

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 75.20.En, 75.30.Cr, 75.40.Cx

Парамагнитная восприимчивость ИМС RNi ($R = Sm, Tb, Gd, Dy$) и их гидридов

Ю. Л. Ярополов, В. Н. Вербецкий, С. А. Никитин, А. С. Андреевко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы,
119991, ГСП-1, Москва, Россия

Исследовано взаимодействие соединений RNi с водородом и влияние гидрирования на магнитные свойства этих интерметаллидов. Тройные гидриды составов $GdNiH_{3.2}$, $TbNiH_{3.4}$, $DyNiH_{3.4}$, $SmNiH_{3.7}$ были получены гидрированием исходных соединений при температуре 297 К и давлении водорода менее 1 атм. Тройные гидриды обладают орторомбической структурой типа CrB (пространственная группа $Cmcm$). Установлено, что внедрение водорода в структуру интерметаллических соединений RNi приводит к значительному увеличению объема металлической матрицы, ослаблению ферромагнитного взаимодействия и понижению парамагнитной температуры Кюри.

Досліджено взаємодію сполук RNi з воднем і вплив гідрування на магнетні властивості цих інтерметалідів. Потрійні гідриди сполук $GdNiH_{3.2}$, $TbNiH_{3.4}$, $DyNiH_{3.4}$, $SmNiH_{3.7}$ одержано гідруванням вихідних сполук за температури 297 К і тиску водню менш 1 атм. Потрійні гідриди мають орторомбічну структуру типу CrB (просторова група $Cmcm$). Встановлено, що втілення водню в структуру інтерметалідних сполук RNi призводить до значного збільшення об'єму металевої матриці, ослаблення феромагнетної взаємодії й зниження парамагнетної Кюрієвої температури.

Interaction of RNi compounds with hydrogen and influence of hydrogenation on magnetic properties of these intermetallics are studied. Ternary hydrides with compositions $GdNiH_{3.2}$, $TbNiH_{3.4}$, $DyNiH_{3.4}$, $SmNiH_{3.7}$ have been produced by hydrogenation of source compounds at temperature of 297 K and pressure of hydrogen less than 1 atm. Ternary hydrides possess orthorhombic structure of CrB type ($Cmcm$ space group). As revealed, the hydrogen introduction into structure of RNi intermetallic compounds results in substantial growth of volume of a metal matrix, reduction of the ferromagnetic interaction, and lowering of paramagnetic Curie temperature.

Ключевые слова: интерметаллиды редкоземельных металлов, водород, гидриды металлов, магнитные свойства.

(Получено 15 апреля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения редкоземельных и переходных металлов вызывают большой интерес благодаря возможности применения во многих областях. В последнее время значительное внимание уделяется разработке магнетокалорических материалов, использующихся для создания магнитных холодильников. Благодаря большим магнитным моментам тяжелые редкоземельные элементы и их соединения считаются наиболее подходящими материалами для достижения больших значений магнетокалорического эффекта (МКЭ).

Наше внимание привлекли соединения типа RNi (R — РЗМ). Эти соединения ранее были исследованы довольно подробно, однако данных по свойствам гидридов таких интерметаллидов практически нет. ИМС RNi являются ферромагнетиками с температурами Кюри ниже 78 К. Эффективные магнитные моменты этих соединений в расчете на формульную единицу близки к значениям моментов свободных ионов РЗМ [1, 2]. Кроме того, известно, что соединения $GdNi$, $HoNi$, $ErNi$, $DyNi$ [3, 4] обладают большими значениями магнетокалорического эффекта вблизи температуры упорядочения.

Известно, что никель образует эквиатомные соединения RNi со всеми редкоземельными элементами. Среди этих соединений только YNi кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$. Также выделяется ИМС $TbNi$. В зависимости от способа получения, $TbNi$ может кристаллизоваться в пространственных группах $Pnma$ или $P2_1/m$. Остальные соединения RNi обладают либо структурой CrB-типа (ПГ $Stct$) либо структурой типа FeB (ПГ $Pnma$) [1, 2]. Несмотря на эти различия, соединения RNi образованы из одинаковых структурных элементов — тригональных призм с атомами никеля в центре и атомами РЗМ по вершинам, которые, различным образом располагаясь в пространстве, образуют эти структурные типы.

Взаимодействие ИМС RNi с водородом на данный момент исследовано не очень подробно. Известно, что интерметаллиды RNi взаимодействуют с водородом в относительно мягких условиях (комнатная температура и низкие давления водорода) и поглощают около трех атомов водорода на формульную единицу соединения. Практически все гидриды этих соединений кристаллизуются в структурном типе CrB.

В данной работе было проведено исследование взаимодействия водорода с соединениями $GdNi$ (CrB-тип), $DyNi$ (FeB-тип), $TbNi$ (структурный тип $TbNi$, низкотемпературная модификация) и $SmNi$ (CrB-тип), а также исследование магнитных свойств этих ИМС и их гидридов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интерметаллиды RNi были получены сплавлением шихты из исходных компонентов в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым катодом на медном поду с водяным охлаждением. Плавку проводили в атмосфере чистого аргона с использованием титанового геттера. Для повышения гомогенности образцы переплавляли 2–3 раза. В качестве исходных компонентов использовали: Ni (99,99%) и редкоземельные металлы (99,9%).

Синтез гидридов проводили в установке типа Сивертса при давлениях водорода до 10 атм и при комнатной температуре. Состав полученных гидридов рассчитывался по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Для определения фазового состава и параметров элементарной ячейки интерметаллидов и гидридов применялся рентгенографический анализ. Съемка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре «Дрон-2» с использованием CuK_{α} излучения, а расчет структурных параметров осуществлялся в программе Jana-2000.

Взаимодействие водорода с $GdNi$, $TbNi$, $DyNi$ и $SmNi$ протекает довольно легко при относительно низких давлениях водорода (давление в ходе гидрирования было около 1 атм.) и при комнатной температуре. Тройные гидриды этих интерметаллидов обладают структурой типа CrB. В случае соединений $GdNi$ и $SmNi$ внедрение атомов водорода приводит лишь к расширению элементарной ячейки без изменения структуры соединений. В случае $TbNi$ и $DyNi$ образование гидридов, кроме того, сопровождается изменением структуры металлической подрешетки (переходом от структуры типа FeB к структуре CrB-типа). Это согласуется с имеющимися данными по тройным гидридам других ИМС RNi [7–11]. На рентгенограмме образца $SmNiH_{3.7}$ кроме линий основной фазы присутствовали небольшие пики примесной фазы, которая была идентифицирована как гидрид самария состава SmH_2 . Параметры ячеек тройных гидридов приведены в табл. 1.

Измерения намагниченности проводили на вибрационном магнетометре в интервале температур от ~ 78 К до комнатной на образцах массой 150–400 мг в виде таблеток (гидриды) или сплавов (ИМС).

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При измерениях намагниченности образцов оказалось, что температуры магнитных переходов ниже температуры кипения жидкого азота. Основное внимание было уделено изучению магнитных свойств в парамагнитной области. Было установлено, что магнитная восприимчивость образцов (кроме $SmNi$ и $SmNiH_{3.7}$) в интервале температур 78–300 К изменяется в соответствии с законом Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$, что позволяет оценить значения парамагнитной темпе-

ТАБЛИЦА 1. Параметры структуры ИМС RNi и гидридов.

Состав	Структура	Параметры ячейки, Å	Z	V , Å ³	$\Delta V/V$, %
GdNi	CrB	$a=3,778(4)$, $b=10,337(6)$, $c=4,238(5)$	4	165,54(3)	—
GdNiH _{3.2}	CrB	$a=3,767(2)$, $b=11,576(7)$, $c=4,733(3)$	4	206,45(2)	24,7
TbNi	TbNi (HT*)	$a=21,31(2)$, $b=4,211(4)$, $c=5,454(2)$, $\beta=97,43^\circ$	12	485,48(4)	—
TbNiH _{3.4}	CrB	$a=3,740(2)$, $b=11,435(6)$, $c=4,671(3)$	4	199,8(2)	21,4
DyNi	FeB	$a=7,025(4)$, $b=4,181(3)$, $c=5,445(2)$	4	159,94(2)	—
DyNiH _{3.4}	CrB	$a=3,711(2)$, $b=11,325(4)$, $c=4,618(2)$	4	194,1(2)	21,4
SmNi	CrB	$a=3,782(3)$, $b=10,375(4)$, $c=4,301(2)$	4	168,76(3)	—
SmNiH _{3.7}	CrB	$a=3,791(2)$, $b=11,644(4)$, $c=4,761(2)$	4	210,15(2)	24,5

*Низкотемпературная модификация TbNi (пр. гр. $P2_1/m$).ТАБЛИЦА 2. Магнитные свойства ИМС RNi и гидридов ($\mu_{\text{эфф.}}$ — значения эффективных магнитных моментов соединений в расчете на атом РЗМ; $\mu(R)$ — магнитные моменты свободных ионов Ln^{3+}).

R	$\mu_{\text{эфф.}}$, μ_B	$\mu(R)$, μ_B	Θ_p , К	T_c , К	
SmNi	—	—	—	45 [1]	
SmNiH _{3.7}	—	0,71	—	—	
GdNi	8,3	7,8–8,1 [1, 4]	80	77 [1]	69–71 [1, 4]
GdNiH _{3.2}	7,5	—	21	—	—
TbNi	10,0	9,7 [1]	56	40 [1]	52 [1]
TbNiH _{3.4}	10,3	—	–12	—	—
DyNi	10,3	10,7 [1]	51	64 [1]	59–62 [1, 3]
DyNiH _{3.4}	10,1	—	3	—	—

ратуры Кюри Θ_p и рассчитать соответствующие значения эффективных магнитных моментов $\mu_{\text{эфф.}}$, приходящихся на формульную единицу соединения (табл. 2).

В целом, рассчитанные значения магнитных моментов для интерметаллических соединений совпадают с приведенными в литературе данными. При этом они практически не меняются в ходе гидрирования и очень близки к значениям магнитных моментов свободных ионов редкоземельных металлов. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что никель в этих соединениях немагнитен, и магнитные свойства соединений RNi обусловлены только вкладом атомов РЗМ.

Влияние водорода на свойства соединений GdNi, TbNi и DyNi сводится в основном к ослаблению ферромагнитного взаимодействия в указанных интерметаллидах и понижению температур магнитных переходов соответствующих соединений (табл. 2). Это экспериментально проявляется в сильном снижении парамагнитных темпера-

тур Кюри, которые характеризуют величину обменных взаимодействий. Исчезновение магнитного момента в $3d$ -подрешетке в этих соединениях можно объяснить заполнением $3d$ -зоны никеля электронами, которые отдают атомы водорода в энергетические зоны металлической матрицы. Электронная оболочка атомов никеля ($3d^8$) близка к завершенной, и появление дополнительных электронов в $3d$ -зоне приводит к её заполнению: число $3d$ -электронов со спином $+1/2$ становится равным числу электронов со спином $-1/2$. В результате этого магнитный момент $3d$ -подсистемы становится исчезающе малым, обменное взаимодействие сильно уменьшается, а основной вклад в магнетизм вносит подсистема атомов редкоземельных металлов.

Магнитные свойства соединений SmNi и SmNiH_{3.7} отличаются от свойств вышеописанных образцов. В данном случае намагниченность гидрида при прочих равных условиях выше, чем у интерметаллида. Кроме того, полевая зависимость намагниченности гидрида сильно нелинейна как при 78 К, так и при комнатной температуре. Температурные зависимости обратной восприимчивости SmNi и гидрида также нелинейны и не могут быть описаны в рамках закона Кюри–Вейсса, что не позволяет рассчитать значения эффективных магнитных моментов и парамагнитные температуры Кюри для этих соединений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Walline and W. E. Wallace, *J. Chem. Phys.*, **41**, No. 6: 1587 (1964).
2. D. Gignoux, *Journal de Physique*, **35**: 455 (1974).
3. S. K. Tripathy, K. G. Suresh, R. Nirmala, A. K. Nigam, and S. K. Malik, *Solid State Communications*, **134**, No. 5: 323 (2005).
4. P. Kumar, K. G. Suresh, A. K. Nigam, and O. Gutfleisch, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**: 245006 (2008).