

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА  
ГИДРИДА МАРГАНЦА  
МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВВ. Е. Антонов, И. Т. Белаш, А. И. Колесников, Я. Майер,  
И. Натканец, Е. Г. Понятовский, В. К. Федотов

Методом неупругого рассеяния нейтронов измерены обобщенные функции распределения частот гидрида марганца, синтезированного при высоком давлении водорода. Определены дебаевская частота и частоты оптических мод гидрида. При обработке спектров учитывались процессы многофонового рассеяния нейтронов.

Фононные спектры гидридов переходных металлов III—V групп довольно полно исследованы методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) многими авторами (в качестве обзора см. [1–3]). Для гидридов металлов VIII группы подробная информация о колебательных спектрах имеется только для соединений Pd—H [1–3] и Ni—H [4–6]. Недавно методом НРН исследованы гидриды переходных металлов VI группы  $\text{CrH}_{1.0}$  и  $\text{MoH}_{1.2}$  [6]. Настоящая работа посвящена изучению гидрида марганца, относящегося к VII группе периодической таблицы.

Гидриды марганца образуются при высоком давлении водорода. При атмосферном давлении они метастабильно устойчивы в области температур ниже  $\sim 320$  К и имеют ГПУ решетку металла [7, 8]. Экспериментами по дифракции нейтронов показано [9], что у гидридов составов, близких к  $\text{MnH}_{0.86}$ , исследованному в данной работе, атомы водорода хаотически расположены по октаэдрическим междоузлиям металлической решетки (структура типа  $L'3$ ), а атомы марганца обладают магнитными моментами  $\approx 0.7 \mu_B/\text{атом}$ , образующими слоистую антиферромагнитную структуру (пространственная группа  $P_c m m m$ ).

## 1. Эксперимент

Гидрид  $\text{MnH}_{0.86 \pm 0.01}$  был получен путем выдержки порошка марганца чистотой 99.99 % в атмосфере водорода при давлении 26 кбар и температуре 620 К в течение 24 ч; методики синтеза гидрида и его анализа на содержание водорода описаны в [8, 10]. Чтобы избежать возможного влияния текстуры образца на результаты дальнейших измерений, порошок гидрида был дополнительно тщательно перетерт. Рентгеновское исследование в камере РКУ-114М при комнатной температуре с использованием излучения  $\text{FeK}_\alpha$  дало для параметров ГПУ металлической подрешетки гидрида значения  $a = 2.694 \pm 0.008$ ,  $c = 4.357 \pm 0.011$  Å,  $c/a = 1.617 \pm 0.006$ , что согласуется с данными [7, 8] для гидрида состава  $\text{MnH}_{0.86}$ .

Эксперимент по НРН проводили на времяпролетном спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М [11], установленном на реакторе ИБР-2 (г. Дубна). Спектрометр позволяет проводить измерения в области переданных энергий 0—500 мэВ, разрешение по энергии в области пика оптических колебаний водорода составляет  $\sim 10$  мэВ.

Порошкообразный образец массой  $\sim 3$  г помещали в контейнер из тонкой алюминиевой фольги, который устанавливали в криостат. Пропускание тепловых нейтронов веществом составляло  $\sim 90$  %. Измерения проводили при температурах 100 и 290 К в диапазоне углов рассеяния нейтронов  $30, 50, 70, 90^\circ$  в геометрии на пропускание и  $70, 90, 110, 130^\circ$  в геометрии на отражение.

## 2. Обработка спектров НРН

После вычитания фона от пустого контейнера в криостате спектры НРН были преобразованы в дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов  $d^2\sigma/d\varepsilon d\Omega$  путем коррекции на спектр падающих нейтронов. В однофононном приближении рассеяния нейтронов полученное сечение связано с обобщенным спектром колебаний  $\Theta(\varepsilon)$  соотношением

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{k}{k_j} \frac{\hbar Q^2}{2\varepsilon} [n(\varepsilon) + 1] \Theta(\varepsilon), \quad (1)$$

где  $k_0, k$  — импульсы нейтронов до и после рассеяния;  $Q, \varepsilon$  — переданные нейтроном импульс и энергия;  $n(\varepsilon)$  — Бозе-фактор.

В случае двухкомпонентной системы  $MnH_x$   $\Theta(\varepsilon)$  можно представить в виде [1]

$$\Theta(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi} \frac{g(\varepsilon)}{3N} \left( x \frac{\sigma_H}{m_H} |\varphi_H|^2 e^{-2W^H} + \frac{\sigma_{Mn}}{m_{Mn}} |\varphi_{Mn}|^2 e^{-2W^{Mn}} \right), \quad (2)$$

где  $g(\varepsilon)$  — плотность фононных состояний;  $\sigma_H, \sigma_{Mn}$  — сечение рассеяния нейтронов атомами H, Mn;  $e^{-2W^H, Mn}$  — фактор Дебая—Валлера;  $|\varphi_{H, Mn}|^2$  — усредненный по распределению различных атомов в решетке и по изоэнергетической поверхности квадрат модуля вектора поляризации атомов, подчиняющийся условию нормировки  $x|\varphi_H|^2 + |\varphi_{Mn}|^2 = 1$ ;  $N$  — количество элементарных ячеек в кристалле. Обобщенный спектр колебаний  $\Theta(\varepsilon)$  условно можно разделить на две части: 1) низкоэнергетическую (решеточную), где колебания определяются динамикой металлических атомов, и 2) высокоэнергетическую (оптическую), в которой колебания водорода можно рассматривать как оптические моды.

В высокоэнергетическую часть обобщенного спектра вносят вклад в основном колебания атомов водорода, так как  $(\sigma_H/m_H)/(\sigma_{Mn}/m_{Mn}) \simeq 2089$ , и квадрат модуля вектора поляризации для водорода в этой области спектра практически не зависит от энергии и близок к единице. Что касается низкоэнергетической части спектра, то, как показано в работе [12] на примере расчета динамики дигидрида циркония, отношение  $|\varphi_H|^2/|\varphi_{Me}|^2$  изменяется от значения  $10^{-2}$  при  $\varepsilon=0$  до нуля при максимальной частоте акустических колебаний. Т. е. в области решеточных колебаний некоторый вклад в  $\Theta(\varepsilon)$  вносят также атомы металла.

Гидрид марганца является антиферромагнетиком [9], поэтому дополнительный вклад в низкоэнергетическую часть спектра должно давать магнитное рассеяние. Оценки показывают, однако, что в нашем случае этот вклад пренебрежимо мал. Действительно, главным фактором в сечении магнитного рассеяния нейтронов является «магнитная длина рассеяния»  $P(Q)$ , определяемая выражением [13]

$$P(Q) = \frac{e^2 \gamma}{m_e c^2} S f(Q) = 0.54 S f \cdot 10^{-12} \text{ см}, \quad (3)$$

где  $S$  — спиновое квантовое число атомов;  $f(Q)$  — магнитный форм-фактор атома ( $Sf < 1$ );  $\gamma$  — магнитный момент нейтрона;  $m_e, e$  — масса и заряд электрона;  $c$  — скорость света. Таким образом, магнитное сечение рассеяния нейтронов  $\sigma^* \approx P^2$  имеет величину порядка 0.3 барн, что много меньше, чем сечение ядерного рассеяния нейтронов атомами марганца и водорода ( $\sigma_{Mn} = 2.15, \sigma_H = 81.66$  барн).

Для описания спектра колебаний водорода в металлах в зависимости от концентрации водорода существуют два подхода. При малой концентрации, а также в случае слабого Н—Н взаимодействия колебания атомов водорода можно рассматривать в приближении трехмерного эйнштейновского осциллятора с частотами  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$ . Для кубической или тетрагональной симметрии окружения атомов водорода в металлической решетке эти частоты соответственно будут трехкратно или двукратно вырожденными. Дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов для трехмерного гармонического осциллятора может быть записано в виде [14]

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{\sigma_H}{4\pi} \frac{k}{k_0} \exp(-2W_H) \exp\left(\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right) \sum_{n, m, l=-\infty}^{\infty} I_n(y_1) I_m(y_2) I_l(y_3) \times \\ \times \delta(\varepsilon - n\hbar\omega_1 - m\hbar\omega_2 - l\hbar\omega_3), \quad (4)$$

где  $y_i = (\hbar^2 Q^2 / 6m_H \hbar \omega_i) \operatorname{cosech}(\hbar \omega_i / 2k_B T)$ ;  $I_n(y)$  — модифицированная функция Бесселя первого порядка, которая для случая малого аргумента может быть представлена как  $I_n(y) = (y/2)^n / n!$ . Индексы  $n$ ,  $m$  и  $l$  означают возбуждение основного состояния осциллятора на соответствующие высшие энергетические уровни.

Для концентрированных растворов водорода в металлах (гидридов) более адекватным представляется другой подход, физически корректный для стехиометрических соединений, при котором полный фононный спектр рассчитывается путем решения динамической задачи для  $3(N_{Me} + N_H)$  фононных мод ( $N_{Me}$ ,  $n$  — число атомов металла, водорода в элементарной ячейке). При этом в колебательном спектре будут наблюдаться  $3N_{Me}$  решеточных мод и  $3N_H$  оптических мод колебаний водорода.

Таким образом, для моногидрида металла при кубической симметрии окружения водорода в решетке в спектре плотности фононных состояний должен наблюдаться, кроме решеточных мод, трехкратно вырожденный оптический пик с частотой  $\omega^{opt}$ . Он может иметь тонкую структуру при условии заметного Н—Н взаимодействия.

При исследовании гидридов металлов методом нейтронной спектроскопии на спектрах НРН наблюдаются также пики в положениях, близких к  $2\omega^{opt}$ ,  $3\omega^{opt}$  и т. д. Они могут быть обусловлены многократным и многофононным рассеянием нейтронов (МФРН).

Многократное рассеяние может быть подавлено выбором достаточно малой толщины образца, обеспечивающей пропускание нейтронов на уровне 90 % и выше, что и было сделано в наших экспериментах.

Сечение МФРН можно рассчитать итерационным путем, используя в качестве первоначального однофононного спектра экспериментальную обобщенную функцию распределения частот в области решеточных колебаний и оптического пика водорода. При этом выражения для сечений одно-, двух- и трехфононного рассеяния нейтронов со сбросом энергии в гармоническом приближении имеют вид [15]

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega}\right)_1 = \frac{k}{k_0} \frac{\sigma_H}{4\pi} \exp(-2W_H) \frac{\hbar Q^2}{6m_H} \int d\omega \frac{G(\omega)}{\omega} [n(\hbar\omega) + 1] \delta(\varepsilon - \hbar\omega), \quad (5)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega}\right)_2 = \frac{k}{k_0} \frac{\sigma_H}{4\pi} \exp(-2W_H) \left(\frac{\hbar Q^2}{6m_H}\right)^2 \iint d\omega_1 d\omega_2 \frac{G(\omega_1) G(\omega_2)}{\omega_1 \omega_2} \left\{ \frac{1}{2} [n(\hbar\omega_1) + 1] \times \right. \\ \left. \times [n(\hbar\omega_2) + 1] \delta(\varepsilon - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) + [n(\hbar\omega_1) + 1] n(\hbar\omega_2) \delta(\varepsilon - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2) \right\}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega}\right)_3 = \frac{k}{k_0} \frac{\sigma_H}{4\pi} \exp(-2W_H) \left(\frac{\hbar Q^2}{6m_H}\right)^3 \iiint d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \frac{G(\omega_1) G(\omega_2) G(\omega_3)}{\omega_1 \omega_2 \omega_3} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{6} [n(\hbar\omega_1) + 1] [n(\hbar\omega_2) + 1] [n(\hbar\omega_3) + 1] \delta(\varepsilon - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\omega_3) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} [n(\hbar\omega_1) + 1] [n(\hbar\omega_2) + 1] n(\hbar\omega_3) \delta(\varepsilon - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3) + \right.$$

$$+ \frac{1}{2} [n(\hbar\omega_1) + 1] n(\hbar\omega_2) n(\hbar\omega_3) \delta(\epsilon - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3) \}, \quad (7)$$

где функция  $G(\omega)$  есть  $\Theta(\epsilon)$  из выражения (1), нормированная на фактор Дебая—Валлера.

В ангармоническом приближении формулы (5)—(7) не совсем корректны. Кроме того, в этом случае может наблюдаться отщепление отдельных пиков от многофононных полос — так называемых бифононных, трифононных и т. д. состояний [16]. Количественно оценки этих процессов пока не проводились.

Таким образом, при большой концентрации водорода спектр НРН на гидриде металла состоит из однофононного спектра решеточных колебаний и  $3N_H$  оптических мод. Кроме того, в спектре присутствуют пики от многофононного рассеяния нейтронов. При этом неправоммерно допол-

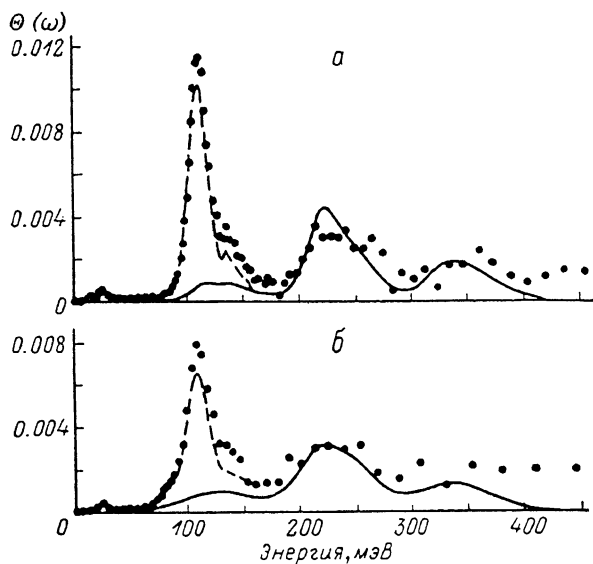


Рис. 1. Обобщенные функции распределения частот в гидриде марганца  $MnH_{0.88}$  при 100 (а) и 290 К (б).

Точки — эксперимент, линии — расчет.

нительно учитывать рассеяние нейтронов на вторых и высших гармониках колебаний атомов водорода в потенциальной яме. Это два разных языка описания одного и того же процесса (интегральная интенсивность НРН на  $n$ -фононной полосе и  $n$ -й гармонике одинаковы).

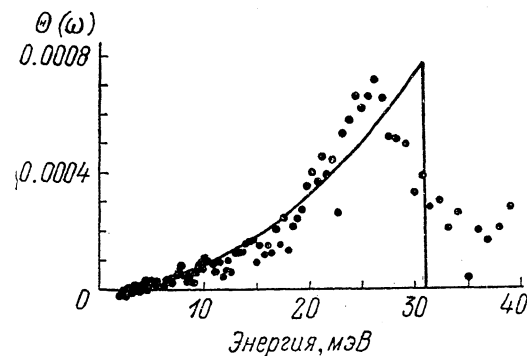
### 3. Результаты

На рис. 1 приведены обобщенные спектры колебаний водорода в гидриде марганца (без выделения вклада марганца), полученные из экспериментальных спектров НРН по формуле (1) и просуммированные по всем детекторам.

В низкоэнергетической части спектра (рис. 2) наблюдаются особенности в области 15—16 и 26 мэВ, связанные, по-видимому, с решеточными колебаниями на границе зоны Бриллюэна. Определив параметр  $a$  в зависимости  $\Theta(\epsilon) = a\epsilon^2$ , даваемой дебаевской моделью, путем аппроксимации экспериментального спектра в интервале 2—12 мэВ параболой и приравняв площади под экспериментальным спектром в области решеточных колебаний и полученной кривой (сплошная линия на рис. 2), можно оценить дебаевскую энергию для гидрида марганца  $\epsilon_D \approx 31$  мэВ (или 360 К). Для  $\alpha$ -марганца без водорода  $\epsilon_D \approx 34.5$  мэВ [17].

В области оптических колебаний на спектрах виден отдельный резкий пик с энергией  $\epsilon_1=111$  мэВ и полушириной  $\Delta_1=20$  мэВ для  $T=100$  К и  $\epsilon_1=110$  мэВ,  $\Delta_1=25$  мэВ для 290 К. Этот пик имеет плечи: небольшое со стороны малых энергий (до 90 мэВ) и довольно интенсивное в области больших энергий (до 130—160 мэВ). При учете многофононных процессов, проведенном по формулам (5)—(7), интенсивность правого плеча в выделенном однофононном пике несколько уменьшается, оставаясь все еще довольно значительной.

Наиболее вероятной причиной наличия плеч у оптического пика является большая дисперсия оптических мод вследствие Н—Н взаимодействия и/или нарушения кубической симметрии окружения атомов водорода в октаэдрических позициях ГПУ решетки металла (как уже отмечалось, у исследованного гидрида марганца



следованного гидрида марганца  $MnH_{0.86}$  отношение  $c/a=1.617$  заметно отличается от идеального  $\sqrt{8/3}\approx 1.633$ ). Кроме того, нестехиометричность образца, как и в случае гидрида  $PdH_{0.63}$  [18], может также при-

Рис. 2. Низкоэнергетическая область обобщенной функции распределения частот в  $MnH_{0.86}$   $T=290$  К.

Точки — эксперимент, линия — аппроксимация дебаевской моделью.

водить к увеличению интенсивности высокоэнергетического плеча при оптическом пике.

Однофононный оптический пик, выделенный из экспериментального (пунктирная линия на рис. 1), имеет практически то же энергетическое положение и полуширину, что и оптический пик в исходном спектре. Если уширение пика с температурой отнести полностью за счет ангармонизма колебаний, приведшего к уменьшению времени жизни  $\tau$  оптических фононов, то можно оценить верхний предел этой величины для комнатной температуры  $\tau \approx 2\pi\hbar / [\Delta_1(T_2) - \Delta_1(T_1)] \approx 5 \cdot 10^{-12}$  с.

Широкие пики в спектре в области 230 и 350 мэВ являются результатом процессов двух- и трехфононного рассеяния нейтронов. Расчетные интенсивности этих пиков, как видно из рис. 1, довольно хорошо согласуются с экспериментальными. Интересно отметить, что центры многофононных пиков в расчете и эксперименте в пределах точности совпадают, хотя и не являются кратными энергии однофононного оптического пика:  $\epsilon_2^{\text{экс}} \approx 233$ ,  $\epsilon_2^{\text{расч}} \approx 231$  мэВ для  $T=100$  К и  $\epsilon_2^{\text{экс}} \approx \epsilon_2^{\text{расч}} \approx 227$  мэВ для 290 К. Отсутствие кратности является следствием математической свертки одноасимметричного пика. Следовательно, не кратность частот многофононных пиков частоте однофононного не всегда является проявлением ангармонизма колебаний водорода в спектрах гидридов, а может быть результатом сильной асимметрии оптического пика.

#### Список литературы

- [1] Изюмов Ю. А., Черноплеков Н. А. Нейтронная спектроскопия. Т. 3. М.: Энергоатомиздат, 1983. 328 с.
- [2] Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачева Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 231 с.
- [3] Springer T., Richter D. // Methods of Experimental Physics. Berlin and N. Y.: Springer-Verlag, 1987. P. 131—186.
- [4] Eckert J., Majkzrak C. F., Passell L., Daniels W. B. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 6. P. 3700—3702.
- [5] Wisniewski R., Dimitrova R., Natkaniec I., Wasicki J. // Sol. St. Comm. 1985. V. 54. N 12. P. 1073—1075.
- [6] Dorner B., Belash I. T., Bokhenkov E. L., Ponyatovsky E. G., Antonov V. E., Pronina L. N. // Sol. St. Comm. 1988. V. 69. N 2. P. 121—124.

- [7] Krukowski M., Baranowski V. // Roczniki Chem. 1975. V. 49. N 6. P. 1183—1186.
- [8] Понятовский Е. Г., Белаш И. Т. // ДАН СССР. 1975. Т. 224. № 3. С. 607—608; Белаш И. Т., Пономарев Б. К., Тиссен В. Г., Афоникова Н. С., Шехтман В. Ш., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 2. С. 422—427.
- [9] Иродова А. В., Глазков В. П., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2714—2720.
- [10] Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. // УФН. 1982. Т. 137. № 4. С. 663—705.
- [11] Балука Г., Белушкин А. В., Брагин С. И., Залески Т., Ишмухаметов М. З., Натканец И., Олярчик В., Павелчик Я. // Сообщение ОИЯИ Р13-84-242. Дубна, 1984.
- [12] Клинов В. Н., Лисичкин Ю. В., Семенов В. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3373—3383.
- [13] Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П. Нейтронография магнетиков. Т. 2. М.: Атомиздат, 1981. 311 с.
- [14] Marshall W., Lovesey S. W. Theory of Thermal Neutron Scattering. Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [15] Колесников А. И., Бохенков Э. Л., Шека Е. Ф. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 11. С. 2180—2193.
- [16] Agranovich V. M., Dubovsky O. A. // International Reviews in Physical Chemistry. 1986. V. 5. P. 93—100.
- [17] de Launay J. // Solids State Physics. V. 2 / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. N. Y.: Academic Press, 1956.
- [18] Rahman A., Sköld K., Pelizzari C., Sinha S. K., Flotow H. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 3630.

Институт физики твердого тела  
АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
12 июля 1990 г.