

УДК 541.41

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ГИДРИДАХ МАРГАНЦА

А. В. Иродова, В. П. Глазков, В. А. Соменков,
С. Ш. Шильштейн, В. Е. Антонов, Е. Г. Понятовский

Методом дифракции нейтронов на порошковых образцах изучена магнитная структура гексагональных гидридов марганца, синтезированных при высоких давлениях водорода. Обнаружен антиферромагнитный порядок при температурах 120—300 К. Установлено, что магнитная структура характеризуется волновым вектором $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 0)$, магнитные моменты лежат в базисной плоскости в направлении $[010]_{\text{гекс}}$ и имеют величину $\sim 0.7 \mu_B/\text{атом Mn}$.

Для получения гидридов марганца необходимы высокие давления водорода и повышенные температуры [1, 2]. При атмосферном давлении и $T \leq 300$ К область их гомогенности составляет $(\text{H}, \text{D}/\text{Mn}) \approx 0.65—0.96$. Исследования магнитных свойств гидридов марганца [3, 4] показали, что ниже 350 К они обладают спонтанным магнитным моментом, не превышающим 0.02—0.05 $\mu_B/\text{атом Mn}$ (μ_B — магнетон Бора). Такое сочетание малой величины спонтанного магнитного момента и относительно высокой температуры Кюри необычно для коллинеарных ферромагнетиков и вызывает вопрос о природе магнитного порядка в этих гидридах [3]. В то же время исследования других магнитоупорядоченных гидридов $3d$ -металлов и их сплавов показали, что их магнитные свойства хорошо описываются моделью жесткой d -зоны [5, 6], которая для гидридов марганца предсказывает антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля порядка 200—400 К [6].

Методами рентгеновской [3] и нейтронной [7] дифракции установлено, что атомы металла в гидридах марганца образуют гексагональную компактную решетку, а атомы водорода занимают ее октаэдрические междоузлия, образуя типичную для фаз внедрения структуру типа $L'3$. В то же время на нейтронограммах гидридов были обнаружены очень слабые дополнительные отражения, запрещенные в ГПУ ячейке. Результаты [7] не позволили однозначно ответить на вопрос о природе этих отражений (измерения проводились на двухфазных образцах, содержащих значительные количества α -Mn), однако они могли свидетельствовать в пользу антиферромагнетизма. Заметим, что до сих пор ни в одном из гидридов d -металлов и их сплавов антиферромагнитного упорядочения обнаружено не было.

В настоящей работе проведено нейтронографическое исследование гексагональных гидридов марганца с целью определения их магнитной структуры.

1. Приготовление образцов и методика экспериментов

Для синтеза гидридов использовали порошок металлического марганца (99.99 %). Гидриды $\text{MnH}_{0.83}$ и $\text{MnD}_{0.62}\text{H}_{0.31}$ получали путем выдержки металла в атмосфере водорода в течение 24 часов при температуре

20 К и давлениях 26 и 28 кбар соответственно, методика описана в [3, 5]. Образец $MnH_{0.46}$ был получен в результате частичного удаления водорода из гидрида $MnH_{0.83}$ с помощью отжига в вакууме при 400 К. Содержание водорода в образцах определялось с точностью $(H, D)/Mn=0.04$ по количеству газа, выделявшегося при термическом разложении гидридов [3]. Перед проведением дифракционных исследований образцы дополнительно тщательно перетирались для исключения влияния текстуры на результаты измерений.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа, образцы $MnH_{0.83}$ и $MnD_{0.62}H_{0.31}$ были однофазными, а образец $MnH_{0.46}$ содержал около 20 % металлического α -Mn и около 80 % гидрида $MnH_{0.6}$ (табл. 1).

Таблица 1

Кристаллическая структура гидридов марганца

| Состав | Фаза (решетка металла) | Параметры решетки, Å $T = 120$ К | | | Структурный тип |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-----------------------|
| | | a | c | c/a | |
| $MnD_{0.62}H_{0.31}$ | ГПУ | 2.690 | 4.350 | 1.617 | L'3 или NiAs |
| $MnH_{0.83}$ | ГПУ | 2.692 | 4.355 | 1.618 | L'3 |
| $MnH_{0.46}$ | 80 % ГПУ 20 % α -Mn | 2.670 | 4.295 | 1.609 | анти-CdI ₂ |

Нейтрондифракционные эксперименты ($\lambda=1.548$ Å) проводили с помощью дифрактометра ДИСК [8] на реакторе ИР-8 в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова при температурах 120 К и 300 К (заметные потери водорода из гидридов марганца за времена порядка нескольких часов начинаются выше 350 К [3]). Масса исследуемых образцов не превышала 100 мг. Методика измерений на порошковых микрообразцах подробно описана в [9]. Время съемки образцов составляло от 10 до 40 часов, при этом максимальная статистическая ошибка измерений лежала в пределах 1.5—0.8 %.

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные интенсивности дифракционных пиков,
 $T = 120$ К (рис. 1)

| hkl | $MnH_{0.83}$ | | $MnD_{0.62}H_{0.31}$ | |
|---------------|-------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | $I_{\text{экс.}}$ | $I_{\text{расч.}}$ | $I_{\text{экс.}}$ | $I_{\text{расч.}}$ |
| 1/200* | 5 | — | 6 | — |
| 1/201* | 23 | — | 21 | — |
| 1/2 1/20* | 8 | — | 9 | — |
| 100 | 8 | 6.4 | 151 | 147.9 |
| 002 | < 1 | 1.3 | 83 | 83.6 |
| 101 | 100 | 100.1 | 100 | 103.5 |
| 1/2 1/2 2* | 3 | — | 3 | — |
| 102 | 112 | 119.9 | 7 | 5.2 |
| 110 | 86 | 81.7 | 3 | 2.6 |
| 103 | 39 | 35.7 | 40 | 42.8 |
| 200, 112, 201 | 36 | 35.6 | 232 | 219.5 |
| 004 | 16 | 17.1 | < 2 | 0.9 |
| 202 | 44 | 44.0 | < 2 | 1.2 |
| 104 | < 1 | 0.9 | 51 | 56.7 |
| | $R = 4.3 \%$ | | $R = 5 \%$ | |

Примечание. * Магнитные пики (см. табл. 3).

2. Результаты

Кристаллическая структура. На нейтронограммах гидридов марганца (рис. 1) присутствует два набора дифракционных пиков — структурные, индицирующиеся в ГПУ ячейке (табл. 1 и 2),

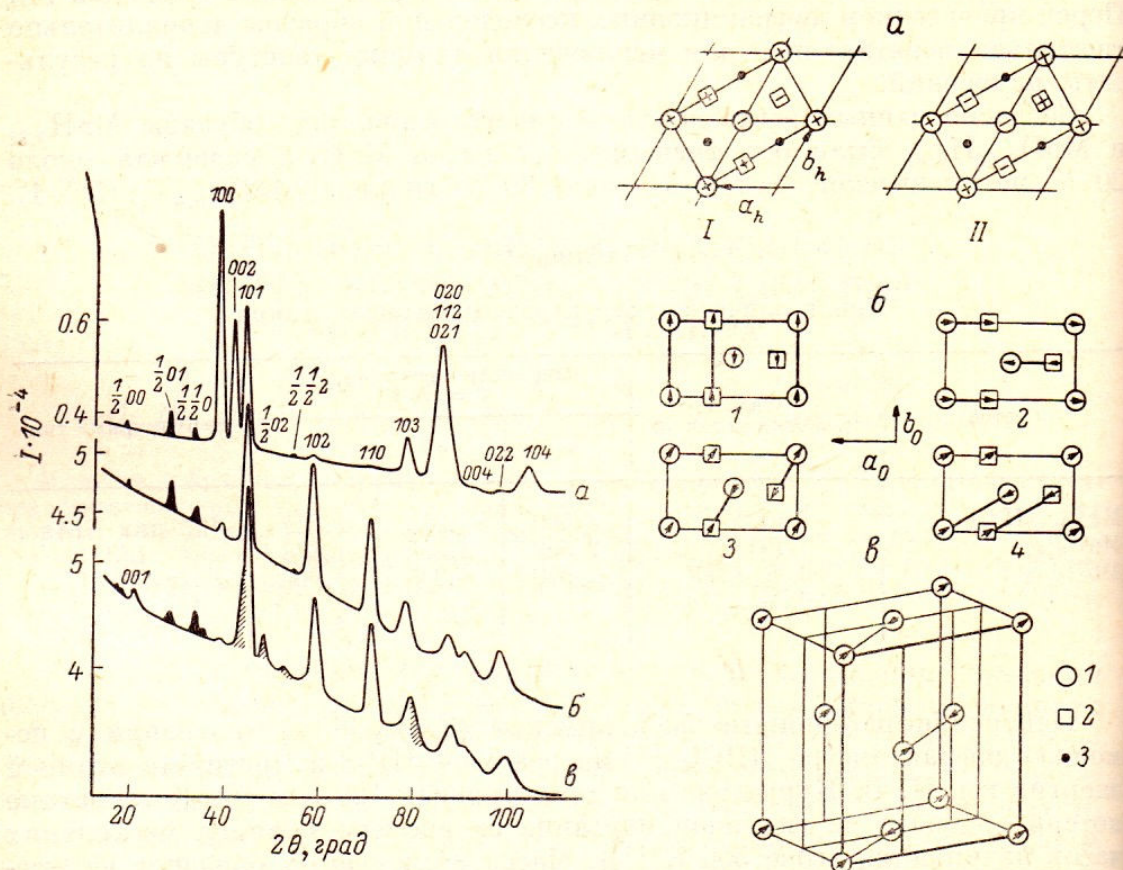


Рис. 1. Нейтронограммы $\text{MnD}_{0.62}\text{H}_{0.31}$ (а), $\text{MnH}_{0.83}$ (б), $\text{MnH}_{0.46}$ (в); $T=120\text{ K}$, $\lambda=1.548\text{ \AA}$.

Индицирование в гексагональной ячейке; магнитные пики зачернены, пики от $\alpha\text{-Mn}$ заштрихованы.

и сверхструктурные, запрещенные в этой ячейке. Интенсивности структурных пиков сильно зависят от соотношения средних амплитуд когерентного рассеяния нейтронов атомами металлической и водородной подрешеток гидрида, что особенно четко видно из сравнения нейтронограмм $\text{MnH}_{0.83}$ и $\text{MnD}_{0.62}\text{H}_{0.31}$ (рис. 1, а, б). Они хорошо описываются на основе установленной в [7] гексагональной структуры типа $L'3$ (табл. 2), которая при эквивалентном составе $\text{H}/\text{Me}=1$ эквивалентна структуре типа NiAs (в последней все октаэдрические междоузлия ГПУ решетки полностью заполнены). Кроме того, на нейтронограмме $\text{MnH}_{0.46}$ (рис. 1, в) присутствует отражение (001), которое, хотя и индицируется в гексагональной ячейке гидрида $\text{MnH}_{\sim 0.6}$, но запрещено в структуре $L'3$; в случае гидридов с более высоким содержанием водорода ($\text{MnH}_{0.83}$ и $\text{MnD}_{0.62}\text{H}_{0.31}$) это отражение не наблюдается (рис. 1, а, б). Аналогичная ситуация имела место для гидридов технеция [10], где при составах, близких к $\text{TcH}_{0.8}$

Рис. 2. а — возможные коллинеарные антиферромагнитные структуры в ГПУ решетке, характеризующиеся одним лучом звезды $\mathbf{k}=(1/2\ 1/2\ 0)$; знаками + и - обозначены атомы с противоположными направлениями магнитного момента μ . б — кристаллографически неэквивалентные варианты структуры I с направлениями магнитного момента μ (обозначен стрелкой) на ближайших соседних атомах (направления даны в орторомбической ячейке): 1 — $[\mu]=[010]$, 2 — $[\mu]=[\bar{2}03]$, 3 — $[\mu]=[1\bar{3}\bar{3}]$, 4 — $[\mu]=[110]$; жирными линиями соединены атомы, между которыми существует ферро- (1, 2) или антиферромагнитное (3, 4) спаривание. в — коллинеарная антиферромагнитная структура гидрида марганца (показаны только атомы металла); жирной линией выделена «ферромагнитная» атомная плоскость.

Обозначения: 1 — Mn ($z=0$), 2 — Mn ($z=1/2$), 3 — H ($z=1/4, 3/4$).

было обнаружено упорядочение атомов водорода в октаэдрических междоузлиях ГПУ решетки металла и образование сверхструктуры типа анти- CdI_2 . Основываясь на сходстве систем $\text{Mn}-\text{H}$ и $\text{Tc}-\text{H}$, естественно сделать вывод, что в гидриде $\text{MnH}_{\sim 0.6}$ атомы водорода также расположены упорядоченно и его структура принадлежит к типу анти- CdI_2 .

Данные о кристаллической структуре гидридов марганца сведены в табл. 1.

Магнитная структура. Сверхструктурные пики на нейтронограммах гидридов с высоким содержанием водорода (рис. 1, а, б) слишком велики, для того чтобы их можно было объяснить упорядочением атомов водорода, как это сделано в случае отражения (001) для $\text{MnH}_{\sim 0.6}$, тем более, что они присутствуют на нейтронограмме почти стехиометрического гидрида (рис. 1, а), в котором процессы упорядочения практически исключены. Более того, измерения, проведенные на образце смешанного изотопического состава $\text{MnD}_{0.62}\text{H}_{0.31}$, показали, что эти пики вообще не связаны с рассеянием на водороде, поскольку их интенсивности (как относительные, так и абсолютные, измеренные по отношению к структурному пику (101), в который рассеяние на атомах водорода вклада не дает, табл. 2) не зависят в пределах экспериментальной точности от изотопического состава и концентрации водорода в диапазоне $\text{H, D/Mn} = 0.83-0.93$. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что эти пики присутствуют в области малых углов и имеют тенденцию к ослаблению с увеличением угла рассеяния. Такое поведение характерно для магнитного рассеяния [11]. При повышении температуры их относительные интенсивности сохраняются, а абсолютные заметно уменьшаются (приблизительно на 20 % при изменении температуры от 120 до 300 К). Поскольку наличие дополнительных магнитных пиков характерно для антиферромагнитного упорядочения [11], то отсюда следует, что гексагональные гидриды марганца с высоким содержанием водорода являются антиферромагнетиками. Заметим, что, хотя на нейтронограмме $\text{MnH}_{0.46}$ также наблюдаются дополнительные пики (рис. 1, в), тем не менее сделать вывод о характере магнитной структуры в этом случае трудно из-за присутствия в образце металлического α -Mn.

Магнитные пики имеют полуцелые индексы типа $(h/2, k/2, l)$ в гексагональной ячейке (рис. 1, а, б и табл. 2) и соответствуют лифшицевской звезде $\mathbf{k} = \{1/2, 1/2, 0\}$. Определение магнитной структуры проводилось методом проб и ошибок на основе расчета относительных интенсивностей этих пиков. При этом, учитывая весьма ограниченный объем экспериментальной информации (всего четыре магнитных пика с отличными от нуля интенсивностями), были рассмотрены модели магнитных структур с минимальным числом параметров: коллинеарные антиферромагнитные структуры, характеризующиеся одним лучом звезды $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 0)$. В этом случае магнитная ячейка Бравэ является орторомбической ($\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$) с удвоенным по сравнению с гексагональной ячейкой ($\mathbf{a}_h, \mathbf{b}_h, \mathbf{c}_h$) объемом: $\mathbf{a}_0 = \mathbf{a}_h - \mathbf{b}_h, \mathbf{b}_0 = \mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h, \mathbf{c}_0 = \mathbf{c}_h$ и антитрансляцией \mathbf{a}_h , связывающей узлы с противоположными направлениями магнитных моментов [12]. Поскольку в ГПУ ячейке гидрида имеется два атома марганца, то возможны два варианта магнитной структуры (рис. 2, а), удовлетворяющие выбранной ячейке Бравэ. Расчет интенсивностей магнитных пиков $I_{\text{магн}}$ проводился по формулам из [11] применительно к случаю коллинеарного антиферромагнетика. Для рассматриваемых магнитных структур (рис. 2, а) имеем

$$I_{\text{магн}}(hkl) = \frac{\sum_{\{hkl\}} |F_{\text{магн}}(hkl)|^2}{\sin \theta \sin 2\theta}, \quad \left. \begin{aligned} |F_{\text{магн}}(hkl)|^2 &= 4p^2 \sin^2 \alpha \exp\left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \left| 1 \pm \exp\left[2\pi i \left(\frac{2h}{3} + \frac{l}{2}\right)\right] \right|^2, \\ p &= \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2}\right) S_f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Экспериментальные и рассчитанные интенсивности магнитных пиков, $T = 120$ К (рис. 1)

| Гексагональная | (hkl) ромбическая | $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ | f_{3d} [13] | $I_{\text{эксп.}}$ | $I_{\text{расч.}}$ | | | |
|----------------|-------------------|-------------------------------|---------------|--------------------|----------------------|------|------|------|
| | | | | | варианты (рис. 2, б) | | | |
| | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1/2 0 0 | 100 | 0.107 | 0.79 | 5 | 12.7 | 10.6 | 13.1 | 4.4 |
| 1/2 0 1 | 101 | 0.157 | 0.64 | 23 | 23.5 | 14.6 | 16.2 | 21.2 |
| 1/2 1/2 0 | 010 | 0.186 | 0.56 | 8 | 0 | 11.0 | 7.3 | 9.0 |
| 1/2 1/2 1 | 011 | 0.218 | 0.47 | < 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1/2 0 2 | 102 | 0.253 | 0.39 | < 1 | 1.2 | 0.6 | 0.6 | 1.4 |
| 3/2 0 0 | 210 | 0.284 | 0.32 | < 1 | 0.4 | 0.7 | 0.6 | 0.4 |
| 1/2 1/2 2 | 012 | 0.295 | 0.30 | 3 | 1.3 | 1.6 | 1.2 | 2.6 |

Здесь θ — брэгговский угол магнитного отражения (hkl), α — угол между направлением магнитного момента и нормалью к отражающей плоскости, знаки + и — относятся к структурам I и II соответственно, остальные обозначения такие же, как в [11]. Для структуры II $|F_{\text{магн.}}(010)|^2 \equiv 0$, что противоречит эксперименту (табл. 3). В структуре I единственным параметром является направление магнитного момента μ на атомах марганца. Мы предположили, что оно не слишком сильно отличается от направления на ближайшие соседние атомы. В гексагональной плотной упаковке каждый атом имеет 12 ближайших соседей, однако анализ показывает, что существует всего 4 кристаллографически неэквивалентных варианта структуры I, различающихся направлениями μ (рис. 2, б). При этом в двух вариантах (1 и 2) имеет место ферромагнитное спаривание между ближайшими соседними атомами. В варианте 3 между ближайшими атомами спаривание антиферромагнитное, однако разные пары кристаллографически неэквивалентны. Интенсивности магнитных пиков для всех четырех вариантов были рассчитаны по формулам (1) с использованием магнитного формфактора $f_{3d}\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ для атомов марганца [13] и фактора Дебая—Валлера $B=0.17 \text{ \AA}^2$ [14]. Из табл. 3 видно, что варианты 1, 2, 3 не согласуются с экспериментом, тогда как для варианта 4 согласие вполне удовлетворительное. Следовательно, магнитный момент направлен вдоль оси [110] в орторомбической ячейке (или вдоль оси [010] в гексагональной). Его величина была определена из соотношения интенсивностей наиболее сильного магнитного пика (1/2 0 1) и структурного пика (101), в который атомы водорода вклада не дают, при этом для марганца использовалась амплитуда ядерного рассеяния $b=-0.37 \cdot 10^{-12}$ см. При $T=120$ К $\mu=0.73 \mu_B/\text{атом Mn}$, а при $T=300$ К $\mu=0.65 \mu_B/\text{атом Mn}$ (в зависимости от типа используемого магнитного формфактора $f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ [14] рассчитанные величины магнитного момента могут меняться в пределах $\pm 15\%$ от приведенных здесь значений).

Антиферромагнитная структура гексагонального гидрида марганца (рис. 2, в) является слоистой коллинеарной структурой, в которой чередуются «ферромагнитные» атомные плоскости $(110)_{\text{гекс}}$ с противоположными направлениями магнитного момента. Она принадлежит пространственной группе $P_{63}cm$.

3. Обсуждение результатов

Хорошо известно, что металлический α -Mn имеет сложную кубическую структуру и является парамагнетиком при температурах выше 95 К, причем средний парамагнитный момент при 450 К составляет $0.5 \mu_B$.

этом Mn [15, 16]. Ниже 95 К в нем происходит магнитный фазовый переход, в результате которого образуется очень сложная неколлинеарная антиферромагнитная структура [14]. Величины магнитных моментов в антиферромагнитной фазе сильно различаются для разных атомов и составляют от $1.9\mu_B$ до $0.2\mu_B$, однако средний момент меняется слабо (от $0.5\mu_B$ в парамагнитной фазе до $0.63\mu_B$ в антиферромагнитной).

Гексагональные гидриды марганца также являются антиферромагнетиками, но со значительно более высокой, чем у металлического α -Mn, температурой Нееля (выше 300 К). Это согласуется с выводом, следующим из модели жесткой d -зоны [6]. Ранее справедливость этой модели для описания магнитных свойств гидридов $3d$ -металлов и их сплавов была проверена в диапазоне электронных концентраций $7.7 \leq N^e \leq 9.3$ эл./атом [6] (N^e — среднее число $3d+4s$ -электронов, приходящихся на атом в металле). Обнаружение антиферромагнитного упорядочения в гидридах марганца ($N^e=7$ эл./атом) показывает, что она верна в более широком интервале электронных концентраций.

Что касается наличия спонтанного магнитного момента у гидридов Mn—H, то, возможно, он связан со структурными дефектами и (или) упругими напряжениями, возникающими в образцах при гидрировании, когда структура металлической матрицы перестраивается из сложной кубической в гексагональную компактную. Косвенным свидетельством в пользу этого предположения могут служить результаты изучения магнитных свойств ГПУ сплавов Fe—Mn [6], где было обнаружено, что после цикла гидрирование—дегидрирование у первоначально антиферромагнитных образцов появляется спонтанный момент $\sim 0.3-0.5\mu_B$ /атом (в [6] от этого эффекта избавились, легируя сплавы углеродом, что повышает скорость диффузионных процессов в металле). Если обнаруженный в гидридах марганца спонтанный момент действительно обусловлен структурным несовершенством образцов, то температура его исчезновения ≈ 350 К [3, 4] должна быть близка к температуре магнитного разупорядочения совершенного кристалла. Примерно такую температуру Нееля (200—400 К) и предсказывает модель жесткой d -зоны [6].

Другая возможность заключается в отклонении антиферромагнитной структуры от коллинеарности. Для объяснения величины спонтанного момента $\sim 0.02-0.05\mu_B$ /атом Mn, определенной в [3, 4], достаточно предположить, что отклонение от параллельности магнитных моментов подрешеток в антиферромагнитной структуре составляет всего несколько градусов. Обнаружить такое отклонение на основе имеющихся дифракционных данных практически невозможно.

Авторы признательны Н. А. Чирину за изотопный анализ образца $MnD_{0.62}H_{0.31}$, Г. В. Ласковой за проведение рентгеновского фазового анализа, А. И. Рогачеву за помощь в проведении экспериментов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Krukowski M., Baranowski B., Roczniki Chem., 1975, vol. 49, N 6, p. 1183—1186.
- [2] Помятовский Е. Г., Белаш И. Т. ДАН СССР, 1975, т. 224, № 3, с. 607—608.
- [3] Белаш И. Т., Пономарев Б. К., Тиссен В. Г., Афоникова Н. С., Шехтман В. Ш., Помятовский Е. Г. ФТТ, 1978, т. 20, № 2, с. 422—427.
- [4] Baranowski B. Zs. Physik. Chem. N. F., 1979, Bd 144, S. 59—81.
- [5] Помятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. УФН, 1982, т. 137, № 4, с. 663—705.
- [6] Антонов В. Е., Белаш И. Т., Георгиева И. Я., Дегтярева В. Ф., Тиссен В. Г., Шалимова А. В. ФТТ, 1982, т. 24, № 4, с. 975—981.
- [7] Жебелев В. Н., Соменков В. А., Помятовский Е. Г., Шильштейн С. Ш., Белаш И. Т. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1978, т. 14, № 9, с. 1620—1623.
- [8] Наумов И. В., Глазков В. П., Иродова А. В., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш., Головин А. Е., Препринт ИАЭ—4204, М.: Изд-во, ИАЭ, 1985, 25 с.
- [9] Shilstein S. Sh., Glazkov V. P., Irodova A. V., Somenkov V. A., Antonov V. E., Pomyatovskii E. G. Zs. Physik. Chem. N. F., 1985, Bd 146, S. 129—135.

- [10] Глазков В. П., Иродова А. В., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г. ФТТ, 1984, т. 26, № 11, с. 3261—3265.
- [11] Бэкон Дж. Дифракция нейтронов. М.: ИЛ, 1957, 256 с.
- [12] Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П. Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 311 с.
- [13] Watson R. E., Freeman A. J., Acta Cryst., 1961, vol. 14, N 1, p. 27—37.
- [14] Yamada T., Kunitomi N., Nakai Y., Cox D. E., Shirane G. J. Phys. Soc. Japan, 1970, vol. 28, N 3, p. 615—627.
- [15] Shull C. G., Wilkinson M. K. Rev. Modern Phys., 1953, vol. 25, N 1, p. 100—107.
- [16] Kasper J. S., Roberts B. W. Phys Rev., 1956, vol. 101, N 2, p. 537—544.

Поступило в Редакцию
16 апреля 1987 г.