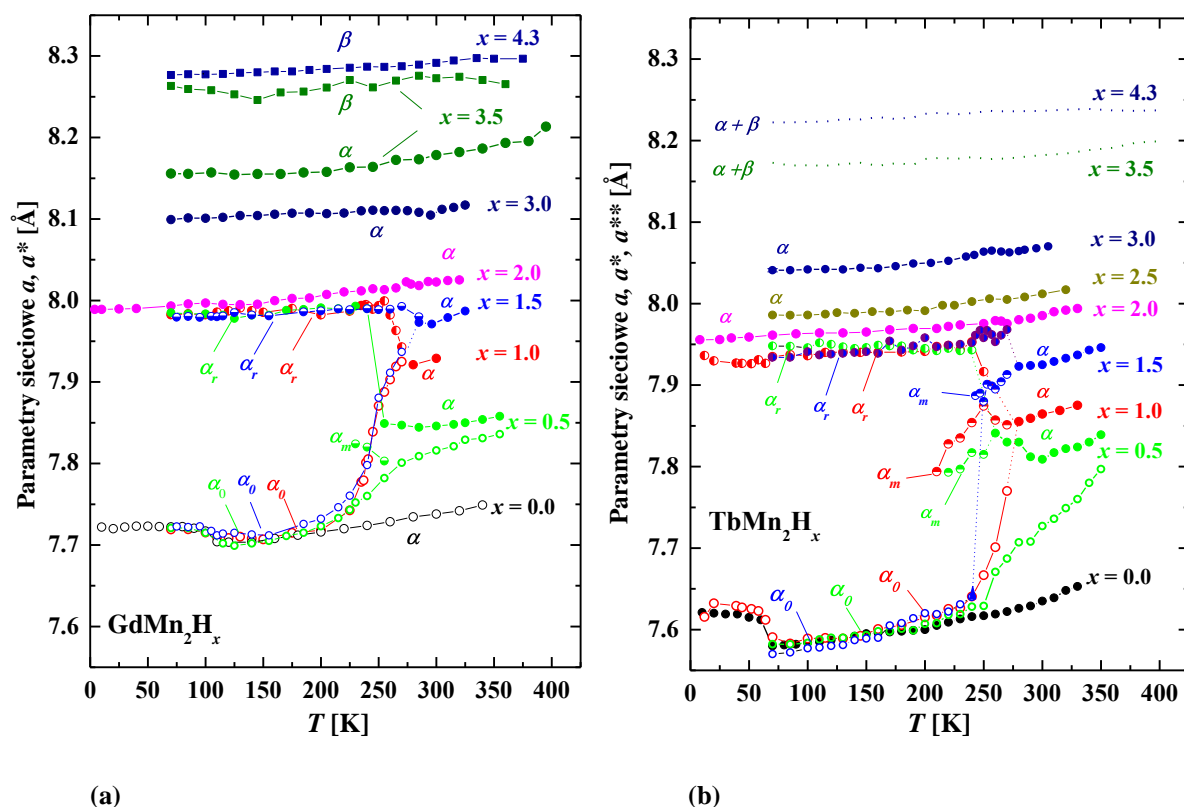
Na Rys. 3.3 przedstawiono parametry sieciowe związków wyjściowych i ich wodorków $(Gd,Tb)Mn_2H_x$ ($0 \leq x \leq 4.3$) w funkcji temperatury. Wszystkie fazy wodorków opisano jedną z dwóch struktur krystalograficznych: regularną α (g.p.: $Fd\bar{3}m$) lub romboedryczną β (g.p.: $R\bar{3}m$). Parametry fazy romboedrycznej (a_{rh} i c_{rh}) zostały wyrażone w parametrach fazy pseudokubicznej według relacji: $a^* = [(2)^{1/2}(a_{rh})^2 c_{rh}]^{1/3}$.

Na Rys. 3.4 przedstawiono diagramy fazowe strukturalne i magnetyczne wodorków $(Gd,Tb)Mn_2H_x$. Charakterystyczną cechą wodorków $(Gd,Tb)Mn_2H_x$ o $x < 2.0$ H/f.u. jest występowanie rozpadów typu spinodalnego. Wraz z obniżaniem temperatury (poniżej ~ 300 K) następuje rozpad wysokotemperaturowej fazy regularnej α na dwie fazy ($\alpha_0 + \alpha_r$) o wyraźnie różnych zawartościach wodoru. W zakresie temperatur $(220 \div 270)$ K obserwuje się występowanie nawet trzeciej fazy (α_m) nazywanej „pośrednią” – rozumianej jako faza o zawartości wodoru pomiędzy α_0 i α_r . Fazy α_0 i α_r występują do temperatur najniższych. Porównując parametry sieciowe wszystkich związków $0 \leq x \leq 1.5$ poniżej temperatury 200 K (Rys. 3.3) można zauważyć, że parametry sieciowe fazy α_0 są bardzo

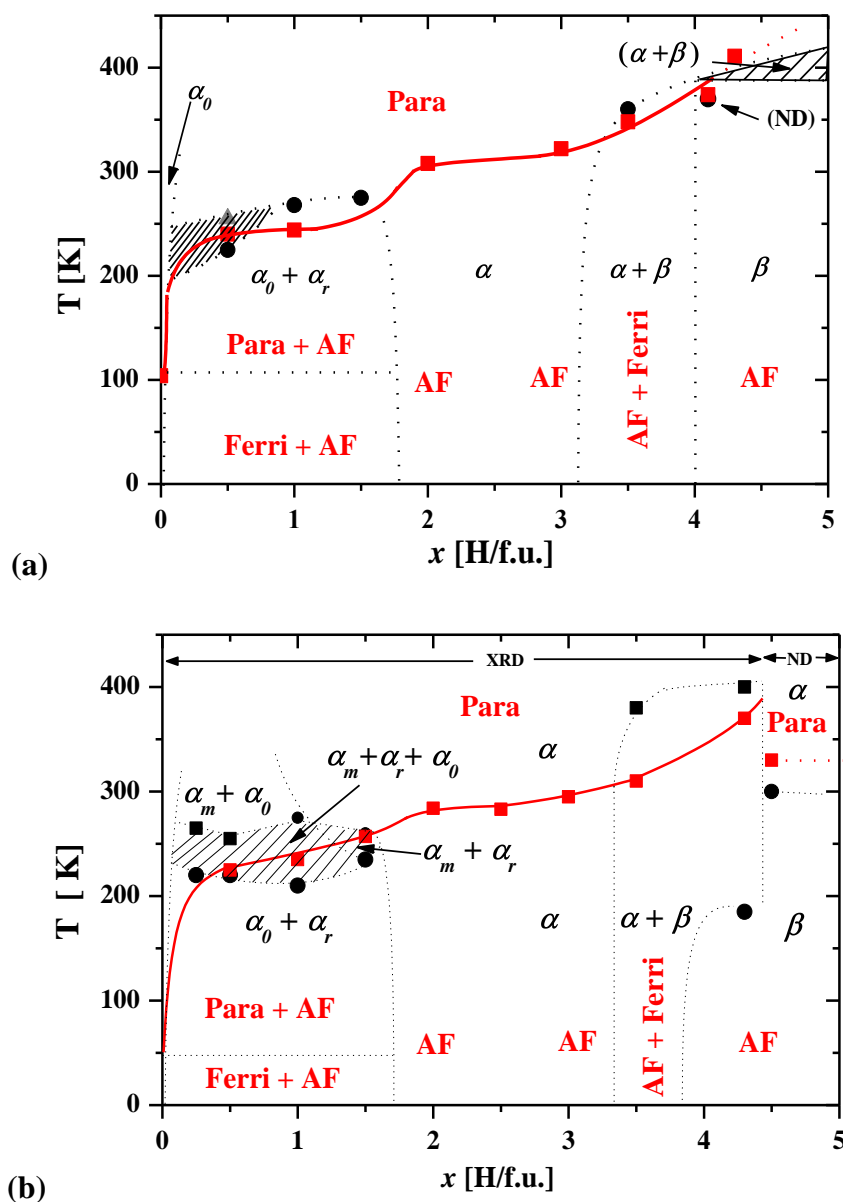
bliskie parametrom sieciowym związków wyjściowych (GdMn_2 i TbMn_2) odzwierciedlając również ich charakterystyczne zachowanie (skok parametrów). Faza ta (nazywana „ubogą w wodór”) zawiera znikome ilości wodoru – szacowana zawartość wodoru jest mniejsza niż 0.05 H/f.u. Można ją traktować jako stały roztwór wodoru w metalu. Parametry sieciowe drugiej fazy (α_r) wodorków $x = 0.5, 1.0, 1.5$ osiągają zbliżone wartości – szacowana zawartość wodoru poniżej przy temperaturze 70 K wynosi $\sim (1.7 \div 1.8)$ H/f.u.. Fazę α_r nazywano fazą „bogata w wodór” [74, 75]. Tego typu zachowań nie obserwowano w wodorkach $\text{YMn}_2\text{H}_{x < 2.0}$ (rozd. 3.1.1.1).

W obydwu seriach $(\text{Gd,Tb})\text{Mn}_2\text{H}_x$, $1.7 \lesssim x \lesssim 3.3$, wodorki zachowują jedną fazę regularną (α) w całym analizowanym zakresie temperatur. Przyrost parametrów sieciowych dla $x = 2.0, 2.5, 3.0$ jest ciągły – jedynie w zakresie temperatur (270 \div 280) K obserwuje się słaby ich skok (Rys. 3.3).

W zakresie koncentracji wodoru $3.2 \lesssim x \lesssim 4.3$, w obydwu seriach wodorków, oprócz fazy regularnej α obserwuje się dodatkowo drugą fazę – romboedryczną β (Rys. 3.3 i Rys. 3.4). Faza ta, początkowo rozpoznawana jako „wtrącenie” innej fazy, wraz ze wzrostem nominalnej zawartości wodoru staje się dominującą kosztem fazy α [74,75]. Powyżej ~ 330 K obserwuje się transformacje strukturalne typu $\beta \rightarrow \alpha$.



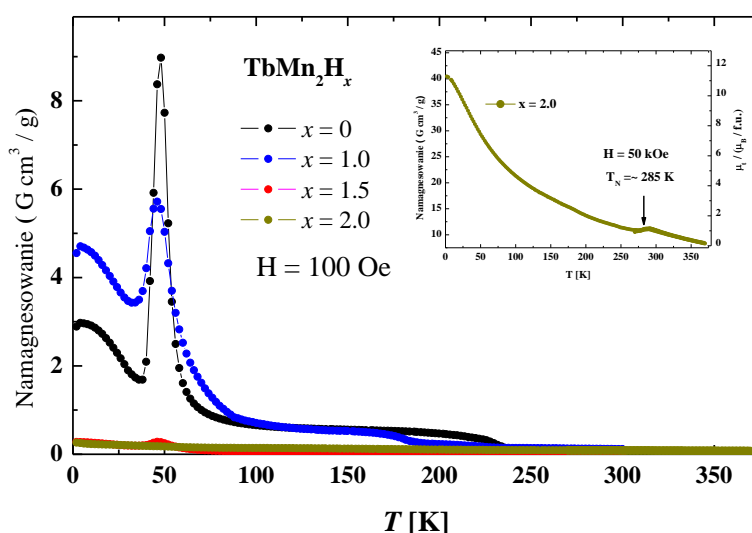
Rys. 3.3 Parametry sieciowe wodorków: (a) GdMn_2H_x i (b) TbMn_2H_x w funkcji temperatury. Parametry sieciowe struktury romboedrycznej wyrażono w parametrach struktury pseudokubicznej wg. relacji: $a^* = ((2)^{1/2}(a_{\text{rh}})^2 c_{\text{rh}})^{1/3}$. Parametry (a^{**}) wodorków $\text{TbMn}_2\text{H}_{3.5 \text{ i } 4.3}$ wyznaczone z uwzględnieniem udziału faz regularnej i romboedrycznej. Na podstawie [74,75,76].



Rys. 3.4 Złożenie magnetycznych i strukturalnych diagramów fazowych wodorków: (a) GdMn_2H_x i (b) TbMn_2H_x . Czerwona linia oddziela stan paramagnetyczny od stanu uporządkowania magnetycznego. XRD – wyniki uzyskane z dyfrakcji rentgenowskiej, ND – wyniki uzyskane z dyfrakcji neutronów. Na podstawie [73,74,75,76,77].

Pomiary magnetyczne wodorków $(\text{Gd,Tb})\text{Mn}_2\text{H}_x$ wykazały, podobnie jak w przypadku wodorków YMn_2H_x , że temperatura porządkowania T_c wzrasta od ~ 250 K do ~ 400 K wraz z koncentracją x . Porządkowaniu magnetycznemu towarzyszą przemiany strukturalne – rozpad typu spinodalnego lub skok parametrów sieciowych. W porównaniu jednak do tych obserwowanych w wyjściowych związkach są one bardzo małe (Rys. 1.4, Rys. 3.3), co oznacza brak wyraźnego efektu magnetoobjętościowego.

Fakt rozpadu spinodalnego na dwie fazy – „ubogą” i „bogata” w wodór potwierdzają wyniki pomiarów magnetycznych. Dla przykładu, na Rys. 3.5 przedstawiono zależność namagnesowania w funkcji temperatury dla TbMn_2H_x ($0 < x < 2.0$). Charakterystyczne maksimum wyjściowego związku TbMn_2 przy ok. 50 K jest również widoczne w namagnesowaniu wodorków $x = 1.0$ i 1.5 – jego intensywność maleje wraz ze wzrostem x .



Rys. 3.5 Zależność namagnesowania wodorków TbMn_2H_x od temperatury w zewnętrznym polu magnetycznym 100 Oe i 50 kOe dla $\text{TbMn}_2\text{H}_{2.0}$ (wstawka) [75]

W wodorku $x = 2.0$, maksimum w temperaturze ~ 50 K już nie występuje – namagnesowanie przyjmuje relatywnie małe wartości w całym zakresie temperatur. Jedynie niewielka osobliwość w pobliżu 285 K wskazuje na porządkowanie magnetyczne tego wodorku. Przypuszczenia o antyferromagnetycznym uporządkowaniu w tym wodorku [75] potwierdziły pomiary dyfrakcji neutronów dla deuterku $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.0}$ [77]. Struktura magnetyczna $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.0}$, będącego antyferromagnetykiem kolinearnym opisanym wektorem propagacji $\mathbf{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, okazała się być znacznie prostszą od złożonej niekolinearnej struktury magnetycznej związku wyjściowego TbMn_2 [13,14,15]. Atomy deuteru w tym związku zajmują statystycznie tylko jedną pozycję – 96 g odpowiadającą wypełnieniu luki typu A2B2 – zarówno w stanie paramagnetycznym jak i uporządkowania magnetycznego [77].

Uporządkowanie typu antyferromagnetycznego wykazano również dla deuterków $(\text{Gd,Tb})\text{Mn}_2\text{H}_x$ o wysokiej zawartości deuteru $x \approx 4.3$ H/f.u. (rozdz. 3.1.2).

Natomiast wodorki $(\text{Gd,Tb})\text{Mn}_2\text{H}_{3.5}$ wykazują najbardziej skomplikowane stany uporządkowania magnetycznego – prawdopodobnie ferrimagnetyczne typu *canted* [74,75].

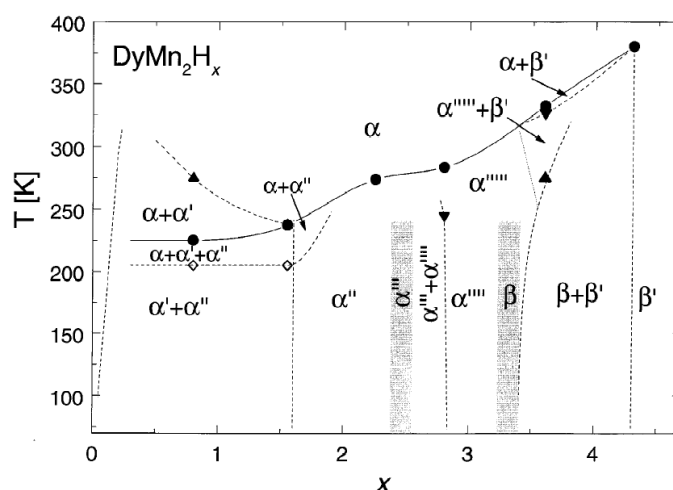
Przedstawiony powyżej diagram fazowy GdMn_2H_x jest rozwinięciem i uzupełnieniem badań przeprowadzonych dla tej serii wodorków również z wykorzystaniem efektu Moessbauera (^{155}Gd) [73], (^{57}Fe) [78] oraz pomiarów MRJ (^{55}Mn) [79].

3.1.1.3 $DyMn_2H_x$

Magnetyczne (podatność magnetyczna AC/DC w funkcji temperatury oraz moessbauerowskie pomiary spektroskopowe na ^{57}Fe) i strukturalne badania wodorku przeprowadzono również dla serii wodorków $DyMn_2H_x$ [19]. Ich strukturalny diagram fazowy jest w znacznym stopniu podobny do strukturalnych diagramów fazowych $(Gd,Tb)Mn_2H_x$, które zostały przedstawione powyżej. Diagram fazowy wodorków z Dy (Rys. 3.6) został opisany przy wykorzystaniu kombinacji dwóch faz: regularnej (typu C15) – oznaczonej jako α oraz romboedrycznej ($R\bar{3}m$) – oznaczonej jako β . Apostrofy (') przy symbolach faz odnoszą się do różnych koncentracji wodoru w danej fazie lub wskazują na uporządkowany stan magnetyczny próbki (np. α i α'' dla $x \approx 2.0$ H/f.u.).

Dla próbek o nominalnej koncentracji $x \leq 1.6$ H/f.u. autorzy obserwują rozpad typu spinodalnego. Podobnie jak dla $TbMn_2H_x$ (Rys. 3.4 b) w zakresie temperatur $\sim (200 \div 250)$ K pojawia się obszar występowania nawet trzech faz regularnych o różnych zawartościach wodoru. Wraz z obniżaniem temperatury (poniżej 200 K) jedna z nich zanika – występuje, znany już z poprzednich analiz, rozpad na dwie fazy regularne o minimalnej wartości x (faza α') oraz faza o $x \approx 1.6$ H/f.u. (faza α'').

Brak przemian strukturalnych w funkcji temperatury można zauważyć dla $1.8 \leq x \leq 2.8$, czyli bardzo podobnie jak dla wodorków z Tb i Gd. Powyżej $x \approx 2.8$ H/f.u. zaobserwowano bardzo wąski przedział x , w którym następuje ponownie rozpad typu spinodalnego, a dla $x \approx 3.0$ H/f.u. – jego brak. Dla $x \geq 3.4$, poniżej $(320 \div 380)$ K zaobserwowano fazy romboedryczne β o różnych x , które wraz ze wzrostem temperatury transformują się do fazy regularnej α .



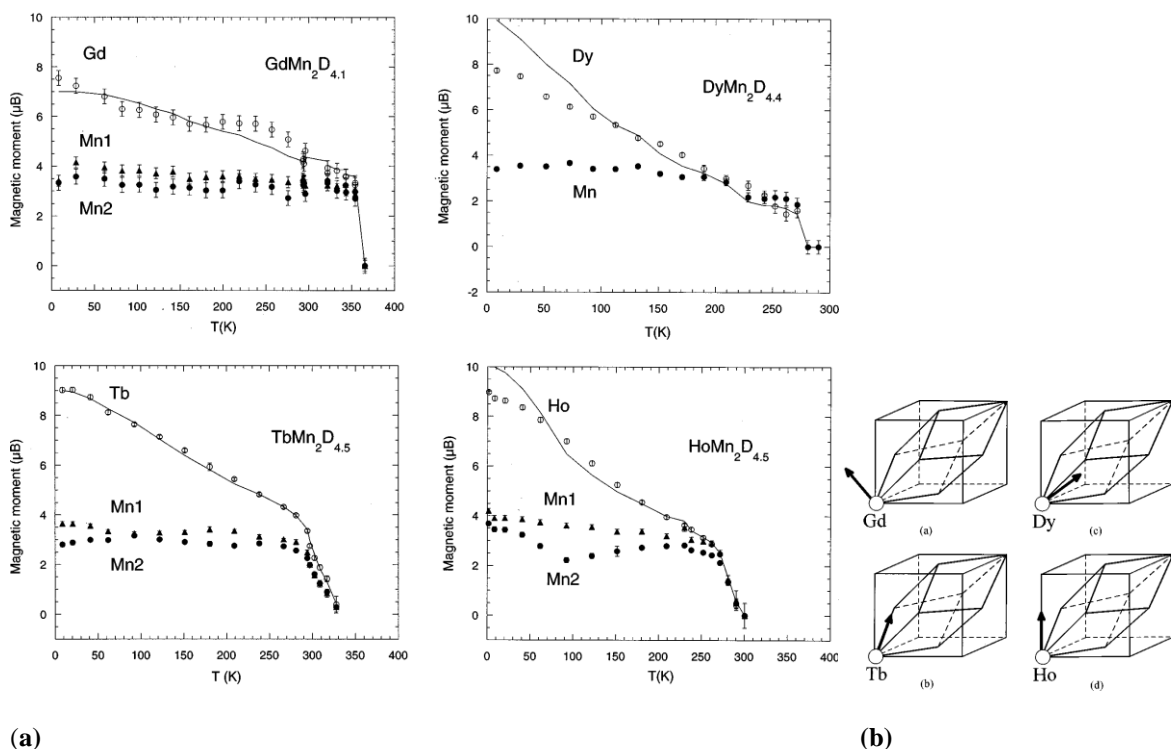
Rys. 3.6 Strukturalny diagram fazowy wodorków $DyMn_2H_x$. α – faza regularna typu C15, β – faza romboedryczna. Apostrofy indeksują fazy o różnych koncentracjach wodoru lub wskazują na przejście fazy od stanu paramagnetycznego do stanu uporządkowania magnetycznego [19].

Linia ciągła (Rys. 3.6) poprowadzona przez pełne kółka reprezentuje temperaturę porządkowania wodorków. W pobliżu temperatury porządkowania rejestrowano skoki objętości komórek elementarnych [19].

Pomiary magnetyczne wykazały, że stosunkowo prostych struktur magnetycznych (antyferromagnetycznych) należy się spodziewać dla wodorków o $x \approx 2.0$ H/f.u. oraz $x \approx 4.2$ H/f.u.. W pozostałych przypadkach należy liczyć się ze skomplikowanymi strukturami ferrimagnetycznymi lub układami wielofazowymi [19].

3.1.2 Deuterki $RMn_2D_{4.0 \div 4.4}$

Badania neutronowe deuterków RMn_2D_x ($R: Y, Gd, Tb, Dy, Ho$), bazujących na wyjściowych związkach o strukturze regularnej, zawierających deuter o koncentracjach ($4.0 \lesssim x \lesssim 4.4$) przeprowadził Goncharenko i wsp. [72]. Przy tak dużych zawartościach deuteru, odległość d_{Mn-Mn} ($\sim 2.9 \text{ \AA}$) jest znacznie powyżej $d_c \sim 2.66 \text{ \AA}$ – można zatem spodziewać się dużych momentów magnetycznych zarówno na atomach R , jak i Mn. Dla każdego z deuterków wykazano kolinearne uporządkowanie momentów magnetycznych R i Mn. Zaobserwowano m.in.: porządkowanie magnetyczne podsieci ziemi rzadkiej i manganowej w tej samej temperaturze (T_N) (Rys. 3.7a), zbieżność między temperaturą T_N a temperaturą porządkowania podsieci deuterowej wywołanej transformacją strukturalną oraz silny wpływ uporządkowania podsieci deuterowej na uporządkowanie magnetyczne w sfrustrowanej podsieci Mn.



Rys. 3.7 (a) Temperaturowe zależności momentów magnetycznych w deuterkach RMn_2D_x ($R: Gd, Dy, Tb, Ho$). (b) Orientacja spinów w RMn_2D_x . Zaznaczono komórkę regularną i romboedryczną [72].

Stwierdzono także, że oddziaływanie magnetyczne Mn–Mn jest dominujące i narzuca porządek w podsieci R , a z drugiej strony, że anizotropia oddziaływania jonu R silnie wpływa na orientacje momentów magnetycznych w niskich temperaturach. Podczas gdy momenty magnetyczne Mn szybko nasycają się poniżej T_N , momenty magnetyczne ziem

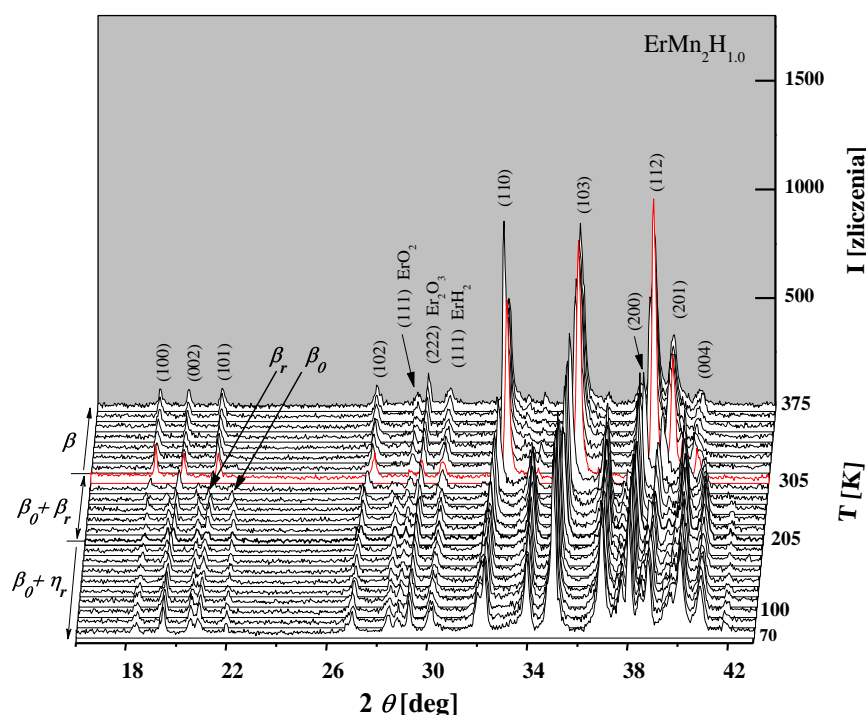
rzadkich wzrastają łagodnie wraz z obniżaniem temperatury (Rys. 3.7a). Spodziewane w każdym przypadku reorientacje spinów zostały zaobserwowane tylko dla deuterków $\text{TbMn}_2\text{D}_{4.5}$ i $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5}$ [72]. Wyznaczone, w temperaturach poniżej 10 K, kierunki momentów magnetycznych przedstawiono na Rys. 3.7b.

3.1.3 Wodorki o strukturze heksagonalnej

3.1.3.1 ErMn_2H_x .

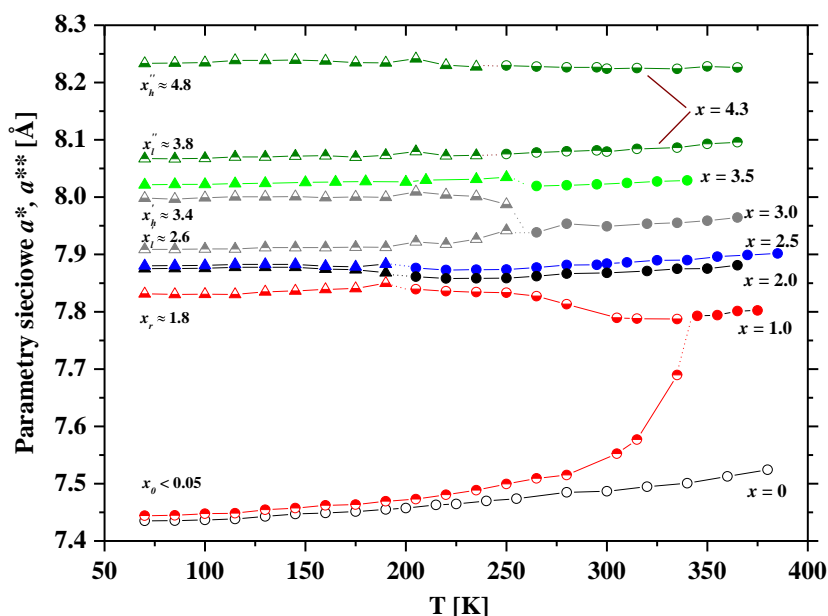
Jedne z pierwszych, szerzej opracowanych wyników pomiarów magnetycznych i strukturalnych dotyczących wodorków o strukturze heksagonalnej ErMn_2H_x ($x = 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$ i 4.3 H/f.u.), przedstawiono w pracach [20,80]. Zauważono w nich pewne podobieństwa do wodorków RMn_2H_x o strukturze regularnej.

Rys. 3.8 przedstawia ewolucję linii strukturalnych w funkcji temperatury wodorku $\text{ErMn}_2\text{H}_{1.0}$. Poniżej temperatury ~ 305 K następuje rozpad każdej linii strukturalnej na dwie składowe. Analiza dyfraktogramów wykazała, że wysokotemperaturowa faza wodorku – faza typu C14 (oznaczona na rysunku jako β) segreguje się na dwie fazy typu C14 (β_0 i β_r) o różnych zawartościach wodoru, przy czym jedna z nich (faza β_r) transformuje się do fazy jednoskośnej (η_r) poniżej ~ 200 K (Rys. 3.8). Przebieg parametrów sieciowych wodorku $x = 1.0$ w funkcji temperatury, wraz z parametrami pozostałych wodorków ErMn_2H_x , przedstawiono na Rys. 3.9.



Rys. 3.8 Złożenie dyfraktogramów wodorków ErMn_2H_x w funkcji temperatury. β – faza typu C14 o nominalnej zawartości wodoru, β_0 – faza typu C14 o minimalnej zawartości wodoru (< 0.05 H/f.u.), β_r i η_r – faza typu C14 i jednoskośna o wysokiej zawartości wodoru (~ 1.8 H/f.u.) [20].

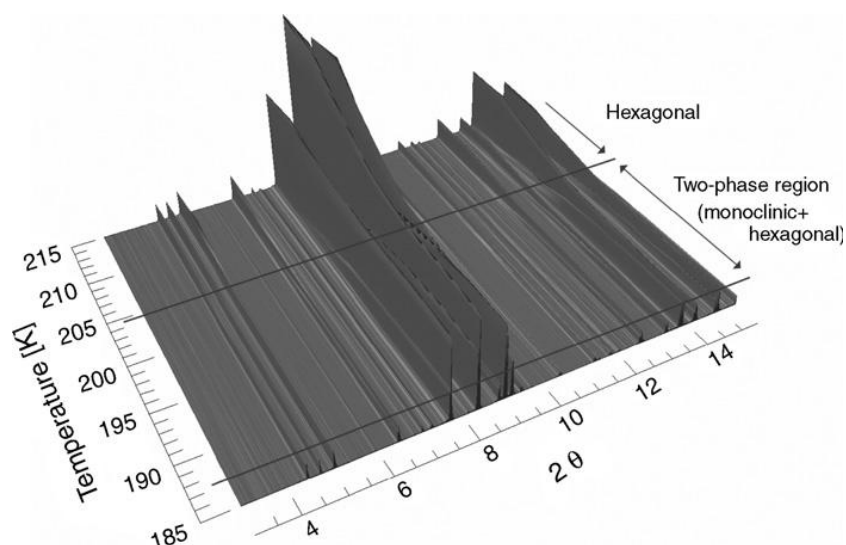
Parametry fazy β_0 , przy ~ 200 K, są bardzo bliskie parametrom fazy związku wyjściowego, a parametry fazy η_r bliskie parametrom wodoru $x = 2.0$. Oszacowane zawartości wodoru w fazach β_0 i η_r w 70 K wynoszą odpowiednio ~ 0.05 H/f.u. i $\sim (1.7 \div 1.8)$ H/f.u. Prawie identyczną sytuację zaobserwowano dla wodoroków regularnych (Tb,Gd,Dy) $\text{Mn}_2\text{H}_{0.25 \div 1.5}$ (rozdz. 3.1.1.2–3, [19,74,75,76]).



Rys. 3.9 Temperaturowy przebieg parametrów sieciowych ErMn_2H_x . Kółka symbolizują fazę typu C14, trójkąty fazę jednoskośną. Parametry sieciowe fazy heksagonalnej i jednoskośnej wyrażono parametrami fazy pseudokubicznej wg. relacji: $a^* = ((3)^{(1/2)}(a_{\text{hex}})^2 c_{\text{hex}})^{(1/3)}$, $a^{**} = (a_m b_m c_m \sin(\gamma_m))^{(1/3)}$, gdzie a_{hex} , c_{hex} oraz a_m , b_m , c_m , γ_m to parametry sieciowe fazy heksagonalnej i jednoskośnej [20, 80].

Wodorek $x = 2.0$ nie zachowuje już struktury związku wyjściowego w całym zakresie temperatur – w temperaturze ok. 200 K podlega transformacji strukturalnej od fazy heksagonalnej do fazy o niskiej symetrii wraz z obniżaniem temperatury. W pracy [20] sugerowano transformację do fazy trójskośnej (g.p.: $P1$). Parametry sieciowe wynosiły: $a_m = 5.5651(5)$ Å, $b_m = 5.5844(6)$ Å, $c_m = 9.0756(6)$ Å, $\alpha_m = 89.97(2)^\circ$, $\beta_m = 90.60(2)^\circ$, $\gamma_m = 120.02(2)^\circ$. Stosunkowo niewielkie odchylenia od kątów 90° i 120° (α_m , γ_m) wskazywały na możliwość dopasowania do struktury o wyższej symetrii. Dopiero pomiary synchrotronowe deuterku $\text{ErMn}_2\text{D}_{2.0}$ dostarczyły wysokiej jakości dyfraktogramów i pozwoliły na jednoznaczne dopasowanie otrzymanych wyników, z zakresu poniżej 180 K, do struktury jednoskośnej należącej do grupy przestrzennej $C2/m$ [24]. Ponadto, w badaniach tych zaobserwowano rozpad wysokotemperaturowej fazy heksagonalnej (typu C14) na dwie fazy (C14 + jednoskośną) w zakresie temperatur $\sim (205 \div 187)$ K. Faza typu C14 zanika poniżej ~ 187 K (Rys. 3.10).

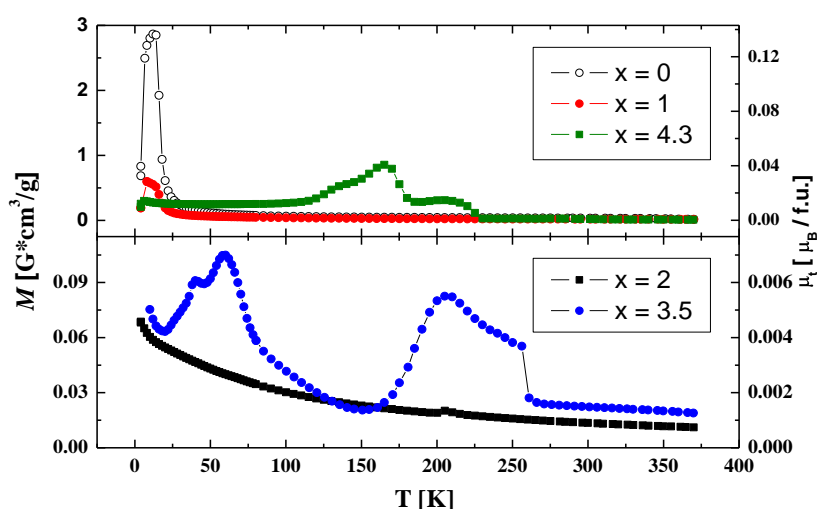
Rozpad na dwie fazy heksagonalne zarejestrowano również dla wodoru $x = 3.0$ poniżej ~ 250 K (Rys. 3.9). Dla $x = 2.5$ i 3.5 zaobserwowano tylko niewielkie dystorsje fazy heksagonalnej do fazy jednoskośnej poniżej odpowiednio ~ 200 K i ~ 265 K.



Rys. 3.10 Temperaturowa ewolucja linii dyfrakcyjnych deuterku $\text{ErMn}_2\text{D}_{2.0}$. Pomiary synchrotronowe, $\lambda = 0.375 \text{ \AA}$ [24].

Próbka o maksymalnej zawartości wodoru, nominalnie zawierająca 4.3 H/f.u., wykazuje ciągły rozpad typu spinodalnego na dwie fazy o zawartościach wodoru ~ 3.8 H/f.u. i ~ 4.6 H/f.u. w zakresie temperatur ($70 \div 385$) K (Rys. 3.9).

Przemianom strukturalnym towarzyszą przejścia od stanu paramagnetycznego do stanu uporządkowania magnetycznego. Najniższe wartości podatności magnetycznej rejestrowane są dla $x = 2.0$. (Rys. 3.11). W próbce tej należy się spodziewać również uporządkowania antyferromagnetycznego. Słaby skok podatności przy ~ 200 K dla wodorku $x = 2.0$ (Rys. 3.11) koresponduje z przemianą strukturalną (Rys. 3.10) i może wskazywać na temperaturę T_N .

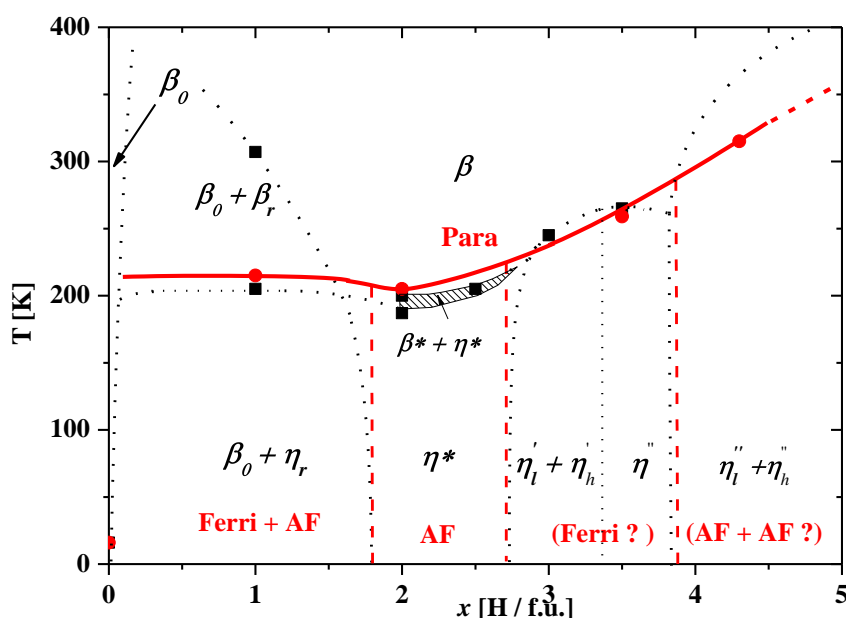


Rys. 3.11. Zmiana namagnesowania w funkcji temperatury wodorków ErMn_2H_x [20] w zewnętrznym polu magnetycznym 100 Oe.

Inny jednofazowy wodorek $x = 3.5$ wykazuje skomplikowaną zależność namagnesowania w zależności od temperatury (Rys. 3.11) sugerując skomplikowaną strukturę magnetyczną, w tym ferrimagnetyczne uporządkowanie typu *canted*.

Analiza wyników magnetycznych wodorków o strukturze heksagonalnej nie należy do łatwych i jednoznacznych. Na przykład spektroskopia moessbauerowska na jądrach ^{166}Er w temperaturze 4 K nie wykazała uporządkowania magnetycznego w wodorku $\text{ErMn}_2\text{H}_{4.6}$ – postulowano stan paramagnetyczny podsięci ziemi rzadkiej [81]. Natomiast badania dyfrakcji neutronów na deuterkach $\text{ErMn}_2\text{D}_{4.2}$ i 4.6 przeprowadzone przez Makarovą i wsp. [43] dały inny rezultat – obydwie próbki wykazały antyferromagnetyczne uporządkowanie z wektorem propagacji $\mathbf{k} = [1/3, 1/3, 0]$. Podobne wyniki otrzymano dla $\text{TmMn}_2\text{D}_{4.6}$ i $(\text{Lu}_{0.4}\text{Y}_{0.6})\text{Mn}_2\text{D}_{4.6}$ [43].

Na podstawie powyższych informacji można naszkicować ogólny strukturalny i magnetyczny diagram fazowy wodorków ErMn_2H_x (Rys. 3.12).



Rys. 3.12 Strukturalny (oznaczono kolorem czarnym) i magnetyczny (oznaczono kolorem czerwonym) diagram fazowy wodorków ErMn_2H_x . β – faza typu C14, η – faza jednoskośna [20, 24]. Linia czerwona oddziela stan paramagnetyczny od stanu uporządkowania magnetycznego.

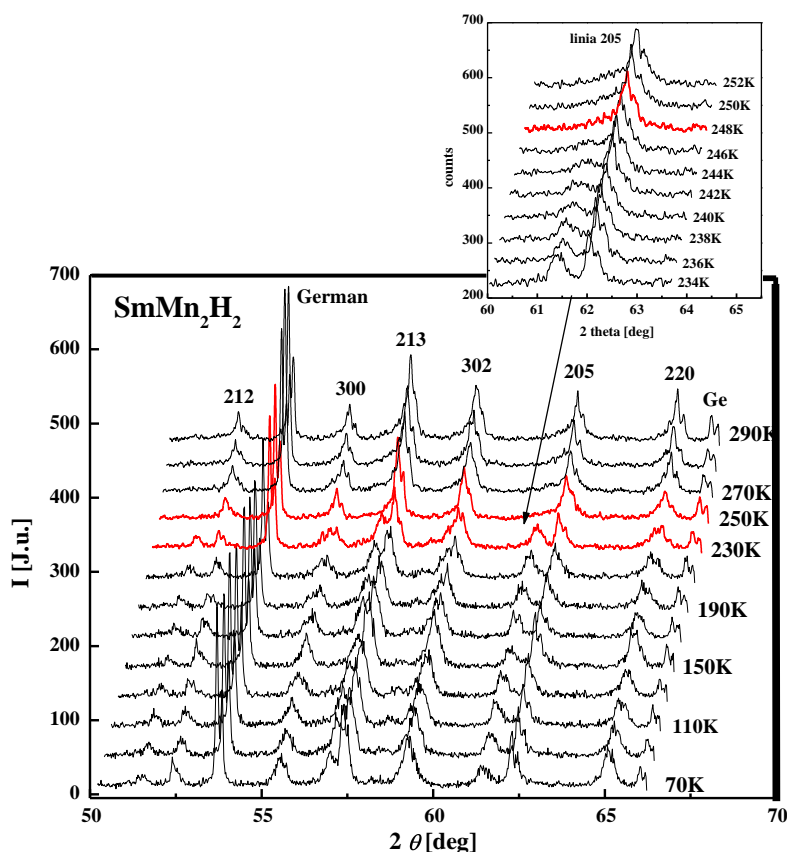
Czerwona linia oddziela stan paramagnetyczny od stanu uporządkowania magnetycznego. Skok temperatur porządkowania magnetycznego jest bardzo duży – z 14 K (ErMn_2) do zakresu $\sim (200 \div 320)$ K (ErMn_2H_x) w zależności od zawartości wodoru. Powodem jest, jak w przypadku wodorków o strukturze regularnej, wzrost odległości Mn – Mn, a zatem i wzrost stopnia lokalizacji momentu magnetycznego. Z diagramu wynika, że dla $1.8 \leq x \leq 2.7$ można spodziewać relatywnie prostego uporządkowania magnetycznych typu antyferromagnetycznego. Dla pozostałych x , albo obserwuje się układy dwufazowe, albo spodziewane są bardziej skomplikowane struktury magnetyczne. Można zauważyć, że

temperatury występowania przemian strukturalnych korespondują z temperaturami porządkowania magnetycznego.

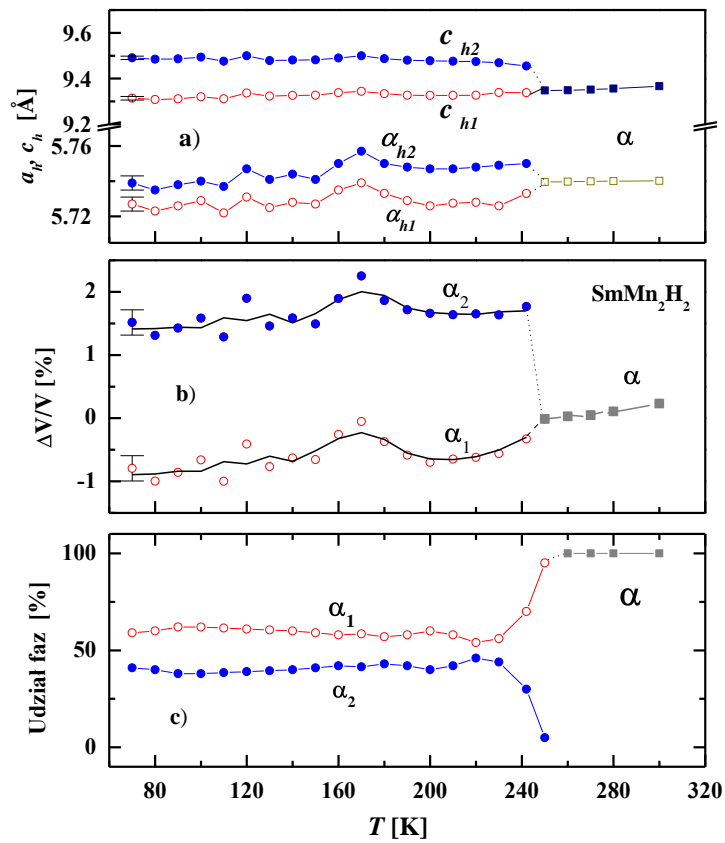
3.1.3.2 $\text{SmMn}_2\text{H}_{2,0}$

Związek SmMn_2 krystalizuje w strukturze heksagonalnej typu faz Lavesa C14 w temperaturze pokojowej. Poniżej temperatury ~ 86 K przechodzi transformację strukturalną od fazy heksagonalnej do ortorombowej z jednoczesnym przejściem do stanu uporządkowania antyferromagnetycznego [8]. Związek ten, mimo, że dość łatwo absorbuje wodór to niechętnie tworzy stabilne struktury krystaliczne dla każdej koncentracji wodoru.

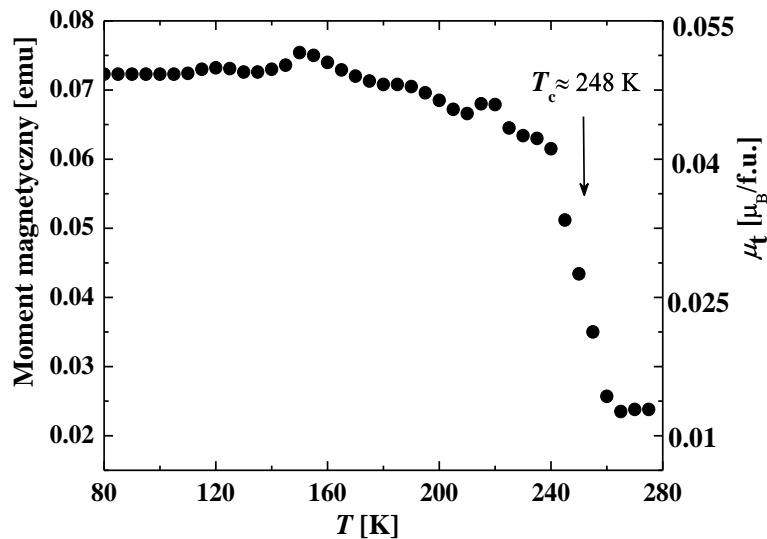
Na Rys. 3.13 przedstawiono temperaturowe dyfraktogramy rentgenowskie wodorku $\text{SmMn}_2\text{H}_{2,0}$ – jedynego z wodorków SmMn_2H_x , dla którego własności strukturalne są przedstawione w literaturze [82]. Analiza strukturalna dyfraktogramów wykazała, że wodorek, w temperaturze pokojowej, zachowuje fazę typu C14 (α), która poniżej temperatury 248 K rozpada się na dwie fazy heksagonalne (α_1 i α_2) o nieznacznie różniących się parametrach sieciowych (Rys. 3.14). Odpowiadające im zawartości wodoru (w 70 K) wynoszą odpowiednio ~ 1.9 H/f.u. i ~ 2.1 H/f.u.. Temperatura przemiany strukturalnej skorelowana jest z temperaturą porządkowania magnetycznego Rys. 3.15.



Rys. 3.13 Temperaturowe widma rentgenowskie wodorku SmMn_2H_2 [82].



Rys. 3.14 Zmiany: a) parametrów sieciowych, b) objętości i c) udziału faz α_1 i α_2 w funkcji temperatury wodorku $\text{SmMn}_2\text{H}_{2.0}$ [82].

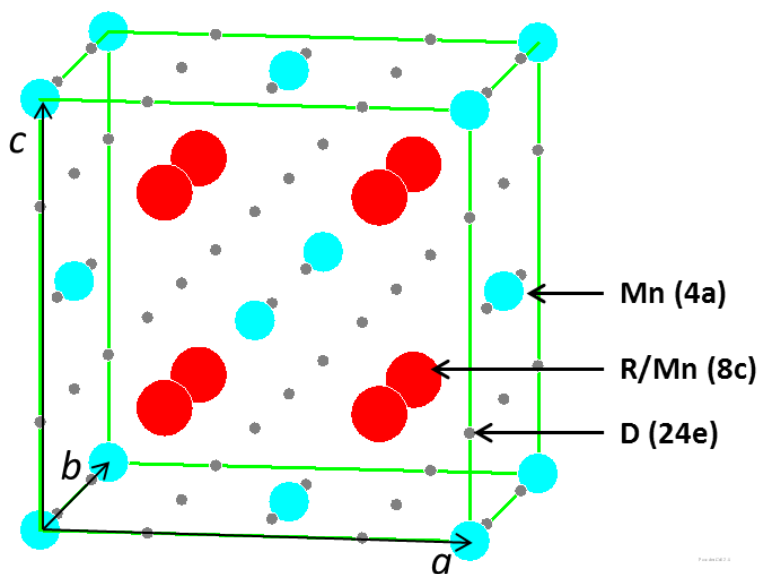


Rys. 3.15. Zmiana momentu magnetycznego wodorku $\text{SmMn}_2\text{H}_{2.0}$ w funkcji temperatury [82].

3.2 Wodorki RMn_2H_x otrzymywane pod wysokim ciśnieniem

Bardzo istotnym wkładem do wiedzy o wodorkach RMn_2H_x są wyniki badań próbek o wysokich zawartościach wodoru, powyżej 4.5 H/f.u.. Wodorki te otrzymywane są przy wysokich ciśnieniach wodoru (powyżej kilkudziesięciu MPa). W ostatnich latach udało się zsyntezować i przebadać deuterki $RMn_2D_{6.0}$ (R : Y, Er, Dy, Ho, Gd) oraz deuterki $Dy_xY_{1-x}Mn_2D_{6.0}$, które wykazały szereg odmiennych cech w porównaniu do związków niskonawodorowanych [83]. Podstawienie deuteru zamiast wodoru nie wpływa na zmianę własności strukturalnych i magnetycznych badanych związków.

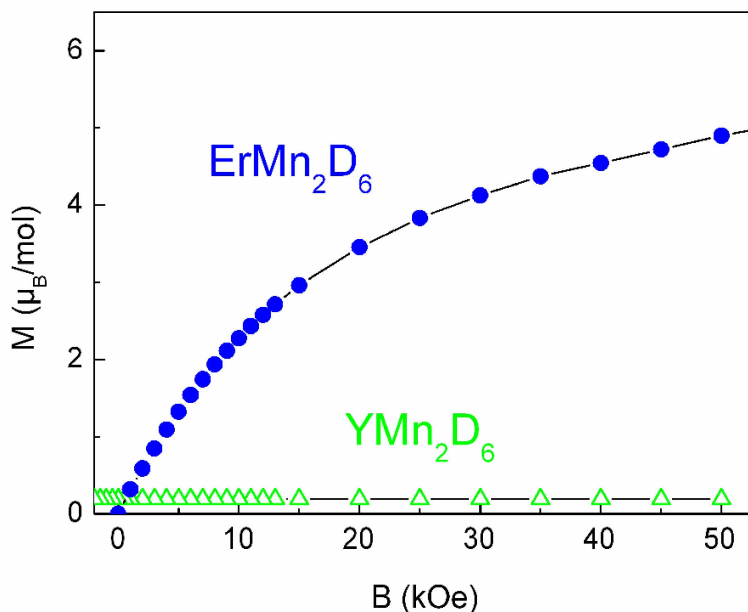
Struktura krystalograficzna większości wysokonawodorowanych deuterków jest regularna i należy do grupy przestrzennej $Fm\bar{3}m$ (typ fcc), w której pozycja $4a$ jest zajęta przez atomy Mn, natomiast pozycja $8c$ zajmowana jest statystycznie przez atomy ziemi rzadkiej i atomy manganu (Rys. 3.16).



Rys. 3.16 Struktura krystalograficzna deuterków RMn_2D_6 (R : Y, Mn, Er, Dy, Gd, Ho). Grupa przestrzenna: $Fm\bar{3}m$. Na podstawie [83,63].

Badania wykazały, że atomy deuteru nie zajmują luk międzywęzłowych (tak jak w przypadku wodorków/deuterków o $x \lesssim 4.5$ H/f.u.), lecz tworzą oktaedry zajmując pozycje $24e$ wokół atomu Mn będącego w położeniu $4a$ [63,64]. Utworzona struktura deuterowa uniemożliwia na oddziaływania magnetyczne dalekiego zasięgu. Zauważono, że podstawienie w miejsce manganu nawet niewielkiej ilości żelaza wyklucza możliwość utworzenia stabilnego deuterku o strukturze regularnej $Fm\bar{3}m$, co sugeruje istotną rolę manganu w tworzeniu deuterków RMn_2D_6 . Z kolei podstawienie dysprozu w miejsce itru (w $Dy_xY_{1-x}Mn_2$) nie ogranicza możliwości utworzenia charakterystycznej fazy $Fm\bar{3}m$ [83].

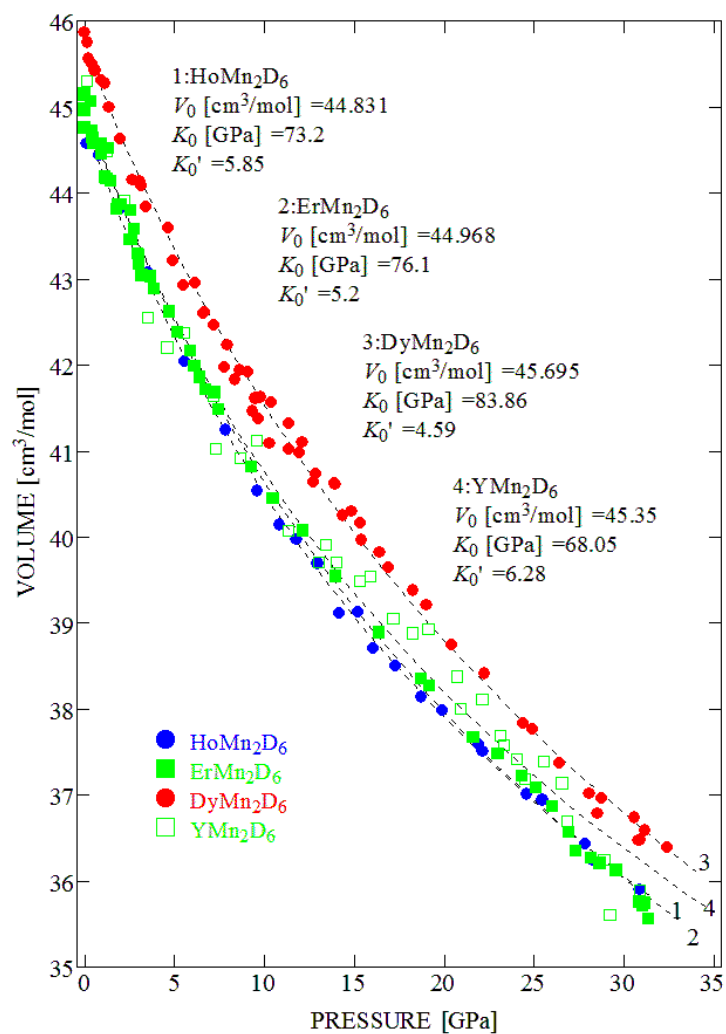
Niskotemperaturowa magnetyzacja deuterku ErMn_2D_6 będąca kilka rzędów wielkości większa od magnetyzacji deuterku YMn_2D_6 (Y jest niemagnetyczny w tym związku) (Rys. 3.17) potwierdza dominację oddziaływań $R-R$ (R : magnetyczny pierwiastek ziem rzadkich) w tym zakresie temperatur w wodorkach/deuterkach RMn_2H_x .



Rys. 3.17 Magnetyzacja deuterków ErMn_2D_6 i YMn_2D_6 w funkcji pola magnetycznego otrzymana w temperaturze 5 K [63].

Badano również zachowanie wodorków w warunkach ciśnienia hydrostatycznego wykorzystując kowadełka diamentowe (DAC) pod kątem wyznaczenia parametrów równania stanu (z równania Birch–Muranghana) oraz zbadania ewentualnych przemian fazowych wywołanych zmianą ciśnienia hydrostatycznego. Wyniki badań przedstawiono na Rys. 3.18. Bardzo charakterystycznym dla grupy wysokonawodorowanych związków RMn_2D_6 jest brak przejść fazowych oraz niewystępowanie rozpadów typu spinodalnego w zakresie ciśnień od atmosferycznego do ~ 30 GPa (Rys. 3.18).

Wykazano także, że deuterki RMn_2D_6 (R : Y, Er, Dy) ulegają rozpadowi do RD_2 oraz czystego Mn i deuteru [83] przy temperaturze ok. 700 K, co oznacza, że są stabilniejsze od deuterków międzywęzłowych $\text{RMn}_2\text{D}_{4,6}$.



Rys. 3.18 Zależność objętości molowej od ciśnienia hydrostatycznego dla deuterków RMn_2D_6 ($R = Y, Er, Dy, Ho$) wraz z wynikami otrzymanymi w przybliżeniu równania stanu Birch–Murnaghana drugiego rzędu. K_0 moduł ściśliwości przy 0 GPa, K_0' – pierwsza pochodna K_0 względem ciśnienia [84].

4 Preparatyka próbek, techniki pomiarowe i opracowanie wyników.

Jak wspomniano powyżej, związki ziem rzadkich z manganem o stechiometrii $R\text{Mn}_2$ krystalizują w dwóch typach faz Lavesa: heksagonalnej (typu C14) oraz regularnej (typu C15). Na ogół otrzymuje się tylko jedną fazę stabilną (typu C14 lub C15) w obrębie jednego związku $R\text{Mn}_2$. Wyjątkiem są związki SmMn_2 i HoMn_2 , które mogą krystalizować w obydwu fazach w zależności od obróbki termicznej próbek na etapie ich preparatyki. Otrzymanie stabilnych związków z samarem (SmMn_2) jest szczególnie utrudnione. W procesie stapiania samaru i manganu – ten pierwszy bardzo intensywnie paruje, co ma niekorzystny wpływ na uzyskanie prawidłowej końcowej stechiometrii związku.

Otrzymywane związki wyjściowe SmMn_2 jak i ich wodorki zawierały relatywnie duży udział faz obcych, które uniemożliwiały jednoznaczny weryfikację przemian strukturalnych i magnetycznych. Niedogodności związane z wytopem próbek w znacznie mniejszym stopniu wystąpiły w przypadku związków HoMn_2 i NdMn_2 . Natomiast stosunkowo łatwo przebiegała preparatyka próbek TbMn_2 i DyMn_2 .

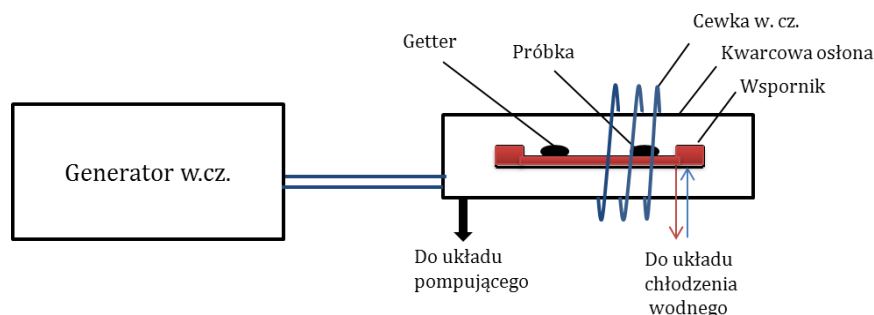
W dalszej części niniejszej pracy (rozdział 5) przedstawiono opis własności strukturalnych i magnetycznych wodorków HoMn_2H_x otrzymanych na bazie związków HoMn_2 (C14 i C15). W rozdziale 6 przedstawiono wyniki pomiarów rentgenowskich i magnetycznych wodorków NdMn_2H_x , a w rozdziale 7 wyniki pomiarów neutronowych dla deuterków i wodoro–deuterków $\text{TbMn}_2\text{D}_{3,0}$, $\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3,0}$ ²⁾, $\text{DyMn}_2\text{D}_{2,0}$ oraz $\text{HoMn}_2\text{D}_{4,5}$ (C14).

Zarówno wodorki jak i deuterki otrzymywano tą samą, opisaną poniżej, techniką.

4.1 Preparatyka próbek

Polikrystaliczne wyjściowe związki $R\text{Mn}_2$ otrzymywano poprzez wytop pierwiastków ziem rzadkich i manganu o wysokiej czystości (odpowiednio: 99.99 % i 99.9 %) metodą topienia indukcyjnego. Ogólny schemat układu do wytopu tą metodą przedstawiono na Rys. 4.1. Miedziany, chłodzony wodą wspornik na próbkę umieszczony był w ochronnej rurze kwarcowej zapewniającej utrzymanie odpowiedniej atmosfery w czasie topienia. Przed wytopem, po uprzednim odpompowaniu, układ był napełniany czystym argonem. Każda próbka była topiona kilkakrotnie w celu zapewnienia jednorodnego wymieszania się składników. Topienie próbki było możliwe dzięki wytworzeniu prądów wirowych w próbce przez odpowiednio ukształtowaną cewkę. Typowa wartość przyłożonego napięcia do cewki sięgała 10 kV, a częstotliwość prądu 400 – 500 kHz. Możliwość zmiany częstotliwości prądu cewki zapewniała optymalizację procesu topienia konkretnych pierwiastków.

²⁾ (H+D) oznacza mieszaninę wodoru i deuteru.

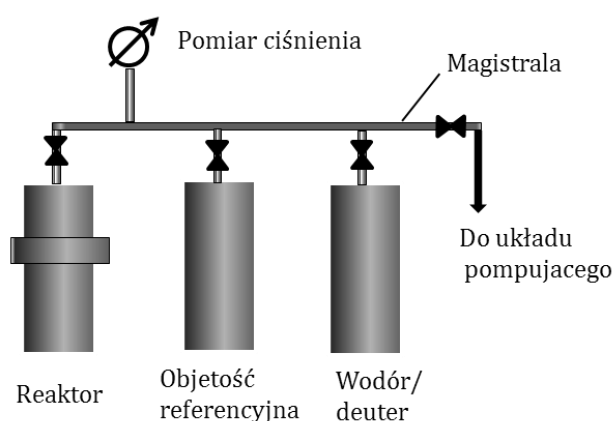


Rys. 4.1 Schemat ideowy układu do topienia próbek metodą indukcyjną.

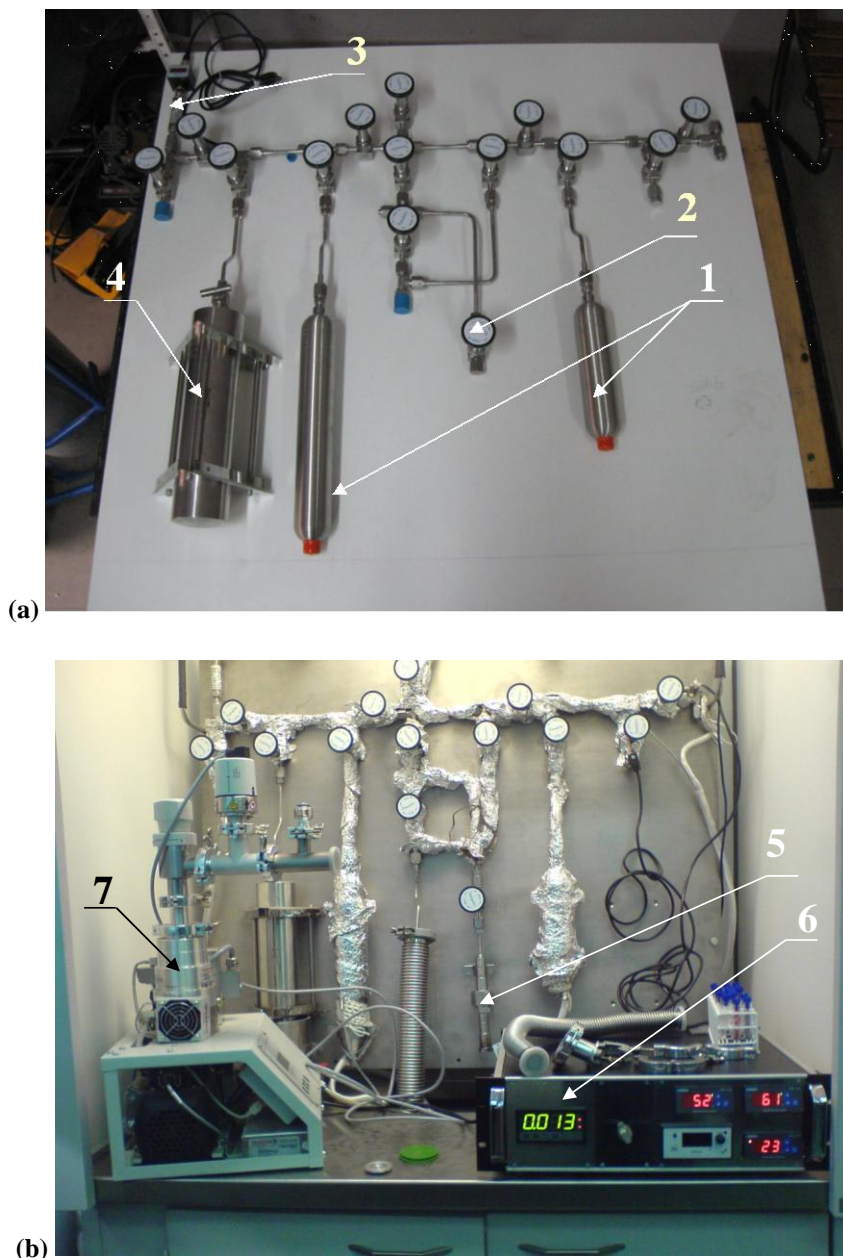
Po wytopie, jakość próbek była sprawdzana metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Na ogół, w próbkach oprócz pożądanej fazy wyjściowej C15 lub C14 rozpoznawano obecność obcych faz, takich jak tlenków czy faz typu R_6Mn_{23} . Te ostatnie, można w znacznym stopniu „rozpuścić” w fazie macierzystej poprzez odpowiednie wygrzewanie próbek.

Warunki wygrzewania są kluczowe dla otrzymania związków $HoMn_2$ o strukturze regularnej lub heksagonalnej. Bezpośrednio po wytopie próbka $HoMn_2$ jest wykryształizowana w strukturze regularnej. Homogeniczną fazę regularną otrzymuje się wygrzewając próbkę w temperaturze $(1150 \div 1200)$ K przez 7 dni, natomiast jednorodną fazę heksagonalną poprzez wygrzewanie w temperaturze ok. 1000 K przez 4 tygodnie. Próbki o wysokiej jednorodności były poddawane dalszemu procesowi wodorowania/deuterowania.

Schemat układu do wodorowania przedstawiono na Rys. 4.2. Podstawowymi jego elementami są: reaktor, w którym znajduje się próbka, pojemnik o precyzyjnie wyznaczonej objętości (objętość referencyjna), pojemnik z wodorem/deuterem ($LaNi_5H_x$), magistrala łącząca poszczególne elementy wraz z zaworami odcinającymi oraz układ pomiarowy z układem pompującym. Zrealizowany w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN układ do wodorowania przedstawiono na Rys. 4.3.



Rys. 4.2 Schemat ideowy układu do wodorowania



Rys. 4.3 Praktyczna realizacja układu do wodorowania: (a) układ w budowie, (b) układ gotowy do pracy. 1– objętości referencyjne, 2– zawór próżniowy, 3 – przetwornik ciśnienia, 4 – pojemnik z wodorem (LaNi_5H_x), 5 – reaktor, 6 – układ pomiarowy, 7 – zestaw pompowniczy. IFJ PAN Kraków.

Proces wodorowania/deuterowania przebiegał następująco. Sproszkowaną próbkę (rozmiar ziaren poniżej $50 \mu\text{m}$), o znanej masie, umieszczano w reaktorze a następnie odgazowywano przez kilkanaście godzin. Odgazowywanie polegało na odpompowaniu reaktora przy jednoczesnym wygrzewaniu próbki do temperatury ok. 600 K . Po schłodzeniu, odpompowaniu układu (reaktor + objętość referencyjna + magistrala), odcięciu reaktora i układu pompującego, do objętości referencyjnej wprowadzano wodór/deuter pod żądanym ciśnieniem. Po otwarciu połączenia reaktor – objętość

referencyjna, następowała absorbcja wodoru przez próbkę. Z uwagi na ogromną ilość ciepła, jaka mogłaby się uwalniać przy pełnym otwarciu zaworów, proces ten wydłużano nawet do kilku godzin dozując ilość uwalnianego gazu (tzw. „przeciek zaworu”). Po zakończeniu procesu wodorowania/deuterowania próbka była wygrzewana w temperaturze ok. 500 K przez dwie doby, a następnie powoli schładzana do temperatury pokojowej.

Na podstawie znajomości początkowego i końcowego ciśnienia wodoru w poszczególnych elementach układu do wodorowania, znajomości ich objętości oraz temperatury można było, na podstawie równania gazu doskonałego, obliczyć ilość pochłoniętego wodoru. Na końcową niepewność wyznaczenia zabsorbowanego wodoru główny wpływ miały niepewności wyznaczenia objętości poszczególnych elementów układu do wodorowania oraz niepewności odczytu temperatury i ciśnienia wodoru. Szacunkowa niepewność wyznaczenia końcowej koncentracji wodoru w próbkach wynosi (5–10) %.

4.2 Techniki pomiarowe i opracowywanie wyników

Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej zostały otrzymane na dyfraktometrze Panalytical X'PERT PRO w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie oraz na dyfraktometrze Siemens D5000 w Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie. Obydwa dyfraktometry były wyposażone w lampę rentgenowską z anodą miedzianą, goniometry typu Bragg–Brentano (θ – θ), grafitowe monochromatory krystaliczne oraz kriostaty niskotemperaturowe wraz z układami stabilizacji temperatury próbki (± 0.1 K).

Pomiary magnetyczne AC i DC oraz pomiary namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego $M(H)$ przeprowadzono na magnetometrze LakeShore 7225, a wysokotemperaturowe pomiary $M(T)$ – na wadze Cahna w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Pomiary namagnesowania $M(H)$ (77 K) zostały przeprowadzone na magnetometrze wibracyjnym typu VSM na AGH w Krakowie.

Pomiary neutronowe deuterków przeprowadzono w ILL w Grenoble oraz w HZB w Berlinie.

Do opracowywania wszystkich dyfraktogramów rentgenowskich i neutronogramów wykorzystano program FullProf [85] bazujący na tzw. „metodzie analizy profilu linii dyfrakcyjnej” zaproponowanej przez Rietvela [86].

5 Własności fizyczne wodorków HoMn_2H_x

Przedstawione w rozdziale 3.1 porównanie własności strukturalnych i magnetycznych niskonawodorowanych wodorków RMn_2H_x o strukturze regularnej (typu C15) i heksagonalnej (typu C14) ujawniło wiele podobieństw, ale także i różnic pomiędzy konkretnymi seriami wodorków. Serie te oparte były na pierwiastkach Y, Tb, Gd, Dy Er i Sm. Związek HoMn_2 wykazujący polimorfizm daje unikalną możliwość porównania własności strukturalnych i magnetycznych wodorków o strukturze regularnej i heksagonalnej opartych na tym samym pierwiastku ziemi rzadkiej. W dalszej części pracy związek HoMn_2 krystalizujący w fazie typu C15 będzie oznaczany, jako $\text{HoMn}_2\text{C15}$, a jego wodorki, jako $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C15}$. Konsekwentnie, oznaczenia $\text{HoMn}_2\text{C14}$ i $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C14}$ będą dotyczyć związku wyjściowego HoMn_2 krystalizującego w fazie typu C14 i jego worków.

W niniejszym rozdziale przedstawiono i porównano wyniki badań strukturalnych i magnetycznych wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C15}$ ($x = 0.0, 0.55, 1.0, 1.65, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.3$ H/f.u.) i wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C14}$ ($x = 0.0, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 3.7, 4.5$ H/f.u.), opublikowane w pracach [23, 22].

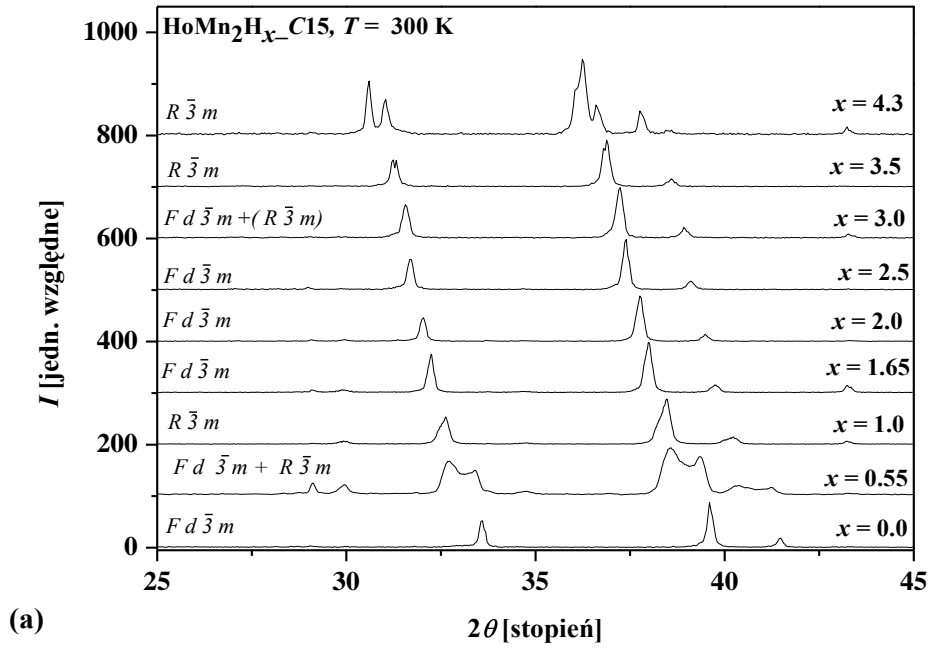
5.1 Pomiary strukturalne $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C15}$

5.1.1 $T = 300 \text{ K}$

Pierwszym testem sprawdzającym jakość nowootrzymany wodorków RMn_2H_x były rentgenowskie pomiary strukturalne przeprowadzone w temperaturze pokojowej.

Rys. 5.1 przedstawia widma rentgenowskie serii wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C15}$ otrzymane w 300 K. Dla większej przejrzystości rysunku naniesiono węższy zakres kątowy widm ($2\theta = 25^\circ - 45^\circ$). Bezpośrednim, mierzalnym efektem absorpcji wodoru przez próbkę jest przesuwanie się linii dyfrakcyjnych w kierunku mniejszych kątów (θ), co oznacza wzrost parametrów sieciowych, a w konsekwencji wzrost objętości komórek elementarnych wraz ze wzrostem koncentracji wodoru x . Analiza widm strukturalnych wykazała, że tylko niektóre wodorki zachowują fazę typu C15 związku wyjściowego (grupa przestrzenna: $Fd\bar{3}m$) w temperaturze pokojowej. Do dyfraktogramów pozostałych wodorków została dopasowana faza romboedryczna (grupa przestrzenna $R\bar{3}m$) lub suma faz regularnej i romboedrycznej ($Fd\bar{3}m + R\bar{3}m$) (Rys. 5.1). Szczegółowy opis widm dyfrakcyjnych będzie przedstawiony w dalszej części pracy.

Podobne wyniki pomiarów strukturalnych wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_{0.3 \div 3.37}\text{C15}$ w temperaturze pokojowej otrzymał również Makihara [87].



Rys. 5.1 Porównanie fragmentów widm rentgenowskich związków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ zmierzonych w temperaturze 300 K. $Fd\bar{3}m$ i $R\bar{3}m$ odpowiadają grupom przestrzennym faz regularnej i romboedrycznej opisującym odpowiednie widma.

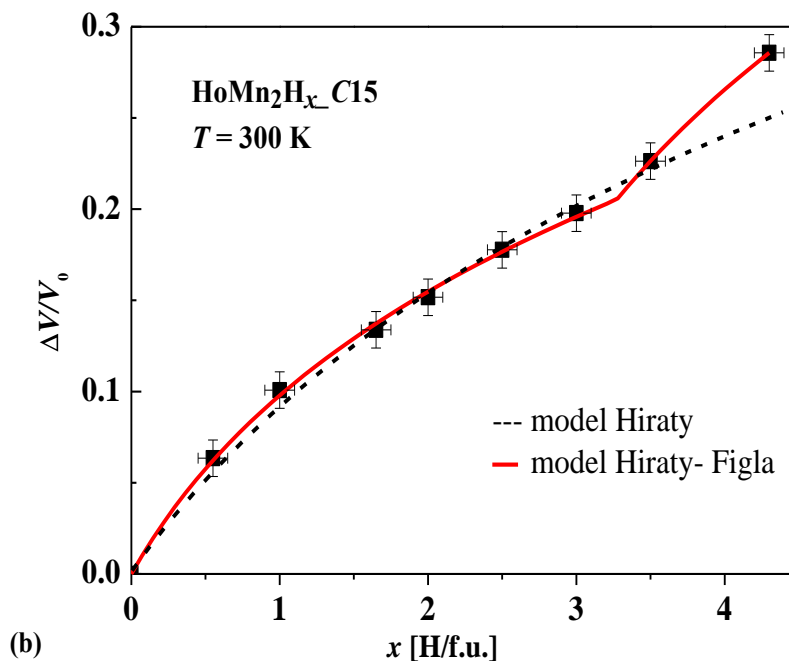
W dalszej części pracy faza regularna występująca w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ będzie oznaczana symbolem α a faza romboedryczna symbolem γ .

Aby móc porównywać parametry sieciowe wodorków o różnych strukturach krystalograficznych, wskazany jest przedstawiać je w „znormalizowanej” formie, np. przeliczając parametry wszystkich faz niekubicznych na parametry komórek pseudo-kubicznych. Parametry sieciowe fazy romboedrycznej przeliczono na parametry sieciowe a_δ^* fazy pseudo-kubicznej według relacji:

$$a_\delta^* = \sqrt[3]{a_\delta^2 c_\delta / \sqrt{3}} \quad (5-1)$$

gdzie: a_δ i c_δ – parametry sieciowe fazy romboedrycznej (g.p.: $R\bar{3}m$, nr166, setting:1).

Na Rys. 5.2 przedstawiono względne przyrosty objętości komórek kubicznych i pseudo-kubicznych ($\Delta V/V_0$) wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ w funkcji koncentracji wodoru x wyznaczone w temperaturze pokojowej. W przypadku układów wielofazowych uwzględniono udział poszczególnych faz stosując średnią ważoną. Układ punktów pomiarowych narzucał różne interpretacje.



Rys. 5.2 $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$: Względne przyrosty objętości komórek elementarnych wraz z dopasowaną krzywą modelu Hiraty-Figla (linia ciągła). Dla porównania przedstawiono dopasowanie według modelu Hiraty.

Pierwszym modelem opisującym zależność $(\Delta V/V_0)$ od x była funkcja liniowa, która poprawnie odtwarzała jedynie środkowy zakres koncentracji wodoru ($1 < x < 3$). Charakterystyczny nieliniowy wzrost dla $x < 1$ oraz prostoliniową część dla $1 < x < 3$ poprawnie opisuje model Hiraty [88]. Natomiast dalsze rozwinięcie modelu Hiraty zaproponował Figiel i wsp. [89]. W modelu tym, nazywanym dalej modelem Hiraty – Figla, uwzględniono również nieliniowy wzrost $(\Delta V/V_0)$ w funkcji x dla wysokich koncentracji wodoru ($x > 3$). Poniżej przedstawiono ogólny zarys obydwu ostatnich modeli.

Model Hiraty

Model ten oparty jest na zależnościach dotyczących modułu ściśliwości ciała stałego (B_T), który jest definiowany jako $B_T = -V(\partial p/\partial V)_T$, gdzie $B_T = B_0 + bp$. B_0 jest modułem sztywności przy ciśnieniu atmosferycznym, a $b = (\partial B_T/\partial p)$. Porównanie odwrotności zależności dla B_T prowadzi do relacji: $(1/(B_0 + bp)) = (-1/V)(\partial V/\partial p)_T$. Znak minus oznacza, że pod wpływem przyłożonego ciśnienia zewnętrznego objętość materiału maleje, natomiast znak plus będzie oznaczać będzie ekspansję objętości materiału.

Podstawiając koncentrację wodoru x w miejsce ciśnienia p oraz uwzględniając fakt wzrostu objętości komórki elementarnej wraz ze wzrostem koncentracji wodoru x w próbce, po prostych operacjach matematycznych, otrzymujemy [88]:

$$\frac{V}{V_0} = \left[\frac{B_0 + bx}{B_0} \right]^{1/b} \quad (5-2)$$

gdzie: V jest objętością właściwą, a p ciśnieniem, które we wzorze (5–2) wyraża koncentrację wodoru x . Model ten nie zakłada kolejności zajmowania przez wodór luk międzywęzłowych typu A2B2, AB3 czy B4.

Model Hiraty – Figla

Zwiększanie liczby przebadanych wodorków w obrębie jednego związku, a co za tym idzie zagęszczenie punktów na wykresie ($\Delta V/V_0$) od x , wykazało konieczność dalszej poprawy istniejących modeli. Figiel i wsp. [89] zaproponował rozszerzenie modelu Hiraty zakładając dwuetapowość obsadzania pozycji przez wodór oznaczanych jako A2B2 i AB3 (rozdz. 3), tzn. najpierw poniżej pewnej koncentracji wodoru X_c obsadzane są luki typu A2B2, a następnie, powyżej X_c obsadzane są luki typu AB3 z prawdopodobieństwem P . Parametry B_0 oraz b są definiowane jak w modelu Hiraty.

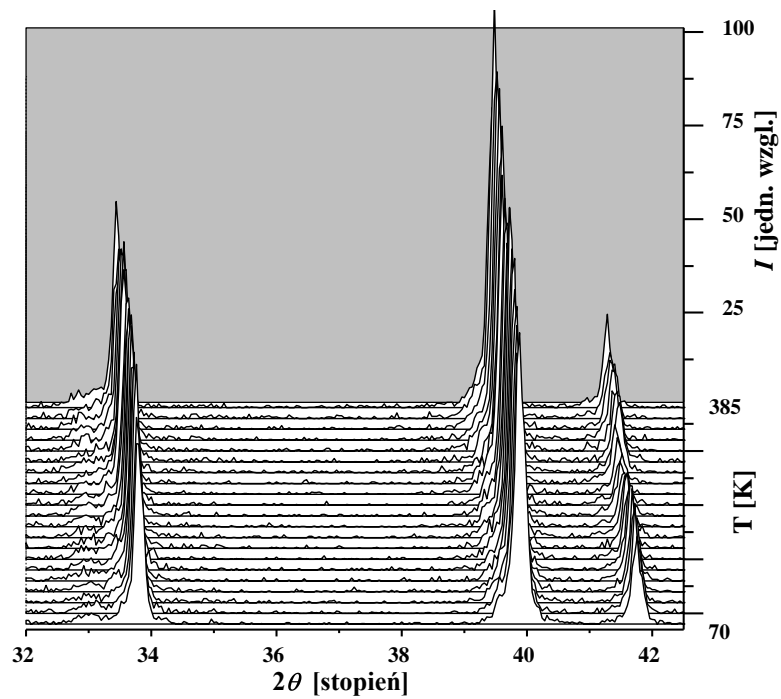
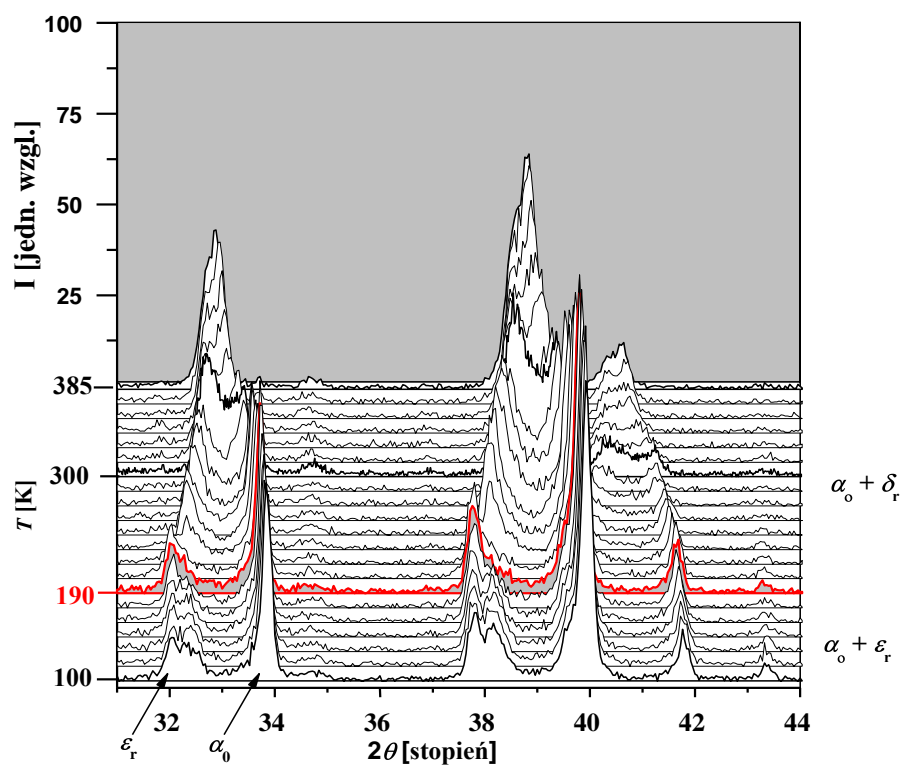
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta V}{V_0} = \left[\frac{B_0 + bx}{B_0} \right]^{1/b} - 1; \quad \text{dla } x < X_c \\ \frac{\Delta V}{V_0} = \left[\frac{B_0 + b(X_c + (1-P)(x - X_c))}{B_0} \right]^{1/b} + \left[\frac{B_0 + Pb(x - X_c)}{B_0} \right]^{1/b} - 2; \quad \text{dla } x \geq X_c \end{array} \right. \quad (5-3)$$

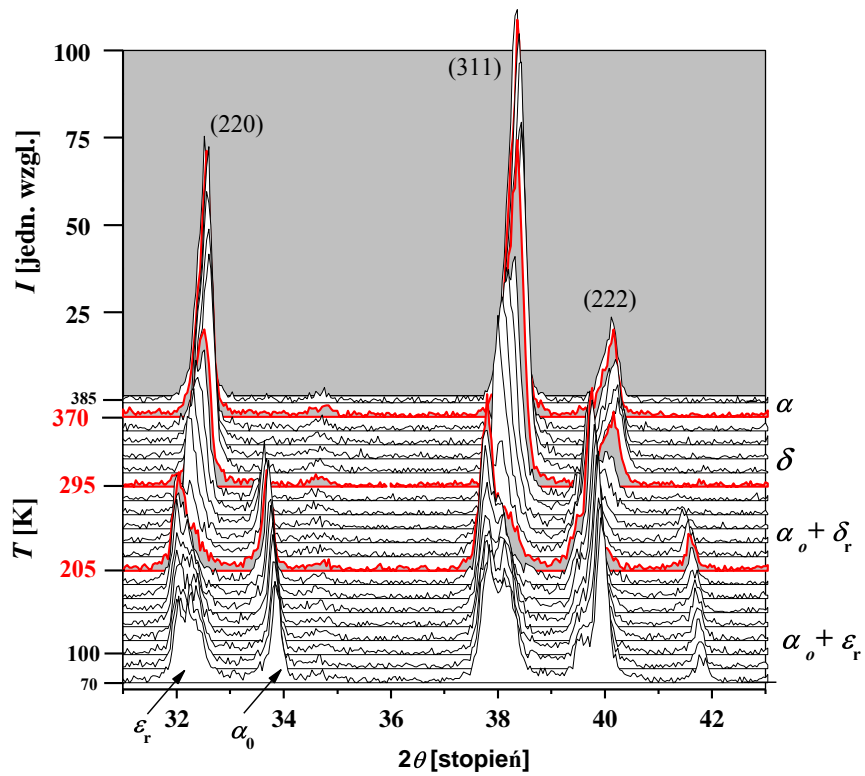
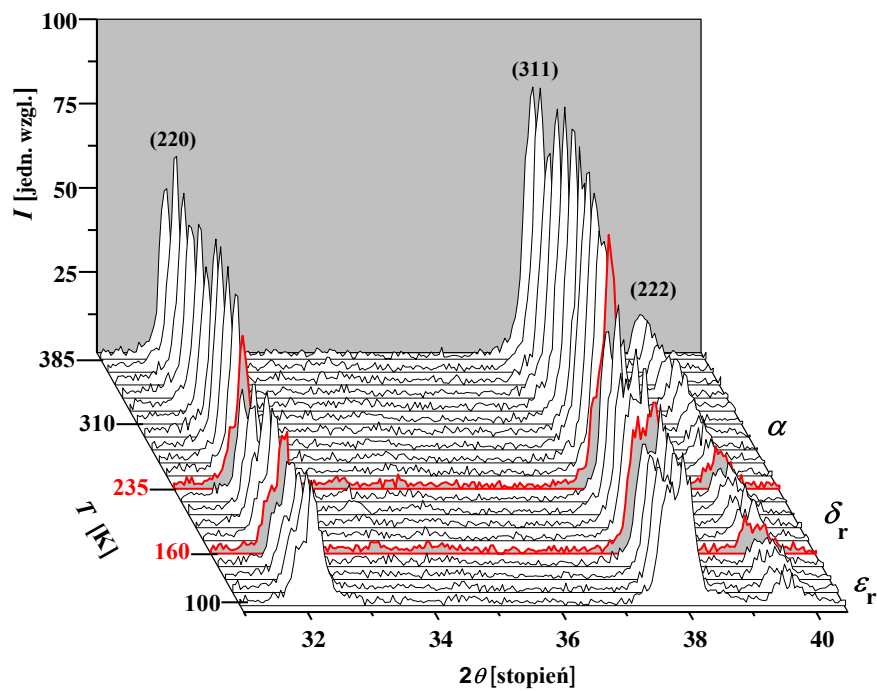
Przykład dopasowania modelu Hiraty–Figla do punktów doświadczalnych przedstawiono na Rys. 5.2b linią czerwoną. Zgodność teorii z doświadczeniem jest dobra.

Dopasowane wartości parametrów wynoszą odpowiednio: $B_0 = 6.0 \pm 0.5$, $b = 10 \pm 1$, $X_c = 3.2 \pm 0.1$, $P = 0.6 \pm 0.1$. Z modelu wynika, że w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ powyżej koncentracji wodoru wartości odpowiadającej $X_c \sim 3.5$ H/f.u. wodór zaczyna zajmować pozycje typu AB3 z prawdopodobieństwem $P \sim 0.6$. Tego typu schemat zapełniania pozycji postulowano także w literaturze, np. [59,90].

5.1.2 $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$, $0 \leq x \leq 2.0$, pomiary w funkcji temperatury

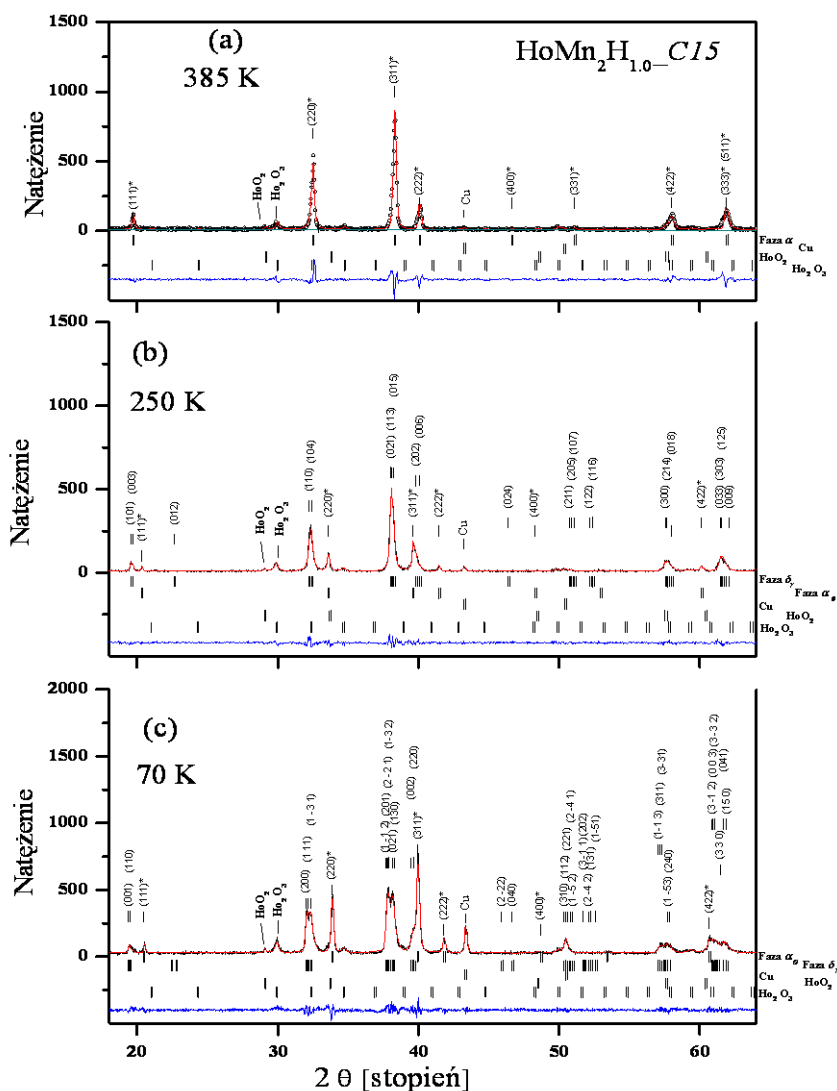
Rentgenowskie pomiary strukturalne wodorków zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od 70 K do 385 K. Rys. 5.3 (a–d) przedstawia temperaturowe ewolucje wybranych linii dyfrakcyjnych wyjściowego związku $\text{HoMn}_2\text{-C15}$ i jego wodorków HoMn_2H_x ($x = 0.55, 1.0, 1.65$ H/f.u.). Z uwagi na rosnący stopień skomplikowania zachowań układów wraz z obniżaniem temperatury opis przemian strukturalnych przeprowadzono w kierunku od temperatur najwyższych do najniższych.

(a) $\text{HoMn}_2\text{C}_{15}$ (b) $\text{HoMn}_2\text{H}_{0.55}\text{C}_{15}$

(c) $\text{HoMn}_2\text{H}_{1.0_C15}$ (d) $\text{HoMn}_2\text{H}_{1.65_C15}$

Rys. 5.3 Temperaturowe ewolucje linii dyfrakcyjnych związku $\text{HoMn}_2\text{C15}$ (a) i jego wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C15}$ w funkcji temperatury: (b) $x = 0.55$, (c) $x = 1.0$, (d) $x = 1.65$. Kolorem czerwonym zaznaczono temperatury przemian strukturalnych.

Związek wyjściowy zachowuje fazę typu C15 w całym zakresie temperatur 70 K ÷ 385 K (Rys. 5.3a). Rys. 5.3 b pokazuje, że już niewielka ilość wprowadzonego wodoru ($x = 0.55$ H/f.u.) powoduje znaczną modyfikację struktury krystalicznej związku wyjściowego. W próbce tej obserwuje się układ wielofazowy, który łatwiej rozwiązać po przeanalizowaniu przemian strukturalnych w wodorku o $x = 1.0$. W tym ostatnim można wyróżnić trzy charakterystyczne temperatury: 370 K, 295 K i 205 K (Rys. 5.3c). W najwyższych temperaturach (powyżej ~ 370 K) obserwuje się tylko jedną fazę – fazę typu C15 (α). Faza ta ulega dystorsji do fazy romboedrycznej δ poniżej 370 K, a poniżej temperatury 295 K następuje jej rozpad na dwie, strukturalnie różne fazy o różnych zawartościach wodoru. Jedna z nich jest fazą romboedryczną δ_r , a drugą fazą regularną (α_0). Faza romboedryczna podlega kolejnej (poniżej ~ 205 K) transformacji do fazy jednoskośnej ϵ_r . Natomiast druga z faz (α_0), zachowuje swą tożsamość do 70 K.



Rys. 5.4 Dyfraktogramy wodorku $\text{HoMn}_2\text{H}_{1.0}\text{-C15}$ wraz z dopasowaniami (linie czerwone) i krzywymi różnicowymi (linie niebieskie) w temperaturach: (a) 385 K, (b) 250 K i (c) 70 K. Wyindeksowano tylko najsilniejsze linie dyfrakcyjne.

Przykładowe dopasowania do dyfraktogramów rentgenowskich dla wodorku $x = 1.0$ otrzymanych w temperaturach 385 K, 250 K i 70 K przedstawiono na Rys. 5.4. W dopasowaniach uwzględniono również udział domieszek (HoO_2 , Ho_2O_3). Domieszka „Cu” pochodzi od pojemnika, w którym znajdowała się próbka podczas pomiarów.

Porównując jakościowo temperaturowe dyfraktogramy wodorków $x = 0.55$ i 1.0 (Rys. 5.3b,c) można zauważyć, że wodorek $x = 0.55$ podlega podobnym transformacjom strukturalnym jak $x = 1.0$ z tym, że stan dwufazowy ($\alpha_0 + \delta_r$) próbki jest obserwowany nawet w temperaturze 385 K. Porównując linie strukturalne obydwu wodorków przy $2\theta \approx 32^\circ$ i 34° poniżej temperatur ~ 150 K zauważa się, że wraz ze wzrostem nominalnej zawartości wodoru w próbkach udział fazy α_0 maleje na korzyść fazy ε_r .

W próbce $x = 1.65$ nie obserwuje się już rozpadu faz (Rys. 5.3d). Wysokotemperaturowa faza regularna α ulega transformacji do fazy romboedrycznej δ_r (poniżej ~ 235 K), a ta z kolei do jednoskośnej fazy ε_r (poniżej ~ 160 K).

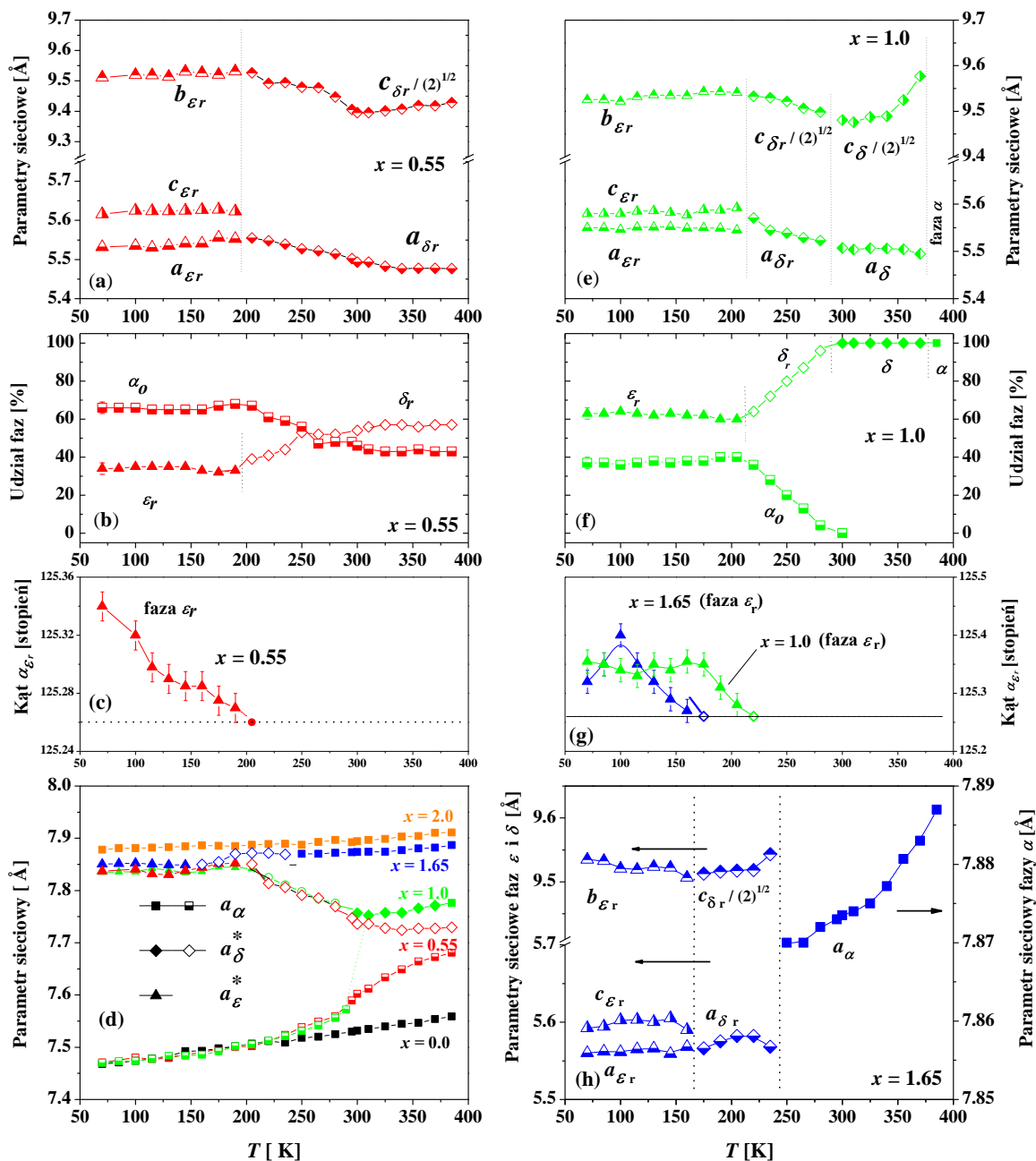
Rys. 5.5(a–c) i (e–f) przedstawia parametry sieciowe macierzystego związku $\text{HoMn}_2\text{C15}$ oraz jego wodorków $x = 0.55$, 1.0, 1.65, 2.0 H/f.u. wraz z udziałami poszczególnych faz w funkcji temperatury. Rys. 5.5d przedstawia parametry omawianych związków.

Parametry sieciowe fazy romboedrycznych przekonwertowano do parametrów struktury pseudo–kubicznej zgodnie z relacją (5–1) natomiast parametry fazy jednoskośnej przeliczono na parametr fazy pseudo–kubicznej według wzoru:

$$a_\varepsilon^* = \sqrt[3]{a_\varepsilon b_\varepsilon c_\varepsilon \sin(\alpha_\varepsilon)} \quad (5-4)$$

gdzie: a_ε , b_ε , c_ε , α_ε są parametrami sieciowymi fazy jednoskośnej należącej do grupy przestrzennej $C2/m11$ (nr12, setting: 6).

Na Rys. 5.5d można zauważyć, że parametry sieciowe związku $\text{HoMn}_2\text{C15}$ (faza α) oraz fazy α_0 wodorków $x = 0.55$ i 1.0 pokrywają się w znacznym stopniu poniżej ~ 220 K, podobnie jak parametry sieciowe faz ε_r , wodorków o $x \leq 1.65$, poniżej ~ 200 K. Porównując parametry sieciowe bazowego związku $\text{HoMn}_2\text{C15}$, jego wodorków $x = 0.55$ i 1.0 oraz wzajemnego udziału faz w obydwu wodorkach, oszacowano koncentrację wodoru w fazie α_0 na ~ 0.04 H/f.u., a w fazie ε_r na ~ 1.6 H/f.u.. Indeks „r” oznacza podobnie jak w przypadku wodorków $(\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er})\text{Mn}_2\text{H}_{x < 2.0}$ [74,75,20] fazę „bogatą w wodór” a indeks „0” oznacza fazę o minimalnej zawartości wodoru (fazę „ubogą w wodór”). Uwagę zwraca brak fazy „pośredniej” w wodorkach z $\text{HoMn}_2\text{H}_{x < 2.0}\text{C15}$ a obserwowanej wodorkach z Tb czy Dy w zakresie temperatur ok. $180 \div 250$ K (Rys. 3.4b, Rys. 3.6) [75]. Poglądowo można przyjąć, że jej „rolę” przejmuje zdystorsowana faza romboedryczna δ_r . Wodorki z Tb, Gd czy Dy wykazywały rozpad wysokotemperaturowej fazy regularnej na fazy tylko regularne niepodlegające już żadnym przemianom strukturalnym wraz z obniżaniem temperatury (rozdz. 3.1.1.2–3).



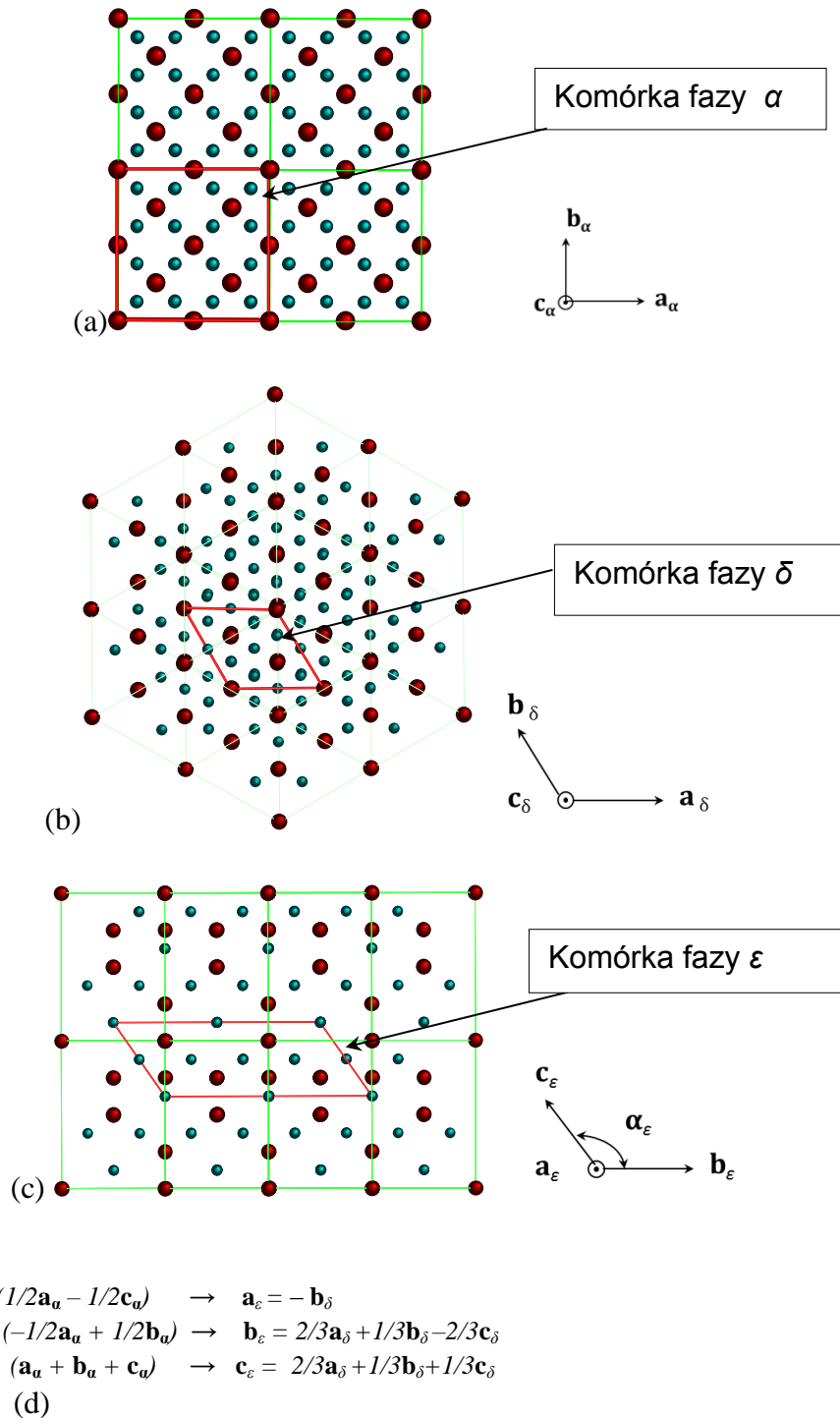
Rys. 5.5 (a–c) i (e–h) Zestawienie parametrów sieciowych $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C}_{15}$; $x = 0.55, 1.0, 1.65$ H/f.u. wraz z procentowym udziałem faz, (d) – porównanie parametrów sieciowych próbek $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{C}_{15}$, $0 \leq x \leq 2.0$ w układzie pseudokubicznym.

W każdym z omawianych przypadków przemiany strukturalne są całkowicie odwracalne w funkcji temperatury i mogą być traktowane jako przemiany typu martenzytycznego.

Obserwowane rozpady faz o różnych koncentracjach jednego ze składników (tu: wodoru) są typu spinodalnego (por. rozdz. 2).

Graficzny układ komórek elementarnych odpowiadających fazom typu α , δ i ϵ oraz transformacje osi krystalograficznych przedstawiono na Rys. 5.6. W układzie

jednoskośnym (grupa przestrzenna $C2/m11$) kąt $\alpha_\varepsilon = 125.265^\circ$, gdy jest wyliczony bezpośrednio z parametrów fazy regularnej α (nie uwzględniając dystorsji).



Rys. 5.6 (a–c) Schematyczne przedstawienie transformacji komórki elementarnej fazy regularnej α (a) poprzez fazę romboedryczną δ (b) do fazy ε (c). Poszczególne komórki elementarne zaznaczono na bazie układu atomów podwójonej w każdym kierunku komórki elementarnej fazy regularnej α , z wykorzystaniem rzutów na płaszczyzny: (a) (001), (b) (111), (c) (-110) . (d) transformacje osi krystalograficznych.

Tabela 5–1 przedstawia parametry strukturalne wodorku $\text{HoMn}_2\text{H}_{1.65}$ w trzech temperaturach, odpowiadających fazom: regularnej (300 K), romboedrycznej (205 K) i jednoskośnej (70 K).

Tabela 5–1 Parametry strukturalne wodorku $\text{HoMn}_2\text{H}_{1.65}$ _C15

<i>T</i> [K]	70	205	300
Nr gr.przestrz.	12	166	227
Gr. przest. (H–M)*	$C2/m11$	$R\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
setting	6	1	1
Gr. punktowa	2/m	$\bar{3}m$	$m\bar{3}m$
Atomy/ Liczebność pozycji Symbol Wyckoffa/ Współrzędne atomów symetrycznie równoznacznych	(0,0,0) + , (½, ½, 0) + Ho (4i) 0; 0.127(2); 0.871(4) 0, 0.873(3), 0.129 (3) Mn1 (2d) ½; 0; ½ Mn2 (2b) ½; 0; 0 Mn3 (4f) ¾; ¼; ½ ¾, ; ¾; ½	(0, 0, 0) + (2/3, 1/3, 1/3) + (1/3, 2/3, 2/3) + Ho (6c) 0; 0; 0.129(2) 0; 0; 0.871(2) Mn1 (9e) ½; 0; 0 0; ½; 0 ½; ½; 0 Mn2 (3b) 0; 0; ½	(0, 0, 0) + (0,1/2,1/2) + (1/2,0,1/2) + (1/2,1/2,0) + Ho (8a) 0; 0; 0 3/4; 1/4; 3/4 Mn(16d) 5/8;5/8;5/8 3/8;7/8;1/8 7/8;1/8;3/8 1/8;7/8;3/8
Par. siec. <i>a</i> [Å]	5,561(1)	5,582(1)	7,873(1)
Par. siec. <i>b</i> [Å]	9,536(1)	5,582(1)	7,873(1)
Par. siec. <i>c</i> [Å]	5,538(1)	13,459(1)	7,873(1)
Kąt α [stopień]	125,32(3)	90	90
Kąt β [stopień]	90	90	90
Kąt γ [stopień]	90	120	90

* *unique axis a, cell choice 1* [91]

5.1.3 HoMn_2H_x _C15, $2.0 \leq x \leq 4.3$

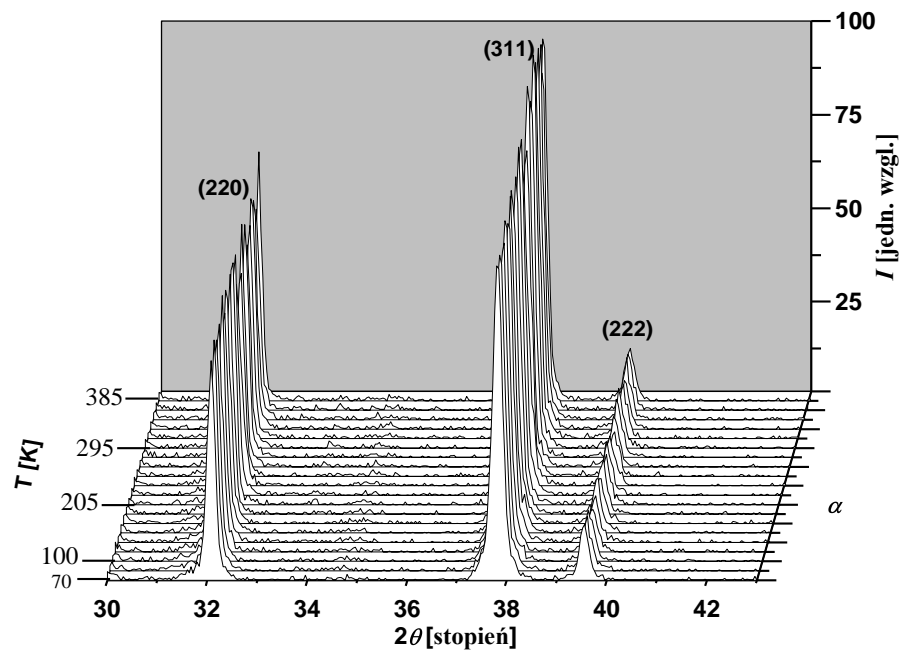
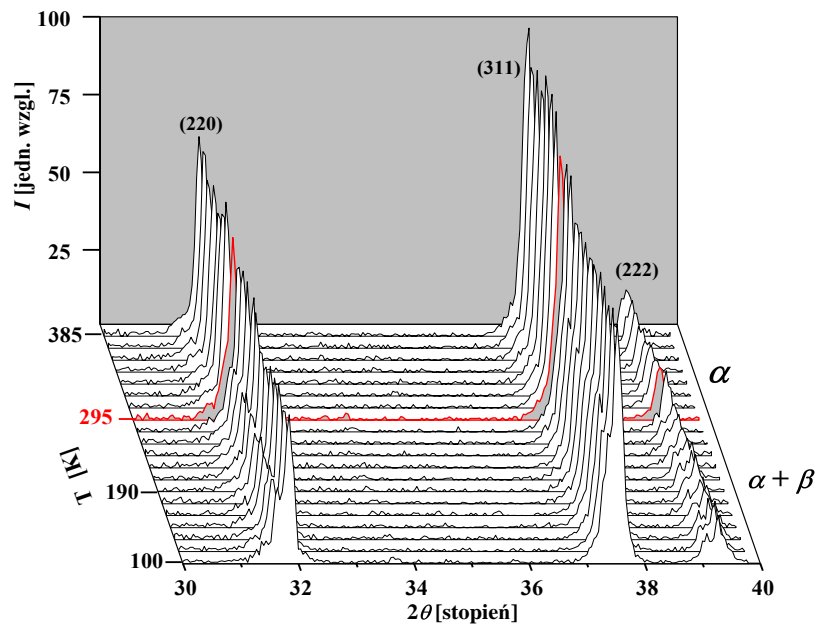
Temperaturowe dyfraktogramy rentgenowskie wodorków $x = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$ i 4.3 H/f.u. przedstawiono na Rys. 5.7, a na Rys. 5.8 ich parametry sieciowe w funkcji temperatury. W tym zakresie x , struktury krystalograficzne wodorków opisano za pomocą dwóch faz: regularnej (α) i romboedrycznej (β). Jak powyżej, parametry fazy romboedrycznej przeliczono do fazy pseudo–kubicznej według relacji (5–1).

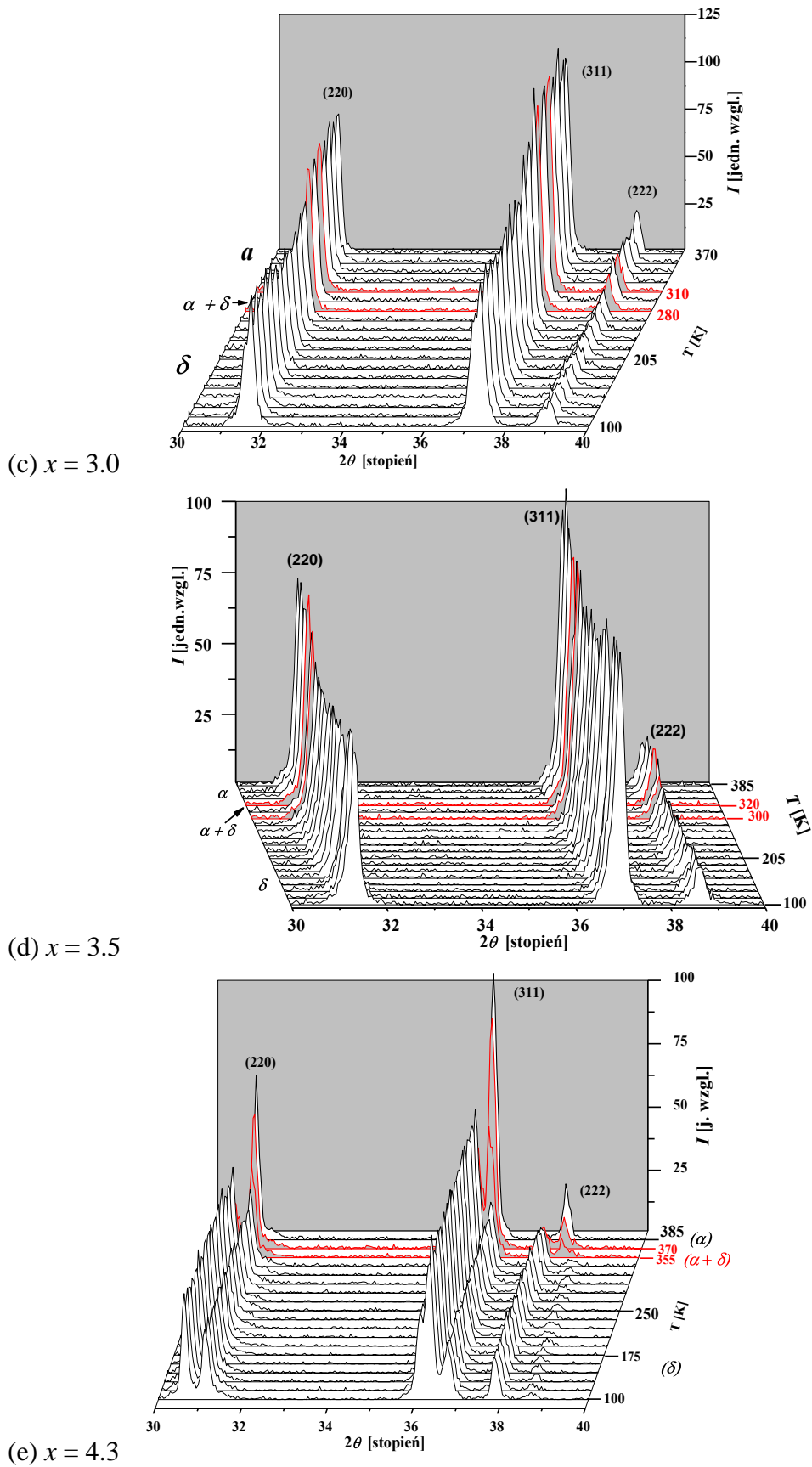
Wodorek $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.0}$, jako jedyny w tym zestawieniu, nie wykazuje żadnych przemian strukturalnych (Rys. 5.7a). W całym zakresie temperatur zachowuje strukturę związku wyjściowego.

Dla wodorków o $x > 2.0$ H/f.u. obserwuje się kombinację udziału faz α i δ w funkcji temperatury. W wodorku $x = 2.5$ następuje rozpad spinodalny wysokotemperaturowej fazy α na fazy α_l i δ_h poniżej ~ 295 K (Rys. 5.7b i Rys. 5.8) o szacunkowych zawartościach wodoru odpowiednio ~ 2.3 H/f.u. i ~ 2.8 H/f.u. oraz względnym udziale faz odpowiednio $\sim 60\%$ i $\sim 40\%$.

Wodorki $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.0}$ i $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.5}$ wykazują te same przemiany strukturalne jak $x = 2.5$, ale w innym zakresie temperatur. W wodorku $x = 3.0$ faza α obserwowana jest od 385 K do ~ 310 K, a w wodorku $x = 3.5$ do ~ 320 K. Przy dalszym ochładzaniu, w obydwu

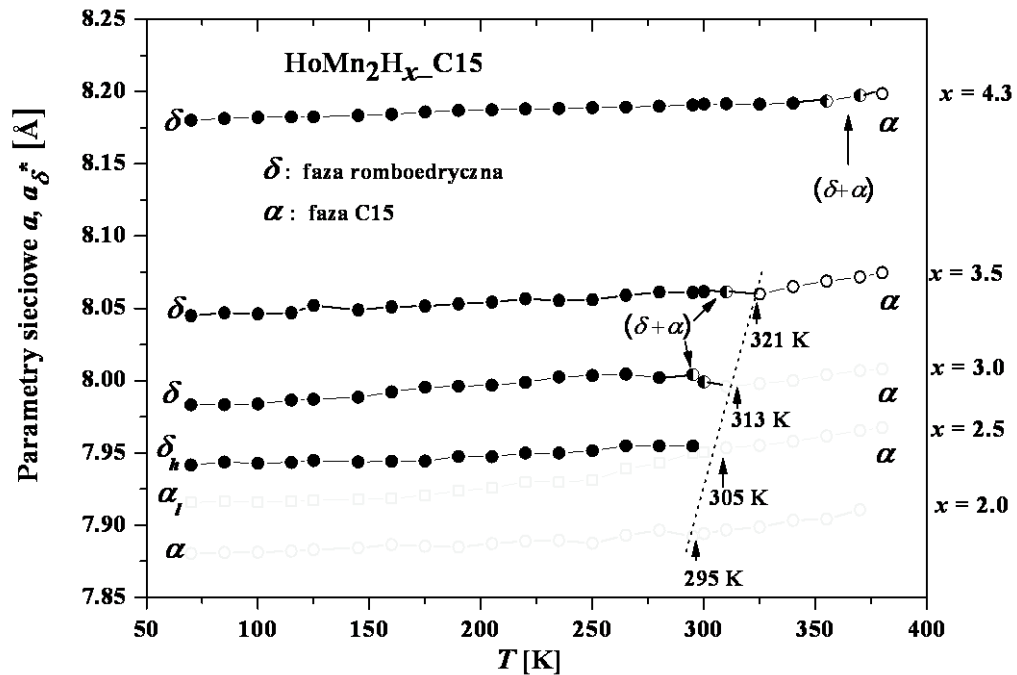
wodorkach następują transformacje fazy α do struktury romboedrycznej δ poprzez wąski obszar dwufazowy $\alpha + \delta$ (Rys. 5.7c,d i Rys. 5.8). Dla zakresu $2.0 < x < 3.5$ rozpad typu spinodalnego obserwowano wcześniej w wodorkach heksagonalnych $(\text{Er,Sm})\text{Mn}_2\text{H}_x$ (rozdz. 3.1.3). Pewne anomalie (dodatkowa faza) były sygnalizowane dla wodorku o strukturze regularnej $\text{Dy}({}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.99})_2\text{H}_{2.8}$ [19]. Rys. 5.8 pokazuje, że zmiana parametrów sieciowych wodorków z zakresu $2.0 \leq x \leq 3.5$ leżących na prawo od ukośnej linii odbywa się z podobnym nachyleniem. Temperaturowe współczynniki rozszerzalności liniowej $((\Delta a/a)/\Delta T)$ oszacowane dla fazy α zawierają się przedziale $(2.1 \div 2.5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

(a) $x = 2.0$ (b) $x = 2.5$

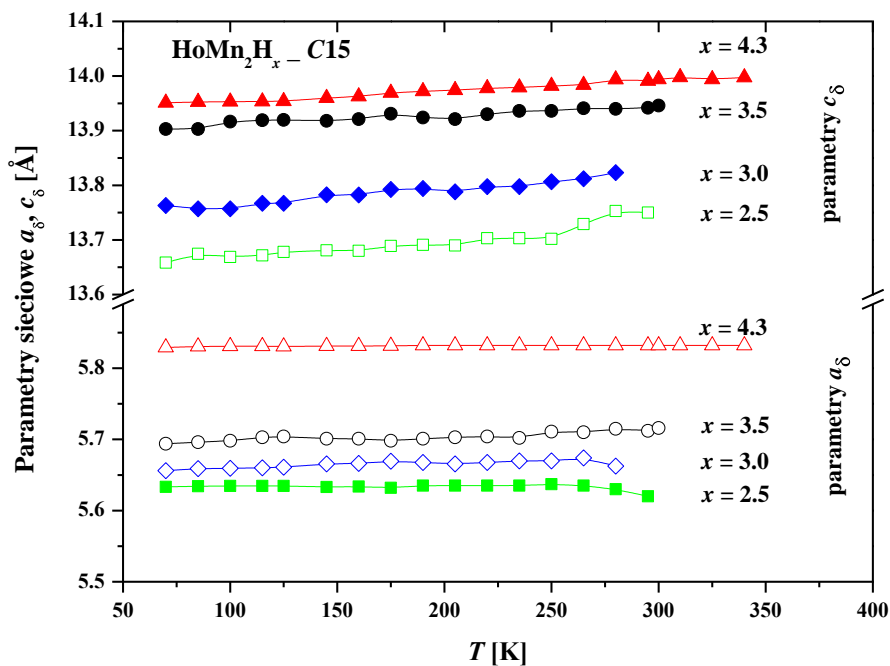


Rys. 5.7(a-e) Ewolucje linii rentgenowskich wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ w funkcji temperatury

Dla próbki o maksymalnej koncentracji wodoru ($x = 4.3$ H/f.u.), romboedryczna faza δ jest obserwowana od temperatur najniższych do ~ 355 K (Rys. 5.7e). Wraz ze wzrostem temperatury faza ta ulega transformacji do fazy α (powyżej ~ 370 K) poprzez obszar dwufazowy ($\alpha + \delta$). W porównaniu do wodorków $x = 3.0$ i 3.5 , tu dystorsja romboedryczna jest wyraźna (Rys. 5.7c–e).



Rys. 5.8 Zmiana parametrów sieciowych wodorków HoMn_2H_x -C15 w funkcji temperatury. Parametry fazy δ wyrażono w parametrach fazy pseudokubicznej.



Rys. 5.9 Parametry sieciowe romboedrycznej fazy δ dla HoMn_2H_x -C15; $2.5 \leq x \leq 4.3$.

Rys. 5.9 przedstawia parametry sieciowe tylko fazy romboedrycznej dla wodorków $2.5 \leq x \leq 4.3$. Przyrost parametrów sieciowych a_δ i c_δ w funkcji koncentracji wodoru dla wodorków $x = 2.5$ i 3.0 jest raczej jednostajny i wynosi odpowiednio $(0.5 \div 0.7) \%$ i $(0.7 \div 1.0) \%$. Porównanie parametrów sieciowych wodorków $x = 3.5$ i 4.3 ujawnia odmienne ich zachowanie. Obserwuje się wzrost parametru a_δ o $\sim 2 \%$, a parametru c_δ o $\sim 5 \%$ co świadczy o tym, że komórka elementarna dla wysokich koncentracji x rozszerza się szybciej w kierunku osi c niż w kierunku osi a . Potwierdzają to również wyznaczone współczynniki rozszerzalności liniowej dla próbek jednofazowych w zakresie temperatur $(70 \div 270) \text{ K}$. Wraz ze wzrostem zawartości wodoru w próbce wzrasta stosunek współczynników liniowych $\alpha_{c_\delta}/\alpha_{a_\delta}$ (Tabela 5–2).

Tabela 5–2 Współczynniki rozszerzalności liniowej dla fazy regularnej α i fazy romboedrycznej δ dla wodorków jednofazowych w zakresie temperatur $(70 \div 270) \text{ K}$.

x [H/f.u.]	$\alpha_{a_\alpha}[\text{K}^{-1}]$	$\alpha_{a_\delta}[\text{K}^{-1}]$	$\alpha_{c_\delta}[\text{K}^{-1}]$	$\alpha_{c_\delta}/\alpha_{a_\delta}$
2.0	$(8.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	—	—	—
3.0	—	$(1.3 \pm 0.3) 10^{-5}$	$(1.6 \pm 0.3) 10^{-5}$	1.23
3.5	—	$(9.1 \pm 0.2) 10^{-6}$	$(1.2 \pm 0.2) 10^{-5}$	1.32
4.3	—	$(2.2 \pm 0.1) 10^{-6}$	$(1.4 \pm 0.1) 10^{-5}$	6.36

Szczególnie wyraźny jest skok pomiędzy wodorkami $x = 3.5$ a 4.3 . Związane jest to najprawdopodobniej z obsadzeniem przez wodór pozycji węzłowych typu AB3 w komórce elementarnej. Otrzymany wynik jest zgodny z modelem Hiraty – Figla przedstawionym w rozdziale 5.1.1, który zakłada, że do koncentracji $X_c \sim (3.0 \div 3.5)$ wodór zajmuje luki międzywęzłowe o największej objętości typu A2B2, a powyżej X_c wodór zaczyna zajmować również luki o mniejszej objętości typu AB3. Za występowanie dystorsji komórek elementarnych odpowiedzialny jest wodór, a ściślej odpychający charakter sił działających między jonami wodoru. W temperaturach najwyższych odległość pomiędzy jonami wodoru jest na tyle duża, że oddziaływanie pomiędzy nimi nie wpływa już bezpośrednio na sieć krystaliczną i układ zachowuje wysoką symetrię. Wraz z obniżaniem temperatury zmniejsza się objętość komórki, a zatem i odległości pomiędzy atomami, co prowadzi do wzrostu odpychającego charakteru oddziaływań między jonami wodoru. Konsekwencją tych oddziaływań jest dystorsja komórki elementarnej.

Podobnie jak dla wodorków $x < 2.5$, wszystkie opisane transformacje strukturalne do temperatur 385 K , są w pełni odwracalne w funkcji temperatury.

Tabela 5–3 zawiera parametry sieciowe wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ otrzymanych z dopasowań do widm rentgenowskich w temperaturach 70 K i 300 K .

Tabela 5–3 Parametry sieciowe HoMn_2H_x C15: (a) 70 K, (b) 300 K

x [H/f.u.]	0		0.55		1.0		1.65		2.0		2.5		3.0		3.5		4.3	
	a	a_0	ϵ_r	$C2/mI$	ϵ_r	ϵ_r	$C2/mI$	ϵ	a	a_1	η	~ 2.3	~ 2.8	δ	δ	δ	δ	δ
Symbol fazy	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$C2/mI$	$Fd\bar{3}m$	$C2/mI$	$C2/mI$	$C2/mI$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Grupa przestrz.	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$C2/mI$	$Fd\bar{3}m$	$C2/mI$	$C2/mI$	$C2/mI$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Par siec. a [\AA]	7.467(2)(5)	7.470(1)	5.532(1)	7.468(1)	5.619(2)	7.468(1)	5.561(1)	7.879(1)	7.914(1)	5.633(2)	5.633(2)	5.633(2)	5.633(2)	5.656(1)	5.694(1)	5.694(1)	5.829(1)	5.829(1)
Par siec. b [\AA]	7.467(2)(5)	7.470(1)	9.511(1)	7.468(1)	9.562(2)	7.468(1)	9.536(1)	7.879(1)	7.914(1)	5.633(2)	5.633(2)	5.633(2)	5.633(2)	5.656(1)	5.694(1)	5.694(1)	5.829(1)	5.829(1)
Par siec. c [\AA]	7.467(2)(5)	7.470(1)	5.616(1)	7.468(1)	5.580(2)	7.468(1)	5.583(1)	7.879(1)	7.914(1)	13.658(1)	13.658(1)	13.658(1)	13.658(1)	13.761(1)	13.904(1)	13.904(1)	13.951(1)	13.951(1)
Kąt α [stopień]	90	90	125.34(1)	90	125.36(4)	90	125.32(3)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Kąt β [stopień]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Kąt γ [stopień]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Obj. kom. [\AA^3]	416.3(2)	416.8(2)	241.0(0)	416.5(2)	240.6(4)	416.5(2)	241.6(3)	489.2(1)	495.7(2)	375.3(4)	375.3(4)	375.3(4)	375.3(4)	381.2(2)	390.4(2)	390.4(2)	410.5(2)	410.5(2)
Udział faz [%]	100	66(1)	34(1)	37(1)	63(1)	37(1)	100	100	40(2)	60(2)	60(2)	60(2)	60(2)	100	100	100	100	100
a^* [\AA]	7.467(1)	7.470(2)	7.840(2)	7.468(1)	7.836(2)	7.468(1)	7.847(2)	7.879(2)	7.914(2)	7.939(2)	7.939(2)	7.939(2)	7.939(2)	7.981(1)	8.045(2)	8.045(2)	8.180(2)	8.180(2)
d_{Mn-Mn} [\AA]	2.64(1)	2.64(1)	2.74(3)	2.64(2)	2.70(4)	2.64(2)	2.76(3)	2.78(1)	2.79(3)	2.81(2)	2.81(2)	2.81(2)	2.81(2)	2.815(15)	2.84(2)	2.84(2)	2.87(2)	2.87(2)

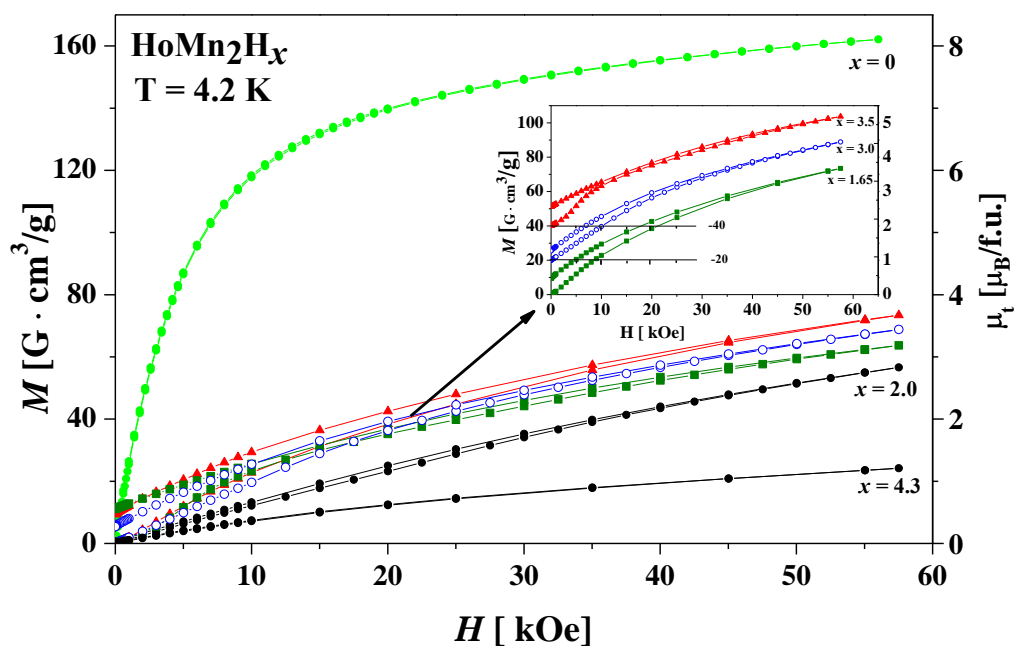
x [H/f.u.]	0		0.55		1.0		1.65		2.0		2.5		3.0		3.5		4.3	
	α	a_0	δ_r <th>$R\bar{3}m$ <th>δ <th>δ <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> </th></th></th>	$R\bar{3}m$ <th>δ <th>δ <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> </th></th>	δ <th>δ <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> </th>	δ <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>α</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> <th>δ</th>	α	α	α	α	α	α	α	δ	δ	δ	δ	δ
Symbol fazy	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Grupa przestrz.	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Par siec. a [\AA]	7.531(1)	7.645(1)	5.493(2)	7.531(1)	5.507(1)	5.507(1)	7.873(1)	7.894(1)	7.894(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.953(1)	5.710(1)	5.710(1)	5.710(1)	5.831(1)	5.831(1)
Par siec. b [\AA]	7.531(1)	7.645(1)	5.493(2)	7.531(1)	5.507(1)	5.507(1)	7.873(1)	7.894(1)	7.894(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.953(1)	5.710(1)	5.710(1)	5.710(1)	5.831(1)	5.831(1)
Par siec. c [\AA]	7.531(1)	7.645(1)	13.286(1)	7.531(1)	13.407(2)	13.407(2)	7.873(1)	7.894(1)	7.894(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.953(1)	13.816(1)	13.940(1)	13.940(1)	13.987(1)	13.987(1)
Kąt α [stopień]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Kąt β [stopień]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Kąt γ [stopień]	90	90	120	90	120	90	90	90	90	90	90	90	90	120	120	120	120	120
Obj. kom. [\AA^3]	427.1(2)	446.8(2)	347.2(2)	446.8(2)	352.1(3)	352.1(3)	488.0(2)	491.9(4)	491.9(4)	503.0(2)	503.0(2)	503.0(2)	511.8(2)	382.2(2)	392.9(2)	392.9(2)	411.8(2)	411.8(2)
Udział faz [%]	100	46(2)	54(2)	46(2)	100	100	100	100	100	100	100	100	80(5)	20(3)	100	100	100	100
a^* [\AA]	7.531(1)	7.645(1)	7.736(1)	7.531(1)	7.772(2)	7.772(2)	7.873(1)	7.894(1)	7.894(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.953(1)	7.987(2)	8.061(1)	8.061(1)	8.189(1)	8.189(1)
d_{Mn-Mn} [\AA]	2.66(1)	2.70(2)	2.73(2)	2.70(2)	2.74(1)	2.74(1)	2.78(1)	2.79(1)	2.79(1)	2.81(1)	2.81(1)	2.81(1)	2.82(1)	2.82(1)	2.85(1)	2.85(1)	2.875(10)	2.875(10)

(a) 70 K

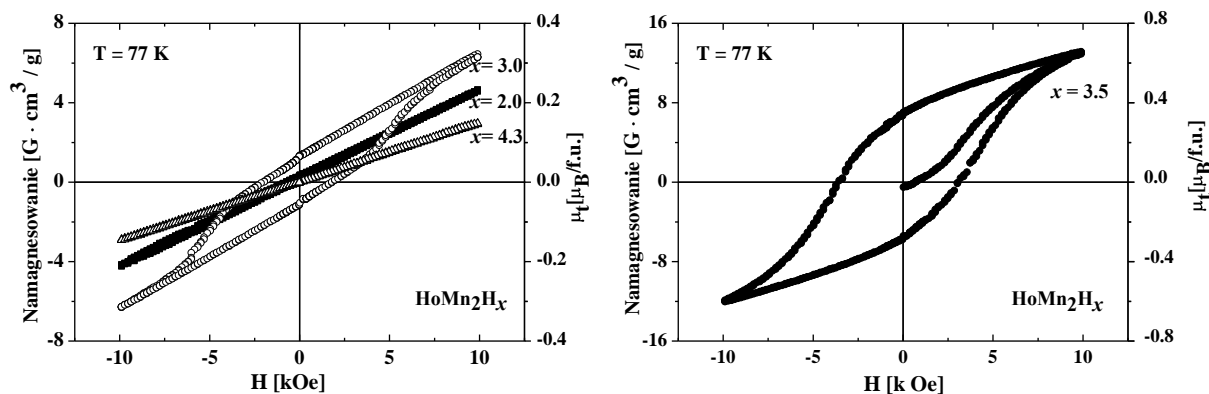
(b) 300 K

5.2 Pomiary magnetyczne $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$

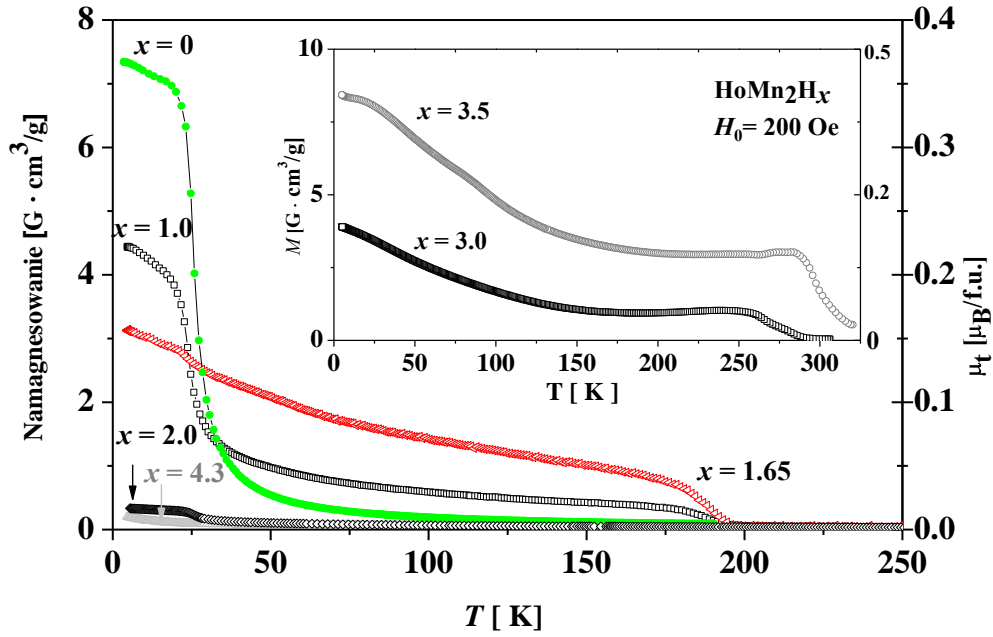
Krzywe magnetyczne $M(H)$ i pętle histerez jednofazowych próbek $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ otrzymanych w temperaturach 4.2 K i 77 K przedstawiono na Rys. 5.10 i Rys. 5.11, a na Rys. 5.12 pomiary namagnesowania $M(T)$ dla wszystkich analizowanych próbek. Tabela 5-4 zawiera parametry wyznaczone z pomiarów magnetycznych i strukturalnych wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$. Analizę wyników przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.



Rys. 5.10 Krzywe $M(H)$ jednofazowych wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ otrzymane przy 4.2 K



Rys. 5.11 Zależności $M(H)$ jednofazowych wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ otrzymane przy 77 K.

Rys. 5.12 Namagnesowania wodorków HoMn_2H_x vs. T mierzone w polu $H_0 = 200$ Oe.Tabela 5–4 Parametry magnetyczne i charakterystyczne temperatury wyznaczone dla HoMn_2H_x _C15.

x [H/f.u.]	μ_{eff} [μ_B /f.u.]	θ [K]	T_c [K]	$M_{56 \text{ kOe}}$ [μ_B /f.u.]	T_M [K]	$T_S \pm 10$ [K]
0.0	10.7 ± 0.1	19.7 ± 0.2	24.3 ± 0.5	8.1 ± 0.1	23 ± 1	–
1.0	10.0 ± 0.3	15 ± 10	196 ± 5	–	$25 \pm 1, 112 \pm 1,$ 188 ± 3	205, 295, 370
1.65	9 ± 2	13 ± 20	198 ± 8	–	$23 \pm 1, 189 \pm 3$	160, 235,
2.0	9.0 ± 0.3	-5 ± 3	265 ± 10	2.8 ± 0.1	25 ± 3	–
2.5	9 ± 2	30 ± 8	278 ± 8	–	$24 \pm 2, 29 \pm 1,$ 115 ± 3	295
3.0	–	–	306 ± 10	3.5 ± 0.1	$30 \pm 1, 266 \pm 1,$ 285 ± 1	280, 310
3.5	–	–	312 ± 10	3.7 ± 0.1	$130 \pm 3, 294 \pm 2$	300, 320
4.3	–	–	$\sim (370-375)$ (spodziewana)	1.3 ± 0.1	–	355, 370

$\mu_{\text{eff}}, \theta, T_c$ – parametry wyznaczone w stanie paramagnetycznym ($H = 200$ Oe),

$$\mu_{\text{eff}} = [3k_B C_{\text{mol}} / N_0 (\mu_B)^2]^{1/2},$$

T_M – temperatury dodatkowych anomalii magnetycznych,

T_S – temperatury przemian strukturalnych.

5.2.1 Pomiary $M(H)$, $T = 4.2$ i 77 K

Z krzywych $M(H)$ związku HoMn_2 i jednofazowych wodorków HoMn_2H_x otrzymanych przy 4.2 K (Rys. 5.10) wynika, że mimo zastosowania zewnętrznego pola magnetycznego bliskiego 56 kOe żadna z próbek nie osiągnęła stanu nasycenia magnetycznego. Największy moment magnetyczny $\mu_{56\text{kOe}} \approx 8.1 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ w zewnętrznym polu magnetycznym 56 kOe osiąga wyjściowy związek HoMn_2 . Z wykresu można odczytać również, że dla tego związku $\mu_{20\text{kOe}}$ jest bliska $7.0 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, co jest wartością nieco większą ($\sim 6.4 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$) niż ta podawana w pracy [35]. Z kolei najniższą wartość namagnesowania, $\mu_{56\text{kOe}} \approx 1.3 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, obserwuje się dla wodorku o najwyższej zawartości wodoru, $x = 4.3$. Wartości pośrednie $\mu_{56\text{kOe}} \approx (2.8 \div 3.7) \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ przyjmują wodorki o koncentracjach pośrednich ($1.65 \leq x \leq 3.5$).

Efektywny moment $\mu_{\text{eff}} = (10.7 \pm 0.1) \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ związku HoMn_2 obliczony na podstawie znajomości stałej Curie można porównać z efektywnym momentem jonu Ho^{3+} ($10 \mu_{\text{B}}$) i efektywnym momentem jonów Mn ($2.7 \div 4.0$) μ_{B} . W temperaturze 4.2 K odległość między najbliższymi atomami manganu w HoMn_2 wynosi $d_{\text{Mn-Mn}} \sim 2.64 \text{ \AA}$ i jest nieco mniejsza od krytycznej odległości $d_c \sim 2.66 \text{ \AA}$ (rozd. 1.3). Dla tej odległości postulowano, że 25 % atomów Mn w RMn_2 posiada moment magnetyczny [16,17]. Stąd, zakładając strukturę typu *spin-canted* w HoMn_2 , zgodnie z [17] można przyjąć, że otrzymana wartość momentu magnetycznego jest zgodna z przewidywaniami.

Krzywe namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego (± 10 kOe) zmierzone w temperaturze 77 K dla wodorków $x = 2.0, 3.0, 3.5$ i 4.3 (Rys. 5.11) wskazują ponownie na najniższą wartość $M(H)$ dla wodorku o największej zawartości wodoru. Pętle histerez dla wodorków $x = 2.0$ i 4.3 są bardzo wąskie i podobne do siebie. Podobne są również do tych obserwowanych dla $(\text{Gd,Tb})\text{Mn}_2\text{H}_x$ [74,75]. Taki kształt krzywych $M(H)$ sugeruje uporządkowanie antyferromagnetyczne w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.0 \text{ i } 4.3_C15}$. Z kolei pętle histerez wodorków $x = 3.0$ i 3.5 (Rys. 5.11) są znacznie szersze i wskazują na anizotropię magnetokrystaliczną.

5.2.2 $M(T)$ dla koncentracji $x \leq 2.0$

Temperatura porządkowania magnetycznego wyjściowego związku HoMn_2_C15 została wyznaczona z punktu przegięcia krzywej $M(T)$ (Rys. 5.12) – wynosi $(24.3 \pm 0.5) \text{ K}$ i jest w dobrej zgodności z wartościami podawanymi w pracach [87,35].

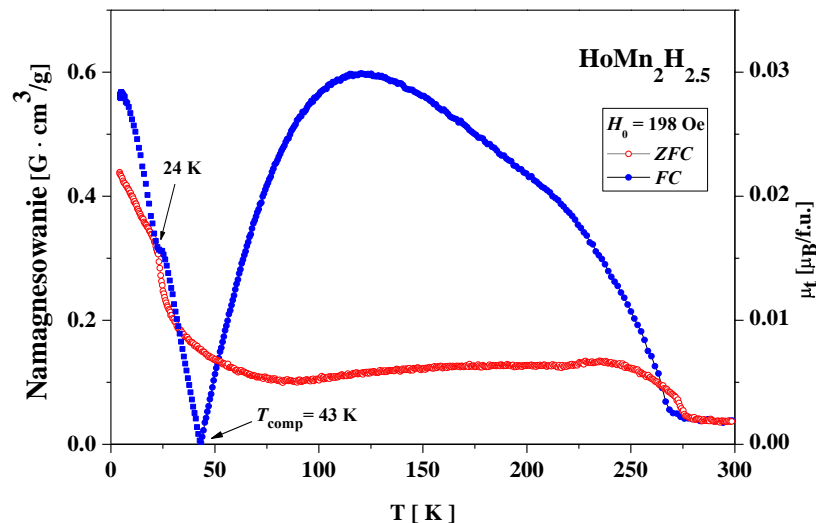
Zależność $M(T)$ dla wodorku $x = 1.0$ (Rys. 5.12) potwierdza występowanie rozpadu typu spinodalnego na dwie fazy o różnych zawartościach wodoru – na krzywej można zauważyć charakterystyczne dwa garby. Jeden z nich występujący przy $\sim 21 \text{ K}$ pokrywa się z garbem związku wyjściowego. Drugi, przy temperaturze $\sim 195 \text{ K}$, pokrywa się z tym dla wodorku $x = 1.65$. Oznacza to, że jedna z faz porządkuje się magnetycznie poniżej $\sim 23 \text{ K}$ i można ją utożsamiać z fazą związku HoMn_2_C15 , a druga jest fazą

nawodorowaną o $x \approx 1.6$ H/f.u. Takie zachowanie jest odzwierciedleniem występowania faz α_o i ε_r przedstawionych w opisie krystalograficznych przemian strukturalnych $\text{HoMn}_2\text{H}_{x \leq 2.0_C15}$ (rozdz. 5.1.2). Temperatury porządkowania wodorku $x = 1.65$ i fazy ε_r (w $x = 1.0$) oszacowano odpowiednio na (198 ± 8) K i (196 ± 5) K.

W wodorku $x = 2.0$ oszacowana temperatura porządkowania wynosi ~ 265 K i jest zgodna z ogólną tendencją wzrostu temperatury porządkowania magnetycznego (T_c) wodorku ze wzrostem x . Dla tej próbki temperatura Weissa Θ jest ujemna wskazując na antyferromagnetyczne (AF) uporządkowanie podsieci Ho i Mn. Tego typu uporządkowanie zaobserwowano również w deuterku o strukturze regularnej $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.0}$ [77].

5.2.3 $M(T)$ dla koncentracji $x \geq 2.5$

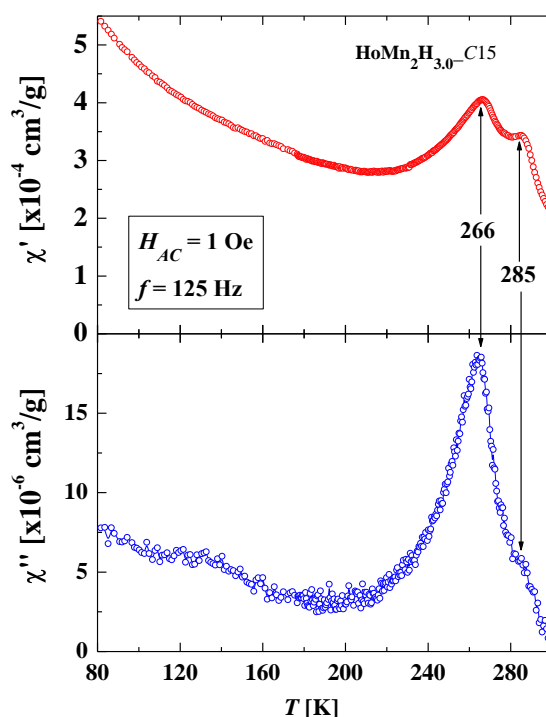
Ciekawe zachowanie magnetyczne zaobserwowano dla wodorku $x = 2.5$. Na Rys. 5.13 przedstawiono zależność namagnesowania tej próbki od temperatury. Pomiary magnetyczne przeprowadzone w modzie chłodzenia próbki w zewnętrznym polu magnetycznym (FC) jak i bez udziału zewnętrznego pola magnetycznego (ZFC) ujawniły, że podczas gdy namagnesowanie ZFC przebiega w sposób „typowy” w całym zakresie temperatur, to namagnesowanie FC wskazuje wartość zerową przy pewnej charakterystycznej temperaturze zwanej temperaturą kompensacji $T_{\text{comp}} \sim 43$ K.



Rys. 5.13 Punkt kompensacji w $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.5}$.

Przy T_{comp} namagnesowanie podsieci Ho (M_{Ho}) jest równe co do wartości i przeciwne co do kierunku wypadkowego namagnesowania podsieci Mn (M_{Mn}). Poniżej temperatury kompensacji namagnesowanie M_{Ho} dominuje nad M_{Mn} , natomiast powyżej tej temperatury sytuacja jest odwrotna ($M_{\text{Ho}} < M_{\text{Mn}}$). Wkład od M_{Ho} szybko maleje wraz ze wzrostem temperatury (rozdz. 1.3). Występowania temperatury kompensacji nie opisano wcześniej dla żadnego z wodorków RMn_2H_x .

W przeciwieństwie do raczej niskich wartości namagnesowania wodorków $x \leq 2.5$, jego silny wzrost obserwuje się dla $x = 3.0$ i 3.5 (Rys. 5.12). W przypadku tych wodorków spodziewane jest uporządkowanie typu ferrimagnetycznego bądź antyferromagnetycznego typu *canted*. Taki przebieg namagnesowania w funkcji temperatury był motywacją do przeprowadzenia dodatkowych pomiarów podatności zmiennoprądowej AC. Temperaturową zależność rzeczywistej i urojonej składowej podatności zmiennoprądowej, χ' i χ'' , dla $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.0_C15}$ przedstawiono na Rys. 5.14. Dwie anomalie obserwowane przy ~ 266 K i 285 K mogą być kojarzone z transformacjami strukturalnymi typu $\delta \rightarrow (\alpha + \delta) \rightarrow \alpha$ obserwowanymi w nieco wyższych temperaturach (rozd. 5.1.3).



Rys. 5.14 Zmiany podatności zmiennoprądowych w funkcji temperatury dla wodorku $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.0_C15}$.

Podobnie jak dla $x = 2.0$, „płaską” zależność $M(T)$ obserwuje się również dla próbki o największej zawartości wodoru, $x = 4.3$, co sugeruje antyferromagnetyczne uporządkowanie w niej podsieci Mn i Ho (Rys. 5.12). Pomiary strukturalne sugerują temperaturę porządkowania magnetycznego w zakresie $(370 \div 380)$ K, czyli w pobliżu temperatury transformacji strukturalnej typu faza regularna \rightarrow faza romboedryczna (Rys. 5.7, Rys. 5.8). Pomiar magnetyczny w tym zakresie temperatur był już poza zasięgiem pracy magnetometru. Postulowany antyferromagnetyczny charakter próbki jest zgodny z wnioskami wynikającymi z pomiarów neutronowych deuterku $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5_C15}$ [72]. Jednakże, podawana w tej pracy temperatura T_N deuterku jest blisko o 80 K niższa od tej przewidywanej dla wodorku na podstawie pomiarów strukturalnych i nie jest w pełni zrozumiała.

5.3 Pomiary strukturalne $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$

Rentgenowskie pomiary strukturalne próbek $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ przeprowadzono w zakresie temperatur od ciekłego azotu do ok. 400 K.

Z uwagi na pewne podobieństwo zachowań obydwu serii wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ i C15, w sensie przemian strukturalnych, w opisie wodorków heksagonalnych skupiono się przede wszystkim na charakterystycznych ich własnościach oraz wskazaniu istotnych podobieństw i różnic pomiędzy obydwoma seriami.

Wszystkie rentgenowskie dyfraktogramy wodorków serii $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ zostały opisane za pomocą kombinacji trzech faz: heksagonalnej związku wyjściowego (g.p.: $P6_3/mmc$), rombowej (g.p.: $Cmcm$) i jednoskośnej (g.p.: $C2/m11$).

W dalszej części pracy faza heksagonalna (typu C14) wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ będzie oznaczana symbolem β , rombowa symbolem γ , a jednoskośna symbolem η (faza ta nie jest tożsama z fazą jednoskośną ε obserwowaną w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$).

Analogicznie jak dla serii wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$, dla celów porównawczych, parametry faz heksagonalnej, rombowej i jednoskośnej wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ zostały wyrażone parametrami fazy pseudokubicznej (a_β^*), (a_γ^*), (a_η^*) według relacji:

$$a_\beta^* = \sqrt[3]{\sqrt{3}a_\beta^2c_\beta} \quad (5-5)$$

gdzie: a_β, c_β – parametry sieciowe fazy heksagonalnej β (g. p.: $P6_3/mmc$, nr 194),

$$a_\gamma^* = \sqrt[3]{a_\gamma b_\gamma c_\gamma} \quad (5-6)$$

gdzie: $a_\gamma, b_\gamma, c_\gamma$ – parametry sieciowe fazy rombowej γ (g. p.: $Cmcm$, nr 61, set.1),

$$a_\eta^* = \sqrt[3]{a_\eta b_\eta c_\eta \sin(\alpha_\eta)} \quad (5-7)$$

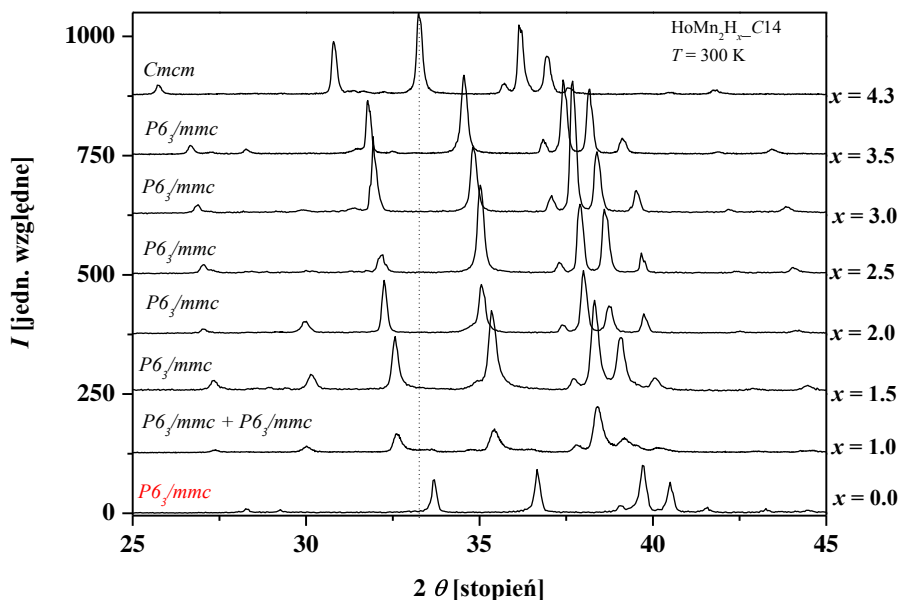
gdzie: $a_\eta, b_\eta, c_\eta, \alpha_\eta$ – parametry sieciowe fazy jednoskośnej η (g. p.: $C2/m11$, nr 12, set.6).

5.3.1 $T = 300 \text{ K}$

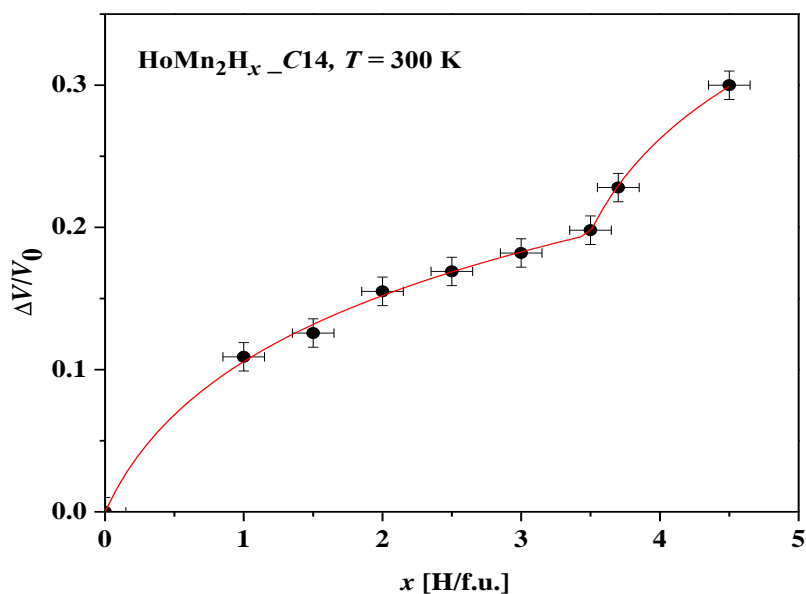
Dyfraktogramy rentgenowskie związku wyjściowego $\text{HoMn}_2\text{-C14}$ i jego wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ ($x = 0.55, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.5$) otrzymane w temperaturze pokojowej zestawiono na Rys. 5.15a. Większość wodorków zachowuje strukturę heksagonalną typu β związku wyjściowego. Tylko dla wodorku $x = 1.0$ zaobserwowano występowanie dwóch faz heksagonalnych, a dla wodorku o maksymalnej zawartości wodoru bardzo słabą dystorsję fazy heksagonalnej do fazy rombowej γ . Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami przedstawionymi przez Makiharę w pracy [87].

Względne przyrosty objętości komórek pseudo-kubicznych wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ w funkcji koncentracji wodoru x dla wszystkich próbek zestawiono na Rys. 5.15b. Do naniesionych punktów dopasowano krzywą z modelu Hiraty – Figla (równania (5-3)) i otrzymano wartości: $B_0 = 4.7 \pm 0.6$, $b = 13 \pm 1$, $X_C = 3.48 \pm 0.03$ i $P = 0.9 \pm 0.1$. Wynik $X_C \sim 3.5$ wskazuje, że luki międzywęzłowe typu A2B2 w wodorkach

HoMn₂H_x-C14 są zapelniane do nieco wyższych koncentracji wodoru x w porównaniu do HoMn₂H_x-C15 ($X_c \sim 3.2$), co sugeruje większą „elastyczność” fazy C14 w porównaniu do fazy C15. Wynik ten będzie dyskutowany w dalszej części pracy.



(a)

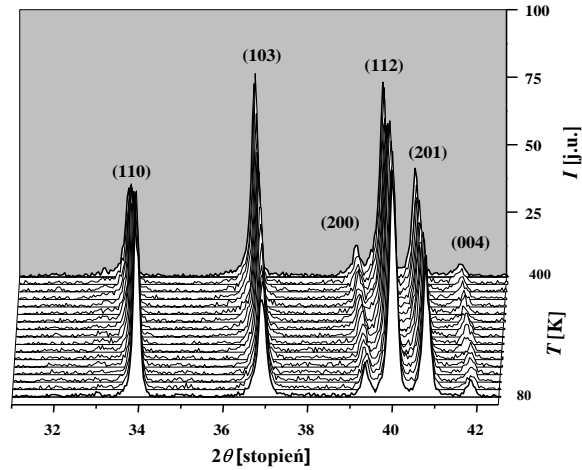
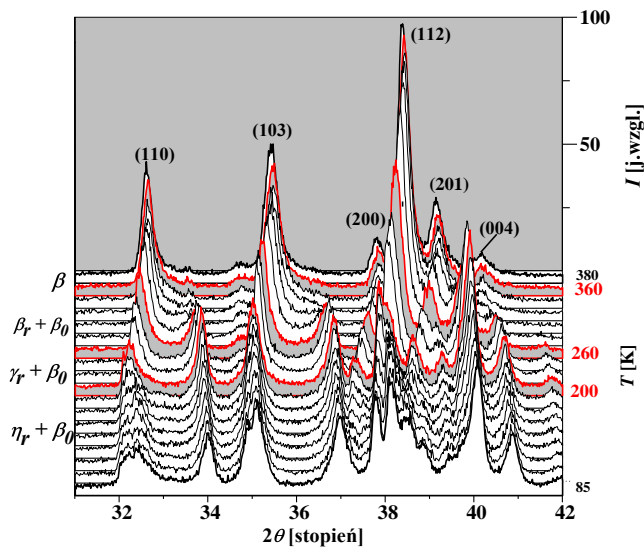
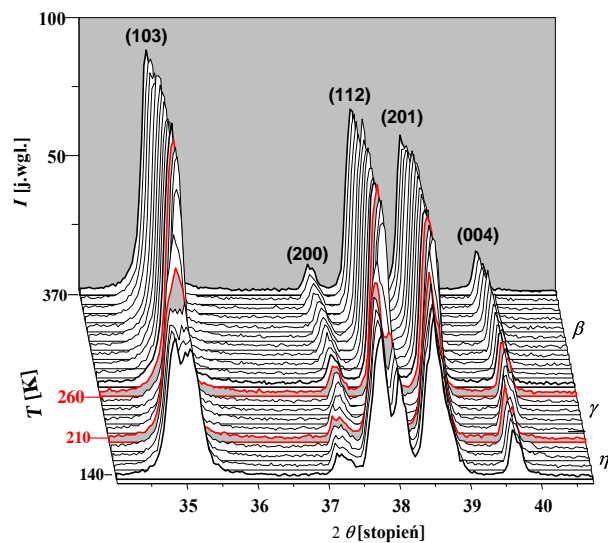


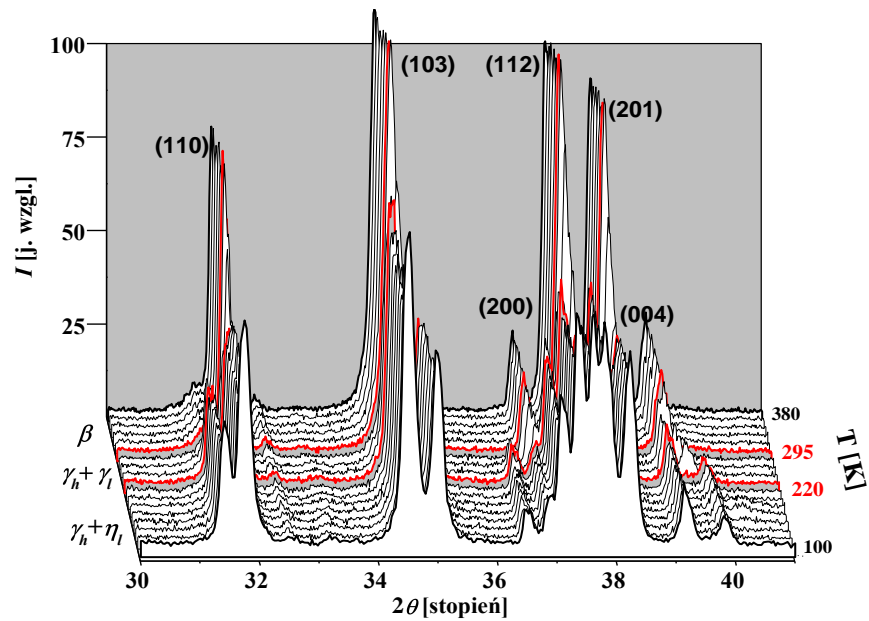
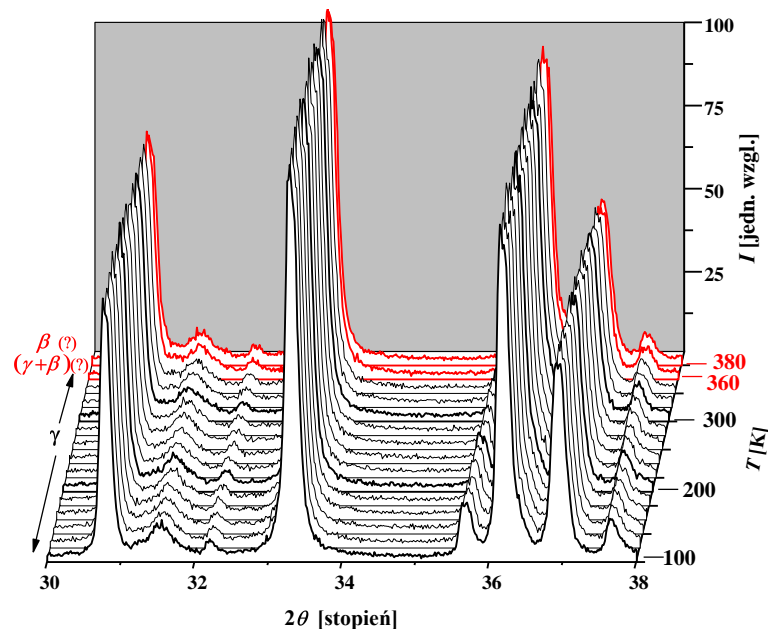
(b)

Rys. 5.15 HoMn₂H_x-C14: (a) Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w temperaturze 300 K. (b) Względne przyrosty objętości komórek elementarnych ($\Delta V/V_0$) w funkcji x wraz z dopasowaną krzywą modelu Hiraty-Figla.

5.3.2 $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$, $0 \leq x \leq 4.5$, pomiary w funkcji temperatury

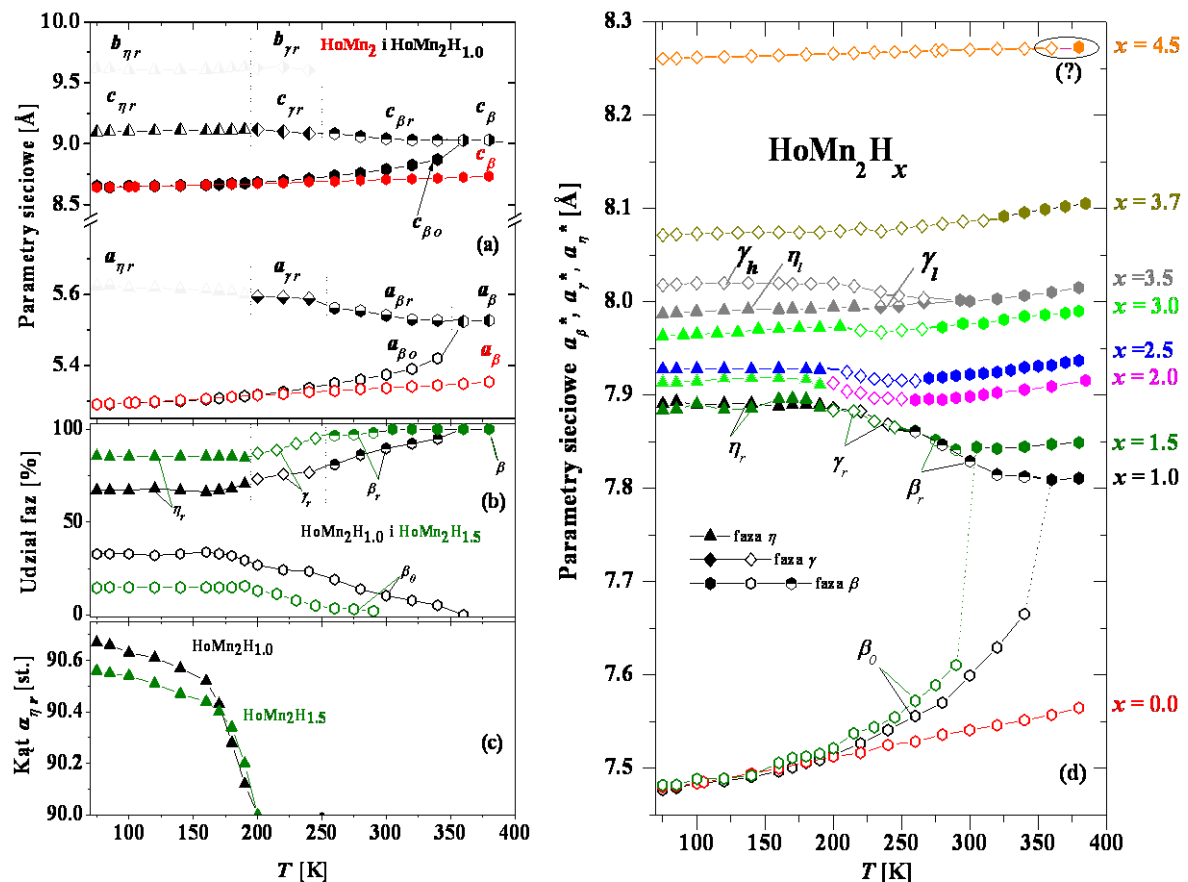
Temperaturowe dyfraktogramy rentgenowskie związku macierzystego $\text{HoMn}_2\text{-C14}$ i wybranych jego wodorków przedstawia Rys. 5.16(a–e).

(a) $x = 0.0$ (b) $x = 1.0$ (c) $x = 2.5$

(d) $x = 3.5$ (e) $x = 4.5$ **Rys. 5.16 (a–e) Ewolucje linii dyfrakcyjnych wybranych wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$.**

Z Rys. 5.16a wynika, że związek wyjściowy $\text{HoMn}_2\text{-C14}$ zachowuje fazę heksagonalną β w zakresie temperatur ($80 \div 400$) K.

Woderek $x = 1.0$ (Rys. 5.16b) zachowuje fazę heksagonalną (typu β) powyżej 360 K. Na przykładzie linii (110) można zauważyć, że wraz z obniżaniem temperatury następuje jej rozpad na dwie składowe odpowiadające dwom fazom heksagonalnym ($\beta_r + \beta_o$) o różnych zawartościach wodoru. Znaczenie indeksów „r” i „o” jest analogiczne jak dla wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$ („r” – faza „bogata w wodór”, „o” – faza „uboga w wodór”). Wraz z obniżaniem temperatury, faza β_r ulega dystorsji do fazy rombowej γ_r poniżej ~ 260 K, a poniżej ~ 200 K do fazy jednoskośnej η_r . Dla odmiany, w drugiej fazie – β_o nie obserwuje się żadnych przemian strukturalnych poniżej 360 K.



Rys. 5.17. Wodorki HoMn_2H_x _C14: (a) Parametry sieciowe $x = 0.0$ i 1.0 , (b) porównanie względnego udziału faz w $x = 1.0$ i 1.5 , (c) kąty fazy jednoskośnej η_r wodorków $x = 0.0$ i 1.0 , (d) porównanie parametrów sieciowych wszystkich badanych wodorków HoMn_2H_x _C14 wyrażonych w parametrach fazy pseudokubicznej. Ogólne znaczenie kształtu symboli: trójkąt – faza jednoskośna η , romb – faza rombowa γ , sześciokąt – faza heksagonalna β .

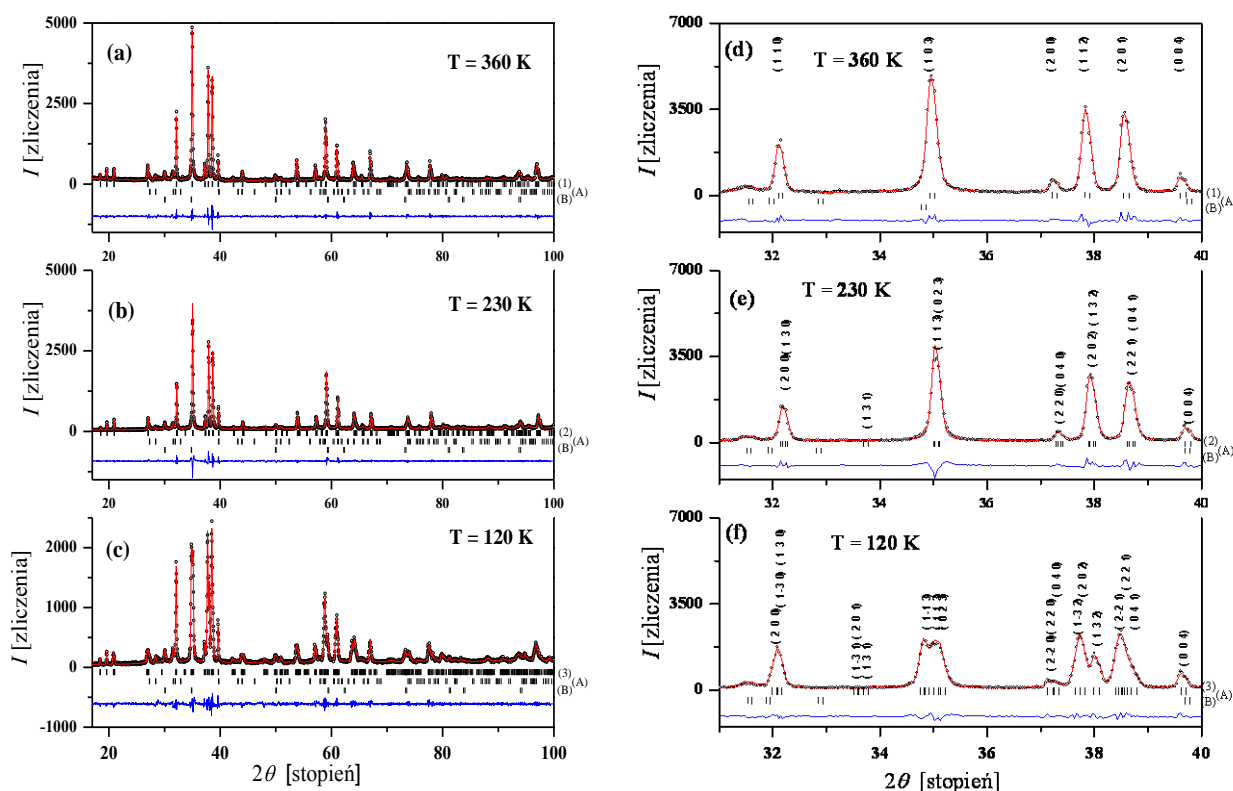
Prawie identyczne zachowanie obserwowano w opisywanym powyżej $\text{HoMn}_2\text{H}_{1.0}$ _C15. Również i tam występuje transformacja fazy „bogatej w wodór” do fazy jednoskośnej oraz brak fazy „pośredniej” wraz z obniżaniem temperatury, co miało miejsce w przypadku wodorków $(\text{Gd}, \text{Tb})\text{Mn}_2\text{H}_x$ (rozdz. 3.1.1). Interesujący jest fakt, że zarówno w serii C14 jak i C15 wodorków HoMn_2H_x faza jednoskośna należy do tej samej grupy przestrzennej $C2/m$. Mimo, że wartości parametrów obydwu komórek jednoskośnych zasadniczo różnią się, to parametry sieciowe komórek pseudo-kubicznych im odpowiadających, są porównywalne (Rys. 5.5, Rys. 5.17).

Przemiany strukturalne w wodorku $x = 1.5$ są identyczne jak te w wodorku $x = 1.0$. Wodorek $x = 1.5$ zachowuje fazę β od temperatur najwyższych do ~ 300 K, po czym następuje jej rozpad typu spinodalnego na dwie fazy heksagonalne β_0 i β_r . Wraz z dalszym obniżaniem temperatury faza β_r podlega przemianom typu $\beta_r \rightarrow \gamma_r \rightarrow \eta_r$ w temperaturach ~ 255 K i ~ 195 K. Natomiast faza β_0 zachowuje swą tożsamość poniżej ~ 300 K. Podobnie, jak to miało miejsce w przypadku serii wodorków HoMn_2H_x _C15, zasadnicza różnica

między wodorkami $x = 1.0$ i 1.5 przejawia się we względnych udziałach faz odpowiadających fazom „bogatym” i „ubogim” w wodór (Rys. 5.17b).

Tak jak w serii C15, również w C14 parametry sieciowe fazy „ubogiej w wodór” przekrywają parametry sieciowe związku macierzystego poniżej ~ 200 K (Rys. 5.17d). Szacowana zawartość wodoru (w temperaturze 75 K) w fazie β_0 wynosi ~ 0.05 H/f.u. a w fazie $\eta_r \sim 1.8$ H/f.u. Wartości te są zbliżone do tych otrzymanych dla faz α_0 i ϵ_r w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_{x < 1.65}$ -C15 (rozd. 5.1.2).

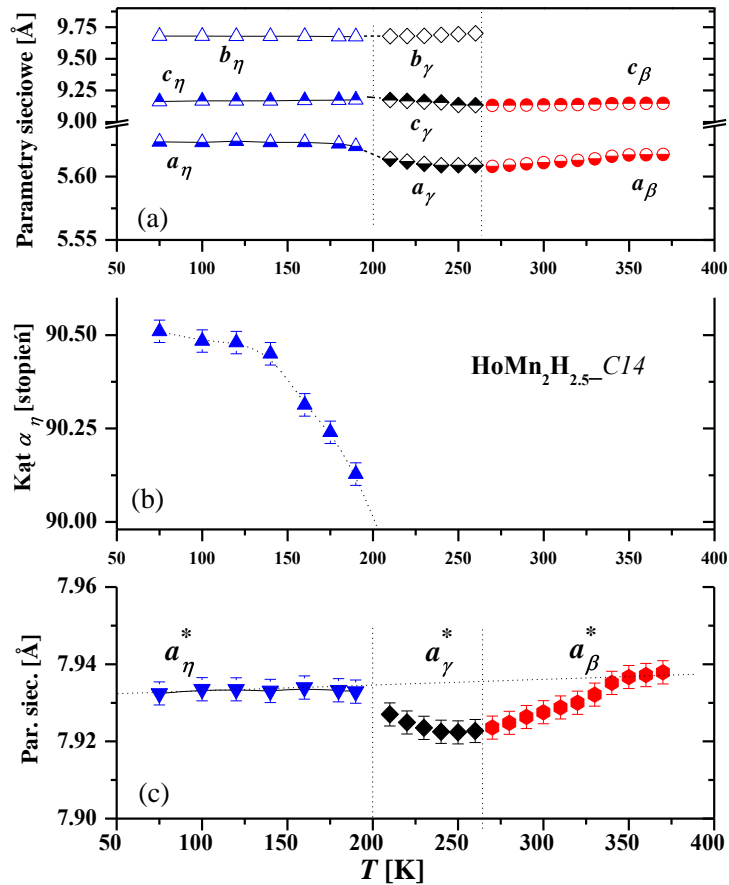
Wodorki o wyższych zawartościach wodoru, $x = 2.0, 2.5$ i 3.0 H/f.u., nie wykazują tendencji do rozpadu typu spinodalnego – wszystkie przechodzą transformacje strukturalne według schematu $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \eta$. Transformacje typu $\beta \rightarrow \gamma$ mają miejsce w temperaturach ~ 255 K, ~ 265 K i ~ 270 K, a transformacje typu $\gamma \rightarrow \eta$ w ~ 195 K, ~ 200 K i ~ 210 K, odpowiednio dla wodorków $x = 2.0, 2.5, 3.0$ (Rys. 5.17 d).



Rys. 5.18 Dyfraktogramy rentgenowskie wodorku $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.5}$ otrzymane w temperaturach 360 K, 230 K i 120 K wraz z dopasowaniami do faz: heksagonalnej (β), rombowej (γ) i jednoskośnej (η) oraz widmami różnicowymi: (a–c) w szerokim zakresie kątowym, (d–f) w wąskim zakresie kątowym. Wyindeksowano tylko najsilniejsze linie dyfrakcyjne. Oznaczenia symboli: (1) – faza heksagonalna β , (2) – faza rombowa γ , (3) – faza jednoskośna η , (A) – HoO_2 , (B) – Ho_2O_3 .

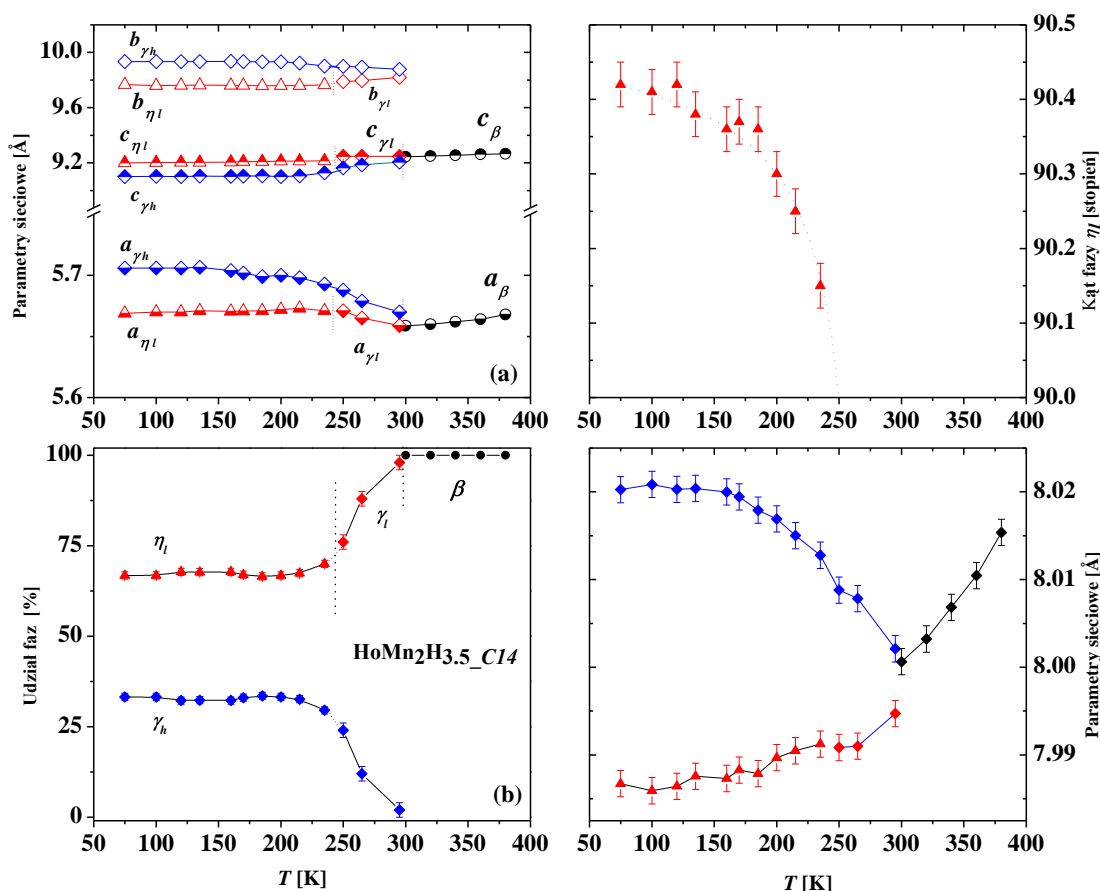
Dla przykładu, na Rys. 5.16c przedstawiono temperaturowe dyfraktogramy $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.5}$, a pełne dopasowania faz typu β , γ i η do widm dyfrakcyjnych tego wodorku – na Rys. 5.18.

Parametry sieciowe w funkcji temperatury wraz z ich konwersją do parametrów komórki pseudo-kubicznej przedstawia Rys. 5.19.



Rys. 5.19 Parametry sieciowe wodorku $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.5}$ w funkcji temperatury: (a,b) otrzymane z dopasowań, (c) wyrażone w parametrach fazy pseudokubicznej.

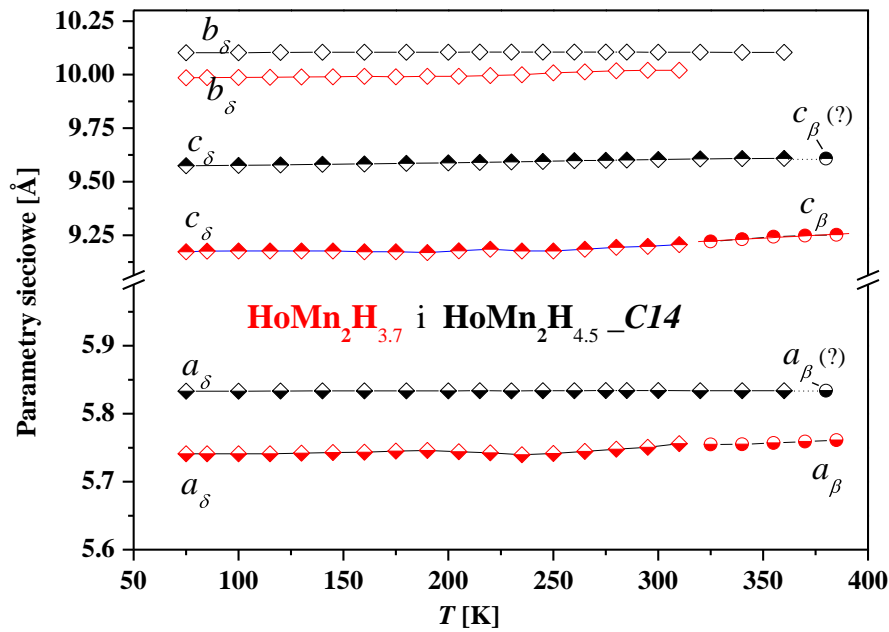
W wodorku $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.5}$ -C14 (Rys. 5.16d) ponownie obserwuje się rozpad typu spinodalnego. Poniżej ~ 285 K następuje rozszczepienie linii dyfrakcyjnych fazy β na dwie składowe odpowiadające fazom romboidalnym γ_l i γ_h . Separacja faz wskazuje na różne zawartości w nich wodoru. Faza o mniejszej zawartości wodoru γ_l transformuje się do fazy jednoskośnej η_l poniżej ~ 220 K. Natomiast faza γ_h nie podlega transformacjom. Zawartość wodoru w obydwu fazach, w 75 K, oszacowano na ~ 3.4 H/f.u. i ~ 3.55 H/f.u.. W tym przypadku dopasowanie do niskotemperaturowych dyfraktogramów nie było jednak jednoznaczne – dodatkowo została przygotowana próbka $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.7}$ -C14. W próbce tej zaobserwowano jedynie transformację typu $\beta \rightarrow \gamma$ poniżej ~ 325 K (Rys. 5.17 d). Założenie, że w wodorku $x = 3.5$ faza o niższej zawartości wodoru będzie zachowywać się jak wodorek $x = 3.0$, a faza wyższej zawartości wodoru jak wodorek $x \approx 3.7$ potwierdziło się. Uzyskano dobrą zgodność w dopasowaniach do dyfraktogramów wodorku $x = 3.5$. Parametry sieciowe dla tej próbki wraz z udziałami faz oraz parametrami fazy pseudokubicznej przedstawiono na Rys. 5.20.



Rys. 5.20 Parametry sieciowe $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.5}$ w funkcji temperatury: (a–c) wyznaczone z dopasowań, (d) wyrażone parametrami fazy pseudokubicznej.

Próbka o najwyższej zawartości wodoru $\text{HoMn}_2\text{H}_{4.5_C14}$ zachowuje fazę rombową γ od najniższych temperatur do ~ 360 K (Rys. 5.16f). Powyżej tej temperatury obserwuje się słabe poszerzenie (rozszczenie?) linii dyfrakcyjnych co zostało zinterpretowane jako transformacja fazy rombowej do fazy heksagonalnej poprzez obszar dwufazowy ($\beta + \gamma$).

Parametry strukturalne wodorków $x = 4.5$ i 3.7 porównano na Rys. 5.21. Analiza strukturalna dyfraktogramu z 380 K wskazuje na nieznaczne obniżenie parametrów sieciowych w wodorku $x = 4.5$. Dokładna weryfikacja struktury w tym zakresie temperatur i wysokich koncentracji wodoru w próbce staje się już mało wiarygodna z powodu prawdopodobnej ucieczki wodoru z próbki. Podniesienie temperatury do 400 K doprowadziło do nieodwracalnych już zmian w próbce – po schłodzeniu do 300 K otrzymano inny dyfraktogram niż przed schłodzeniem.



Rys. 5.21 Parametry sieciowe $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.7}$ i $\text{HoMn}_2\text{H}_{4.5}$ w funkcji temperatury.

Tak wysokie temperatury przemian strukturalnych wystąpiły w omawianym wcześniej $\text{HoMn}_2\text{H}_{4.3_C15}$ (rozdz. 5.1.3) oraz $(\text{Gd}, \text{Tb})\text{Mn}_2\text{H}_{4.3}$ [74,75].

Na podstawie danych zebranych na Rys. 5.21 obliczono współczynniki rozszerzalności liniowej dla wodorków $x = 3.7$ i 4.5 na podstawie ogólnej zależności: $\alpha_a = (\Delta a/a)/(1/\Delta T)$, gdzie a jest parametrem sieciowym. Wyniki zawiera Tabela 5–5.

Tabela 5–5 Współczynniki rozszerzalności liniowej α_{a_δ} , α_{b_δ} , α_{c_δ} , α_{a_β} , α_{a_β} wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x_C14$ ($x = 3.7$ i 4.5). Współczynniki zostały wyznaczone w zakresach temperatur $75 \div 310$ i $325 \div 375$ K.

x [H/f.u.]	$\alpha_{a_\delta}[\text{K}^{-1}]$	$\alpha_{b_\delta}[\text{K}^{-1}]$	$\alpha_{c_\delta}[\text{K}^{-1}]$	$\alpha_{a_\beta}[\text{K}^{-1}]$	$\alpha_{c_\beta}[\text{K}^{-1}]$
3.7	$(6.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(9.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(5.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
4.5	$(7.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(7.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$(9.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	—	—

Wraz ze wzrostem temperatury, dla obydwu wodorków obserwuje się większy przyrost parametrów sieciowych w kierunku osi c niż w kierunkach osi a i b . Zwraca uwagę wzrost współczynników liniowych (w szczególności: α_{c_β} w porównaniu do α_{c_δ}) powyżej przejścia strukturalnego typu $\gamma \rightarrow \beta$ dla $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.7}$.

Wodorek o największej zawartości wodoru wykazuje również największe dysproporcje we współczynnikach rozszerzalności liniowej – ponad 10-krotnie większą ekspansję komórki wzdłuż osi c niż w kierunkach osi a i b w funkcji temperatury, chociaż same współczynniki są relatywnie małe.

5.3.3 Dane krystalograficzne

Parametry strukturalne oraz pozycje atomów w fazach jednoskośnej, rombowej i heksagonalnej wodorku $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.5}\text{-C14}$ przedstawia Tabela 5–6.

Tabela 5–6. $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.5}\text{-C14}$ – dane krystalograficzne.

T [K]	75 K	230 K	300 K
Nr gr. przestrz.	12	63	194
Gr. prz. (H–M)	$C2/m11^*$	$Cmcm$	$P6_3/mmc$
setting	6	1	1
Gr punktowa	2/m	mmm	6/mmm
Atomy/ Liczebność pozycji i symbolWyckoffa/ Koordynaty atomów symetrycznie równoznacznych	$(0,0,0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$ Ho1 (4i) 0, 0.666(1), 0.931(2) 0, 0.334(1), 0.069(2) Ho2 (4i) 0, 0.332(1), 0.433(2) 0, 0.667(1), 0.567 (2) Mn1 (2a) 0, 0, 0 Mn2 (2c) 0,0,1/2 Mn3 (4i) 0, 0.164(1),0.753(2) 0, 0.836(1), 0.247(2) Mn4 (8j) 0.745(4), 0.084(3), 0.246(1) 0.745(4), 0.916(3), 0.754(1) 0.255(4), 0.916(3), 0.754(1) 0.255(4), 0.084(3), 0.246(1)	$(0, 0,0) + (1/2,1/2,0) +$ Ho (8f) 0, 0.329(1), 0.430(2) 0, 0.671(1), 0.930(2) 0, 0.329(1),0.070(2) 0, 0.671(1), 0.570(2) Mn1 (4a) 0, 0, 0 0, 0, 1/2 Mn2 (4c) 0, 0.833(2),1/4 0, 0.167(2), 3/4 Mn3 (8g) 0.252(2); 0.565(1),3/4 0.748(2), 0.435(1), 3/4 0.748(2), 0.565(1), 1/4 0.252(2), 0.435(1), 3/4	Ho (4f) 1/3, 2/3,0.067(3) 2/3,1/3, 0.567(3) 2/3,1/3, 0.933(3) 1/3,2/3, 0.433(3) Mn1 (2a) 0, 0, 0 0, 0, 1/2 Mn2 (6h) 0.835(1), 0.670(2), 1/4 0.330(2), 0.165(1), 1/4 0.835(1), 0.165(1), 1/4 0.165(1), 0.330(1), 3/4 0.670(2), 0.835(1), 3/4 0.165(1), 0.835(1), 3/4
Par. siec. a [Å]	5.630(1)	5.610(1)	5.611(1)
Par. siec. b [Å]	9.678(2)	9.681(2)	5.611(1)
Par. siec. c [Å]	9.162(1)	9.161(1)	9.139(1)
Kąt α [stopień]	90.51(4)	90	90
Kąt β [stopień]	90	90	90
Kąt γ [stopień]	90	90	120

*unique axis a, cell choice 1 [91]

Parametry sieciowe otrzymane z pomiarów rentgenowskich w temperaturach 75 K i 300 K dla wszystkich badanych próbek $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ zawiera Tabela 5–7.

Tabela 5–7 Parametry sieciowe wodorków HoMn_2H_x C14. $T = 75 \text{ K}$ i 300 K .

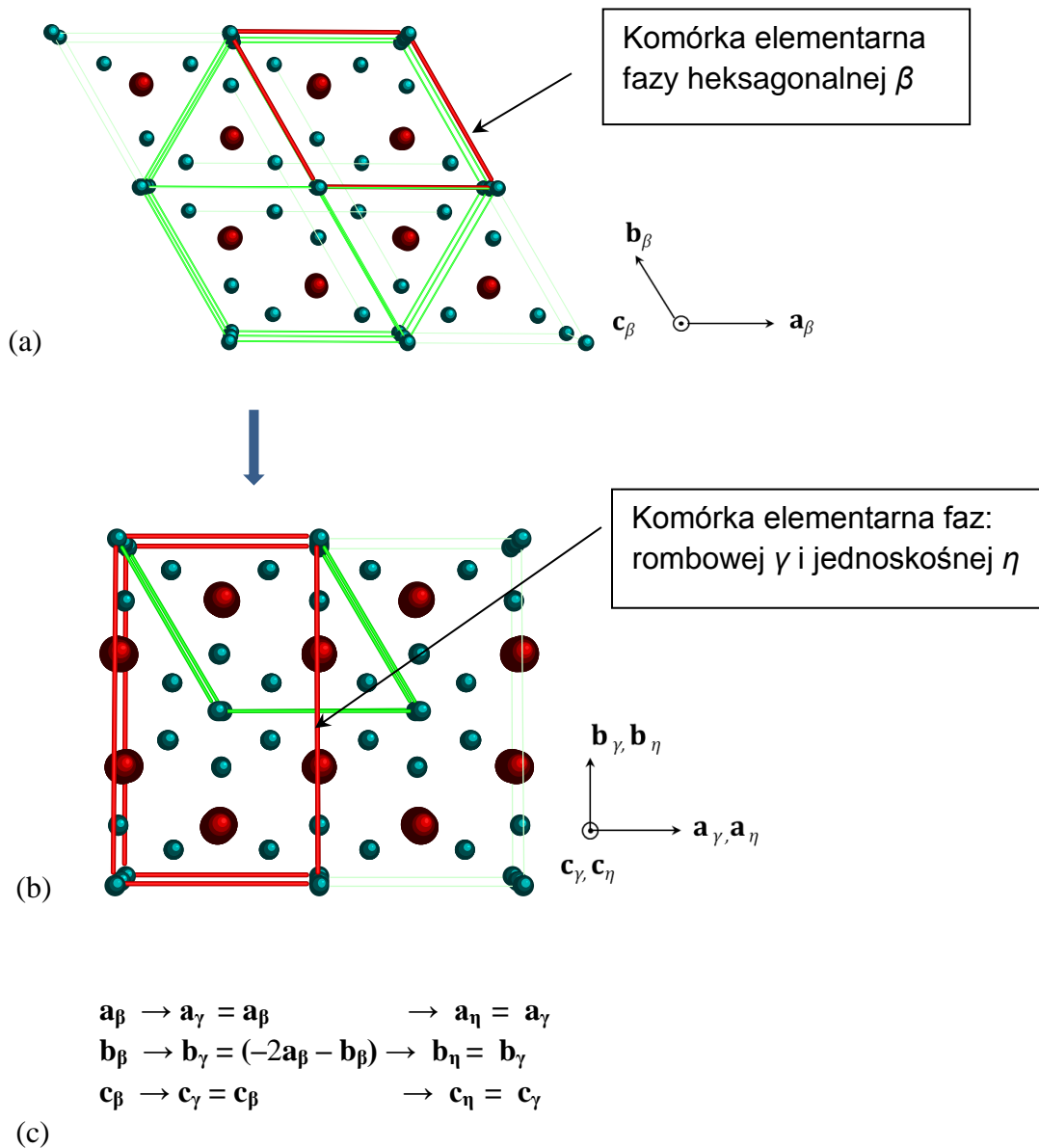
x [H/f.u.]	1.0		1.5		2.0		2.5		3.0		3.5		3.7		4.5	
	~ 0.04	~ 1.6	~ 0.05	~ 1.55	C2/mI	η_r	C2/mI	η	C2/mI	η	C2/mI	~ 3.4	~ 3.55	C1mC	γ	C1mC
Grupa przestrz	$P6_3/mmc$	C2/mI	$P6_3/mmc$	C2/mI	C2/mI	η_r	C2/mI	η	C2/mI	η	C2/mI	C2/mI	C1mC	C1mC	γ	C1mC
Symbol fazy	β_0	η_r	β_0		η		η		η		η	η	γ	γ	γ	γ
Par siec. a [Å]	5.295(1)	5.621(1)	5.296(1)	5.619(1)	5.622(1)	5.619(1)	5.630(1)	5.641(1)	5.641(1)	5.671(1)	5.706(1)	5.741(1)	5.741(1)	5.833(1)	5.833(1)	5.833(1)
Par siec. b [Å]	5.295(1)	9.611(1)	5.296(1)	9.596(1)	9.647(1)	9.596(1)	9.678(2)	9.760(1)	9.760(1)	9.766(1)	9.933(1)	9.985(1)	9.985(1)	10.102(1)	10.102(1)	10.102(1)
Par siec. c [Å]	8.642(1)	9.096(1)	8.649(1)	9.089(1)	9.122(1)	9.089(1)	9.162(1)	9.172(1)	9.172(1)	9.198(1)	9.087(1)	9.171(1)	9.171(1)	9.574(1)	9.574(1)	9.574(1)
Kąt α [stopień]	90	90.67(4)	90	90.56(4)	90.27(3)	90.56(4)	90.51(4)	90.42(3)	90.46(3)	90	90	90	90	90	90	90
Kąt β [stopień]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Kąt γ [stopień]	120	90	120	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Obj. kom. [Å ³]	209.8(1)	491.4(4)	210.0(1)	490.0(1)	494.7(1)	490.0(1)	499.2(1)	505.0(1)	509.4(1)	515.0(1)	515.0(1)	525.7(1)	525.7(1)	564.1(1)	564.1(1)	564.1(1)
Udział faz [%]	33(1)	67(1)	15(1)	85(1)	100	100	100	100	100	32(1)	68(1)	100	100	100	100	100
α^* [Å]	7.483(2)	7.891(2)	7.487(2)	7.884(2)	7.909(2)	7.884(2)	7.933(2)	7.963(2)	7.987(2)	7.987(2)	8.016(2)	8.071(2)	8.071(2)	8.263(2)	8.263(2)	8.263(2)
d_{Mn-Mn} [Å]	2.60(2)	2.72(3)	2.60(2)	2.72(3)	2.73(2)	2.72(3)	2.76(2)	2.77(1)	2.77(1)	2.77(3)	2.79(2)	2.82(2)	2.82(2)	2.86(1)	2.86(1)	2.86(1)

x [H/f.u.]	1.0		1.5		2.0		2.5		3.0		3.5		3.7		4.5	
	~ 0.04	~ 1.6	β_0	β_r	β	β_r	β	β	β	β	β	β	β	γ	γ	γ
Symbol fazy	β_0	β_r	β_0	β_r	β	β_r	β	β	β	β	β	β	γ	γ	γ	γ
Grupa przestrz	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	C1mC	C1mC	C1mC	C1mC
Par siec. a [Å]	5.372(1)	5.541(1)	5.372(1)	5.547(1)	5.588(1)	5.547(1)	5.611(1)	5.645(1)	5.645(1)	5.658(1)	5.658(1)	5.750(1)	5.834(1)	5.834(1)	5.834(1)	5.834(1)
Par siec. b [Å]	5.372(1)	5.541(1)	5.372(1)	5.547(1)	5.588(1)	5.547(1)	5.611(1)	5.645(1)	5.645(1)	5.658(1)	5.658(1)	5.750(1)	5.834(1)	5.834(1)	5.834(1)	5.834(1)
Par siec. c [Å]	8.781(1)	9.041(1)	8.781(1)	9.066(1)	9.124(1)	9.066(1)	9.139(1)	9.207(1)	9.207(1)	9.245(1)	9.245(1)	9.185(1)	9.595(1)	9.595(1)	9.595(1)	9.595(1)
Kąt α [stopień]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Kąt β [stopień]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Kąt γ [stopień]	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Obj. kom. [Å ³]	214.7(1)	240.4(1)	214.7(1)	241.6(1)	246.7(1)	241.6(1)	249.2(1)	254.1(1)	254.1(1)	256.3(1)	256.3(1)	259.2(1)	259.2(1)	259.2(1)	259.2(1)	259.2(1)
Udział faz [%]	10(2)	90(2)	10(2)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
α^* [Å]	7.599	7.829	7.599	7.844	7.899	7.844	7.927	7.976	7.976	8.001	8.001	8.089	8.270	8.270	8.270	8.270
d_{Mn-Mn} [Å]	2.62(2)	2.71(2)	2.62(2)	2.71(1)	2.72(2)	2.71(1)	2.75(2)	2.76(1)	2.76(1)	2.77(2)	2.77(2)	2.82(2)	2.86(2)	2.86(2)	2.86(2)	2.86(2)

T = 75 K

T = 300 K

Schemat transformacji strukturalnych od fazy heksagonalnej β do fazy jednoskośnej η poprzez fazę rombowa γ przedstawiono na Rys. 5.22. W rozpatrywanym przypadku faza jednoskośna η różni się od fazy rombowej γ uwolnionym parametrem: kątem α_η przyjmującym wartości różne od 90° .

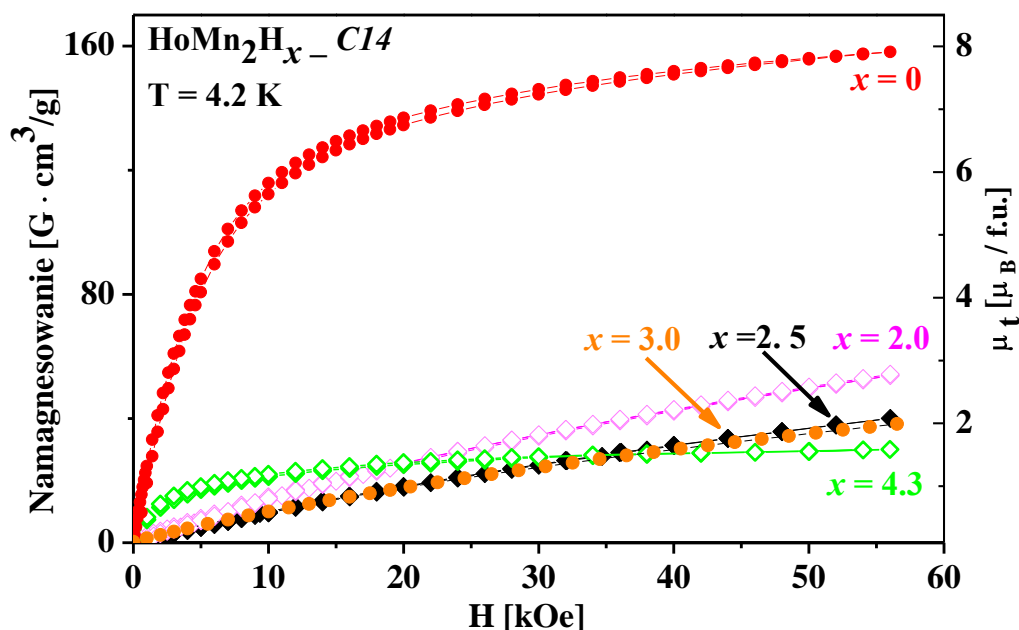


Rys. 5.22 Schematyczne przedstawienie transformacji komórki elementarnej. Kolorem czerwonym została zaznaczona: (a) heksagonalna komórka elementarna, (b) rombowa i jednoskośna komórka elementarna. Kąt α_η jest zawarty pomiędzy osiami \mathbf{b}_η i \mathbf{c}_η , (c) transformacje osi krystalograficznych.

5.4 Pomiary magnetyczne wodorków HoMn_2H_x _C14

5.4.1 Pomiary $M(H)$

Krzywe namagnesowania $M(H)$ związku HoMn_2 _C14 i wszystkich jego jednofazowych wodorków otrzymane w temperaturze 4.2 K przedstawiono na Rys. 5.23. Podobnie, jak dla HoMn_2H_x _C15 tak i w serii C14 nie obserwuje się by którykolwiek z wodorków (podobnie jak i związek macierzysty) osiągnął stan nasycenia w zewnętrznym polu 56 kOe. Największy moment magnetyczny $\mu_{56\text{kOe}} \sim 7.9 \mu_B/\text{f.u.}$ osiąga HoMn_2 _C14 (Rys. 5.23). Jest to wartość nieco niższa niż ta obserwowana dla HoMn_2 _C15 ($\sim 8.1 \mu_B/\text{f.u.}$). Najmniejszy moment magnetyczny $\mu_{56\text{kOe}} \sim 1.7 \mu_B/\text{f.u.}$ można odczytać dla wodorku o najwyższej zawartości wodoru, $x = 4.5$, co w połączeniu z obserwowanym kształtem krzywej $M(H)$ sugeruje antyferromagnetyczne sprzężenie podsieci Ho i Mn. Dla próbek $x = 2.0$, 2.5 i 3.0 H/f.u. momenty magnetyczne odczytane dla $H = 56$ kOe wynoszą odpowiednio ~ 4.0 , ~ 3.4 i $\sim 3.2 \mu_B/\text{f.u.}$. Uogólniając, można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości wodoru w próbce moment magnetyczny systematycznie maleje. W innych rodzinach wodorków RMn_2H_x taka jednostajna tendencja nie występowała – najniższe wartości namagnesowania osiągały wodorki $x = 4.3$, nieco większe – wodorki $x = 2.0$, a w dalszej kolejności wodorki o pośrednich zawartościach wodoru (Rys. 5.10, [74,75]).

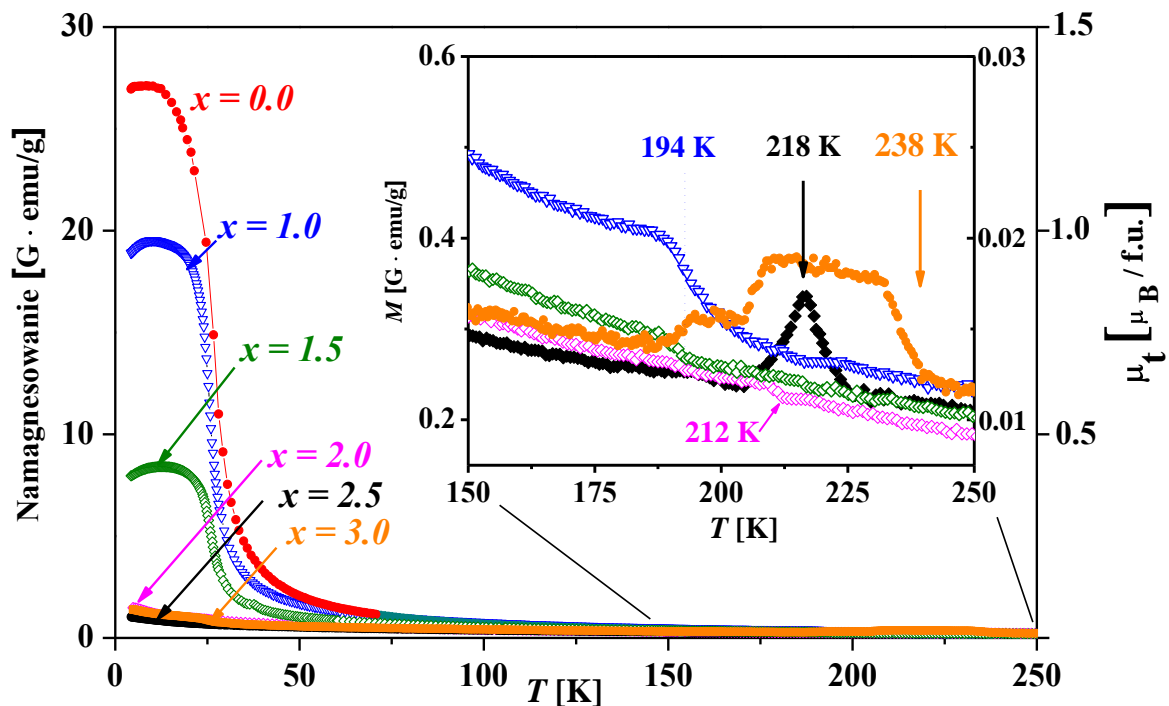


Rys. 5.23. Krzywe $M(H)$ jednofazowych próbek HoMn_2H_x _C14 otrzymane w 4.2 K.

5.4.2 Pomiary $M(T)$, $0 \leq x \leq 3.0$

Wyniki pomiarów namagnesowania wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_{0-3.0}\text{-C14}$ w funkcji temperatury przedstawiono na Rys. 5.24.

Podobnie jak w przypadku wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C15}$, krzywe $M(T)$ dla $x < 2.0$ potwierdzają zaobserwowany w pomiarach strukturalnych rozpad spinodalny również w wodorkach serii C14. Charakterystyczne niskotemperaturowe maksimum związku macierzystego powtarza się również w wodorkach $x = 1.0$ i 1.5 . (Rys. 5.24) wskazując na udział w nich fazy „ubogiej w wodór” ($x_0 < 0.05$ H/f.u.). W wodorkach tych obserwuje się również wysokotemperaturowe anomalie na krzywych $M(T)$ przy odpowiednio ~ 195 K (wstawka w Rys. 5.24), co odpowiada temperaturze porządkowania fazy „bogatej w wodór” (por. rodz. 5.3.2).



Rys. 5.24. Krzywe namagnesowania $M(T)$ wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$.

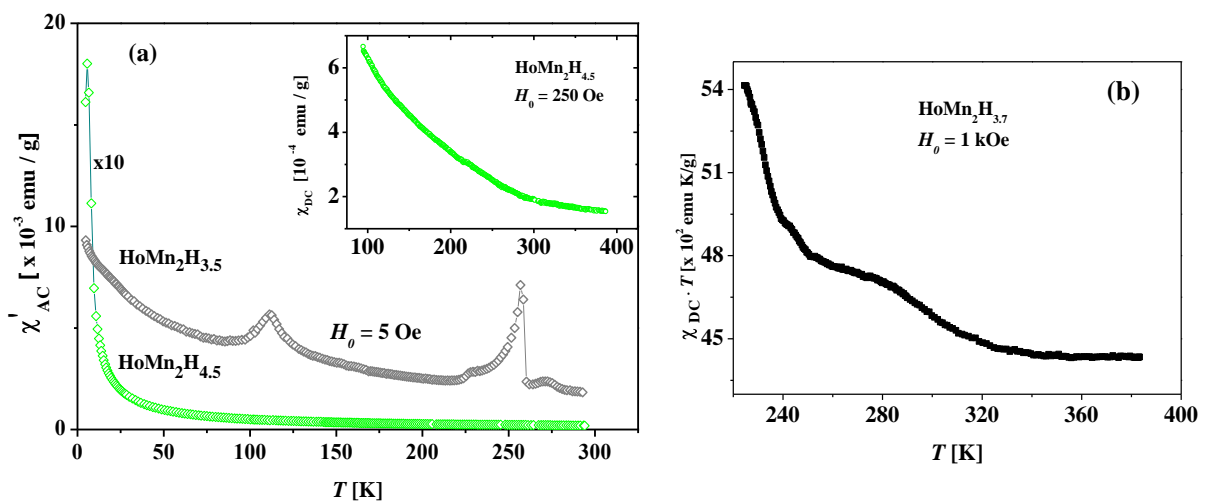
Krzywe $M(T)$ próbek o wyższych zawartościach wodoru ($x = 2.0, 2.5$ i 3.0 H/f.u.) nie wykazują już obecności związku wyjściowego (poprawniej – rozcieńczonego stałego roztworu wodoru w próbce o $x \approx 0.05$ H/f.u.). Ich relatywnie małe wartości namagnesowania sugerują antyferromagnetyczne (AF) sprzężenie podsieci Ho i Mn. Nietypowe jest tu zachowanie próbki $x = 3.0$, której krzywa $M(T)$ pozostaje płaska do wysokich temperatur. Sugerowane uporządkowanie typu AF jest zgodne krzywą $M(H)$, która osiąga niskie wartości w wysokich polach (Rys. 5.23). Próbki

(Gd,Tb,Ho) $\text{Mn}_2\text{H}_{3.0}$ _C15 wykazywały zdecydowanie bardziej skomplikowany charakter magnetyczny [74,75, rozdz. 5.2.3].

Oszacowane temperatury porządkowania magnetycznego T_c wzrastają wraz z zawartością wodoru od ~ 212 K wodorku dla $x = 2.0$ do ~ 238 K wodorku dla $x = 3.0$ (Rys. 5.24).

5.4.3 Pomiary $M(T)$, $x \geq 3.5$

Zmiennoprądowe pomiary magnetyczne $\chi'_{AC}(T)$ dwufazowego (poniżej temperatury pokojowej) wodorku $x = 3.5$ ujawniają najbardziej skomplikowany magnetycznie charakter spośród wszystkich wodorków HoMn_2H_x _C14 (Rys. 5.25a). Silne wysokotemperaturowe maksimum jest kojarzone z przemianami strukturalnymi w tym wodorku. Mniejszy pik powyżej 100 K nie ma jasnej interpretacji – w tym zakresie nie obserwuje się przemian strukturalnych – można się spodziewać reorientacji podsieci magnetycznych w obydwu fazach krystalicznych. Oszacowana temperatura porządkowania magnetycznego wodorku wynosi (280 ± 10) K.



Rys. 5.25 Pomiary magnetyczne wodorków HoMn_2H_x _C14: (a) $x = 3.5, 4.5$, (b) $x = 3.7$.

Nie udało się jednoznacznie wskazać temperaturę porządkowania magnetycznego wodorku $x = 3.7$ z zależności $\chi_{DC}(T)$. W takiej sytuacji, często pomocna jest analiza iloczynu podatności magnetycznej i temperatury w funkcji temperatury – $(\chi_{DC} \cdot T)(T)$. Z tak otrzymanej zależności (Rys. 5.25b) oszacowano temperaturę porządkowania wodorku na 330 ± 10 K. Ten zakres temperatur jest bliski temperaturze przemiany strukturalnej typu $\beta \rightarrow \delta$ (Rys. 5.17, Rys. 5.21). Chociaż wodorek $x = 3.7$ ma większą zawartość wodoru jedynie o 0.2 H/f.u. w porównaniu do $x = 3.5$, to oszacowany skok temperatury porządkowania z ~ 280 K do ~ 325 K jest bardzo duży. Można to tłumaczyć tym, że powyżej $x \approx 3.5$ H/f.u., wodór po częściowym wypełnieniu luk typu A2B2 zaczyna obsadzać także mniejsze luki typu AB3 – ich wypełnianie powoduje większą ekspansję komórki elementarnej. Oznacza to większy wzrost odległości Mn–Mn, a w konsekwencji

większy skok temperatury porządkowania. Uzyskany wynik jest zgodny z założeniami modelu Hiraty–Figla (rozdz. 5.1.1).

Krzywa $\chi'_{AC}(T)$ wodorku o maksymalnej zawartości wodoru $x = 4.5$ (Rys. 5.25a) wskazuje na antyferromagnetyczne sprzężenie podsieci Ho i Mn. Wysoki pik poniżej 10 K można wiązać z porządkowaniem magnetycznym wodorku HoH_{2+x} [92]. Nie udało się, natomiast, wyznaczyć temperatury porządkowania wodorku $x = 4.5$, mimo wykorzystania wagi Cahna (zakres maksymalnych temperatur ~ 390 K) (Rys. 5.25a – wstawka).

W Tabela 5–8 zestawiono parametry magnetyczne i temperatury przemian strukturalnych wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$.

Tabela 5–8. Parametry magnetyczne i charakterystyczne temperatury wyznaczone dla $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$.

x [H/f.u.]	μ_{eff} $\mu_{\text{B}}/[\text{f.u.}]$	θ [K]	T_c [K]	$\mu_{56\text{ kOe}}$ $[\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}]$	T_M [K]	$T_S \pm 10$ [K]
0.0	10.6 ± 0.3	25.2 ± 0.4	24 ± 1	7.9 ± 0.1	10 ± 1	–
1.0	11.2 ± 0.4	6 ± 2	194 ± 5	–	$23 \pm 1, 200 \pm 1$	200, 260, 360
1.5	10.9 ± 0.5	14 ± 2	196 ± 5	–	$23 \pm 1, 189 \pm 3$	195, 255, 300
2.0	10.5 ± 0.5	-2 ± 3	212 ± 5	2.7 ± 0.1	25 ± 2	200, 260
2.5	10.6 ± 0.5	6 ± 5	218 ± 5	2.0 ± 0.1	216 ± 2	210, 270
3.0	10.1 ± 0.5	–	238 ± 10	1.9 ± 0.1	$25 \pm 3, 185 \pm 5, 210 \pm 1$	220, 280
3.5	–	–	280 ± 10	–	$111 \pm 1, 226 \pm 1, 256 \pm 1, 270 \pm 1$	230, 295
3.7	–	–	330 ± 10	–	$240 \pm 5, 250 \pm 5$	325
4.5	–	–	<u>370</u>	1.5 ± 0.1	5.5 ± 0.5	360, 380

T_c – Temperatura porządkowania magnetycznego, (temperatura podkreślona – wyznaczona z pomiarów neutronowych [26]),

θ – Temperatura Weissa,

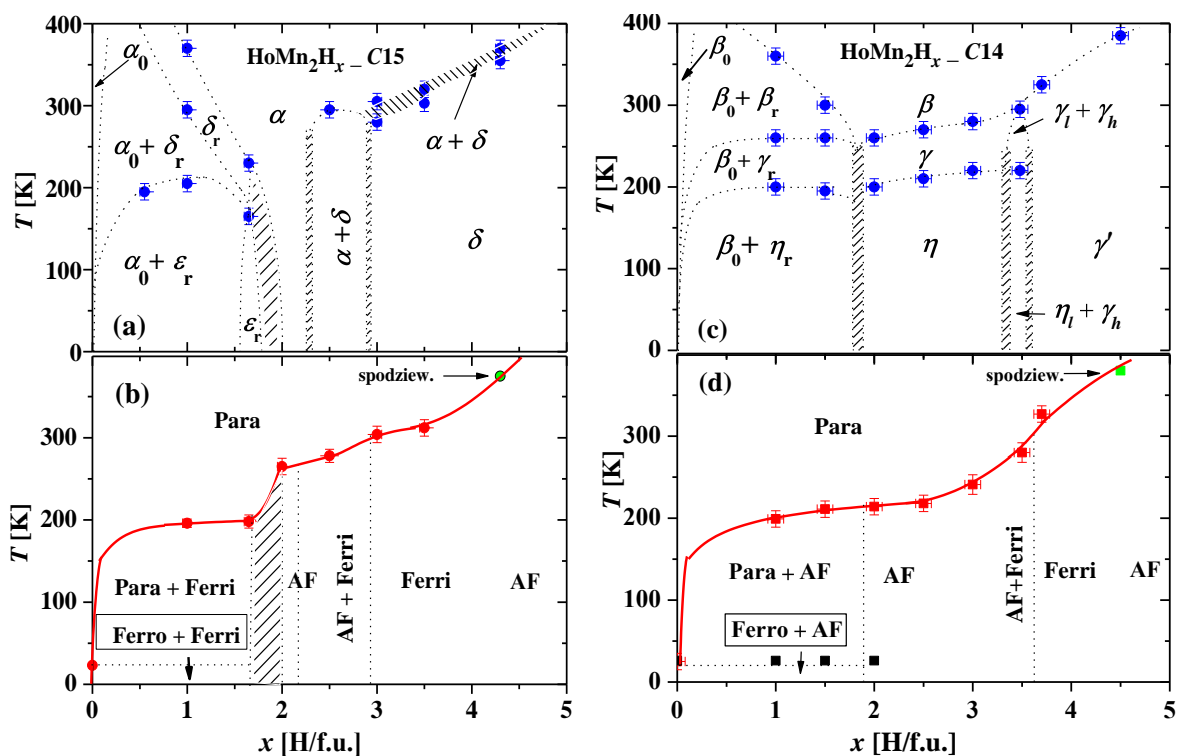
$\mu_{56\text{ kOe}}$ – moment magnetyczny wyznaczony przy $T = 4.2$ K i $H = 56$ kOe.

T_M – temperatury dodatkowych anomalii magnetycznych,

T_S – temperatury przemian strukturalnych,

5.5 Porównanie własności fizycznych wodorków HoMn_2H_x C14 i C15.

Przedstawione powyżej wyniki wskazują, że własności strukturalne i magnetyczne wodorków HoMn_2H_x C14 i C15 bardzo silnie zależą od koncentracji wodoru i temperatury. Wygodnym sposobem ich prezentacji są strukturalne i magnetyczne diagramy fazowe (Rys. 5.26). Na diagramach zaznaczono charakterystyczne temperatury przemian strukturalnych i magnetycznych, a linie przerywane oddzielają obszary występowania odpowiednich faz. Linia czerwona oddziela stan paramagnetyczny od stanu uporządkowania magnetycznego.



Rys. 5.26. Diagramy fazowe wodorków HoMn_2H_x C15 i C14: (a, c) strukturalne, (b, d) magnetyczne. Oznaczenia symboli faz: α – faza typu C15, δ – faza romboedryczna ($R\bar{3}m$), ε – faza jednoskośna ($C2/m$), β – faza typu C14, γ – faza rombowa ($Cmcm$), η – faza jednoskośna ($C2/m$).

Strukturalny diagram fazowy wodorków HoMn_2H_x C15 można podzielić na następujące zasadnicze obszary (Rys. 5.26a):

- 1) **Obszar $x \lesssim 2.0$.** W obszarze tym, w temperaturach najniższych, obserwuje się występowanie dwóch faz: „ubogiej w wodór” α_0 i „bogatej w wodór” ε_r . Faza α_0 jest tożsama z fazą typu C15 związku wyjściowego HoMn_2H_x i zawiera znikomą ilość rozcieńczonego wodoru ($x \approx 0.04$ H/f.u.). Faza ε_r jest jednoskośna i zawiera ~ 1.6 H/f.u.. Wraz ze wzrostem temperatury (powyżej ~ 200 K) faza ε_r podlega przemianie strukturalnej do fazy romboedrycznej δ_r i dalej, wraz z fazą α_0 ,

współistnieje do najwyższych temperatur (dla $x < 0.5$ H/f.u.) lub transformuje się do jednej fazy romboedrycznej δ (dla $0.5 \leq x \leq 1.6$) by ostatecznie ulec transformacji strukturalnej do fazy regularnej α .

Dla wodorku $x = 1.65$ nie zaobserwowano żadnych rozpadów typu spinodalnego, jedynie transformacje typu $\varepsilon \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$ odpowiednio przy temperaturach ~ 230 K i ~ 250 K.

Dla koncentracji wyższych, $1.65 \leq x \leq 2.0$, spodziewany jest układ wielofazowy – zaznaczony, jako pole zakreskowane.

- 2) **Obszar $2.2 \leq x \leq 2.8$.** Ponownie obserwowany jest rozpad typu spinodalnego. Dwie fazy α i δ występują od temperatur najniższych do pokojowych. Rozpad na dwie fazy w tym zakresie zawartości wodoru wcześniej występował tylko dla wodorków heksagonalnych (Er,Sm)Mn₂H_x (rozdz. 3.1.3).
- 3) **Obszar $x \geq 2.8$.** Faza δ występuje od temperatur najniższych do temperatur $\sim (300 \div 360)$ K, powyżej których następuje jej transformacja do fazy regularnej α poprzez wąski obszar dwufazowy ($\alpha + \delta$).
- 4) **Obszar występowania wyłącznie fazy α .** Jest to głównie obszar wysokotemperaturowy z wyjątkiem wąskiego zakresu $2.0 \leq x \leq 2.2$.

W magnetycznym diagramie fazowym wodorków HoMn₂H_x_C15 (Rys. 5.26b) czerwona linia oddziela stan paramagnetyczny od stanu uporządkowania magnetycznego. Najniższą temperaturę porządkowania magnetycznego – ok. 200 K osiąga wodorek $x \approx 1.6$. Wraz ze wzrostem zawartości wodoru w próbce, T_c wzrasta do ~ 310 K ($x \approx 3.5$ H/f.u.). Dla $x > 3.5$ spodziewany jest jej dalszy wzrost.

Przedstawione powyżej pomiary magnetyczne wskazują, że tylko w wodorkach o zawartości wodoru bliskiej 2.0 H/f.u. i większej od ~ 4.2 H/f.u. można się spodziewać relatywnie prostych struktur antyferromagnetycznych. W pozostałych przypadkach mamy do czynienia bądź z układami dwufazowymi, bądź jednofazowymi, ale o skomplikowanych zależnościach namagnesowania od temperatury $M(T)$ sugerujących uporządkowanie ferrimagnetyczne typu *canted*.

W diagramie strukturalnym wodorków HoMn₂H_x_C14 (Rys. 5.26c) można wyróżnić następujące obszary:

- 1) **Obszar $x \leq 1.8$,** w którym występuje współistnienie fazy „ubogiej w wodór” β_0 niepodlegającej żadnej transformacji strukturalnej od temperatur najniższych do temperatur $\sim (270 \div 400)$ K oraz fazy „bogatej w wodór”, w której zaobserwowano przemiany strukturalne typu $\eta_r \rightarrow \gamma_r \rightarrow \beta_r$. Faza β_0 jest tożsama strukturalnie z fazą typu C14, z szacowaną zawartością wodoru poniżej 0.05 H/f.u.. Fazy η_r , γ_r , β_r odpowiadają fazom odpowiednio jednoskośnej, rombowej i heksagonalnej o szacowanej zawartości wodoru ~ 1.8 H/f.u..
- 2) **Obszar $1.8 \leq x \leq 3.4$,** w którym następuje transformacja niskotemperaturowej fazy jednoskośnej η do wysokotemperaturowej fazy heksagonalnej β poprzez fazę rombową γ . Temperatury przemian strukturalnych wzrastają prawie liniowo wraz z zawartością wodoru w próbce.

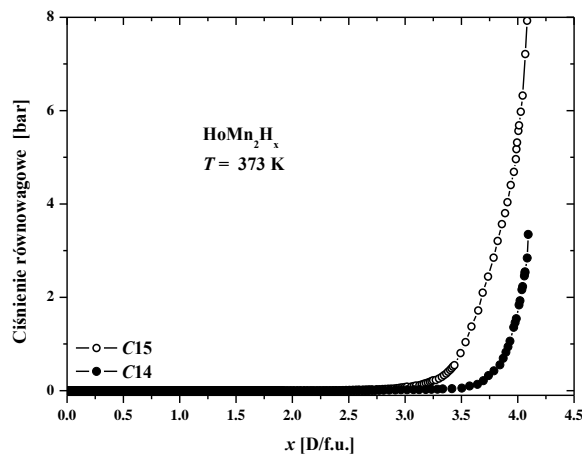
- 3) **Obszar $3.4 \leq x \leq 3.6$** , obejmujący wąski zakres x , w którym ponownie obserwuje się rozpad typu spinodalnego. Dwie fazy (η_l i γ_h) o bliskich zawartościach wodoru (~ 3.4 H/f.u. i ~ 3.55 H/f.u.) współistnieją od temperatur najniższych do temperatury ~ 200 K, powyżej której następuje transformacja strukturalna typu $\eta_l \rightarrow \gamma_l$ (w tym czasie γ_h nie podlega żadnym przemianom strukturalnym). Rozpad typu spinodalnego ($\gamma_l + \gamma_h$) zanika powyżej ~ 300 K.
- 4) **Obszar $x \gtrsim 3.6$** , w którym niskotemperaturowa faza γ' transformuje się do wysokotemperaturowej fazy β w zakresie temperatur $\sim (320 \div 380)$ K.
- 5) **Wysokotemperaturowy obszar występowania tylko fazy β** .

Pogrubiona linia na magnetycznym diagramie fazowym wodorków HoMn_2H_x C14 (Rys. 5.26d) oddziela stan paramagnetyczny od stanu uporządkowania magnetycznego. Temperatura porządkowania magnetycznego wzrasta monotonicznie (w zakresie $200 \text{ K} \div 330 \text{ K}$) wraz z koncentracją wodoru (do $x \approx 3.7$ H/f.u.). Powyżej $x \approx 3.7$ H/f.u. spodziewany jest jej dalszy wzrost. Podobnie jak w przypadku serii C15, taki w serii C14 „czystego” uporządkowania antyferromagnetycznego (AF) należy się spodziewać tylko dla wodorków $1.8 \leq x \leq 2.2$ oraz $4.2 \leq x \leq 4.5$. Dla pozostałych koncentracji x obserwuje się albo układy wielofazowe (o różnych typach uporządkowania magnetycznego) albo jednofazowe wykazujące nietrywialne zależności $M(T)$ (w tym, z możliwą reorientacją momentu magnetycznego).

Przedstawione, strukturalne i magnetyczne diagramy fazowe wodorków HoMn_2H_x C15 i C14, wskazują na podobieństwa i różnice pomiędzy obydwoma seriami.

Niemal identyczne zachowanie wodorków w obydwu seriach można zauważyć dla $x \leq 1.8$ H/f.u. – ten sam typ rozpadu spinodalnego w niskich temperaturach na fazę „ubogą” ($x < 0.05$ H/f.u.) i „bogata” ($x \approx 1.6$ H/f.u.) w wodór. Taki sam wyraźny efekt separacji faz był obserwowany zarówno w wodorkach o strukturze regularnej (Dy, Tb, Gd) Mn_2H_x (rozdz. 3.1.1) jak i heksagonalnej ErMn_2H_x (rozdz. 3.1.3.1), co mogłoby sugerować niezależność tego typu rozpadu od rodzaju ziemi rzadkiej jak i od typu struktury krystalicznej. Jednak w wodorkach z Ho zaobserwowano dystorsje strukturalne w obrębie fazy „bogatej w wodór”, a w wodorkach z Tb, Gd i Dy – występują układy wielofazowe w wąskim zakresie temperatur $\sim (200 \div 220)$ K. Natomiast zupełnie odmiennie zachowują się wodorki YMn_2H_x w tym przedziale x . W zakresie $0 < x \leq 0.4$ występują dwie fazy z tą samą dystorsją tetragonalną, w zakresie $0.4 \leq x \leq 0.8$ obserwuje się zmiany dystorsji strukturalnych typu martenzytycznego, a w zakresie $0.8 \leq x \leq 1.15$ – fazy tetragonalną i regularną. Układ z itrem wykazuje zatem tendencje do jednorodnego rozpuszczania wodoru w całej próbce, podczas gdy w układach $(\text{Ho, Gd, Tb, Dy})\text{Mn}_2\text{H}_x$ wodór gromadzi się raczej w klastrach (faza „bogata w wodór”) na tle prawie czystego związku wyjściowego (faza „uboga w wodór”). Wraz ze wzrostem zawartości wodoru w próbce faza „bogata w wodór” zajmuje co raz większą objętość próbki kosztem fazy „ubogiej w wodór”. Efekt rozpadu faz typu spinodalnego można wiązać z obniżeniem energii swobodnej fazy „bogatej w wodór”, porządkowaniem magnetycznym podsieci manganowej oraz porządkowaniem wodoru w próbce.

Zakres $2.0 < x < 3.6$ to zakres największych różnic pomiędzy obydwoma seriami. W serii C15 oprócz wąskiego zakresu, w którym obserwuje się zachowawczy udział struktury regularnej (α) w całym zakresie temperatur, występuje także obszar ($2.2 < x < 2.8$) występowania dwóch faz ($\alpha + \delta$) oraz obszar, w którym występują transformacje typu $\delta \rightarrow \delta + \alpha \rightarrow \alpha$. W serii C14 zakres ten zdominowany jest przez obszar przemian typu $\eta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ bez śladu rozpadów typu spinodalnego. Rozpad na dwie fazy obserwuje się jedynie w wąskim zakresie ($3.4 < x < 3.6$). W zakresie $2.0 < x < 3.6$ wodorki (Tb, Gd, Dy, Y)Mn₂H_x wykazywały znacznie szersze obszary występowania tylko jednej fazy nie podlegającej żadnym przemianom strukturalnym. I tak, np. w YMn₂H_x jedna faza regularna występowała nawet w przedziale $1.15 < x < 3.5$ w całym zakresie temperatur. Różnorodność przemian strukturalnych w obydwu seriach nasuwa przypuszczenie, że warunki zajmowania pozycji przez wodór są nieco odmienne i związane ze strukturą krystalograficzną związku macierzystego. Potwierdzeniem tej tezy mogą być różne parametry otrzymane z dopasowań modelu Hiraty – Figla do względnych przyrostów objętości komórek elementarnych w seriach C15 i C14 (Rys. 5.1, Rys. 5.15b), a w szczególności parametru krytycznego X_C . Wynosi on odpowiednio ~ 3.2 i ~ 3.5 H/f.u.. W tym miejscu warto przedstawić wynik pomiarów $p - x - T$ (ciśnienie – koncentracja – temperatura) (por. rozdz. 2) dla HoMn₂_C15 i C14 [26]. Przy stałej temperaturze 373 K zwiększano skokowo ciśnienie deuteru nad zamkniętą w reaktorze próbką. Początkowo próbka chłoneła całkowicie wodór zwiększając koncentrację x . Od pewnej wartości x_{cr} ciśnienie nad próbką zaczęło wzrastać. Rezultat doświadczenia przedstawia Rys. 5.27.



Rys. 5.27 Zależności $p-x-T$ dla HoMn₂_C15 i C14. $T = 373$ K.

Izotermy „odrywają się” od poziomego ciśnienia równowagowego przy $x_{cr} \approx 3.1$ i 3.5 H/f.u. odpowiednio dla wodorków C15 i C14. To oznacza, że związek HoMn₂_C14 absorbuje w temperaturze 373 K większą ilość wodoru niż jego odpowiednik HoMn₂_C15. Wynik ten wskazuje na to, że struktura związku wyjściowego ma wpływ na jego zdolność absorpcyjną wodoru. Różnica pomiędzy wartościami x_{cr} (~ 0.4 H/f.u.) dla obydwu związków jest porównywalna z różnicą wartości X_C (~ 0.3 H/f.u.) wyznaczonych z modelu Hiraty–Figla.

W zakresie $x > 3.6$ diagramy strukturalne wodorków serii C14 i C15 są podobne do siebie. Zdystorsowane niskotemperaturowe struktury podlegają transformacji do struktur związków wyjściowych w relatywnie wysokich temperaturach – powyżej 300 K. Podobnie zachowują się również wodorki (Tb,Gd,Dy,Y) Mn_2H_x . Jedynie w wodorkach ErMn_2H_x ($x > 3.6$) w niskich temperaturach obserwuje się zdystorsowane fazy jednoskośne, co może mieć związek z najmniejszym promieniem jonowym erbu spośród wszystkich wymienionych tu pierwiastków ziem rzadkich.

Również diagramy magnetyczne obydwu serii wykazują zarówno pewne podobieństwa jak i różnice. W obydwu seriach obserwuje się bardzo silny skok temperatur porządkowania T_c z ~ 24 K dla HoMn_2 do $\sim (200 \div 400)$ K dla ich wodorków – natomiast przebiegi T_c w zależności od koncentracji wodoru x są nieco odmienne. Początkowo (dla $x < 1.7$ H/f.u.) temperatury porządkowania magnetycznego utrzymują się na podobnym poziomie ok. 200 K w obydwu seriach. Powyżej $x \approx 1.7$ H/f.u. w serii C15 następuje gwałtowny skok T_c do wartości ponad 260 K dla $x = 2.0$ H/f.u., podczas gdy w C14 temperatura T_c wzrasta zaledwie do ok. 210 K. Dalej, powyżej $x \approx 2.0$ H/f.u., w obydwu diagramach magnetycznych, temperatury T_c wzrastają, w przybliżeniu, z podobnym tempem wraz z x . Wyraźny skok T_c w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_{1.7 \rightarrow 2.0}$ -C15 ma najprawdopodobniej związek z pojawieniem się nawodorowanej fazy regularnej powyżej $x \approx 1.7$ H/f.u.. Faza regularna ze względu na swoją „sztywność” wymusza większą odległość między najbliższymi atomami Mn – inaczej niż faza heksagonalna czy jej dystorsje (w serii C14, poniżej ~ 250 K, dystorsje fazy β występują w sposób ciągły powyżej $x \approx 1.8$ H/f.u. aż do maksymalnych koncentracji x). Mimo, że np. w temperaturze 300 K komórka pseudokubiczna fazy β (C14) wodorku $x = 2.0$ jest nieco większa ($a_\beta^* = 7.899(2)$ Å) niż komórka fazy α (C15) ($a_\alpha = 7.894(2)$ Å, $x = 2.0$) to odległości $d_{\text{Mn-Mn}}$ w tych wodorkach wynoszą odpowiednio 2.72(2) Å i 2.79(2) Å (Tabela 5–3, Tabela 5–7), co oznacza, że to wodorek C15 ma wyższą temperaturę porządkowania magnetycznego niż C14. Większa odległość $d_{\text{Mn-Mn}}$ oznacza lepszą lokalizację momentów magnetycznych manganu, co prowadzi do wzrostu temperatury porządkowania magnetycznego. W środkowym zakresie x linia temperatur porządkowania magnetycznego wodorków C15 przebiega po wyższych wartościach temperatur niż dla wodorków C14 (co można tłumaczyć, jak powyżej, większą elastycznością struktur heksagonalnych w porównaniu do struktur regularnych). Dla wodorków $x > 4.0$ spodziewany jest dalszy wzrost temperatur T_c – powyżej 350 K. Wysokie temperatury porządkowania magnetycznego wodorków HoMn_2H_x -C15 i C14 są porównywalne z tymi obserwowanymi dla wodorków (Y,Tb,Gd,Dy,Er) Mn_2H_x (rozdz. 3.1.1) i potwierdzają założenie o dominującej roli oddziaływań (i odległości) Mn – Mn nad oddziaływaniami typu R–R i R–Mn w wodorkach RMn_2H_x .

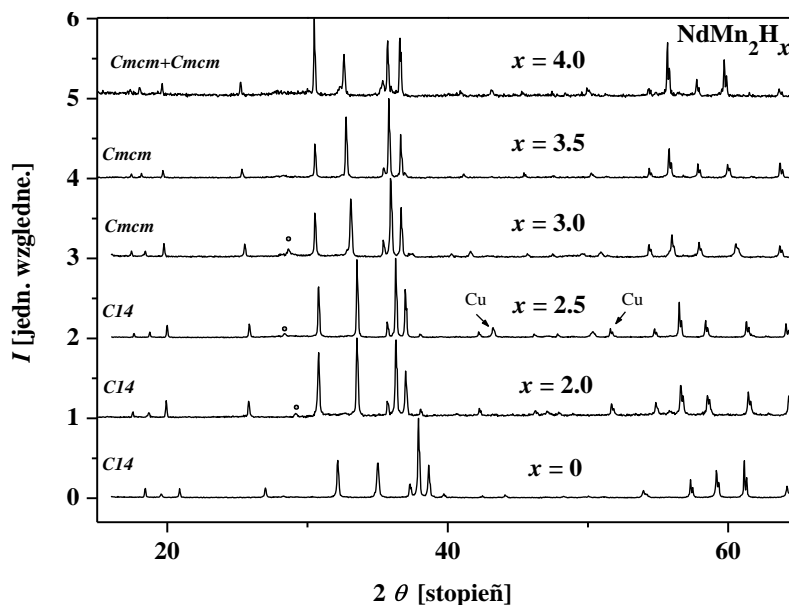
6 Własności fizyczne NdMn_2H_x

Wodorki NdMn_2H_x o strukturze heksagonalnej należały do jednych z niewielu słabo przebadanych wodorków RMn_2H_x , co wynikało między innymi z ich stosunkowo trudnej preparatyki. Wyjściowy związek NdMn_2 , podobnie jak większość związków RMn_2 o strukturze heksagonalnej, wykazywał duży stopień niejednorodności bezpośrednio po wytopie i wymagał długiego okresu wygrzewania (2– 4 tygodni) w celu usunięcia faz obcych. Mimo stosowania tej techniki, jak również wprowadzania różnych nadwazek ziemi rzadkiej na etapie przygotowywania składników przed wytopem, końcowy rezultat nie zawsze był zadowalający. Również w przypadku wodorowania związku NdMn_2 napotymano trudności. Wodorki NdMn_2H_x o niskich koncentracji wodoru (poniżej 2.0 H/f.u.) wykazywały duży stopień amorfizacji lub/i wielofazowości, co uniemożliwiało ich dalsze badanie, chociaż sama procedura wodorowania była analogiczna do tej stosowanej w przypadku innych związków RMn_2 . Udało się natomiast przygotować i przeprowadzić analizę przemian strukturalnych i magnetycznych wodorków NdMn_2H_x , gdzie $x \geq 2.0$ ($x = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$ H/f.u.). Wyniki badań opublikowano w pracy [21].

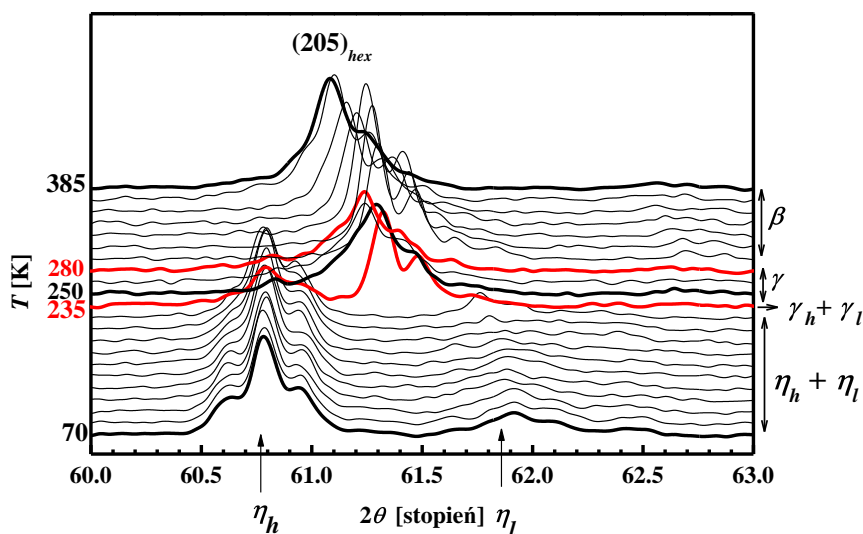
Z przeprowadzonych badań wynika, że przemiany strukturalne w wodorkach NdMn_2H_x są podobnego typu jak te zaobserwowane w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$. W niniejszym rozdziale zostały przedstawione wyniki pomiarów strukturalnych i magnetycznych wraz z ich analizą oraz zaznaczone najwyraźniejsze różnice pomiędzy obydwoma seriami wodorków.

6.1 Wyniki badań strukturalnych

Na Rys. 6.1 przedstawiono dyfraktogramy wodorków NdMn_2H_x $x \geq 2.0$, zmierzonych w temperaturze pokojowej. Tylko wodorki $x = 2.0$ i 2.5 zachowują strukturę związku wyjściowego. Natomiast w wodorkach o wyższych zawartościach wodoru ($x = 3.0$ i 3.5 H/f.u.) obserwuje się dystorsję strukturalną do fazy rombowej (g.p.: $Cmcm$) lub rozpad na dwie fazy rombowe ($x = 4.0$ H/f.u.). Zarówno w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ jak i w wodorkach NdMn_2H_x zaobserwowano te same typy przemian strukturalnych: transformacje od fazy heksagonalnej ($C14$) do fazy jednoskośnej $C2/m$ poprzez fazę rombową $Cmcm$ oraz rozpady faz typu spinodalnego. Z uwagi na analogię występowania faz zachowano tę samą symbolikę, której użyto w opisie wodorków $\text{HoMn}_2\text{H}_x\text{-C14}$ w rodz. 5.1 (β – faza typu C14, γ – faza rombowa, η – faza jednoskośna).



Rys. 6.1 Fragmenty dyfraktogramów rentgenowskich wodorków NdMn_2H_x zmierzonych w temperaturze 300 K.



Rys. 6.2. Temperaturowa ewolucja heksagonalnej linii strukturalnej $(205)_{hex}$ w wodorku $\text{NdMn}_2\text{H}_{2.5}$

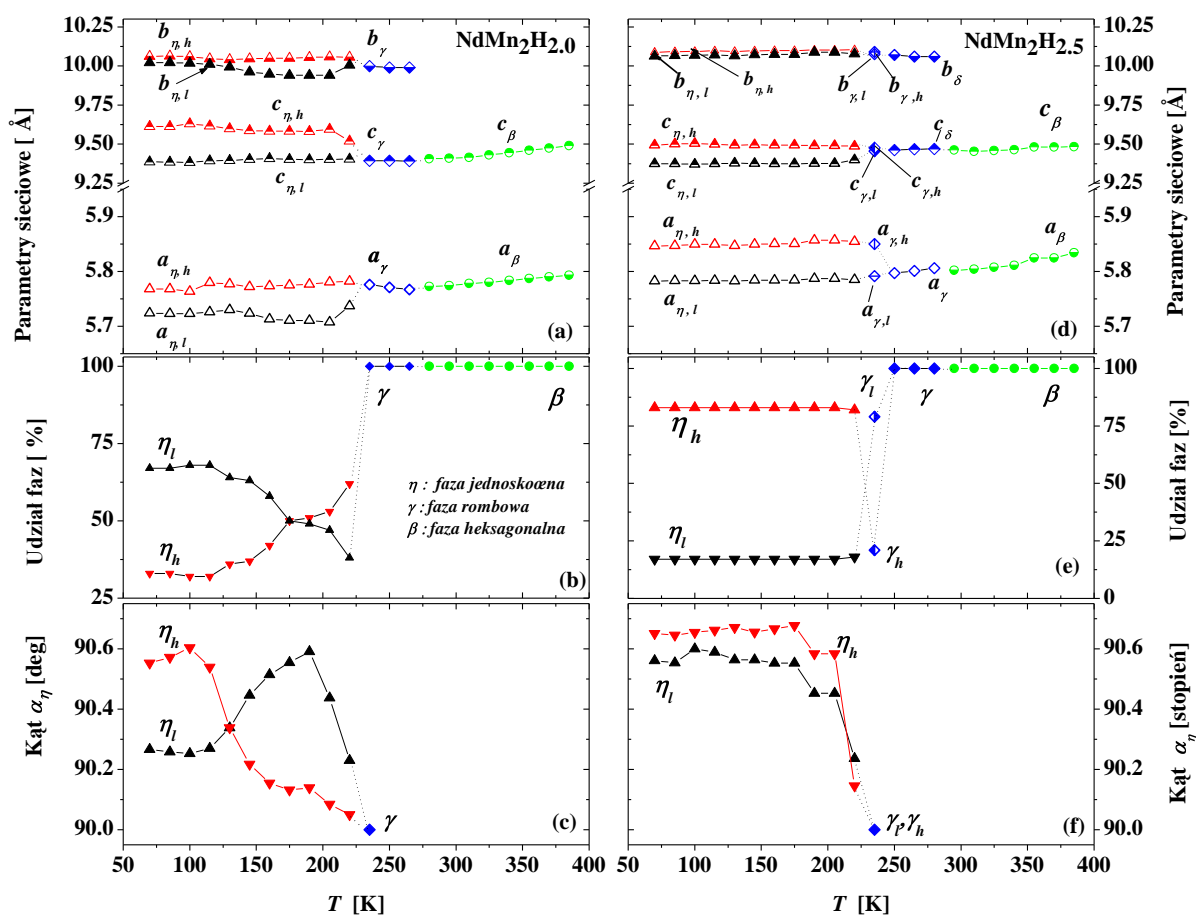
Na Rys. 6.2 przedstawiono przykład temperaturowej ewolucji linii strukturalnej $(205)_{hex}$ w wodorku $\text{NdMn}_2\text{H}_{2.5}$ wykazującego wszystkie, wymienione wyżej typy przemian strukturalnych. Wysokotemperaturowa faza β transformuje się do fazy rombowej γ (~ 280 K), a następnie rozpada się (~ 235 K) na dwie fazy rombowe γ_l i γ_h o różnych zawartościach wodoru. Przy dalszym nieznaczonym obniżaniu temperatury fazy te wyraźnie segregują się i jednocześnie transformują się do faz jednoskośnych η_l i η_h . Oszacowane zawartości wodoru w obydwu fazach wynosiły (w 80 K) odpowiednio ~ 1.9 H/f.u.

i ~ 2.9 H/f.u. Parametry sieciowe wodorku $x = 2.5$, jak również parametry sieciowe pozostałych analizowanych wodorków NdMn_2H_x przedstawiono na Rys. 6.3 i Rys. 6.4. Parametry sieciowe wodorków NdMn_2H_x przeliczono na parametry struktury pseudokubicznej (Rys. 6.4f) zgodnie z relacjami: (5–5), (5–6), (5–7).

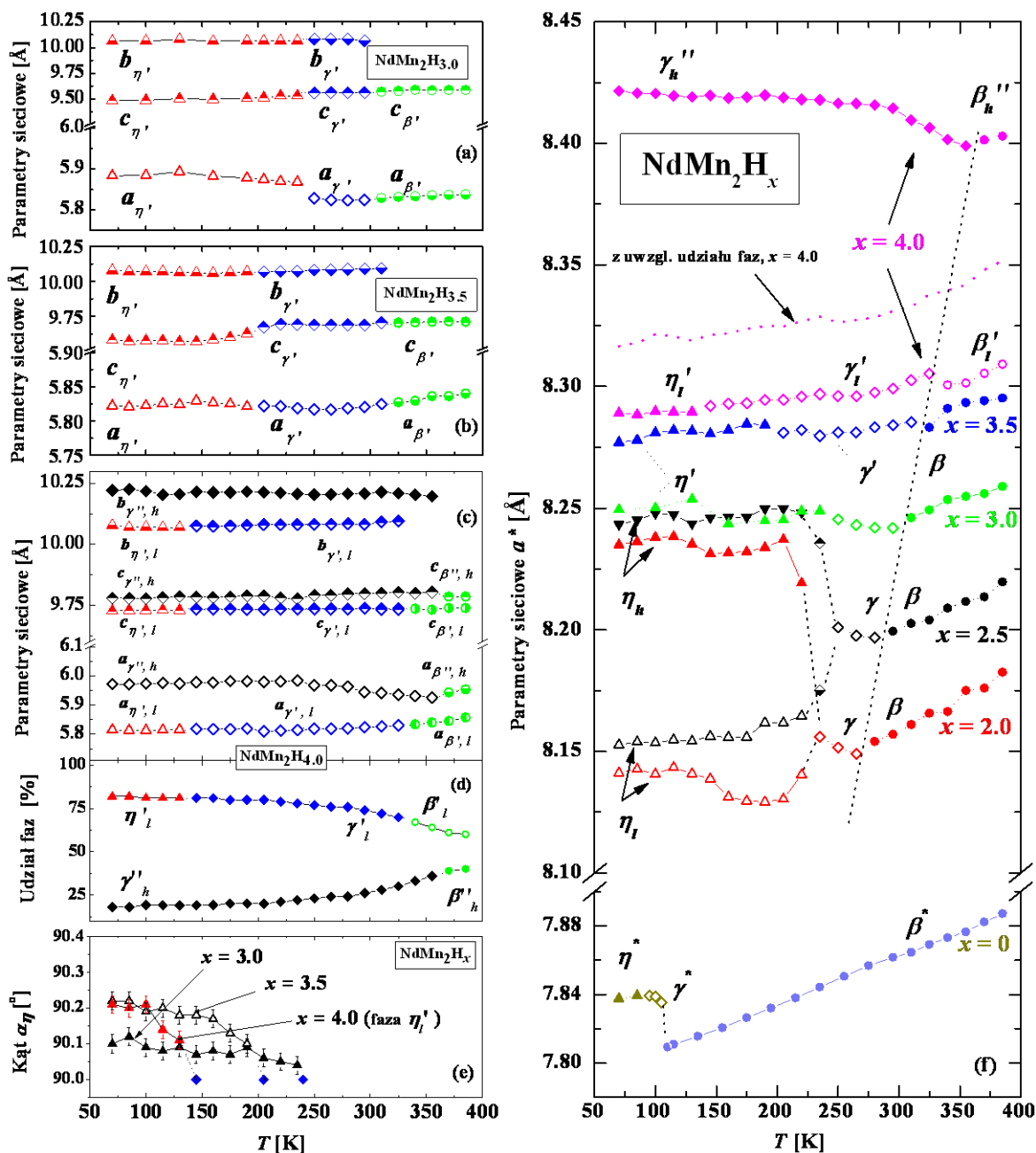
Podobne zachowanie jak wodorek $x = 2.5$ wykazuje również wodorek $x = 2.0$ z tym, że koncentracje wodoru w niskotemperaturowych fazach są niższe i wynoszą odpowiednio $x_l \sim 1.8$ H/f.u. i $x_h \sim 2.8$ H/f.u. (Rys. 6.4 f). Jest to zachowanie zaskakujące, gdyż można by się spodziewać niemal identycznych parametrów sieciowych faz niskotemperaturowych obydwu wodorków.

Wodorki $x = 3.0$ i 3.5 podlegają jedynie transformacjom typu $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \eta$ (Rys. 6.4). Natomiast wodorek o nominalnej zawartości wodoru $x = 4.0$ H/f.u. wykazuje rozpad typu spinodalnego na dwie fazy w zakresie temperatur $\sim (80 \div 400)$ K. Obydwe fazy przechodzą wysokotemperaturowe transformacje typu $\beta \rightarrow \gamma$ (Rys. 6.4).

Z rysunku Rys. 6.4f wynika, że parametry sieciowe fazy pseudokubicznej wszystkich analizowanych tu wodorków zmieniają się nieregularnie i niemonotonicznie, co jest w przeciwieństwie do łagodnych zmian parametrów sieciowych wyjściowego związku NdMn_2 .



Rys. 6.3 Parametry sieciowe wodorków NdMn_2H_x wraz z procentowym udziałem faz: (a–c) $x = 2.0$, (d–f) $x = 2.5$.



Rys. 6.4. NdMn_2H_x : (a–e) Parametry sieciowe wraz z procentowym udziałem faz, (f) Porównanie parametrów sieciowych wyrażonych za pomocą parametrów struktury pseudo-kubicznej. Przerywana linia umownie oddziela fazę heksagonalną od rombowej. Oznaczenia: β – faza heksagonalna, γ – faza rombowa, η – faza jednoskośna; apostrofy odnoszą się do faz o różnych zawartościach wodoru.

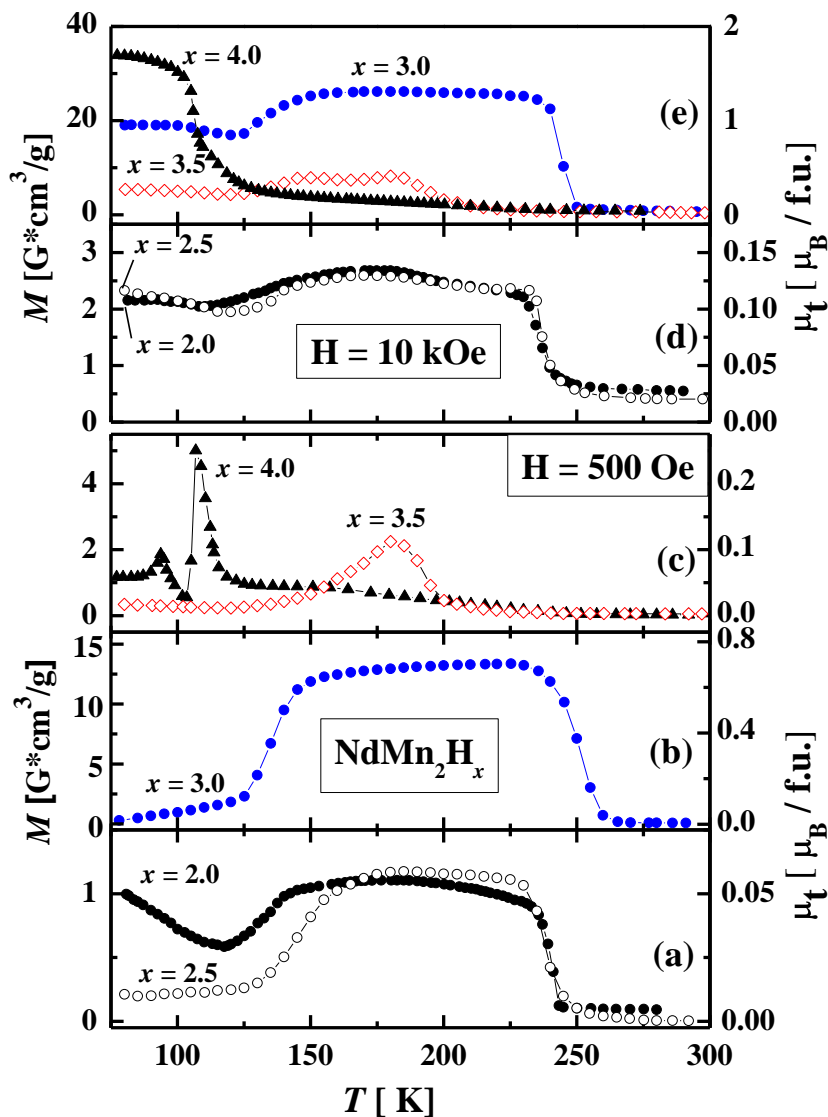
6.2 Pomiary magnetyczne

Pomiary magnetyczne $M(T)$, zarówno w niskich jak i wysokich zewnętrznych polach (0.5 kOe i 10 kOe), pokazują skomplikowany charakter przemian magnetycznych praktycznie w każdym wodorku (Rys. 6.5). Krzywe $M(T)$ pozwoliły oszacować temperatury porządkowania T_c wodorków. Dodatkowo dla $x = 2.5$ i 3.0 , w paramagnetycznym zakresie $M(T)$ w polu 10 kOe., można było wyznaczyć momenty efektywne na jednostkę formuły ($\mu_{\text{eff}} = [3k_B C_{\text{mol}}/N(\mu_B)^2]^{1/2}$) oraz temperaturę Weissa Θ na podstawie prawa Curie–Weissa. Otrzymane wyniki porównano z wynikami dla NdMn_2 [93] i zestawiono w Tabela 6–1. Efektywny moment jonu swobodnego Nd^{+3} wynoszący $3.62 \mu_B$ [93] jest znacznie mniejszy niż wartość wyznaczona dla wodorków $x = 2.5$ i 3.0 H/f.u. ($\sim 5.0 \mu_B$ i $\sim 4.5 \mu_B$), ale jednocześnie większy od wartości $\sim 2.0 \mu_B$ wyznaczonej dla atomu Nd w NdMn_2 [45]. Ten ostatni fakt można tłumaczyć tłumiącym wpływem pola krystalicznego na moment magnetyczny Nd. Z kolei duża rozbieżność pomiędzy wyznaczoną wartością μ_{eff} wodorków a spodziewaną wartością dla Nd^{+3} wskazuje na namagnesowanie podsieci manganowej. Zakładając $\mu_{\text{Nd}} = 2.0 \mu_B$ i wykorzystując relacje $\mu_{\text{eff}} = [2(\mu_{\text{Mn}})^2 + (\mu_{\text{Tb}})^2]^{1/2}$ można oszacować moment $\mu_{\text{Mn}} \sim 3.2 \mu_B$ i $\sim 2.8 \mu_B$ odpowiednio w wodorkach $x = 2.5$ i 3.0 . Wartości te są wyższe niż wartość $2.4 \mu_B$ wyznaczona z pomiarów dyfrakcji neutronów w związku NdMn_2 [45]. Zwiększone wartości momentów magnetycznych w wodorkach można tłumaczyć większą odległością między atomami Mn w porównaniu do wyjściowego związku spowodowaną właśnie obecnością wodoru. Wzrost odległości między atomami Mn powoduje wzrost stopnia lokalizacji ich momentów magnetycznych, a w konsekwencji wzrost samych momentów magnetycznych Mn. Zwiększenie odległości Mn–Mn powodowane wzrostem koncentracji wodoru w próbce prowadzi do obserwowanego wzrostu temperatury porządkowania w wodorkach (Tabela 6–1).

Krzywe $M(T)$ są odzwierciedleniem obserwowanych skomplikowanych przemian strukturalnych. Podobne do siebie krzywe $M(T)$ wodorków $x = 2.0$ i 2.5 potwierdzają podobny charakter zachowań obserwowanych w przemianach strukturalnych (Rys. 6.4f). Kształty krzywych $M(T)$ wodorków $x = 2.5$ i 3.0 H/f.u. są bardzo podobne do siebie, natomiast różnią się samymi wartościami namagnesowania (blisko rząd wielkości). Oznacza to, że skoro faza w wodorku $x = 2.5$, o wysokiej zawartości wodoru (η_h) zachowuje się tak jak wodorek $x = 3.0$ to silna redukcja namagnesowania obserwowana w $x = 2.5$ musi być związana z fazą o niższej zawartości wodoru (η_l) (Rys. 6.5a,b). Obie podsieci są więc sprzężone antyferromagnetycznie ze sobą. Trudno natomiast określić ich magnetyczny charakter. Temperatury porządkowania wodorków $x = 2.0$, 2.5 i 3.0 wynoszą odpowiednio $245 \pm 3\text{K}$, $250 \pm 5\text{K}$ i $265 \pm 5\text{K}$.

Mimo, że wodorki $x = 3.0$ jak i 3.5 strukturalnie zachowują się bardzo podobnie (Rys. 6.4f) to magnetycznie różnią się znacznie. Szerokie *plateau* w $x = 3.0$ (Rys. 6.5b) zostało zredukowane do relatywnie wąskiego maksimum przy $\sim 175\text{K}$ w wodorku $x = 3.5$, a sama wielkość namagnesowania również uległa zmniejszeniu. Zachowanie takie może wskazywać na reorganizację uporządkowania magnetycznego powiązaną ze zmianą wielkości momentów magnetycznych na Mn i Nd. Innym wytłumaczeniem

obserwowanych różnic, może być fakt rozpoczęcia obsadzania przez wodór luk typu AB3, co było dyskutowane również w przypadku innych wodorków RMn_2H_x (rozdz. 3 i 5). Temperatura porządkowania tego wodorku jest oszacowana na 275 ± 15 K.



Rys. 6.5 Pomiary magnetyczne $M(T)$ wodorków NdMn_2H_x w zewnętrznych polach: (a–c) 0.5 kOe, (d–e) 10 kOe.

Zakres zmian temperatur porządkowania $\sim (245 \div 275)$ K dla wodorków $2.0 \leq x \leq 3.5$ są, z grubsza, porównywalne do tych obserwowanych dla $(\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho})\text{Mn}_2\text{H}_x$.

Wyższych temperatur porządkowania magnetycznego należy się spodziewać w dwufazowym $\text{NdMn}_2\text{H}_{4.0}$. Obydwie fazy przechodzą transformacje strukturalne typu $\beta \rightarrow \gamma$ przy temperaturach ~ 350 K i ~ 370 K, które mogą być bliskie temperaturom T_c .

Szersza dyskusja wyników strukturalnych i magnetycznych została przedstawiona w pracy [21].

Tabela 6–1 Parametry magnetyczne wyznaczone w stanie paramagnetycznym przy $H = 10$ kOe i temperatury przemian strukturalnych wodorków NdMn_2H_x

x [H/f.u.]	μ_{eff} [μ_B /f.u.]	θ [K]	T_c [K]	$T_S \pm 10$ [K]
0.0	4.1 ^a	37 ^a	104 ^a	<u>107</u>
2.0	–	–	245 ± 3	235, <u>265</u>
2.5	5.0 ± 1.0	210 ± 40	250 ± 5	235, 250, <u>280</u>
3.0	4.5 ± 1.0	200 ± 50	265 ± 5	250, <u>300</u>
3.5	–	–	275 ± 15	205, <u>315</u>
4.0	–	–	> 300 ^b	130 ^c , <u>300</u> ^c <u>360</u> ^d

T_S – Temperatury przemian strukturalnych (podkreślone: typu $\gamma \rightarrow \beta$).

^a Ref. [16].

^b Spodziewany zakres temperatur.

^c Faza o mniejszej zawartości wodoru (z indeksem ‘l’).

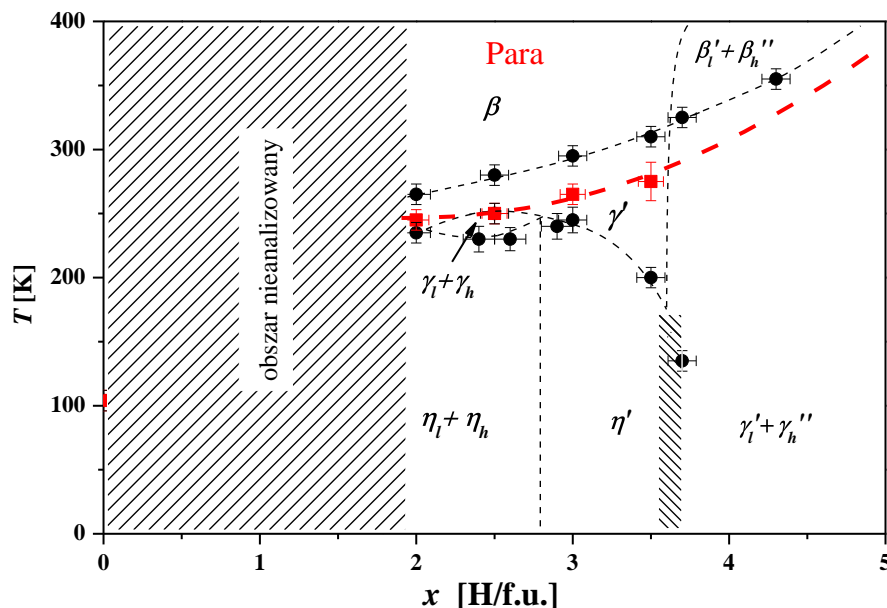
^d Faza o większej zawartości wodoru (z indeksem ‘h’).

6.3 Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej można naszkicować schematyczny strukturalny diagram fazowy NdMn_2H_x (Rys. 6.6). Z powodu wspomnianych trudności w preparatyce wodorków o $x < 2.0$ obszar ten nie został analizowany. Podobne trudności w otrzymaniu wodorków o niskich zawartościach wodoru ($x < 2.0$) wystąpiły także w przypadku próbek SmMn_2H_x [26], co może sugerować, że związki RMn_2 z lekkimi ziemiemi rzadkimi niechętnie tworzą strukturalnie stabilne wodorki o niskich koncentracji wodoru.

Wszystkie wodorki NdMn_2H_x przechodzą przemiany strukturalne według sekwencji od wysokotemperaturowej fazy heksagonalnej związku wyjściowego poprzez fazę rombowa, a kończąc na niskotemperaturowej fazie jednoskośnej ($\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \eta$).

Wodorki o $x = 2.0$ i 2.5 wykazują rozpad typu spinodalnego na dwie fazy o różnych zawartościach wodoru. Warto zaznaczyć, że w wodorkach (Gd,Tb,Dy,Ho) $\text{Mn}_2\text{H}_{2.0}$ nie obserwuje się rozpadu typu spinodalnego (rozd. 3 i 5). Dla wodorku $\text{SmMn}_2\text{H}_{2.0}$ zobszowano rozpad typu spinodalnego fazy heksagonalnej na dwie fazy również heksagonalne o różnych zawartościach wodoru poniżej ~ 248 K a szacowane (przy 70 K) koncentracje wodoru w obydwu fazach wynosiły ~ 1.9 H/f.u. i ~ 2.1 H/f.u. (rozd.3.1.3.2). Rozpad na dwie fazy, w wąskim zakresie temperatur, był również sygnalizowany dla $\text{ErMn}_2\text{D}_{2.0}$ (rozd.3.1.3.1).



Rys. 6.6 Strukturalny diagram fazowy NdMn_2H_x . Kółkami zaznaczono temperatury przemian strukturalnych, kwadratami – temperatury porządkowania magnetycznego. Przerywana czerwona linia oddziela stan paramagnetyczny od stanu uporządkowania magnetycznego. Oznaczenia: β – faza heksagonalna, γ – faza rombowa, η – faza jednoskośna; apostrofy i indeksy odróżniają fazy o różnych zawartościach wodoru z różnych obszarów diagramu.

Na tle przedstawionych, we wcześniejszych rozdziałach, wyników badań strukturalnych innych wodorków z innymi ziemiami rzadkimi zaskakujące jest zachowanie wodorków NdMn_2H_x , $x = 2.0$ i 2.5 . A mianowicie niepokrywanie się parametrów sieciowych faz jednoskośnych odpowiednio o wysokich i niskich zawartościach wodoru (η_h i η_l , Rys. 6.4f), tak jak to miało miejsce dla $(\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho})\text{Mn}_2\text{H}_x$, dla $x < 2.0$ H/f.u. (por. Rys. 3.3, Rys. 5.5d, Rys. 5.17d) co upodabnia te wodorki do wodorków $\text{YMn}_2\text{H}_{x < 1.15}$.

Wodorki $x = 3.0$ i 3.5 nie wykazują tendencji do rozpadu typu spinodalnego. Obydwa przechodzą transformacje strukturalne typu $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \eta$. „Ciągły”, w funkcji temperatury, rozpad na dwie fazy obserwowany w $\text{NdMn}_2\text{H}_{4.0}$ (Rys. 6.4f) był opisywany także dla heksagonalnego wodorku $\text{ErMn}_2\text{H}_{4.3}$ (Rys. 3.8).

Również i tu, przemiany magnetyczne mają swoje odbicie w przemianach strukturalnych. Na strukturalnym diagramie fazowym naniesiono czerwoną linię przebiegającą przez temperatury T_c (Rys. 6.6). Oddziela ona stan paramagnetyczny od stanu uporządkowania magnetycznego. Wyznaczone temperatury T_c są zbliżone do tych obserwowanych dla innych RMn_2H_x (rozd. 3 i 5) i są zgodne z ogólną tendencją ich wzrostu wraz ze wzrostem koncentracji wodoru w próbce.

7 Pomiary neutronowe $RMn_2(H/D)_x$

Poza deuterkiem $TbMn_2D_{2.0}$ [77], w literaturze brak jest doniesień na temat struktur magnetycznych deuterków RMn_2H_x o koncentracji wodoru deuteru w zakresie $2.0 < x < 3.5$. Interesujące zatem było sprawdzić czy po zwiększeniu zawartości deuteru do $x = 3.0$ D/f.u., w $TbMn_2D_x$, struktura magnetyczna zachowa się tak jak dla $TbMn_2D_{2.0}$ oraz jak bardzo zmiana zawartości deuteru w próbce wpłynie na zmianę wartości momentów magnetycznych atomów Tb i Mn. Przygotowano próbki $TbMn_2D_{3.0}$ i $TbMn_2(H+D)_{3.0}$ ³⁾, a wyniki pomiarów dyfrakcji neutronów przedstawiono w rozdziale 7.1.1.

Równie ważnym było sprawdzenie czy zamiana pierwiastka ziemi rzadkiej w deuterku wpłynie na strukturę magnetyczną. W tym celu przygotowano deuterki $DyMn_2D_{2.0}$ do pomiarów neutronowych, a wyniki przedstawiono w rozdziale 7.1.2.

Wspólną dyskusję wyników dla $TbMn_2(D, H+D)_{3.0}$ i $DyMn_2D_{2.0}$ przeprowadzono w rozdz. 7.1.3.

W rozdziale 7.2 przedstawiono także wyniki dyfrakcji neutronów deuterku o strukturze heksagonalnej i wysokiej zawartości deuteru $HoMn_2D_{4.5_C14}$.

Pomiary neutronowe próbek $DyMn_2D_{2.0}$ i $TbMn_2D_{3.0}$ i $TbMn_2(H,D)_{3.0}$ przeprowadzono w ILL w Grenoble na dyfraktometrach D1A ($\lambda_N = 1.911 \text{ \AA}$) i D1B ($\lambda_N = 2.52 \text{ \AA}$), natomiast pomiary $HoMn_2D_{4.5_C14}$ w HZB w Berlinie na dyfraktometrze E6 ($\lambda_N = 2.45 \text{ \AA}$).

Materiał przedstawiony w tym rozdziale 7, nie był prezentowany w publikacjach i pracach naukowych, z wyjątkiem wyników pierwszych analiz deuterku $TbMn_2D_{3.0}$ [25].

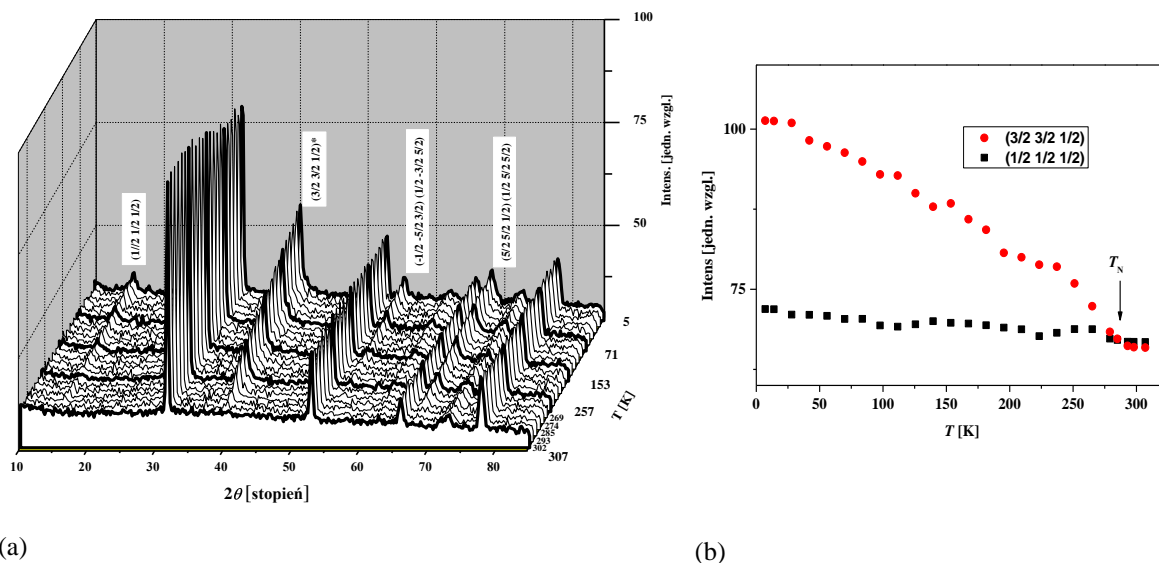
7.1 Deuterki o strukturze regularnej

7.1.1 $TbMn_2D_{3.0}$ i $TbMn_2(H+D)_{3.0}$

Z diagramów fazowych wodorków $TbMn_2H_x$ (Rys. 3.4) można odczytać, że wodorek $TbMn_2H_{3.0}$ zachowuje strukturę regularną w zakresie od temperatur helowych do 370 K, oraz, że w stanie uporządkowania magnetycznego jest antyferromagnetykiem.

Na Rys. 7.1a przedstawiono widma dyfrakcji neutronów wodorodeuterku $TbMn_2(H+D)_{3.0}$ w funkcji temperatury. Zwraca uwagę brak rozszczepień jądrowych linii strukturalnych w całym zakresie temperatur oraz zanik linii magnetycznych powyżej 300 K.

³⁾ (H+D) skrót oznaczający mieszaninę wodoru i deuteru w proporcji $\sim (1.8:1)$. Pełny wzór związku to: $TbMn_2(H_{0.64}D_{0.36})_{3.0}$

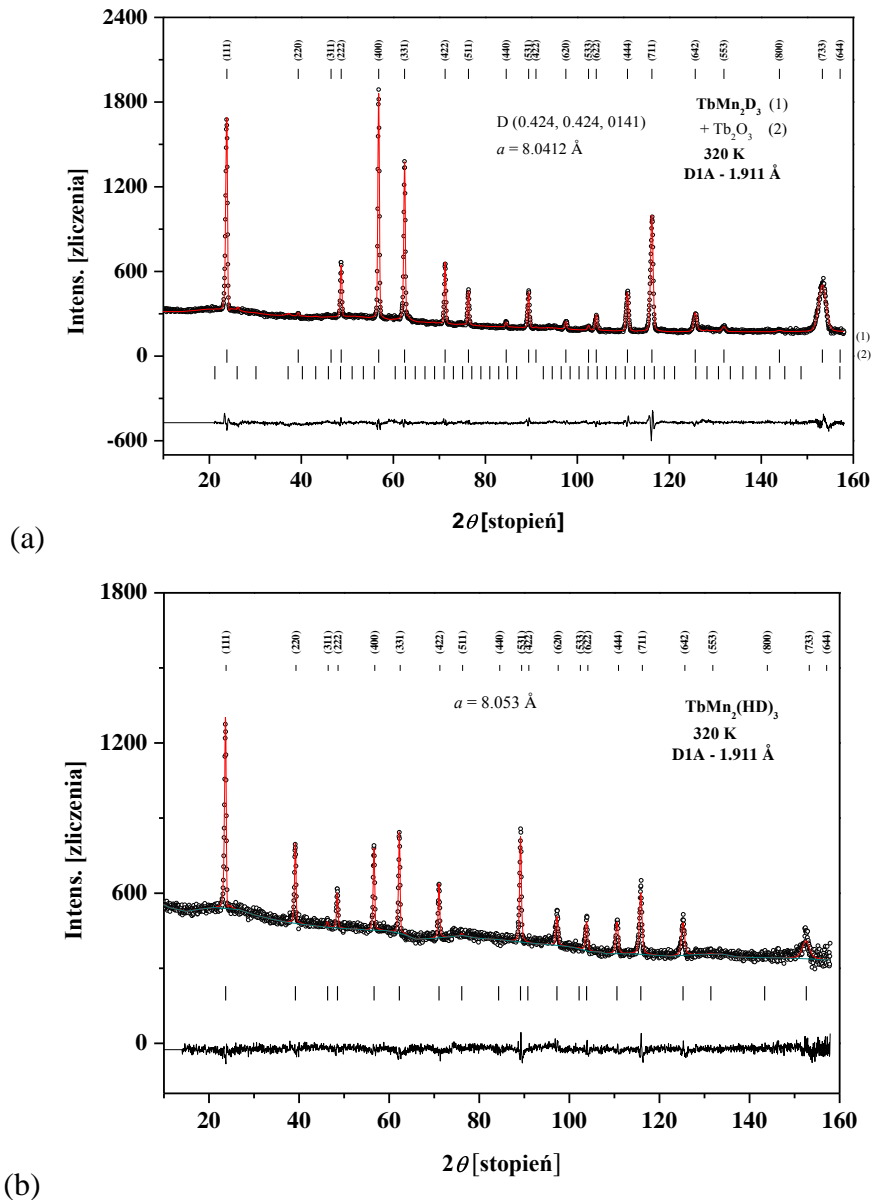


Rys. 7.1 $\text{TbMn}_2(\text{H+D})_{3.0}$: (a) Złożenie neutronogramów w funkcji temperatury (ILL, D1B, $\lambda_N = 2.52 \text{ \AA}$), (b) profile linii magnetycznych $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ i $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2})$. $T_N = (299 \pm 3) \text{ K}$.

Wyznaczona na podstawie analizy profili linii magnetycznych (Rys. 7.1b) temperatura porządkowania magnetycznego $T_N = (299 \pm 3) \text{ K}$ wodorodeuterku jest w zgodna z szacowaną temperaturą $T_N = 292 \pm 12 \text{ K}$ wodoroku $\text{TbMn}_2\text{H}_{3.0}$ [27,75].

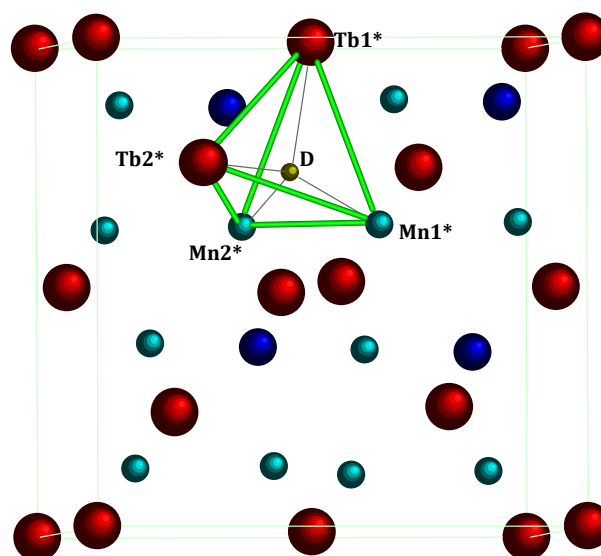
Neutronogramy próbek $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ i $\text{TbMn}_2(\text{H+D})_{3.0}$ będących w stanie paramagnetycznym ($T = 320 \text{ K}$) wraz z dopasowaniami przedstawiono na Rys. 7.2a i b. Potwierdzają one, że obydwa związki krystalizują w strukturze regularnej (g.p.: $Fd\bar{3}m$), a dopasowane parametry sieciowe wynoszą $a_D = 8.041(1) \text{ \AA}$ i $a_{\text{HD}} = 8.053(1) \text{ \AA}$ odpowiednio dla $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ i $\text{TbMn}_2(\text{H+D})_{3.0}$ wskazując na nieco wyższą koncentrację mieszaniny wodorowo–deuterowej w porównaniu do koncentracji czysto deuterowej. Różnica ta nie wpływa na własności strukturalne i magnetyczne. Otrzymane z dopasowań parametry sieciowe są w dobrej zgodności parametrami sieciowymi wodoroku $\text{TbMn}_2\text{H}_{3.0}$ [75]. Wskaźniki z dopasowania neutronogramu deuterku $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ wynosiły: $R_p/R_{wp}/R_{\text{exp}} = 3.06/4.19/6.23 \%$, a $R_B = 4.24 \%$.

Porównując obydwa neutronogramy (Rys. 7.2a i b) można zauważyć różnice we względnych intensywnościach linii dyfrakcyjnych oraz różne poziomy tła. Podniesiony poziom tła związku $\text{TbMn}_2(\text{H+D})_{3.0}$ jest skutkiem obecności wodoru w próbce. Natomiast różne intensywności linii dyfrakcyjnych wynikają z dodatkowego wkładu od deuteru lub jego braku. Podczas gdy w $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ występuje pełny wkład do intensywności linii pochodzący od deuteru w $\text{TbMn}_2(\text{H+D})_{3.0}$ linie pochodzące od deuteru są wygaszane przez wodór (ponieważ długości rozpraszania neutronów przez wodór i deuter wynoszą odpowiednio: $b_H = -0.374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ i $b_D = +0.667 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, a proporcja wodoru do deuteru w tym związku wynosi $\sim (1.8:1)$, to sumaryczny wkład do intensywności linii od H i D wynosi zero).



Rys. 7.2 (a, b) Neutronogramy $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ i $\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3.0}$ wraz dopasowaniami. $T = 320 \text{ K}$, ILL - D1B, $\lambda_N = 1.911 \text{ \AA}$.

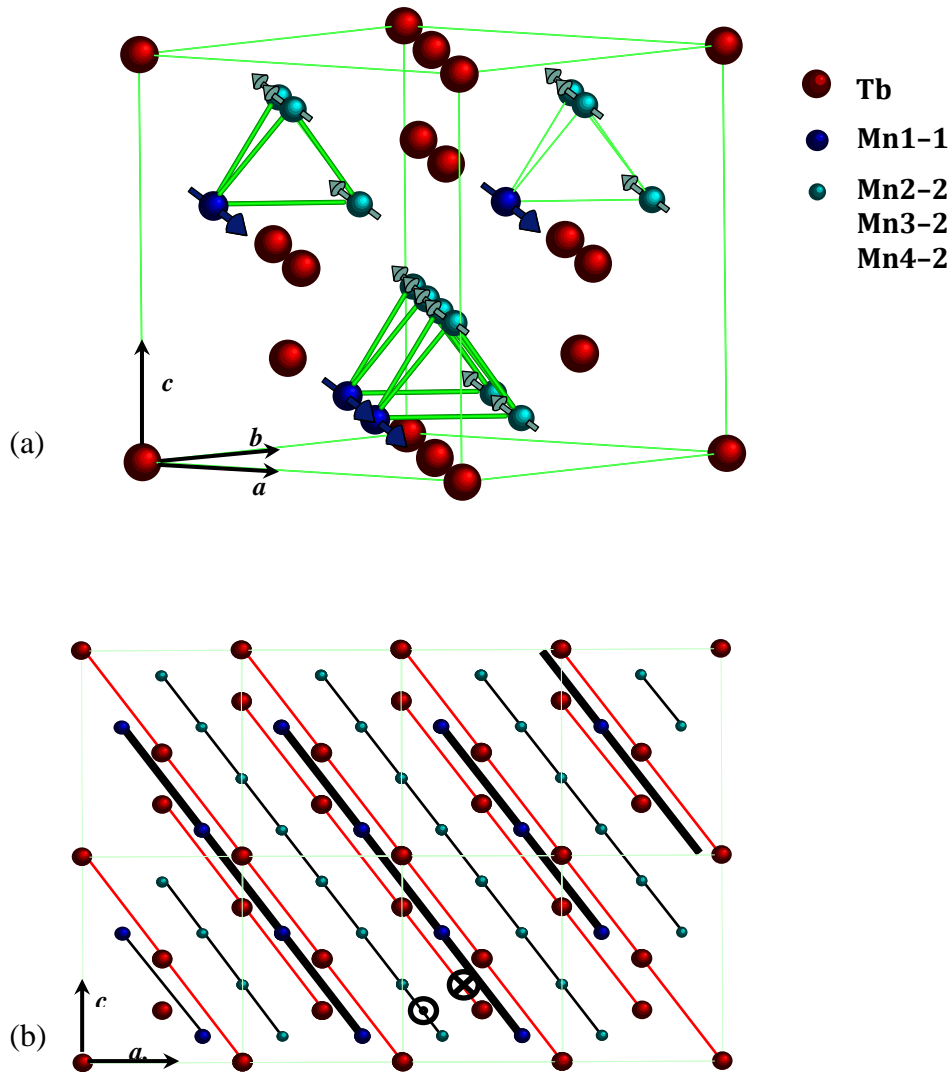
Analiza neutronogramu deuterku $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ wykazała również, że deuter obsadza statystycznie pozycje 96g, a jego współrzędne wynoszą $(0.548(2), 0.548(2), 0.266(2))$ – gdy początek komórki elementarnej wyznacza atom Tb (pozycja 8a). Deuter lokuje się pomiędzy dwoma atomami terbu i dwoma atomami manganu (Rys. 7.3). Wynik okazuje się być niemal identyczny z otrzymanym dla $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.0}$ [77]. Jednocześnie potwierdza założenia modelu Hiraty–Figla wskazującego, że w temperaturze pokojowej w wodorkach $\text{TbMn}_2\text{H}_{x \approx 3.15}$ wodór zajmuje tylko pozycje typu A2B2 [89] (por. rozdz. 5.1.1). Najbliższymi sąsiadami deuteru są dwa atomy Mn w odległości $d_{\text{D-Mn}1^*,2^*} = 1.759(1) \text{ \AA}$, a w dalszej kolejności dwa atomy terbu: $d_{\text{D-Tb}1^*} = 2.210(1) \text{ \AA}$, $d_{\text{D-Tb}2^*} = 2.303(1) \text{ \AA}$ (oznaczenia jak na Rys. 7.3). Najmniejsze odległości pomiędzy atomami Tb i Mn wynoszą: $d_{\text{Mn-Tb}} = 3.337(1) \text{ \AA}$, $d_{\text{Tb-Tb}} = 3.486(1) \text{ \AA}$, $d_{\text{Mn-Mn}} = 2.846(1) \text{ \AA}$.



Rys. 7.3 Najbliższe otoczenie atomu deuteru (D) stanowią dwa atomy terbu (Tb1* i Tb2*) oraz dwa atomy manganu (Mn1* i Mn2*) tworzące charakterystyczny tetraedr typu A2B2. Odległości:

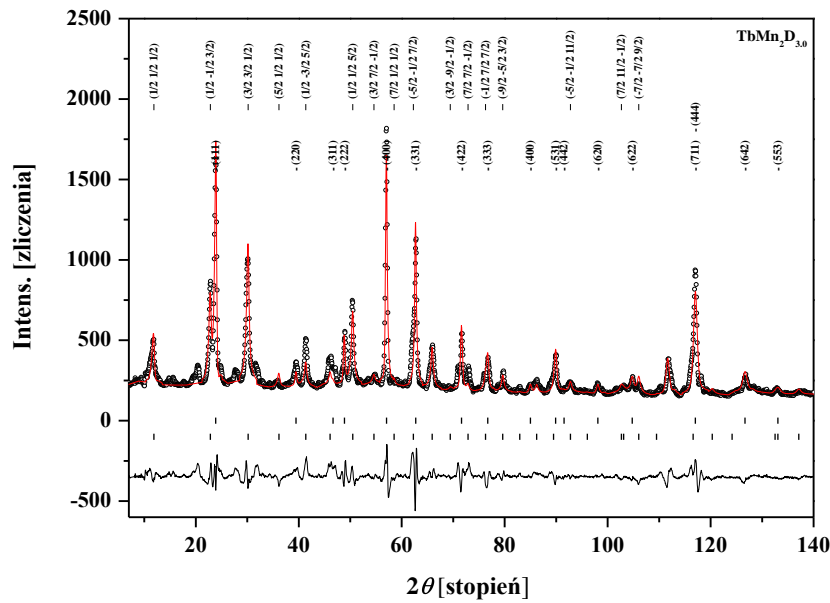
$$d_{D-Mn1*,2*} = 1.759(1) \text{ \AA}, d_{D-Tb1*} = 2.210(1) \text{ \AA}, d_{D-Tb2*} = 2.303(1) \text{ \AA}.$$

Na Rys. 7.1a można zauważyć także, że wraz z obniżaniem temperatury obserwuje się wzrost intensywności linii magnetycznych. Szczególnie charakterystyczna jest linia niskokątowa przy $2\theta \approx 15^\circ$ sugerująca uporządkowanie antyferromagnetyczne z wektorem propagacji $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$. Symulacja struktury magnetycznej z takim wektorem propagacji na sieci odwrotnej potwierdziła słuszność przewidywania. Spośród wielu modeli uporządkowania momentów magnetycznych na atomach manganu wybrano taki, w którym jeden z atomów manganu (Mn1–1) w tetraedrze manganowym ma moment magnetyczny inny niż trzy pozostałe (Mn2–2, Mn3–2, Mn4–2) tak jak to przedstawiono na Rys. 7.4a. Dodatkowo w modelu tym przyjęto, że wszystkie atomy leżące na płaszczyznach (111) mają momenty magnetyczne, identyczne co do wartości i zwrotu oraz, że są ułożone wzdłuż kierunków $[\bar{1}10]$ lub $[1\bar{1}0]$ prostopadle do kierunku propagacji wektora \mathbf{k} . Łatwiej prześledzić taki układ na Rys. 7.4b. Pełna komórka magnetyczna została zorientowana na rysunku tak by osie krystalograficzne a i b pokrywały się, wtedy linie czerwone i czarne reprezentują ferromagnetyczne płaszczyzny (111). Jeśli przyjmiemy, że atomy leżące na liniach czarnych mają wypadkowy moment magnetyczny skierowany „do góry” – prostopadle do powierzchni rysunku (\odot) to atomy leżące na liniach czerwonych mają wypadkowe momenty magnetyczne skierowane „w dół” – antyrównoległe do poprzedników (\otimes). Linie czerwone i czarne są poukładane naprzemiennie, co obrazuje antyferromagnetyczny układ sąsiadujących płaszczyzn (111). Podobne modele struktur magnetycznych proponowano również dla $TbMn_2D_{2.0}$ [77] oraz $RMn_2D_{x \approx 4.5}$ (R : Y,Gd,Tb,Dy,Ho) [16,70,72].

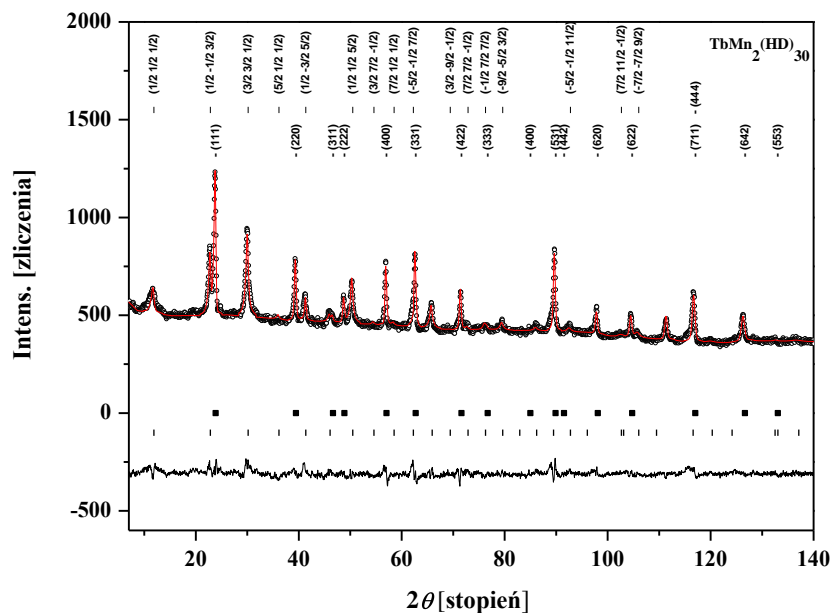


Rys. 7.4 (a) i (b) Układ momentów magnetycznych w $\text{TbMn}_2(\text{D}, \text{H}+\text{D})_{3.0}$. Wektor propagacji $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$. Linie czerwone lub czarne reprezentują ferromagnetyczne płaszczyzny (111). Momenty magnetyczne atomów leżących na nich są ustawione względem siebie antyferromagnetycznie. Pogrubione czarne linie oznaczają płaszczyzny (111) zawierające atomy Mn1-1 (o większym momencie magnetycznym).

Przy dopasowywaniu struktury magnetycznej deuterku $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ ($T = 5 \text{ K}$) założono, że deuter zajmuje pozycje 96 g – takie same jak w stanie paramagnetycznym. Efekt takiego dopasowania (Rys. 7.5) nie jest w pełni zadowalający. Powodem są niewyideksowane, relatywnie słabe linie satelitarne w pobliżu innych silnych linii strukturalnych (przy $2\theta \approx 20, 30, 40^\circ$) pochodzących prawdopodobnie od deuteru.



Rys. 7.5. Neutronogram $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ wraz z dopasowaniami. $T = 5 \text{ K}$, $\lambda = 1.911 \text{ \AA}$. Wyindeksowano tylko najsilniejsze linie magnetyczne (wskaźniki ułamkowe) i strukturalne jądrowe. Założono statystyczny rozkład atomów deuteru w próbce. Wektor propagacji $\mathbf{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. Grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$.



Rys. 7.6. Neutronogram $\text{TbMn}_2(\text{H+D})_{3.0}$ wraz z dopasowaniami. $T = 5 \text{ K}$, $\lambda = 1.911 \text{ \AA}$. Wyindeksowano tylko najsilniejsze linie magnetyczne (wskaźniki ułamkowe) i strukturalne jądrowe. Wektor propagacji $\mathbf{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. Grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$.

Znacznie lepszy rezultat w dopasowaniu uzyskano dla $\text{TbMn}_2(\text{H+D})_{3.0}$ mimo, że próbka zawiera również wodór, który z powodu ujemnej długości rozpraszania neutronów wpływa na intensywności linii dyfrakcyjnych. Dopasowanie powyższego modelu magnetycznego do widma wodorodeuterku przedstawiono na Rys. 7.6. W tym przypadku, jakość dopasowania jest akceptowalna: wskaźniki dopasowania $R_M = 13 \%$, $R_B = 6.6 \%$,

a ponadto wszystkie linie strukturalne są opisane wskaźnikami Millera. Można wnioskować, że za słabą jakość dopasowania neutronogramu deuterku $x = 3.0$ odpowiedzialny jest niewłaściwy model położenia atomów deuteru.

Dopasowane składowe momenty magnetyczne terbu i manganu dla $\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3.0}$ zawiera Tabela 7-1, natomiast wypadkowe momenty magnetyczne Mn i Tb, $\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3.0}$ oraz $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.0}$ i $\text{TbMn}_2\text{D}_{4.5}$ – Tabela 7-2. Z tej ostatniej wynika, że w próbkach o koncentracjach wodoru $x = 2.0$ H/f.u. i 3.0 H/f.u. moment magnetyczny na terbie jest daleki od wartości swobodnego jonu ($9.72 \mu_B$).

Tabela 7-1 Składowe momenty magnetyczne Tb, Mn1, Mn2 w $\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3.0}$

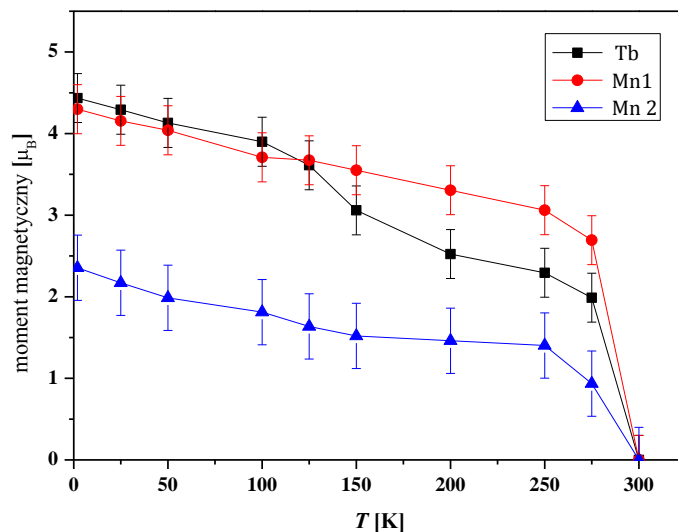
Atom	$M_x [\mu_B]$	$M_y [\mu_B]$	$M_z [\mu_B]$
Tb1	3.1	-3.1	0
Tb2	-3.1	3.1	0
Mn1-1	-3.0	3.0	0
Mn2-2	1.7	-1.7	0
Mn3-2	1.7	-1.7	0
Mn4-2	-1.7	1.7	0

Tabela 7-2 Wypadkowe momenty magnetyczne Tb i Mn w $\text{TbMn}_2(\text{D}/\text{H}+\text{D})_x$

	$\text{TbMn}_2\text{D}_{2.0}$ (1.5 K) [77]	$\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3.0}$ (5 K)	$\text{TbMn}_2\text{D}_{4.5}$ (~10 K) [72]
$\mu_{\text{Tb}} [\mu_B]$	4.8 (1)	4.4 (3)	~ 9.0
$\mu_{\text{Mn1}} [\mu_B]$	3.3 (1)	4.3 (3)	~ 3.6
$\mu_{\text{Mn2}} [\mu_B]$	1.2 (1)	2.4 (4)	~ 2.7

Zależność momentów magnetycznych Mn i Tb wodorodeuterku $\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3.0}$ w funkcji temperatury przedstawiono na Rys. 7.7. W granicach błędów, obserwuje się niemal liniowe zależności momentów magnetycznych manganów Mn1 i Mn2 od temperatury od w przedziale (5 ÷ 250) K. Natomiast w przypadku terbu zauważalny jest słaby skok wartości momentu magnetycznego powyżej 100 K. Nie zauważa się jednak reorientacji momentu magnetycznego ziem rzadkiej w funkcji temperatury, co było obserwowane dla $\text{TbMn}_2\text{D}_{4.5}$ i $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5_C15}$ [72]. Profil linii magnetycznej ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) ma relatywnie „płaski” przebieg w funkcji temperatury (Rys. 7.1a). Próby dopasowania składowych momentów magnetycznych wzdłuż innych kierunków niż $[\bar{1}10]$ i $[1\bar{1}0]$ prowadziły do wartości wskaźnika R_B w zakresie ~ (23 ÷ 40) %, a więc do dopasowań znacznie gorszych.

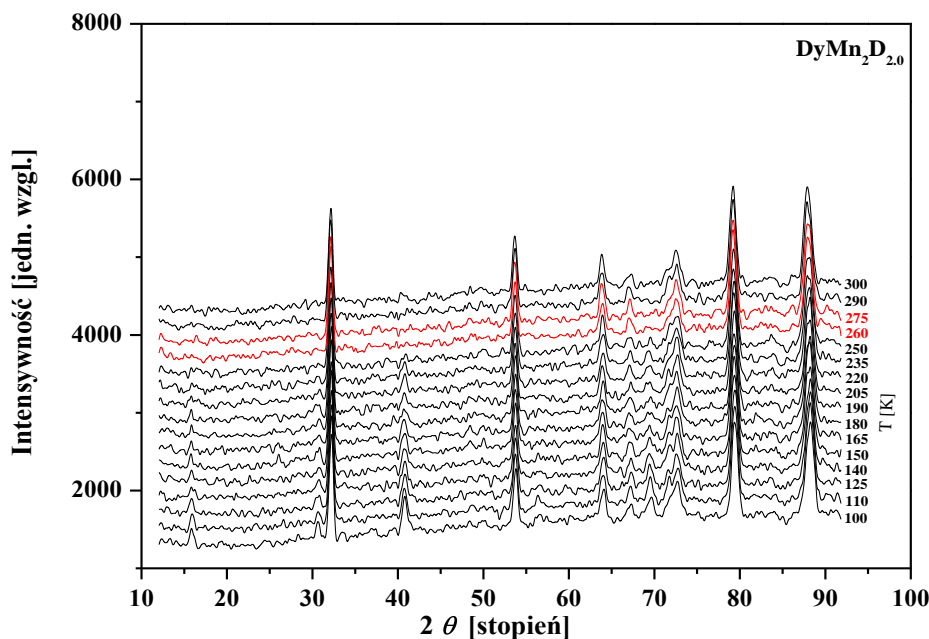
Podjęto również ponowną próbę lepszego dopasowania do widma deuterku $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ poprzez wstawienie wartości momentów magnetycznych otrzymanych z $\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3.0}$, zablokowania ich i uwolnieniu tylko parametrów dopasowujących pozycje deuteru. Mimo wprowadzenia różnych kombinacji położenia atomów deuteru, jak również modeli superstruktur deuteru nie uzyskano zadowalającego rezultatu.



Rys. 7.7 Zmiana momentów magnetycznych Tb, Mn1 i Mn2 wodoru–deuterku $\text{TbMn}_2(\text{H+D})_{3.0}$ w funkcji temperatury. Naniesione linie mają jedynie ułatwić śledzenie punktów pomiarowych.

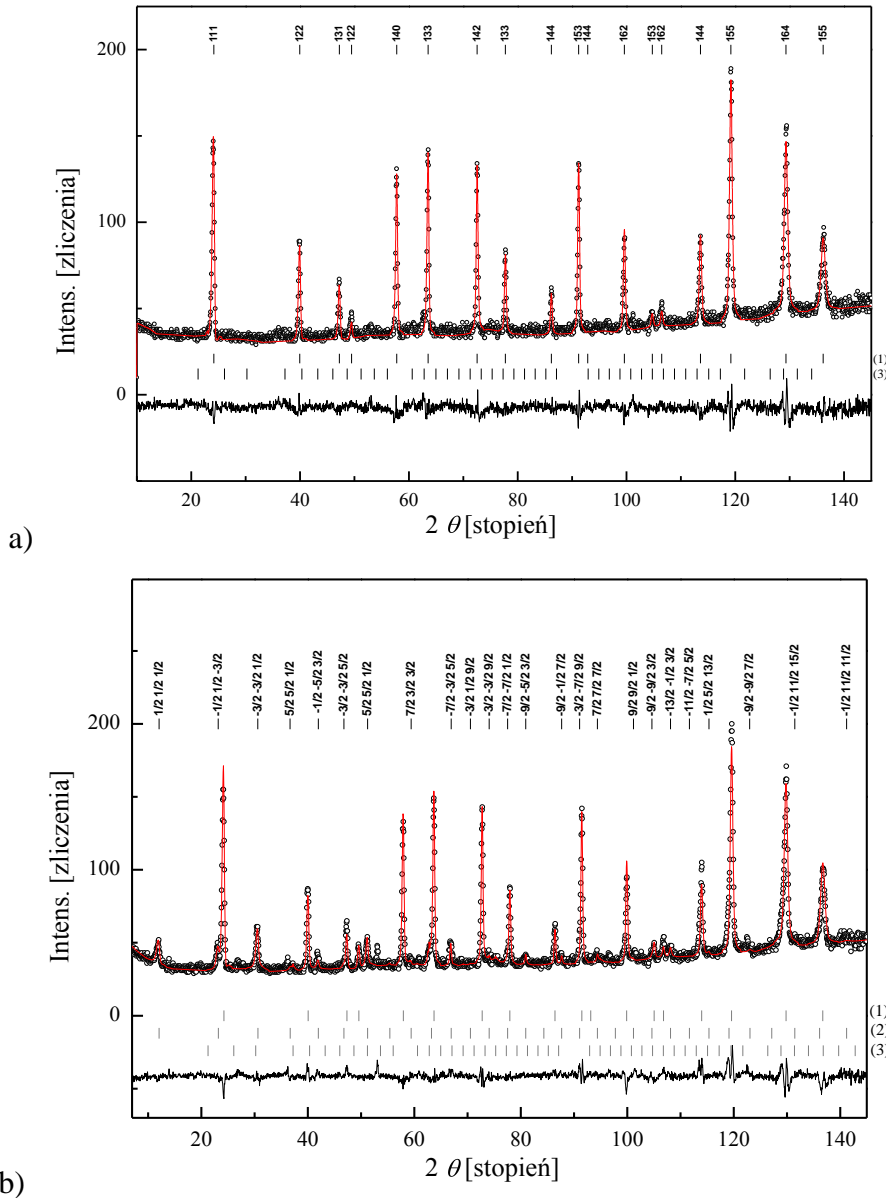
7.1.2 $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$

Pomiary dyfrakcji neutronów deuterku $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$ przeprowadzono w zakresie temperatur od 100 K do 300 K (ILL, D1B), a otrzymane neutronogramy przedstawiono na Rys. 7.8. Zanik linii magnetycznych następuje w przedziale temperatur $(260 \div 275)$ K. Szacowana, na podstawie analizy profilu linii magnetycznych, temperatura porządkowania wynosi (265 ± 4) K. Wynik ten jest w dobrej zgodności z temperaturą przemian magnetycznych $\sim (260 \div 270)$ K jaką można odczytać dla $\text{DyMn}_2\text{H}_{x \approx 2.0}$ w pracy [19].



Rys. 7.8 Neutronogramy $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$ w funkcji temperatury. ILL – D1B, $\lambda_N = 2.52 \text{ \AA}$.

Podobnie jak dla $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$ sprawdzono strukturę jądrową i pozycje atomów deuteru dla $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$ w stanie paramagnetycznym. Wynik dopasowania (Rys. 7.9a) potwierdza, że deuterki w temperaturze 290 K krystalizuje w układzie regularnym w grupie przestrzennej $Fd\bar{3}m$ ($a = 7.908(2)$ Å). Deuter lokuje się, tak jak w przypadku $\text{TbMn}_2\text{D}_{3.0}$, w pozycjach 96 g o współrzędnych (0.548(2), 0.548(2), 0.268(3)) (początek komórki elementarnej atomie Dy). Z dopasowania wynika również, że koncentracja deuteru w próbce wynosiła 1.94(3) D/f.u..

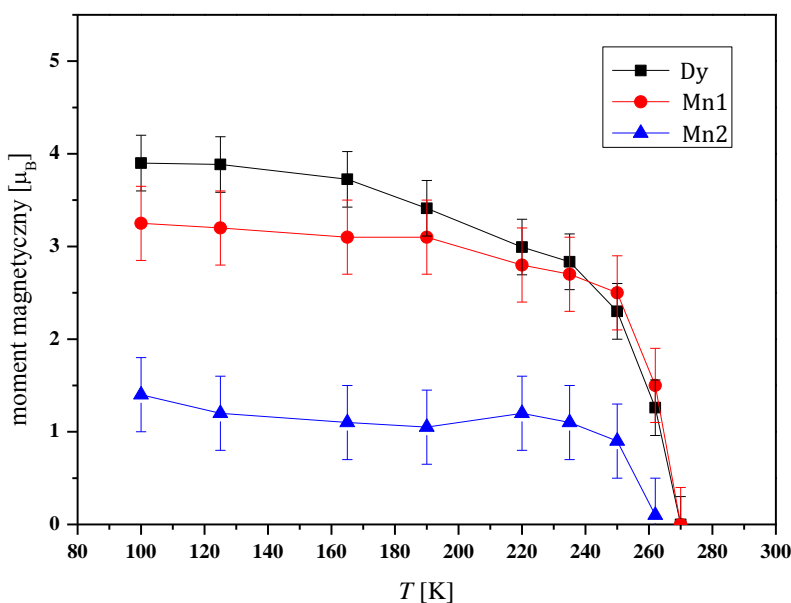


Rys. 7.9 Neutronogramy deuterku $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$ wraz z dopasowaniami: (a) 290 K, (b) 100 K.

Położenia refleksów opowiadają: (1) $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$ – strukturze jądrowej (g.p.: $Fd\bar{3}m$), (2) $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$ – strukturze magnetycznej ($k = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$), (3) domieszce – Dy_2O_3 .

Przeprowadzone własne pomiary rentgenowskie oraz wyniki pracy [19] potwierdzają, że deuterok $DyMn_2D_{2.0}$ zachowuje fazę regularną do temperatur ciekłego azotu. Z powodu podobieństwa strukturalnego deuterku $DyMn_2D_{2.0}$ do przestawionego powyżej $TbMn_2D_{3.0}$ przyjęto, że również próbka z dysprozem będzie zachowywać tę samą strukturę magnetyczną jak próbka z terbem. Dopasowanie modelu z wektorem propagacji $k = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ do neutronogramu próbki $DyMn_2D_2$ (100 K) przedstawiono na Rys. 7.9b. W dopasowaniu założono, że deuter zajmuje w dalszym ciągu pozycje 96 g. Rezultat dopasowania należy uznać za zadowalający ($R_M = 18.2\%$) mimo relatywnie krótkiego czasu ekspozycji próbki na wiązkę neutronów i wysokiej temperatury próbki. Wyznaczone momenty magnetyczne przy temperaturze 100 K wynoszą odpowiednio: $\mu_{Dy} = (3.9 \pm 0.3) \mu_B$, $\mu_{Mn1} = (3.3 \pm 0.4) \mu_B$, $\mu_{Mn2} = (1.5 \pm 0.4) \mu_B$ i są porównywalne do tych otrzymanych dla $TbMn_2D_{2.0}$ w 100 K ($4.1(1) \mu_B$, $3.0(1) \mu_B$ i $0.8(1) \mu_B$ odpowiednio dla Tb, Mn1 i Mn2 [77]).

Na Rys. 7.10 przedstawiono zależności temperaturowe momentów magnetycznych Dy, Mn1 i Mn2 w funkcji temperatury wyznaczone na podstawie analizy neutronogramów.



Rys. 7.10. Zależność momentów magnetycznych od temperatury dla $DyMn_2D_{2.0}$.

7.1.3 Dyskusja wyników pomiarowych

Z uwagi na podobne zachowanie próbek $TbMn_2(D,H+D)_{3.0}$ i $DyMn_2D_{2.0}$ dyskusja będzie oparta na wynikach pierwszej z nich, natomiast różnice pomiędzy nimi będą sygnalizowane w odpowiednich akapitach.

W wodorkach RMn_2H_x wodór obsadzając luki międzywęzłowe w podsieciach metalicznych wpływa silnie na własności strukturalne i magnetyczne tych związków. Z absorpcją wodoru związana jest przede wszystkim ekspansja sieci krystalicznej, którą można interpretować, jako działanie ujemnego ciśnienia wewnętrznego. Wzrost odległości międzyatomowych powoduje stabilizację momentów magnetycznych podsieci manganu.

Efekt ten będzie szczególnie widoczny dla tych związków typu RMn_2 , w których odległość najbliższych sąsiadów d_{Mn-Mn} plasuje się w pobliżu wartości krytycznej d_c . Momenty magnetyczne Mn ulegają delokalizacji a magnetyzm podsioci Mn staje się magnetyzmem elektronów wędrownych. Wprowadzony wodór modyfikuje strukturę elektronową związku wpływając na oddziaływanie wymiany podsioci $R - R$, $Mn - Mn$ i $R - Mn$.

Wodór, a ściślej jon H^+ , wpływa na rozkład gęstości elektronowej stanowiąc przyciągające ognisko oddziałujące kulombowsko z elektronami. W ten sposób powoduje redukcję gęstości elektronowej w kierunku łączącym pozycje dwu metali, a więc rozmycie orbitali elektronowych w pozostałych kierunkach. Bezpośrednim skutkiem takiego oddziaływania wodoru jest istotne zmniejszenie całki przekrywania, do której proporcjonalny jest antyferromagnetyczny wkład do stałej oddziaływania wymiany. Zatem, efektywnie obecność wodoru będzie dawała ferromagnetyczny wkład do oddziaływania wymiany pomiędzy jonami [72].

Wodór, może także tworzyć w odpowiednich temperaturach uporządkowane superstruktury – zmienia symetrię otoczenia magnetycznych atomów i wprowadza dystorsję strukturalną.

Przy odpowiednio wysokiej koncentracji wodoru odległość najbliższych sąsiadów podsioci metalu przejściowego jest daleko powyżej krytycznej odległości i można się spodziewać dobrze zlokalizowanych momentów magnetycznych tej podsioci. Należy się również spodziewać, że gęste upakowanie wodoru wpłynie silnie na oddziaływania magnetyczne zarówno w podsioci manganowej, jaki i w podsioci ziemi rzadkiej.

W $TbMn_2(H+D)_{3,0}$ momenty magnetyczne podsioci manganowej szybko się nasycają (Rys. 7.7), podczas gdy moment magnetyczny podsioci terbowej stopniowo wzrasta osiągając w temperaturze 5 K wartość $4.4 \mu_B$, a więc wartość daleką od wartości $9.7 \mu_B$ dla swobodnego jonu Tb^{3+} . Podsioc Mn1 osiąga w temperaturze 5 K wartość $4.3 \mu_B$. natomiast wartość momentu magnetycznego podsioci Mn2 w tej temperaturze jest niższa i wynosi $2.4 \mu_B$. Wartości te powinny być porównane z wartością dla swobodnego jonu Mn^{2+} odpowiadającą konfiguracji elektronowej $5d^5$ i wynoszącą $5 \mu_B$. Te wartości świadczą o tym, że gęstości elektronowe na jonach podsioci Mn2 są bardziej zdelokalizowane niż na podsioci Mn1. Lokalizacja tych momentów jest związana z rozpychającym działaniem zabsorbowanego wodoru. Z drugiej strony, większa delokalizacja podsioci Mn2 może mieć związek z topologią płaszczyzn Mn2 o kierunku (111), która odpowiada dwuwymiarowej sieci kagomé. Wiadomo, że ta topologia jest źródłem silnej frustracji momentów magnetycznych przy antyferromagnetycznym sprzężeniu pomiędzy najbliższymi sąsiadami. Zredukowana wartość momentu magnetycznego podsioci Tb obserwowana w niskiej temperaturze, świadczy o istotnym oddziaływaniu z polem krystalicznym tego atomu. Można się spodziewać, że przy odpowiednio wysokiej koncentracji wodoru, odległości międzyatomowe będą na tyle duże, że wpływ pola krystalicznego na momenty magnetyczne Tb będzie zaniedbywalny. Tutaj jednak obserwuje się redukcję momentu magnetycznego. Z Rys. 7.7 widać również, że momenty magnetyczne na podsiociach manganowych i podsioci terbowej porządkują się w tej samej temperaturze, co sugeruje, że oddziaływania Tb–Mn są silne i dominują oddziaływania Tb–Tb. Gdyby było inaczej, obserwowano by inną temperaturę

porządkowania dla tych podsieci. Można by się spodziewać się przy tym, że temperatura porządkowania podsieci terbowej będzie niższa niż temperatura porządkowania podsieci manganowej, ponieważ oddziaływania wymiany pomiędzy elektronami zajmującymi powłoki 4f, ekranowane przez całkowicie zapelnione powłoki 5s i 5p, są słabsze niż oddziaływania pomiędzy elektronami na zewnętrznych powłokach 3d podsieci manganowej. Ze względu na dominację oddziaływania Tb–Mn, porządek podsieci Tb można opisać, jako porządkowanie momentów Tb w polu molekularnym wytworzonym przez podsieci manganowe. Ze względu na redukcję obserwowanego momentu magnetycznego na Tb należy również uwzględnić działanie pola krystalicznego. Zatem, uporządkowany moment magnetyczny powstaje przez wspólne działanie obu tych czynników. Energię stanu atomu terbu opisanego liczbą kwantową M_J rzutu momentu magnetycznego na wyróżnioną oś można zapisać w następującej postaci:

$$\begin{aligned} E(M_J) &= DM_J^2 - \sum_i J_{Tb-Mn}^i S^{Mn} S^{Tb} \\ &= DM_J^2 - J_{Mn1-Tb} (g_J - 1) \mu_B M^{Mn1} M_J - J_{Mn2-Tb} (g_J - 1) \mu_B M^{Mn2} M_J \end{aligned} \quad (7-1)$$

Pierwszy człon powyższego wyrażenia wprowadza efektywną skalę oddziaływania z polem krystalicznym poprzez stałą anizotropii osiowej D . Można się spodziewać, że wartość tej stałej powinna być dodatnia ze względu na efektywną redukcję momentów magnetycznych na podsieci terbowej. Sumowanie po indeksie i odbywa się po najbliższych sąsiadach atomu Tb, natomiast stała wymiany J_{Tb-Mn}^i wprowadza efektywną skalę oddziaływania wymiany uśrednioną po i atomach Mn należących do tej samej podsieci. Ponieważ w rozpatrywanym przypadku mamy do czynienia z dwiema nierównoważnymi magnetycznie podsieciami manganowymi, to w ostatecznej postaci wzoru otrzymuje się dwie, na ogół różne, stałe oddziaływania wymiany J_{Mn1-Tb} i J_{Mn2-Tb} . M^{Mn1} i M^{Mn2} oznaczają odpowiednio momenty magnetyczne podsieci Mn1 i Mn2. Zależność temperaturową uporządkowanego momentu magnetycznego podsieci Tb może być obliczona w oparciu o reguły fizyki statystycznej ze wzoru:

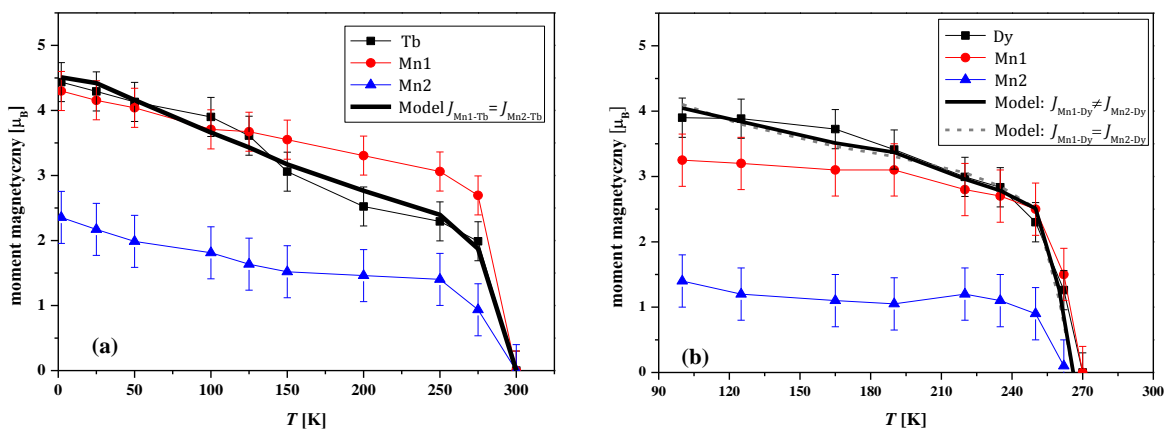
$$M^{Tb} = \sum_{M_J} g_J \mu_B M_J \exp \left[-\frac{E(M_J)}{k_B T} \right] / \sum_{M_J} \exp \left[-\frac{E(M_J)}{k_B T} \right] \quad (7-2)$$

W oparciu o relacje (7-1) i (7-2) zostały podjęte próby dopasowania powyższych przewidywań do eksperymentalnie wyznaczonej temperaturowej zależności momentu magnetycznego podsieci Tb.

W tym, z konieczności uproszczonym modelu mamy do czynienia z trzema parametrami (D , J_{Mn1-Tb} i J_{Mn2-Tb}) których wartości należy zoptymalizować. Dopasowanie dwóch różnych stałych wymiany J_{Mn1-Tb} i J_{Mn2-Tb} prowadziło do wartości różnych od siebie o rząd wielkości, co można raczej wykluczyć, z uwagi na to, że najbliżsi sąsiedzi należący do obu podsieci są równoodlegli od atomu Tb. Z tego względu, przeprowadzono dopasowanie, w którym $J_{Mn1-Tb} = J_{Mn2-Tb}$. Tym razem otrzymano zadowalające

dopasowanie Rys. 7.11a), odtwarzające charakterystyczne cechy zmierzonej zależności temperaturowej momentu magnetycznego podsieci Tb (pogrubiona linia ciągła). Wartości parametrów dla najlepszego dopasowania wynoszą $D = 12.2(1) \text{ k}_B$ oraz $J_{\text{Mn1-Tb}} = 22.6(2) \text{ k}_B/(\mu_B)^2$.

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.0}$. We wzorach (7-1) i (7-2) Tb należy zastąpić przez Dy (wtedy $g_J = 4/3$). Podobnie, jak powyżej, podjęto próby zoptymalizowania parametrów D , $J_{\text{Mn1-Dy}}$ oraz $J_{\text{Mn2-Dy}}$.



Rys. 7.11 Średnopolowa symulacja momentu magnetycznego podsieci: (a) terbowej i (b) dysprozowej

Dopasowując dwie różne stałe oddziaływania wymiany najlepszą zgodność otrzymano dla $D = 8.5(1) \text{ k}_B$ oraz $J_{\text{Mn1-Dy}} = 46.6(1) \text{ k}_B/(\mu_B)^2$ i $J_{\text{Mn2-Dy}} = 7.2(2) \text{ k}_B/(\mu_B)^2$ (pogrubiona linia ciągła na Rys. 7.11b, co sugeruje słabsze oddziaływanie podsieci Mn2 z podsiecią Dy).

Natomiast, zakładając równość $J_{\text{Mn1-Dy}} = J_{\text{Mn2-Dy}}$ otrzymano $D = 9.2(1) \text{ k}_B$ oraz $J_{\text{Mn1-Dy}} = J_{\text{Mn2-Dy}} = 37.9(1) \text{ k}_B/(\mu_B)^2$ (pogrubiona, przerywana linia na Rys. 7.11b). Można zauważyć, że jakość obydwu dopasowań jest porównywalna i obydwa dopasowania poprawnie odtwarzają doświadczalnie otrzymaną zależność momentu magnetycznego podsieci Dy w funkcji temperatury.

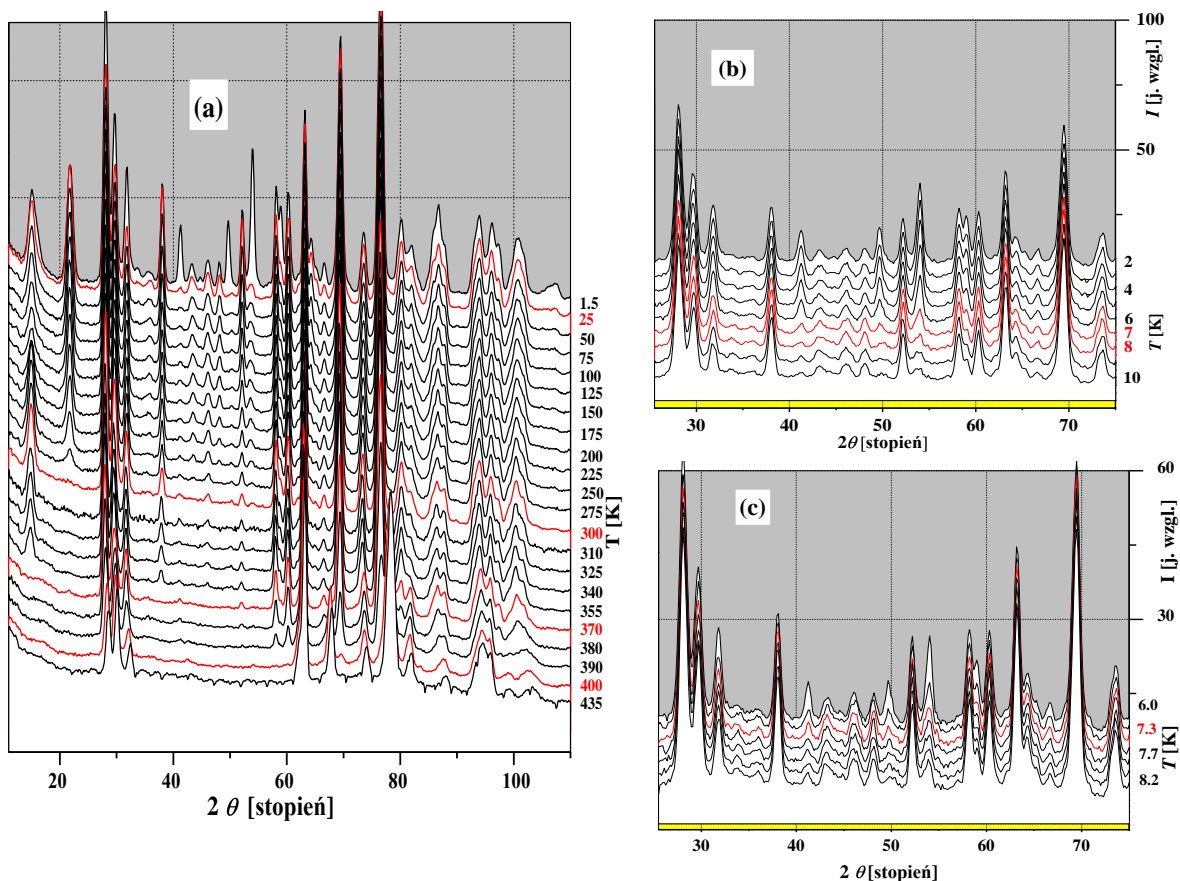
Wartość pojedynczej stałej wymiany $J_{\text{Mn1-Dy}} = J_{\text{Mn2-Dy}} = 37.9(1) \text{ k}_B/(\mu_B)^2$ jest istotnie większa od analogicznej wartości otrzymanej dla wodorodeuterku $\text{TbMn}_2(\text{H}+\text{D})_{3.0}$ $J_{\text{Mn1-Tb}} = J_{\text{Mn2-Tb}} = 22.6(1) \text{ k}_B/(\mu_B)^2$, co sugeruje silniejsze oddziaływania wymiany w próbce dysprozowej. Energia anizotropii $DM_{J_{\text{max}}}$ wynosi dla związku z dysprozem 517.5(3) K, podczas gdy dla związku z terbem jest niższa i wynosi 439.2(2) K. Może to mieć związek z koncentracją wodoru w obu próbkach. Przy mniejszej koncentracji wodoru w próbce z Dy mamy mniejszą ekspansję sieci, a zatem i silniejsze pole krystaliczne, natomiast większa koncentracja wodoru w związku z terbem przy tej samej strukturze krystalicznej generuje mniejsze pole krystaliczne.

Należy tutaj podkreślić, że powyższy model pola molekularnego wprowadza bardzo uproszczony opis oddziaływania wymiany między podsieciami manganowymi i podsiecią

terbową. Nie ma w nim miejsca dla anizotropii oddziaływania wymiany, której można się spodziewać w przypadku atomów ziem rzadkich. Bazuje on w zasadniczy sposób na zmierzonej technikami rozpraszania neutronów i rozwiązanej strukturze magnetycznej tego związku. Dlatego wartości otrzymane z najlepszego dopasowania dają, co najwyżej informację o skali energetycznej oddziaływania wymiany i oddziaływania z polem krystalicznym. Pomimo to, otrzymana wartość stałych oddziaływania wymiany pozostaje w dobrej zgodności z wartościami wyznaczonymi dla szeregu wodorków $\text{RMn}_2\text{H}_{4.5}$ z ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ [72]).

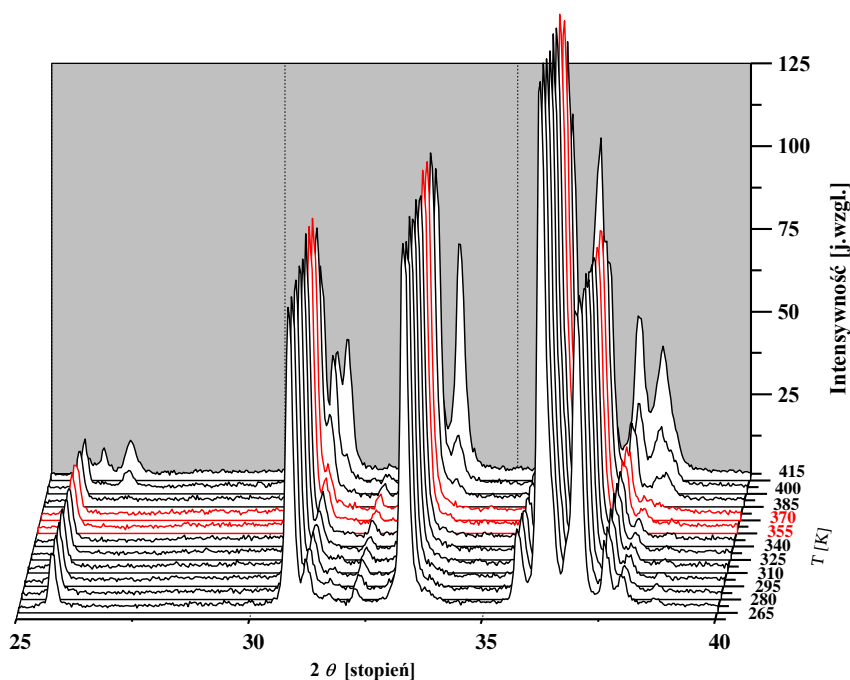
7.2 $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5_C14}$

Na Rys. 7.12a przedstawiono neutronogramy deuterku w zakresie temperatur od 1.5 K do 435 K. Linie czerwone oznaczają charakterystyczne temperatury deuterku. Idąc od najniższych temperatur, można zauważyć, że neutronogramy otrzymane przy 1.5 K i 25 K różnią się. Zagęszczenie zakresu pomiarów do przedziału (2 ÷ 10) K a następnie do (6.0 ÷ 8.2) K wykazało, że charakterystyczną jest temperatura (7.4 ± 0.2) K (Rys. 7.12b,c) co przypisano temperaturze porządkowania deuterku HoD_{2+x} [92].



Rys. 7.12 Neutronogramy $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5_C14}$ w funkcji temperatury w zakresach temperatur: (a) 1.5– 435 K, (b) 2–10 K, (c) 6.0–8.2 K. HZB, dyfraktometr E6, $\lambda_N = 2.45 \text{ \AA}$.

Charakterystyczny zanik linii dyfrakcyjnych obserwuje się przy $2\theta \approx 16^\circ$ i 25° (Rys. 7.12a) poniżej 300 K i 370 K. Narzuca się interpretacja by pierwszą temperaturę przypisać temperaturze porządkowania się podsięci holmowej, a drugą – podsięci manganowej. Byłaby to, więc sytuacja inna niż ta dla $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5}\text{C15}$, gdzie porządkowanie podsięci manganowej i ziemi rzadkiej miało miejsce przy tej samej temperaturze (ok. 300 K) [72]. W innych deuterkach heksagonalnych, np. $(\text{Tm}, \text{Er})\text{Mn}_2\text{D}_{4.6}$ obserwuje się porządkowanie podsięci manganowej poniżej ~ 250 K, a podsięci ziemi rzadkiej poniżej ~ 150 K [43]. Jedne z najwyższych temperatur porządkowania podsięci Mn i R (ok. 360 K) są podawane dla deuterku $\text{GdMn}_2\text{D}_{4.1}\text{C15}$ [16]. Również w wysokich temperaturach deuterki $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5}\text{C14}$ zachowuje się nietypowo. Powyżej 370 K następuje rozszczepienie linii przy $2\theta \approx 70^\circ$ (Rys. 7.12a), a wraz dalszym wzrostem temperatury linie strukturalne przesuwają się w kierunku wyższych kątów, co może oznaczać kontrakcję komórki elementarnej powodowaną prawdopodobnie ucieczką deuteru z próbki. Przeprowadzone, dodatkowe pomiary rentgenowskie wydają się potwierdziły to przypuszczenie (Rys. 7.13). Po schłodzeniu do 300 K próbka nie wróciła do stanu wyjściowego. Jest to o tyle ciekawe, że inne wodorki typu C15 są znacznie stabilniejsze – desorpcję wodoru obserwuje się w temperaturach znacznie powyżej 400 K.



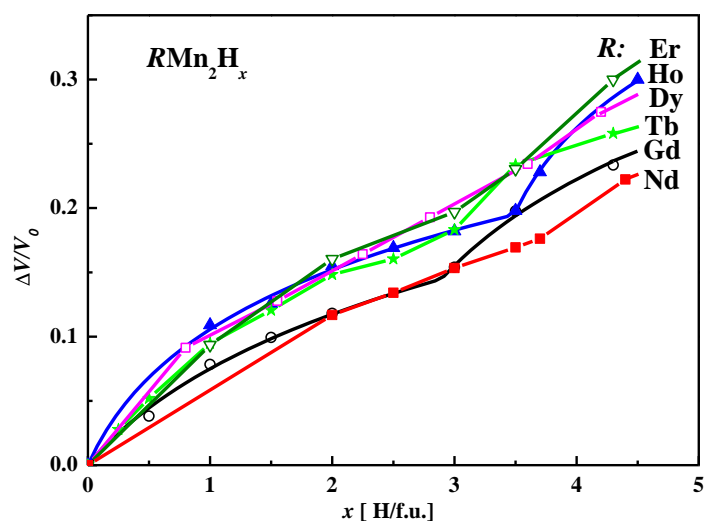
Rys. 7.13 Rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne deuterku $\text{HoMn}_2\text{D}_{4.5}\text{C14}$.

8 Podsumowanie

Przedstawione wyniki pomiarów magnetycznych i strukturalnych wodorków RMn_2H_x wskazują na duże podobieństwo, ale i różnice w zależności od pierwiastka ziemi rzadkiej.

A. Przemiany strukturalne w wodorkach RMn_2H_x :

1. Względny przyrost objętości ($\Delta V/V_0$) komórek elementarnych, wyznaczony w temperaturze pokojowej, wodorków w zależności od zawartości wodoru w próbce jest nieliniowy i może być opisany tą samą funkcją, co oznacza, że efekt ten jest determinowany tylko obecnością wodoru. Dopasowania modelu Hiraty – Figla do zmiany ($\Delta V/V_0$) w zależności od koncentracji wodoru dla różnych przebadanych wodorków (Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Nd) Mn_2H_x przedstawiono na Rys. 8.1.



Rys. 8.1. Zależność względnej zmiany przyrostu objętości komórek elementarnych wodorków RMn_2H_x w funkcji zmiany zawartości wodoru x .

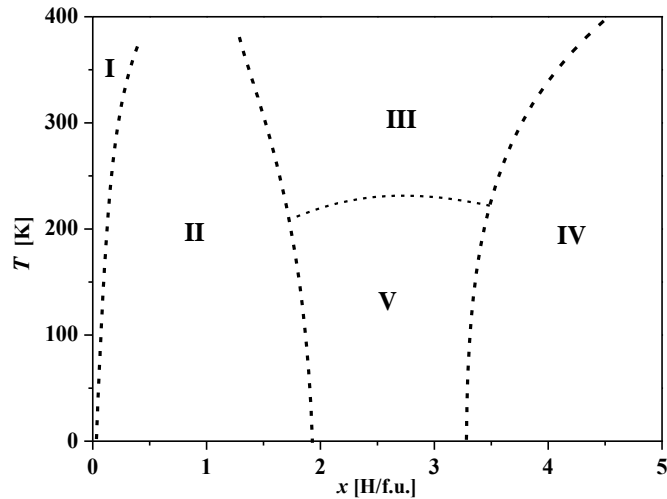
Dla $x < 3.0$ H.f.u. krzywe, z wyjątkiem odpowiadających (Gd i Nd) Mn_2H_x , przebiegają niemal identycznie. Powyżej $x \approx 3.0$ H/f.u. odrębne zachowanie uwidacznia się wraz z rosnącym x – szczególnie dla koncentracji bliskich maksymalnym, gdzie względny przyrost objętości wzrasta wraz liczbą atomową pierwiastka ziem rzadkich.

2. Związki RMn_2 bardzo łatwo absorbują wodór, który zależnie od koncentracji w związku wymusza szereg przemian strukturalnych. Przemiany te w funkcji temperatury obrazują strukturalne diagramy fazowe.
3. Strukturalny diagram fazowy wodorków $GdMn_2H$ jest najprostszym spośród wszystkich badanych wodorków RMn_2H_x . Wodorki z pierwiastkami ziem rzadkich, zarówno lżejszych jak i cięższych od gadolinu, wykazują bardziej skomplikowane diagramy strukturalne.
 - Diagram fazowy $GdMn_2H_x$ można podzielić na trzy zasadnicze obszary: pierwszy ($x \leq 1.8$ H/f.u.), w którym wraz z obniżaniem temperatury występuje rozpad wysokotemperaturowej fazy regularnej na, początkowo, trzy fazy o różnych zawartościach wodoru. Faza o pośredniej zawartości wodoru szybko zanika wraz z obniżaniem temperatury. Pozostałe dwie wyraźnie się segregują na fazy: „ubogą w wodór” ($x \leq 0.05$ H/f.u.) i „bogata w wodór” ($x \approx 1.8$ H/f.u.). Fazę „ubogą w wodór” można traktować, jako roztwór stały wodoru w metalu. W drugim zakresie, $1.8 \leq x \leq 3.2$, występuje wyłącznie faza regularna w całym zakresie temperatur, która wraz ze wzrostem x ulega transformacji (powyżej $x \approx 3.2$ H/f.u) do fazy romboedrycznej poprzez obszar współistnienia dwóch faz – fazy regularnej i fazy romboedrycznej (obszar trzeci).
 - Diagram fazowy $TbMn_2H_x$ jest bardzo podobny do diagramu wodorków z Gd z tą różnicą, że nieco inaczej przebiega granica oddzielająca obszary współistnienia faz romboedrycznej i regularnej od wysokonawodorowanej fazy romboedrycznej.
 - W diagramie fazowym wodorków $DyMn_2H_x$, poniżej $x \approx 1.6$ H/f.u., obserwuje się ten sam typ przemian fazowych jak w wodorkach z Tb i Gd. Natomiast środkowy obszar (jednofazowy, bez przemian strukturalnych) ulega zwężeniu ($1.6 \leq x \leq 2.4$). Dla $x \geq 2.4$ H/f.u. pojawiają się dodatkowe obszary dwufazowe będące kombinacją faz regularnych i romboedrycznych z różnymi zawartościami wodoru.
 - W wodorkach z $HoMn_2H_x$ C14 i C15, dla $x \leq (1.6 \div 1.7)$ H/f.u. występują, jak powyżej, rozpady typu spinodalnego na dwie fazy „bogata i uboga w wodór” (nie obserwuje się fazy „pośredniej”). Jednak tu faza „bogata w wodór” podlega, wraz ze wzrostem temperatury, przemianom strukturalnym – od fazy jednoskośnej poprzez rombowa do heksagonalnej. Środkowy zakres występowania jednej fazy w całym zakresie temperatur w serii C15 zostaje zredukowany do prawie symbolicznego przedziału ($2.0 \leq x \leq 2.2$), a w serii C14 taki obszar już nie istnieje – zamiast niego pojawia się szeroki

obszar ($1.8 < x < 3.2$) występowania przemian strukturalnych typu faza jednoskośna \rightarrow faza rombowa \rightarrow faza heksagonalna.

Dla wyższych x , w obydwu seriach, pojawiają się obszary zdominowane przez fazy romboedryczną lub rombową.

- Również w wodorkach ErMn_2H_x , dla $x \lesssim 1.8$ H/f.u., występuje rozpad na fazy „bogata” i „uboga” w wodór (bez fazy „pośredniej”). Faza „bogata w wodór” (podobnie jak w wodorkach $\text{HoMn}_2\text{H}_{C14}$) w najniższych temperaturach jest jednoskośna. Wraz ze wzrostem temperatury ulega transformacji do fazy heksagonalnej.
Diagram wodorków z erbem można opisać jako naprzemienne występowanie obszarów dwufazowych i jednofazowych w funkcji zawartości wodoru. W niskich temperaturach, powyżej $x \approx 1.8$ H/f.u., występują wyłącznie fazy jednoskośne.
 - W heksagonalnym wodorku $\text{SmMn}_2\text{H}_{2.0}$ zaobserwowano rozpad typu spinodalnego na dwie fazy heksagonalne o nieznacznie różnych zawartościach wodoru (~ 1.9 H/f.u. i ~ 2.1 H/f.u.); natomiast nie udało się otrzymać wystarczającej ilości wodorków do skonstruowania diagramu fazowego, z uwagi na trudności w otrzymaniu homogenicznych próbek.
 - Diagram fazowy NdMn_2H_x wypełniają głównie układy dwufazowe, nawet dla $x \approx 4.0$ H/f.u., co czyni go w tym względzie podobnym do diagramu wodorków z erbem, będącego po przeciwnej stronie gadolinu.
5. Wspólną cechą wodorków z Gd, Tb i Dy jest złożoność przemian fazowych, a wodorków z Ho, Er i Nd – występowanie faz jednoskośnych.
 6. Obserwowane rozpady faz na fazy o różnych zawartościach wodoru są typu spinodalnego
 7. Odmienne od wodorków z lantanowcami zachowują się wodorki z itrem. W zakresie niskich zawartości wodoru ($x \lesssim 1.15$ H/f.u.). Nie występuje typowy dla wodorków z lantanowcami rozpad typu spinodalnego na dwie fazy o zdecydowanie różnych zawartościach wodoru – zamiast niego pojawia się szereg przemian strukturalnych (różne typy dystorsji, rozpady typu spinodalnego – w tym faz mieszanych).
 8. Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić syntetyczny obraz przemian fazowych pod wpływem wodoru w postaci ogólnego modelu strukturalnego diagramu fazowego wodorków RMn_2H_x (Rys. 8.2). Pozwala on na łatwiejsze zrozumienie charakterystycznych cech obserwowanych przemian strukturalnych.

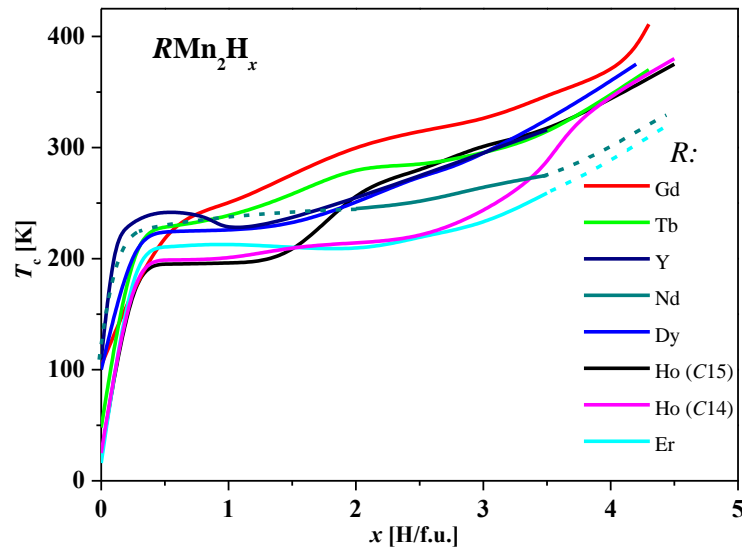


Rys. 8.2. Ogólny szkic strukturalnego diagramu fazowego wodorków RMn_2H_x .

- I – Obszar odpowiadający roztworowi stałemu wodoru w metalu. Szacowna koncentracja wodoru – poniżej 0.05 H/f.u..
- II – Obszar występowania rozpadów typu spinodalnego na fazy „ubogą i bogatą w wodór” $(Gd, Tb, Dy, Er, Ho)Mn_2H_x$. Dla YMn_2H_x obszar ten kończy się na $x \approx 1.15$ H/f.u. i zawiera bardziej skomplikowane przemiany strukturalne.
- III – Wysokotemperaturowy obszar występowania fazy odpowiadającej fazie związku wyjściowego.
- IV – Obszar występowania kombinacji faz – regularnej/heksagonalnej oraz ich dystorsji.
- V – Dla wodorków RMn_2H_x z R: Y, Gd, Tb, Ho (C15) obszar ten strukturalnie jest tożsamy z obszarem II, a przedział x przyjmuje różną szerokość zależną od pierwiastka ziemi rzadkiej. Dla innych wodorków z R: Ho(C14), Nd, Er występują w tym obszarze rozpadu typu spinodalnego lub transformacje do faz jednoskośnych.

B. Przemiany (własności) magnetyczne

1. We wszystkich badanych wodorkach następuje silny wzrost temperatury porządkowania magnetycznego T_c – od zakresu $(14 \div 105)$ K odpowiadającego związkom wyjściowym, do zakresu $\sim (200 \div 400)$ K dla ich wodorków, w zależności od zawartości wodoru. Przebieg temperatur porządkowania dla wodorków RMn_2H_x przedstawia Rys. 8.3. Najwyższe temperatury porządkowania magnetycznego, w zakresie $1.5 \leq x \leq 4.0$, wykazują wodorki $GdMn_2H_x$, a najniższe – wodorki $ErMn_2H_x$ i $HoMn_2H_{x-C14}$. Odmiennie przebiegające krzywe T_c , w tym zakresie x , wodorków $HoMn_2H_{x-C14}$ i C15 wskazują na wpływ struktury związku wyjściowego na własności magnetyczne wodorków.



Rys. 8.3. Przebieg krzywych porządkowania magnetycznego wodorków RMn_2H_x .

2. Powodem wzrostu temperatury porządkowania magnetycznego wodorków jest wzrost oddziaływań wymiennych Mn–Mn i większy stopień lokalizacji momentów magnetycznych Mn na skutek zwiększenia odległości d_{Mn-Mn} wynikającego z domieszkowania wodorem.
3. Wszystkie wodorki RMn_2H_x w stanie uporządkowanym magnetycznie są ferrimagnetykami, a ich wypadkowe namagnesowanie silnie zależy od koncentracji wodoru.
4. Wodór znacząco wpływa na strukturę magnetyczną wodorków/deuterków. W deuterkach $TbMn_2D_{2.0}$, $TbMn_2D_{3.0}$ i $DyMn_2D_{2.0}$, pojawia się kolinearnie uporządkowana struktura antyferromagnetyczna o wektorze propagacji $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ istotnie prostsza od struktury magnetycznej związków wyjściowych. Jest to jedno z najbardziej interesujących zjawisk zachodzących pod wpływem wodoru w tych układach.
Uporządkowanie magnetyczne tego samego typu obserwuje się również w deuterkach o strukturze regularnej i maksymalnych zawartościach deuteru $(Tb,Gd,Ho,Dy)Mn_2D_{4.0 \div 4.4}$.
5. Można stwierdzić, że udział pierwiastków f–elektronowych w formowaniu własności magnetycznych jest podobny i słabo zależy od pierwiastka ziemi rzadkiej.
6. Można stwierdzić, że magnetyzm nawodorowanych związków RMn_2 jest pochodzenia pasmowego.

Literatura

- [1] K.H.J. Buschow, R.P. Stapele; *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 4066.
- [2] R. Lemaire; *Cobalt*, 33 (1966) 201.
- [3] D. Bloch, F. Chaisse, F. Givord, J. Voiron, E. J. Burzo; *J. de Physique* 32 (1971) C1–659.
- [4] M.R. Ibarra, J.I. Arnaudas, P.A. Algarabel, A. Del Moral; *J. Magn. Magn. Mater.* 46 (1984) 167.
- [5] K.H. Mader, W.E. Wallace; *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1627.
- [6] D. Givord, F. Givord, D. Ginoux, W.C. Koehler, R.M. Moon; *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 567.
- [7] K. Nassau, L.V. Cherry, W.E. Wallace; *J. Phys. Chem. Solid* 16 (1960) 123.
- [8] H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura; *J. Magn. Magn. Mat.* 70 (1987) 134.
- [9] R. Ballou, J. Deportes, R. Lemaire, B. Ouladdiaf; *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 3487.
- [10] R. Ballou, J. Deportes, R. Lemaire, Y. Nakamura, B. Ouladdiaf; *J. Magn. Magn. Mat.* 70 (1987) 129.
- [11] R. Cywinski, S. H. Kilcoyne, C. A. Scott; *J. Phys.: Cond. Matter* 3 (1991) 6473.
- [12] A. P. Vokhnyanin, A. Z. Menshikov, A. N. Pirogov; *Fizika Tverdogo Tela* 36 (1994) 340.
- [13] L. Corliss, J. Hastings; *J. App. Phys.* 35 (1964) 1051.
- [14] P.J. Brown, B. Ouladdiaf, R. Ballou, J. Deportes, A.S. Markosyan; *J. Phys. Cond. Matter* 4 (1992) 1103.
- [15] B. Ouladdiaf, J. Deportes, R.M. Galera, A.S. Markosyan, J.L. Soubeyroux; *Physica B* 180–181 (1992) 85.
- [16] C. Ritter, S. H. Kilcoyne, R. Cywinski; *J. Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) 727.
- [17] C. Ritter, R. Cywinski, S. H. Kilcoyne, S. Mondal; *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992) 1559.
- [18] H. Figiel, J. Przewoźnik, V. Paul–Boncour, A. Lindbaum, E. Gratz, M. Latroche, M. Escorne, A. Percheron–Guegan, P. Mietniowski; *J. Alloys and Compounds* 274 (1998) 29.
- [19] J. Przewoźnik, J. Żukrowski, K. Friendl, E. Japa, K. Krop; *J. Alloys and Comp.* 284 (1999) 31.
- [20] H. Figiel, A. Budziak, P. Zachariasz, J. Żukrowski, G. Fisher, E. Dormann; *J. Alloys and Comp.* 368 (2004) 260.
- [21] A. Budziak, P. Zachariasz, R. Pełka, H. Figiel, J. Żukrowski, M.W. Woch; *J. Alloys and Comp.*, 525 (2012) 175.
- [22] A. Budziak, M. Żurek, J. Żukrowski, A. Pacyna, M. Bałanda; *J. Magn. Magn. Mat.*, 324 (2012) 735–741.
- [23] A. Budziak, P. Zachariasz, L. Kolwicz–Chodak, H. Figiel, A. Pacyna, J. Żukrowski; *J. Alloys and Comp.* 509 (2011) 1347–1354.

-
- [24] J.P. Maehlen, V.A. Yartys, A.B. Riabov, A. Budziak, H. Figiel, J. Żukrowski; *J. Alloys and Comp.* 437 (2007) 140–145.
- [25] H. Figiel, A. Budziak, J. Żukrowski, G. Wiesinger, B. Ouladdiaf; *J. Magn. Magn. Mat.*, 272–276 (2004) 585–586.
- [26] A. Budziak; wyniki niepublikowane/informacja własna.
- [27] L. Kolwicz–Chodak, Z. Tarnawski, H. Figiel, A. Budziak, T. Dawid, L. Havela, A. Kolomiets, N.–T. H. Kim–Ngan; *J. Alloys and Comp.* 404–406 (2005) 51–54.
- [28] Z. Tarnawski, L. Kolwicz–Chodak, H. Figiel, A. Budziak, L. Havela, J. Vejpravova, A. Kolomiets, V. Sechovsky, N.–T. H. Kim–Ngan; *Physica B* 355 (2005) 202–206.
- [29] Z. Tarnawski, L. Kolwicz–Chodak, H. Figiel, N.–T. H. Kim–Ngan, L. Havela, K. Miliyanchuk, V. Sechovsky, E. Santava, J. Sebek; *J. Alloys and Comp.* 442 (2007) 372–374.
- [30] J. Malinowski; Praca doktorska, Kraków 2007.
- [31] V. Paul–Boncour; *J. Alloys and Comp.* 367 (2004) 436.
- [32] J. Chojnacki; *Metalografia strukturalna*, wydawnictwo Śląsk, Katowice 1966.
- [33] J. H. Wernick, S.Geller, *Trans. Met. Soc. AIME* 218 (1960) 866.
- [34] J.H. Wernick, S.E. Haszko, *J. Appl. Phys.* 48 (1961) 207.
- [35] K. Hardman, J.J. Rhyne, S. Malik, W.E. Wallace; *J. Appl. Physics* 53 (1982) 1944.
- [36] M. Shiga, H.Wada, Nakamura; *J. Magn. Magn. Mat.* 31–34 (1983) 119.
- [37] J. Nakamura; *J. Magn. Magn. Mat.* 31–34 (1983) 829.
- [38] Y. Tagawa, J. Sakurai, Y. Komura, H. Wada, M. Shiga, Y. Nakamura; *J. Phys. Soc. Japan* 54 (1985) 591.
- [39] M. Shiga; *Physica B* 149 (1988) 293.
- [40] I. Yu. Gaidukova, S.B. Kruglyasher, A.S. Markosyan, R. Z. Levitin, Yu. G. Pastuschenkov, V.V. Snegirev; *Sov.Phys. JEPT* 57 (1983) 1083.
- [41] S. Labroo, A. Nausahad; *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 5292.
- [42] K. Yoshimura, Y. Nakamura; *J. Phys. Soc. Japan* 35 (1984) 3611.
- 43 O. L. Makarova, I.N. Goncharenko, A.V. Irodova, I. Mirebeau, E. Suard; *Physical Rev B* 66 (2002) 104423.
- [44] G. P. Felcher, L.M. Corliss, J.M. Hastings, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1001.
- [45] B. Ouladdiaf, R. Ballou, J. Deportes, R. Lemaire, F. Sayet, *J.Phys: Cond. Matter* 4 (1992) 4675.
- [46] R. Ballou, P.J. Brown, J. Deportes, R. Lemaire, .Ouladdiaf; *J. Phys. Cond. Matter* 104–107 (1992) 935.
- [47] Y. Nakamura, M. Shiga, S. Kawano; *Physica B*, 120 (1983) 212–215.

-
- [48] H. Nakamura, N. Metoki, S. Suzuki, F. Takayanagi, M. Shiga, *J. Phys. Condens Matter* 13 (2001) 475.
- [49] J. Deportes, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck; *J. Physique* 48 (1987) 1029.
- [50] B. Staliński, J. Terpiłowski; *Wodór i wodorki*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1987.
- [51] J.M.D. Coey; *J. Magn. Magn. Mat.*, 159 (1996) 80–89.
- [52] P. Vajda, J.N. Daou; *Hydrogen in Metal Systems I*, Editors: F.A. Lewis, A. Aladjem, *Solid State Phenomena* Vol. 49–50, 1996.
- [53] K.W. Kehr; *Hydrogen in metals I – basic properties*, ed. G. Alefeld, J. Volkl, Springer–Verlag Berlin Heidelberg 1978.
- [54] H. Graubert, H.R. Schrober; *Hydrogen in Metals III – properties and applications*, ed. H. Wipf, Springer–Verlag Berlin Heidelberg 1997.
- [55] Y. Fukai; *The Metal–Hydrogen System*, Springer–Verlag Berlin Heidelberg 1993.
- [56] A. Zuttel; *Materials Today*, Sept. 2003 p. 24–33.
- [57] K. Fujiwara; *J. Phys. Soc. Japan* 57 (1988) 2133.
- [58] H. Figiel, A. Lindbaum, Cz. Kapusta, E. Gratz; *J. Alloys and Comp.* 217(1995) 157.
- [59] V. A Somenkov, A. V. Irodova; *J. Less–Common Met.* 101 (1984) 481.
- [60] A. C. Swittendick; *Z. Phys. Chem.* 117 (1979) 89.
- [61] D. G. Westlake; *J. Less–Common Metals* 91 (1983) 1.
- [62] C. Y. Wang, V. Paul–Boncour, C. C. Kang, R. S. Liu, S. M. Filipek; *Solid State Commun.* 130 (2004) 815.
- [63] V. Paul–Boncour, S.M. Filipek, G. Andre, F. Bourée, M. Guillot, R. Wierzbicki, I. Marchuk, R. S. Liu, B. Villeroy, A. Percheron–Guégan, H. D. Yang, S. C. Pin; *J. Phys. Condens. Matter*, 18 (2006) 6409.
- [64] V. Paul–Boncour, S. M. Filipek, R. Wierzbicki, G. Andre, F. Bouree, M. Guillot; *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 016001 (6pp).
- [65] P. Mietniowski; Praca Doktorska, Kraków 2001.
- [66] M. Latroche, V. Paul–Boncour, A. Percheron – Guegan, F. Bouree–Vigneron; *J. Alloys and Comp.* 274 (1998) 59.
- [67] M. Latroche, V. Paul–Boncour, A. Percheron – Guegan, F. Bouree–Vigneron, G. Andre; *Phys. B* 276–278 (2000) 666.
- [68] M. Latroche, V. Paul–Boncour, A. Percheron – Guegan, F. Bouree–Vigneron, G. André; *J. State Chem.* 154 (2000) 398.
- [69] J. Przewoźnik, M. Latroche, A. Percheron – Guegan, V. Paul–Boncour; *J. Alloys and Comp.* 225 (1995) 436.

-
- [70] I.N.Goncharenko, I. Mirebeau, A.V. Irodova, E. Suard; *Phys. Rev. B* 56 (1997) 2581.
- [71] I. Mirebeau, I. Goncharenko, A.V. Irodova, and E. Suard; *Physica B* 241–243 (1998) 672.
- [72] I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, A. V. Irodova, E. Suard; *Phys. Rev B* 59 (1999) 9324.
- [73] J. Żukrowski, M. Strecker, G. Wortmann, J. Przewoźnik, K. Krop; *J. Alloys and Comp.* 261 (1997) 47.
- [74] J. Żukrowski, H. Figiel, A. Budziak, P. Zachariasz, G. Fisher, E. Dormann; *J. Magn. Magn. Mater* 238 (2002) 129.
- [75] H. Figiel, A. Budziak, J. Żukrowski, G. Fisher, M.T. Kelemen, E. Dormann; *J. Alloys Comp.* 335 (2002) 48.
- [76] A. Budziak; Praca doktorska, Kraków 2002.
- [77] A. Budziak, H.Figiel, J. Żukrowski, E. Gratz, B. Ouladdiaf; *J. Phys. Cond. Matt.* 13 (2001) L871
- [78] J. Przewoźnik, J. Żukrowski, K. Krop; *J. Magn. Magn. Mater.* 187 (1998) 337.
- [79] Cz. Kapusta, J. Przewoźnik, J. Żukrowski, H. Figiel, J.S. Lord, P.C. Riedi, V. Paul–Boncour, M. Latroche, A. Percheron–Guegan; *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14922.
- [80] P. Zachariasz; Praca doktorska, Kraków 2006.
- [81] P.J.Viccaro, G.K. Shenoy, D. Niarchos, B.D. Dnulap; *J. Less–Common Met.* 73 (1980) 265.
- [82] H. Figiel, A. Budziak, J. Żukrowski; *Solid State Comm.* 111 (1999) 519.
- [83] R. Wierzbicki; Praca doktorska, Warszawa 2010.
- [84] S. M. Filipek, H. Sugiura, V. Paul–Boncour, R. Wierzbicki, R. S. Liu, N. Bagkar; *J. Phys.: Conf. Ser.* 121 (2008) 7.
- [85] J. Rodrigues – Carvajal; FullProf. 2k, ver. 2010, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs/html>.
- [86] H.M. Rietveld; *Acta Cryst.* 22 (1967) 151; H.M. Rietveld, *J. Applied Cryst.*, 2 (1969) 65.
- [87] Y. Makihara, I. Iwata, K. Umeda, Y. Miyari, H. Fuji; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 927 (2006) (0927–E03–09).
- [88] T. Hirata, M. Dorogowa, and M. Filipek; *Phys. Stat. Sol(A)* 274 (1998) 29.
- [89] H. Figiel, S. Osuchowski, and A. Paja; *Phys. Stat. Sol(A)* 204 (2007) 3286–3290.
- [90] K. Yvon, P. Fischer, w: L. Schlapbach (Ed); *Hydrogen in intermetallic compounds I*, Springer Berlin, 1998.
- [91] T. Hahn – editor; *International Tables for Crystallography*, vol. A; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 2002.
- [92] P. Vajda, G. Andr’ e, O.J. Zogal; *Phys. Rev. B* 57 (1998) 5830.
- [93] N.H. Kim–Ngan, F.F. Bekker, P.E. Brommer and J.M. Franse; *Physica B* 160 (1990) 388–392.