Classification
 Physics Abstracts
 61.12 — 86.40K

Etude par diffraction neutronique des composés $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{D}_x$ (*)

M. Commandre (^a), D. Fruchart (^{a,b}), A. Rouault (^c), D. Sauvage (^a), C. B. Shoemaker (^{b,d})
 et D. P. Shoemaker (^{b,d})

(^a) Laboratoire de Diffraction Neutronique du C.E.N.G. 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France.

(^b) Laboratoire de Cristallographie, 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France.

(^c) E.R. 155 Section Génie Physique, I.N.P.G. 15 X, 38040 Grenoble Cedex, France.

(^d) Dpt. of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331, U.S.A.

(Reçu le 11 octobre 1979, accepté le 6 novembre 1979)

Résumé. — La localisation des atomes d'hydrogène (deutérium) a été déterminée par diffraction neutronique sur les phases de composition $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{D}_x$, $x = 8,3 ; 18 ; 23$, dont le comportement magnétique est sensiblement différent de celui de l'alliage Mn_{23}Y_6 . On montre qu'il n'existe pas de distance critique Mn-Mn au-delà de laquelle l'hydruure (deutérure) devient un paramagnétique de Pauli.

Abstract. — Neutron diffraction experiments have permitted us to locate hydrogen (deuterium) atoms in the compounds $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{D}_x$, $x = 8.3 ; 18 ; 23$ whose magnetic behavior is appreciably different from that of the alloy Mn_{23}Y_6 . No evidence of a Mn-Mn critical distance corresponding to a Pauli-paramagnetic behavior of the hydride (deuteride) has been found.

1. **Introduction.** — Parmi les études structurales d'hydruures (deutérures) que nous avons abordées par diffraction neutronique [1, 2, 3], pour les unes les qualités technologiques du matériau en sont une justification majeure, pour d'autres comme celle des hydruures de l'alliage Mn_{23}Y_6 , il s'agit de mieux cerner les modifications parfois importantes des propriétés fondamentales avec l'hydruration. Alors que Mn_{23}Y_6 est ferromagnétique [4, 5, 6] avec $T_c \simeq 220^\circ\text{C}$, la phase $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{H}_x$, $x \simeq 25$ est présentée comme paramagnétique de type Pauli [4, 5].

2. **Préparation et conditions expérimentales.** — Nous avons étudié divers échantillons de stoechiométrie variable dans un four spécial adapté à la diffraction neutronique et permettant sur l'échantillon, par exemple 100 bars de pression d'hydrogène (deutérium) jusqu'à 600°C environ. Cette enceinte est placée sur le P.S.D. (multidécteur neutronique) de l'I.L.L. qui grâce à son avantageuse statistique de comptage, autorise des enregistrements rapides, donc permet de suivre la cinétique d'hydruration (deutération). Ces échantillons ont été préparés à partir d'alliage élaboré sous argon dans un four

à lévitation et hydruré (deuté) soit avant l'expérience, puisqu'ils sont relativement stables, soit *in situ* durant l'expérience de diffraction.

3. **Caractérisation et magnétisme.** — L'étude de la désorption lente en fonction de la température met en évidence l'existence d'une phase voisine de la composition $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{H}_9$ non citée jusqu'alors. Celle-ci est stable jusqu'à près de 500°C alors que les compositions plus riches se limitent à moins de 280°C . Cette phase intermédiaire reste cependant magnétique avec $T_c \simeq 290^\circ\text{C}$ (Fig. 1). Les échantillons

Fig. 1. — Comparaison de l'aimantation des phases Mn_{23}Y_6 (I), $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{H}_9$ (II) et susceptibilité de $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{H}_{\geq 17}$ (III).

[Comparison of the magnetization curves of (I) Mn_{23}Y_6 , (II) $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{H}_9$, and (III) the susceptibility of $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{H}_{\geq 17}$.]

(*) La partie expérimentale de cette étude a été réalisée sur les installations de l'Institut Laue Langevin de Grenoble.

dont nous reportons d'abord les caractéristiques structurales ont été préparés au préalable et les mesures du volume désorbé indiquent les compositions respectives : $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{H}_x$ avec $x \simeq 8,0$; $x \simeq 17,5$. Les résultats sont cohérents avec les mesures où l'hydruration (deutération) a été faite *in situ*. Dans ce cas, nous avons obtenu en plus la composition $\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{D}_{23}$.

4. **Présentation structurale de la matrice.** — Mn_{23}Y_6 est cubique avec $a = 12,453 \text{ \AA}$ à la température ambiante, le groupe d'espace est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ avec 116 atomes par maille se ramenant à 4 formules. Cependant la structure peut se décrire aisément comme un empilement C.F.C. de *cages* d'atomes de manganèse centrées sur des octaèdres d'yttrium (Fig. 2). La structure magnétique récemment déterminée est colinéaire à $[111]$, aux quatre positions de manganèse correspondent quatre moments magnétiques différents [6].

Fig. 2. — Description de l'empilement C.F.C. des motifs Mn_{23}Y_6 .
[View of the F.C.C. arrangement of the Mn_{23}Y_6 blocks.]

Les sites vacants raisonnablement envisageables pour localiser l'hydrogène sont au nombre de huit et sont décrits avec leur symétrie et leur environnement dans le tableau I. Les travaux de Miedema *et al.* sur la formation des alliages et des hydrures pris en référence [7], nous ne retenons ici que les sites possédant un atome d'yttrium au moins comme premier voisin.

5. **Résultats et interprétation.** — Après avoir tout d'abord vérifié et affiné les positions atomiques de l'alliage (à partir d'un diffractogramme obtenu à 250°C , c'est-à-dire au-dessus de T_c) nous avons

Tableau I. — *Description des sites vacants dans Mn_{23}Y_6 susceptibles d'être occupés par l'hydrogène. Il s'agit en fait ici de la description du composé type de la série $\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$.*

[Possible sites susceptible to be occupied by Hydrogen (described with the $\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$ parameters).]

Site	Symétrie	Position	Distances aux proches voisins	Nombre de sites par unité de formule
4a	m3m	0 ; 0 ; 0	6Th 2,54 Å	1
8c	$\bar{4}3\text{m}$	1/4 ; 1/4 ; 1/4		
24e	4mm	0,369 ; 0 ; 0	$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{Th } 2,08 \text{ \AA} \\ 4\text{Mn } 2,16 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,64 \text{ \AA} \end{array} \right\}$	6
32f^3	3m	0,095 ; 0,095 ; 0,095	$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{Th } 2,16 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,8 \text{ \AA} \end{array} \right\}$	8
32f^0	3m	0,30 ; 0,30 ; 0,30	$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{Mn } 1,58 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,69 \text{ \AA} \end{array} \right\}$	8
96j	m	0,128 ; 0 ; 0,302	$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{Th } 1,99 \text{ \AA} \\ 2\text{Mn } 1,80 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,71 \text{ \AA} \end{array} \right\}$	24
96k^2	m	0,158 ; 0,158 ; 0,044	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{Th } 2,13 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,72 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,72 \text{ \AA} \end{array} \right\}$	24
96k^0	m	0,282 ; 0,282 ; 0,38	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{Mn } 1,57 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,70 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,61 \text{ \AA} \end{array} \right\}$	24
192l	1	0,252 ; 0,138 ; 0,075	$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{Th } 2,06 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,70 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,66 \text{ \AA} \\ 1\text{Mn } 1,69 \text{ \AA} \end{array} \right\}$	48

examiné successivement les phases avec $x \simeq 8$ et $x \simeq 17,5$.
La description des sites occupés et des positions atomiques affinées sont reportées au tableau II ⁽¹⁾.

Tableau II. — *Résultats des affinements.*

[Results of the refinements.]

Sites		Mn_{23}Y_6	$\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{D}_{8,3}$	$\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{D}_{18}$	$\text{Mn}_{23}\text{Y}_6\text{D}_{23}$
Mn 4b	Multiplicité Position Debye-Waller:B	0,020833 0,5;0,5;0,5 0,8	0,020833 0,5;0,5;0,5 1,5	0,020833 0,5;0,5;0,5 1,0	0,020833 0,5;0,5;0,5 0,1
Mn 24d	M B P	0,125 0,0;0,25;0,25 0,1	0,125 0,0;0,25;0,25 0,3	0,125 0,0;0,25;0,25 0,2	0,125 0,0;0,25;0,25 0,1
Mn 32f(2)	M B P	0,16667 0,382;0,382;0,382 0,1	0,16667 0,381;0,381;0,381 0,3	0,16667 0,375;0,375;0,375 0,3	0,16667 0,377;0,377;0,377 0,1
Mn 32f(1)	M B P	0,16667 0,181;0,181;0,181 1,0	0,16667 0,180;0,180;0,180 2,0	0,16667 0,184;0,184;0,184 0,8	0,16667 0,186;0,186;0,186 0,1
Y 32f	M B P	0,125 0,206;0,0;0,0 0,1	0,125 0,228;0,0;0,0 2,0	0,125 0,232;0,0;0,0 0,5	0,125 0,235;0,0;0,0 0,1
D 4a	M B P	/	0,013 0,0;0,0;0,0 3,0	0,02083 0,0;0,0;0,0 2,0	0,02083 0,0;0,0;0,0 0,4
D 32f	M B P	/	0,1604 0,103;0,103;0,103 4,4	0,16667 0,094;0,094;0,094 1,5	0,16667 0,101;0,101;0,101 0,1
D 96j	M B P	/	/	0,1875 0,173;0,0;0,346 2,3	0,20 0,167;0,0;0,370 0,4
D 96k	M B P	/	/	/	0,09 0,153;0,153;0,01 1,2
Résidu cristalllographique		7,6%	5,6%	5,0%	4,8%

Les affinements utilisant les intensités intégrées de près de vingt-cinq réflexions ont été faits avec une version modifiée du programme AFISTR (Argonne Lab.).

⁽¹⁾ Pour distinguer les sites de même position cristalllographique l'indice supérieur ajouté le cas échéant indique le nombre des voisins Y.

La localisation du deutérium dans $Mn_{23}Y_6$ procède par étapes tout à fait logiques :

— le site octaédrique $Y_6(4a)$ et le site tétraédrique $Y_3Mn(32f^3)$ sont occupés tout d’abord. Ce sont ceux qui présentant le voisinage le plus riche en yttrium, ou encore les sites les plus *électropositifs*, correspondent à la phase la plus stable : $Mn_{23}Y_6D_{8,3}$ (à 300 °C). L’occupation totale des sites précédents nécessite la présence de 9 atomes de deutérium, probablement présents à température un peu plus basse ;

— si le tétraèdre $96k^2$ présente deux premiers voisins yttrium et si ses dimensions sont comparables à celles du tétraèdre $(32f^3)$, deux de ces sites ayant une face commune, le principe d’exclusion [8] semble s’appliquer ici et l’enrichissement en deutérium se traduit par l’occupation de sites tétraédriques avec un seul yttrium comme sommet. Ceux-ci sont en position 96j et 192l. L’affinement n’est pas cohérent avec la position générale, le résidu cristallographique ne descendant pas au-dessous de 30 %, par contre les résultats sont excellents avec le site 96j puisque $R = 5 \%$ et la stœchiométrie affinée $x = 18$ en accord avec les mesures de désorption (Tabl. II). Pourtant les paramètres atomiques attribués à cet atome de deutérium le situent pratiquement sur la face triangulaire comme à deux sites tétraédriques 96j. Le maximum absorbé correspondrait à la formule

$$x = 1 + 8 + 24/2 = 21 .$$

L’expérience de diffraction neutronique, sous pression croissante de deutérium, nous fournit les données relatives à $x \simeq 23$.

Les seuls sites alors disponibles, avec un yttrium au moins comme sommet, ont tous une face en commun avec les sites déjà occupés ; ce sont les positions $96k^2$ et 192l. Après avoir vérifié qu’aucun autre site (exclusivement formé par le manganèse entre autres) ne convient pas, les affinements réalisés montrent le remplissage progressif des positions $96k^2$ avec l’enrichissement en deutérium. Plus exactement, c’est encore une face commune à deux sites tétraédriques, ici $96k^2$, que se situe l’atome absorbé. Ce site a l’avantage sur 192l d’être plus volumineux et plus riche en yttrium premiers voisins (Tabl. I). Il découle de ceci un taux d’absorption maximal théorique par formule de

$$x = 1 + 8 + 24/2 + 24/2 = 33$$

en accord avec l’existence des phases $Mn_{23}Y_6H_{25}$ et $Mn_{23}Th_6H_{30}$ [5] obtenues sous pression. L’écart entre ces compositions résulte certainement d’un *état de valence* différent de Y et Th.

6. **Discussion.** — Si nous n’avons pas interprété ici l’aspect magnétique de la diffraction, le simple calcul des distances intermétalliques en particulier Mn-Mn (Tabl. III) est instructif. Nous remarquerons

Tableau III. — *Plus courtes distances (en Å) entre atomes de manganèse dans $Mn_{23}Y_6$ et ses deutérides.*

[Shortest distances in Å between manganese atoms in $Mn_{23}Y_6$ and the deuterides.]

Sites	$Mn_{23}Y_6(250C)$	$Mn_{23}Y_6D_{8,3}(307C)$	$Mn_{23}Y_6D_{18}$	$Mn_{23}Y_6D_{23}$
4b-24d	4,421	4,520	4,525	4,539
4b-31f ₁	5,115	5,225	5,241	5,259
4b-32f ₂	2,554	2,635	2,771	2,735
24d-32f ₁	2,572	2,620	2,644	2,652
24d-32f ₂	2,763	2,790	2,771	2,795
32f ₁ -32f ₁	2,440	2,531	2,353	2,324
32f ₁ -32f ₂	2,751	2,753	2,663	2,725
32f ₂ -32f ₂	2,951	3,043	3,200	3,158
Paramètre de maille	12,5063	12,7853	12,799	12,840

qu’il n’y a pas une, mais quatre distances courtes assez différentes et ce déjà dans l’alliage. Les plus petites distances $Mn(4b)$ - $Mn(32f_2) = 2,539 \text{ Å}$ et $Mn(24d)$ - $Mn(32f_1) = 2,557 \text{ Å}$ correspondent à un couplage antiferromagnétique. Les sites 32f₁ et 32f₂ sont couplés ferromagnétiquement ($d = 2,734 \text{ Å}$) assurant le ferrimagnétisme observé par ailleurs [6]. Les sites les plus proches de l’yttrium 32f₁ et 32f₂ portent les moments les plus faibles. Supposant une modification de l’échange avec la distance selon [9], la variation des distances observées avec $x \simeq 9$ implique selon le tableau II que les interactions $Mn(32f_2)$ - $Mn(4b)$ et $Mn(32f_1)$ - $Mn(32f_2)$ ne deviennent positive et négative respectivement. Si localement le moment magnétique est affecté par la fixation de l’hydrogène, ce phénomène touche dans les premiers temps de l’hydruration le site $Mn(32f_1)$ essentiellement. Avec une diminution locale du potentiel électropositif de l’yttrium relativement au manganèse, on peut s’attendre à une augmentation du moment de ce dernier atome. Compte tenu des mesures de moments par neutrons polarisés [6] et de la courbe II (Fig. 1), on peut calculer pour $Mn_{23}Y_6H_x$ $x \simeq 9$, les valeurs approximatives du moment en 32f₁ :

$M(Mn) \simeq 2,15 \text{ et } 2,8 \mu_B \text{ à } 300 \text{ et } 4,2 \text{ K}$

respectivement .

Lorsque $x > 17$ l’ordre des courtes distances s’est complètement inversé (Tabl. III). Mais dans ce cas, le magnétisme doit être sérieusement perturbé par une occupation statistique, variable avec la composition, des sites 96j et ensuite $96k^2$.

En définitive, notre étude permet de réfuter la notion d’une distance critique à partir de laquelle le magnétisme disparaît sur les atomes de manganèse. Si l’absorption de l’hydrogène augmente le paramètre cristallographique, ce phénomène est somme toute assez faible ($\simeq 3 \%$). Les réarrangements atomiques facilités par le nombre important de sites dans la maille atténuent les effets locaux, pouvant être considé-

rables. Par exemple le paramètre x de l'atome d'yttrium varie de près de 14 % entre l'alliage et la phase riche en hydrogène (Tabl. II). La variation de l'échange avec la variation de la distance entre porteurs de moment et les modifications du remplissage électro-

nique dans la structure de bande dues à la fixation de l'hydrogène déterminent le comportement magnétique des hydrures de $Mn_{23}Y_6$. Cette première étude est en cours de développement ainsi que celle de $Mn_{23}Th_6D_x$.

Bibliographie

- [1] COMMANDRE, M., SAUVAGE, D., *Etude structurale des hydrures de FeTi et $Fe_{1-x}Mn_xTi$* , à paraître (Colorado Springs, 1980).
 - [2] TELLGREN, R., FRUCHART, D., *Etude par diffraction neutronique du système $Pd_3P_{1-x}H_x$* , à paraître.
 - [3] SHOEMAKER, C. B., SHOEMAKER, D. P., ROUAULT, A., FRUCHART, D., *Etude des hydrures de quelques phases de laves*, à paraître (Colorado Springs, 1980).
 - [4] BUSHOW, K. H. J., SHERWOOD, R. C., *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 4643.
 - [5] MALIK, S. K., TAKESHITA, T., WALLACE, W. E., *Solid State Commun.* **23** (1977) 599.
 - [6] DELAPALME, A., DEPORTES, J., LEMAIRE, R., HARDMAN, K., JAMES, W. J., *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 1987.
 - [7] MIEDEMA, A. R., BUSCHOW, K. H. J., VAN MAL, H. H., *J. Less Comm. Metals* **49** (1976) 463.
 - [8] SHOEMAKER, D. P. and SHOEMAKER, C. B., *J. Less Comm. Metals* (1979) in press.
 - [9] NEEL, L., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. (Paris)* **203** (1936) 304.
-