

# Wodór w związkach międzymetalicznych typu faz Lavesa ziem rzadkich z manganem

## *Hydrogen in the Laves phase type intermetallic compounds of rare earths with manganese*

Wśród związków międzymetalicznych ziem rzadkich i itru z metalami przejściowymi pochłaniających wodór szczególnie interesujące są związki typu faz Lavesa z manganem. W związkach tych pod wpływem wodoru zachodzą strukturalne i magnetyczne przemiany fazowe oraz zmiany ich właściwości. W pracy przedstawiono i omówiono obserwowane zjawiska dla wodorków  $RE\text{Mn}_2\text{H}_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Nd, Sm$  i  $Er$ ) wskazując ich zależność od temperatury, rodzaju ziemi rzadkiej i koncentracji wodoru.

*A review with 34 refs. covering (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Nd, Sm, or Er)Mn<sub>2</sub>H<sub>x</sub> hydrides, their prepn., Laves phases, structure and H-induced modifications, increase in vol. and magnetic properties in relation to H concn., crit. behavior, diffusion and ordering of H, and formation of the hydrides at pressures of up to 20 GPa.*

W ostatnich latach coraz więcej zainteresowania zarówno kręgów przemysłowych, ekonomicznych, jak i społeczeństw skupia problematyka związana z „energetyką wodorową”, czyli koncepcja uzyskiwania energii przy wykorzystaniu gazowego wodoru. Głównymi zagadnieniami z tym związanymi są problemy znalezienia tanich metod uzyskiwania wodoru dla celów energetyki przemysłowej i transportu, opracowania metod taniego i bezpiecznego magazynowania wodoru zarówno w zbiornikach stacjonarnych, jak i w zbiornikach dla środków transportu oraz opracowanie, w szczególności dla transportu, silników wodorowych lub baterii elektrycznych zasilanych wodorem o odpowiednio dużej sprawności. W zakresie te-

matyki magazynowania wodoru od lat intensywnie są badane wodorki niektórych metali, ich stopów i związków międzymetalicznych, które bardzo łatwo i w dużych ilościach absorbują wodór. Wprowadzenie wodoru do tych materiałów równocześnie powoduje różnorodne i ciekawe zmiany ich właściwości fizycznych, istotne i bardzo atrakcyjne z punktu widzenia zastosowań. Wśród tych materiałów bardzo ciekawa jest rodzina związków ziem rzadkich i itru z metalami przejściowymi, a w szczególności z manganem, które krystalizują w strukturze tzw. faz Lavesa. Zmianom ich właściwości fizykochemicznych pod wpływem wodoru jest poświęcone niniejsze opracowanie.

### Wodorki metali

Wodorkami nazywa się związki wodoru z innymi pierwiastkami<sup>1)</sup>. Z tej grupy najczęściej wodorkami określa się związki wszystkich metali, ich stopów i ich związków międzymetalicznych z wodorem oraz wodorki kompleksowe. W tej grupie charakter metaliczny wykazują wodorki metali przejściowych, itru i lantanowców. Jednakże wodorki itru i lantanowców dla dużych koncentracji wodoru ( $REH_3$ ) tracą właściwości metaliczne. Charakterystyczne jest też, że stopy i związki międzymetaliczne, zawierające pierwiastek dobrze pochłaniający wodór, również są dobrymi absorbentami wodoru. Dlatego związki ziem rzadkich i itru z metalami przejściowymi łatwo pochłaniają wodór, czego przykładem jest  $LaNi_3$  powszechnie obecnie stosowany do magazynowania wodoru na skalę laboratoryjną oraz jako materiał na elektrody baterii wodorowych.

Wodorować możemy albo metodami chemicznymi, albo fizycznie, poprzez umieszczenie próbki w atmosferze wodoru pod odpowiednim ciśnieniem i w odpowiedniej temperaturze, co jest powszechnie stosowaną techniką wodorowania. W tym przypadku pochłania-



Prof. dr hab. Henryk FIGIEL w roku 1967 ukończył studia na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (kierunek fizyka). W 1972 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych w specjalności fizyki metali na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Stopień doktora habilitowanego nauk fizycznych uzyskał w 1984 r. na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Od 1992 r. jest profesorem nauk fizycznych. Pracuje w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na stanowisku profesora zwyczajnego. Specjalność – fizyka ciała stałego.

\* Autor do korespondencji:

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: (0-12) 617-21-93, fax: (0-12) 634-12-47, e-mail: figiel@uci.agh.edu.pl



Dr hab. Antoni PAJA, prof. AGH w 1969 r. ukończył studia na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (kierunek fizyka). W 1976 r. uzyskał stopień doktora nauk fizycznych na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Stopień doktora habilitowanego nauk fizycznych uzyskał w 1992 r. na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pracuje w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na stanowisku profesora nadzwyczajnego. Specjalność – fizyka teoretyczna ciała stałego.

nie wodoru przez metal polega na rozerwaniu wiązania molekuly  $H_2$  w momencie jej zbliżenia do powierzchni metalu poprzez oddziaływanie z potencjałem powierzchniowym metalu. Jednocześnie elektrony atomów wodoru włączają się do pasma elektronowego metalu, a jony wodoru jako dodatnio naładowane protony rozpoczynają dyfuzję w sieci metalu. Dyfundują one pomiędzy miejscami międzywęzłowymi struktury. Prędkość dyfuzji jest względnie duża i silnie zależy od temperatury. Wniknięcie wodoru do metalu wymusza zwiększenie odległości międzyatomowych, co w rezultacie daje, przeważnie znaczny, wzrost objętości komórki elementarnej, w niektórych przypadkach dochodzący do ok. 30%. Powoduje to, że lity materiał, który pochłonął wodór, pęka i rozpada się na drobne krystality. Efekt ten pod nazwą dekrepitacji jest używany do kruszenia pewnych materiałów, jak np. w procesie technologicznym produkcji magnezów typu Nd-Fe-B. Zaobserwowano, że nie wszystkie metale łatwo pochłaniają wodór. Metale II, IV i V podgrupy układu okresowego oraz pallad, ich stopy i związki międzymetaliczne pochłaniają wodór z wydzieleniem ciepła przy ciśnieniach w zakresie 0,1–2 MPa. Przy tych ciśnieniach Fe, Co, Ni, Cr i Pt pochłaniają endotermicznie wodór w niewielkich ilościach, jednakże przy wysokich ciśnieniach do tych metali można też wprowadzić więcej wodoru.

W klasie związków międzymetalicznych ziem rzadkich i itru z metalami przejściowymi szczególnie interesujące z punktu widzenia naukowego są związki  $REm_n$  o względnie prostej strukturze fazy Lavesa, co ułatwia analizę teoretyczną i interpretację obserwowanych zjawisk związanych z ich wodorowaniem.

### Preparatyka próbek

Ponieważ badane związki międzymetaliczne łatwo pochłaniają wodór, krzywa (CPT) charakteryzująca zmiany ciśnienia przy ładowaniu wodoru do próbki w stałej temperaturze ma charakterystyczne *plateau*. Próbki można ładować wodorem do maksymalnej pojemności, czyli takiej, przy której ciśnienie równowagowe zaczyna gwałtownie rosnąć, lub też do wybranego stężenia wodoru dla próbek nienasyconych. Ładowanie wodorem wykonuje się dla próbek proszkowych (rozmiar ziaren poniżej 40  $\mu m$ ) w temp. ok. 300 K do wymaganej koncentracji wodoru. Po procesie wodorowania próbka z reguły jest wygrzewana w temp. 450–500 K przez dłuższy czas zależny od wodorowanego materiału, a następnie powoli schładzana do temperatury pokojowej.

Po procesie wodorowania (lub deuterowania) wszystkie próbki były sprawdzane na obecność obcych faz metodą rentgenowską. Do dalszych badań wybierane były tylko te próbki, które nie zawierały obcych faz lub ich zawartość była poniżej 1%.

### Fazy Lavesa $REm_n$ i ich wodorki

Związki typu  $RE_T$ , gdzie RE jest pierwiastkiem ziem rzadkich (*Rare Earth*) lub itrem, a T metalem 3d (T = Fe, Co, Ni lub Mn) są od dawna badane z uwagi na ich nietypowe właściwości magnetyczne, wynikające z oddziaływań zlokalizowanych momentów magnetycznych lantanowców i momentów magnetycznych metali przejściowych o charakterze pasmowym. Związki z Fe, Co i Ni krystalizują w strukturach typu faz Lavesa  $C15^{2)}$  o zbliżonych parametrach sieciowych. Ich właściwości magnetyczne są wynikiem oddziaływania dwóch podsieci magnetycznych: podsieci zlokalizowanych momentów magnetycznych pierwiastka ziemi rzadkiej RE i podsieci metalu 3d o charakterze pasmowym. Związki  $REFe_2$  wykazują duże wartości temperatury Curie, a moment magnetyczny żelaza wynosi 1,4–1,77  $\mu_B$  i jest niemal niezależny od RE<sup>3)</sup>. W związkach  $RECo_2$  moment magnetyczny atomu kobaltu silnie zależy od atomu RE, a związki  $YCo_2$  i  $LuCo_2$  są paramagnetykami Pauliego<sup>4)</sup>.

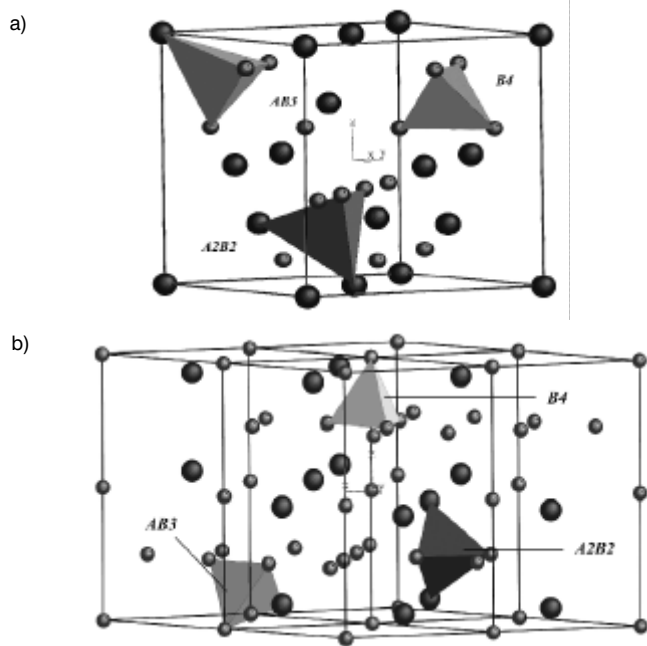
Związki  $REm_n$  wykazują najbardziej zróżnicowane właściwości zarówno strukturalne jak i magnetyczne. Związki te krystalizują zarówno w strukturach  $C15$  (kubicznej) jak i  $C14$  (heksagonalnej) typu faz Lavesa. Ich temperatury porządkowania magnetycznego są dość niskie, tj. poniżej 110 K. W związkach  $REm_n$  obserwuje się w zależności od ziemi rzadkiej względnie duże momenty magnetyczne Mn (powyżej 2  $\mu_B$ ) lub ich brak. Jednocześnie obserwuje się w nich

bardzo skomplikowane struktury magnetyczne. Wodór w tych związkach powoduje drastyczne zmiany zarówno strukturalne jak i magnetyczne w porównaniu do związku wyjściowego. Główne zmiany to wzrost parametrów sieciowych, podwyższenie temperatury Curie (lub Neela), zmiany struktury krystalicznej i magnetycznej.

### Struktura

Stabilne fazy Lavesa itru i ziem rzadkich z manganem występują w postaci kubicznej fazy  $C15$ , która tworzy sieć regularną o grupie przestrzennej  $Fd\bar{3}m$  lub heksagonalnej fazy  $C14$ , która należy do grupy przestrzennej  $P6_3/mmc$ . Faza kubiczna  $C15$  występuje dla Y, Gd, Tb i Dy, faza heksagonalna  $C14$  dla Pr, Nd, Er, Tm, Lu i Th, a dla Sm i Ho uzyskuje się struktury  $C14$  lub  $C15$  w zależności od technologii wytwarzania.

Na rys. 1 przedstawione są komórki elementarne struktur  $C15$  i  $C14$  z przykładowo wybranymi pozycjami międzywęzłowymi. W strukturze  $C15$  istnieją trzy rodzaje pozycji międzywęzłowych typu tetraedycznego:  $A2B2$  (pozycja 96g),  $AB3$  (32e) i  $B4$  (8b) (rys.1a), gdzie A i B oznaczają odpowiednio atomy RE i Mn, a cyfra oznacza liczbę atomów danego typu. W strukturze  $C14$  występują również te same pozycje międzywęzłowe. Z przeprowadzonych dotychczas badań i analiz oraz pomiarów neutronowych<sup>5)</sup> wiadomo, że atomy wodoru (deuteru) lokują się tylko w pozycjach międzywęzłowych  $A2B2$ , jeśli stężenie wodoru jest mniejsze niż ok. 3,5 H/f.u. Jednocześnie występuje tu zjawisko wzajemnego „odpychania” atomów wodoru. Określa to kryterium Switendicka<sup>6)</sup> mówiące o tym, że atomy wodoru nie mogą zbliżyć się do siebie na odległość mniejszą niż 2,1 Å, co oznacza, że nie mogą zajmować sąsiadujących bezpośrednio ze sobą pozycji międzywęzłowych typu  $A2B2$ , które leżą bliżej niż ta odległość krytyczna. Wynika z tego, że tylko połowa tych pozycji może być zajęta przez wodór co stanowi ograniczenie maksymalnej pojemności wodorku. Oznacza to, że zgodnie z tym kryterium można by uzyskać wodorek  $REm_nH_x$ . Jednakże w praktyce eksperymentalnej uzyskuje się stabilne wodorki  $REm_nH_x$  dla x ok. 4,5. Dla koncentracji powyżej 3,5 H/f.u. wodór może zajmować również pozycje  $AB3$ . Sposób obsadzania pozycji międzywęzłowych przez wodór jest jeszcze limitowany przez drugie kryterium – Westlake’a<sup>7)</sup>, które mówi, że atom wodoru potrzebuje miejsca w kuli o promieniu co najmniej 0,37 Å.



Rys. 1. Komórki elementarne faz Lavesa: a) kubicznej  $C15$ , b) heksagonalnej  $C14$  z zaznaczonymi pozycjami międzywęzłowymi wodoru

Fig. 1. The elementary cells of Laves phases: (a) cubic  $C15$ , (b) hexagonal  $C14$  with interstitial hydrogen positions marked

W niniejszej pracy omawiane są otrzymane i przebadane przez nas wodorki  $RE\text{Mn}_2\text{H}_x$  dla  $RE = Y^{(8)}, Gd^{(9)}, Tb^{(10)}, Dy^{(11)}, Ho^{(12)}$  o strukturze C15 oraz  $Nd^{(13)}, Sm^{(14)}$  i  $Er^{(15)}$  o strukturze C14.

## Wzrost objętości pod wpływem wodoru

Wprowadzenie wodoru do struktury powoduje, jak już wspomniano, wzrost objętości. Dla badanych wodorków przyrost objętości w temperaturze pokojowej nie jest jednak liniowy w funkcji koncentracji wodoru (rys. 2). Widoczny jest silny wzrost objętości dla małych stężeń wodoru, a następnie wzrost o charakterze parabolicznym niezależny od typu struktury. Takie zachowanie można wyjaśnić przyjmując związek przyrostu objętości ze ściśliwością, wyprowadzony przez Hiratę<sup>(16)</sup>:

$$V/V_0 = ((B_0 + bx)/B_0)^{1/b}$$

gdzie  $B_0$  jest modulem sztywności dla czystego materiału ( $x = 0$ ), a  $b$  jest pierwszą pochodną modułu sztywności względem  $x^{(16)}$ .

Wyrażenie to dobrze opisuje zależność eksperymentalną. Bardzo interesujące jest, że dla maksymalnej koncentracji wodoru przyrost objętości osiąga ok. 30%, co jest jedną z najwyższych wartości w tego typu materiałach. Dlatego stabilne struktury można zaobserwować tylko na sproszkowanych próbkach. Obserwowalny przyrost objętości w pewnym stopniu zależy od pierwiastka ziemi rzadkiej. O ile dla wodorków nienasyconych ( $x = 2$ ) przyrost jest w przybliżeniu porównywalny dla różnych pierwiastków ziem rzadkich, to dla maksymalnej koncentracji przyrost ten wzrasta dla cięższych pierwiastków ziem rzadkich osiągając maksimum dla holmu. Jest to związane z obsadzeniem przez wodór pozycji AB3.

## Przemiany strukturalne pod wpływem wodoru

W temperaturze pokojowej większość badanych wodorków zachowywała strukturę krystaliczną wyjściowego materiału, jednakże w funkcji koncentracji i temperatury można było zaobserwować interesujące przemiany strukturalne.

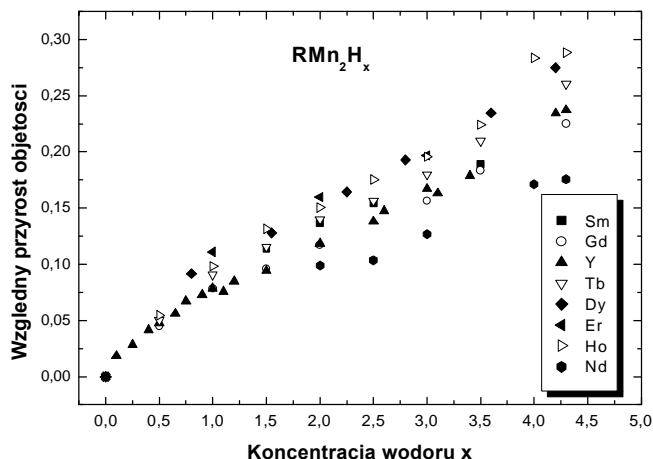
### $YMn_2H_x$

Dla wodorków  $YMn_2H_x$  obserwuje się bardzo złożone przemiany fazowe w funkcji koncentracji i temperatury, co ilustruje diagram fazowy przedstawiony na rys. 3<sup>(17)</sup>. Najciekawsze jest pojawienie się zdystorsowanej fazy  $\beta'$  w zakresie koncentracji ok.  $0,3 < x < 0,8$  poniżej  $T = 250 \text{ K}^{(18)}$ . Dystorsja ta polega na spłaszczeniu kubicznej komórki elementarnej. Natomiast poniżej  $T = 100\text{--}150 \text{ K}$  obserwuje się przemianę o charakterze martenzytycznym, gdzie komórka ta ulega wydłużeniu i przechodzi w fazę  $\gamma$ . Efekt ten jest prawdopodobnie związany ze zmianą uporządkowania atomów wodoru w materiale. Dla stężenia wodoru  $1,1 < x < 3,5$  w całym zakresie temperatur pozostaje struktura C15. Powyżej  $x$  ok. 3,5 wodorki mają strukturę tetragonalną  $\delta$ , która do  $x$  ok. 4,3 współistnieje ze strukturą kubiczną  $\alpha$ .

### $RE\text{Mn}_2H_x$ ( $RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Nd, Sm, Er$ )

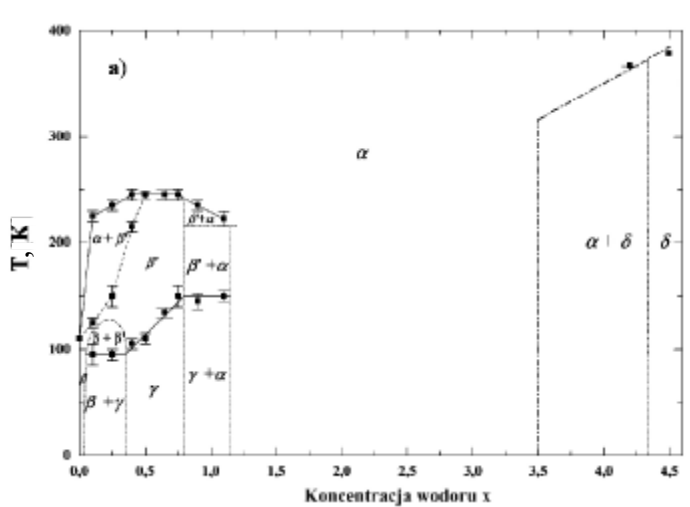
Dla wodorków z gadolinem, terbem i dysprozem diagramy fazowe są podobne<sup>(9-11)</sup>. W tych wodorkach dla koncentracji  $x < 2$  obserwuje się charakterystyczny rozpad spinodalny na fazę bogatą w wodór ( $RE\text{Mn}_2H_2$ ) i fazę bez wodoru. Ilustruje to rys. 4, gdzie przedstawiono zależność parametru sieciowego od temperatury dla różnej zawartości wodoru w  $Gd\text{Mn}_2H_x$ . Z kolei zakres koncentracji wodoru, w którym nie występują przemiany strukturalne w funkcji temperatury, rozciąga się w przedziale ok.  $2 < x < 3,5$ , co jest widoczne na diagramie fazowym dla  $Gd\text{Mn}_2H_x$  (rys. 5a).

Wodorki kubicznego  $Ho\text{Mn}_2$  z jednej strony zachowują się podobnie jak  $Gd\text{Mn}_2H_x$  i  $Dy\text{Mn}_2H_x$  zachowując jednofazowość dla ok.  $2 < x < 3,5$ , z drugiej strony poniżej temp. ok. 230 K pojawia się dystorsja<sup>(12)</sup>.



Rys. 2. Wzrost objętości wodorków w funkcji koncentracji wodoru

Fig. 2. Hydride volume increase in relation to hydrogen concentration

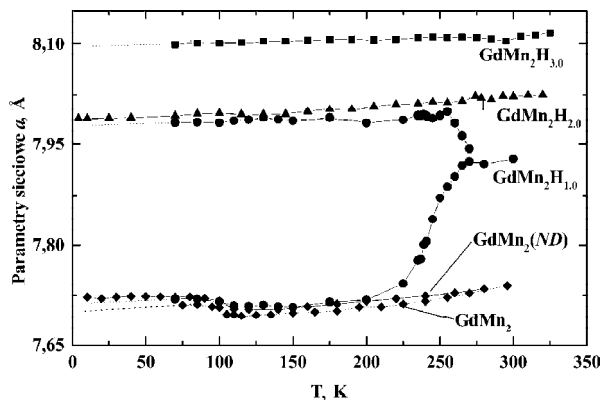


Rys. 3. Diagram fazowy dla  $YMn_2H_x$

Fig. 3. The phase diagram of  $YMn_2H_x$

Bardziej skomplikowana i niespójna jest sytuacja dla wodorków  $RE\text{Mn}_2H_x$  heksagonalnych faz Lavesa. Podobnie jak w wodorkach kubicznych faz Lavesa dla koncentracji wodoru  $x < 2$  obserwuje się rozpad spinodalny dla  $Nd\text{Mn}_2H_x$  i  $Er\text{Mn}_2H_x^{(13,15)}$ , ale dla koncentracji ok.  $2 < x < 3,5$  pojawia się dystorsja, aczkolwiek nie ma rozpadu na dwie fazy. Przy maksymalnej koncentracji wodoru dla  $Er\text{Mn}_2H_x$  i  $Nd\text{Mn}_2H_x$  w całym zakresie temperatur występuje struktura heksagonalna. Ciekawa sytuacja występuje dla samaru, gdzie bardzo trudno uzyskać dobrze wykształconą strukturę krystaliczną. Gdy udało się uzyskać próbkę jednofazową  $Sm\text{Mn}_2H_2$  w temperaturze pokojowej, a więc o koncentracji, przy której dla innych ziem rzadkich nie występowały przemiany fazowe, zaobserwowano w niej rozpad spinodalny poniżej  $T = 248 \text{ K}$  na wodorki niewiele różniące się koncentracją wodoru<sup>(14)</sup>.

Wspólną cechą dla badanych wodorków jest występowanie przy obniżaniu temperatury poniżej ok. 200 K rozpadu spinodalnego dla koncentracji  $x < 2$  ( $x < 1,1$  dla Y), zachowanie struktury fazy macierzystej z ewentualną dystorsją w całym zakresie temperatur dla  $2 < x < 3,5$  i tworzenie fazy tetragonalnej lub kubicznej o innych parametrach dla  $x > 3,5$ . Najwyraźniejsze efekty dystorsji widoczne są dla wodorków heksagonalnych o koncentracji wodoru ok.  $2 < x < 3,5$ . Różnice zachowań w tym zakresie koncentracji należy wiązać z wpływem rodzaju atomu ziemi rzadkiej i jego promienia metalicznego na tendencje atomów wodoru do porządkowania w miarę obniżania temperatury. Pośrednim dowodem tej tendencji jest występowanie rozpadu spinodalnego dla mniejszych koncentracji  $x < 2$ , gdzie ewidentnie wodór „kondensuje” w wybra-



Rys. 4. Zależność parametru sieciowego od temperatury dla różnych koncentracji wodoru w  $GdMn_2H_x$

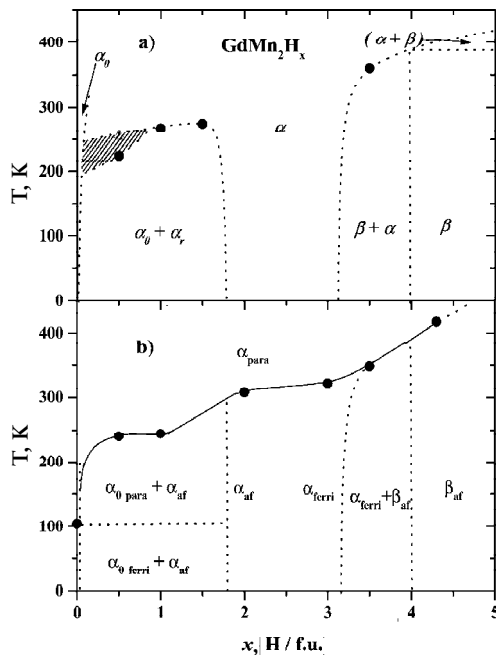
Fig. 4. The lattice parameter value in relation to temperature and hydrogen concentration in  $GdMn_2H_x$

nych obszarach. Wyraźna tendencja do dystorsji związanej z wodorem występuje dla cięższych pierwiastków ziem rzadkich (Ho, Er).

### Wpływ wodoru na właściwości magnetyczne

Fascynujące są efekty wpływu wodoru na właściwości magnetyczne badanych wodorków  $REMn_2H_x$ <sup>8-11, 14, 15</sup>. Najciekawszy i najważniejszy jest silny wzrost temperatury porządkowania magnetycznego 2–4 razy w stosunku do wyjściowych faz  $REMn_2$ , czyli od temperatur poniżej 100 K do temperatur w zakresie 200–300 K. Przykładowo, dla  $YMn_2$   $T_N$  ok. 100 K, a dla  $YMn_2H_2$   $T_N$  ok. 260 K<sup>8</sup>, oraz dla  $GdMn_2$   $T_N$  wynosi 105 K, dla  $GdMn_2H_2$   $T_N = 305$  K, a dla  $GdMn_2H_{4,3}$   $T_N$  osiąga prawie 370 K<sup>9</sup>, co ilustruje magnetyczny diagram fazowy dla  $GdMn_2H_x$  (rys. 5b). Efekt ten jest związany z właściwościami magnetycznymi manganu. Dla oddziaływań magnetycznych między momentami magnetycznymi manganu jest istotna tzw. odległość krytyczna, która wynosi  $d_c = 2,71$  Å. Atomy manganu położone bliżej niż  $d_c$  nie tworzą dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego, atomy w odległości powyżej  $d_c$  wytwarzają duże momenty magnetyczne (ok.  $3 \mu_B$ ) i silnie sprzęgają się magnetycznie. Ponieważ wodór powoduje silny wzrost objętości komórki elementarnej, wymusza również wzrost odległości Mn-Mn powyżej  $d_c$ , co z kolei powoduje powstanie uporządkowania magnetycznego. Ponieważ oddziaływanie Mn-Mn jest silne, a temperatura porządkowania jest proporcjonalna do „siły” tego oddziaływania (do tzw. całki wymiany), więc w efekcie uzyskuje się w tych wodorkach porządkowanie magnetyczne w tak wysokich temperaturach. Z uwagi na charakter całki wymiany momenty magnetyczne manganu porządkują się antyferromagnetycznie. Wpływ oddziaływań momentów magnetycznych ziem rzadkich jest tu drugorzędny, gdyż na skutek ekranowania ich momentów magnetycznych związanych z powłokami elektronów 4f ich oddziaływanie jest dużo słabsze. Jest to odzwierciedlone w słabej zależności temperatury porządkowania wodorków od rodzaju ziemi rzadkiej.

Nawet w wodorkach  $YMn_2H_x$  gdzie atomy Y są niemagnetyczne, uporządkowanie atomów manganu nie jest czysto antyferromagnetyczne, gdyż obserwuje się pewną składową ferromagnetyczną namagnesowania. Dla koncentracji wodoru  $x > 2$  a więc w zakresie, gdzie nie ma przemian strukturalnych, ta składowa ferromagnetyczna zmienia się w funkcji koncentracji wodoru  $x$  i to nie monotonicznie. W szczególności maksimum wartości tej składowej ferromagnetycznej występuje dla  $x$  ok. 3,5, by następnie zmaleć. Wodór jest niemagnetyczny, więc jedynym wytłumaczeniem jest reorientacja momentów magnetycznych czyli zmiana struktury magnetycznej, przy czym jest to niezależne od typu struktury (kubiczna czy heksagonalna). Jednocześnie dla wodorków neodymu obserwuje się pojawienie się histerezy magnetycznej, dla której maksymalna siła koercji  $H_c$  również jest dla  $x$  ok. 3,5, co dowodzi, że pojawia się silna anizotropia magneto-kryształiczna. Na podstawie pomiarów magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ) na samarze<sup>19</sup> stwierdzono również, że dla  $SmMn_2H_2$



Rys. 5. Diagramy fazowe dla  $GdMn_2H_x$ : a) strukturalny, b) magnetyczny

Fig. 5. The phase diagrams for  $GdMn_2H_x$ : (a) structural, (b) magnetic

jest ona bardzo duża i jest związana z typem struktury (heksagonalna) i podsięcią oraz uporządkowaniem samaru.

Wzrost odległości międzyatomowych pod wpływem wodoru powoduje też istotne zmiany struktury magnetycznej. W związku z  $TbMn_2$  występuje bardzo skomplikowana struktura magnetyczna<sup>20</sup>, natomiast dla  $TbMn_2D_2$  zaobserwowana została prosta kolinearna struktura magnetyczna o uporządkowaniu antyferromagnetycznym<sup>21</sup>. Dla maksymalnych koncentracji wodoru również obserwuje się proste antyferromagnetyczne i kolinearne struktury<sup>22</sup>.

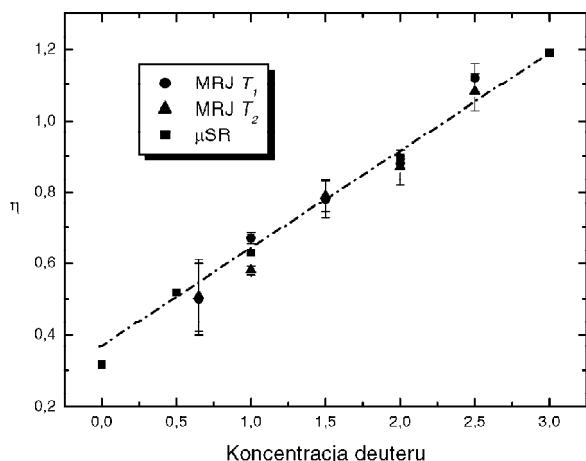
### Zachowanie krytyczne

W czystych fazach Lavesa momenty magnetyczne atomów manganu silnie fluktuują w temperaturach powyżej temperatury porządkowania magnetycznego (temperatury Curie  $T_C$  lub temperatury Neela  $T_N$ ). Zależność tych fluktuacji od temperatury jest szczególnie interesująca dla temperatur bliskich  $T_{C,N}$ , co opisuje funkcja:

$$F(\delta) = const \times \delta^{-\eta}$$

gdzie  $F$  symbolizuje rozważaną wielkość fizyczną,  $\delta = (T - T_{C,N})/T_{C,N}$  jest temperaturą zredukowaną, a  $\eta$  wykładnikiem krytycznym. Zależność tego typu nazywamy zachowaniem krytycznym. Taki przebieg mają np. zależności temperaturowe czasów relaksacji MRJ  $T_1$  i  $T_2$  oraz szybkość depolaryzacji mionów  $\lambda$  w związku międzymetalicznym  $YMn_2$  i jego wodorkach (lub deuterkach). Teoria zjawisk krytycznych przewiduje, że wykładnik krytyczny nie powinien zależeć od składu chemicznego materiału, czyli w tym przypadku od koncentracji wodoru (deuteru)  $x$ . Jednakże wykładnik  $\eta$  w deuterkach  $YMn_2D_x$  zależy liniowo od  $x$  (rys. 6), co wskazuje, że opis tych zjawisk musi wykraczać poza standardową teorię zjawisk krytycznych (dlatego nazywamy je tu kwazikrytycznymi).

Teoria fluktuacji spinowych sformułowana przez Moriyę<sup>23</sup> daje dla kubicznych ferromagnetyków wykładnik krytyczny  $\eta = 3/2$ , a dla kubicznych antyferromagnetyków  $\eta = 1/2$ , niezależnie od ich składu chemicznego. Odpowiednie uogólnienie teorii Moriyi, dokonane w pracach<sup>24, 25, 26</sup>, umożliwiło otrzymanie formuł poprawnie opisujących zachowanie się  $T_1$ ,  $T_2$  i  $\lambda$  w szerokim przedziale temperatur powyżej punktu krytycznego. Formuły te dają w granicy  $T \rightarrow T_{C,N}$  (tzn.  $\delta \rightarrow 0$ )  $\eta$  takie same jak w teorii Moriyi. Otrzymane wyrażenia doprowadziły do poprawnego opisu temperaturowych



Rys. 6. Zależność wykładnika krytycznego  $\eta$  od koncentracji deuteru w  $YMn_2D_x$ .

Fig. 6. Critical exponent  $\eta$ -value in relation to concentration of deuterium in  $YMn_2D_x$ .

zmian  $T_1$  i  $T_2$  w  $YMn_2D_x$ <sup>25,26</sup> i  $TbMn_2D_2$  oraz rotacji spinów mionowych ( $\mu$ SR) w  $YMn_2D_x$  i  $GdMn_2$ , które są antyferromagnetykami, a także  $\mu$ SR w  $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ , który jest słabym ferromagnetykiem<sup>26</sup>.

## Dyfuzja wodoru

Badania dyfuzji wodoru w fazach Lavesa prowadzono głównie dla niemagnetycznych wodorków typu  $ZrMH_x$  ( $M = Cr, V, Mo, Ti$ )<sup>27</sup>. Stwierdzono, że stosunkowo duża szybkość dyfuzji wodoru ( $D(300\text{ K})$  w zakresie  $1 - 60 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) zależy od metali składowych i parametrów struktury. Zaobserwowano również charakterystyczne dwa typy dyfuzji: jedna szybka w zamkniętych pierścieniach sześciu pozycji międzywęzłowych, druga typowa, ale wolniejsza pomiędzy sąsiednimi pozycjami<sup>28</sup>. Ostatnie badania dyfuzji metodą nieelastycznego rozpraszania neutronów dla  $YMn_2H_x$  wykazały, że w tych wodorkach dyfuzja wodoru jest jeszcze szybsza ( $D(300\text{ K})$  ok.  $9060 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) oraz że również obserwuje się te dwa mechanizmy dwu dyfuzji – szybkiej i wolnej<sup>29</sup>.

## Porządkowanie wodoru

Ponieważ współczynnik dyfuzji zależy od temperatury, więc należy oczekiwać, że poniżej pewnej temperatury nastąpi „zamrożenie” atomów wodoru. Tak zamrożone atomy mogą pozostawać rozłożone statystycznie lub wybrać tylko niektóre pozycje tworząc podsieć uporządkowanego wodoru. Takie uporządkowanie zostało znalezione dla  $YMn_2D_{1.1}$ <sup>30</sup> i jest możliwe również dla innych nienasyconych wodorków. Dla wodorków nasyconych takie uporządkowanie prowadzi do struktury tetragonalnej<sup>24</sup>. Możliwość uporządkowania wodoru dla wodorków nienasyconych wynika też z analizy możliwych transformacji struktury z uwzględnieniem wymagań symetrii<sup>31</sup>. Pojawienie się określonej dystorsji w danym wodorku zależy jednak od rodzaju ziemi rzadkiej, temperatury i oddziaływań magnetycznych.

## Tworzenie i zachowanie wodorków pod dużymi ciśnieniami

Badane wodorki poddane wysokim ciśnieniom w zakresie do 20 GPa wykazują dla małych ciśnień bardzo dużą ściśliwość, a ze wzrostem ciśnienia ich ściśliwość wyraźnie maleje, co widać na przykładzie  $GdMn_2H_2$ <sup>32</sup>. Jednocześnie w zakresie ciśnień 4–10 GPa występuje przejście fazowe do innej jeszcze nie określonej struktury.

Jak już wspomniano, fazy Lavesa powinny absorbować wodór do koncentracji  $x = 6$ , ale przy niskich ciśnieniach uzyskano maksymalne koncentracje z  $x$  ok. 4,6. Okazało się natomiast, że pod ciśnieniami bliskim 1,7 kbar (0,17 GPa) można uzyskać wodorek  $YMn_2H_6$ <sup>33</sup>, jednakże o zupełnie innej strukturze. Jest to struktura kubiczna typu  $Fm-3m$ , której nie można uzyskać poprzez transfor-

macje symetrii z wyjściowej struktury C15. Dla wodorków innych ziem rzadkich również takie wodorki otrzymano<sup>34</sup>.

## Podsumowanie

Przedstawiony powyżej przegląd wyników badań wodorków faz Lavesa ziem rzadkich i itru z manganem pokazuje bogactwo zmian właściwości fizycznych i przemian fazowych indukowanych przez wprowadzenie wodoru do struktury tych związków międzymetalicznych. W szczególności widoczne jest, że zawartością wodoru można sterować wzrost objętości oraz właściwości magnetyczne – zarówno strukturę magnetyczną jak i anizotropię magnetokrystaliczną. Wskazuje to, że dobre poznanie tych zjawisk może doprowadzić do dalszych zastosowań wodorków, oprócz obecnie bardzo intensywnie badanego zastosowania do magazynowania wodoru.

Otrzymano: 14-09-2005

Praca zrealizowana w ramach badań statutowych finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji.

## LITERATURA

- B. Staliński, J. Terpiłowski, *Wodór i wodorki*, WNT, Warszawa 1987.
- J.H. Wernick, R.S. Geller, *Trans. Met. Soc. AIME* 1960, **218**, 866.
- K.H.J. Buschow, R.P. Stapele, *J. Appl. Phys.* 1970, **41**, 4066.
- D. Bloch, F. Chaisse, F. Givord, J. Voiron, E.J. Burzo, *J. de Physique* 1971, **32**, C1-659.
- M. Latroche, V. Paul-Boncour, J. Przewoźnik, A. Percheron-Guegan, *J. Alloys and Comp.* 1995, **225**, 436.
- A.C. Switendick, *Z. Phys. Chem.* 1979, **117**, 89.
- D.G. Westlake, *J. Less-Common Metals* 1983, **91**, 275.
- H. Figiel, J. Przewoźnik, V. Paul-Boncour, A. Lindbaum, E. Gratz, M. Latroche, M. Escorne, A. Percheron-Guegan, P. Mietniowski, *J. Alloys and Comp.* 1998, **274**, 29.
- J. Żukrowski, H. Figiel, A. Budziak, P. Zachariasz, G. Fischer, E. Dormann, *J. Magn. Magn. Mat.* 2002, **238**, 129.
- H. Figiel, A. Budziak, J. Żukrowski, G. Fischer, M.T. Kelemen, E. Dormann, *J. Alloys and Comp.* 2002, **335**, 48.
- J. Przewoźnik, J. Żukrowski, K. Freindl, E. Japa, K. Krop, *J. Alloys and Comp.* 1999, **284**, 1.
- M. Kowalik, Badanie przemian strukturalnych pod wpływem wodoru w  $HoMn_2H_x$ , Praca magisterska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2004.
- P. Zachariasz, H. Figiel, A. Budziak, J. Żukrowski, *Structural and magnetic properties of  $NdMn_2H_x$  hydrides*, wysłane do druku (2005).
- H. Figiel, A. Budziak, J. Żukrowski, *Solid State Comm.* 1999, **111**, 519.
- H. Figiel, A. Budziak, P. Zachariasz, J. Żukrowski, G. Fischer, E. Dormann, *J. Alloys and Comp.* 2004, **368**, 260.
- T. Hirata, M. Dorogova, S.M. Filipek, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2004, **201**, 1458.
- P. Mietniowski, Wpływ wodoru na właściwości fizyczne związków  $YMn_2H_x$ , Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2001.
- H. Figiel, A. Lindbaum, Cz. Kapusta, E. Gratz, *J. Alloys and Comp.* 1995, **217**, 157.
- H. Figiel, Cz. Kapusta, A. Budziak, P.C. Riedi, *J. Alloys and Comp.* 2002, **330-332**, 361.
- B. Ouladif, J. Deportes, R.M. Galera, A.S. Makrosyan, J.L. Soubeyroux, *Physica B*, 1992, **180-181**, 85.
- A. Budziak, H. Figiel, J. Żukrowski, E. Gratz, B. Ouladif, *J. Phys.: Condens. Matter* 2001, **13**, L871.
- I.N. Goncharenko, I. Mirabeau, A.V. Irodova, E. Surad, *Phys. Rev. B* 1999, **59**, 9324.
- T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* 1962, **28**, 371.
- A. Paja, P. Mietniowski, H. Figiel, *Acta. Phys. Pol. A*, 2000, **97**, 867.
- H. Figiel, A. Budziak, P. Mietniowski, M.T. Kelemen, E. Dormann, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 104403.
- A. Paja, H. Figiel, P. Mietniowski, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 9029.
- G. Majer, W. Renz, A. Seeger, R.G. Barnes, J. Shinar, A.V. Skripov, *J. Alloys and Comp.* 1995, **231**, 220.
- V.A. Skripov, *Defect and Diffusion Forum*, 2003, **224-225**, 75.
- V.A. Skripov, J.C. Cook, T.J. Udovic, M.A. Gonzalez, R. Hempelmann, V.N. Kozhanov, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15(21)**, 3555.
- M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, F. Bouree-Vignerone, J. Andre, *J. Sol. St. Chem.* 2000, **154**, 398.
- W. Sikora, J. Malinowski, H. Figiel, „Symmetry analysis in the description of structural phase transitions in Laves phase hydrides” – przyjęte do druku (2005)
- T. Palasyuk, H. Figiel, M. Tkacz, *J. Alloys and Comp.* 2004, **375**, 62.
- V. Paul-Boncour, S.M. Filipek, M. Dorogova, F. Bouree, G. Andre, I. Marchuk, A. Percheron-Guegan, R.S. Liu, *J. Solid State Chem*, 2005, **178**, 356.
- S. Filipek, inf. własna, prace nie publikowane (2005)