



**Wstęp**

A-21-7  
K. 9-156  
H-76



Rafał Wierzbicki

---

*Synteza i wybrane właściwości nowych wodorków  
w międzymetalicznych Fazach Lavesa  $RMn_2$  (R – ziemia rzadka)  
i ich pochodnych*

---

Promotor:  
Prof. dr hab. inż. Stanisław M. Filipek

Praca zrealizowana w ramach  
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich w IChF PAN

Warszawa, kwiecień 2010

*h. v. w.*

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.424/10**



90000000072079



B. 424/10

*Pragnę złożyć serdeczne podziękowania  
Panu Prof. dr hab. inż. Stanisławowi M. Filipkowi za serdeczność  
i za pomoc w realizacji badań do niniejszej rozprawy.*

*Panom Jacentemu Kawalkowi i Janowi Kołodziejskiemu dziękuję za pomoc  
podczas prac laboratoryjnych przy syntezie wysokociśnieniowej.*

# *Spis treści*

## *Indeks symboli*

<i>Wstęp</i> .....	1
<i>Rozdział 1. Przegląd literaturowy</i> .....	2
1.1 Związki wodoru z metalami .....	2
1.2 Fazy Lavesa typu $RT_2$ .....	3
1.2.1 Właściwości strukturalne.....	3
1.2.2 Właściwości magnetyczne .....	5
1.2.3 Absorpcja wodoru w fazach Lavesa typu $RT_2$ .....	7
1.3 Fazy Lavesa typu $RMn_2$ (R = Er, Dy, Ho, Gd).....	9
1.3.1 Właściwości strukturalne układów $RMn_2$ .....	9
1.3.2 Właściwości magnetyczne układów $RMn_2$ .....	10
1.4 Właściwości strukturalne i magnetyczne układów $RMn_2H_x$ .....	15
1.4.1 $ErMn_2H_x$ .....	15
1.4.2 $DyMn_2H_x$ .....	18
1.4.3 $HoMn_2H_x$ .....	22
1.4.4 $GdMn_2H_x$ .....	24
1.5 Właściwości strukturalne i magnetyczne pseudobinarych faz Lavesa typu R-Fe-Mn (R = Y, Dy, Er, Ho i Gd) oraz ich wodorków.....	29
<i>Cel pracy</i> .....	35

<b>Rozdział 2. Część eksperymentalna.....</b>	<b>37</b>
2.1 Badane związki .....	37
2.2 Aparatura wysokociśnieniowa .....	37
2.3 Synteza deuterków .....	41
2.4 Metody analityczne .....	42
<b>Rozdział 3. Wyniki badań .....</b>	<b>45</b>
3.1 Właściwości strukturalne deuterków $\text{RMn}_2\text{D}_6$ ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd}$ ).....	46
3.2 Właściwości magnetyczne deuterków $\text{RMn}_2\text{D}_6$ ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}$ ) .....	55
3.3 Stabilność termiczna deuterków $\text{RMn}_2\text{D}_6$ ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}$ ) .....	61
3.4 Równanie stanu deuterków $\text{RMn}_2\text{D}_6$ ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) w zakresie ciśnien hydrostatycznych do 30GPa .....	64
3.5 Właściwości wodorków pseudobinarych faz Lavesa typu $\text{Dy}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Mn}_2$ oraz $\text{Dy}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_2$ .....	70
<b>Rozdział 4. Wnioski .....</b>	<b>74</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>76</b>
<b>Publikacje, konferencje, staże naukowe</b>	

## Indeks symboli



# Indeks symboli

$a_{cr}$  – parametr krytyczny

$d_{cr}$  – odległość krytyczna

$H_C$  – koercja

$K_0$  – moduł ściśliwości objętościowej

$K_0'$  – pierwsza pochodna modułu ściśliwości

$M_R$  – pozostałość magnetyczna

$p$  – ciśnienie

$T_C$  – temperatura Curie

$T_N$  – temperatura Neela

$V$  – objętość

$\mu$  – moment magnetyczny

$\mu_B$  – magneton Bohra

$\mu_S$  – moment magnetyczny w stanie nasycenia

$\mu_{eff}$  – efektywny moment magnetyczny

$\theta_P$  – temperatura paramagnetyczna

**Wstęp**

# Wstęp

W ostatnich latach rosnącym zainteresowaniem cieszy się tzw. „energetyka wodorowa”. Bazuje ona na wytwarzaniu "czystej energii" przez spalanie wodoru, w wyniku którego obok energii jedynym produktem jest woda. Unika się w ten sposób emisji dwutlenku węgla do atmosfery, jaka ma miejsce podczas spalania tradycyjnych paliw (węgiel, ropa i produkty ropopochodne, gaz naturalny). Zadaniem energetyki wodorowej jest opracowanie tanich, bezpiecznych i prostych metod otrzymywania, magazynowania i transportu wodoru. Równocześnie prowadzi się prace konstrukcyjne i badania silników o napędzie wodorowym oraz baterii elektrycznych o dużej pojemności oraz umiarkowanej cenie [1].

W tematyce dotyczącej magazynowania wodoru od wielu lat prowadzone są badania nad metalami i ich stopami, które mogłyby łatwo absorbować duże ilości wodoru. Takimi stopami są między innymi tzw. fazy Lavesa, czyli odznaczające się specyficzną strukturą związku międzymetaliczne o wzorze  $AB_2$ . W szczególności wysoką absorpcję wodoru wykazują fazy Lavesa, w których A jest atomem ziemi rzadkiej, itru lub cyrkonu, a B metalem przejściowym [2]. W miarę rosnącego stężenia wodoru następuje zmiana szeregu właściwości fizykochemicznych tych materiałów, co też stanowi interesujące pole dla eksploracji. Maksymalna zawartość wodoru uzyskiwana w fazach Lavesa typu  $RMn_2$  (gdzie  $R = Er, Dy, Ho, Gd$ ) wynosiła 4,5 H/f.u [3,4,5]. Tymczasem dla  $YMn_2$  o strukturze C15 w zespole Zakładu I IChF PAN powiodła się synteza nowego, nietypowego wodorku  $YMn_2H_6$  [6,7]. Stało się to inspiracją dla zbadania, czy w warunkach wysokich ciśnień wodoru można wytworzyć podobne, względnie odmienne ale wysokonawodorowane fazy, jeśli materiałem wyjściowym byłby albo  $YMn_2$  o strukturze C14 albo inne związki międzymetaliczne manganu i ziemi rzadkich.

Ponieważ w ramach tej pracy zamierzano korzystać z techniki proszkowej dyfrakcji neutronów dlatego do syntez używano głównie deuteru, a nie wodoru.

Badania, podjęte w ramach niniejszej pracy doprowadziły do otrzymania szeregu nowych deuterków, w których stężenie deuteru odpowiadało formule  $RMn_2D_6$  ( $R = Er, Dy, Ho, Gd$ ). Syntezy faz wodorkowych rozszerzono na związki  $Dy(Mn_xFe_{1-x})_2$  i  $Dy_{(1-x)}Y_xMn_2$  dla ( $0 \leq X \leq 1$ ). W pracy przedstawiono warunki syntezy nowych wodorków i opis ich wybranych właściwości.

# Rozdział 1

## Przegląd literaturowy

# 1. Przegląd literaturowy.

## 1.1 Związki wodoru z metalami.

Wodorkami nazywamy związki wodoru z innymi pierwiastkami. W szczególności wodór może reagować z metalami tworząc wodorki o rozmaitych właściwościach. Można wyróżnić kilka rodzajów wodorków utworzonych z metali należących do różnych grup układu okresowego. Pierwszy z nich to wodorki jonowe, tworzące sieci jonowe (inaczej zwane są wodorkami typu soli). Powstają one w wyniku reakcji wodoru z litowcami i berylowcami (oprócz berylu i magnezu). W swojej budowie zawierają aniony  $H^-$ , a w reakcji z wodą wydzielają wodór. Przykładem takich wodorków może być wodorek sodu  $NaH$  lub wodorek wapnia  $CaH_2$ . Kolejną grupą wodorków są wodorki kowalencyjne, do których można zaliczyć np.:  $CuH$ ,  $BeH$ ,  $MgH_2$  i inne.

Trzecią grupą wodorków są wodorki o właściwościach metalicznych. Takie wodorki tworzą metale przejściowe oraz itr i lantanowce o ile stosunek atomowy  $H/Me \leq 2$ . Przy wyższej zawartości wodoru, w trójwodorkach  $RH_3$  (R - ziemia rzadka lub Y) właściwości metaliczne zanikają. Metale II, IV i V podgrupy układu okresowego wraz z palladem oraz szereg ich stopów i związków międzymetalicznych pochłania wodór z wydzielaniem ciepła przy ciśnieniu wodoru nawet poniżej 1MPa. W tych warunkach Fe, Co, Ni, Cr i Pt pochłaniają wodór endotermicznie i jedynie w niewielkich ilościach ale pod wysokim ciśnieniem wodoru również one mogą tworzyć wodorki. Na rysunku 1 pokazano rodzaje wodorków tworzonych przez metale [8]. Wśród wodorków wyróżniamy również wodorki kompleksowe. Są to związki typu soli, w których kompleks anionowy zawiera wodór. Tworzą je głównie pierwiastki z 13 grupy układu okresowego. Przykładem może być  $NaAlH_4$ ,  $LiBH_4$ . Związki te są potencjalnymi układami do magazynowania wodoru, ponieważ zawierają odpowiednio 10.5 i 18.2 % wag. wodoru. Wiele stopów i związków międzymetalicznych także może tworzyć wodorki. W szczególności dobrymi absorbentami wodoru są te, które zawierają pierwiastek łatwo pochłaniający wodór. Przykładem takiego związku jest  $LaNi_5$  [1] ale istnieją też wyjątki, a jednym z nich jest na przykład  $PdZr_2$  [9].

H																		He																											
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																																					
		<table border="1"> <tr> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>																Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

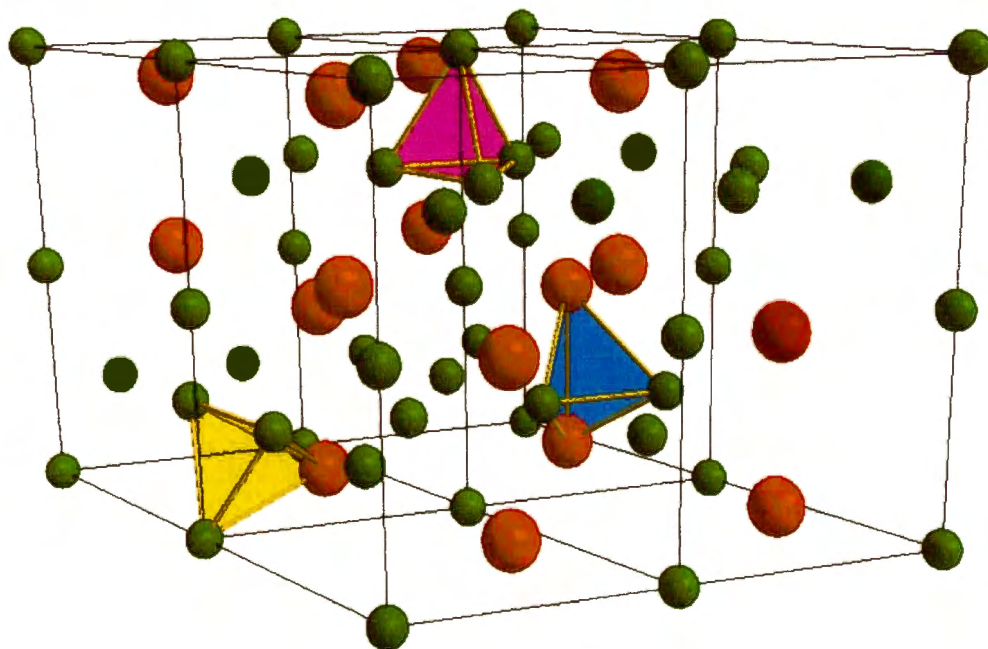
Rysunek 1. Rodzaje wodorków metali [8].

## 1.2. Fazy Lavesa typu $RT_2$ .

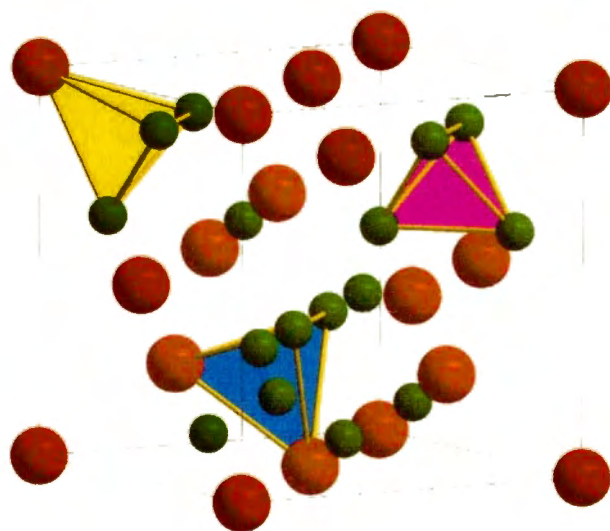
### 1.2.1. Właściwości strukturalne.

Do faz Lavesa zalicza się dużą grupę związków międzymetalicznych. Ze względu na swoje właściwości strukturalne, magnetyczne i elektronowe fazy Lavesa są bardzo ciekawym obiektem badań [10,11]. W ostatnich dekadach szczególnie wiele prac poświęcono absorpcji wodoru w tych fazach ze względu na potencjalne możliwości wykorzystania ich do magazynowania wodoru. Fazy Lavesa należą do klasy faz Franka-Kaspera i wykazują gęsto upakowaną strukturę. Ich ogólny wzór to  $RT_2$  z większym atomem R w centrum 16 atomów wielościanu Franka – Kaspera, podczas gdy mniejszy atom T znajduje się w środku dwudziestościanu. Liczba koordynacyjna dla atomu R wynosi 16 (8 atomów R i 8 atomów T), dla atomu T wynosi 12 (6 atomów R i 6 atomów T). Takie uporządkowanie przestrzenne występuje gdy stosunek promieni  $r_R/r_T \approx 1.225$ . Wśród faz Lavesa wyróżnia się następujące struktury:  $C15 (Fd\bar{3}m)$  – faza kubiczna typu  $MgCu_2$ ,  $C14 (P6_3/mmc)$  – faza heksagonalna typu  $MgZn_2$ , oraz  $C36 (P6_3/cm)$  – faza heksagonalna typu

MgNi<sub>2</sub> [12]. Regularna faza Lavesa C15 występuje np. w przypadku ZrFe<sub>2</sub>, ZrCo<sub>2</sub> i YMn<sub>2</sub>, natomiast strukturę heksagonalną C14 posiadają SmMn<sub>2</sub>, HoMn<sub>2</sub>. W zależności od zastosowanej technologii można – dla tego samego związku - uzyskać obydwa rodzaje faz [13]. Struktury C14 i C15 dla YMn<sub>2</sub> przedstawione są na rysunkach 2 i 3.



Rysunek 2. Struktura C14 typu MgZn<sub>2</sub> wraz z zaznaczonymi lukami międzywęzłowymi na przykładzie YMn<sub>2</sub> (● Mn ● Y).



Rysunek 3. Struktura C15 typu MgCu<sub>2</sub> wraz z zaznaczonymi lukami międzywęzłowymi na przykładzie YMn<sub>2</sub> (● Mn ● Y).

Ze względu na swoją budowę krystalograficzną fazy Lavesa typu  $RT_2$  (R - ziemia rzadka bądź Y; T - metal przejściowy) mogą łatwo absorbować atomy o niedużym promieniu, w szczególności atomy wodoru. Atomy te lokują się w lukach tetraedrycznych utworzonych przez dwa atomy R i dwa atomy T (luki R2T2), jeden atom R i trzy atomy T (luki RT3) względnie przez cztery atomy T (luki T4).

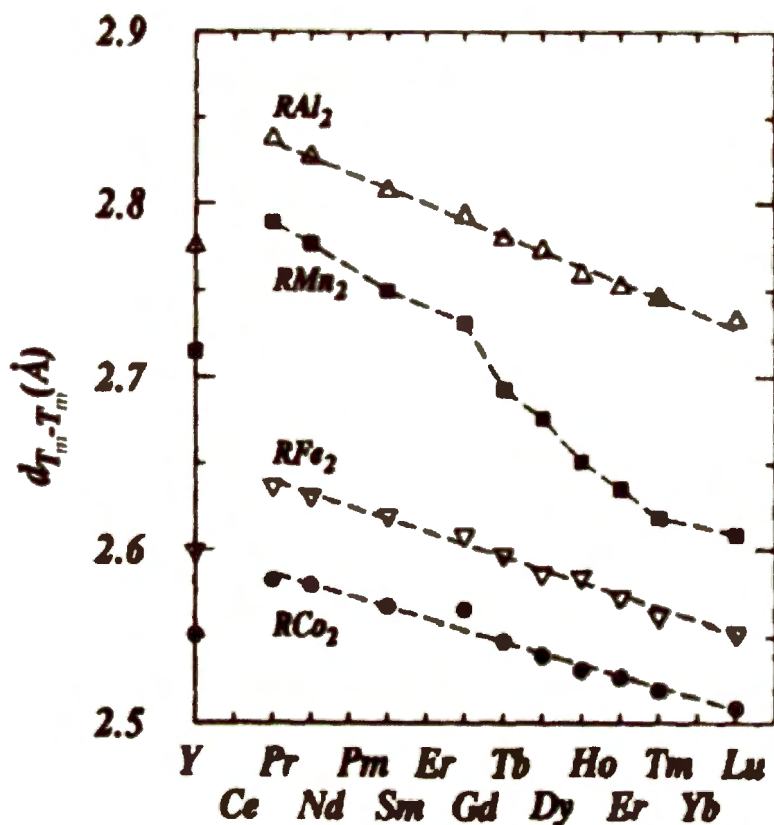
Atomy ziem rzadkich o promieniach rzędu  $1.8 \text{ \AA}$  tworzą większe luki niż metale przejściowe z promieniami atomowymi rzędu  $1.24 \text{ \AA}$ . Korzystając z metody sztywnych kul (przy założeniu, że atomy tworzące luki międzywęzłowe mają promień atomowy rzędu  $1.52 \text{ \AA}$ ) oszacowano, że w luce tetraedrycznej może zmieścić się atom o promieniu  $0.37 \text{ \AA}$ . Ze względu na to ograniczenie pozycje międzywęzłowe zajmować mogą jedynie atomy o małych promieniach atomowych takie jak: H, C, N, O, F, B.

W związkach  $RT_2$  wodór zajmuje głównie pozycje międzywęzłowe typu R2T2, a przy wyższym stężeniu luki RT3. Przy stężeniu wodoru mniejszym, niż 4.5 at.H/f.u. wodór na ogół nie zajmuje luk tetraedrycznych T4 [14].

### 1.2.2. Właściwości magnetyczne.

W fazach Lavesa typu  $RT_2$  w najbliższym sąsiedztwie atomów metali przejściowych znajdują się atomy ziemi rzadkiej i atomy metalu przejściowego przy czym odległość T - T w związku  $RT_2$  jest bardzo zbliżona do odległości międzyatomowych w czystym metalu. Dobierając odpowiednio atom R możemy – w pewnych granicach - zmieniać rozmiar komórki i modyfikować odległość T – T, jak pokazano na rysunku 4 [15]. Przez zmianę tej odległości można modyfikować szerokość pasma 3d oraz położenie poziomu Fermiego, a w konsekwencji wpływać na właściwości magnetyczne materiału.





Rysunek 4. Odległości między atomami metalu przejściowego (oraz glinu) w wybranych związkach międzymetalicznych [15].

Gdy w związkach typu  $RMn_2$  (R – ziemia rzadka) obydwie pierwiastki posiadają momenty magnetyczne, wówczas możliwe są trzy rodzaje oddziaływań magnetycznych:

1. między dwoma atomami manganu
2. między momentami 4f ziemi rzadkiej i momentem manganu
3. między momentami 4f ziemi rzadkiej

Właściwości magnetyczne atomów metali przejściowych pochodzą od niezapełnionej powłoki 3d. Atomy ziem rzadkich mają natomiast niecałkowicie zapełnioną powłokę 4f, a ich momenty magnetyczne są dobrze zlokalizowane na atomach. Funkcja falowa dla elektronów 4f atomów ziemi rzadkiej ma niewielki zasięg w porównaniu z odległościami międzyatomowymi. W związku z tym oddziaływania 4f - 4f są słabe, o czym świadczą niskie temperatury Neela dla związków typu ziemia rzadka - niemagnetyczny metal przejściowy.

Oddziaływanie 3d - 4f jest silniejsze niż 4f - 4f ale słabsze niż 3d-3d. Dla lekkich atomów ziemi rzadkiej obserwuje się ferromagnetyczne sprzężenie momentów magnetycznych 3d i 4f, a dla ciężkich atomów ziem rzadkich momenty magnetyczne 3d i 4f sprzęgają się antyferromagnetycznie [16].

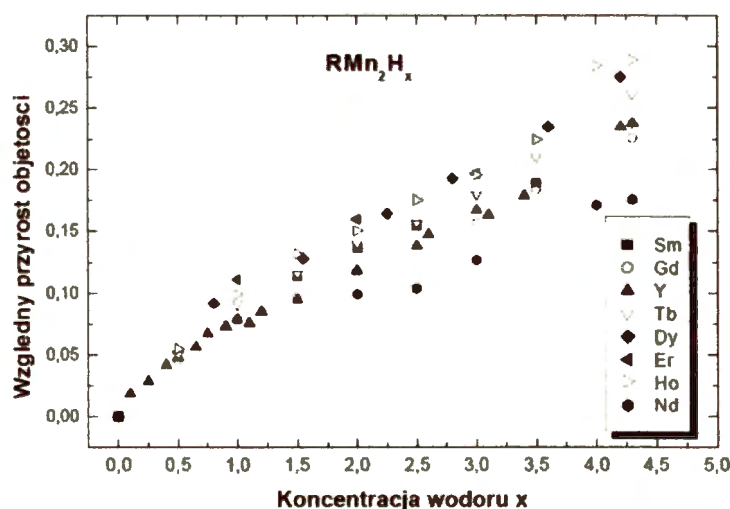
### 1.2.3. Absorpcja wodoru w fazach Lavesa typu $RT_2$ .

Wprowadzenie wodoru do metalu może odbywać się na drodze elektrochemicznej lub przez bezpośrednią reakcję metalu z gazowym wodorem w ustalonych warunkach ciśnienia i temperatury. Absorpcja wodoru zachodzi w procesie dwuetapowym. Na początku molekula wodoru adsorbuje się na powierzchni metalu, a następnie w wyniku oddziaływania z potencjałem powierzchniowym wiązanie między atomami wodoru ulega rozerwaniu i pojedyncze atomy dysocjują oddając elektron do pasma przewodnictwa metalu, a jony wodoru (protony) zaczynają dyfundować pomiędzy atomami metalu. Absorpcja wodoru powoduje ekspansję sieci krystalicznej niekiedy nawet do 30%. Fazy Lavesa typu  $RT_2$ , a w szczególności  $RMn_2$  łatwo pochłaniają znaczne ilości wodoru [13]. Gdy stężenie wodoru nie przekracza 3.5 at./f.u atomy wodoru lokują się głównie w luce międzywęzłowej typu  $R_2T_2$ . Przy dalszym wzroście stężenia wodoru zajęta zostaje luka  $RMn_3$  [14]. Proces absorpcji wodoru jest jednak ograniczony dwoma kryteriami [14]. Pierwsze to kryterium Switendick'a [17] zakładające, że atomy wodoru nie mogą zbliżyć się do siebie na odległość mniejszą niż 2.1 Å, co oznacza, że nie mogą zajmować sąsiednich pozycji międzywęzłowych typu  $R_2Mn_2$ . Drugim kryterium opisującym sposób obsadzania pozycji międzywęzłowych przez wodór jest kryterium Westlake'a [18], które oparte jest na najprostszym modelu sztywnych kul. Mówi ono, że atom wodoru może zmieścić się w luce międzywęzłowej o promieniu nie mniejszym niż 0.37 Å (należy również nadmienić, iż atomy wodoru nie muszą lokować się w środku wyżej opisanych luk tetraedrycznych; zostało to potwierdzone w artykule [3]). Kryterium Switendick'a, potwierdzone w pomiarach neutronowych [19,20], w znacznym stopniu decyduje o maksymalnej zawartości zaabsorbowanego wodoru. Na podstawie tego kryterium Shoemaker [21] oszacował, że maksymalne stężenie wodoru w fazach Lavesa typu  $RT_2$  wynosi 6 at.H/f.u. Maksymalna zawartość wodoru, jaką uzyskiwano w fazach Lavesa typu  $RT_2$  (R = Er, Y; T = Fe, Mn) do 2004 roku nie przekraczała jednak wartości 4.5 at.H/f.u. [7,22,23]. Zastosowanie ciśnień wodoru rzędu 1 GPa doprowadziło do otrzymania szeregu nowych wodorków na osnowie faz Lavesa, m.in. ortorombowych wodorków  $YFe_2H_5$

i  $\text{ErFe}_2\text{H}_5$  [7]. Pierwszym zsyntetyzowanym wodorkiem typu  $\text{RMn}_2\text{H}_x$  (gdzie  $x > 5$ ) był  $\text{YMn}_2\text{H}_6$ , otrzymany z fazy regularnej  $\text{C15 YMn}_2$  [6,7]. Wodorek  $\text{YMn}_2\text{H}_6$  w przeciwieństwie do międzywęzłowych wodorków  $\text{YMn}_2\text{H}_x$  (gdzie  $x < 5$ ) jest wodorkiem kompleksowym, o strukturze regularnej (grupa przestrzenna  $Fm\bar{3}m$ ), który nie powstał w wyniku prostej ekspansji sieci, lecz przez całkowitą jej rekonstrukcję. W tej nowej strukturze atom Mn w pozycji 4a (Mn1) otoczony jest przez 6 atomów wodoru (deuteru), podczas gdy atomy Y wraz z pozostałymi atomami Mn zajmują statystycznie pozycję 8c. Dla wodorków  $\text{RMn}_2\text{H}_x$  ( $x < 5$ ), przyrost objętości w temperaturze pokojowej nie jest liniową zależnością stężenia wodoru (rysunek 5). Niezależnie od rodzaju związku obserwuje się szybki wzrost objętości dla małych stężeń wodoru, a następnie wzrost o charakterze parabolicznym. Takie zachowanie może być wyjaśnione poprzez zależność pomiędzy przyrostem objętości i ściśliwością, zaproponowaną przez Hiratę [24]:

$$\frac{V}{V_0} = \left( (K_0 + K'x) / K_0 \right)^{\frac{1}{K'}}$$

gdzie,  $K_0$  to moduł ściśliwości objętościowej dla czystego materiału ( $x = 0$ ), a  $K'$  jest pierwszą pochodną modułu ściśliwości względem  $x$ . Wyrażenie to dobrze opisuje zależność eksperymentalną. W zakresie małych stężeń ( $x \leq 1$ ) przyrost objętości w niewielkim stopniu zależy od rodzaju R ale przy stężeniach wyższych ( $x \approx 4.5$ ), kiedy obsadzone są luki  $\text{RMn}_3$  przyrost ten jest większy dla cięższych pierwiastków ziem rzadkich i osiąga najwyższą wartość dla  $\text{HoMn}_2\text{H}_x$ .



Rysunek 5. Zależność względnego przyrostu objętości od stężenia wodoru ( $x$ ) w wybranych wodorkach  $\text{RMn}_2\text{H}_x$  ( $R = \text{Sm, Gd, Y, Tb, Dy, Er, Ho, Nd}$ ) [1,24].

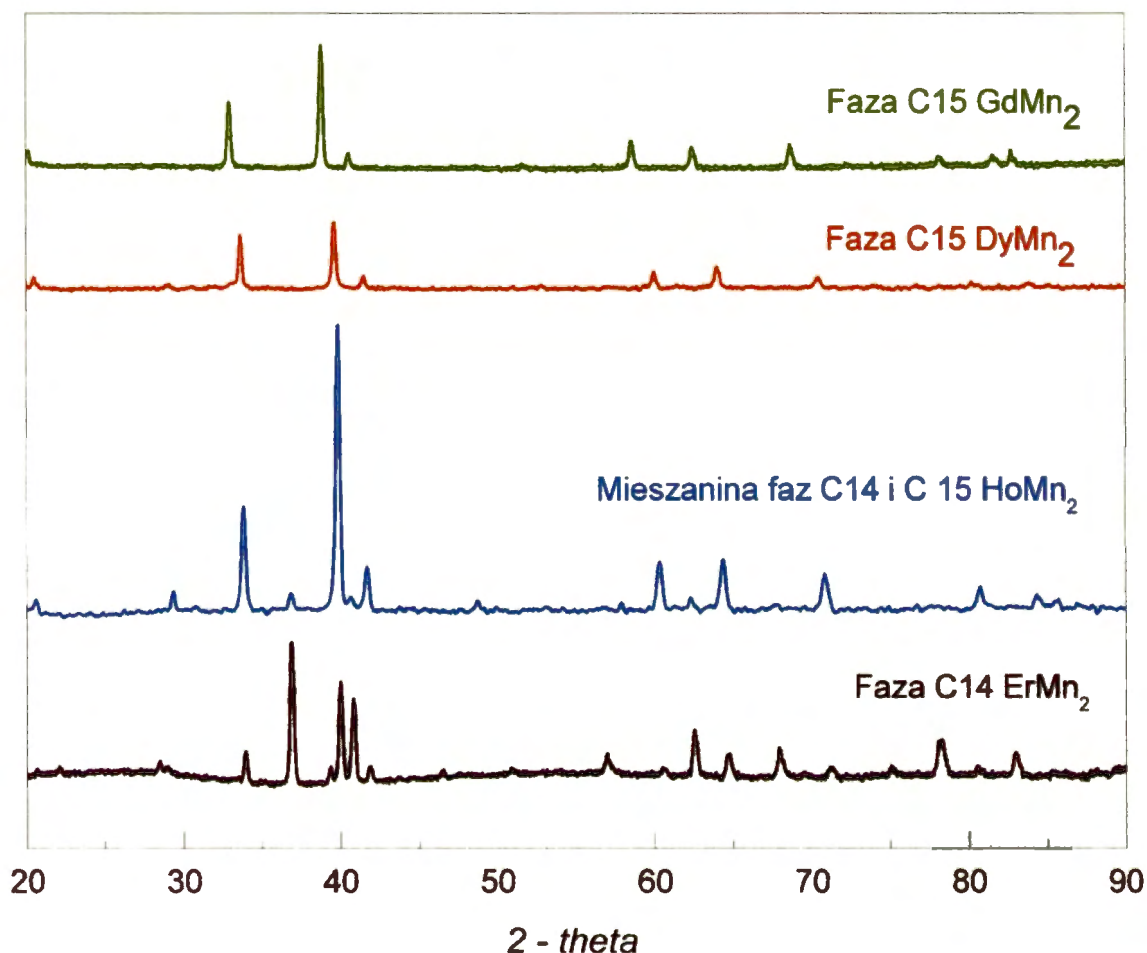
### 1.3. Fazy Lavesa typu $\text{RMn}_2$ (R = Er, Dy, Ho, Gd).

#### 1.3.1. Właściwości strukturalne układów $\text{RMn}_2$ .

Fazy Lavesa typu  $\text{RMn}_2$ , zależnie od procesu wytwarzania, mogą krystalizować w strukturze C14 (rysunek 2) lub C15 (rysunek 3). Struktura C15 to regularna struktura kubiczna centrowana powierzchniowo. Jej komórka elementarna jest zbudowana z 24 atomów (16 atomów Mn i 8 atomów R) czyli 8 moli związku. Mangan zajmuje pozycję 16d, a ziemia rzadka pozycję 8a. Mn w tej strukturze otoczony jest w odległości  $a\sqrt{2}/4$  przez 6 atomów Mn i w odległości  $a\sqrt{11}/8$  przez 6 atomów R ( $a$  – parametr sieciowy). Atom R otoczony jest w odległości  $a\sqrt{11}/8$  przez 12 atomów Mn i w odległości  $a\sqrt{3}/4$  przez 4 atomy ziemi rzadkiej [25]. Zarówno w strukturze C14 jak i C15 wyróżniamy analogiczne luki międzywęzłowe. Są to trzy rodzaje luk tetraedrycznych,  $\text{R}_2\text{Mn}_2$  (96g),  $\text{RMn}_3$  (32e) oraz  $\text{Mn}_4$  (8b), w których może lokować się wodór. W pracy Ivey'a stwierdzono, że luka  $\text{Mn}_4$  może być obsadzana tylko w szczególnych warunkach [14]. Struktura C14 to układ heksagonalny z grupą przestrzenną  $P6_3/mmc$ . Jej komórka elementarna zawiera 4 atomy ziemi rzadkiej (pozycja 4f) i 8 atomów manganu. Dwa Mn zajmują pozycję 2a, a sześć pozostałych pozycję 6h. Atomy manganu tworzą czworościany, pomiędzy którymi znajdują się atomy R. W tabeli nr 1 przedstawiono notację Wyckoff'a oraz liczbę luk międzywęzłowych w komórkach typu C14 oraz C15. Na rysunku 6 przedstawione są widma dyfrakcyjne dla opisywanych faz  $\text{RMn}_2$  o strukturze regularnej C15, heksagonalnej C14 i mieszanej C14+C15.

Rodzaj luki	H/f.u.	Rodzaj struktury	
		C15	C14
$\text{R}_2\text{Mn}_2$	12	96g	24l, 12k, 6h <sub>1</sub> , 6h <sub>2</sub>
$\text{RMn}_3$	4	32e	12k, 4f
$\text{Mn}_4$	1	8a	4e

Tabela 1. Notacje wg Wyckoff'a oraz opis luk międzywęzłowych dla komórek C15 i C14 [14].

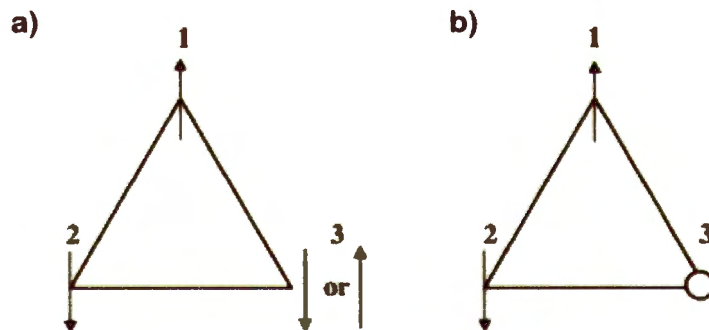
Rysunek 6. Widma dyfrakcyjne dla faz  $\text{RMn}_2$  ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd}$ ).

### 1.3.2. Właściwości magnetyczne układów $\text{RMn}_2$ .

Struktura magnetyczna układów  $\text{RMn}_2$  jest bardzo złożona. Właściwości magnetyczne Mn uzależnione są od odległości Mn - Mn w sieci krystalicznej, natomiast momenty magnetyczne ziemi rzadkiej są zlokalizowane na samych atomach. Odległość między atomami manganu związana jest z parametrem sieciowym  $a$  w przypadku struktury C15 oraz z zastępczym parametrem  $a^* = (\sqrt{3}ca^2)^{1/3}$  dla struktury C14 (gdzie parametry  $a$  i  $c$  są parametrami komórki heksagonalnej). Istnieje krytyczna odległość  $d_{cr} = 2.66 \text{ \AA}$ , powiązana z wielkością parametru sieciowego, wynoszącego zarówno dla struktury regularnej jak i dla heksagonalnej  $a_{cr} = 7.54 \text{ \AA}$  [26]. Gdy odległość Mn-Mn jest mniejsza niż  $d_{cr}$  moment

magnetyczny manganu  $\mu_{Mn}$  zanika, ponieważ nie jest spełnione kryterium Andersona dla wytworzenia momentów magnetycznych [27]. Powyżej wielkości  $d_{cr}$  moment magnetyczny atomów manganu jest większy niż  $2 \mu_B$  i wzrasta liniowo wraz ze wzrostem  $a$  lub  $a^*$ . Odległość krytyczna  $d_{cr}$  została wyznaczona eksperymentalnie [28]. Szereg interesujących właściwości związków  $RMn_2$  wynika stąd, że są one układami wykazującymi efekt frustracji oddziaływań, co przedstawione jest schematycznie na rysunku 7, a rozumiane jest w następujący sposób:

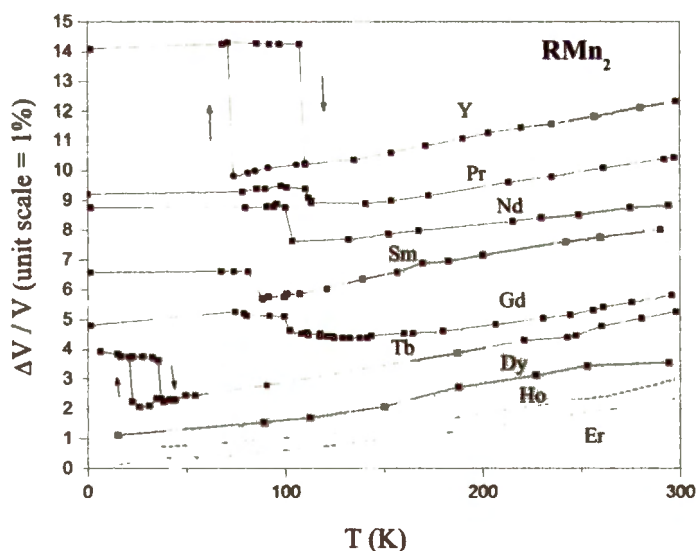
w określonych warunkach (np. przy obniżaniu temperatury) układ, w którym występują spiny dąży do obniżenia swojej energii na drodze uporządkowania np. antyferromagnetycznego. Jest to możliwe dla sytuacji pokazanej na rysunku (b), gdzie układ jest stabilny. Inaczej wygląda sytuacja na rysunku (a), gdzie spośród trzech spinów tylko dwa mogą jednocześnie ustawić się antyrównolegle. Taka sytuacja określana jest jako geometryczna frustracja magnetyczna (geometric magnetic frustration), która może prowadzić do szczególnych właściwości magnetycznych.



Rysunek 7. Trzy magnetyczne atomy na trójkątnej sieci ;  $\circ$  stan niemagnetyczny[27].

Frustracja momentu na atomie 3 może być wyeliminowana przez uzyskanie trwałego momentu magnetycznego. Jest to powodem, który wpływa na tworzenie niejednorodnych magnetycznie faz w związkach typu  $RMn_2$  [29]. Jednak trudno stwierdzić jednoznacznie czy Mn w swoim niemagnetycznym stanie ma  $\mu_{Mn} = 0$  czy też jego spiny fluktuują pomiędzy orientacją góra i dół przyjmując wartość zero w wyniku uśrednienia tych fluktuacji. W większości związków, w których odległość Mn-Mn przekracza wartość krytyczną  $d_{cr}$  podsieć krystalograficzna ulega dystorsji wraz z początkiem porządkowania magnetycznego redukując przy tym frustrację [30].

Dla układów  $\text{RMn}_2$  rozróżniamy dwa magnetyczne podukłady [13]. Mogą być tworzone poprzez zlokalizowane elektrony 4f atomu R oraz przez swobodne elektrony 3d manganu. Pomiary rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury wykazały przejście fazowe drugiego rzędu dla  $\text{ErMn}_2$ ,  $\text{HoMn}_2$  i  $\text{DyMn}_2$ . Wiąże się to z porządkowaniem podsieci ziemi rzadkiej w niskiej temperaturze, przy czym atomy manganu nie posiadają momentu magnetycznego [31, 32, 33, 34]. Z kolei  $\text{TbMn}_2$ ,  $\text{GdMn}_2$ ,  $\text{SmMn}_2$ ,  $\text{PrMn}_2$  i  $\text{YMn}_2$  wykazują przejście fazowe rzędu pierwszego [35,36].  $\text{YMn}_2$  jest antyferromagnetykiem z  $\mu_{Mn} \approx 2,7\mu_B$  poniżej temperatury Neela ( $T_N$ ) = 100 K [37]. Przemiana fazowa zachodząca przy 100 K jest przemianą pierwszego rodzaju, a towarzyszy jej zmiana objętości rzędu 5% oraz porządkowanie magnetyczne (rysunek 8). Związana jest ona z częściowym obniżeniem momentów magnetycznych na manganie w  $T_N$ . Magnetyzm związków  $\text{RMn}_2$  zależy od odległości między atomami manganu w sieci [38,39]. Dla  $\text{DyMn}_2$  oraz  $\text{HoMn}_2$ , gdzie odległość krytyczna jest osiągnięta, bądź przekroczona, tylko 25% atomów manganu osiąga moment magnetyczny w związku z silną polaryzacją układu ze strony pozostałych magnetycznych atomów [40].



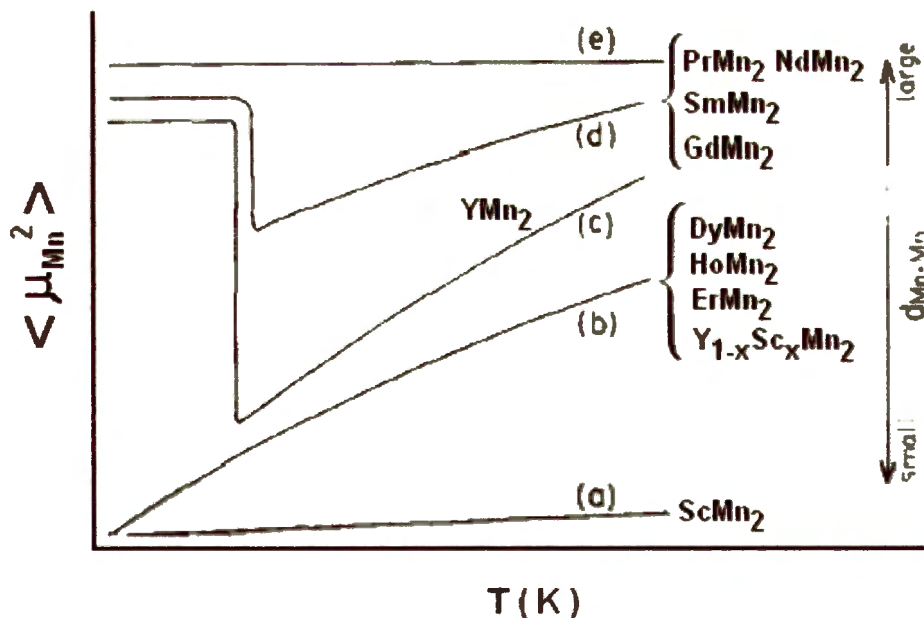
Rysunek 8. Zależność ekspansji sieci od temperatury dla faz Lavesa  $\text{RMn}_2$  ( $R = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) [34].

Skokowe zmiany objętości komórki elementarnej dla układów  $\text{RMn}_2$  ( $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) są spowodowane przejściem fazowym pierwszego rodzaju pomiędzy stanem magnetycznym i niemagnetycznym.

W temperaturach poniżej 100 K  $\text{GdMn}_2$  jest ferrimagnetykiem. Przy 40 K zachodzi w nim przejście fazowe drugiego rodzaju. Związane jest ono z porządkowaniem podsieci ziemi rzadkiej. Moment magnetyczny na atomie gadolinu mierzony w temperaturze 4.2 K i w polu magnetycznym rzędu 30 T wynosi około  $5 \mu_B$ . Dla tego związku moment magnetyczny na Mn szacuje się na 1.5 do  $2 \mu_B$  [34].

W pracy Wady [39] opisana jest zależność kwadratu momentu magnetycznego od temperatury (rysunek 9) dla szeregu faz Lavesa zawierających mangan. Wraz ze zmianą odległości Mn-Mn obserwuje się zmianę właściwości magnetycznych związków  $\text{RMn}_2$ . Na wykresie oznaczono grupy związków o różnych właściwościach magnetycznych:

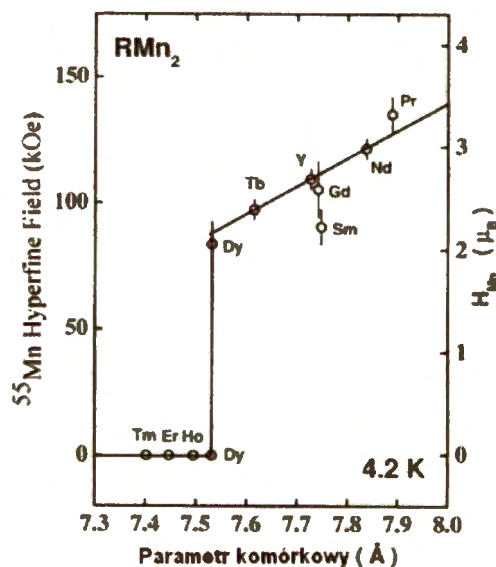
- paramagnetyki Pauliego
- stan antyferromagnetyczny lub blisko ferromagnetyczny
- układy typu inwaru ( $\text{YMn}_2$ )
- układy typu inwaru ( $\text{PrMn}_2$ ,  $\text{NdMn}_2$ ,  $\text{GdMn}_2$ )
- układy ze zlokalizowanym momentem magnetycznym.



Rysunek 9. Zależność  $\langle \mu_{\text{Mn}}^2 \rangle$  od temperatury dla faz  $\text{RMn}_2$  [39].



Stosując technikę NMR Yoshimura [41] wyznaczył momenty magnetyczne na atomach manganu w związkach typu  $\text{RMn}_2$ . Przeprowadzone przez niego badania potwierdziły nieciągłość właściwości przy parametrze sieciowym  $a \approx 7.55 \text{ \AA}$  i odpowiadającej jemu odległości krytycznej  $d_{cr} \approx 2.67 \text{ \AA}$  (rysunek 10).



Rysunek 10. Zmiana momentu magnetycznego i pola nadsubtelnego na jądrami  $^{55}\text{Mn}$  w związkach  $\text{RMn}_2$  w funkcji długości parametru sieciowego [41].

W tabeli nr 2 zestawione są wyniki pomiarów magnetycznych dla omawianych w tym rozdziale faz Lavesa typu  $\text{RMn}_2$ .

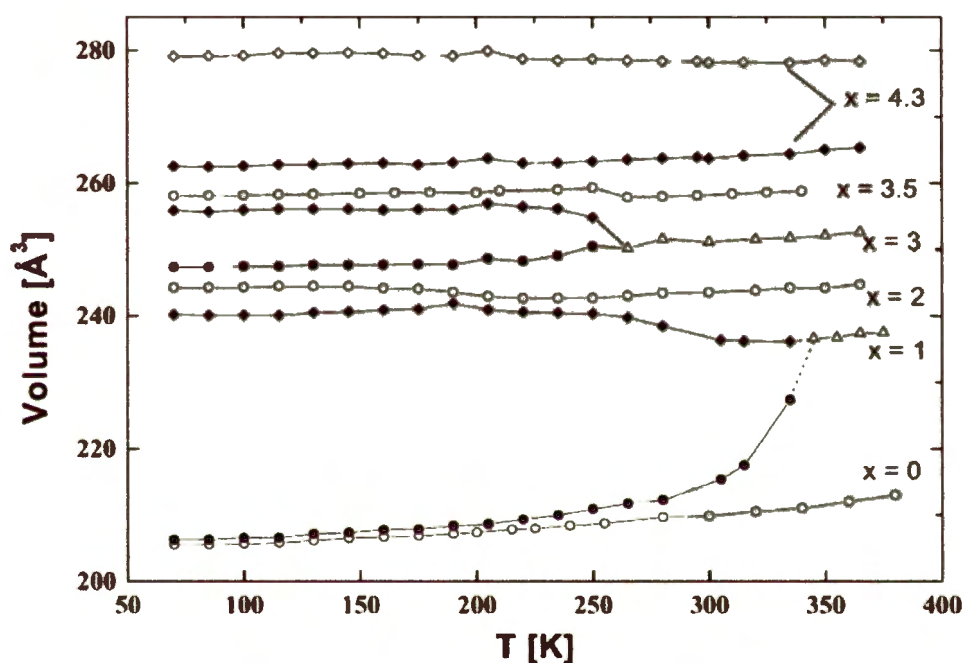
Związek	$\mu_S$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ ) 4.2 K	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$T_C$ (K)	$\theta_P$ (K)
$\text{ErMn}_2$	8.8	9.5	15	10
$\text{DyMn}_2$	8.9	11.2	35	36
$\text{HoMn}_2$ (regularny)	6.4	9.7	26	27
$\text{HoMn}_2$ (heksagonalny)	9.7	10.9	28	25
$\text{GdMn}_2$	3.9	8.5	110	60

Tabela 2. Wyniki pomiarów magnetycznych dla związków  $\text{RMn}_2$  ( $R = \text{Er, Dy, Ho, Gd}$ ) [42,43].

## 1.4. Właściwości strukturalne i magnetyczne wodorków $\text{RMn}_2\text{H}_x$ .

### 1.4.1. $\text{ErMn}_2\text{H}_x$ .

Na rysunku 11 przedstawione są temperaturowe zależności objętości komórek elementarnych dla wodorków  $\text{ErMn}_2\text{H}_x$  o różnej koncentracji wodoru. Powyżej temperatury 345 K wodorki, dla których  $x < 4,3$  występują jako jednorodna faza heksagonalna [5].



Rysunek 11. Temperaturowa zależność objętości komórki dla wodorków  $\text{ErMn}_2\text{H}_x$  ( $0 \leq x \leq 4.3$ ) [5, 47].

Przy obniżaniu temperatury wodorki  $\text{ErMn}_2\text{H}_1$  i  $\text{ErMn}_2\text{H}_3$  dzielą się na dwie fazy heksagonalne o mniejszej i o większej zawartości wodoru. Wodorki  $\text{ErMn}_2\text{H}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{H}_{3.5}$  są jednofazowe w całym przedziale ale w określonych temperaturach sieć ich ulega dystorsji. Jednofazowy charakter zachowują także wodorki  $\text{ErMn}_2\text{H}_4$  i  $\text{ErMn}_2\text{H}_{4.6}$  [44] ale wodorek o składzie pośrednim ( $\text{ErMn}_2\text{H}_{4.3}$ ) w całym zakresie temperatur występuje w postaci dwóch faz heksagonalnych.

$\text{ErMn}_2\text{H}_1$  przy około 345 K ulega rozpadowi na dwie fazy heksagonalne. Pierwszą z nich jest faza  $\beta_0$  zbliżona do czystego  $\text{ErMn}_2$  z zawartością wodoru  $x = 0.01$  drugą fazą  $\beta_r$  zbliżona do czystego  $\text{ErMn}_2\text{H}_2$ . Segregacja ta ma charakter rozpadu spinodalnego (jest ona

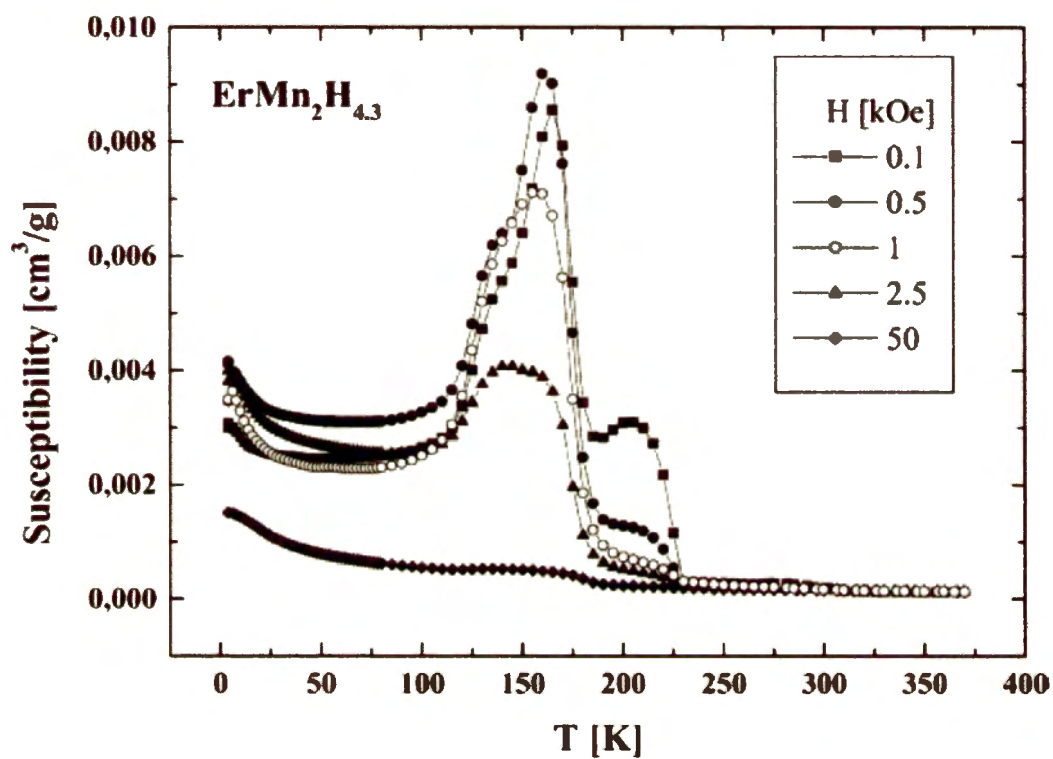
analogiczna do tego, który obserwowano w  $TbMn_2H_x$  i  $GdMn_2H_x$  [4,5]). Dla wodorku  $ErMn_2H_2$  pomiary rentgenowskie wykazały jedynie pojawienie się dystorsji trójskośnej (grupa przestrzenna  $P1$ ) w okolicy 210 K. Dystorsja jest niewielka; różnica parametrów sieciowych jest rzędu 0.02 Å, różnica kątów  $\beta$  i  $\alpha$  wynosi  $\sim 0.6^\circ$ , a zmiana kąta  $\gamma$  nie przekracza  $0.07^\circ$ .

$ErMn_2H_3$  ulega rozpadowi na dwie fazy heksagonalne  $ErMn_2H_{2.53}$  i  $ErMn_2H_{3.41}$ . Faza  $ErMn_2H_{3.41}$  ma objętość zbliżoną do  $ErMn_2H_{3.5}$ . Początek rozpadu spinodalnego w 260 K zachodzi równocześnie ze wzrostem objętości dla  $ErMn_2H_{3.5}$ . Zachodząca w tej temperaturze dystorsja  $ErMn_2H_{3.5}$  zmienia grupę przestrzenną tego wodorku na  $P2_1/m$ .

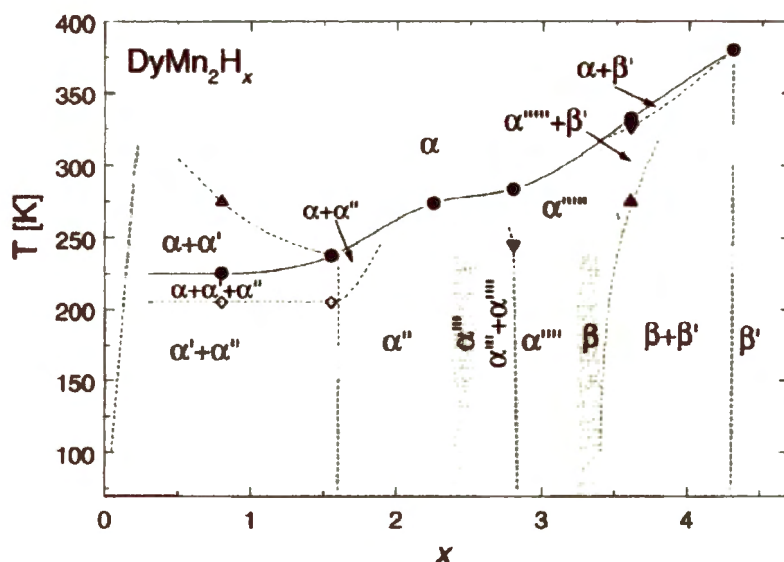
$ErMn_2H_{4.3}$  składa się z dwóch faz heksagonalnych o zawartości wodoru  $x = 3.9$  i  $x = 4.8$  w całym zakresie temperatur. Nawet dłuższe wygrzewanie próbki nie jest w stanie doprowadzić do jej ujednorodnienia.

Absorpcja wodoru powoduje zmiany właściwości magnetycznych  $ErMn_2$ . Analiza wyników pomiarów magnetycznych w zależności od temperatury i pola magnetycznego wskazuje na ukośne lub współliniowe uporządkowanie antyferromagnetyczne w układach  $ErMn_2H_x$ . Takie ułożenie spinów jest uzależnione od oddziaływania momentów magnetycznych erbu i manganu [45]. Niska magnetyzacja może wskazywać na ferrimagnetyczne ukośne ułożenie spinów w  $ErMn_2H_x$ , a jej temperaturowa zależność jest interpretowana przez uwzględnienie różnych oddziaływań pomiędzy podsieciami erbu i manganu. Najbardziej współliniowa struktura antyferromagnetyczna może występować dla  $x = 2$ . Jednak dla  $2 < x < 4.3$  magnetyzacja nie osiąga stanu nasycenia, przynajmniej w polu magnetycznym 55 kOe. Wskazuje to na istnienie silnego sprzężenia o charakterze antyferromagnetycznym. Moment magnetyczny mierzony w polu  $H=100$  Oe dla  $ErMn_2H_{3.5}$  wykazuje anomalię przy 260 K a więc w okolicy temperatury, w której pojawia się dystorsja strukturalna (rysunek 11). Dla  $ErMn_2H_{4.3}$  porządkowanie magnetyczne dla fazy o wyższym stężeniu wodoru zachodzi prawdopodobnie już powyżej 380 K.  $ErMn_2H_{4.3}$  składa się z dwóch faz heksagonalnych  $ErMn_2H_{3.9}$  i  $ErMn_2H_{4.8}$ . Skomplikowany charakter właściwości magnetycznych tego wodorku ilustrują zależności podatności magnetycznych od temperatury dla różnych wartości przyłożonego pola magnetycznego, przedstawione na rysunku 12. W przedziale 50-100 K podatność magnetyczna prawie nie zależy od temperatury. Anomalie pojawiają się w wyższych temperaturach. W temperaturach 150 – 160 K obserwuje się maksimum podatności magnetycznej, po którym około 180 K następuje jej gwałtowny spadek. Dalszy ostry spadek podatności pojawia się przy 225 K. Niestety, szczegółowa interpretacja takiego

przebiegu podatności magnetycznej nie była możliwa z uwagi na wielofazowy charakter wodorku o tym składzie [5].



Rysunek 12. Podatności magnetycznej w funkcji temperatury i pola magnetycznego dla  $\text{ErMn}_2\text{H}_{4.3}$ [5].

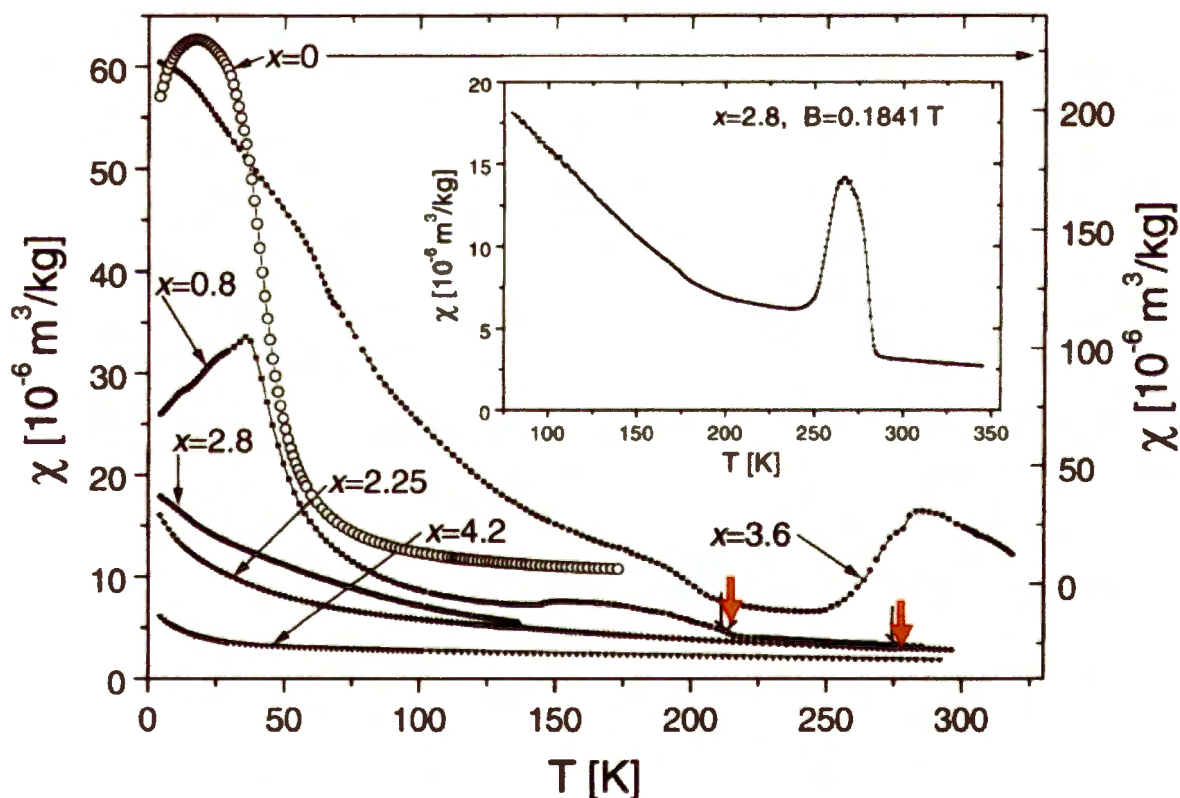
1.4.2.  $\text{DyMn}_2\text{H}_x$ .Rysunek 13. Diagram fazowy dla wodorków w układzie  $\text{DyMn}_2 - \text{H}_2$  [3, 46].

Na podstawie badań strukturalnych dla wodorków  $\text{DyMn}_2\text{H}_x$ , gdzie  $x = 0.8, 1.55, 2.25, 2.8, 3.6$  i  $4.2$  sporządzono diagram fazowy (rysunek 13) [3]. Fazy regularne z symetrią  $C15$  oznaczono jako  $\alpha$ , natomiast przez  $\beta$  określono fazy o strukturze romboedrycznej. Fazy, dla których obszary stabilności nie są ściśle określone oznaczono dwoma szarymi paskami. W zakresie temperatur powyżej temperatury pokojowej, a dla  $x > 3$  w zakresie powyżej 350 K występuje regularna faza  $\alpha$ . Pierwszy stabilny wodorek w zakresie temperatur 77 – 200 K to faza  $\alpha''$  -  $\text{DyMn}_2\text{H}_{1.6}$ . W zakresie stężeń  $1.6 < x < 3.0$  stwierdzono występowanie trzech różnych faz:  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$  i  $\alpha''''$  ale zakresy ich występowania nie zostały ściśle określone [3]. Wodorek  $\text{DyMn}_2\text{H}_{2.25}$  zachowuje strukturę regularną aż do 70 K. W okolicy 275 K następuje skokowy spadek parametru sieciowego, któremu towarzyszy początek porządkowania magnetycznego. Strukturę regularną ma również wodorek  $\text{DyMn}_2\text{H}_{2.8}$  ale poniżej 250 K następuje wytrącenie się drugiej fazy ( $\alpha'''$ ) prawdopodobnie także regularnej ale o mniejszym parametrze. W zakresie niskich temperatur i w zakresie  $2.25 < x < 2.8$  faza  $\alpha'''$  występuje samodzielnie. Wodorek  $\text{DyMn}_2\text{H}_{3.6}$  wykazuje metastabilność w okolicy temperatury pokojowej. Bezpośrednio po syntezie miał on postać jednofazowej struktury kubicznej. Schłodzenie do 70 K prowadziło do powstania mieszaniny dwufazowej, która pozostawała trwała podczas ogrzewania do 330 K. Faza mniejszościowa ( $\beta'$ ) miała symetrię romboedryczną o parametrze sieciowym zbliżonym do

wodorku  $\text{DyMn}_2\text{H}_{4.2}$ . Faza większościowa ( $\beta$ ) posiada strukturę regularną w temperaturze pokojowej ale po schłodzeniu poniżej 280 K przechodzi w strukturę romboedryczną. Widma dyfrakcyjne dla faz  $\beta$  i  $\beta'$  wykazuje taką samą grupę przestrzenną  $R\bar{3}m$  [46] z tym, że romboedryczna dystorsja dla fazy  $\beta$  jest wyraźnie mniejsza niż dla fazy  $\beta'$ .

Również  $\text{DyMn}_2\text{H}_{4.2}$  krystalizuje w strukturze regularnej w temperaturze powyżej 375 K. W tej temperaturze ulega przejściu fazowemu pierwszego rodzaju do romboedrycznej fazy  $\beta'$  z równoczesnym wzrostem objętości rzędu 1.3%. Faza  $\beta'$  jest trwała do 70 K.

Na rysunku 14 przedstawione są temperaturowe zależności podatności magnetycznych mierzone w polu magnetycznym  $H = 0.44$  T dla wodorków  $\text{DyMn}_2\text{H}_x$  ( $x = 0, 0.8, 2.25, 2.8, 3.6, 4.2$ ).



Rysunek 14. Zmiana podatności magnetycznej w funkcji temperatury w polu magnetycznym  $H = 0,44$  T dla  $\text{DyMn}_2\text{H}_x$  ( $x = 0, 0.8, 2.25, 2.8, 3.6, 4.2$ ) [3,46].

Temperatury porządkowania magnetycznego dla  $x = 0.8$  i  $2.25$  zostały oznaczone pionowymi strzałkami ( $\downarrow$ ). Porównując zmiany podatności magnetycznej dla  $\text{DyMn}_2$  i jego wodorków widać duży wzrost temperatury porządkowania magnetycznego od około 40K

[38] dla  $\text{DyMn}_2$  do temperatury powyżej temperatury pokojowej dla  $\text{DyMn}_2\text{H}_{3.6}$ . Ze względu na to, że w niskich temperaturach  $\text{DyMn}_2\text{H}_{0.8}$  rozdziela się na dwie fazy  $\alpha'$  i  $\alpha''$ , przejście magnetyczne w 213 K może być powiązane z wytrąceniem magnetycznie uporządkowanej fazy  $\alpha''$ . Ostry wzrost podatności magnetycznej ( $\chi$ ) w temperaturze poniżej 70 K może wynikać z porządkowania magnetycznego zachodzącego w ubogiej w wodór fazie  $\alpha'$ .

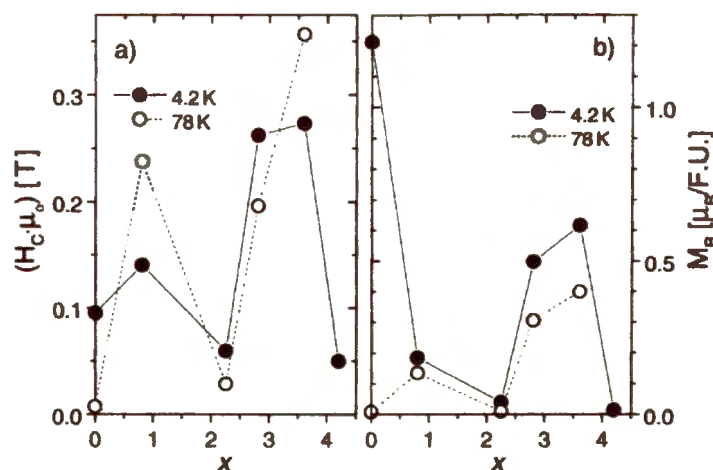
Dla  $\text{DyMn}_2\text{H}_{2.25}$  wykryto tylko jedno przejście fazowe występujące przy 274 K związane z niewielkim wzrostem podatności przy 277 K. Takie zachowanie, jeśli wziąć pod uwagę raczej niewielkie wartości  $\chi$  wskazuje na antyferromagnetyczny charakter fazy  $\alpha''$ .

W temperaturach poniżej 150 K podatność  $\chi$  wodorku  $\text{DyMn}_2\text{H}_{2.8}$  rośnie szybciej aniżeli dla wodorku  $\text{DyMn}_2\text{H}_{2.25}$ . Pomiary magnetyczne na wadze Cahna wykazują porządkowanie magnetyczne przy 280 K, o którym świadczy skokowy wzrost  $\chi$  wskazujący na obecność ferromagnetycznych składowych w strukturze magnetycznej tego związku. Ostry spadek wartości  $\chi$  dla niższych temperatur świadczy o przejściu do struktury antyferromagnetycznej. Wraz z dalszym obniżaniem temperatury stopniowo wzrasta udział składnika ferromagnetycznego.

$\text{DyMn}_2\text{H}_{3.6}$  powyżej temperatury pokojowej ma właściwości ferrimagnetyczne, natomiast poniżej 270 K wykazuje silny spadek podatności magnetycznej świadczący o przemianie magnetycznej zachodzącej w tym związku. Przemiana ta może towarzyszyć przejściu strukturalnemu  $\alpha'''''' \rightarrow \beta$ , w którym następuje dystorsja romboedryczna. Tym samym faza  $\beta$  miałaby uporządkowanie antyferromagnetyczne silniejsze niż faza  $\alpha''''''$ . Anomalia w okolicy 202 K i dalszy przebieg podatności poniżej tej temperatury wskazują na rosnący udział porządkowania ferrimagnetycznego.

Spośród wszystkich tu omawianych wodorków  $\text{DyMn}_2\text{H}_{4.2}$  w przedziale temperatur 300 – ~0 K posiada najniższe wartości  $\chi$  co świadczy o paramagnetycznym lub antyferromagnetycznym charakterze tego związku.

Pomiary pętli histerezy w polu magnetycznym 5.5 T w temperaturach 4.2 i 78 K wykazały, że tylko w przypadku  $\text{DyMn}_2$  w 4.2 K pojawiała się tendencja do osiągnięcia stanu nasycenia magnetycznego. Ekstrapolacja magnetyzacji do nieskończonej dużej wartości pola dawała dla  $\text{DyMn}_2$  wynik rzędu  $8.5 \mu_B/\text{f.u.}$  Wyznaczone wartości koercji  $H_C$  i remanencji  $M_R$  w funkcji stężenia wodoru ( $x$ ) dla wodorków  $\text{DyMn}_2\text{H}_x$  pokazano na rysunku 15.



Rysunek 15. Zależność koercji  $H_C$  i remanencji  $M_R$  w funkcji stężenia wodoru ( $x$ ) dla  $\text{DyMn}_2\text{H}_x$  [46].

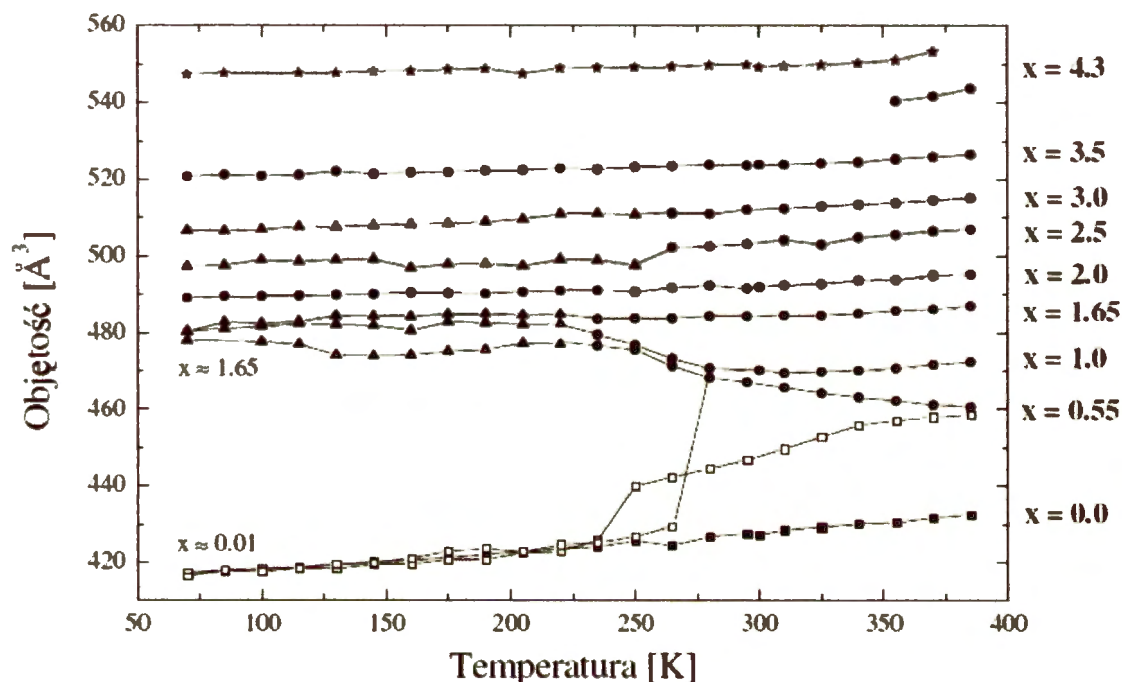
Obydwie zależności wykazują minima dla  $x = 2.25$  i  $x = 4.2$ , co potwierdza antyferromagnetyczne właściwości tych związków. Duże wartości  $H_C$  i  $M_R$  dla  $x = 2.8, 3.6$  w temperaturach 4.2 i 78 K potwierdzają ferrimagnetyczny charakter tych związków.

Szczególnym przypadkiem jest dwufazowy wodorek o składzie  $\text{DyMn}_2\text{H}_{0.8}$ . Jego niska pozostałość magnetyczna ( $M_R = 0.184 \mu_B / \text{f.u.}$ ) w temperaturze 4,2 K jest zbliżona do wartości  $M_r = 0.135 \mu_B / \text{f.u.}$  w 78 K gdzie tylko faza  $\alpha''$  jest uporządkowana magnetycznie, a wkład fazy  $\alpha'$  do magnetyzacji całości w 4.2 K jest niewielki. Taki nieoczekiwany wynik świadczyłby o tym, że już niewielka ilość wodoru rozpuszczonego w  $\text{DyMn}_2$  (faza  $\alpha'$ ) silnie modyfikuje właściwości magnetyczne materiału powodując przejście od ukośnej struktury ferrimagnetycznej do struktury niemal całkowicie antyferromagnetycznej. Interpretacja taka mogłaby być zweryfikowana przez zbadanie właściwości magnetycznych kilku próbek o składach z zakresu  $0 < x < 0,8$ . Wartości  $H_C$  i  $M_r$  wodorku  $\text{DyMn}_2\text{H}_{0.8}$  wynikają z właściwości fazy  $\alpha''$  i świadczą o tym, że faza ta nie jest czystym antyferromagnetykiem.



1.4.3.  $\text{HoMn}_2\text{H}_x$ .

Na rysunku 16 przedstawione są zmiany objętości wodorków  $\text{HoMn}_2\text{H}_x$  ( $0 < x < 4,3$ ) w funkcji temperatury [47]. Jak widać, wodorki o małym stężeniu wodoru wykazują tendencję do rozpadu spinodalnego.



Rysunek 16. Zmiana objętości komórki elementarnej wodorków  $\text{HoMn}_2\text{H}_x$  w funkcji temperatury [47].

Wodorek  $\text{HoMn}_2\text{H}_{0.55}$  dzieli się na dwie fazy w zakresie od  $\sim 60$  do 400 K. Jedna z tych faz (uboższa w wodór) poniżej 235 K ulega dystorsji strukturalnej do symetrii jednoskośnej. Druga faza natomiast zachowuje regularną strukturę C15. Powyżej 235 K zapoczątkowany zostaje proces tworzenia pośrednich faz regularnych prowadzący do wytworzenia pojedynczej fazy, co dokonuje się już powyżej 400 K. Segregacja faz w  $\text{HoMn}_2\text{H}_{0.55}$  w szerokim zakresie temperatur przypomina przypadek  $\text{ErMn}_2\text{H}_1$ , gdzie obszar dwufazowy rozciąga się powyżej temperatury pokojowej.

Wodorek  $\text{HoMn}_2\text{H}_1$  w temperaturze pokojowej posiada jedną strukturę regularną C15 trwałą przynajmniej do 380 K. Poniżej 275 K rozdziela się ona na dwie fazy podobnie jak  $\text{HoMn}_2\text{H}_{0.55}$ . Wodorki  $\text{HoMn}_2\text{H}_{1.65}$  i  $\text{HoMn}_2\text{H}_2$  są układami jednofazowymi w całym zakresie badanych temperatur. Niewielkie anomalie dla  $\text{HoMn}_2\text{H}_2$  występują przy około 250 i 280 K. Najprawdopodobniej związane są z porządkowaniem magnetycznym układu. Wodorki  $\text{HoMn}_2\text{H}_{2.5}$  i  $\text{HoMn}_2\text{H}_3$  ulegają w niskich temperaturach dystorsji strukturalnej do

układu jednoskośnego o symetrii  $C2/c$ . Wodorek  $\text{HoMn}_2\text{H}_{3.5}$  podobnie do  $\text{HoMn}_2\text{H}_2$  posiada strukturę regularną w całym zakresie temperatur. Nie wykazuje ona dystorsji pomimo dużego przyrostu parametru sieciowego.  $\text{HoMn}_2\text{H}_{4.3}$  krystalizuje w strukturze romboedrycznej  $R\bar{3}m$  trwałej w zakresie temperatur od 70 do 350 K. Powyżej 350 K ulega ona transformacji do struktury regularnej  $C15$ .

Tworzenie struktury romboedrycznej  $R\bar{3}m$  jest wynikiem absorpcji dużych ilości wodoru. Przy dużych stężeniach wodoru struktura regularna nie jest w stanie pomieścić dodatkowych ilości wodoru bez reorganizacji sieci. W wyniku absorpcji wodoru zostają obsadzone luki RT3 i dla spełnienia kryterium Switendick'a o minimalnym promieniu sfery, w której znajduje się wodór, atomy tworzące lukę przesuwają się ze swoich położen równowagi. Powoduje to powstanie układu bardziej stabilnego, ale o niższej symetrii [47].

Właściwości magnetyczne wodorków  $\text{HoMn}_2\text{H}_x$  przedstawiono w tabeli nr 3.  $\text{HoMn}_2\text{H}_2$  i  $\text{HoMn}_2\text{H}_{4.3}$  posiadają strukturę antyferromagnetyczną podobnie, jak wodorki  $\text{GdMn}_2$  i  $\text{TbMn}_2$  o tych samych stężeniach. Wraz ze wzrostem zawartości wodoru w komórce  $\text{HoMn}_2$  rosną odległości międzyatomowe i wzrasta temperatura porządkowania magnetycznego. Otrzymane wielkości efektywnego momentu magnetycznego  $\mu_{eff}$  dla niskich stężeń wodoru są zbliżone do wartości dla jonu  $\text{Ho}^{3+}$ , która wynosi  $10.61 \mu_B$ . Redukcja  $\mu_{eff}$  dla  $x = 2.5$  może być związana z antyrównoległym sprzężeniem momentów magnetycznych atomów Mn z momentami magnetycznymi Ho. Wszystkie wodorki nie wykazują nasycenia namagnesowania w zakresie do 60 kOe. Wodorki  $\text{HoMn}_2\text{H}_x$  ( $x = 2, 2.5$  i  $4.3$ ) wykazują o wiele mniejsze wartości namagnesowania. Związane jest to z silnym antyferromagnetycznym sprzężeniem obserwowanym w strukturach regularnych [4,47,48,49].

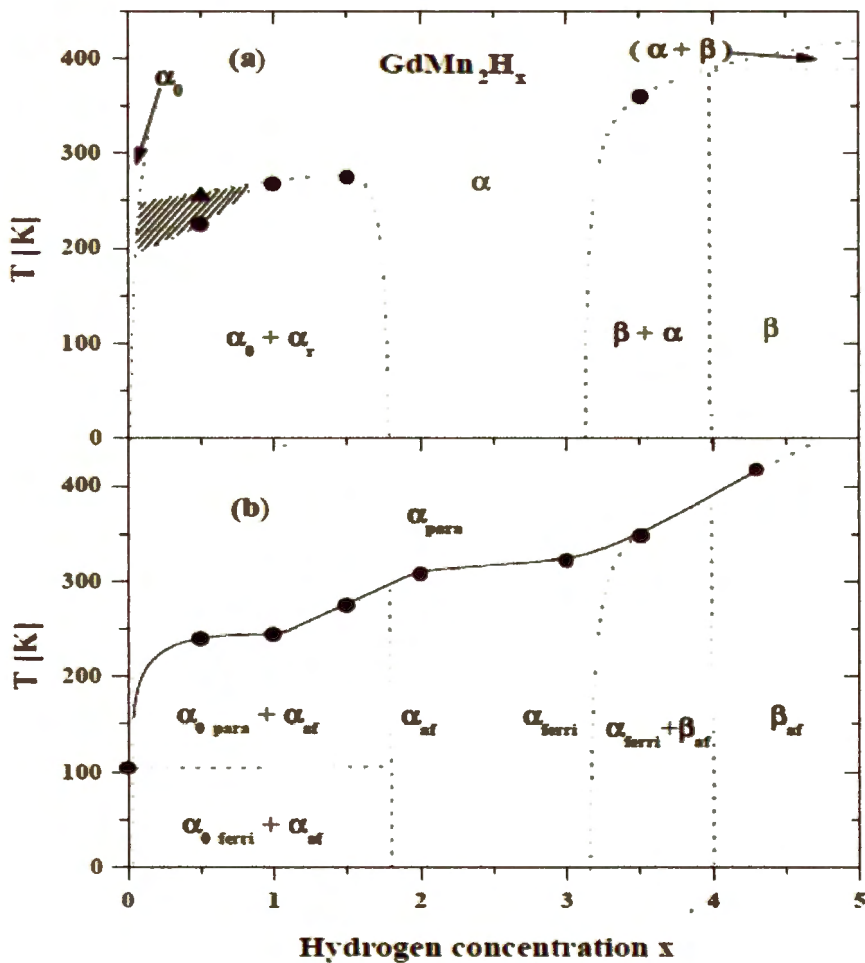
$x$ [H/f.u.]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ /f.u.]	$\theta$ [K]	$T_{N,C}$ [K]
0	10.9	28	25
1	$10.5 \pm 0.8$	$24 \pm 16$	$208 \pm 1$
1.65	$10.1 \pm 0.8$	$27 \pm 15$	$210 \pm 1$
2.5	$8.7 \pm 0.7$	$110 \pm 8$	$276 \pm 1$
3	—	—	~300
3.5	$13.2 \pm 1.2$	—	>325
4.3	$14.5 \pm 1.5$	—	—

Tabela 3. Właściwości magnetyczne wodorków  $\text{HoMn}_2$  [47].

1.4.4.  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$ 

W pracy Żukrowskiego [4] przedstawiono diagram strukturalny i magnetyczny wodorków  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  dla ( $0 \leq x \leq 4.3$ ) (rysunek 17). Charakterystyczny jest bardzo szeroki obszar (od  $x = 0.04$  do  $x = 1.75$ ) dla rozpadu spinodalnego na fazę  $\alpha_0$  z niewielką zawartością wodoru, zbliżoną do czystego  $\text{GdMn}_2$  oraz na fazę  $\alpha_r$  -  $\text{GdMn}_2\text{H}_{1.75}$ . Dla  $\text{GdMn}_2\text{H}_{0.5}$  w przedziale temperatur 230 – 260 K występują śladowe ilości trzeciej fazy regularnej z pośrednią zawartością wodoru. Powyżej 260 K obserwuje się dwie fazy regularne o zbliżonych parametrach sieciowych.

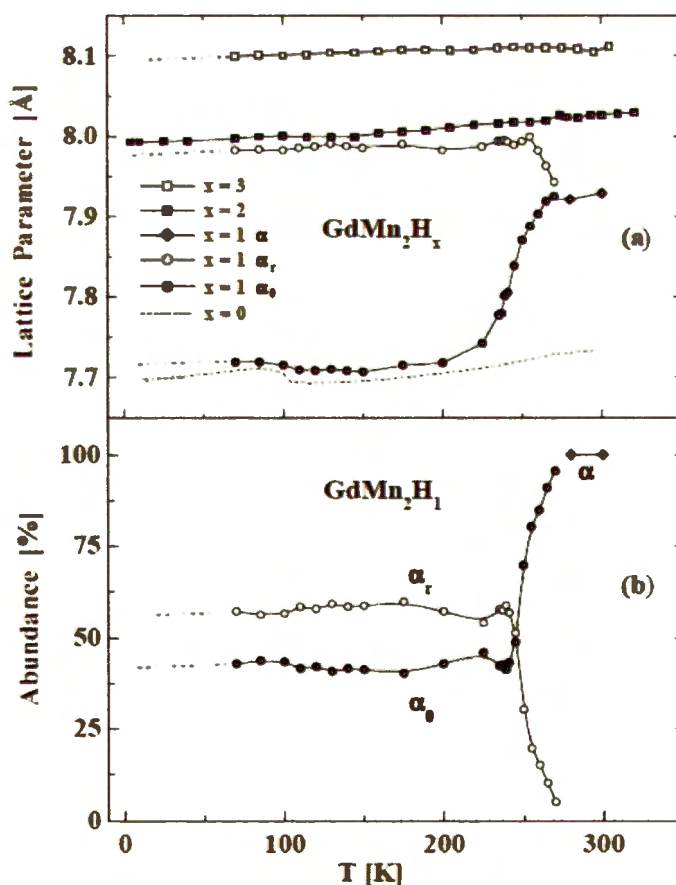
W przedziale stężenia wodoru  $1.75 < x < \sim 3.1$  w całym przedziale temperatur występuje faza regularna. W przedziale  $\sim 3.1 < x < \sim 4.0$  współistnieją ze sobą faza regularna  $\alpha$  i romboedryczna faza  $\beta$ . W przedziale temperatur 300 – 380 K faza romboedryczna  $\beta$   $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  ( $x \geq \sim 4.0$ ) przechodzi w fazę regularną.



Rysunek 17. Diagram fazowy (a) i magnetyczny (b) dla  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  [4].

Z zależności na rysunku 18 widać, że  $\text{GdMn}_2\text{H}_2$  i  $\text{GdMn}_2\text{H}_3$  wykazują podobną zależność parametru sieciowego od temperatury. Inaczej jest w przypadku wodorku  $\text{GdMn}_2\text{H}_1$ , który wykazuje rozpad spinodalny podobnie, jak niektóre wodorki faz Lavesa na osnowie manganu i innych ziem rzadkich [50] oraz  $\text{YMn}_2\text{H}_x$  i  $\text{TbMn}_2\text{H}_x$  [5]. Temperaturowa zależność parametru sieciowego fazy  $\alpha_0$  ubogiej w wodór jest poniżej 200 K taka sama, jak dla czystego  $\text{GdMn}_2$  choć parametr sieciowy tej fazy jest nieco większy. Jego nieznaczny wzrost jest obserwowany około  $T_N = \sim 100$  K. Powyżej 200 K parametr sieciowy fazy  $\alpha_0$  zaczyna wzrastać ponieważ rośnie stężenie wodoru w tej fazie. Odbywa się to kosztem bogatej w wodór fazy  $\alpha_r$ . Zależność składu fazowego od temperatury dla wodorku  $\text{GdMn}_2\text{H}_1$  przedstawiono na rysunku 18b. W okolicy 240 K widać wyraźny wzrost zawartości fazy  $\alpha_0$  przy jednoczesnym spadku udziału fazy  $\alpha_r$ .

Parametr sieciowy fazy  $\alpha_r$  (bogatej w wodór) pozostaje początkowo prawie nie zmieniony i zbliżony do parametru sieciowego  $\text{GdMn}_2\text{H}_2$ . Powyżej 250 K parametry faz  $\alpha_0$  i  $\alpha_r$  zbliżają się do siebie i w końcu tworzą tylko jedną fazę o pośredniej wartości parametru sieciowego.

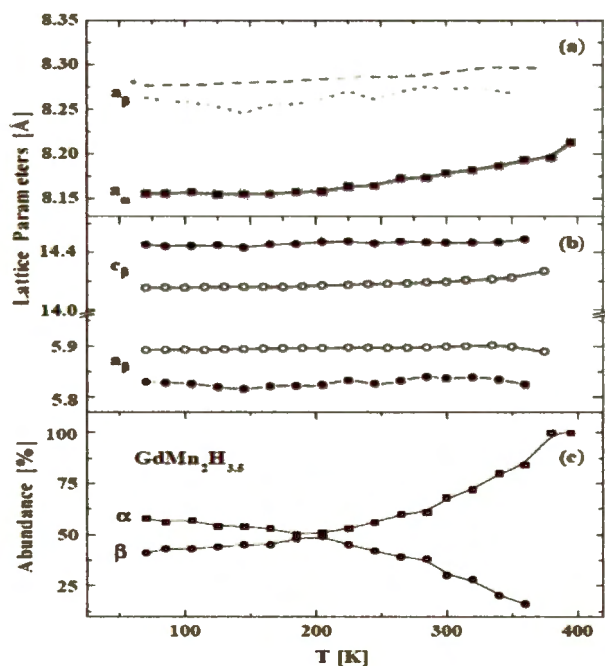


Rysunek 18. Temperaturowa zależność (a) parametru sieciowego dla  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  ( $X = 0, 1, 2, 3$ ), (b) względna zawartość  $\text{GdMn}_2\text{H}_1$  [4].

$\text{GdMn}_2\text{H}_2$  i  $\text{GdMn}_2\text{H}_3$  zachowują strukturę C15 w przedziale temperatur 70 - 300 K. Zależności parametru sieciowego w funkcji temperatury są prawie liniowe. Pewne niewielkie anomalie pojawiają się w 280 i 295 K.

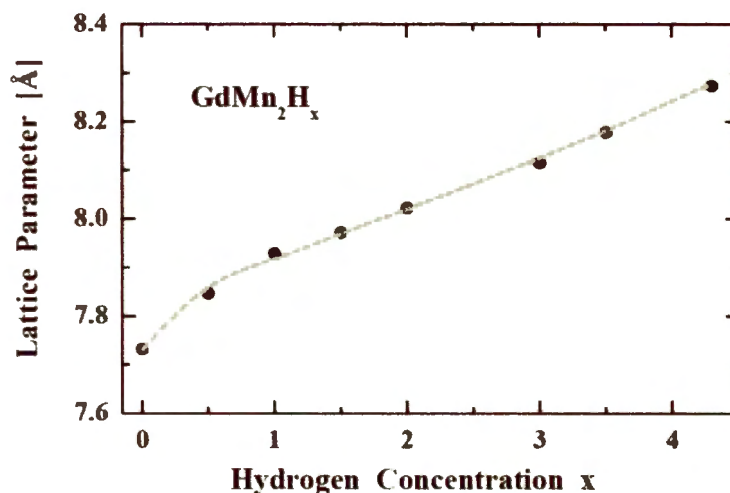
W przypadku  $\text{GdMn}_2\text{H}_{3,5}$  współwystępują dwie fazy: regularna C15 i romboedryczna  $R\bar{3}m$ , podczas gdy składowi  $\text{GdMn}_2\text{H}_{4,3}$  odpowiada tylko jedna faza; jest to faza romboedryczna.

Na rysunku 19 pokazano temperaturowe zależności parametru sieciowego i zawartości faz dla składów  $\text{GdMn}_2\text{H}_{3,5}$  i  $\text{GdMn}_2\text{H}_{4,3}$ . Dodatkowo na rysunku 19a i b podano zależności dla fazy romboedrycznej  $\text{GdMn}_2\text{H}_{4,3}$ . Dla tak dużego stężenia wodoru w strukturze C15, atomy wodoru zajmują nie tylko luki typu R2T2, ale również luki RT3 i T4 o mniejszej objętości. W związku z tym struktura kubiczna zaczyna być strukturą niestabilną i przechodzi w układ o niższej symetrii, ale o większej objętości. Wraz z obniżaniem temperatury maleje parametr sieciowy fazy  $\alpha$ . W konsekwencji sprzyja to przejściu w fazę romboedryczną, wobec czego udział tej fazy wzrasta w miarę obniżania temperatury. Poniżej 200 K zawartość fazy romboedrycznej ( $\beta$ ) i kubicznej ( $\alpha$ ) jest zbliżona.  $\text{GdMn}_2\text{H}_{4,3}$  jest czystą fazą romboedryczną w przedziale temperatur od 70 do 400 K. Poniżej 300 K parametry sieciowe tej fazy wykazują prawie liniową zależność od temperatury.



Rysunek 19. Temperaturowa zależność (a) parametru sieciowego dla regularnej fazy  $\alpha$  w  $\text{GdMn}_2\text{H}_{3,5}$  (■) oraz parametru sieci regularnej ( $a_{\beta}^* = [(2a_{rh}^2 c_{rh})/(3)^{1/2}]^{1/3}$ ) równoważnej dla romboedrycznej fazy  $\beta$   $\text{GdMn}_2\text{H}_{3,5}$  (----) i  $\text{GdMn}_2\text{H}_{4,3}$  (.....), (b) parametry sieciowe a i c dla romboedrycznej fazy  $\text{GdMn}_2\text{H}_{3,5}$  (●) i  $\text{GdMn}_2\text{H}_{4,3}$  (○), (c) względna zawartość faz dla składu  $\text{GdMn}_2\text{H}_{3,5}$  [4].

Na rysunku 20 przedstawiono zależność parametru sieciowego  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  od stężenia wodoru w temperaturze 300 K. Parametr sieciowy wodorków  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  wzrasta wraz ze wzrostem stężenia wodoru podobnie jak dla wodorków  $\text{Y Mn}_2\text{H}_x$  i  $\text{Dy Mn}_2\text{H}_x$ .



Rysunek 20. Zmiana parametru sieciowego wodorków  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  w funkcji zawartości wodoru [4].

$\text{GdMn}_2$  posiada również ciekawe właściwości magnetyczne, które zmieniają się pod wpływem wprowadzanego wodoru. Przemiany strukturalne do  $x < 1.75$  H/f.u. znajdują odzwierciedlenie na magnetycznym diagramie fazowym (rysunek 17b). Temperatura przejścia fazowego odpowiada także temperaturze porządkowania magnetycznego ale jest ona niższa od temperatury Neela dla fazy  $\alpha_r$ . W zakresie do  $x = 1.75$  faza  $\alpha_0$  jest ferrimagnetyczna podobnie, jak czysty  $\text{GdMn}_2$ . Faza  $\alpha_r$  jest natomiast prawie całkowicie uporządkowana antyferromagnetycznie. W przedziale  $1.75 < x < \sim 3.1$  faza  $\alpha$  porządkuje się magnetycznie bez wyraźnego efektu magneto-objętościowego w temperaturze Neela  $T_N$ , wzrastającej od  $\sim 270$  do 310 K. W przedziale tym wzrost zawartości wodoru w lukach międzywęzłowych R2T2 i zwiększenie odległości Mn-Mn wpływają na oddziaływanie między momentami magnetycznymi manganu i gadolinu. Prowadzi to do zmian momentów magnetycznych manganu i powstania struktury ferrimagnetycznej. Dla stężenia powyżej 3.1 at H/f.u. w temperaturach 335→370 K pojawia się magnetycznie uporządkowana wodorkowa faza romboedryczna  $\beta$ . Przy  $x \sim 4.3$  romboedryczna faza  $\beta$  jest prawie idealnym antyferromagnetykiem, który przy niższym stężeniu wodoru (przedział  $3.1 < x < 4.0$ ) współistnieje z ferrimagnetyczną fazą  $\alpha$ . Temperatura porządkowania magnetycznego dla wodorków  $\text{GdMn}_2$  leży w przedziale od 275 do 370 K i wzrasta ze wzrostem stężenia wodoru podobnie, jak w przypadku  $\text{Y Mn}_2\text{H}_x$

i  $\text{TbMn}_2\text{H}_x$  [5]. Takie właściwości wskazują na to, że temperatura porządkowania magnetycznego jest w głównej mierze zależna od oddziaływań magnetycznych w podsieci manganu. Wzrost odległości Mn-Mn prowadzi do lepszej lokalizacji momentu magnetycznego atomu manganu, a w konsekwencji do silnego wzrostu temperatury porządkowania magnetycznego. Zostało to potwierdzone badaniami NMR [51]. Moment magnetyczny dla Mn w  $\text{GdMn}_2$  wynosi  $2 \mu_B$ , podczas gdy dla  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  ( $2 < x < 4$ ) dochodzi do  $\sim 4 \mu_B$ . Na podstawie badań neutronograficznych oszacowano, że dla  $\text{GdMn}_2\text{D}_{4.1}$  w  $T=8.5$  K moment magnetyczny wyniósł  $3.35 \mu_B$  dla manganu i  $7.57 \mu_B$  dla gadolinu [16]. Porządkowanie magnetyczne w wodorkach  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  ma głównie charakter antyferromagnetyczny. Dlatego ich magnetyzacja w niskich polach nie jest duża. Wprawdzie w niskich temperaturach obserwowany jest wzrost magnetyzacji ale w tych wodorkach osiągany jest moment magnetyczny rzędu zaledwie  $3 \mu_B/\text{f.u.}$  w polu magnetycznym 50 kOe. Takie zjawisko tłumaczy się słabym sprzężeniem magnetycznym pomiędzy atomami Gd oraz pomiędzy Gd a Mn. Silne zewnętrzne pole magnetyczne powoduje ukośne ułożenie spinów gadolinu. W wyższych temperaturach magnetyzacja ta zanika, a resztkowy moment magnetyczny rzędu  $0.2 \mu_B/\text{f.u.}$  w 300 K pochodzi tylko od momentów magnetycznych manganu. Zmiany magnetyzacji obserwowane przy 50 kOe w zależności od stężenia wodoru w  $\text{GdMn}_2\text{H}_x$  związane są z momentami magnetycznymi manganu, indukowanymi przez wzrost odległości Mn-Mn i oddziaływania wymienne Mn-Gd oraz Mn-Mn.

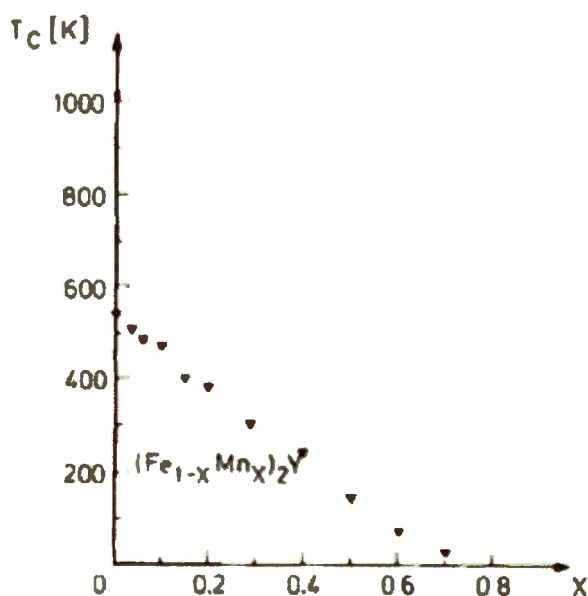
Znaczenie oddziaływań wymiennych Mn-Gd oraz Gd-Gd dla struktury magnetycznej ma związek z ich wpływem na minimum energii swobodnej układu oraz na ewentualne wzajemne ukośne ułożenie spinów. Duże momenty magnetyczne dla  $\text{GdMn}_2$  oraz  $\text{GdMn}_2\text{H}_3$  uzyskane w niskich temperaturach i silnym polu magnetycznym są wynikiem silniejszego oddziaływania Gd - Gd. Małe wartości momentów magnetycznych dla  $\text{GdMn}_2\text{H}_2$  oraz  $\text{GdMn}_2\text{H}_{4.3}$  wynikają z wymiennych oddziaływań Mn-Gd.

### 1.5. Właściwości magnetyczne i strukturalne pseudobinarych faz Lavesa typu R-Fe-Mn gdzie R = Y, Dy, Er, Ho i Gd oraz ich wodorków.

Pseudobinaryne fazy Lavesa stały się ciekawym obiektem badań [52,53] ze względu na możliwość modyfikacji właściwości magnetycznych i strukturalnych wyjściowego materiału przez dodanie trzeciego składnika.

Bezpośrednie badania neutronograficzne poszczególnych momentów magnetycznych są utrudnione ze względu na duże rozpraszanie jądrowe i silne efekty korelacyjne. W badaniach momentów magnetycznych 3d w pseudobinarych fazach Lavesa stosuje się więc połączenie spektroskopii Mössbauera i pomiarów magnetyzacji.

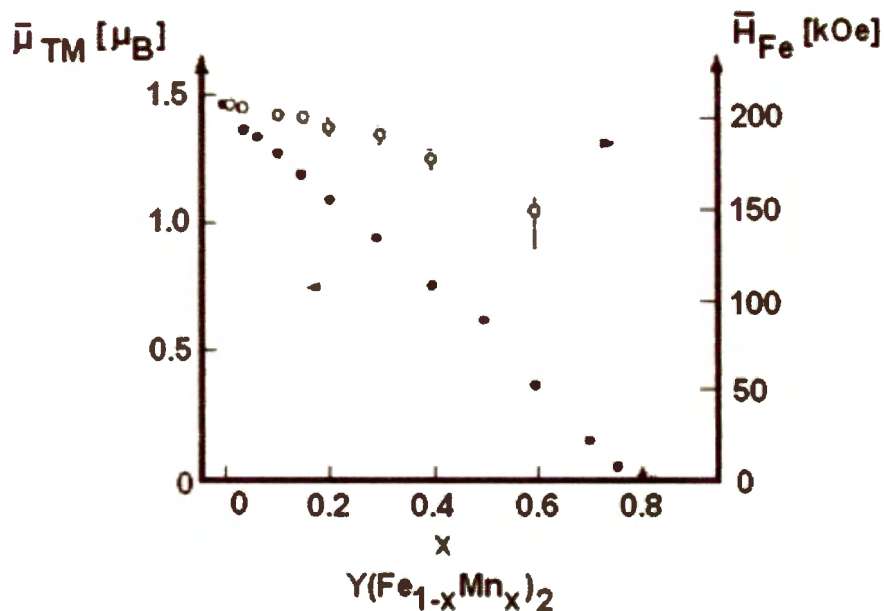
W przypadku pseudobinarych stopów  $Y(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  wprowadzenie manganu nie zmienia wyjściowej struktury krystalicznej ale wpływa na własności magnetyczne; ze wzrostem stężenia manganu obserwuje się prawie liniowy spadek temperatury Curie (rysunek 21).



Rysunek 21. Zmiana temperatury Curie w funkcji stężenia Mn dla fazy pseudobinaryjnej  $Y(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  [53].

W temperaturze pokojowej zaś  $YFe_2$  jest ferromagnetykiem, który ze względu na niemagnetyczny charakter itru ma moment magnetyczny  $1.45 \mu_B$  pochodzący tylko od żelaza [53];  $YMn_2$  jest paramagnetykiem [54]. Na rysunku 22 przedstawiono zależność zmiany momentu magnetycznego  $Y(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  w funkcji stężenia manganu.

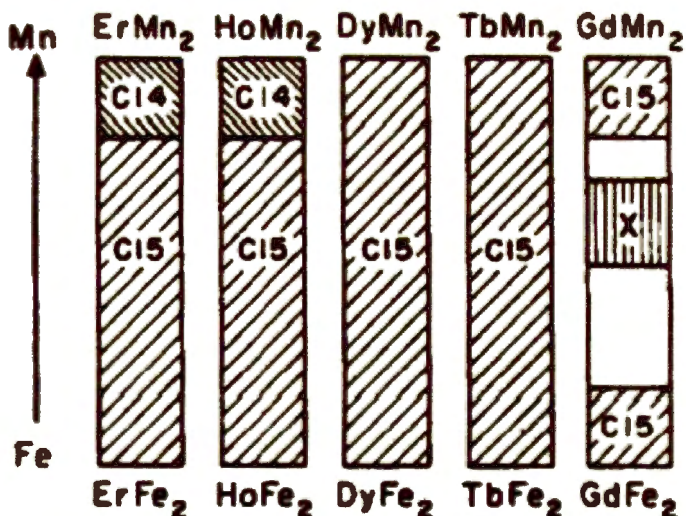




Rysunek 22. Średni moment magnetyczny (○) i uśrednione pole nadsubtelne Fe (●) w  $Y(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  jako funkcja stężenia manganu [57].

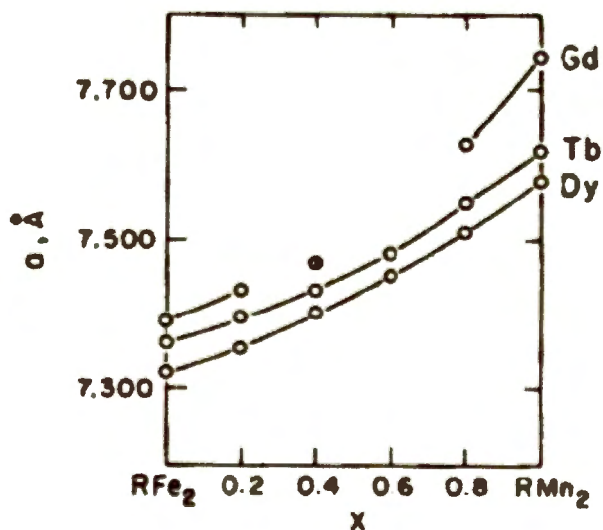
Chociaż moment magnetyczny Mn jest mniejszy niż  $0.1 \mu_B$  to powyżej pewnej krytycznej zawartości manganu silnie wpływa on na momenty magnetyczne żelaza prowadząc do zaniku magnetyzmu w układzie. Brak momentu magnetycznego na manganie jest odmienny niż w układach z Co; w  $Y(Co_{1-x}Mn_x)_2$  przy tych samych składach mangan posiada moment magnetyczny [55,56].

W badaniach nad właściwościami magnetycznymi układów pseudobinarnych typu RFeMn skupiono się na badaniu wpływu antyferromagnetycznego Mn na redukcję magnetyzmu w układach  $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ . Podobnie, jak  $Y(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  związki typu  $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  (gdzie  $R = Dy$  i  $Tb$ ), tworzą układy homogeniczne (rysunek 23). Tymczasem  $Er(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  oraz  $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  nie są jednofazowe w pełnym zakresie składów [58]. Obszar po stronie dużych zawartości manganu ma strukturę C14, podczas gdy stopy bogate w żelazo krystalizują tworząc strukturę C15.



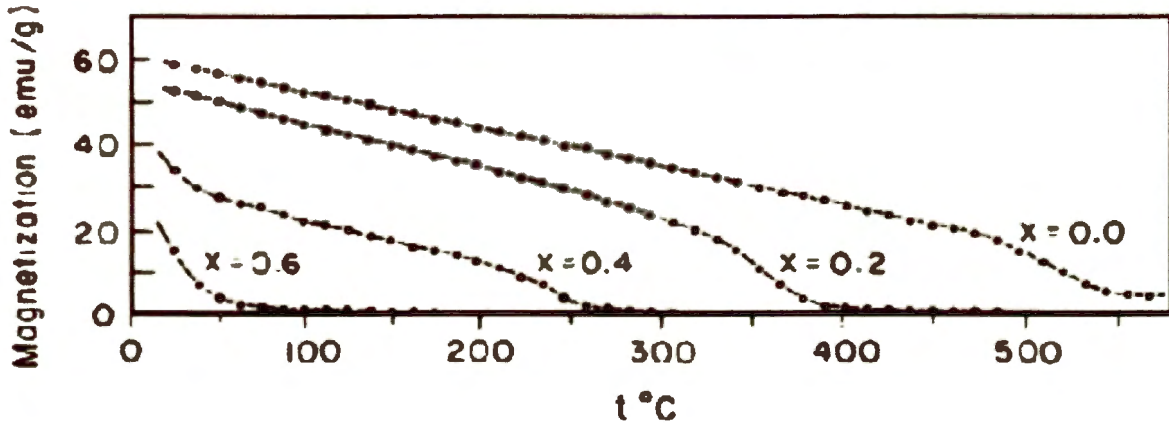
Rysunek 23. Układy fazowe dla związków  $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  $R = Er, Ho, Dy, Tb, Gd$ ; obszar oznaczony X określa skład mieszaniny o niezdefiniowanej strukturze krystalograficznej natomiast białe pola odpowiadają obszarowi dwufazowemu C15 i X [58].

Szczególnym przypadkiem jest  $Gd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ , dla którego widma dyfrakcyjne potwierdzają brak jednofazowości, poza przedziałami po stronie  $GdMn_2$  i  $GdFe_2$  [58]. Stałe sieci dla opisywanych układów pokazano na rysunku 24. Zależność parametru od składu w temperaturze pokojowej wykazuje ujemne odchylenia od prawa Vegarda.

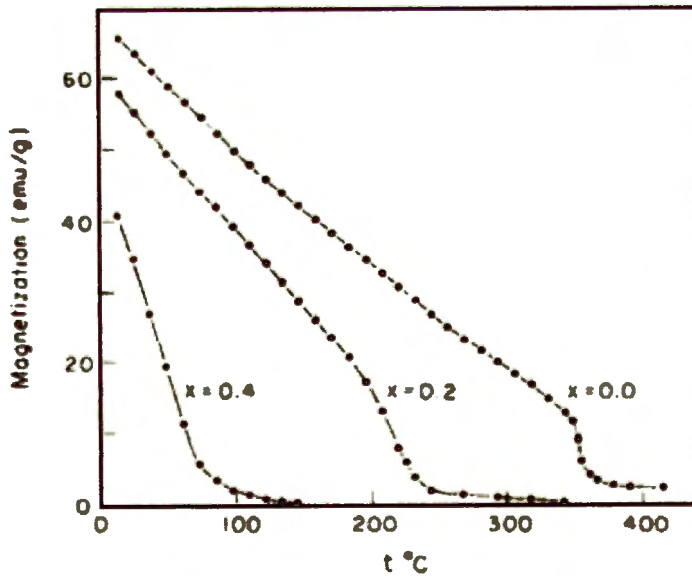


Rysunek 24. Zmiana parametru sieciowego w funkcji składu dla stopów  $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  w temperaturze pokojowej [58].

Zależności magnetycznych właściwości  $Gd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  oraz  $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  w funkcji temperatury przedstawiono na rysunkach nr 25 i 26.



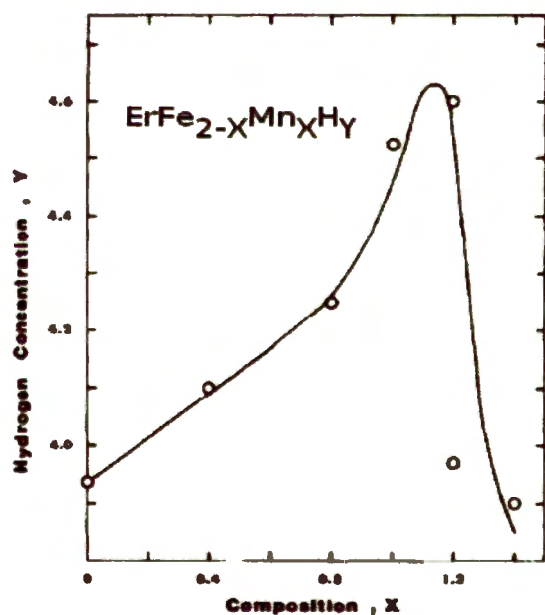
Rysunek 25. Zmiana magnetyzacji w funkcji temperatury dla  $Gd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  [58].



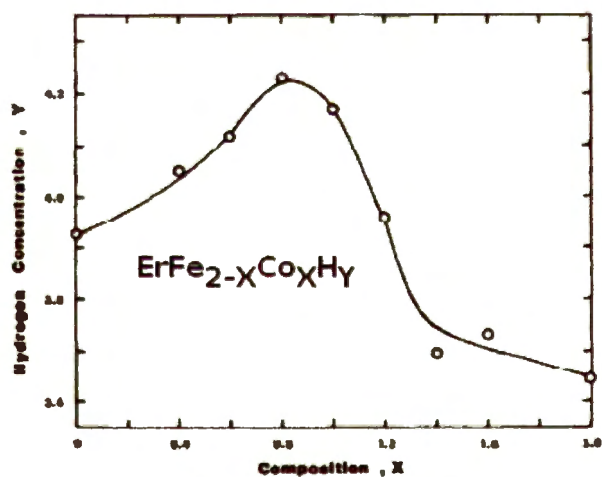
Rysunek 26. Zmiana magnetyzacji w funkcji temperatury dla  $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  [58].

Bardzo wyraźnie widać obniżenie temperatury Curie w układach, w których Fe zastępowane jest Mn. Odległość Fe-Mn jest w przedziale, w którym przewidywane są antyferromagnetyczne oddziaływania pomiędzy obydwoma podsieciami metali.

Absorpcja wodoru w stopach  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  i  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ , w zakresie ciśnień wodoru poniżej 5 MPa jest pokazana na rysunkach 27 i 28 [59]. Trzeba jednak pamiętać, że pod wysokim ciśnieniem wodoru (rzędu 1 GPa) można wytworzyć  $\text{ErFe}_2\text{H}_5$  i  $\text{ErMn}_2\text{H}_6$  [6,7]. Z poniższych rysunków wynika, że podstawienie żelaza manganem w  $\text{ErFe}_2$  powoduje wzrost właściwości sorpcyjnych związku (0.6 mola H na mol wprowadzonego Mn). Maksymalną zawartość wodoru otrzymano dla  $\text{ErFe}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{H}_Y$  ( $Y \approx 4.6$ ). Ostry spadek zawartości wodoru przy dużym stężeniu manganu w  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  związany jest z przejściem fazowym od struktury C15 do C14 (rysunek 27). Podobny przebieg absorpcji ma miejsce dla  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  (który w całym zakresie składów ma strukturę C15) choć objętość komórki maleje ze wzrostem zawartości Co (rysunek 28).



Rysunek 27. Zmiana zawartości wodoru w funkcji składu dla  $\text{Er}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{H}_Y$  [59].



Rysunek 28. Zmiana zawartości wodoru w funkcji składu dla  $\text{Er}(\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x)\text{H}_Y$  [59].

Pomiary Mössbauerowskie prowadzone przez Wallace'a [59] dla  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  i  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  wykazały maksimum dla momentu magnetycznego Mn przy składzie stopu, w którym występuje maksymalna zawartość wodoru. Wyniki te wskazują, że polepszenie zdolności absorpcyjnej dla wodoru może mieć związek ze zwiększeniem liczby nieobsadzonych stanów w paśmie d w rezultacie wprowadzenia drugiego metalu

przejściowego do stopu. Te nieobsadzone stany mogą przyjąć elektrony pochodzące od dysocjującego wodoru. Dla omawianych związków pseudobinarych stężenie wodoru zależy od objętości komórki i struktury elektronowej. Wprawdzie podstawienie atomu Fe manganem w  $\text{ErFe}_2$  powoduje wzrost parametru sieciowego, ale zdolności absorpcyjne związku zmniejszają się. W przypadku podstawienia, w tym samym związku, atomów Fe kobaltem maleje parametr sieci i zdolność absorpcyjna maleje. Wzrost zawartości wodoru może mieć więc związek z wartością momentu magnetycznego na atomach Fe.

Nadmienić należy, że opisywane powyżej wyniki pochodzą z prac wcześniejszych. Oprócz wzmiankowanych wcześniej  $\text{ErFe}_2\text{H}_5$  i  $\text{YFe}_2\text{H}_5$  otrzymano niedawno  $\text{ErFeMnH}_{4.7}$  [60].  $\text{ErFeMnH}_{4.7}$  ma strukturę regularną o tej samej symetrii co wyjściowa faza  $\text{ErFeMn}$ . Badania rentgenowskie i obliczenia Rietvelda wykazały ekspansję sieci o 30% w wyniku zajęcia przez wodór luk międzywęzłowych. Badania XANES krawędzi K dla żelaza wykazały, że ładunki na atomach Mn i Fe w stopie jak i w wodorku pozostają podobne, ewentualnie mogą się nieznacznie zwiększyć w wyniku nawodorowania. Pomiary magnetyczne wykazały spadek momentu magnetycznego w wodorku co przypisano osłabieniu oddziaływania magnetycznego Fe – Fe w wyniku wypełnienia pasma przewodnictwa Fe/Mn elektronami pochodzącymi od wodoru [60].

**Cel pracy**

# Cel pracy

Dokonana w naszym Zakładzie synteza nowego, kompleksowego wodorku  $YMn_2H_6$  ze związku międzymetalicznego  $YMn_2$  o strukturze regularnej C15 była pierwszym przypadkiem otrzymania kompleksowego wodorku bezpośrednio z fazy Lavesa [6,7]. W syntezie tej szczególną rolę odgrywają atomy manganu, które tworzą kompleks anionowy (w pozycji 4a), a jednocześnie w pozycji 8c wspólnie z itrem występują jako kationy. Statystyczne obsadzenie pozycji 8c przez itr i mangan implikuje szereg dalszych możliwości. W tej pracy zamierzano przede wszystkim sprawdzić, czy możliwe jest utworzenie wodorku (lub deuterku)  $YMn_2H_6$  jeśli substratem nie będzie regularna (C15) lecz heksagonalna (C14) postać  $YMn_2$ . W przypadku pozytywnego rozstrzygnięcia tej kwestii postanowiono w dalszej kolejności sprawdzić możliwość syntezy kolejnych nowych wodorków w fazach Lavesa typu  $RMn_2$  ( $R=Er, Dy, Ho, Gd$ ). Spodziewano się więc otrzymać wodorki/deuterki  $RMn_2H_x$  o wartości  $x > 4.5$  (czyli o stężeniu wyższym niż w wodorkach znanych wcześniej dla tych faz Lavesa), a w szczególności otrzymać deuterki  $RMn_2D_6$  o strukturze  $Fm\bar{3}m$  podobne do deuterku  $YMn_2D_6$ . Ujmując rzecz szerzej, głównym celem tej pracy było wyjaśnienie czy wodorki/deuterki  $RMn_2H_6$  mogą tworzyć się dla różnych  $RMn_2$ , niezależnie od rodzaju R i niezależnie od ich struktury wyjściowej (C14 lub C15).

Oddzielnym zagadnieniem było sprawdzenie możliwości utworzenia nowego wodorku  $DyFe_2H_5$  o strukturze ortorombowej, analogicznej do struktury wodorków  $YFe_2H_5$  i  $ErFe_2H_5$ , których istnienie wykazano [7] stosując technikę wysokich ciśnień gazowego wodoru. Gdyby próba otrzymania wodorku/deuterku  $DyFe_2H_5$  przebiegła pomyślnie wówczas w sposób naturalny pojawia się problem, jak daleki jest zasięg faz: ortorombowej typu  $DyFe_2H_5$  i regularnej typu  $DyMn_2H_6$  dla pseudobinarnych stopów  $Dy(Fe_xMn_{1-x})_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). W tym celu serię stopów  $Dy(Fe_xMn_{1-x})_2$  poddano działaniu wysokich ciśnień gazowego wodoru/deuteru.

Oprócz związków pseudobinarnych  $Dy(Fe_xMn_{1-x})_2$ , w których zbadano rolę podstawienia manganu metalem przejściowym (żelazem) podjęto próby syntezy deuterków typu  $YMn_2D_6$  dla przypadku podstawienia itru ziemią rzadką (dysprozem).

W tym celu podjęto syntezy pseudobinarych deuterków  $Dy_{(1-x)}Y_xMn_2D_x$ . Zamierzano więc sprawdzić, czy podstawienie w pozycji itru prowadzi do odmiennych wyników niż podstawienie w pozycji manganu.

W przypadku osiągnięcia założonych celów i otrzymania nowych wodorków, postanowiono zbadać ich własności strukturalne i magnetyczne oraz wyznaczyć ich równania stanu w zakresie wysokich ciśnień hydrostatycznych (sprawdzając jednocześnie możliwość pojawienia się indukowanych ciśnieniem przejść fazowych). Część tych badań przeprowadzono w oparciu o współpracę z Partnerami zagranicznymi, głównie z Francji, Japonii i Tajwanu, współpracującymi z naszym Zakładem.



# Rozdział 2

## Część eksperymentalna

## Rozdział 2. Część eksperymentalna.

### 2.1. Badane związki.

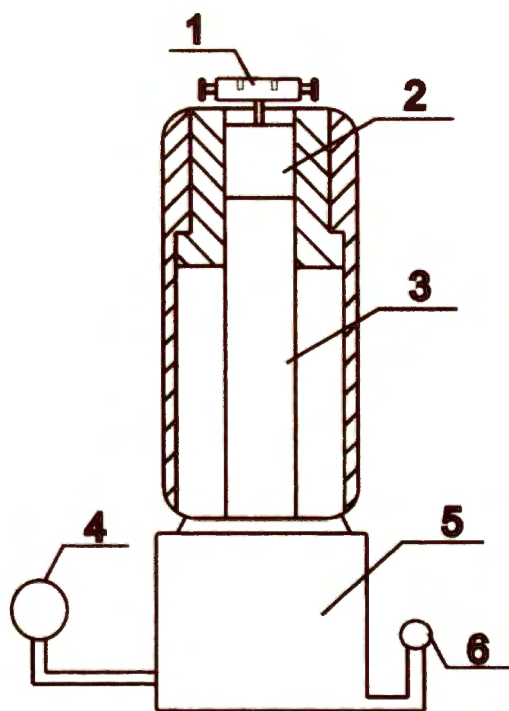
Związki międzymetaliczne  $Y\text{Mn}_2$  (C14),  $\text{ErMn}_2$ ,  $\text{DyMn}_2$ ,  $\text{HoMn}_2$ ,  $\text{GdMn}_2$  oraz fazy pseudobinarne dysprozu z manganem i żelazem  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  lub z itrem i manganem  $\text{Dy}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{Mn}_2$  były otrzymywane przez stopienie czystych pierwiastków (Y, Er, Dy, Ho, Gd, Fe o czystości 99.9% i Mn o czystości 99.99%) w piecu łukowym. Otrzymane stopy wygrzewano następnie przez 11 dni w temperaturze 1073 K w celu ich homogenizacji. Strukturę próbek wyjściowych oznaczano metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

### 2.2. Aparatura wysokociśnieniowa.

W niniejszej pracy używane były dwa rodzaje aparatury wysokociśnieniowej współpracującej z multiplikatorem, umożliwiającym sprężanie wodoru do 0.1GPa.

- 1) dla zakresu ciśnień do 80 MPa i w przedziale temperatur do 600°C
- 2) dla zakresu ciśnień do 1.5GPa i w przedziale temperatur od -50 do 150°C.

Multiplikator, którego schemat pokazano na rysunku 29 składa się z: cylindra i tłoka sprężającego gaz, siłownika hydraulicznego, pompy hydraulicznej oraz manometru. Za pomocą kapilary połączonej z zaworem multiplikatora gaz wprowadzany jest do jednego z układów wysokociśnieniowych opisanych powyżej.

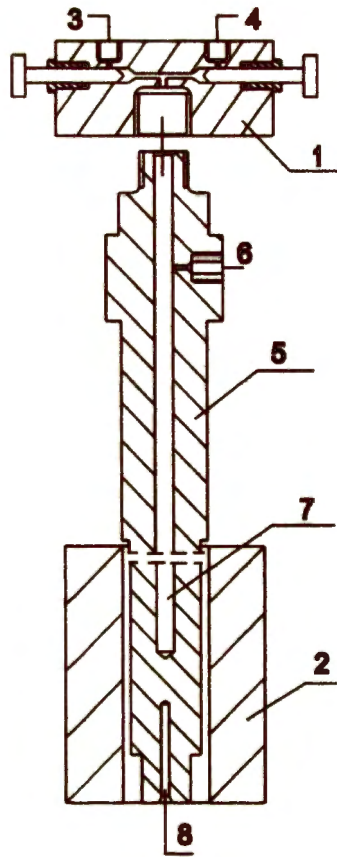


Rysunek 29. Schemat multiplikatora,

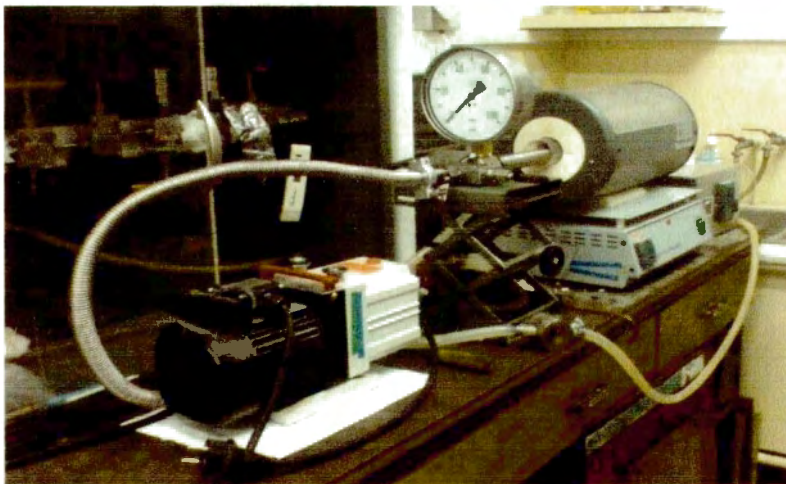
- (1) – zawór łączący multiplikator z butlą gazową i aparaturą wysokociśnieniową,  
 (2) – objętość robocza, (3) – tłok sprężający gaz,  
 (4) – manometr, (5) – siłownik hydrauliczny, (6) – pompa hydrauliczna.

Schemat aparatury używanej do pracy w zakresie ciśnień 80MPa ( $H_2$ ) i temperatury do  $\sim 600^\circ C$  przedstawiono na rysunku 30, oraz na zdjęciu (rysunek 31).

Pracujący do 80MPa autoklaw (5) o cylindrycznym kształcie wykonany był ze stali żaroodpornej. W jego przestrzeni roboczej (7) umieszczano rozdrobnioną próbkę zamkniętą w metalowym naczynku o wymiarach  $\varnothing 6 \times 11$  mm. Od góry autoklaw zamykany był zaworem typu T (1). Dwa gniazda (3) i (4) służyły do podłączenia manometru i układu próżniowego. Gazowy wodór sprężany w oddzielnym multiplikatorze (rysunek 29) był wprowadzany do autoklawu za pomocą kapilary (6). Autoklaw ogrzewano zewnętrznym piecykiem (2) sterowanym w zakresie temperatur do  $600^\circ C$  za pomocą elektronicznego regulatora temperatury połączonego z termometrem platynowym (8).

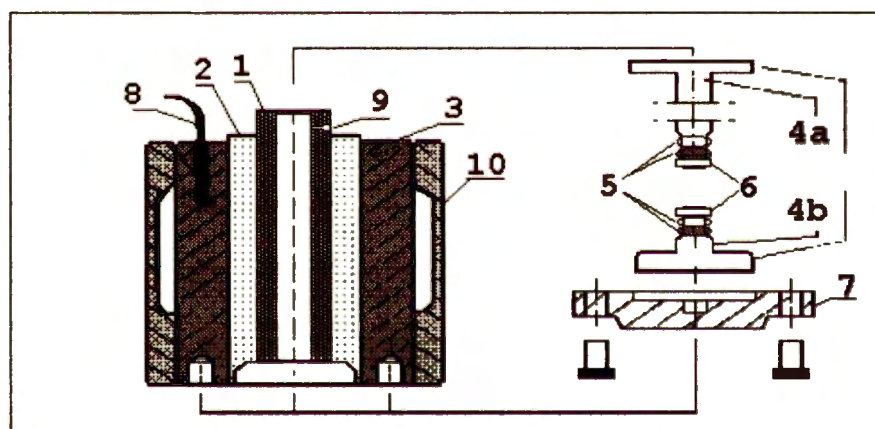


Rysunek 30. Schemat aparatury wysokociśnieniowej do ciśnień rzędu 80MPa ( $H_2$ ) i temperatury do 600°C.



Rysunek 31. Aparatura wysokociśnieniowa do ciśnień rzędu 80MPa ( $H_2$ ) i temperatury do 600°C.

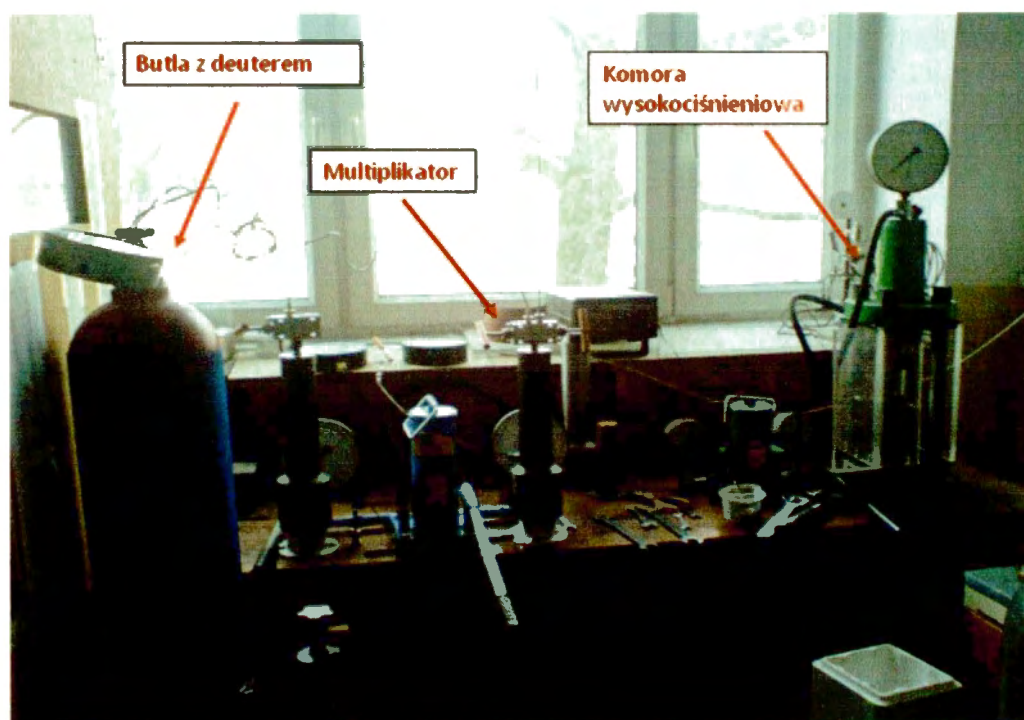
chemat aparatury wysokociśnieniowej do wytworzenia ciśnień rzędu  $\sim 1.5\text{GPa}$  w przedziale temperatur od  $-50$  do  $\sim 150^\circ\text{C}$  pokazano na rysunku 32. Wysokociśnieniowa komora składa się z trzech współosiowych cylindrów. Cylinder środkowy o wewnętrznej średnicy 12 mm (1) jest wykonany z brązu berylowego poddanego obróbce termicznej. Dwa cylindry zewnętrzne (2) and (3) są wykonane ze stali hartowanej. Sprężony wodór z multiplikatora jest doprowadzany kapilarą do komory poprzez otwór (9). Od spodu zbiornik jest zamknięty dopasowanym korkiem (4b), od góry jest zamknięty ruchomym tłokiem (4a). Wszystkie części aparatury będące w kontakcie z wodorem są wykonane z ulepszonego termicznie brązu berylowego odpornego na korozję wodorową. Tłok (4a) i korek (4b) były uszczelnione (5) uszczelką metalową i o-ringiem z tworzywa sztucznego.



Rysunek 32. Schemat aparatury wysokociśnieniowej do sprężania wodoru do  $1.5\text{GPa}$  w przedziale temperatur od  $-50$  do  $+150^\circ\text{C}$ .

Rozkruszona próbka była wsypana do mosiężnego naczynka o wymiarach  $\varnothing 11 \times 4\text{ mm}$ , które wkładano do przestrzeni roboczej aparatury ciśnieniowej. Po umieszczeniu aparatury pod prasą hydrauliczną najpierw ją odpowietrzano i aktywowano próbki wygrzewając je pod próżnią przez 24 godziny, a następnie doprowadzano wodór poprzez multiplikator (rysunek 29) stopniowo zwiększając ciśnienie do około  $0.1\text{GPa}$ . Po dojściu do tej wartości uruchamiano prasę hydrauliczną, której działaniem ruchomy tłok (4a) wsuwa się do wnętrza komory. Kiedy uszczelki ruchomego tłoka znajdują się poniżej otworu (9) wówczas połączenie z multiplikatorem zostaje przerwane i dalszy wzrost ciśnienia w układzie dokonuje się już niezależnie.

Cała aparatura może być ogrzewana płaszczem grzewczym (10) do 150°C i chłodzona ciekłym azotem do - 50°C . Temperaturę komory ciśnieniowej mierzono za pomocą oporowego termometru platynowego (8). Regulacja temperatury odbywa się za pomocą układu elektronicznego. Opisana wyżej aparatura jest przedstawiona na rysunkach 32 i 33.



Rysunek 33. Aparatura wysokociśnieniowa do sprężania wodoru do 1.5GPa w przedziale temperatur od -50 do +150°C.

### 2.3. Synteza deuterków.

Do syntezy stosowany był wodór czystości 99.999 %. W niektórych przypadkach, gdy próbki miały być poddane badaniom neutronowym, zamiast wodoru używany był deuter.

Przystępując do syntezy deuterków na podstawie stopów zawierających atomy ziem rzadkich należy pamiętać o kilku problemach. Podczas nasycania stopu wodorem może nastąpić jego amorfizacja lub rozkład na skutek przegrzania spowodowanego egzotermicznym charakterem reakcji z deuterem. Synteza deuterków musi być więc prowadzona w kontrolowanych warunkach ciśnienia i temperatury.

Na początku procesu, w zakresie ciśnień niższych od 0.1 MPa, wodór powinien być wprowadzany małymi porcjami. Dopiero po wstępnym nasyceniu stopu przy niskich ciśnieniach można wprowadzać (też stopniowo) wodór/deuter sprężany w multiplikatorze, a na koniec zwiększać ciśnienie aż do końca dostępnego zakresu. Po osiągnięciu założonego ciśnienia można ogrzewać komorę wraz z próbkami do odpowiedniej temperatury (maksimum 150°C przy grzaniu zewnętrznym). Ustalone warunki procesu utrzymuje się przez czas rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu godzin, a niekiedy nawet przez ponad 30 dni. Po zakończeniu syntezy komora wraz z próbkami jest chłodzona przy użyciu ciekłego azotu dla zapobieżenia ewentualnemu rozkładowi wodorku podczas redukcji ciśnienia i rozładowania komory. Aby zapobiec desorpcji wodoru otrzymane wodorki/deuterki były przechowywane w ciekłym azocie aż do momentu wykonywania dalszych pomiarów (DSC, XRD i innych). Okazało się jednak, że nowo otrzymane deuterki wykazują wysoką stabilność termiczną, w związku z czym chłodzenie ciekłym azotem komory po syntezie nie było konieczne.

## 2.4. Metody analityczne.

Struktura krystalograficzna wodorków (deuterków) była badana w naszym Instytucie za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze Brücker D6. W tym dyfraktometrze próbka umieszczona jest horyzontalnie w niezmiennym położeniu, a lampa miedziowa oraz detektor zmieniają swoje ustawienie względem próbki. Detektor w zdefiniowanym czasie zlicza impulsy przy określonym kącie 2-teta, a następnie skokowo zmienia swoje położenie i zlicza ponownie impulsy tworząc w ten sposób widma dyfrakcyjne. Widma otrzymywano w temperaturze pokojowej i w zakresie kątów (2-teta) 20-120° z krokiem 0.02°. Promieniowanie pochodzące z lampy miedziowej ( $\text{CuK}_\alpha$ ) przepuszczano przez filtr niklowy. Dodatkowe pomiary strukturalne, mające na celu uściślenie informacji o strukturze krystalograficznej i wyznaczenie własności magnetycznych, przeprowadzono metodą neutronografii proszkowej (NPD) przy użyciu kanału neutronowego w reaktorze jądrowym w Laboratorium Léon Brillouin (LLB) w Saclay we Francji we współpracy z Dr. V. Paul-Boncour i Dr. F. Bouree.

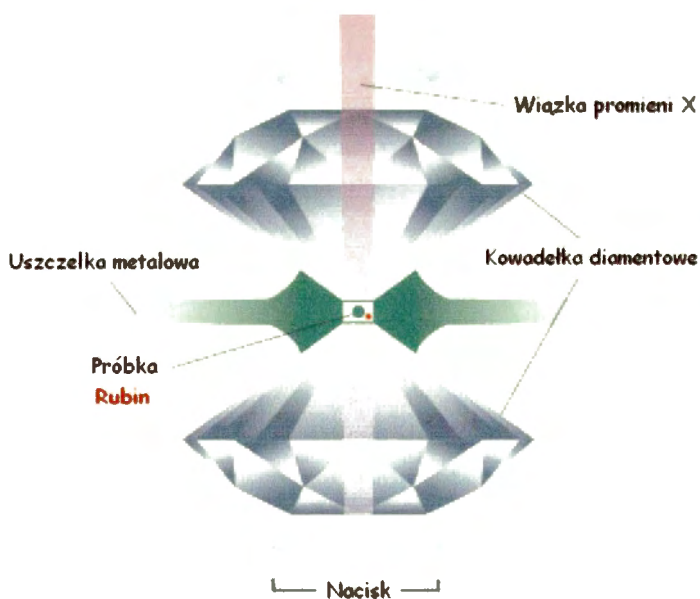
Widmo neutronowe mierzone było przy 2 i 80 K na dyfraktometrze 3T2 z długością fali 1.225 Å oraz od 1.5 K do 290 K na dyfraktometrze G4.1 z długością fali 2.427 Å. Widma mierzone w zakresie kątów (2-teta) 6° – 125° z krokiem 0.05° dla pomiarów na 3T2 i w przedziale kątów (2-teta) 2° – 82° z krokiem 0.1° dla pomiarów na G4.1. Przed pomiarem

neutronowym badana próbka (w ilości ok. 5 g) była umieszczona w wanadowym naczynku, które następnie wkładano do kriostatu schłodzonego do 100 K. Czas przeniesienia próbki nie przekraczał 15 minut.

Widma z dyfrakcji rentgenowskiej i neutronowej były dopasowywane przy użyciu programu FULLPROF bazującego na metodzie Rietvelda (metoda najmniejszych kwadratów). Na tej podstawie wyprowadzono rodzaj struktury i grupę symetrii dla otrzymanych wodorków/deuterków.

Zachowanie wodorków w warunkach ciśnienia hydrostatycznego było zbadane przy użyciu kowadełek diamentowych (DAC). Badania miały na celu wyznaczenie parametrów równania stanu i wykrycie ewentualnych przejść fazowych indukowanych ciśnieniem hydrostatycznym. Pomiary przeprowadzono w Yokohamie (Yokohama City University) w Japonii we współpracy z profesorem Hiroshi Sugiura. Schemat DAC przedstawiono na rysunku 34.

Sproszkowana próbka była hermetycznie zamknięta pomiędzy kowadełkami diamentowymi wraz z mieszaniną metanolu i etanolu, która stanowiła medium przenoszące ciśnienie. Ciśnienie było szacowane przy użyciu konwencjonalnej skali rubinowej. Widmo dyfrakcji rentgenowskiej mierzono metodą dyspersji energii przy użyciu czystego Ge jako detektora.



Rysunek 34. Schemat kowadełek diamentowych.



Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej przy wysokich ciśnieniach pozwoliły wyznaczyć zależność względnej objętości molowej od ciśnienia. Zależność opisano równaniem stanu Birch-Murnaghana po dopasowaniu jego współczynników do danych eksperymentalnych.

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left( X^{\frac{7}{3}} - X^{\frac{5}{3}} \right) \left[ 1 + \frac{3}{4} (K' - 4) \left( X^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right]$$

gdzie  $X = \frac{V}{V_0}$ ,  $V_0$  - objętość przy 0 GPa,  $V$  - objętość przy ciśnieniu  $P$ ;

$K_0$  - moduł ściśliwości przy 0 GPa;  $K'$  - pierwsza pochodna  $K_0$  względem ciśnienia.

Pomiary magnetyczne wykonano na magnetometrze Quantum Design PPMS w przedziale temperatur 5 – 290 K i w polu magnetycznym 5 T.

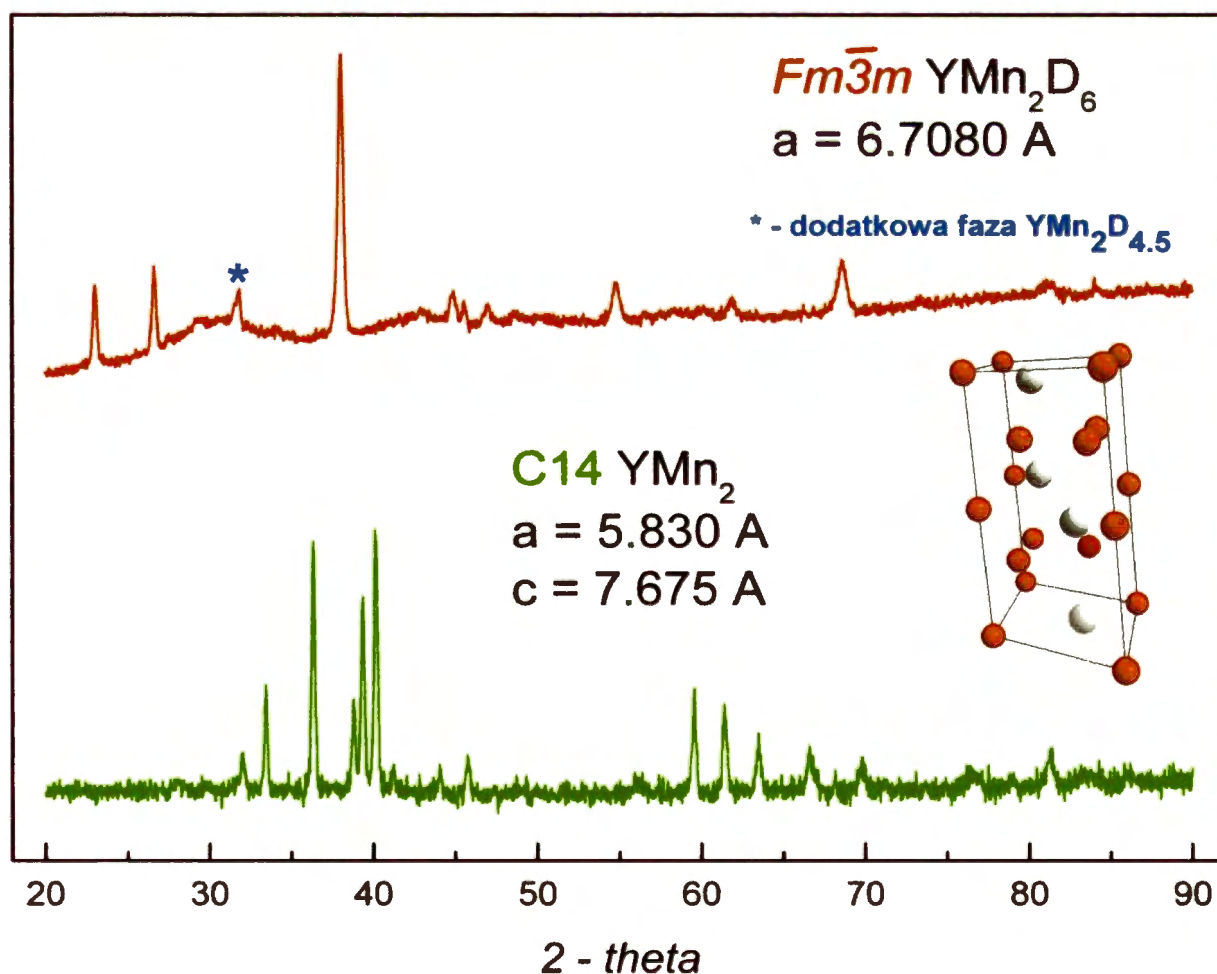
Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonano we Francji we współpracy z Dr. V. Paul-Boncour na urządzeniu TA-Q100 DSC. Próbka była umieszczona w aluminiowym naczynku i przebywała w atmosferze czystego argonu. Eksperyment wykonano w przedziale temperatur od 313 K do 523 K i do 750 K z szybkością grzania 20 K/min.

# Rozdział 3

## Wyniki badań

## Rozdział 3. Wyniki badań.

Wychodząc ze struktury C15  $\text{YMn}_2$  możliwe było otrzymanie deuterku  $\text{YMn}_2\text{D}_6$  [6,7]. Nasuwało się zatem pytanie czy podobny deuterok może być otrzymany także z fazy C14.  $\text{YMn}_2$  o strukturze wyjściowej C14 i parametrach sieciowych  $a = 5.830(0) \text{ \AA}$  i  $c = 7.675(0) \text{ \AA}$  (widmo dyfrakcyjne na rysunku 35) poddano działaniu deuteru pod ciśnieniem rzędu 1GPa w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . Otrzymano deuterok  $\text{YMn}_2\text{D}_6$ , o tej samej strukturze jak ten otrzymany z fazy C15. Wynik ten potwierdził więc, że niezależnie od struktury wyjściowej związku  $\text{YMn}_2$  można otrzymać jako produkt końcowy identyczny deuterok  $\text{YMn}_2\text{D}_6$ . Kolejnym zadaniem było sprawdzenie możliwości uzyskania charakterystycznej struktury  $Fm\bar{3}m$  dla innych faz Lavesa (niezależnie od ich struktury wyjściowej) zawierających obok manganu atomy ziemi rzadkiej. Podjęto zatem próby syntezy deuterków z faz: C14  $\text{ErMn}_2$ ,  $\text{DyMn}_2$  (mieszanina C15 i C14),  $\text{HoMn}_2$  (mieszanina C15 i C14) i C15  $\text{GdMn}_2$ .



Rysunek 35. Widma dyfrakcyjne  $\text{YMn}_2$  (C14) i  $\text{YMn}_2\text{D}_6$ .

### 3. 1 Właściwości strukturalne deuterków $\text{RMn}_2\text{D}_6$ (R = Er, Dy, Gd, Ho).

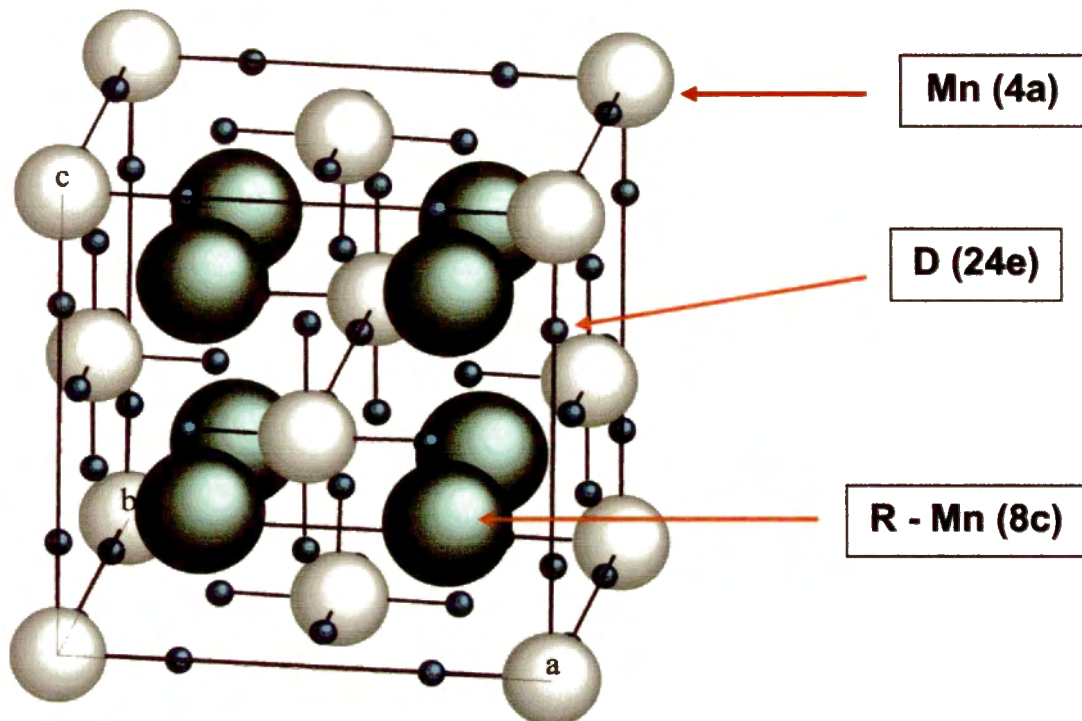
Stop międzymetaliczny  $\text{ErMn}_2$  użyty do syntezy deuterku był układem homogenicznym jednofazowym. Krystalizuje on w strukturze heksagonalnej C14 o parametrach sieciowych  $a = 5.295(1) \text{ \AA}$  i  $c = 8.645(1) \text{ \AA}$ . Deuterek  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  otrzymano przy ciśnieniu deuteru rzędu 50 MPa i w temperaturze 535 K. Pomimo różnicy w strukturze krystalograficznej pomiędzy regularnym  $\text{YMn}_2$  a heksagonalnym  $\text{ErMn}_2$ , otrzymany  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  krystalizuje w tej samej strukturze fcc (z grupą przestrzenną  $Fm\bar{3}m$ ), co  $\text{YMn}_2\text{D}_6$ , tylko z mniejszym parametrem sieci. Omawianą strukturę przedstawiono na rysunku 36.

$\text{DyMn}_2$  użyty do syntezy deuterku zawierał 90% regularnej fazy C15 o parametrze sieciowym  $a = 7.5895(3) \text{ \AA}$  i 10 % heksagonalnej fazy C14 o parametrach  $a = 5.3643(9) \text{ \AA}$  i  $c = 8.7358(14) \text{ \AA}$ . Po nasyceniu stopu w atmosferze deuteru ( $T = 280^\circ\text{C}$  i  $P = 0.05\text{GPa}$  lub  $T = 100^\circ\text{C}$  i  $P=1.0\text{GPa}$ ) widmo dyfrakcyjne potwierdziło obecność fazy regularnej o parametrze sieciowym  $a = 6.7172 \text{ \AA}$  izostrukuralnej do  $\text{YMn}_2\text{D}_6$  oraz niewielkich ilości  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Te wyniki potwierdzają, że deuterki  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  tworzą się niezależnie od wyjściowej struktury krystalograficznej (C14 oraz C15) a co więcej, mogą być otrzymane dla rozmaitych metali ziem rzadkich.

$\text{HoMn}_2$  użyty do syntezy deuterku krystalizował w 80 % w strukturze regularnej typu C15 o parametrze sieciowym  $a = 7.5430 \text{ \AA}$ , resztę stanowiła faza heksagonalna C14 o parametrach:  $a = 5.3269 \text{ \AA}$  i  $c = 8.6885 \text{ \AA}$ . Po nasyceniu stopu deuterem pod ciśnieniem 0.04GPa w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  otrzymano  $\text{HoMn}_2\text{D}_6$ , o parametrze sieciowym  $a = 6.6800(2) \text{ \AA}$ .

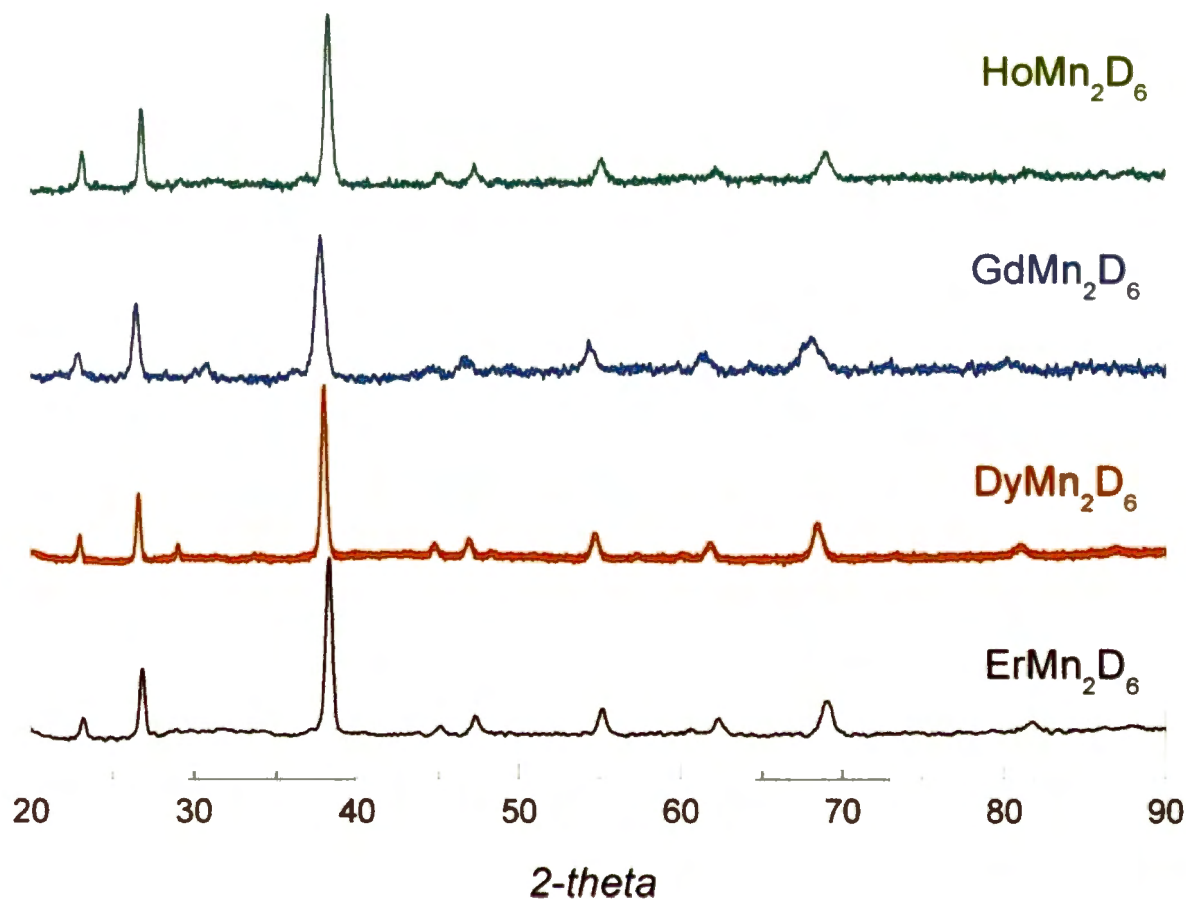
$\text{GdMn}_2$  użyty do syntezy deuterku posiadał strukturę regularną C15 o parametrze sieciowym  $a = 7.7040 \text{ \AA}$ . Fazę  $\text{GdMn}_2\text{D}_6$  o parametrze sieciowym  $a = 6.7516(2) \text{ \AA}$  uzyskano w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu 1GPa.

Na rysunku 37 przedstawiono widma dyfrakcji rentgenowskiej dla deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  (R = Er, Dy, Ho, Gd).



Rysunek 36. Struktura krystalograficzna deuterków  $RMn_2D_6$  ( $R = Y, Er, Dy, Gd, Ho$ ) wraz z zaznaczonymi pozycjami atomowymi [61].

Wszelkie próby dopasowania struktury z pomiarów XRD i NPD dla komórki, w której atomy Mn i Er lub Dy, Ho, Gd są przypisane konkretnym pozycjom dawały bardzo niezadowalające wyniki. Dla przykładu dopasowanie struktury do grupy przestrzennej  $F\bar{4}3m$  jako podgrupy z Er w pozycji 4a i Mn w pozycji 4b i 4c dawało wartość  $R_{Bragg} \approx 30\%$  zarówno dla wyników pomiarów rentgenowskich jak i neutronowych. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla grupy przestrzennej  $Fm\bar{3}m$  z czynnikiem  $R_{Bragg}$  rzędu kilku procent. Strukturę krystalograficzną deuterków  $RMn_2D_6$  ( $R = Y, Er, Dy, Ho, Gd$ ) wraz z zaznaczonymi pozycjami atomów przedstawiono na rysunku 36 [61,62].

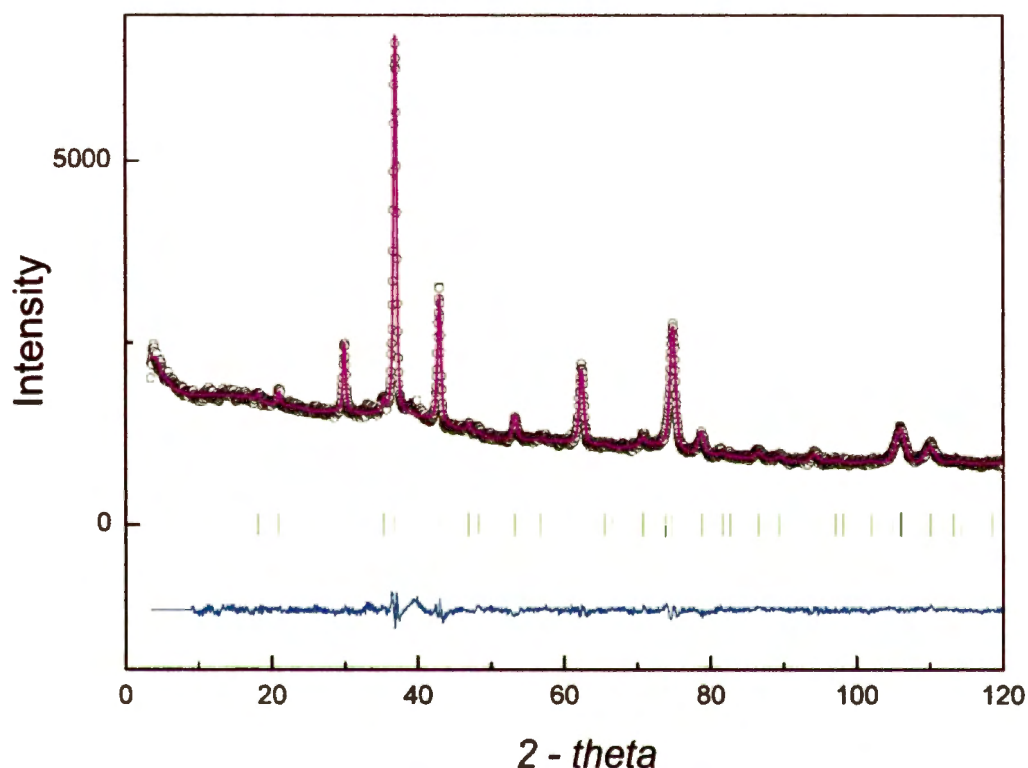


Rysunek 37. Widma dyfrakcyjne deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd}$ ).

Na widmie neutronowym  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  obserwuje się kilka słabych pików pochodzących od struktury  $\text{ErMn}_2\text{D}_{4.2}$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_{4.6}$ . Intensywność tych faz jest słabsza niż w widmie rentgenowskim co sugeruje, że deuterki te ulokowane są w warstwie powierzchniowej. Na widmie neutronowym również widać, że szerokości połówkowe pików Braggowskich są stosunkowo duże. Udokładnienie za pomocą funkcji Pearsona VII prowadzi do otrzymania dużego parametru  $U$  (dla  $\text{ErMn}_2$   $U=0.001$ , dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$   $U=1.246$ ). Zwiększenie parametru  $U$  związane jest wystąpieniem w układzie mikronaprężeń [63]. Mikronaprężenia strukturalne mogą pojawiać się z powodu różnic w wymiarach promieni atomowych ( $r_{\text{Mn}}=1.40\text{\AA}$  i  $r_{\text{Er}}=1.76\text{\AA}$ ) i statystycznego rozmieszczenia atomów Er i Mn w pozycji 8c [61].

W przypadku widma neutronowego  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  szerokość linii pików braggowskich jest również duża jak na widmie  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$ . Może to być przypisane chemicznemu "nieporządkowi" w pozycji 8c, w połączeniu z dużą różnicą w długościach promieni

atomowych Dy i Mn. Intensywność pików dla widm otrzymanych z obydwu pomiarów neutronograficznych jest taka sama. Na widmach tych deuterków nie występują żadne dodatkowe linie, które świadczyłyby o porządkowaniu magnetycznym dalekiego zasięgu. Widma dyfrakcji neutronowej dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  oraz  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  przedstawiono na rysunkach 38 i 39. Właściwości strukturalne tych deuterków przedstawiono w tabeli 4 i 5.

Rysunek 38. Widmo dyfrakcji neutronowej dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  [61].

Atom	Pozycja wg. Wyckoffa	x	y	z	N	$B (\text{\AA})^2$
Er	8c	0.25	0.25	0.25	0.500(1)	0.03(6)
Mn1	8c	0.25	0.25	0.25	0.500(1)	0.46(7)
Mn2	4a	0.0	0.0	0.0	1	0.46(7)
D	24e	0.2457(1)	0.0	0.0	1	2.10(3)

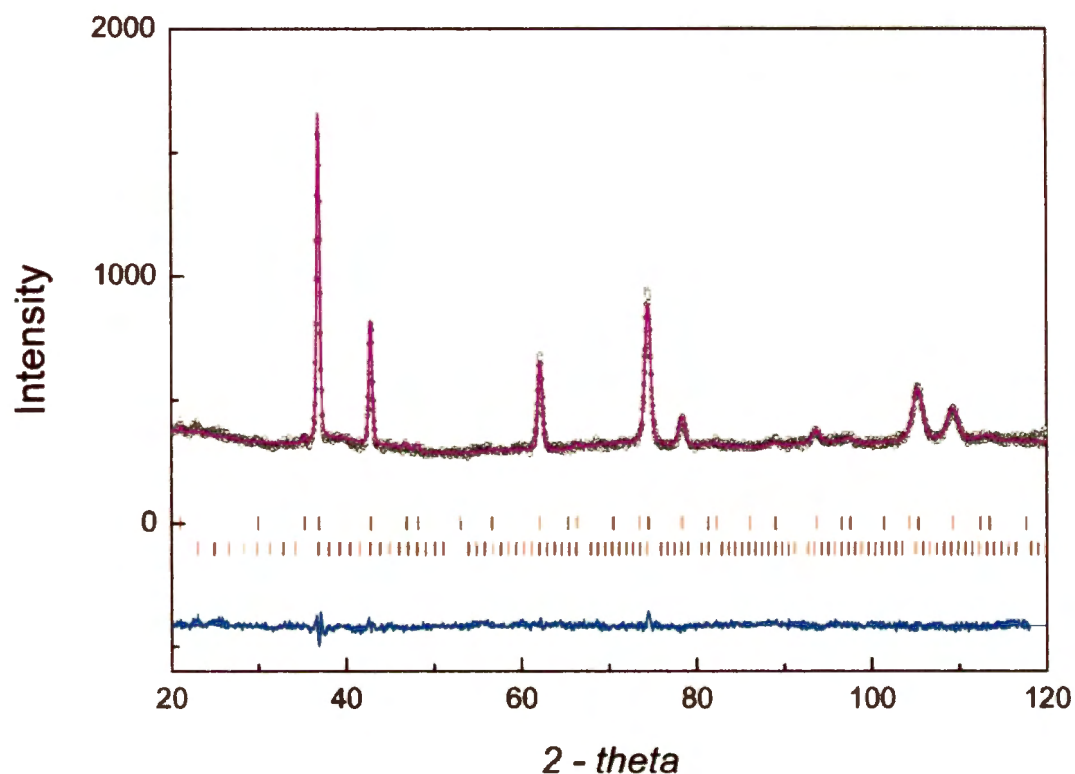
Szerokość linii:  $U = 0.972$ ,  $V = -0.137$ ,  $W = 0.58$ ,  $Y = 0.248$

Grupa przestrzenna:  $Fm\bar{3}m$

Parametr sieciowy:  $a = 6.6774(1) \text{\AA}$ ,  $V = 297.7(1) \text{\AA}^3$

Czynniki zgodności struktury:  $R_1 = 9.2 \%$ ,  $R_{wp} = 2.86 \%$ ,  $R_{exp} = 1.8 \%$ ,  $\chi^2 = 2.5$

Tabela 4. Właściwości strukturalne  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  [61].

Rysunek 39. Widmo dyfrakcji neutronowej dla  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  [62].

Atom	Pozycja wg. Wyckoffa	x	y	z	N	B(Å) <sup>2</sup>
Dy	8c	0.25	0.25	0.25	0.500(1)	0.042(5)
Mn1	8c	0.25	0.25	0.25	0.500(1)	0.042(5)
Mn2	4a	0.0	0.0	0.0	1	0.042(5)
D	24e	0.24498(1)	0.0	0.0	1	1.035(4)

Szerokość linii: U=0.951 V=-0.237 W=0.078 Y=0.139

Grupa przestrzenna:  $Fm\bar{3}m$

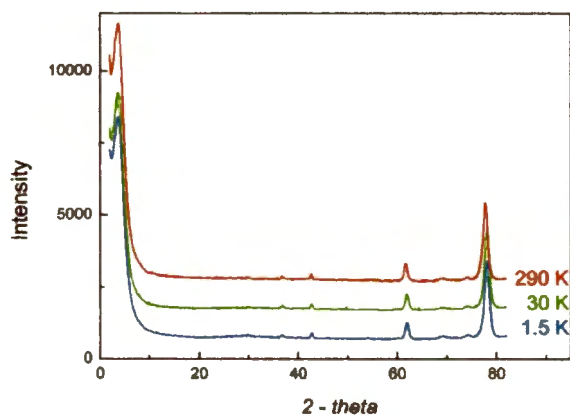
Parametr sieciowy: a=6.7175(1) Å V=303.13(1) Å<sup>3</sup>

Czynnik zgodności dopasowanej struktury:  $R_1=6.6\%$   $R_{wp}=3.6\%$   $R_{exp}=2.6\%$   $\chi^2=1.5$

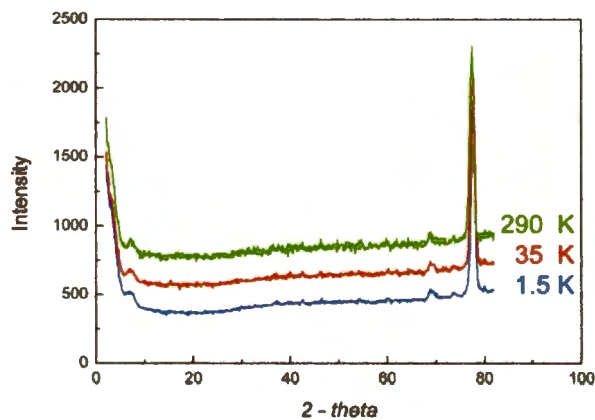
Tabela 5. Właściwości strukturalne  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  [62].



Widma neutronowe dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  (wykonane w 1.5, 35 i 290 K) i  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  (wykonane w 1.5, 30 i 290 K) (rysunek 40 i 41) zmierzone na dyfraktometrze G4.1 dopasowano do tej samej struktury z symetrią  $Fm\bar{3}m$  (rysunek 36). Nie zaobserwowano żadnych dodatkowych linii świadczących o porządkowaniu magnetycznym dalekiego zasięgu [61,62].

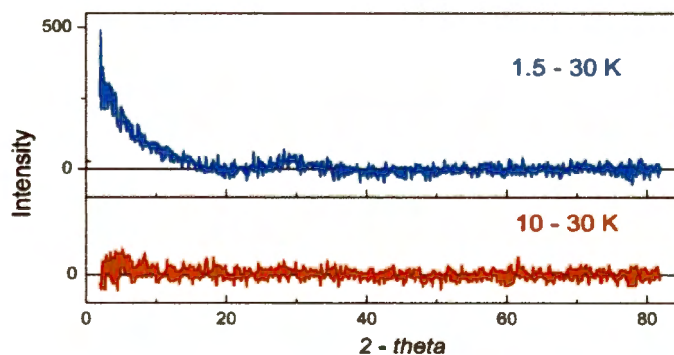


Rysunek 40. Widma neutronowe dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  w temperaturach 290, 30 i 1.5 K [61].



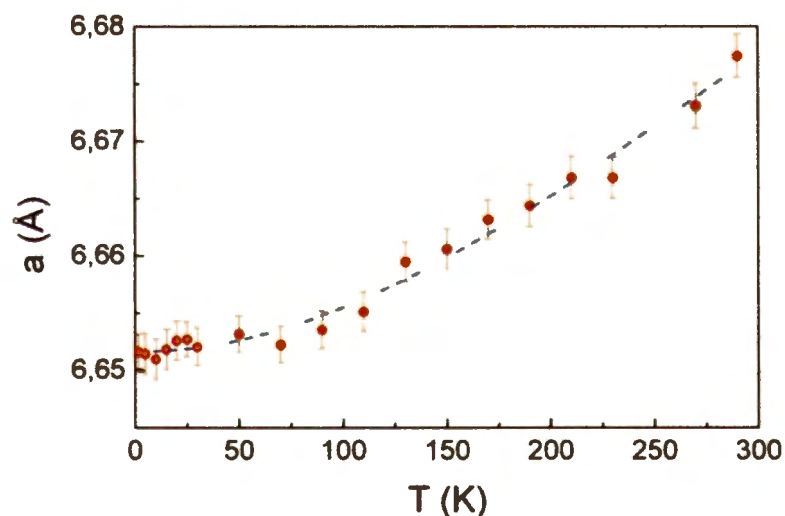
Rysunek 41. Widma neutronowe dla  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  w temperaturach 290, 35 i 15 K [62].

Widma różnicowe powstałe przez pomniejszenie widm uzyskanych dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  w temperaturach 1.5 K i 10 K o widmo dla temperatury 30 K pokazano na rysunku 42. W temperaturze 1.5 K obserwuje się rozmyte maksimum w okolicy  $2\theta = 30^\circ$  i wzrost intensywności przy niskich kątach  $15^\circ \leq 2\theta \leq 0^\circ$ . Ten wzrost wskazujący na porządkowanie bliskiego zasięgu pojawił się, choć wyraźnie słabszy w temperaturze 5 K, ale zanikał w temperaturze 10 K. Wzrost intensywności przy tak niskich kątach może być związany z ferromagnetycznym porządkiem krótkiego zasięgu jak podano w pracy Hodgesa [64]. Wyniki te sugerują więc, że w okolicy temperatury 1.5 K mogą pojawiać się krótkozasięgowe oddziaływania magnetyczne Er-Er i Er-Mn.



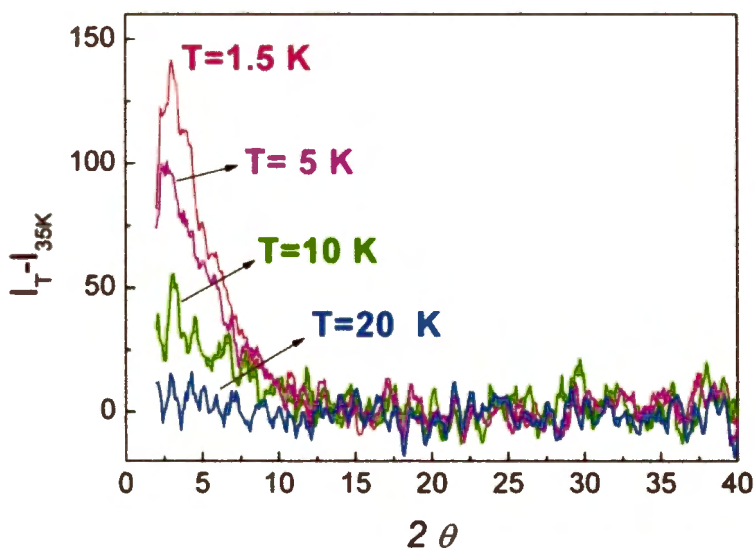
Rysunek 42. Widma różnicowe dyfrakcji neutronowej dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  dla temperatur 1.5 i 10 K (pomniejszone o widmo dla 30 K) [61].

Dopasowanie wzrostu intensywności widma poniżej  $15^\circ$ , przy założeniu obecności nieoddziałujących sferycznych klasterów (o jednolitej magnetyzacji) daje w wyniku promień sferyczny  $13.5 \text{ \AA}$ , a więc zbliżony do długości dwóch parametrów sieciowych  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$ . Dodatkowo szeroki pik przy  $2\theta = 30^\circ$  ( $d = 4.75 \text{ \AA}$ ) może być przypisany krótkozasięgowemu oddziaływaniu antyferromagnetycznemu. Wartość  $4.75 \text{ \AA}$  jest zbliżona do odległości pomiędzy dwoma atomami Er (Mn1) w pozycji 8c lub pomiędzy dwoma atomami Mn2 w pozycji 4a ( $d_{\text{Mn-Mn}} = 4.723 \text{ \AA}$ ). Dla porównania sprawdziliśmy czy ten sam rodzaj krótkozasięgowego antyferromagnetycznego oddziaływania występuje w widmie dyfrakcji neutronowej  $\text{YMn}_2\text{D}_6$ . Różnicowe widma dyfrakcyjne wykonane dla temperatur 1.5 K i 30 K, a także dla wyższych temperatur nie wykazały żadnych dodatkowych wkładów przy niskich kątach. W związku z tym porządkowanie magnetyczne krótkiego zasięgu musi pochodzić od momentów Parametr sieciowy  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  (rysunek 43) rośnie monotonicznie wraz z temperaturą.



Rysunek 43. Zależność parametru komórkowego  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  od temperatury [61].

Różnicowe widma dyfrakcyjne wykonano również dla  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  (rysunek 44) w temperaturach 1.5, 5, 10 i 20 K względem widma zmierzonego w 35 K. Także i te widma wykazują wzrost intensywności poniżej  $2\theta = 15^\circ$ , co świadczy o porządkowaniu magnetycznym krótkiego zasięgu, pojawiającym się wyraźnie poniżej 5 K, znacznie słabszym przy 10 K i zanikającym całkowicie przy 20 K. Taki wzrost intensywności może być spowodowany krótkozasięgowym oddziaływaniem ferromagnetycznym podobnie jak opisano w pracy Hodgesa [64].



Rysunek 44. Widma różnicowe dyfrakcji neutronowej dla  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  w temperaturach 1.5, 5, 10 i 20 K względem widma w temperaturze 35 K [62].

W tabeli nr 6 zestawiono parametry strukturalne dla wszystkich z badanych deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  ( $R = \text{Y, Er, Dy, Ho, Gd}$ ).

Związek	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å) <sup>3</sup>	$Z$	$V/Z$ (Å) <sup>3</sup>	$\Delta V/V$ (%)
$\text{YMn}_2$	5.8300(0)	7.675(1)	225.91	4	56.479	
$\text{YMn}_2\text{D}_6$	6.7080(2)		301.84	4	75.460	33.61
$\text{ErMn}_2$	5.2950(1)	8.6446(1)	209.90	4	52.475	
$\text{ErMn}_2\text{D}_6$	6.6797(1)		298.04	4	74.510	42.00
$\text{DyMn}_2$	7.5895(3)		437.16	8	54.645	
$\text{DyMn}_2\text{D}_6$	6.7172(2)		303.08	4	75.770	38.64
$\text{DyMn}_2$	5.3643(9)	8.7358(14)	217.70	4	54.425	
$\text{DyMn}_2\text{D}_6$	6.7172(2)		303.08	4	75.770	39.22
$\text{HoMn}_2$	7.543(0)		429.17	8	53.653	
$\text{HoMn}_2\text{D}_6$	6.6800(2)		298.08	4	74.524	38.90
$\text{GdMn}_2$	7.7040(0)		457.24	8	57.158	
$\text{GdMn}_2\text{D}_6$	6.7516(2)		307.76	4	76.943	34.63

Tabela 6. Parametry strukturalne dla wyjściowych faz  $\text{RMn}_2$  i ich deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  ( $R = \text{Y, Er, Dy, Ho, Gd}$ ).

Parametry sieciowe  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  oraz  $\text{YMn}_2\text{D}_6$  są do siebie zbliżone, co wskazuje na to, że kontrakcja podsieci lantanowców odgrywa w nich mniejszą rolę aniżeli w ich fazach

macierzystych. Takie zjawisko może być związane z nieuporządkowanym rozłożeniem kationów ziemi rzadkiej i manganu w tej samej pozycji krystalograficznej. Z drugiej strony może wskazywać na znaczącą rolę anionów  $MnD_6^{X-}$ .

Podobną tendencję obserwuje się dla wszystkich zbadanych deuterków  $RMn_2D_6$ . Parametr sieciowy  $DyMn_2D_6$  jest nieco większy niż parametr dla  $YMn_2D_6$ ,  $ErMn_2D_6$  oraz  $HoMn_2D_6$  ale mniejszy niż dla  $GdMn_2D_6$ . Różnica ta może wynikać z różnej wielkości promieni atomowych.

W tabeli nr 7 zestawione zostały średnie odległości pomiędzy dwoma sąsiednimi atomami w pozycji 8c, wartości promieni atomowych R oraz suma promieni atomu ziemi rzadkiej i manganu. Międzyatomowe odległości są krótsze niż suma promieni metalicznych i zależą od rodzaju ziemi rzadkiej.

Deuterek	a (Å)	$d_{R-Mn}$ (pozycja 8c)	Promień metaliczny dla R (Å)	$r_R + r_{Mn}^*$
$YMn_2D_6$	6.7080(2)	2.9050	1.8012	3.1512
$GdMn_2D_6$	6.7516(2)	2.9240	1.8013	3.1513
$DyMn_2D_6$	6.7172(2)	2.9090	1.7740	3.1240
$HoMn_2D_6$	6.6800(2)	2.8930	1.7661	3.1161
$ErMn_2D_6$	6.6797(2)	2.8920	1.7566	3.1066

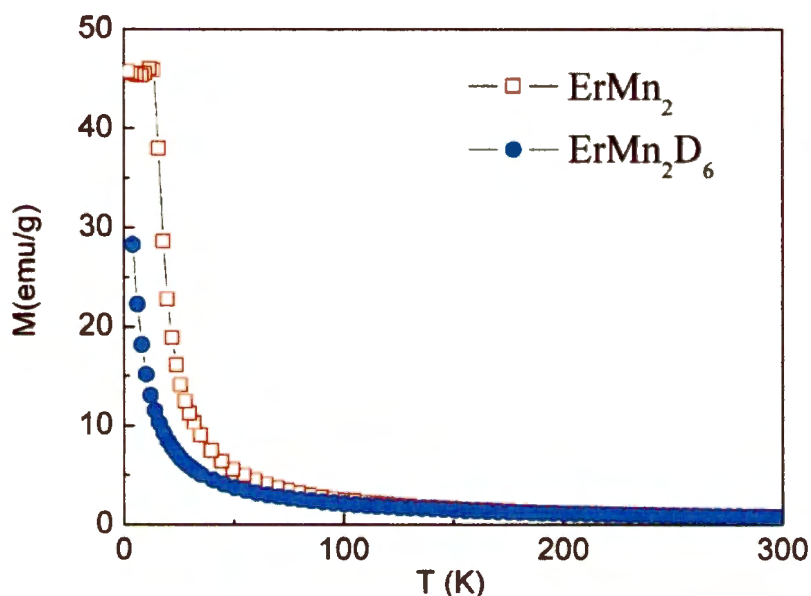
Tabela 7. Zestawienie parametrów strukturalnych dla deuterków  $RMn_2D_6$  (R = Y, Er, Dy, Ho, Gd)

\* Promień metaliczny dla Mn = 1.35 Å [65].

Należy nadmienić, iż ze względu na nieuporządkowane rozmieszczenie atomów R i Mn w pozycji 8c występuje rozrzut odległości pomiędzy parami atomów R – R, R – Mn oraz Mn – Mn. Poza tym zauważmy, że wiązanie w tych wodorkach nie jest w pełni wiązaniem metalicznym. Wskazuje na to wartość parametru sieciowego dla  $YMn_2D_6$  leżąca pomiędzy parametrami  $HoMn_2D_6$  i  $DyMn_2D_6$ . Tymczasem parametr  $YMn_2$  (C15, a = 7.6795 Å) znajduje się pomiędzy  $GdMn_2$  (a = 7.7455 Å) i  $TbMn_2$  (a = 7.6483 Å). Wyniki te są zgodne z badaniami Siekierskiego [66], który wykazał, że wielkość promienia itru w odniesieniu do promienia innych ziem rzadkich zależy od rodzaju wiązania i jest przesunięta w kierunku cięższych ziem rzadkich w miarę jak rośnie elektroujemność sąsiedniego atomu.

### 3.2 Właściwości magnetyczne deuterków $\text{RMn}_2\text{D}_6$ ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}$ ).

Pomiary magnetyczne wykonano tylko dla deuterków  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  i  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  oraz ich faz macierzystych. Najpierw zbadano zmianę magnetyzacji w funkcji temperatury, a następnie wyznaczono zależność odwrotnej podatności magnetycznej ( $\chi^{-1}$ ) w funkcji temperatury w celu oszacowania temperatury Curie ( $T_C$ ).

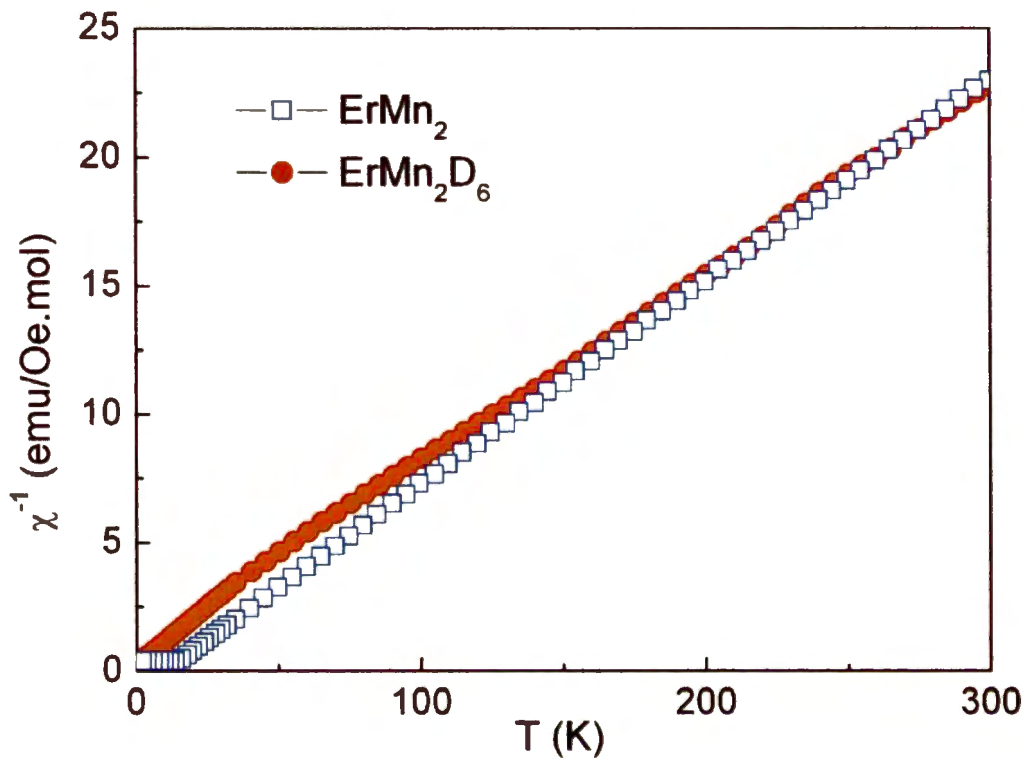


Rysunek 45. Magnetyzacja w funkcji temperatury dla  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  ( $B=5\text{kOe}$ ) [61].

Magnetyzacja  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  (rysunek 45) mierzona w stałym polu magnetycznym  $B = 5 \text{ kOe}$  wykazuje odmienny przebieg poniżej 100 K. Temperatura Curie dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  wyznaczona z pomiarów magnetyzacji w polu magnetycznym 300 Oe wynosi 18(2) K i jest nieco niższa od  $T_C$  dla  $\text{ErMn}_2$  (25 K). Oprócz tego magnetyzacja  $\text{ErMn}_2$  wykazuje maksimum w 15 K związane ze skośnym układaniem się spinów na atomach Er, oraz minimum w 10 K przypisywane reorientacji spinowej zgodnie z [67]. Dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  wartość izopolowej magnetyzacji rośnie stopniowo przy obniżaniu temperatury do 2 K lecz stale pozostaje mniejsza niż magnetyzacja dla czystego  $\text{ErMn}_2$  [61].

Odwrotna podatność magnetyczna  $\chi^{-1}$  dla  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  (rysunek 46) wykazuje jednakowy przebieg w przedziale 290-150 K; poniżej 150 K pojawia się rozbieżność pomiędzy obydwoma zależnościami. Dopasowanie  $\chi^{-1}$  z pomocą prawa Curie-Weissa daje

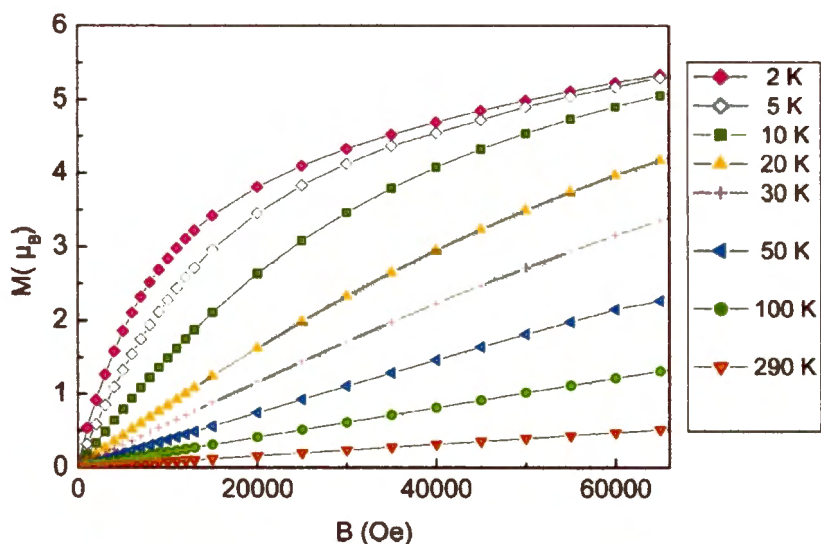
zbliżone efektywne momenty magnetyczne ( $\mu_{\text{eff}} = 10 \mu_{\text{B}}$ ), ale nieco różne temperatury paramagnetyczne  $\theta_{\text{p}}$ .



Rysunek 46. Odwrotna podatność magnetyczna dla  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  w funkcji temperatury [61].

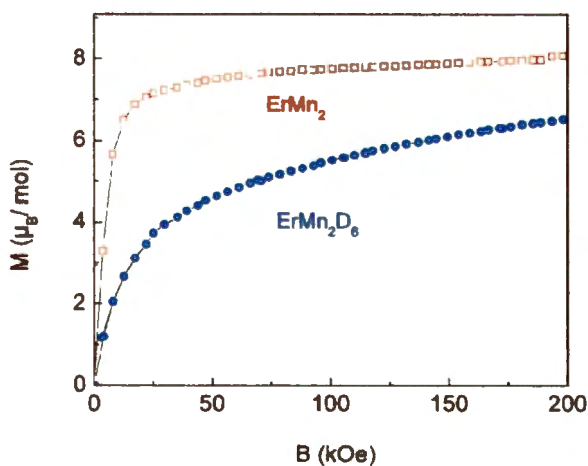
Dla izoterm magnetyzacji  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  pojawia się odchylenie od zależności liniowej poniżej 50 K (rysunek 47). Analiza początkowego nachylenia daje stałą Curie zgodną z wielkością otrzymaną z pomiarów magnetyzacji izopolowej.

Porównanie izotermicznej magnetyzacji  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  w 4.2 K i w polu magnetycznym do 230 kOe (rysunek 48) pokazuje, że dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  magnetyzacja nasycenia nie jest osiągnięta przy 90 kOe, a wartość ekstrapolowana do  $B = 0$  ( $M_{\text{S}} = 5 \mu_{\text{B}}$ ) jest mniejsza niż dla  $\text{ErMn}_2$  ( $8.1 \mu_{\text{B}}$ ) [61].

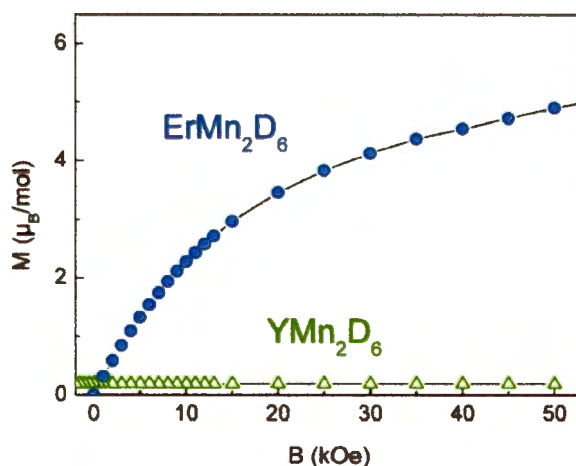


Rysunek 47. Zmiana nasycenia magnetyzacji  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  w funkcji pola magnetycznego dla temperatur: 2, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 290 K [61].

Magnetyzacja  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  w 5 K jest kilka rzędów wielkości większa od magnetyzacji  $\text{YMn}_2\text{D}_6$  (rysunek 49) co świadczy o tym, że duża wartość magnetyzacji  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  obserwowana w niskich temperaturach pochodzi od wkładu momentów magnetycznych atomów erbu.



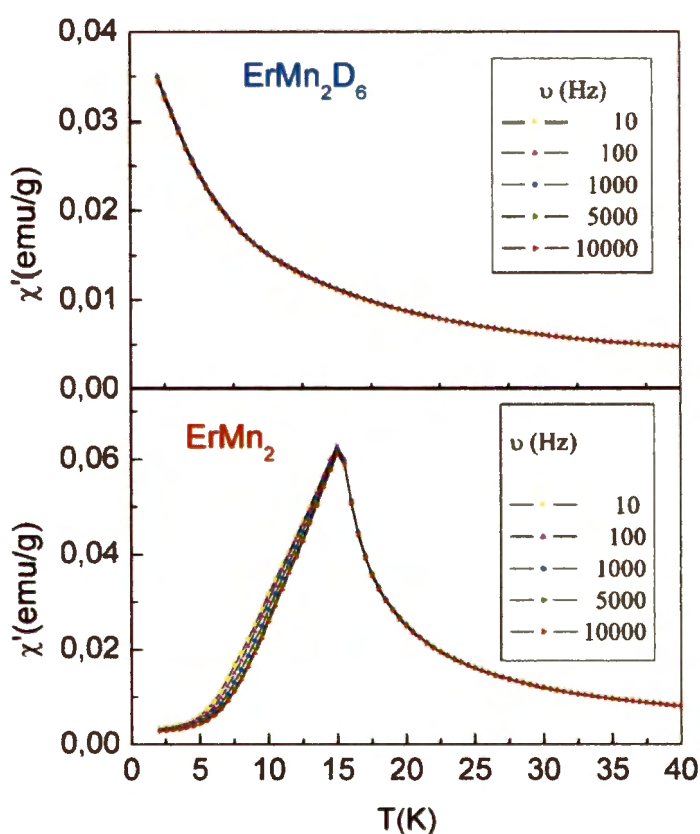
Rysunek 48. Magnetyzacja  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  w funkcji pola magnetycznego (w temperaturze 4.2 K) [61].



Rysunek 49. Magnetyzacja  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  i  $\text{YMn}_2\text{D}_6$  w funkcji pola magnetycznego (w temperaturze 5 K) [61].

Na rysunku 50 przedstawiono krzywe podatności magnetycznej (AC) mierzone dla  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  przy różnych częstotliwościach.  $\text{ErMn}_2$  wykazuje maksimum  $\chi^{-1}$  w 15 K, co związane jest z ukośną orientacją spinów na atomach Er [67]. Wartość  $\chi^{-1}$  w funkcji malejącej temperatury dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  rośnie w sposób ciągły do 4.2 K bez pojawienia się maksimum. Wyniki te potwierdzają brak reorientacji spinowej i charakteru szkła spinowego w strukturze tego deuterku [61].

Wyniki pomiarów magnetycznych dla  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  zestawiono w tabeli nr 8.



Rysunek 50. Odwrotność zmiennoprądowej podatności magnetycznej (AC) w funkcji temperatury dla  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  dla różnych częstotliwości [61].

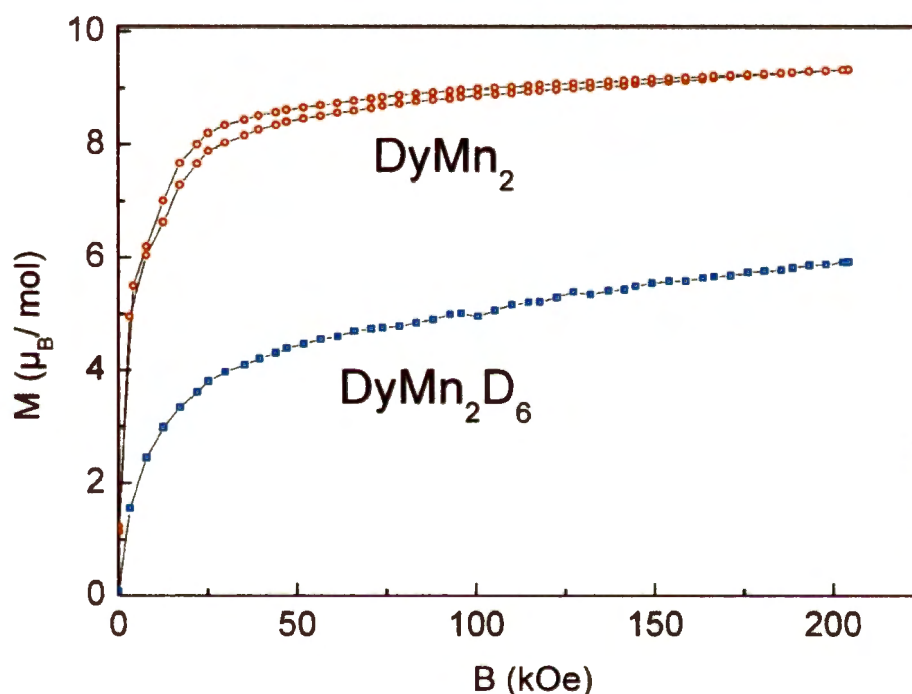
Związek	$T_C$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B$ )	$\theta_P$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$\chi$ ( $\mu_B$ ) $\times 10^6$ (290 K)
$\text{ErMn}_2$	25	8.1	0	10.2	7.37
$\text{ErMn}_2\text{D}_6$	18	5	-11	10.2	7.92

Tabela 8. Wyniki pomiarów magnetycznych dla  $\text{ErMn}_2$  oraz  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  [61].



Właściwości magnetyczne  $\text{DyMn}_2$  spełniają prawo Curie-Weissa z momentem magnetycznym  $\mu_{\text{eff}} = 10.7 \mu_B$  i z temperaturą paramagnetyczną  $\theta_P = 48 \text{ K}$ .

Z zależności magnetyzacji od pola magnetycznego (rysunek 51) wynika, że magnetyzacja nasycenia  $\text{DyMn}_2$  w temperaturze 4.2 K wynosi  $8.54 \mu_B/\text{f.u.}$ , a temperatura Curie jest równa 52 K. Magnetyzacja nasycenia  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  mierzona w 4.2 K z ekstrapolacji od 200 kOe do  $B = 0$  wynosi  $M_S = 4.5 \mu_B$ .

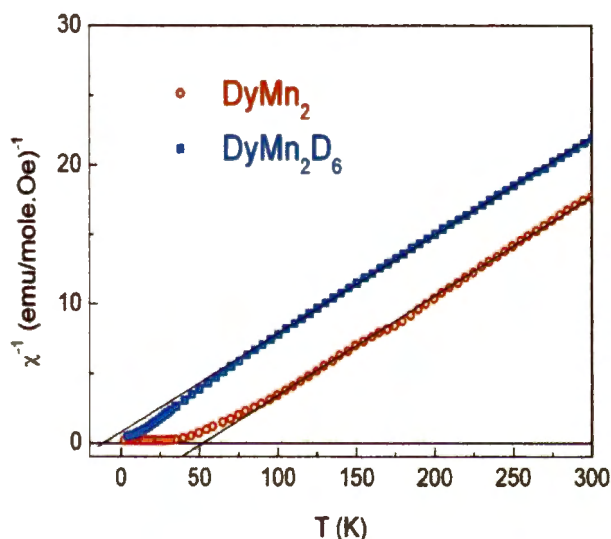


Rysunek 51. Zależność magnetyzacji od pola magnetycznego dla  $\text{DyMn}_2$  i  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  w 4.2 K. [62]

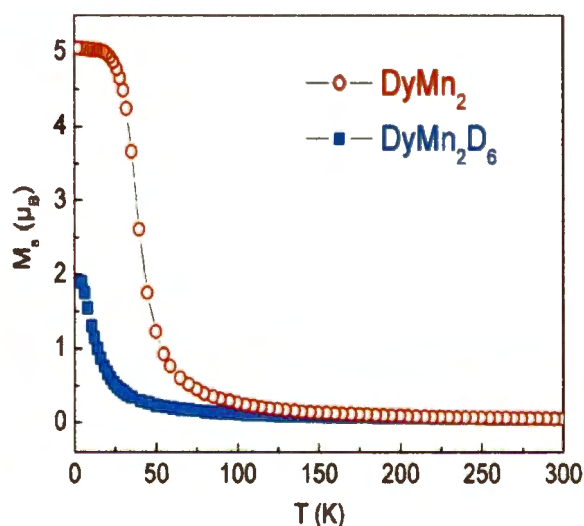
Ze względu na to, że badana próbka  $\text{DyMn}_2$  zawiera 90 % fazy C15 i 10 % fazy C14 jej właściwości magnetyczne próbki powinny być porównywane z czystymi związkami  $\text{DyMn}_2$  C15 i C14. W fazie C15  $\text{DyMn}_2$  występuje struktura ferromagnetyczna z momentem magnetycznym wynoszącym dla Dy  $8.8 \mu_B/\text{Dy}$ , a dla manganu  $1.4 \mu_B$ . Reorientacja spinowa dla Dy występuje przy 30 K podczas gdy temperaturę Curie szacuje się na 45 K. Związek spełnia prawo Curie-Weissa z efektywnym momentem magnetycznym  $10.6 \mu_B$  i temperaturą paramagnetyczną  $\theta_P = 35 \text{ K}$  [68]. Struktura C14  $\text{DyMn}_2$  ma charakter ferromagnetyczny z temperaturą Curie wynoszącą 38 K [69].

Oszacowana temperatura Curie dla badanego w tej pracy  $\text{DyMn}_2$  (mieszanina C14 i C15) jest większa niż dla czystego  $\text{DyMn}_2$  C15, jednak wartość ta była wyznaczona w polu magnetycznym 5 kOe, podczas gdy  $T_C$  dla czystego  $\text{DyMn}_2$  C15 była wyznaczona z widma neutronowego bez stosowania pola magnetycznego.

Zależność odwrotnej podatności magnetycznej od temperatury przedstawiona na rysunku 52 spełnia prawo Curie-Weissa i jest równoległa do zależności  $\chi^{-1} = f(T)$  dla  $\text{DyMn}_2$  ze stałą Curie równą 12.8 emu/mol dając efektywny moment magnetyczny  $\mu_{\text{eff}} = 10.1 \mu_B$  i temperaturę paramagnetyczną równą -20 K.



Rysunek 52. Odwrotna podatność magnetyczna dla  $\text{DyMn}_2$  i  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  w funkcji temperatury [62].



Rysunek 53. Magnetyzacja nasycenia w funkcji temperatury dla  $\text{DyMn}_2$  i  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  [62].

Obserwuje się wyraźne przesunięcie wartości  $\theta_p$  od wielkości dodatniej dla czystego związku międzymetalicznego do wielkości ujemnej dla deuterku, co wskazuje na obecność oddziaływań ujemnych. Zależność  $\chi^{-1} = f(T)$  (rysunek 52) została wyznaczona z zależności magnetyzacji  $\text{DyMn}_2$  i  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  od temperatury (rysunek 53).

Wyniki pomiarów magnetycznych dla  $\text{DyMn}_2$  i  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  zestawiono w tabeli nr 9. Magnetyzacja nasycenia deuterku jest dwukrotnie mniejsza niż dla fazy macierzystej, a  $\theta_p$  przyjmuje wartości ujemne. Oznacza to, że ze względu na statystycznie nieuporządkowane rozmieszczenie atomów Dy i Mn w pozycji 8c mogą występować krótkozasięgowe oddziaływania R-R zarówno ferro jak i antyferromagnetyczne [62].

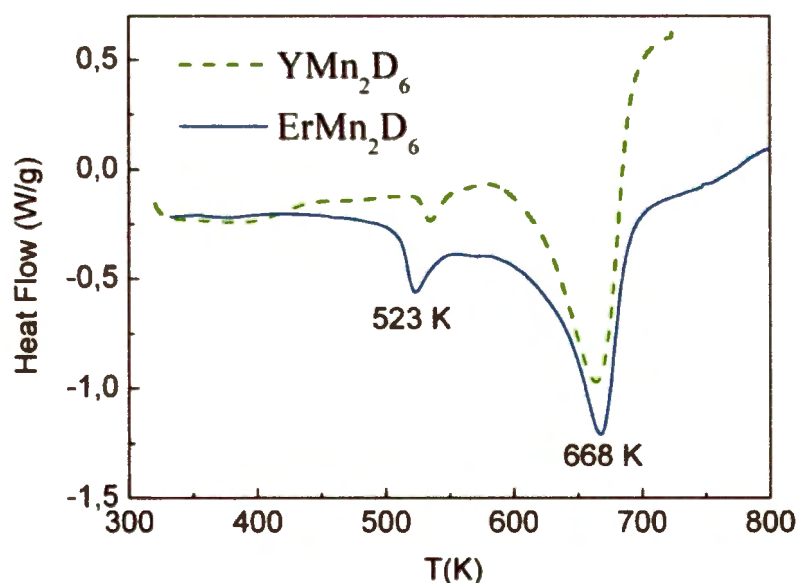
Związek	$T_C$ (K)	$M_S$ ( $\mu_B$ ) (4.2 K)	$\theta_P$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	$\chi(\mu_B) \cdot 10^6$ (290K)
DyMn <sub>2</sub>	52	8.8	48	8.5	10.33
DyMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	28	4.5	-20	10.1	7.32

Tabela 9. Wyniki pomiarów magnetycznych dla DyMn<sub>2</sub> oraz DyMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> [62].

### 3.2 Stabilność termiczna deuterków RMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> (R = Er, Dy).

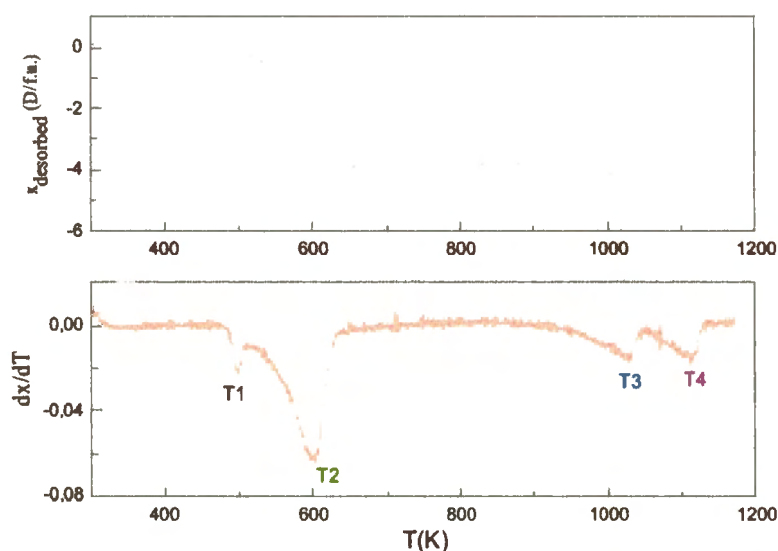
Krzywe DSC wykonane dla ErMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> są bardzo podobne do tych otrzymanych dla YMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> i DyMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub>. Pierwszy pik przy 523 K odpowiada desorpcji deuteru z ErMn<sub>2</sub>D<sub>4.6</sub> (YMn<sub>2</sub>D<sub>4.5</sub>), podczas gdy drugi intensywny pik przy 668 K wiąże się z rozkładem RMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> do RD<sub>x</sub> i Mn (R = Y, Er). Sygnał termogravimetryczny od ErMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> (rysunek 54) wskazuje na ubytek masy rzędu 2% pomiędzy 460 a 710 K, co odpowiada desorpcji deuteru w ilości 2.9 D/f.u. łącznie dla ErMn<sub>2</sub>D<sub>4.6</sub> i ErMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub>.

Widma dyfrakcyjne dla ErMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> wygrzanego w 773 K wykazały, że związek uległ rozkładowi do ErD<sub>2</sub> i czystego Mn. Wyniki DSC potwierdzają większą stabilność układów RMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> od wodorków międzywęzłowych RMn<sub>2</sub>D<sub>4.6</sub> [61].

Rysunek 54. Wykres DSC dla YMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> i ErMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> [61].

Sygnal termograwimetryczny dla  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  przy uwzględnieniu obecności  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  wskazuje na ubytek masy rzędu 2% w przedziale temperatur 460 - 710 K. Związany jest on z desorpcją deuteru rzędu 4 D/f.u (rysunek 55).

Pierwszemu ubytkowi masy 4 D/f.u odpowiada reakcja:

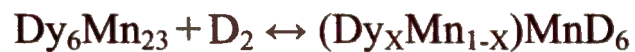


Rysunek 55. Desorpcja deuteru w funkcji temperatury dla  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  [62].

Pochodna sygnału posiada dwa maksima w  $T1 = 500$  K i w  $T2 = 600$  K. Kolejna desorpcja deuteru (1.32 D/f.u) zachodzi w 1028 K i 1114 K. Piki  $T3 = 1028$  K i  $T4 = 1114$  K związane są z dalszą desorpcją deuteru z  $\text{DyD}_2$  zachodzącą w wyniku rekombinacji deuterku z manganem. Otrzymane wyniki są bardzo zbliżone do wyników otrzymanych dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$ . Pomiary XRD dla  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  wygrzewanego do 723 K pokazały, że związek rozkłada się tworząc  $\text{DyD}_2$  i Mn. Linie widma są bardzo szerokie, co potwierdza wysokie rozdrobnienie próbki.

Analiza XRD próbki po wygrzaniu w 1173 K potwierdza obecność fazy C15  $\text{DyMn}_2$  ( $a = 7.599$  Å), C14  $\text{DyMn}_2$  ( $a = 5.355$  Å,  $c = 8.7712$  Å) oraz  $\text{Dy}_6\text{Mn}_{23}$  ( $a = 12.482$  Å). Nie można wykluczyć, że część dysprozu utleniła się uniemożliwiając pełną rekombinację do  $\text{DyMn}_2$ , co potwierdza obecność  $\text{Dy}_6\text{Mn}_{23}$ . Z drugiej strony może to wskazywać

na możliwość rozkładu części  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  do  $\text{Dy}_6\text{Mn}_{23}$ , co pozwala spekulować o realności procesu typu:



którego produkt miałby strukturę  $Fm\bar{3}m$  [62].

### 3.4 Równanie stanu deuterków $\text{RMn}_2\text{D}_6$ ( $\text{R}=\text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ ) w zakresie ciśnień hydrostatycznych do 30GPa.

Wcześniejsze badania dotyczące wpływu wysokiego ciśnienia hydrostatycznego na właściwości wodorków metali [70-72] były wykonywane albo w urządzeniach typu tłok-cylinder albo w aparaturze wysokociśnieniowej wykorzystującej kowadłach Bridgmana. Wprowadzenie nowej techniki badawczej z użyciem kowadełek diamentowych (DAC - diamond anvil cell) umożliwiło badania właściwości strukturalnych, optycznych i innych *in situ* w ciśnieniach przekraczających nawet 100GPa.

Wodorki różnych grup zaczęto systematycznie badać techniką DAC poczynając od lat 80-tych ubiegłego stulecia. Dla przykładu w wodorkach metali alkalicznych [73-75], wodorkach metali przejściowych [76-78] oraz wodorkach ziem rzadkich [79-81] obserwowano zmiany strukturalne wywołane wpływem ciśnienia. Mimo dużej liczby publikacji na temat wodorków na podstawie faz Lavesa tylko niewiele prac dotyczy ich równania stanu oraz indukowanych ciśnieniem przejść fazowych [82-86].

Izostrukturalna grupa deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  została otrzymana w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia w sposób opisany we wcześniejszych podrozdziałach. Parametry strukturalne badanych deuterków zestawiono w tabeli nr 10. Deuterki mają bardzo zbliżone objętości molowe  $75.2 \text{ \AA}^3 \pm 0.7 \text{ \AA}^3$  co sugeruje, że ekspansja objętości towarzysząca powstawaniu związków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  jest odwrotnie proporcjonalna do objętości układu wyjściowego  $\text{RMn}_2$ . Wynikające z absorpcji deuteru zjawisko "ujemnego ciśnienia" jest więc różne dla różnych związków. Dlatego można było spodziewać się różnych ściśliwości badanych deuterków. Przypadek kiedy absorpcja tej samej ilości wodoru w izostrukturalnych związkach powoduje tak różne zmiany objętości ( $24.2 \text{ \AA}^3$  dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  oraz  $17.74 \text{ \AA}^3$  dla  $\text{YMn}_2\text{D}_6$ ) jest niezwykle i może sugerować, że stabilne kompleksowe aniony  $(\text{Mn}^{\text{I}}\text{D}_6)^{5-}$  odgrywają główną rolę we właściwościach strukturalnych badanych związków.

Na rysunku 56 pokazane są widma dyfrakcyjne deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  otrzymane przy różnych ciśnieniach. Dla wszystkich badanych deuterków obserwowano ciągły spadek parametru sieciowego wraz ze wzrostem stosowanego ciśnienia. Otrzymane eksperymentalnie zmiany objętości molowej w funkcji ciśnienia wraz z wykresami wyznaczonymi z równania drugiego rzędu Bircha - Murnaghana dla  $\text{YMn}_2\text{D}_6$ ,  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$ ,  $\text{HoMn}_2\text{D}_6$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  przedstawiono na rysunku 57 [85]. Parametry równania stanu wraz z wcześniejszymi wynikami dla  $\text{YMn}_2\text{D}_x$

( $0 \leq x \leq 4.3$ ) zamieszczonymi w tabeli nr 11 potwierdzają, że kompresja  $YMn_2D_6$  różni się od tej dla czystego  $YMn_2$  i  $YMn_2D_x$  ( $0 \leq x \leq 4.3$ ). Dla  $YMn_2$  i  $YMn_2D_x$  ( $0 \leq x \leq 4.3$ ) moduł sprężystości objętościowej zmienia się nieciągłe przy ciśnieniu 8GPa, a dodatkowo deuterki  $YMn_2D_{1.1}$  i  $YMn_2D_2$  wykazują odwracalny rozpad spinodalny w okolicy 5GPa.

Związek	Zawartość czystej fazy	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Z	V/Z (Å <sup>3</sup> )	$\Delta V/V_0$ (%) <sup>a</sup>
YMn <sub>2</sub>	C15, 100%	7.6791		452.82	8	56.60	
	C14	5.8300	7.6751	225.91	4	56.48	
YMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ , 100%	6.7083		301.89	4	75.47	33.33 <sup>c</sup> 33.62 <sup>b</sup>
	C14, 4%	5.3606	8.7343	217.36	4	54.34	
DyMn <sub>2</sub>	C15, 95 %	7.5872		436.76	8	54.59	
	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ , 100%	6.720		303.52	4	75.88	39.63 <sup>b</sup> 38.98 <sup>c</sup>
HoMn <sub>2</sub>	C14, 19%	5.3269	8.6885	213.51	4	53.38	
	C15, 80%	7.5430		429.17	8	53.65	
HoMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ , 100%	6.677		297.78	4	74.44	39.46 <sup>b</sup> 38.77 <sup>c</sup>
	C14, 100%	5.2949	8.6446	209.90	4	52.47	
ErMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ , 100%	6.6796		298.04	4	74.51	42.00 <sup>b</sup>

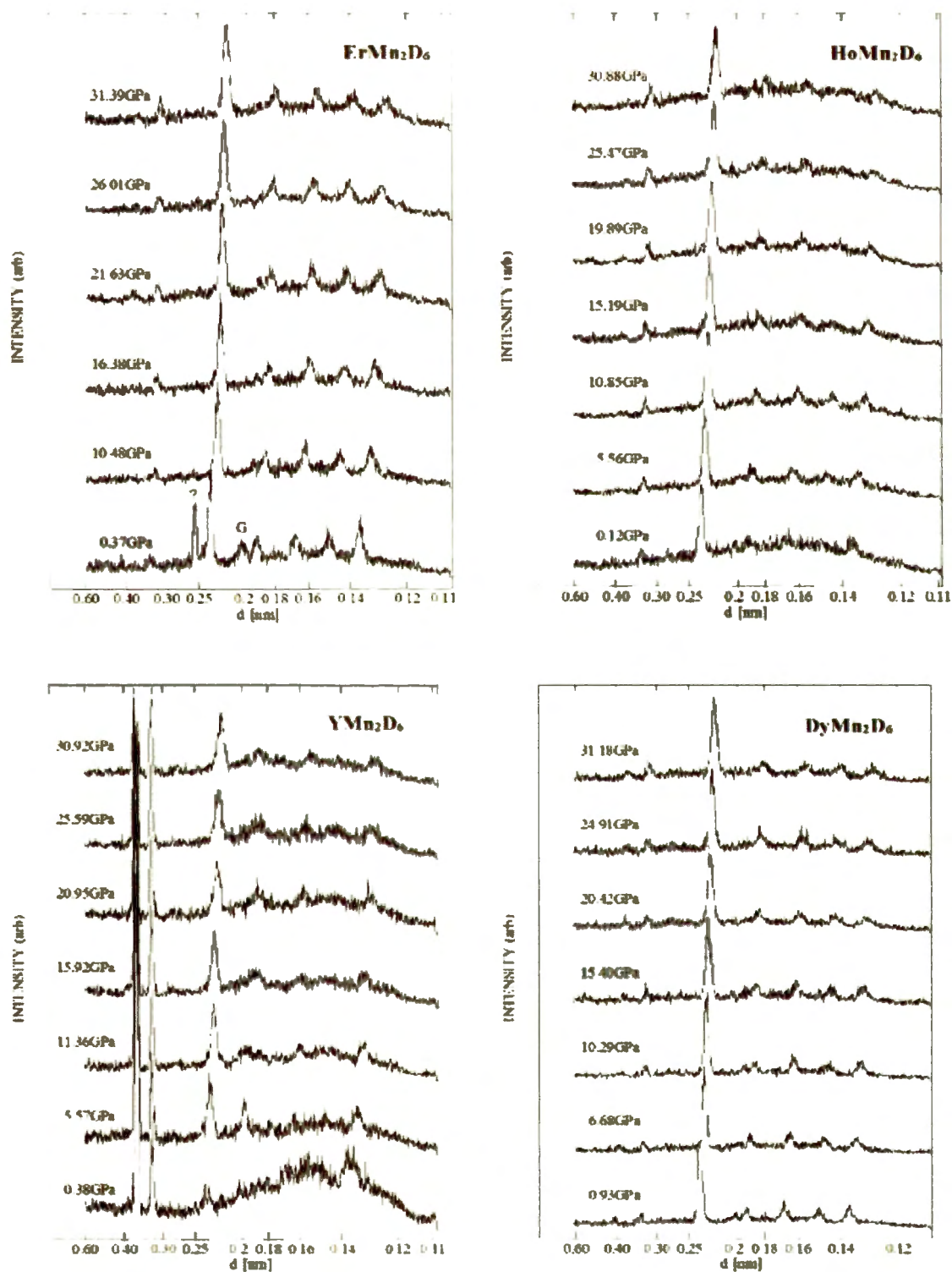
<sup>a</sup> Przyrost objętości molowej:  $\Delta V/V_0 = (V_{\text{deuterku}} - V_{\text{fazy macierzystej}})/V_{\text{fazy macierzystej}}$ .

<sup>b</sup> Wartość obliczona względem struktury C14

<sup>c</sup> Wartość obliczona względem struktury C15

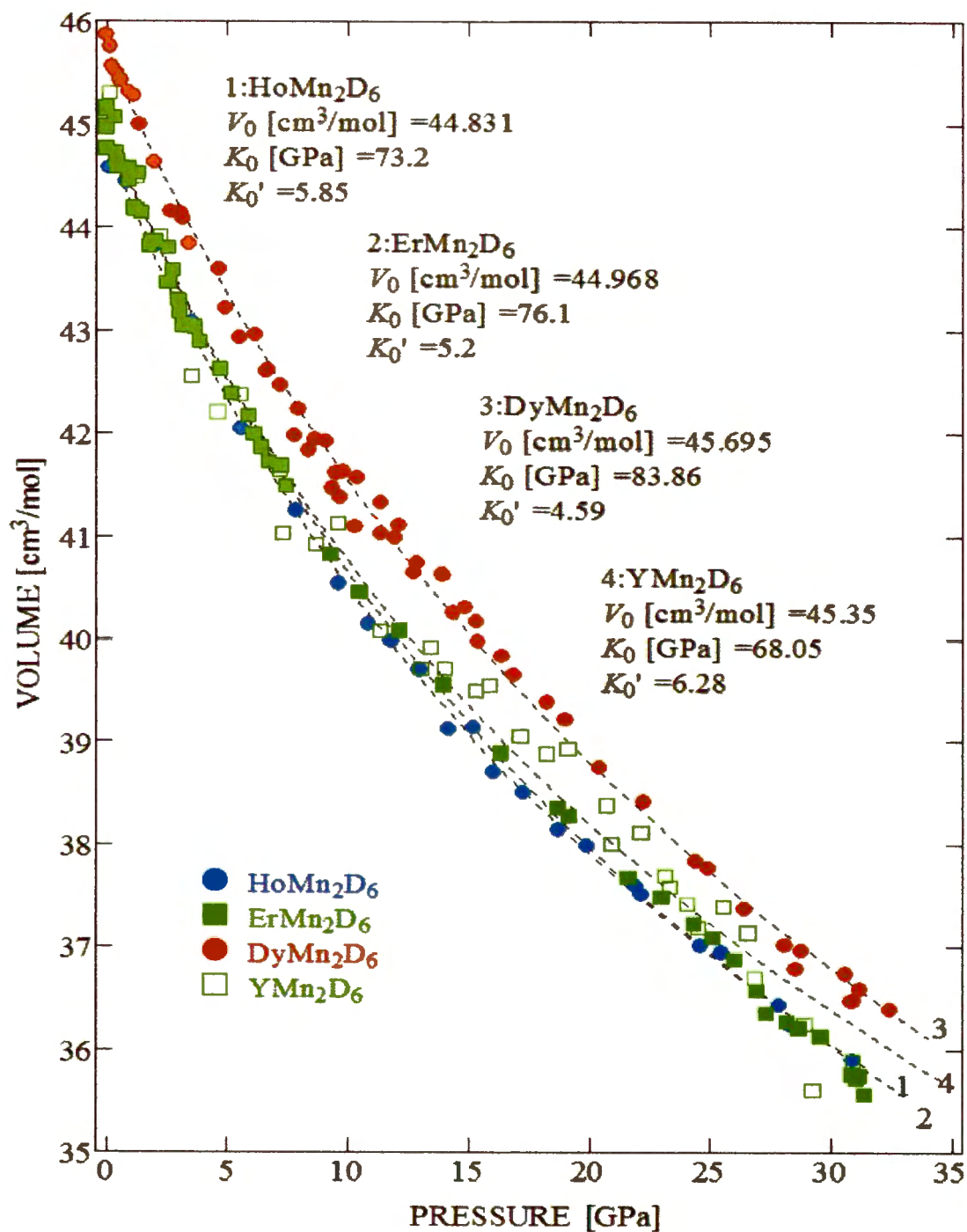
Tabela 10. Właściwości strukturalne związków  $RMn_2$  i  $RMn_2D_6$  (R = Er, Y, Ho i Dy) [85].

Podobne zmiany modułu objętościowego przy 5GPa zaobserwował Palasyuk [84] dla  $\text{GdMn}_2$ ,  $\text{GdMn}_2\text{H}_1$  i  $\text{GdMn}_2\text{H}_2$ . Zjawisko to było interpretowane przejściem fazowym występującym w obydwu wodorkach.



Rysunek 56. Widma dyfrakcyjne deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  ( $R = \text{Y}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) dla różnych ciśnień [85].





Rysunek 57. Zmiana 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 [85].

Związek	$V_0$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$K_0$ [GPa]	$K_0'$	n	Oznaczenia	Odnosińnik literaturowy	
YMn <sub>2</sub>	34.02	21.6	13.2	21	<i>Kubiczna C15 (P &lt; 8 GPa)</i>	[83,86]	
	31.24	83.1	7.13	29	<i>Kubiczna C15 (P &gt; 8 GPa)</i>		
YMn <sub>2</sub> D <sub>3,4</sub>	40.11	60.28	4.0	11	<i>Kubiczna C15 (P &lt; 8 GPa)</i>		
	37.80	133.9	4.0	20	<i>Kubiczna C15 (P &gt; 8 GPa)</i>		
YMn <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	41.65	46.07	4.0	27	<i>Romboedryczna (niskie P)</i>		
	38.22	153.0	4.0	17	<i>Romboedryczna (wysokie P)</i>		
YMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	45.35	68.05	6.28		<i>Kubiczna (w całym zakresie P)</i>		
DyMn <sub>2</sub>	33.01	63.2	6.1		<i>Kubiczna C15</i>		[87]
DyMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	45.69	83.8	4.59	60	<i>Kubiczna (w całym zakresie P)</i>		
HoMn <sub>2</sub>	32.31				<i>Kubiczna C15</i>		
HoMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	44.83	73.2	5.85	23	<i>Kubiczna (w całym zakresie P)</i>		
ErMn <sub>2</sub>	31.6				<i>Kubiczna C15</i>		
ErMn <sub>2</sub> D <sub>4,6</sub>	40.65	79.2(2)	4		<i>Heksagonalna</i>	[88]	
ErMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	44.97	76.1	5.20	50	<i>Kubiczna (w całym zakresie P)</i>		

n - liczba punktów pomiarowych

Tabela 11. Zestawienie parametrów równania stanu dla deuterków RMn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> (R = Y, Er, Dy, Ho).

Właściwości magnetyczne faz Lavesa RMn<sub>2</sub> silnie zależą od zmiany odległości międzyatomowych, a wzrost ciśnienia obniża temperaturę porządkowania magnetycznego i fluktuacje spinowe [89]. W tych związkach fluktuacje spinowe prowadzą do dużej ekspansji termicznej sieci i silnej zależności objętości molowej od ciśnienia [90]. Stłumienie fluktuacji spinowych przy ciśnieniu powyżej 8GPa może zatem wyjaśniać modyfikację modułu ściśliwości objętościowej w związkach typu RMn<sub>2</sub>.

Bardzo interesujące byłoby zbadanie czy nieciągła zmiana modułu objętościowego w granicach 8GPa jest ograniczona tylko dla YMn<sub>2</sub> oraz GdMn<sub>2</sub> i ich międzywęzłowych wodorków/deuterków czy też pojawia się ona dla innych związków RMn<sub>2</sub>. Wykraczałoby to jednak poza zakres obecnej rozprawy.

Rodzina deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_x$  jest unikalna ze względu na możliwość wytworzenia na podstawie jednego związku międzymetalicznego  $\text{RMn}_2$  zarówno deuterków międzywęzłowych  $\text{RMn}_2\text{D}_x$  ( $x \leq 5$ ) jak i deuterków kompleksowych  $\text{RMn}_2\text{D}_6$ .

Dla zbadania wpływu zawartości deuteru na wielkość parametrów równania stanu poddano badaniom w zakresie wysokich ciśnień hydrostatycznych do 30GPa zarówno  $\text{YMn}_2$  jak i jego deuterki o różnym stężeniu deuteru jak i o różnych strukturach krystalograficznych ( $\text{YMn}_2\text{D}_{3,4}$  - kubiczny C15,  $\text{YMn}_2\text{D}_4$  - romboedryczny,  $\text{YMn}_2\text{D}_6$  – kubiczny). Dla obydwu deuterków międzywęzłowych moduł objętościowy wzrasta wraz ze stężeniem deuteru. Dla  $\text{YMn}_2\text{D}_4$  jego wartość jest 80% większa niż w wyjściowym  $\text{YMn}_2$ . Duży wzrost modułu objętościowego towarzyszy tworzeniu się wodorków jonowych (metali alkalicznych i ziem rzadkich) [91]. Duży spadek modułu objętościowego około (50 %) był obserwowany podczas tworzenia wodorków kowalencyjnych typu  $\text{AlH}_3$  czy  $\text{CuH}$ . Z drugiej jednak strony moduły objętościowe metali przejściowych i ich wodorków nie wykazują dużych różnic. Podczas tworzenia deuterków międzywęzłowych  $\text{YMn}_2\text{D}_{3,4}$  i  $\text{YMn}_2\text{D}_4$  występuje duży wzrost modułu sprężystości objętościowej, podczas gdy dalszy wzrost stężenia deuteru do 6 at D/f.u. powoduje obniżenie modułu objętościowego do wartości nieco niższej niż dla czystego  $\text{YMn}_2$  w przedziale wysokich ciśnień. Świadczy to o odmiennych właściwościach  $\text{YMn}_2\text{D}_6$  w stosunku do pozostałych deuterków  $\text{YMn}_2\text{D}_x$ . Zależność objętości  $\text{ErMn}_2\text{H}_{4,6}$  od ciśnienia opisano w pracy Makarovej [88]. Wykryła ona przejście fazowe w okolicy 3 GPa. Moduł ściśliwości objętościowej fazy wysokociśnieniowej wynosił 79.2 GPa i był niewiele wyższy od modułu objętościowego dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  ( $K_0 = 76.1$  GPa).

Jak widać z tabeli nr 11 i rysunku nr 57 zależność objętość-ciśnienie dla wszystkich związków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  jest bardzo zbliżona. W żadnym z deuterków nie stwierdzono przejść fazowych ani rozpadu spinodalnego w zakresie do 30GPa. Jest to kolejną unikalną cechą dla tej grupy deuterków.

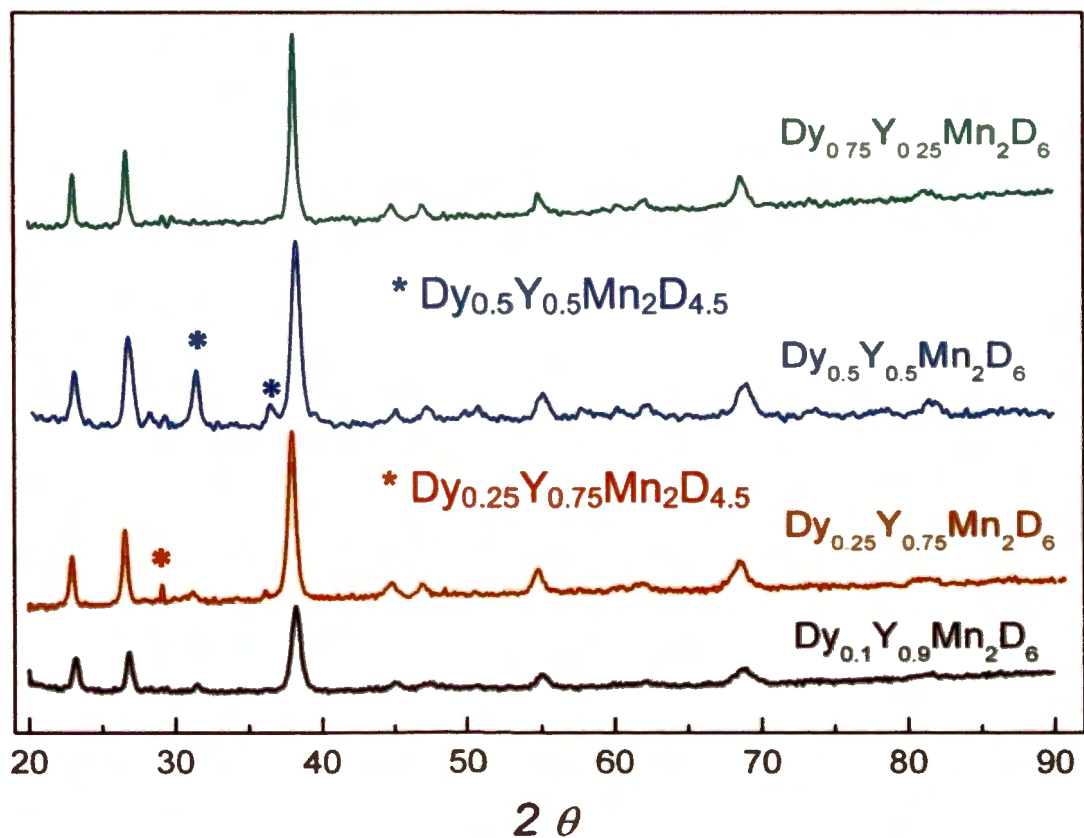
### 3.5. Właściwości wodorków pseudobinarnych fazach Lavesa typu $Dy_{(1-x)}Y_xMn_2$ oraz $Dy(Fe_xMn_{1-x})_2$ .

Podczas wysokociśnieniowej syntezy wodorków w stopach międzymetalicznych typu  $YFe_2$  i  $ErFe_2$  otrzymano izostrukuralne związki  $YFe_2D_5$  oraz  $ErFe_2D_5$  [7,92]. Shoemaker [21] oszacował, że w fazach Lavesa typu  $AB_2$  maksymalne stężenie wodoru może wynosić 6 at. H/f.u. Jest tak w przypadku deuterków  $RMn_2D_6$  ( $R = Y, Er, Ho, Dy, Gd$ ) opisywanych w niniejszej rozprawie. Poza różnicą w stężeniu wodoru (5 i 6 D/f.u.) występuje również różnica w strukturze deuterków.  $ErFe_2D_5$  i  $YFe_2D_5$  powstają w wyniku ekspansji sieci i dystorsji strukturalnej w fazie macierzystej prowadzącej do układu o niższej symetrii, a atomy deuteru (wodoru) lokują się w lukach tetragonalnych  $R_2Fe_2$  lub  $RFe_3$ . Związki  $RMn_2D_6$  to deuterki kompleksowe, w których atom Mn otoczony jest przez 6 atomów deuteru, a drugi atom Mn wraz z atomem ziemi rzadkiej R ( $R = Y, Er, Ho, Dy, Gd$ ) statystycznie lokuje się w pozycji 8c w sieci  $Fm\bar{3}m$ .

Biorąc pod uwagę różną naturę związków  $RFe_2D_5$  i  $RMn_2D_6$  postanowiliśmy sprawdzić wpływ podstawienia atomu Mn atomem Fe na rodzaj deuterków tworzących się pod wysokim ciśnieniem. Z drugiej strony interesujące było sprawdzenie czy podstawienie itru ziemią rzadką wpłynie na wyniki wysokociśnieniowej syntezy wodorków. W tym celu przygotowaliśmy dwa rodzaje stopów:  $Dy(Fe_xMn_{1-x})_2$  oraz  $(Dy_xY_{1-x})Mn_2$  i poddaliśmy je działaniu wysokiego ciśnienia do 1 GPa i temperatury do 100 °C.

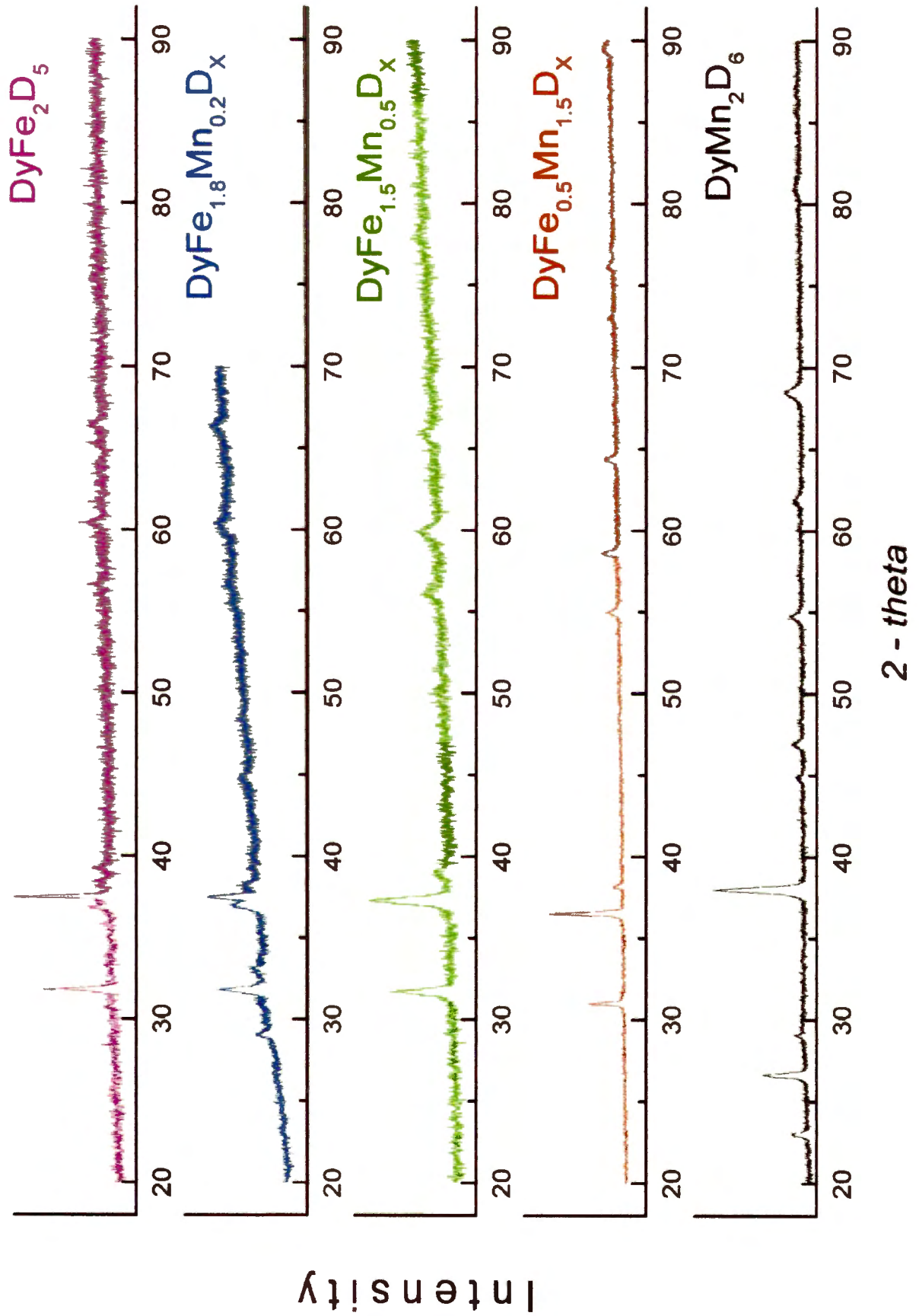
Wszystkie pseudobinarne związki otrzymano w wyniku indukcyjnego stopienia czystych pierwiastków (99% czystości). Stopy poddano następnie dwutygodniowemu wygrzewaniu homogenizującemu. Homogeniczność próbki była badana metodą dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze Brücker D8 w zakresie kątów  $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$  z krokiem rzędu  $0.02^\circ$  przy promieniowaniu  $CuK\alpha$ . Do syntezy deuterków stosowaliśmy aparaturę typu tłok-cylinder opisaną we wcześniejszym rozdziale.

Na rysunkach 58 i 59 przedstawiono widma dyfrakcyjne otrzymanych deuterków a w tabelach nr 12 i 13 zestawiono ich właściwości strukturalne.

Rysunek 58. Widma dyfrakcyjne deuterków  $Dy_{(1-x)}Y_xMn_2D_6$  dla  $(0 \leq X \leq 1)$ .

Deuterek	Faza macierzysta		Deuterek	
	a (Å)	V (Å)	a (Å)	V (Å)
DyMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	7.587(1)	436.76(2)	6.717(1)	303.09(2)
Dy <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> Mn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	7.586(2)	436.61(5)	6.711(2)	302.31(9)
Dy <sub>0.75</sub> Y <sub>0.25</sub> Mn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	7.600(1)	438.95(4)	6.710(2)	302.23(10)
Dy <sub>0.25</sub> Y <sub>0.75</sub> Mn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	7.631(1)	444.42(4)	6.709(2)	302.00(10)
Dy <sub>0.1</sub> Y <sub>0.9</sub> Mn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	7.659(1)	449.30(4)	6.707(2)	301.66(12)
YMn <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	7.660(2)	449.39(8)	6.707(1)	301.76(4)

Tabela 12. Właściwości strukturalne deuterków  $Dy_{(1-x)}Y_xMn_2D_6$  dla  $(0 \leq X \leq 1)$

Rysunek 59. Widma dyfrakcyjne deuterków  $DyFe_{(2-x)}Mn_xD_x$ .

Faza wyjściowa	Struktura	Parametr sieciowy (Å)	Deuterek	Struktura	Parametr komórkowy (Å)	$\Delta V/V_0$ (%)
DyFe <sub>2</sub>	C15	a = 7.325	DyFe <sub>2</sub> D <sub>5</sub>	ortorombowy	a = 5.394 b = 5.812 c = 8.020	28.31
DyFe <sub>1,8</sub> Mn <sub>0,2</sub>	C 15	a = 7.299	DyFe <sub>1,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> D <sub>x</sub>	C 15	a = 7.936	28.53
DyFe <sub>1,5</sub> Mn <sub>0,5</sub>	C 15	a = 7.333	DyFe <sub>1,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> D <sub>x</sub>	C 15	a = 7.946	27.23
DyFe <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub>	C 15	a = 7.613	DyFe <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> D <sub>x</sub>	C 15	a = 8.195	24.73

Tabela 13. Zestawienie właściwości strukturalnych dla związków Dy(Fe<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>) oraz ich deuterków.

Z otrzymanych wyników widać, że deuterki Dy<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> z grupą przestrzenną  $Fm\bar{3}m$  tworzą się w całym zakresie składu dla związków Dy<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>. Podczas podstawienia atomów Mn atomami Fe w związkach Dy(Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> struktura  $Fm\bar{3}m$  występuje tylko w wąskim zakresie składu do x = 0.1. Dowodzi to, że otrzymanie struktury typu K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> przestaje być możliwe już przy podstawieniu niewielkiej ilości manganu żelazem.

W przypadku gdy atomy Dy podstawione są itrem strukturę  $Fm\bar{3}m$  można otrzymać w całym zakresie składów. Połowa atomów Mn zajmuje statystycznie zamiennie z atomami Dy lub Y pozycję 8c, podczas gdy pozostałe atomy manganu zajmują pozycję 4a i są otoczone przez sześć atomów wodoru (deuteru). Nowe deuterki pseudobinarne Dy<sub>x</sub>Y<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>2</sub>D<sub>6</sub> są trwałe w temperaturze pokojowej.

W pracach nad syntezą wodorków w wyżej otrzymanych fazach pseudobinarnych udało się również po raz pierwszy otrzymać deuterek DyFe<sub>2</sub>D<sub>5</sub>. Deuterek otrzymano przy ciśnieniu deuteru 1 GPa w temperaturze 100 °C. Posiada on strukturę ortorombową podobną do tej jaką mają ErFe<sub>2</sub>D<sub>5</sub> i YFe<sub>2</sub>D<sub>5</sub> [92,93].

# Rozdział 4

Wnioski



## Wnioski

1) Po raz pierwszy otrzymano deuterki  $YMn_2D_6$  z macierzystej fazy C14 oraz szereg nowych deuterków  $R Mn_2D_6$  ( $R = Er, Dy, Ho, Gd$ ) o charakterystycznej strukturze  $Fm\bar{3}m$ , uzyskanej dotychczas tylko w przypadku syntezy wysokociśnieniowej, w której substratem był  $YMn_2$  (C15) [6,7]. Struktura ta powstaje w wyniku radykalnego przegrupowania atomów itru i manganu i utworzenia wiązań z deuterem (wodorem), jakich dotychczas nie obserwowano w fazach Lavesa. Wykazano więc istnienie rodziny wodorków kompleksowych typu  $R Mn_2H_6$ , które mogą być otrzymane niezależnie od wyjściowej struktury (C14 lub C15)) oraz rodzaju składnika R. Co więcej wyniki otrzymane dla  $Dy_x Y_{1-x} Mn_2$  wskazują na możliwość utworzenia nowej struktury  $Fm\bar{3}m$  nawet gdy w pozycji R wstawi się dodatkowy pierwiastek ziemi rzadkiej. Poniżej podano parametry sieciowe i wzory chemiczne nowo otrzymanych deuterków:

- |  |  |
|--|--|
| - $YMn_2D_6$ z fazy C14 ( $a = 6.7080 \text{ \AA}$ ) | - $Dy_{0,9} Y_{0,1} Mn_2D_6$ ( $a = 6,674 \text{ \AA}$ ) |
| - $ErMn_2D_6$ ( $a = 6.6791 \text{ \AA}$ )           | - $Dy_{0,5} Y_{0,5} Mn_2D_6$ ( $a = 6,665 \text{ \AA}$ ) |
| - $DyMn_2D_6$ ( $a = 6.7172 \text{ \AA}$ )           | - $Dy_{0,9} Y_{0,1} Mn_2D_6$ ( $a = 6,676 \text{ \AA}$ ) |
| - $HoMn_2D_6$ ( $a = 6.6800 \text{ \AA}$ )           | - $Dy_{0,9} Y_{0,1} Mn_2D_6$ ( $a = 6,660 \text{ \AA}$ ) |
| - $GdMn_2D_6$ ( $a = 6.7516 \text{ \AA}$ )           |  |

2) Struktura regularna deuterków  $R Mn_2D_6$  ma grupę przestrzenną  $Fm\bar{3}m$ , w której pozycja 4a jest zajęta przez atomy Mn, natomiast pozycja 8c zajmowana jest statystycznie przez atomy ziemi rzadkiej i atomy manganu. Atomy deuteru nie zajmują luk międzywęzłowych fazy macierzystej ale w pozycji 24e tworzą oktaedry wokół atomu Mn w położeniu 4a.

Otrzymane deuterki mają charakter związków kompleksowych, w których aniony  $MnD_6^{X-}$  występują obok kationów manganu i ziemi rzadkiej.

Oktaedryczna klatka atomów deuteru w badanych układach uniemożliwia wytworzenie oddziaływań magnetycznych dalekiego zasięgu.

3) Porównanie magnetyzacji  $\text{ErMn}_2$  i  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  w 4.2 K i w polu magnetycznym do 230 kOe (rysunek 46) pokazuje, że dla  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  magnetyzacja nasycenia nie jest osiągnięta przy 90 kOe, a wartość ekstrapolowana do  $B = 0$  ( $M_S = 5 \mu_B$ ) jest mniejsza niż dla  $\text{ErMn}_2$  ( $8.1 \mu_B$ ).

4) Magnetyzacja nasycenia  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  jest dwukrotnie mniejsza niż dla fazy macierzystej, a  $\theta_p$  przyjmuje wartości ujemne. Oznacza to, że ze względu na statystycznie nieuporządkowane rozmieszczenie atomów Dy i Mn, w pozycji 8c mogą występować jedynie krótkozasięgowe oddziaływania R-R zarówno ferro jak i antyferromagnetyczne.

5) Wyznaczone parametry równania stanu dla związków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  ( $R = \text{Y, Er, Dy, Ho}$ ) są stałe dla całego zakresu ciśnienia. Wartości modułów ścisłości objętościowej są tego samego rzędu. W żadnym z deuterków nie stwierdzono przejść fazowych ani rozpadu spinodalnego w zakresie do 30GPa. Jest to unikalną cechą dla tej grupy deuterków.

6) Związki  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  ( $R = \text{Y, Er, Dy}$ ) wykazują wysoką stabilność termiczną. Ulegają rozkładowi do  $\text{RD}_2$  i czystego Mn przy około 700K. Wyniki DSC potwierdzają większą stabilność deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  od deuterków międzywęzłowych  $\text{RMn}_2\text{D}_{4,6}$ .

7) Podstawienie itru ziemią rzadką (dysprozem) w wyjściowym związku ( $(\text{Y}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Mn}_2$ ) nie ogranicza możliwości utworzenia charakterystycznej struktury  $Fm\bar{3}m$ . W przeciwieństwie do tego zastąpienie żelazem nawet niewielkiej ilości manganu wyklucza utworzenie deuterku o regularnej symetrii  $Fm\bar{3}m$ . Sugeruje to kluczowe znaczenie manganu dla formowania się tych specyficznych deuterków  $\text{RMn}_2\text{D}_6$ .

8) Po raz pierwszy otrzymano wodorek  $\text{DyFe}_2\text{H}_5$  o strukturze ortorombowej, analogicznej do  $\text{YFe}_2\text{H}_5$ .

## Bibliografia

## Bibliografia

- [1] H. Figiel, A. Paja, *Przemysł Chemiczny*, 84/11 (2005).
- [2] K. H. J. Bushow, in K. A. Gashneinder and I. Eyring (eds), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6, North-Holland, Amsterdam, 1984, p. 1.
- [3] J. Przewoźnik, J. Żukrowski, K. Friendl, E. Japa, K. Krop, *J. Alloys Compd.* **284** (1999)1.
- [4] J. Żukrowski *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **238** (2002) 129.
- [5] H. Figiel, A. Budziak, P. Zachariasz J. Żukrowski, G. Fischer, E. Dormann, *J. Alloys Compd.* **368** (2004) 260.
- [6] C. Y. Wang, V. Paul-Boncour, C. C. Kang, R. S. Liu, S. M. Filipek, *Solid State Commun.* **130** (2004) 815.
- [7] V. Paul-Boncour, S. M. Filipek, M. Dorogova, F. Bouree, G. Andre, I. Marchuk, A. Percheron-Guegan, R. S. Liu, *J. Sol. State Chem.* **178** (2005) 356.
- V. Paul-Boncour, S.M. Filipek, A. Percheron-Guegan, I. Marchuk, J. Pielaszek, *J. Alloys Compd.*, **317-318** (2001) 83.
- [8] Gottfried Brendel, " Kapitel: Hydride ", Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 13 (1997), pp. 109-133, Verlag Chemie Weinheim New York.
- [9] M. Gupta, R. P. Gupta, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 153104.
- [10] G. Sauthoff, *Intermetallics* Weinheim, Germany: VCH: 1995.
- [11] J. D. Livingston. *Phys. Stat. Sol. (a)* **131** (1992) 415.
- [12] Y. Kitano, M Takata, Y Komura, *J. Microsc.* **142** (1986) 181.
- [13] M. Kulpa, E. Talik, *Cryst. Res. Technol.* **34** (1999) 5.
- [14] D. Ivey, D. Northwood, *J. Less-Common Met.* **115** (1986) 23.
- [15] N. H. Kim-Ngan, *Rozprawa doktorska*, Amsterdam University (1993).

- [16] I. N. Goncharenko, I. Mirebeau, A. V. Irodova, E. Suard, *Phys Rev. B* **59** (14) (1999) 9324.
- [17] A.C. Switendick, *Z. Phys. Chem.* **117** (1979) 89.
- [18] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.* **91** (1983) 275.
- [19] J. Żukrowski, M. Strecker, G. Wortmann, J. Przewoźnik, K. Krop, *J. Alloys Compd.* **261** (1997) 47.
- [20] J. Przewoźnik, J. Żukrowski, K. Krop, *J. Magn. Magn. Mater.* **187** (1998) 337.
- [21] D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker, *J. Less-Common Met.*, **68** (1979) 43.
- [22] O.L. Makarova, I.N. Goncharenko, T. Le Bihan *Solid State Commun.* **132** (2004) 329.
- [23] J. Przewoźnik, V. Paul-Boncour, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compd.* **225** (1995) 436.
- [24] T. Hirata, M. Dorogova, S.M. Filipek, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (2004) 1458.
- [25] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, (Eds. N. F. M. Henry, K. Lonsdale), The Kynoch Press, Birmingham 1965.
- [26] K. Krop, *Physica B* **319** (2002) 9.
- [27] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [28] K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1968) 3585.
- [29] C. Ritter, R. Cywiński, S. H. Kilcoyne, S. Mondal, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 1559.
- [30] J. Villain *Z. Phys. B* **33** (1979) 31.
- [31] J. Deportes, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck; *J. Physique* **48** (1987) 1029.
- [32] T. Freltoft, P. Boni, G. Shirane, K. Motoya; *Phys. Rev. B* **37** (1998) 3454.
- [33] I. Yu. Gaidukova, S. B. Kruglyasher, A. S. Markosyan, R. Z. Levitin, Yu. G. Pastuschenkov, V. V. Snegirev; *Sov. Phys. JEPT* **57** (1983) 119B21.
- [34] K. Yoshimura, Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan.* **53** (1984) 3611.

- [35] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34, part 1** (1983) 119.
- [36] Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* **31** (1983) 829.
- [37] Y. Nakamura, M. Shiga, S. Kawano, *Physica* **120B** (1983) 212.
- [38] C. Ritter, S.H. Kilcoyne, R. Cywiński, *J. Phys.: Condens. Matter.* **3** (1991) 727.
- [39] H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* **70** (1987) 134.
- [40] C. Ritter, S.H. Kilcoyne, R. Cywinski, *J. Phys.: Condens. Matter.* **4** (1992) 1559.
- [41] K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 3585.
- [42] S. K. Malik, W. E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mater.* **24** (1981) 23.
- [43] Y. Makihara, Y. Andoh, Y. Hashimoto, H. Fuji, M. Hasuo, T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983) 629.
- [44] P.J. Viccaro, G. K. Shenoy, D. Niarchos, B. D. Dunlap, *J. Less-Common Met.* **73** (1980) 265.
- [45] H. Figiel, A. Budziak, J. Żukrowski, G. Wiesinger, B. Ouladdiaf, *J. Magn. Magn. Mater.* **272** (2004) 585.
- [46] J. Przewoźnik, V. Paul-Boncour, M. Latroche, A. Percheron-Guegan,, *J. Alloys Compd.* **232** (1996) 107.
- [47] P. Zachariasz, *Rozprawa doktorska*, AGH Kraków (2006).
- L. Kolwicz-Chodak, *Roprawa doktorska*, AGH Kraków (2008).
- [48] H. Figiel, J. Przewoźnik, V. Paul-Boncour, A. Lindbaum, E. Gratz, M. Latroche, M. Escorne, A. Percheron-Guegan, P. Mietnikowski, *J. Alloys Compd.* **274** (1998) 29.
- [49] H. Figiel, A. Budziak, J. Żukrowski, G. Fisher, M. T. Kelemen, E. Dormann, *J. Alloys Compd.* **335** (2002) 48.
- [50] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer Series in Material Science No. 21, Springer, Berlin 1993.

- [51] Cz. Kapusta, J. Przewoźnik, J. Żukrowski, H. Figiel, J. S. Lord, P. C. Riedi, V. Paul-Boncour, M. Laroche, A. Percheron-Guegan, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 14922.
- [52] D. Givord, F. Givord, R. Lemaire, *J. de Phys.* **32** (1971), C1-668; K. K. J. Bushow, R. P. van Stapele, *J. de Phys.* **32** (1971) C1-672.
- [53] M. C. Cadeville, Ph.D. Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1965);  
M. C. Cadeville, A. J. P. Meyer, *C. R. Acad. Sci. (France)* **255** (1962) 3391.
- [54] K. H. J. Bushow, R. C. Sherwood, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1480.
- [55] M. C. Cadeville, I. Vincze, *J. Phys. F.* **5** (1975) 790.
- [56] M. G. Luijpen, P. C. M. Gubbens, A. M. Van der Kraan, K. H. J. Bushow, *Physica* **86-88B** (1977) 141.
- [57] A. S. Schaafsma, M. J. Besnus, I. Vincze, F. Van der Woude, *J. Magn. Magn. Mater.* **15** (1980) 1149.
- [58] A. S. Ilyushin, W. E. Wallace, *J. Sol. State Chem.* **17** (1976) 373.
- [59] D.M. Gualtieri and W.E. Wallace, *J. Less Com. Met.*, **55** (1977) 53.  
W. E. Wallace, A. S. Ilyushin, D. Lopez, Proc. Int. Conf. Mössbauer Spectrosc., Cracow, Poland, Vol. 2, 1975, p.99.
- [60] S. Mylswamy, V. Drozd, R. S. Liu, N. C. Bagkar, C. C. Chou, C. P. Sun, H. D. Yang, V. Paul - Boncour, I. Marczuk, S. M. Filipek, H-S Sheu, L-Y Jang, *New J. Phys.* **9** (2007) 271.
- [61] 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.
- [62] V Paul-Boncour, S M Filipek, R. Wierzbicki, G. Andre, F. Bouree, M Guillot *J. Phys. Condens. Matter*, **21** (2009) 016001 (6pp).
- [63] J. Rodríguez-Carvajal 1990 in proceedings of Congr. Int. Union of Crystallography, p. 127.
- [64] J. A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, A. Yaouanc, P. Dalmas de Reotier, G. Andre, M. Rams, K. Krolas , C. Ritter, P. C. M. Gubbens, C. T. Kaiser, P. J. C. King, C. Baines, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 077204.

- [65] B. J. Beaudry, J. K. A. Gschneidner, Preparation and basic properties of the rare earth metals; in Handbook on the physics and chemistry of rare earths; Vol. 1 (1978) (Eds. J. Gschneidner, K. A. Eyring), North-Holland Publishing company, Amsterdam, p. 173.
- [66] S. Siekierski *et al.* *J. Sol. State Chem.* **37** (1981) 279.
- [67] E. Talik, M. Kulpa, T. Mydlarz, J. Kusz, H. Bohm, *J. Alloys Compd.* **348** (2003) 12.
- [68] C. Ritter, S. Kilcoyne, R. Cywinski, *J. Phys. Cond. Matter* **3** (1991) 727.
- [69] K. Inoue, Y. Nakamura, A. V. Tsvyashchenko, L. Fomicheva, *J. Magn. Magn. Mater.* **797** (1995) 140.
- [70] S. M. Filipek *et al.* S 1976 Proc. Dai-17-kai Koatsu Toronkai (17th Conf. on High Pressure, Sapporo, Japan, (Octob.1976), 1B14.
- [71] A. Sawaoka *et al.* 1977 Proc. Spring Meeting of the Phys. Soc. of Japan, (April 1977, Yamaguchi, Japan).
- [72] K. Wakamori, A. Sawaoka, S. M. Filipek, B. Baranowski, *J. Less-Common Metals* **88** (1982) 217.
- [73] E. G. Ponyatovskii, I. O. Bashkin, *Z. Phys. Chem (N.F.)* **146** (1985) 137.
- [74] H. D. Hochheimer, *et al.* *Z. Phys. Chem.(N.F.)* **143** (1985) 139.
- [75] S. J. Duclos *et al.* *Phys. Rev.* **36** (1987) 7664.
- [76] M. Tkacz, B. Baranowski, *Polish J. Chem.* **66** (1992) 1301.
- [77] M. Tkacz, B. Baranowski, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349** (1994) 97.
- [78] S. M. Filipek *et al.* 2000 AIRAPT-17 Proc. Science and Technology of High Pressure eds Murli H. Manghnani, William J. Nellis and Malcolm F. Nicol (Universities Press, Hyderabad, India 2000) 550.
- [79] T. Palasyuk, M. Tkacz, P. Vajda, *Solid State Commun.* **133** (2005) 226.



- [80] T. Palasyuk, M. Tkacz, *Solid State Commun.* **141** (2005) 354.  
T. Palasyuk, M. Tkacz, *Solid State Commun.* **133** (2005) 481.  
T. Palasyuk, M. Tkacz, *Solid State Commun.* **141** (2005) 302.
- [81] A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, T. Ikeda, K. Aoki, S. Nakano, K. Takemura, *Solid State Commun.* **138** (2006) 436.
- [82] H. Sugiura, I. Marchuk, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, T. Kitazawa, S. M. Filipek, *J. Alloys Compd.* **32** (2003) 356.
- [83] H. Sugiura, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, I. Marchuk, T. Hirata, S. M. Filipek, M. Dorogova *J. Alloys Compd.* **367** (2004) 230.
- [84] T. Palasyuk, H. Figiel, M. Tkacz, *J. Alloys Compd.* **375** (2004) 62.
- [85] S. M. Filipek, H. Sugiura, V. Paul-Boncour, R. Wierzbicki, R. S. Liu, N. Bagkar *J. Phys.: Conf. Ser.* **121** (2008) 7.
- [86] H. Sugiura, S. M. Filipek, V. Paul-Boncour, I. Marchuk, R-S. Liu, S. I. Pyun, *Nukleonika* **51** (Supplement 1) (2006) S73-S77.
- [87] G. Reiss, Energiedispersive Roentgenbeugungsuntersuchungen an einigen Laves-Phasen unter hohem Druck, February 2000 Dissertation, University of Paderborn.
- [88] O. L. Makarova, I. N. Goncharenko, T. Le Bihan, *Solid State Commun.* **132** (2004) 329.
- [89] R. Hauser *et al.*, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 13493.
- [90] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Deportes, K. R. A. Ziebeck, *Journal de Physique*, **C8** (1988) 241.
- [91] S. M. Filipek, *J. Adv. Science* **18** (1-2) (2007) 1.
- [92] S. M. Filipek, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, I. Jacob, I. Marchuk, M. Dorogova, T. Hirata, Z. Kaszukur, *J. Phys. Codens. Matter* **14** (2002) 11261.
- [93] S. M. Filipek, V. Paul-Boncour, N. Kuriyama, N. Takeichi, H. Tanaka, R. S. Liu, R. Wierzbicki, R. Sato, H. T. Kuo, *Solid State Ionics* **181** (2010) 306.

**Publikacje, konferencje, staże naukowe**

### *Lista publikacji*

1) "Phase diagrams of binary systems containing  $n$ -alkanes, or cyclohexane, or 1-alkanols and 2,3-pentanedione at atmospheric and high pressure"

U. Domańska, P. Morawski, R. Wierzbicki

*Fluid Phase Equilibria*, **242** (2006) 154.

2) "Structural, thermal and magnetic properties of  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$ ."

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.

3) "Novel  $\text{RMn}_2$  hydrides ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Er}$ ) with Laves Phase Synthesized under High Hydrogen Pressure" R. S. Liu, S. M. Filipek, V. Paul-Boncour, S. F. Hu, G. Andre, F. Bouree, H. D. Yang, R. Wierzbicki *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 5.

4) "Studies of novel deuterides  $\text{RMn}_2\text{D}_6$  ( $\text{R}$  — rare earth) compressed in DAC up to 30 GPa"

S. M. Filipek, H. Sugiura, V. Paul-Boncour, R. Wierzbicki, R. S. Liu, N. Bagkar

*J. Phys.: Conf. Ser.* **121** (2008) 7.

5) "Structural and magnetic properties of  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$  synthesized under high deuterium pressure"

V Paul-Boncour, S M Filipek, R. Wierzbicki, G. Andre, F. Bouree, M Guillot

*J. Phys. Condens. Matter* **21** (2009) 016001 (6pp).

6) "Formation of Hydrides in  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Co}_{2.00}$  ( $0 < x < 1$ ) Pseudobinary Alloys"

H. T. Kuo, R. S. Liu, S. M. Filipek, R. Wierzbicki, R. Sato, C. L. Chan, H. D. Yang and J.-F. Lee  
*Inorg. Chem.*, **48** (24) (2009) 11655.

7) "Selected Metal-Hydrogen Systems under High Hydrogen Pressure"

S. M. Filipek, R. Sato, R. Wierzbicki, I. Marchuk  
*Suiso Energii Shisutemu*, **34** (2009) 31.

8) "Hydrides of Laves phases intermetallic compounds synthesized under high hydrogen pressure"

S. M. Filipek, V. Paul-Boncour, N. Kuriyama, N. Takeichi, H. Tanaka, R. S. Liu, R. Wierzbicki,  
R. Sato, H. T. Kuo.  
*Solid State Ionics* **181** (2010) 306.

### *Uczestnictwo w konferencjach*

1) Zjazd PtChem, Gdańsk 2006.

**Nowe wodorki w fazach Lavesa  $\text{ErMn}_2$ .**

2) Zjazd SSPTChem, Tylmanowa 2007.

**New deuterides in Laves phases  $\text{RMn}_2$  (R = Er, Dy, Ho).**

3) Conference on metal hydrides, MH 2009 Reykiavik, Iceland.

**Syntheses of  $\text{Dy}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{Dy}$  and  $(\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x})\text{Mn}_2\text{Dy}$  deuterides by using of high pressure of gaseous deuterium.**

4) Zjazd PTChem, Łódź 2009.

**New deuterides in Laves phases  $\text{RMn}_2$  (R = Er, Dy, Ho, Gd).**

5) Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Odaiba, Tokyo, Japan 2009

**Hydrides of  $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Laves Phases formed under High Hydrogen Pressure.**

6) the 15th Users' Meeting & Workshop, Oct. 15 - 16, Hsinchu, Taiwan 2009.

**Characterization of Discharging Behavior of Hydrogen Storage Material with Laves Phase of  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Co}_{2.00}$  ( $0 < x < 1$ ) System Formed Under High Hydrogen Pressure**

7) Conference of the Chinese Society for Materials Science, Nov. 26-28, Hualien, Taiwan 2009.

**Search for Hydride Formation in Zr doped  $\text{TiCo}_2$  Pseudobinary Alloys.**

8) International Conference on High Pressure Science and Technology (Odaiba, Tokyo, Japan) 26-31 July, 2009.

**Unusual Behaviour of Manganese Containing Intermetallic Alloys under High Hydrogen Pressure.**

9) Second Polish Forum Fuel Cells and Hydrogen Technologies (Kocierz, Poland) 7-10 September, 2009

**Hydrides of Intermetallic Compounds Synthesized under High Hydrogen Pressure.**

### *Staże naukowe*

Maj, 2007 - CNRS laboratory, Thiais, Francja

Listopad, 2007 - National Taiwan University, Taipei, Department of Chemistry

Wrzesień, 2008 - Summer Hydrogen School, Cracov, University of Science and Technology

Październik, 2008 - AIST, Osaka, Japan

Listopad, 2009 - National Taiwan University, Taipei, Department of Chemistry

### *Uczestnictwo w grantach*

NEDO project – 2007 – 2008 - (2 granty)



B. 424/1P

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.424/10



9000000072079