

05,07

Магнитоструктурные явления в гидридах метастабильных фаз Лавеса $RMn_2D_{3-\delta}$

© О.Л. Макарова¹, И.Н. Гончаренко², А.В. Цвященко³, Л.Н. Фомичева³

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Лаборатория Леона Бриллюэна, СЕА, Сакле, Франция

³ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, РАН, Троицк, Москва, Россия

E-mail: cukalfa@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2023 г.

Принята к публикации 18 января 2023 г.

Методами дифракции рентгеновского излучения и нейтронов изучены процессы атомного и магнитного упорядочения в гидридах метастабильных фаз Лавеса $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Y, Tb$ и Dy ; $\delta \leq 0.14$) в диапазоне температур от 2 до 300 К и давлений от 0 до 6 ГПа. Показано, что в гидридах $RMn_2D_{3-\delta}$ вблизи комнатной температуры формируется водородная сверхструктура с понижением симметрии до $R\bar{6}_3/m$. Обнаружен ряд необычных магнитных эффектов, ранее никогда не наблюдававшихся в гидридах RMn_2D_x , а именно, сосуществование корреляций ферромагнитного и антиферромагнитного порядка в $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Tb, Dy$) и индуцированный давлением переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние в $TbMn_2D_{2.86}$. Высказано предположение, что в формировании магнитных свойств гексагональных гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$ существенную роль играет топология кристаллической решетки.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, гидриды, магнитоструктурный переход, дифракция нейтронов, высокие давления.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57245.255

1. Введение

Интерес к интерметаллическим соединениям на основе редкоземельных и переходных металлов обусловлен, в числе прочего, их уникальными магнитными свойствами. Эти соединения охотно поглощают водород и образуют стабильные гидриды. В ряде случаев обработка в атмосфере водорода улучшает их магнитные характеристики [1,2]. Помимо прикладного аспекта, гидриды интерметаллических соединений являются удобными модельными объектами для изучения физических свойств материалов с целью их управляемого изменения. Так, в соединениях RMn_2D_x (R — редкоземельный металл) было экспериментально обнаружено, что упорядочение водорода индуцирует магнитный порядок в марганцевой подрешетке [3,4], а в работе [5] высказано предположение о возможности управления водородным упорядочением в RFe_2D_x с помощью магнитного поля. В обоих этих случаях определяющую роль играет топология кристаллической и магнитной подрешеток. В зависимости от сорта редкоземельного атома, соединения RMn_2 кристаллизуются в кубическом (C15) или гексагональном (C14) структурных типах, при этом как кубические, так и гексагональные гидриды RMn_2D_x обнаруживают тесную связь между магнитным и водородным упорядочением. В кубических гидридах $RMn_2D_{4.2}$ ($R = Y, Gd,$

Tb, Dy, Ho) наблюдаются магнито структурные переходы, при которых водородная и магнитная подрешетки упорядочиваются одновременно [3,4]. В гексагональных гидридах RMn_2D_x ($R = Er, Tm, Lu$) состояния с ближним и дальним магнитным порядком чередуются по мере увеличения содержания водорода [6,7]. Синтез при высоких давлениях и температурах позволяет получить метастабильную гексагональную модификацию соединений RMn_2 [8], обладающих кубической симметрией в обычных условиях, что дает возможность напрямую исследовать роль топологии кристаллической структуры в формировании магнитной и водородной подсистем. В настоящей работе методом дифракции нейтронов и рентгеновского излучения исследованы процессы водородного и магнитного упорядочения в гидридах метастабильных фаз Лавеса $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Y, Tb$ и Dy ; $\delta \leq 0.14$) в диапазоне температур от 2 до 300 К и давлений от 0 до 6 ГПа. Определены основные параметры кристаллической и магнитной структур.

2. Методика эксперимента

Исходные образцы RMn_2 были выплавлены методом электродуговой плавки из Mn (99.99%) и редкоземельных металлов Y, Tb, Dy (99.9%). Для получения гексагональной модификации их подвергали термической обра-

ботке при температуре выше 1500 °С и давлении 8 GPa в камерах типа тороид в ИФВД им. Л.Ф. Верещагина [9]. Кристаллическая структура и фазовый анализ полученных образцов уточнялись методом рентгеновской дифракции при 300 К. Помимо гексагональной модификации RMn_2 , на рентгенограммах наблюдались следы фаз R_2O_3 и R_6Mn_{23} , количество которых не превышало 5%. Синтез гидридов проводился в НИЦ „Курчатовский институт“ методом прямого насыщения водородом из газовой фазы, при этом использовали тяжелый изотоп дейтерий с целью уменьшения некогерентного рассеяния в нейтронных экспериментах. Нейтронографические измерения выполнялись на дифрактометре G6.1, установленном на реакторе Орфей (Сакле, Франция) в диапазоне температур от 2 до 280 К. Для исследования структуры при высоких давлениях дифрактометр G6.1 был использован в конфигурации, специально адаптированной для исследования образцов малого объема в камерах высокого давления [10]. Нейтронограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы FullProf [11].

3. Результаты

Рентгенографические исследования, проведенные при 300 К, показали, что расположение атомов металла в исходных соединениях RMn_2 , синтезированных при высоком давлении, и их гидридах $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Y, Tb, Dy; \delta \leq 0.14$) соответствует структурному типу C14. В гексагональных гидридах $RMn_2D_{3-\delta}$ увеличение объема, приходящегося на один внедренный атом водорода, т.н. „водородного объема“, превосходит значения, наблюдаемые в их кубических аналогах.

Нейтрон дифракционные спектры гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$, измеренные в диапазоне температур от 2 до 280 К и обработанные по методу Ритвельда, приведены на рис. 1. Во всем диапазоне температур кристаллическая структура сохраняет гексагональную симметрию. На дифрактограммах гидридов, измеренных вблизи комнатной температуры, наблюдается пик (1 1 1), запрещенный в пространственной группе $P6_3/mmc$, что позволяет предположить, что в этих соединениях водород упорядочивается и, возможно, это состояние сохраняется вплоть до температуры десорбции водорода. Экспериментальные спектры, измеренные вблизи комнатной температуры, сравнивались с моделями равновесного распределения атомов водорода по междуузлиям определенных типов (R_2Mn_2 , RMn_3 , Mn_4). Наилучшее согласование с экспериментом было получено для модели, в которой атомы водорода распределены среди междуузлий R_2Mn_2 . В элементарной ячейке гидроксида RMn_2D_3 , содержащей 4 формульные единицы, 12 атомов водорода распределены среди 48 междуузлий R_2Mn_2 . Количество вариантов распределения атомов водорода в подрешетке междуузлий может быть сокращено, если принять во внимание понижение симметрии кристалла,

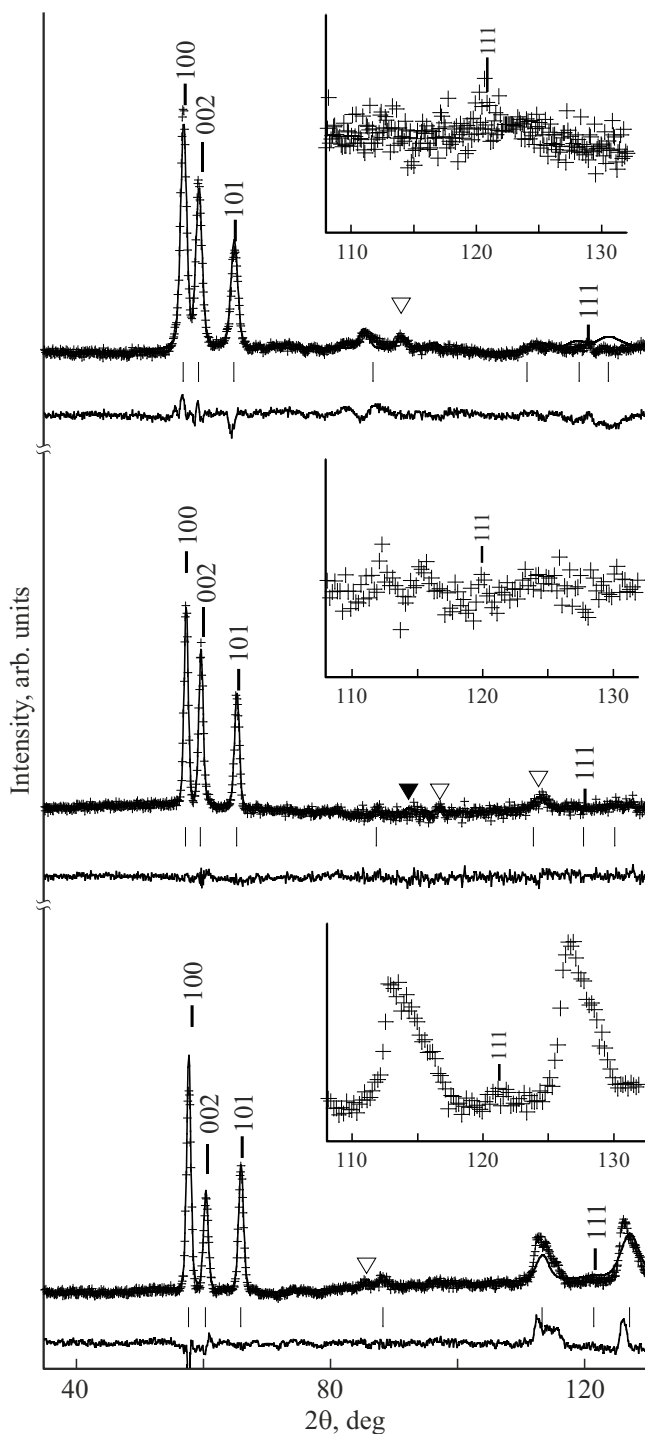


Рис. 1. Нейтрон-дифракционные спектры гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$ (сверху вниз YMn_2D_3 , $TbMn_2D_{2.86}$ и $DyMn_2D_{2.89}$). Показаны экспериментальные точки, полученные при температуре 280 К, а также профиль, разностная кривая и положения пиков, вычисленные с использованием модели, приведенной в табл. 1. Следы примесей $NaCl$ и RD_3 на спектре отмечены заполненными и незаполненными треугольниками, соответственно. На вкладках показан фрагмент дифракционного спектра, содержащий сверхструктурный пик (1 1 1). Масштаб вертикальной оси на вкладках увеличен в 10 раз

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Y, Tb$ и Dy), полученные из рентгеновских и нейтрон-дифракционных спектров при температуре 280 К. Пространственная группа $R\bar{6}_3/m$. Приведены значения периодов решетки (a, c), объема примитивной ячейки (V), объема, приходящегося на один внедренный атом водорода (V_D), соотношения осей (c/a), позиционные параметры (x, y, z) кристаллографических позиций и вероятности их заполнения атомами (p), а также факторы согласования R_p, R_{wp} . Значения тепловых факторов фиксированы, для атомов R составили 0.2 \AA^2 , для атомов Mn — 0.4 \AA^2 , для атомов D — 1.3^2 \AA^2 [7]

Параметры	YMn_2D_3	$TbMn_2D_{2.86}$	$DyMn_2D_{2.89}$
$a, \text{ \AA}$	5.7249(2)	5.6823(2)	5.6759(1)
$c, \text{ \AA}$	9.4993(6)	9.4748(5)	9.4255(3)
$V, \text{ \AA}^3$	67.4(2)	66.2(2)	65.7(1)
$V_D, \text{ \AA}^3$	4.03	4.20	4.12
c/a	1.6593	1.6674	1.6606
$R 4f (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ z	0.0638(6)	0.0640(7)	0.0626(6)
$Mn 6h (x, y, \frac{1}{4})$ x	-0.1728(13)	-0.1676(21)	-0.1697(49)
y	-0.3456(26)	-0.3352(42)	-0.3394(98)
$D 12i (x, y, z)$ x	0.0435	0.0435	0.0435
y	0.3259	0.3259	0.3259
z	0.5406(25)	0.5310(36)	0.5433(70)
p	0.609(4)	0.617(6)	0.510(10)
$D 6h (x, y, \frac{1}{4})$ x	0.4920(7)	0.4782(20)	0.4861(10)
y	0.9839(14)	0.9563(40)	0.9721(20)
p	0.782(4)	0.672(7)	0.888(10)
$R_p, \%$	10.7	5.83	14.5
$R_{wp}, \%$	11.0	6.10	12.5

на которое указывает сверхструктурный пик (111) и блокирование внедренным атомом водорода соседних междоузлий в радиусе 2.2 \AA [12]. Модель, в которой симметрия кристалла понижена до $R\bar{6}_3/m$ и 12 атомов водорода распределены среди 18 междоузлий R_2Mn_2 , удовлетворяющих условиям блокирования, дает наилучшее согласование с экспериментом для всех гидридов. В ходе обработки дифракционных спектров уточнялись периоды решетки, параметры кристаллографических позиций и коэффициенты заполнения водородом кристаллографических позиций при фиксированных значениях изотропных факторов теплового смещения атомов. Параметры кристаллической структуры, полученные из рентген — и нейтрон — дифракционных данных вблизи комнатной температуры, приведены в табл. 1.

На дифрактограммах всех гидридов, измеренных ниже 200 К, наблюдались значительные изменения в распределении интенсивности. Было установлено, что рост интенсивности дополнительного рассеяния имеет тенденцию к ослаблению по мере увеличения угла рассеяния; а температура, при которой возникает дополнительное рассеяние, соответствует температуре магнитного упорядочения в гексагональных гидридах

RMn_2D_3 ($R = Er, Tm, Lu$) [7]. Кроме того, в гидридах $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Tb, Dy$) изменения интенсивности структурных линий оказались столь велики, что их невозможно было объяснить перераспределением атомов водорода. Перечисленные особенности позволили сделать предположение о магнитном происхождении дополнительного рассеяния. На рис. 2 показан магнитный вклад в дифракционные спектры гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$, полученный путем вычитания спектров, измеренных в парамагнитной области. Интенсивности структурных линий на дифрактограммах гидроксида YMn_2D_3 незначительно изменяются в диапазоне температур от 280 до 180 К, при дальнейшем охлаждении вплоть до самых низких температур структурные линии не претерпевают изменений. Ниже 180 К на дифрактограммах наблюдается слабое дополнительное рассеяние, которое можно охарактеризовать волновым вектором $[1/3 \ 1/3 \ 0]$. Температура, при которой возникает дополнительное рассеяние, и значение волнового вектора соответствуют параметрам антиферромагнитного порядка, обнаруженного ранее в системах $LuMn_2D_x$ [6,7]. На дифрактограммах гидридов $TbMn_2D_{2.86}$ и $DyMn_2D_{2.89}$ интенсивности структурных линий не меняются при охлаждении от 280 до 200 К. Ниже 200 К наблюдается рост интенсивности структурных линий, а кроме того дополнительное диффузное рассеяние, которое можно описать волновым вектором $[1/3 \ 1/3 \ 0]$. Наблюдаемые особенности позволяют нам предположить, что при температуре ниже 200 К в YMn_2D_3 формируется антиферромагнитный порядок, а в $DyMn_2D_{2.86}$ и $TbMn_2D_{2.89}$ реализуется сложное магнитное состояние, в котором наряду с ферромагнитной компонентой присутствует антиферромагнитная.

В ходе обработки дифракционных спектров, измеренных ниже температуры магнитного перехода, помимо структурных параметров уточнялись величины и направления магнитных моментов. Для гидроксида YMn_2D_3 расчеты проводились в базисе магнитной подрешетки, увеличенном в три раза по сравнению с базисом химической подрешетки. Независимое варьирование величины и направления магнитных моментов для каждого атома делало процедуру последовательных итераций расчетного спектра неустойчивой. Для достижения удовлетворительной сходимости экспериментальных и расчетных данных направление магнитных моментов варьировалось в пределах плоскости ab . Для гидридов $TbMn_2D_{2.86}$ и $DyMn_2D_{2.89}$ отсутствие магнитного вклада в интегральную интенсивность пика (002) однозначно указывало на то, что вектора намагниченности R - и Mn -подрешеток ориентированы вдоль гексагональной оси c . Параметры магнитной структуры, полученные из дифракционных данных при температуре 2 К, приведены в табл. 2,3. Необходимо отметить, что полученные величины магнитных моментов на атомах R и Mn заметно меньше величин магнитных моментов свободных ионов R^{3+} и эффективного момента парамагнитного иона Mn^{3+} . Предположение, что снижение

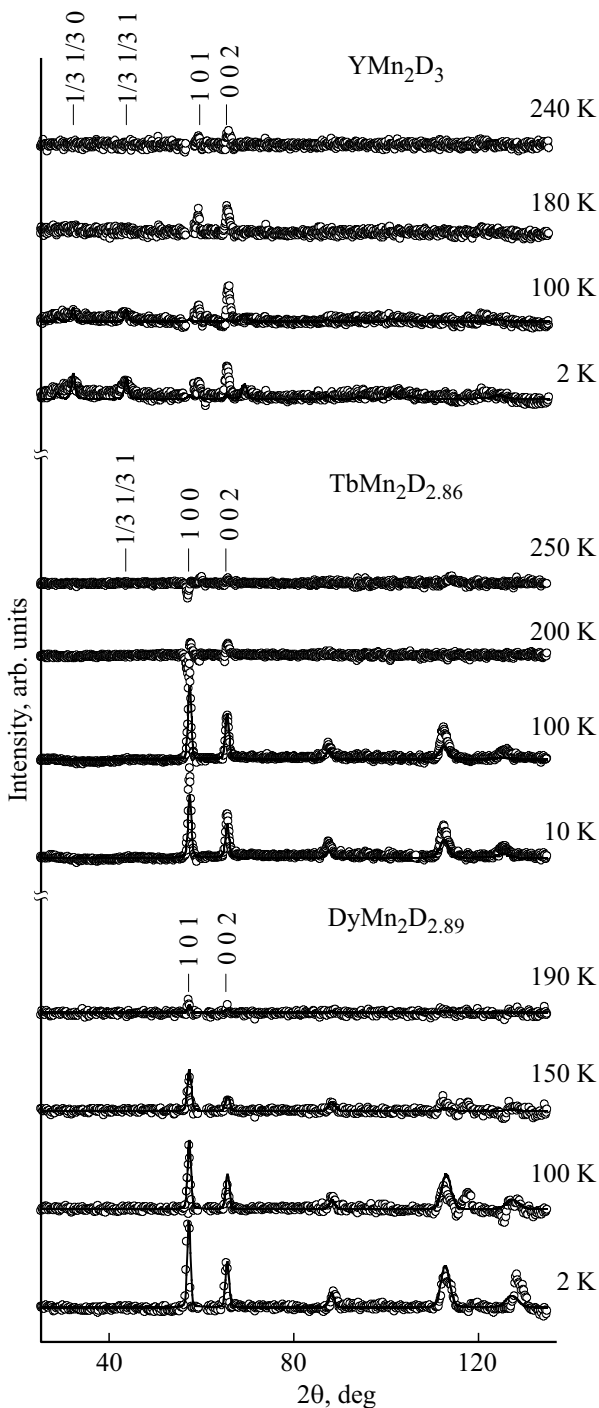


Рис. 2. Магнитный вклад в нейтрон-дифракционные спектры YMn_2D_3 , $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.86}$ и $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.89}$. Приведены спектры, измеренные при различных температурах, из которых выделены спектры, измеренные в парамагнитной области. Показаны экспериментальные точки и профили, вычисленные на основе модели, представленной в табл. 2 и 3.

величины магнитных моментов обусловлено формированием неколлинеарной магнитной структуры не нашло достаточного подтверждения при обработке экспериментальных данных. Положение сверхструктурных линий,

Таблица 2. Параметры магнитной структуры YMn_2D_3 измеренные при температуре 2 К. Приведены позиционные параметры атомов (x, y, z) , проекции магнитного момента на кристаллографические оси M_x и M_y . Параметр M_z равен $0 \mu_B$

Атом	Позиция	M_x, μ_B	M_y, μ_B
Mn1 ₁	(0, 0, 0)	–	–
Mn1 ₂	(0, 0, $\frac{1}{2}$)	–	–
Mn2 ₁	($x, y, \frac{1}{4}$)	1.6 (0.4)	0
Mn2 ₂	($-y, x - y, \frac{1}{4}$)	0	1.6 (0.4)
Mn2 ₃	($-x + y, -x, \frac{1}{4}$)	-1.6 (0.4)	-1.6 (0.4)
Mn2 ₄	($-x, -y, \frac{3}{4}$)	-1.6 (0.4)	0
Mn2 ₅	($y, -x + y, \frac{3}{4}$)	0	-1.6 (0.4)
Mn2 ₆	($x - y, x, \frac{3}{4}$)	1.6 (0.4)	1.6 (0.4)
$R_m, \%$		21%	

обнаруженных в $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.86}$ и $\text{DyMn}_2\text{D}_{2.89}$, их размытость по сравнению с хорошо сформированным магнитным рассеянием, возникающим в позициях ядерных пиков, появление этих пиков при более низких температурах, указывает на то, что в гидридах с магнитной R -подрешеткой помимо ферромагнитного упорядочения присутствуют корреляции ближнего антиферромагнитного порядка.

Эксперименты при высоких давлениях выявили дополнительные аспекты формирования магнитного порядка в гидриде $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.86}$. На рис. 3 приведены нейтрон-дифракционные спектры, измеренные при температуре 280 К и давлениях до 6 ГПа в $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.86}$. В диапазоне давлений от 0 до 3 ГПа кристаллическая структура сохраняет гексагональную симметрию, полнопрофильный анализ дифракционных картин был проведен с применением модели кристаллической структуры, предложенной в табл. 1. На вставке к рис. 3 представлены спектры магнитного рассеяния, полученные вычитанием спектров, измеренных в парамагнитной области, из низкотемпературных спектров для различных давлений. Согласно экспериментальным данным гидрид $\text{TbMn}_2\text{D}_{2.86}$ сохраняет ферромагнитную структуру в диапазоне давлений от 0 до 3 ГПа. Температура магнитного упорядочения и величины намагниченности R - и Mn -подрешеток не зависят от величины приложенного давления. При давлении 3 ГПа и выше на спектрах наряду с рассеянием, которое можно охарактеризовать как вклад от ферромагнитной фазы, появляются хорошо сформированные сверхструктурные пики, которые описываются волновым вектором $[1/3 \ 1/3 \ 0]$. Анализ температурной зависимости интенсивностей сверхструктурных пиков показал, что они возникают при охлаждении ниже 150 К. При разгрузке образца до 0.65 ГПа сверхструктурные пики исчезают, на спектрах наблюдается диффузное антиферромагнит-

Таблица 3. Параметры магнитной структуры гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Tb$ и Dy) измеренные при температуре 2 К (11 К для $TbMn_2D_{2.86}$). Приведены позиционные параметры атомов (x, y, z) , проекция магнитного момента на кристаллографическую ось z M_z . Параметры M_x и M_y равны $0 \mu_B$. Вычисления проводились на основе двух моделей магнитной структуры: в модели 1 величины магнитных моментов на атомах Mn1 и Mn2 варьировались независимо друг от друга, а в модели 2 были связаны

Атом	Позиция	$TbMn_2D_{2.86}$		$DyMn_2D_{2.89}$	
		модель 1	модель 2	модель 1	модель 2
		M_z, μ_B	M_z, μ_B	M_z, μ_B	M_z, μ_B
R_{1-4}	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z + \frac{1}{2}), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, -z), (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -z + \frac{1}{2})$	6.0 (0.1)	6.0 (0.1)	5.9 (0.2)	6.3 (0.2)
Mn_{1-2}	$(0, 0, 0), (0, 0, \frac{1}{2})$	3.0 (0.1)	-2.4 (0.1)	-1.2 (0.3)	-0.9 (0.3)
Mn_{21-6}	$(x, y, \frac{1}{4}), (-y, x - y, \frac{1}{4}), (-x + y, -x, \frac{1}{4}), (-x, -y, \frac{3}{4}), (y, -x + y, \frac{3}{4}), (x - y, x, \frac{3}{4})$	2.1 (0.1)	-2.4 (0.1)	-0.4 (0.3)	-0.9 (0.3)
Rm, %		8.4	4.1	18.4	12.2

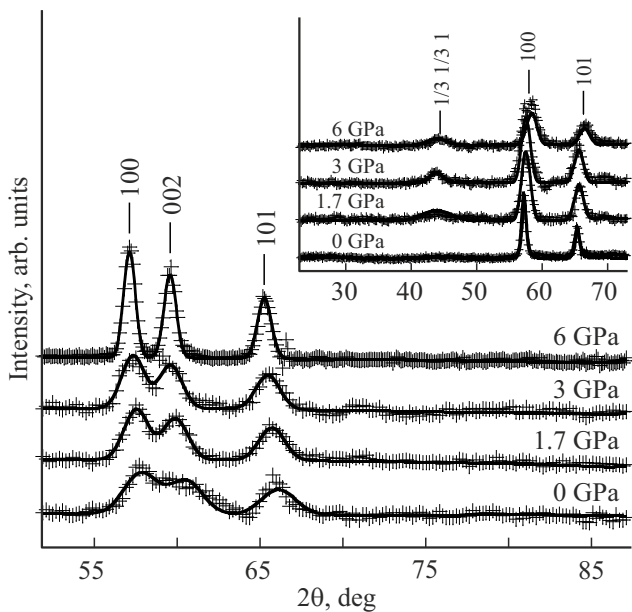


Рис. 3. Нейтрон-дифракционные спектры $TbMn_2D_{2.86}$, измеренные в диапазоне давлений от 0 до 6 ГПа и температуре от 2 до 280 К. Представлены экспериментальные точки, вычисленные спектры и положения структурных пиков. На вкладки приведены спектры, измеренные в диапазоне давлений от 0 до 6 ГПа при температуре 2 К, из которых выделены спектры, измеренные в парамагнитной области.

ное рассеяние. При повышении давления до 6 ГПа на дифракционных картинах, измеренных в парамагнитной области, наблюдается расщепление пика (002), которое может быть интерпретировано, как распад на две фазы, характеризуемыми величинами объема на формульную единицу 64.3 и 62.7 \AA^3 и соотношения гексагональных осей 1.67 и 1.64 , соответственно. Параметры кристаллической структуры фазы высокого давления приближаются к значениям, свойственным большинству известных

гексагональных гидридов RMn_2D_3 , характеризующихся сильно разупорядоченной водородной подрешеткой.

4. Обсуждение результатов

Структурные и магнитные свойства гексагональных гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$ сильно отличаются от свойств их кубических аналогов. В гексагональных гидридах $RMn_2D_{3-\delta}$ вблизи комнатной температуры в водородной подрешетке формируется упорядоченное состояние с понижением симметрии кристаллической решетки до $R\bar{6}_3/m$, в котором эквивалентные междуузлия R_2Mn_2 разбиваются на шесть независимых групп, из которых только две оказываются занятыми атомами водорода. В кубических аналогах водород равномерно распределен по всем междуузлиям R_2Mn_2 . В отличие от кубических гидридов, где тетрагональные междуузлия имеют приблизительно одинаковый размер, в гексагональных соединениях $RMn_2D_{3-\delta}$ междуузлия R_2Mn_2 , занятые водородом, оказываются искаженными, их радиусы превышают радиусы остальных междуузлий (табл. 4) и, как следствие, „водородный объем“, превышает значения, характерные для гидридов кубических соединений.

В гексагональных гидридах стабильных фаз Лавеса RMn_2D_3 ($R = Er, Tm, Lu$) [7], не наблюдается признаков формирования водородной сверхструктуры: водород разупорядочен по междуузлиям R_2Mn_2 , а величины „водородного объема“ и отношения гексагональных осей c/a не превышают значений характерных для гидридов интерметаллических соединений. Гексагональная и кубическая модификации интерметаллических соединений RMn_2 различаются упаковкой атомных слоев вдоль оси c . Можно ожидать, что метастабильная фаза C14, полученная при высоких давлениях, содержит определенное количество дефектов упаковки, не выявляемое стандартными методами порошковой дифракции. Мы предполагаем, что введение водорода в метастабильную

Таблица 4. Координационное окружение атомов водорода в гидридах $RMn_2H_{3-\delta}$. Для тетрагональных междуузлий R_2Mn_2 приведены значения межатомных расстояний d_{D-Me} , радиусов междуузлий R , вероятностей заполнения междуузлий атомами водорода p

Атом	YMn_2D_3			$TbMn_2D_{2.86}$			$DyMn_2D_{2.89}$		
	$d_{D-Me}, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	p	$d_{D-Me}, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	p	$d_{D-Me}, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	p
D12i ₁ R	2.187	0.486	0.609	2.175	0.504	0.593	2.168	0.483	0.510
R	2.074			2.028			2.060		
Mn1	1.796			1.766			1.785		
Mn2	2.107			2.15			2.070		
D12i ₂ R	2.178	0.447	0	2.157	0.454	0	2.160	0.453	0
R	2.195			2.178			2.178		
Mn1	1.860			1.843			1.845		
Mn2	1.890			1.872			1.870		
D12i ₃ R	2.179	0.427	0	2.157	0.454	0	2.163	0.446	0
R	2.212			2.200			2.187		
Mn1	1.836			1.848			1.836		
Mn2	1.836			1.848			1.836		
D6h ₁ R	2.374	0.452	0.782	2.301	0.460	0.720	2.318	0.467	0.888
R	2.374			2.301			2.318		
Mn2	1.666			1.712			1.698		
Mn2	1.666			1.712			1.698		
D6h ₂ R	2.200	0.454	0	2.175	0.448	0	2.184	0.458	0
R	2.200			2.175			2.184		
Mn2	1.836			1.842			1.852		
Mn2	1.836			1.842			1.852		

Таблица 5. Межатомные расстояния между атомами R и Mn (d_{R-Mn}), в парах атомов Mn, допированных атомами водорода (d_{Mn-Mn}^D), и свободных от него (d_{Mn-Mn}), измеренные вблизи комнатной температуры.

Межатомные расстояния	YMn_2D_3	$TbMn_2D_{2.86}$	$DyMn_2D_{2.89}$
$d_{R-Mn1}, \text{Å}$	3.357(2)	3.326(1)	3.329(2)
$d_{R-Mn2}, \text{Å}$	3.369(2)	3.334(1)	3.343(2)
$d_{R-Mn2}, \text{Å}$	3.381(2)	3.383(1)	3.358(2)
$d_{Mn1-Mn2}^D, \text{Å}$	2.933(2)	2.878(1)	2.887(2)
$d_{Mn2-Mn2}^D, \text{Å}$	2.966(2)	2.848(1)	2.888(2)
$d_{Mn2-Mn2}, \text{Å}$	2.755(2)	2.818(1)	2.785(2)

металлическую матрицу проявляет скрытую неустойчивость кристаллической структуры относительно дефектов упаковки, а формирование водородной сверхструктуры, сопровождающееся понижением симметрии, может служить своеобразным маркером ошибок в чередовании атомных слоев вдоль оси c .

Упорядочение водорода существенно меняет магнитные свойства гексагональных гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$. Из-

за деформации междуузлий, заполненных водородом, расстояния между магнитными ионами внутри атомных слоев и между ними оказываются неэквивалентными (табл. 5). Разброс величин межатомных расстояний приводит к сосуществованию различных по величине и, возможно, знаку типов обменных взаимодействий в точке магнитного перехода, как следствие, многообразие магнитных свойств, наблюдаемое в гидридах $RMn_2H_{3-\delta}$, может объясняться их конкуренцией.

Помимо искажения кристаллической решетки упорядочение атомов водорода, меняет локальное окружение магнитных атомов. Известно, что обменное взаимодействие между локализованными магнитными моментами на атомах Mn является изотропным и отрицательным. Однако, в работах [3,4,6] было показано, что присутствие водорода вблизи пары атомов Mn может менять знак обменного взаимодействия. Сверхструктура Rb_3/m содержит два неэквивалентных типа позиций Mn1 и Mn2, имеющих в ближайшем окружении, соответственно, 6 и 4 атомов водорода (рис. 4). Атомы водорода распределены по двум типам тетраэдрических междуузлий D1 и D2. Атомы D1 располагаются вблизи каждой пары атомов Mn1–Mn2, а атомы D2 находятся в кагоме-плоскостях, образованных атомами Mn2. Из двух соседних междуузлий в Mn2-плоскости водородом может быть занято только одно, так как расстояние между соседними междуузлиями меньше радиуса блоки-

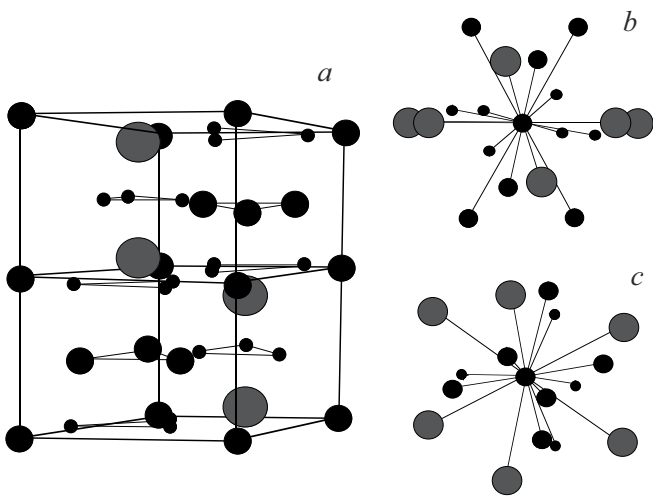


Рис. 4. Схематическое изображение кристаллической структуры гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$ (a). Координационное окружение атомов Mn1 (b) и Mn2 (c). Атомы R обозначены крупными серыми кружками, атомы Mn — черными кружками среднего размера, атомы D — малыми черными кружками.

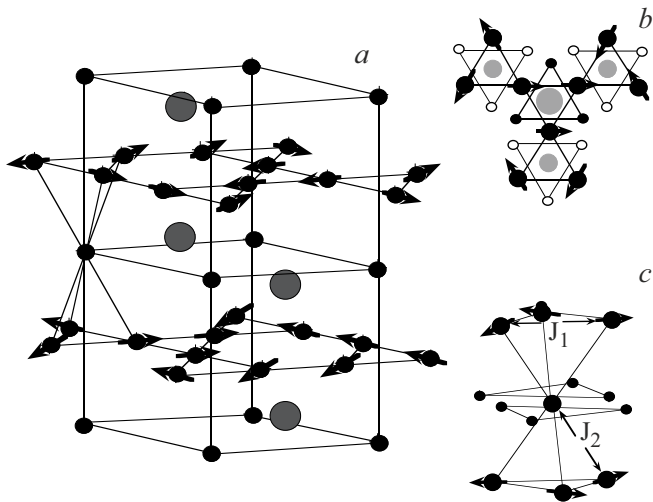


Рис. 5. Схематическое изображение магнитной структуры YMn_2D_3 (a) и ее фрагментов в плоскости, содержащей атомы Mn2 (b) и между слоями Mn1 и Mn2 (c). На фрагментах показано окружение магнитных ионов атомами D и различные типы обменных взаимодействий (J_1 соответствует $J_{Mn2-Mn2}$, J_2 — $J_{Mn1-Mn2}^D$). Атомы R обозначены крупными серыми кружками, атомы Mn — черными кружками среднего размера, заполненные позиции атомов D — малыми черными кружками, незаполненные позиции атомов D — малыми незакрашенными кружками. В плоскости кагоме серыми кружками обозначены проекции атомов R и Mn1, принадлежащих соседним атомным слоям.

рования. Таким образом, оказывается, что половина Mn-треугольников в кагоме-плоскости окружена водородом, а другая половина нет. Используя подход, предложенный в работах [3,4,6], мы могли бы ожидать, что в слоях

атомов Mn2 будет формироваться антиферромагнитный порядок, в свою очередь, взаимодействие между атомными слоями Mn1 и Mn2 будет ферромагнитным. Однако, распределение водорода в Mn2-плоскостях, характерное для сверхструктуры $RMn_2D_{3-\delta}$, препятствует установлению магнитного порядка в трехмерной решетке.

На рис. 5, a дано схематическое изображение магнитной структуры YMn_2D_3 , параметры которой приведены в табл. 2. Антиферромагнитный порядок с волновым вектором $[1/3 \ 1/3 \ 0]$ формируется в слоях атомов Mn2 (рис. 5, b), которые состоят из треугольников, стороны которых соответствуют самым большим и самым маленьким межатомным расстояниям d_{Mn-Mn} (табл. 5). Большие треугольники, окруженные атомами водорода, упорядочены ферромагнитно (обменный интеграл $J_{Mn2-Mn2}^D > 0$), напротив, свободные от водорода малые Mn2-треугольники упорядочены антиферромагнитно ($J_{Mn2-Mn2} < 0$) (рис. 5, b). Треугольная решетка является фрустрированной по отношению к антиферромагнитным взаимодействиям, поэтому в треугольниках, свободных от водорода, не может быть реализовано невырожденное магнитное состояние, однако, 120° -конфигурация спинов, реализуемая в магнитных структурах с волновым вектором $[1/3 \ 1/3 \ 0]$, оказывается хорошим компромиссом для снятия вырождения в магнитной подсистеме. Треугольники с 120° -конфигурацией спинов являются элементами цепи тетраэдров, образованных атомами Mn1 и Mn2 вдоль оси c (рис. 5, c). Атомы D1 располагаются вблизи каждой пары атомов Mn1–Mn2, формирующих грани тетраэдра, поэтому обменное взаимодействие между атомами Mn1 и Mn2 предполагается ферромагнитным ($J_{Mn1-Mn2}^D > 0$). Такая конфигурация обменных взаимодействий приводит к тому, что результирующее обменное поле на атомах Mn1 стремится к нулю и плоскости атомов Mn1 остаются разупорядоченными. Подобное проявление взаимосвязи между химическим и магнитным упорядочением было обнаружено в гидридах $RMn_2D_{4.2}$ ($R = Er, Tm, Lu$) [6], в которых при аналогичном распределении водорода по позициям D2 наблюдались антиферромагнитные корреляции ближнего порядка.

В гидридах $RMn_2D_{3-\delta}$ с магнитными ионами $R = Tb, Dy$ наблюдается ферромагнитный порядок. Схематическое изображение магнитной структуры приведено на рис. 6, a. Векторы намагниченности R- и Mn-подрешеток направлены навстречу друг другу и ориентированы вдоль гексагональной оси c. Ферромагнетизм в Mn-подрешетке никогда ранее не наблюдался в гидридах RMn_2H_x . В кубических аналогах реализуются сложные неколлинеарные магнитные структуры, однако, ферромагнитная составляющая магнитного момента в них ничтожно мала [13]. Похожие явления были обнаружены в исходных интерметаллических соединениях RMn_2 ($R = Tb, Dy$) [14,15], в которых расстояния между атомами Mn лежат ниже пороговой величины $d_c = 2.68 \text{ \AA}$, разделяющей области существования зонного и локализованного магнетизма в Mn-подрешетке, и ферро-

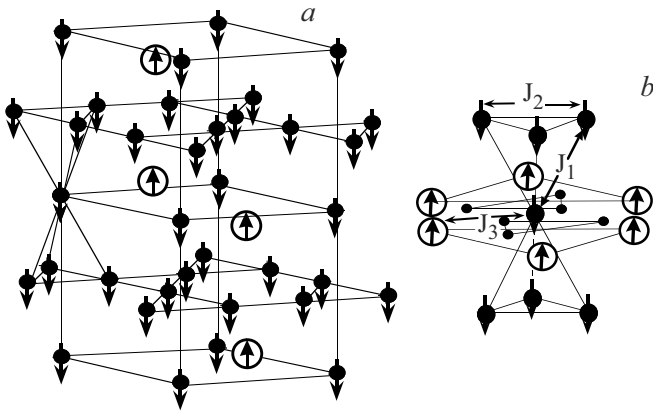


Рис. 6. Схематическое изображение магнитной структуры $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Tb, Dy$) (a) и ее фрагмент, отображающий ближайшее координационное окружение атома Mn1 и различные типы обменных взаимодействий (J_1 соответствует $J_{Mn1-Mn2}^D$, J_2 — $J_{Mn2-Mn2}$, J_3 — J_{Mn1-R}^D) (b). Атомы R обозначены крупными незакрашенными кружками, атомы Mn — черными кружками среднего размера, атомы D — малыми черными кружками.

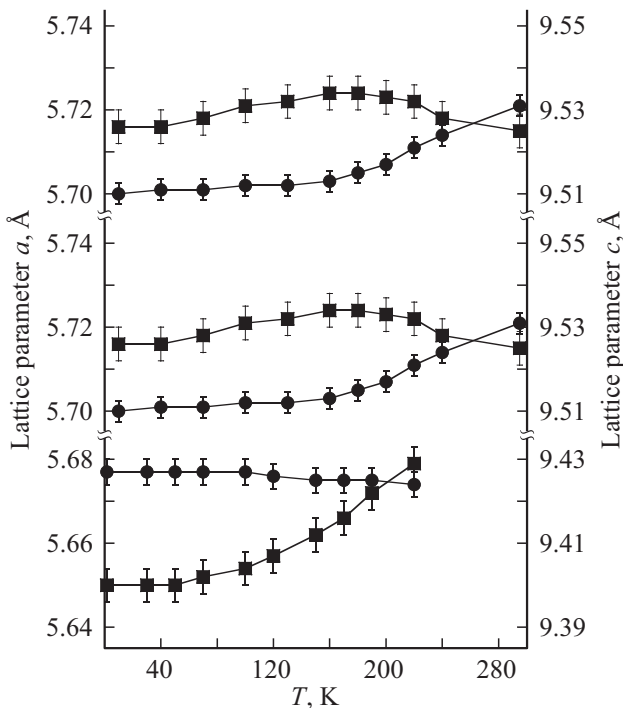


Рис. 7. Температурные зависимости периодов решетки гидридов $RMn_2D_{3-\delta}$ (сверху вниз YMn_2D_3 , $TbMn_2D_{2.86}$ и $DyMn_2D_{2.89}$). Кружками показаны температурные зависимости периода a , квадратами — периода c .

магнитный порядок является следствием упорядочения магнитных моментов на атомах Mn, наведенных кристаллическим полем ионов РЗМ. На это указывают достаточно низкие величины T_C и намагниченности Mn-подрешетки ($T_C = 10$ и 40 К, $M_{Mn} = 1.2$ и $0.8 \mu_B$ для $TbMn_2$ и $DyMn_2$, соответственно), сложные „смешан-

ные“ магнитные структуры, в которых только часть атомов Mn упорядочивается ферромагнитно, а остальные упорядочиваются антиферромагнитно ($TbMn_2$) или остаются немагнитными ($DyMn_2$), а также отсутствие магнитного упорядочения в YMn_2 [8].

В гидридах $RMn_2D_{3-\delta}$ межатомные расстояния d_{Mn-Mn} превышают пороговое значение d_c (табл. 5), а магнитные подрешетки упорядочиваются одновременно при $T = 200$ К. В работах [3,4,6], было показано, что упорядочение в R -подрешетке возникает под действием поля со стороны ионов Mn. Водородная сверхструктура $R\bar{3}m$ стимулирует формирование упорядоченного магнитного момента в R -подрешетке. При заполнении водородом позиций D2 шесть из девяти атомов Mn2, из ближайшего окружения иона РЗМ, оказываются упорядоченными ферромагнитно, и обменное поле на ионах РЗМ отличается от нуля. Возможно, в гидридах $RMn_2D_{3-\delta}$ возникает ситуация, когда межподрешеточное обменное взаимодействие сравнимо по величине с энергией магнитной анизотропии R -подрешетки и обе магнитные подрешетки переориентируются в направлении легкого намагничивания характерного для R ионов в точке магнитного перехода. Похожие спин-переориентационные переходы наблюдались в кубических гидридах, в $DyMn_2D_{4.2}$ магнитные моменты в обеих подрешетках ориентированы вдоль направления [111] и образуют фазу типа „легкая ось“ во всем диапазоне существования магнитного упорядочения, тогда как в $YMn_2D_{4.2}$ наблюдается фаза типа „легкая плоскость“, в которой вектор намагниченности Mn-подрешетки $[\bar{2}11]$ лежит в плоскости, перпендикулярной направлению [111] [4,17].

Кристаллическое поле магнитных ионов R может опосредованно модифицировать конфигурацию обменных взаимодействий в Mn-подрешетке через изменение ориентации намагниченностей Mn- и R -подрешеток и, как следствие, магнитострикционную деформацию [18]. Предполагается, что благодаря магнитострикции и/или тепловому расширению параметры решетки принимают некоторые критические значения, при которых интеграл обменного взаимодействия меняет знак. На рис. 7 приведены температурные зависимости периодов решетки гидридов YMn_2D_3 , $TbMn_2D_{2.86}$ и $DyMn_2D_{2.89}$, отмечены отличия в поведении кривых в точке магнитного перехода в YMn_2D_3 и $DyMn_2D_{2.89}$. В $DyMn_2D_{2.89}$ на кривых температурного расширения отсутствуют аномалии в точке магнитного перехода, на дифракционных спектрах $DyMn_2D_{2.89}$, антиферромагнитные корреляции выражены наименее отчетливо, по-видимому, в этом соединении взаимодействие между слоями атомов Mn1 и Mn2 доминирует, в результате чего формируется ферромагнитный порядок в Mn-подрешетке.

Напротив, присутствие выраженных диффузных пиков, характеризуемых волновым вектором $[1/3\ 1/3\ 0]$, на дифракционных спектрах и наличие особенностей на температурных зависимостях периодов решетки в точке магнитного перехода в $TbMn_2D_{2.86}$ указывают на

сильную конкуренцию между упругим (магнотриксционным) и обменным вкладами в энергию. Вероятно, в $TbMn_2H_{2.86}$ реализуется промежуточная ситуация, когда величины обменных взаимодействий внутри магнитных слоев атомов Mn и между ними сопоставимы, и переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние легко инициировать, меняя баланс обменных взаимодействий, путем изменения межатомных расстояний при приложении высоких давлений. Это предположение подтверждают результаты экспериментов при высоких давлениях, в которых наблюдалась „кристаллизация“ антиферромагнитного порядка по мере увеличения внешнего давления.

5. Заключение

В заключение отметим, что изменения в координационном окружении магнитных ионов, возникающие при формировании водородной сверхструктуры $RMn_2D_{3-\delta}$, обуславливают ряд необычных магнитных эффектов, ранее никогда не наблюдававшихся в гидридах RMn_2H_x . Искажения кристаллической решетки, а именно разброс величин межатомных расстояний в Mn-подрешетке, неодинаковое окружение магнитных ионов атомами водорода приводит к тому, что в точке магнитного перехода сосуществуют различные по величине и знаку типы обменных взаимодействий. Антиферромагнитный порядок в YMn_2D_3 , сосуществование корреляций ферромагнитного и антиферромагнитного порядка в $RMn_2D_{3-\delta}$ ($R = Tb, Dy$) и индуцированный давлением переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние в $TbMn_2D_{2.86}$ объясняется конкуренцией обменных взаимодействий между ближайшими атомами Mn, величины и знак которых определяются топологией кристаллической решетки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Nakamura, R. Suefuji, S. Sugimoto, M. Okada, M. Homma. *J. Appl. Phys.* **76**, 6828 (1994).
- [2] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi. *Phys. Rev. B* **67**, 104416 (2003).
- [3] I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, A.V. Irodova, E. Suard. *Phys. Rev. B* **56**, 2580 (1997).
- [4] I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, A.V. Irodova, E. Suard. *Phys. Rev. B* **59**, 9324 (1999).
- [5] Л.А. Сташкова, В.С. Гавико, Н.В. Мушников, П.Б. Терентьев. *ФММ* **114**, 1068 (2013).
- [6] O.L. Makarova, I.N. Goncharenko, A.V. Irodova, I. Mirebeau, E. Suard. *Phys. Rev. B* **66**, 104423 (2002).
- [7] O.L. Makarova, I.N. Goncharenko, F. Bourée. *Phys. Rev. B* **67**, 134418 (2003).
- [8] K. Inoue, Y. Nakamura, A.V. Tsvyashchenko, L.N. Fomicheva. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2175 (1997).
- [9] A.V. Tsvyashchenko, A.I. Velichkov, A.V. Salamatin, L.N. Fomicheva, D.A. Salamatin, G.K. Ryasny, A.V. Nikolaev, M. Budzynski, R.A. Sadykov, A.V. Spasskiy. *J. Alloys Compd.* **552**, 190 (2013).
- [10] I.N. Goncharenko. *High Press. Res.* **24**, 193 (2004).
- [11] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [12] A.C. Switendick. *Z. Phys. Chem.* **117**, S89 (1979).
- [13] H. Figiel, J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, A. Lindbaum, E. Gratz, M. Latroche, M. Escorn, A. Percheron-Guegan, P. Mietniewski. *J. Alloys Compd.* **274**, 29 (1998).
- [14] K. Inoue, Y. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Ohashi, K. Ohoyama, S. Funahashi, A.V. Tsvyashchenko, L. Fomicheva. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4489 (1995).
- [15] K. Inoue, Y. Nakamura, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, M. Ohashi, A.V. Tsvyashchenko, L. Fomicheva. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 4306 (1998).
- [16] M. Shiga. *Physica B* **149**, 293 (1988).
- [17] O.L. Makarova, I.N. Goncharenko, I. Mirebeau. *Phys. Rev. B* **59**, 11826 (1999).
- [18] C. Kittel. *Phys. Rev.* **120**, 335 (1960).

Редактор Ю.Э. Кумаев