

На правах рукописи



Яропов Юрий Леонидович

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ
НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
СОСТАВА RT И $R_6T_{1.67}Si_3$ (R - РЗМ; T - Ni, Co, Cu)**

Специальность:
02.00.21 - химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2011

Работа выполнена на Факультете наук о материалах, кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова и в НИЦ «Курчатовский институт».

Научный руководитель:

доктор химических наук
Вербецкий Виктор Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, чл.-корр. РАН
Стороженко Павел Аркадьевич

кандидат физико-математических наук
Менушенков Владимир Павлович

Ведущая организация:

Институт физики твердого тела РАН

Защита состоится **27 мая 2011 года** в 16 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, МГУ, Факультет наук о материалах, Лабораторный корпус Б (д. 1, стр. 73), ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 27 апреля 2011 года

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501.002.05

кандидат химических наук



Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерметаллические соединения (ИМС) редкоземельных и переходных металлов привлекают внимание исследователей благодаря возможности применения в различных областях. В последнее время возрос интерес к магнитокалорическим материалам, перспективным с точки зрения магнитного охлаждения. РЗМ и их соединения считаются наиболее подходящими для этих целей материалами, главным образом, благодаря большим магнитным моментам. Известно, что внедрение водорода в кристаллическую решетку ИМС является мощным инструментом модификации свойств уже известных материалов или новых соединений.

Влияние водорода на магнитные свойства материалов может быть обусловлено разными факторами. С одной стороны, при гидрировании объем кристаллической решетки ИМС значительно возрастает, расстояния между атомами металлов увеличиваются. Все типы обменных взаимодействий, возможные в соединениях R-3d (косвенный обмен между 4f-подоболочками RЗ ионов через электроны проводимости и 3d-электроны, прямое обменное взаимодействие между 3d-оболочками) зависят от расстояния между взаимодействующими атомами, а значит и от геометрических параметров кристаллической решетки.

Значительное влияние на электронную структуру и распределение электронной плотности может оказывать изменение зарядового состояния атомов водорода, что также может привести к изменению магнитных свойств при образовании гидридов. Плотность электронов на уровне Ферми – один из основных факторов, определяющих магнетизм. Перераспределение электронной плотности в 3d-зоне проводимости при образовании гидридов влечет за собой изменение таковой на уровне Ферми.

В настоящее время теория не в состоянии сказать, как именно повлияет расширение решетки и изменение электронной структуры в результате внедрения атомов водорода на d-d, f-d или f-f обмен в том или ином соединении. Однако ясно, что большую роль при этом играет соотношение атомов РЗМ и переходных металлов в ИМС. К настоящему времени довольно подробно изучены водородсорбционные свойства и магнетизм соединений RT_2 , RT_3 , R_2T_7 , RT_5 , R_2T_{17} . В то же время гидриды соединений RNi остаются относительно малоизученными. По соотношению РЗМ и негидридообразующих атомов к эквивалентным ИМС RNi близки соединения $R_6T_{1.67}Si_3$ ($R:(T+Si)=1,28:1$), гидриды которых также практически не изучены. Общей особенностью ИМС RNi и $R_6T_{1.67}Si_3$, помимо близкого атомного содержания РЗМ, является легкость образования гидридных фаз при комнатной температуре и низком давлении водорода. Исследование структуры и магнитных свойств гидридов этих ИМС позволит значительно расширить представления о влиянии водорода на магнетизм соединений редкоземельных металлов.

В качестве **объектов исследования** в данной работе выбраны ИМС состава RNi ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Lu$), $RNi_{0.4}Co_{0.6}$ ($R = Tb, Dy$), $RNi_{0.5}Cu_{0.5}$ ($R = Ce, Dy, Er$), $R_6Ni_{1.67}Si_3$ ($R = Ce, Gd$), $R_6Co_{1.67}Si_3$ ($R = Tb, Gd$), а также их гидриды и дейтериды. В качестве РЗМ были выбраны лантаноиды середины ряда

(гадолиний, тербий, диспрозий, эрбий), поскольку они обладают наибольшими магнитными моментами в ряду РЗМ, а также иттрий и лютеций – как металлы с нулевыми магнитными моментами. Интересным представляется исследование соединений с церием, для которого характерна переменная валентность, а также с самарием, в соединениях которого, вследствие близости основного и первого возбужденного мультиплетов, наблюдаются необычные магнитные свойства. При этом выбор РЗМ определяет как тип магнитного упорядочения, так и величины магнитных моментов соединений и температур магнитных переходов. Кроме того, в литературе описано взаимодействие с водородом только для некоторых ИМС RNi ($R = La, Ce, Pr, Er, Yb, Lu$) и $R_6Ni_2Si_3$ ($R = La, Ce, Sm$), а структурные исследования проведены только для дейтерида $LaNiD_{3.7}$.

Цель работы: синтез гидридов на основе интерметаллических соединений РЗМ состава RT и $R_6T_{1.67}Si_3$ ($T = Ni, Co, Cu$) и исследование влияния водорода на структуру и магнитные свойства этих соединений.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи:**

- получить однофазные образцы RNi , $RNi_{1-x}Cu_x$, $RNi_{1-x}Co_x$, $R_6T_{1.67}Si_3$;
- получить гидриды и дейтериды синтезированных ИМС;
- исследовать структуру синтезированных ИМС, гидридов и дейтеридов, определить позиции атомов дейтерия, выявить закономерности в изменении структурных параметров в ряду РЗМ при внедрении атомов водорода;
- изучить магнитные свойства ИМС и гидридов, установить взаимосвязи между структурными изменениями и магнитными свойствами гидридов.

В качестве **методов исследования** были использованы порошковая рентгеновская и нейтронная дифракция, калориметрия, метод волюмометрического определения состава гидридов, измерения намагниченности с помощью вибрационного магнитометра.

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений, выносимых на защиту:

- впервые синтезированы гидриды ИМС $SmNi$, $GdNi$, $TbNi$, $DyNi$, $TbNi_{0.4}Co_{0.6}$, $DyNi_{0.4}Co_{0.6}$, $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$, $Gd_6Co_{1.67}Si_3$, $Tb_6Co_{1.67}Si_3$;
- впервые получены гидриды ИМС со структурой FeV и MoV ;
- впервые установлена кристаллическая структура ряда дейтеридов и определены координаты атомов дейтерия;
- изучено влияние внедрения водорода в кристаллические решетки ИМС RNi , $RNi_{1-x}Co_x$, $R_6T_{1.67}Si_3$ на структурные трансформации металлических подрешеток и магнитные свойства соединений;
- проанализированы факторы, влияющие на магнитные свойства соединений при абсорбции атомов водорода.

Практическая значимость работы.

Синтезированы новые гидриды и дейтериды ИМС RT и $R_6T_{1.67}Si_3$. Результаты исследования структуры дейтеридов ИМС могут служить справочным материалом для исследователей, работающих в области изучения гидридов металлов и ИМС. Данные, полученные по магнитным свойствам гидридов, позволяют определить составы, пригодные для практического использования, и прогнозировать магнитные свойства новых гидридов ИМС. Гидриды $GdNiH_{3.2}$, $TbNiH_{3.3}$, $DyNiH_{3.4}$ могут быть использованы в качестве эффективных

магнитокалорических материалов для магнитных рефрижераторов, работающих в области температур ниже 10К.

Частично работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант 09-02-00464а).

Личный вклад автора. В основу диссертации легли результаты исследований, проведенных автором в период 2008-2011 годов. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертационной работы. Автор лично провел синтез ИМС, гидридов и дейтеридов, исследованных в данной работе.

Нейтроннографические исследования были проведены в НИЦ «Курчатовский институт» под руководством проф. В.А.Соменкова. Исследования магнитных свойств были проведены на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния Физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова под руководством проф. С.А.Никитина, а также в Институте низкотемпературных и структурных исследований (г. Вроцлав, Польша). При этом автор самостоятельно проводил подготовку образцов к измерениям, а также интерпретацию и обработку полученных результатов. Часть эксперимента выполнена в рамках дипломной работы Д.И.Ибарбии, соруководителем которой являлся автор.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 21 работе, в том числе в 11 статьях (в российских и зарубежных научных журналах и сборниках) и тезисах 10 докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва (2009, 2010); Третьей международной конференции «Водородная энергетика будущего: регионы и отрасли» (ВЭБРО), Москва (2008); Четвертой международной школе молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM), Н.Новгород (2008); Шестой всероссийской научной молодежной школе «Возобновляемые источники энергии», Москва (2008); III международном симпозиуме по водородной энергетике, Москва (2009); XI международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS), Ялта, Украина (2009); международном симпозиуме International Symposium on metal-hydrogen systems MH-2010, Москва (2010).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 155 страницах машинописного текста, иллюстрирована 131 рисунком и 41 таблицей. Список цитируемой литературы содержит 109 ссылок. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, определены цели и объекты исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В **литературном обзоре** систематизированы данные о структуре и магнитных свойствах ИМС на основе RNi , $R_6M_{2-x}Si_3$, особенностях синтеза и свойствах гидридов на их основе. Проведен анализ структурных типов в сериях

бинарных и квазибинарных соединений RT ($T = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$). Особое внимание уделено рассмотрению известных на момент начала работы данных по магнитокалорическим свойствам соединений RNi и $\text{R}_6\text{M}_{2-x}\text{Si}_3$. Обзор литературы завершает заключение, в котором обосновывается выбор объектов исследования.

Экспериментальная часть состоит из четырех глав. В первой главе дано описание методик приготовления исходных сплавов, гидридов и дейтеридов, методов исследования образцов и обработки экспериментальных данных и описано аппаратное оформление. Во второй главе описаны процессы взаимодействия водорода с ИМС и приведены результаты рентгенографического исследования ИМС и гидридов. Третья глава посвящена результатам нейтронографического исследования структуры дейтеридов. В четвертой главе приведены результаты исследования магнитных свойств ИМС и гидридов.

В главе **обсуждение результатов** рассматривается взаимосвязь между составом и структурой ИМС и гидридов, а также обсуждается влияние водорода на магнитные свойства соединений.

Приложение состоит из дифрактограмм исследованных в данной работе ИМС и гидридов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

Интерметаллические соединения получали плавлением шихты из исходных компонентов в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым катодом в атмосфере чистого аргона под давлением 1.0-1.5 атм. Для компенсации «угара» навески редкоземельных металлов брались с небольшим избытком, величина которого определялась экспериментально. Для исследования брались образцы, у которых потеря массы после плавки не превышала 0.1%. Часть полученных сплавов подвергалась гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах 873-1173К в течение 10 суток с последующей закалкой в холодной воде.

Реакция водорода с интерметаллидами осуществлялась в установке типа Сивертса. Синтез гидридов проводился при температурах от 273 до 333К. Образцы ИМС перед гидрированием подвергались процедуре активации. Для этого вакуумируемый автоклав с образцом выдерживался в электрической печи сопротивления при температуре 473К в течение 30 минут. Для гидрирования использовался водород чистотой 99.999%, источником которого являлся гидридный аккумулятор со сплавом-накопителем водорода LaNi_5 -типа. Вакуумирование системы осуществлялось форвакуумным насосом РВН-20, обеспечивающим разрежение до 10^{-5} атм, с использованием низкотемпературной ловушки с жидким азотом. Давление в интервале от 1 атм до 40 атм измеряли образцовыми манометрами марки МО-60 с классом точности 0.4, а в интервале 0.01-1 атм – вакуумметром марки ВО с классом точности 0.4. Гидрирование осуществляли, подавая водород из буферного автоклава в рабочий небольшими порциями при давлении не более 0.5-1 атм, и фиксировали окончание реакции после подачи каждой порции. После окончания всего процесса соединяли буферный и рабочий автоклавы, регистрировали давление и температуру. Содержание водорода в гидридных фазах определяли волюмометрическим

методом. При расчете количества водорода использовалось уравнение Ван-дер-Ваальса: $(p + a/V^2) \cdot (V - b) = RT$. Уравнение Ван-дер-Ваальса хорошо описывает состояние водорода при давлениях до 30-40 атм. Относительная ошибка определения содержания водорода Н/ИМС составляет 3% от определяемой величины.

Калориметрическое исследование взаимодействия $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ с водородом проводили на дифференциальном калориметре «ДАК-12», соединенном с установкой дозированной подачи водорода. Количество поглощенного водорода определяли по изменению давления в системе. Давление контролировали при помощи образцового манометра и вакуумметра. Калибровку калориметра осуществляли электрическим способом по эффекту Джоуля. Об окончании реакции судили по выходу самописца на «нулевую» линию. Для гидрирования навеску вещества помещали в рабочую ампулу, а в «ампулу-свидетель» - соответствующее количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. После дегазации при 10^{-5} атм в течение одного часа ампулы помещали в ячейки калориметра, об окончании термостатирования судили по выходу самописца на нулевую линию. Энтальпию реакции рассчитывали по уравнению $\Delta H = W \cdot S / \Delta n$, где W - константа калориметра, S - площадь под кривой тепловыделения, Δn - число молей водорода, участвующих в реакции.

Определение фазового состава образцов проводили по данным порошковой рентгеновской дифракции. Исследования проводили на дифрактометре с камерой Гинье Huber 670 IP ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ – излучение), а также на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_{α} – излучение).

Для определения структуры гидридов ИМС использовался метод порошковой нейтронной дифракции. Для снижения некогерентного рассеяния нейтронов съемку проводили на дейтерированных образцах. Измерения проводились при температуре 298К на суперпозиционном нейтронном дифрактометре «ДИСК» с длиной волны нейтронов $\lambda = 1.668 \text{ \AA}$. Съемка производилась по всему диапазону углов 2θ с шагом 0.08789° , для анализа использовались данные в диапазоне 10^0 - 140^0 , чтобы избежать областей, фон в которых велик в связи с попаданием первичного пучка. В процессе измерения образцы находились в тонкостенных ванадиевых стаканчиках диаметром 6 мм и длиной 40 мм. Уточнение структурных параметров по полученным рентгенограммам и нейтронограммам проводилось по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf.

Исследования магнитных свойств ИМС и гидридов в интервале температур 78-320К проводились с помощью вибрационного магнитометра. Установка градуировалась по электролитическому никелю. Удельная намагниченность никеля при комнатной температуре принималась равной $53.4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Погрешность при измерении намагниченности зависит от точности измерения массы образцов и от класса точности вибрационного магнитометра. Относительная погрешность измерений намагниченности составляла 3%.

Измерения намагниченности ряда образцов в сильных магнитных полях проводились на магнитометре SQUID в полях до 5Тл в температурном интервале 1.8-300К. Относительная погрешность измерений намагниченности составляла 3%.

Значения температур Кюри T_C определялись по точке перегиба температурных зависимостей намагниченности с точностью $\pm 2\text{K}$. Значения магнитных моментов насыщения μ_s определялись с точностью 5%. Величины парамагнитной температуры Кюри Θ_p и эффективных магнитных моментов $\mu_{\text{эфф}}$ рассчитывались исходя из коэффициентов линейной аппроксимации температурных зависимостей обратной магнитной восприимчивости в соответствии с законом Кюри-Вейсса $\chi^{-1} = (T - \Theta_p)/C$. С учетом точности аппроксимации погрешность определения значений Θ_p составляла $\pm 5\text{K}$, а величин $\mu_{\text{эфф}} - 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие водорода с ИМС

Рентгенофазовый анализ показал, что все выплавленные образцы RNi , $\text{RNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ и $\text{RNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ были однофазны. Синтезированные ИМС RNi кристаллизуются в структурных типах FeB: пр.гр. Pnma (YNi, DyNi, ErNi, LuNi), CrB: пр.гр. Cmcn (SmNi, GdNi), а соединение TbNi обладает структурой низкотемпературной модификации TbNi-типа (пр.гр. P2₁/m). Соединения $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ и $\text{DyNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ кристаллизуются в структурном типе MoB (пр.гр. I4₁/amd). Все синтезированные соединения $\text{RNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ обладают структурой типа FeB. Периоды кристаллических решеток ИМС хорошо согласуются с имеющимися литературными данными.

При синтезе образцов $\text{R}_6\text{M}_{1.67}\text{Si}_3$ проводилось варьирование условий, таких как компенсация угара РЗМ, длительность выплавки, а также время и температура гомогенизирующего отжига. Было показано, что образцы $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$, $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$, $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$, $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ с содержанием примесей не более 5% могут быть получены только после гомогенизирующего отжига в течение не менее 10 суток при температуре 1073-1173K (873-973K в случае $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$) с последующей закалкой образцов. Образец $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ после отжига был однофазен. Образец $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ в качестве примесей содержал соединения Gd_5Si_3 и Gd_3NiSi_2 в количестве не более 5 масс.%. Образец $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ содержал примеси Gd_5Si_3 и GdCo_3 также в количестве около 5 масс.%. Образец $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ содержал незначительное количество Tb_5Si_3 . Все соединения $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$ обладают гексагональной структурой с пространственной группой P6₃/m.

Взаимодействие водорода с RNi (R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Lu) протекает при температурах 273-298K. Как видно из таблицы 1, гидриды ИМС GdNi и SmNi сохраняют исходную орторомбическую структуру ИМС CrB-типа, а гидрид LuNi сохраняет орторомбическую структуру FeB-типа. В остальных случаях внедрение водорода вызывает трансформацию металлической подрешетки интерметаллида и переход в структурный тип CrB. Образование гидридов GdNi и SmNi сопровождается сильно анизотропным искажением элементарных ячеек, тогда как решетка гидрида LuNi расширена более равномерно. Абсолютные значения объемов ячеек и величины относительного изменения объема гидридов монотонно уменьшаются в ряду РЗМ от самария к лютецию.

Соединения $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ и $\text{DyNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ взаимодействуют с водородом при температурах 273-298K. Образец $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ при этом образует гидридную фазу

CrB-типа с содержанием водорода Н/ИМС=3.8. Образец DyNi_{0.4}Co_{0.6} образует гидридные фазы CrB и MoB типа. Используя величины изменения объемов элементарных ячеек гидридных фаз, а также значение ΔV/H для гидрида DyNiH_{3.4}, можно оценить приблизительное содержание водорода в обеих гидридных фазах. Рассчитанные таким образом значения соответствуют формулам DyNi_{0.4}Co_{0.6}H_{~2.4} (фаза MoB-типа) и DyNi_{0.4}Co_{0.6}H_{~3.3} (фаза CrB-типа). По-видимому, внедрение водорода в решетку исходного ИМС на первом этапе приводит к ее расширению и образованию гидрида MoB-типа, а при увеличении содержания водорода происходит трансформация кристаллической решетки и образование насыщенного гидрида CrB-типа.

Соединения RNi_{0.5}Cu_{0.5} (R = Ce, Dy, Er) обладают орторомбической структурой FeB-типа. При взаимодействии этих соединений с водородом происходит их частичное диспропорционирование. В качестве продуктов гидрогенолиза образуются тригидриды редкоземельных металлов, а также бинарные и квазибинарные соединения РЗМ и переходных металлов:

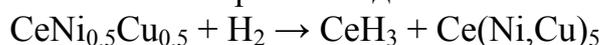


Таблица 1.

Рентгенографические характеристики исследованных гидридов

(* - величины ΔV/H использовались для оценки содержания водорода в гидридных фазах).

Состав гидрида	Стр. тип ИМС	Стр. тип гидрида	Параметры ячейки (Å)			V/Z (Å ³)	ΔV/V ₀ (%)	ΔV/H (Å ³)
			a	b	c			
YNiD _{3.8}	FeB	CrB	3.7369(3)	11.343(1)	4.6338(4)	49.1	20.9	2.2
SmNiH _{3.7}	CrB	CrB	3.7883(2)	11.6388(4)	4.7572(2)	52.5	25.3	2.9
GdNiH _{3.2}	CrB	CrB	3.7555(3)	11.546(1)	4.7199(5)	51.2	24.5	3.2
TbNiD _{3.3}	TbNi	CrB	3.7398(2)	11.4350(5)	4.6706(2)	49.9	23.5	2.8
DyNiD _{3.4}	FeB	CrB	3.7211(5)	11.349(1)	4.6307(7)	48.9	22.6	2.7
ErNiH _{3.6}	FeB	CrB	3.6809(4)	11.207(1)	4.5980(5)	47.4	21.8	2.4
LuNiD _{3.3}	FeB	FeB	7.3845(4)	4.2508(2)	5.8451(2)	45.9	21.6	2.4
TbNi _{0.4} Co _{0.6} D _{3.8}	MoB	CrB	3.7120(4)	11.477(3)	4.6965(4)	49.7	22.4	2.4
DyNi _{0.4} Co _{0.6} H _{~2.4}	MoB	MoB	4.1220(3)	4.1220(3)	22.010(4)	46.8	16.9	2.7*
DyNi _{0.4} Co _{0.6} H _{~3.3}	MoB	CrB	3.7019(4)	11.127(2)	4.745(5)	49.7	21.9	2.7*
CeNi _{0.5} Cu _{0.5} H _x	FeB	FeB	8.253(8)	4.328(4)	5.416(5)	48.6	4.8	-
DyNi _{0.5} Cu _{0.5} H _x	FeB	FeB	7.341(8)	4.388(6)	5.288(5)	42.6	4.0	-
DyNi _{0.5} Cu _{0.5} H _{~2.4}	FeB	CrB	3.694(4)	11.159(1)	4.688(5)	48.5	18.3	2.7*
ErNi _{0.5} Cu _{0.5} H _{~2.1}	FeB	CrB	3.570(3)	10.932(1)	4.633(4)	45.4	12.7	2.4*
Ce ₆ Ni _{1.67} Si ₃ H _{~8.8}	Ce ₆ Ni _{1.67} Si ₃	Ce ₆ Ni _{1.67} Si ₃	12.800(5)	12.800(5)	4.141(1)	293.8	8.0	2.5
Ce ₆ Ni _{1.67} Si ₃ D _{12.3}	Ce ₆ Ni _{1.67} Si ₃	Ce ₆ Ni _{1.67} Si ₃	13.004(4)	13.004(4)	4.134(1)	302.5	11.2	2.5
Gd ₆ Co _{1.67} Si ₃ H _{12.6}	Tb ₆ Co _{1.67} Si ₃	Tb ₆ Co _{1.67} Si ₃	12.54(1)	12.54(1)	3.970(3)	270.3	8.5	1.7
Gd ₆ Ni _{1.67} Si ₃ H _{12.3}	Gd ₆ Ni _{1.67} Si ₃	Gd ₆ Ni _{1.67} Si ₃	12.44(2)	12.44(2)	3.983(8)	266.9	7.1	1.4
Tb ₆ Co _{1.67} Si ₃ D _{11.2}	Tb ₆ Co _{1.67} Si ₃	Tb ₆ Co _{1.67} Si ₃	12.353(7)	12.353(7)	3.950(3)	261.0	6.7	1.5

V/Z – объем элементарной ячейки, приведенный к числу формульных единиц соединения;

ΔV/V₀ – относительное увеличение объема элементарной ячейки;

ΔV/H – увеличение объема элементарной ячейки на внедренный атом водорода.

Наряду с продуктами гидрогенолиза при гидрировании соединений CeNi_{0.5}Cu_{0.5} и DyNi_{0.5}Cu_{0.5} образуются фазы FeB-типа со слабо расширенными

относительно интерметаллидов кристаллическими решетками (табл.1). Вероятно, эти фазы представляют собой гидриды с малым содержанием водорода. В случае $\text{DyNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ помимо фазы FeB-типа с низким содержанием водорода образуется гидридная фаза со структурой CrB-типа. При взаимодействии водорода с $\text{ErNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ в продуктах реакции обнаруживается гидридная фаза со структурой CrB-типа. По изменению объемов элементарных ячеек была проведена оценка содержания водорода в гидридах $\text{DyNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ и $\text{ErNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ со структурой CrB-типа. Рассчитанные таким образом величины содержания водорода соответствуют составам $\text{DyNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{H}_{\sim 2.9}$ и $\text{ErNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{H}_{\sim 2.1}$. Скорее всего, дополнительное внедрение водорода сверх этих значений вызывает процесс гидрогенолиза.

Взаимодействие водорода с ИМС $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$ протекает при температурах 273-298К и относительно низких давлениях водорода. Гидриды ИМС $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$ сохраняют структурный тип исходных соединений (пр.гр. $\text{R}\bar{6}_3/\text{m}$). При этом наблюдается сильное анизотропное искажение элементарных ячеек гидридов (табл.1): расширение в направлении кристаллографических осей x и y и сжатие в направлении оси z . Абсолютные величины объемов элементарных ячеек и значения относительного изменения объемов при гидрировании уменьшаются от церия к тербию и сильно зависят от содержания водорода. Более подробно реакция взаимодействия водорода с ИМС $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ была исследована калориметрическим методом при температуре 333К. В интервале содержания водорода от нуля до 8.8 атомов на формульную единицу дифференциальные энтальпии реакции имеют примерно постоянное значение -120-130кДж/моль H_2 , после чего существенно уменьшаются.

Эти значения ниже, чем энтальпия гидрирования церия, и лежат в интервале между энтальпиями гидрирования LaNi и ErNi . Низкие величины дифференциальных энтальпий в интервале $8.8 < x < 12.1$ указывают, что гидрид

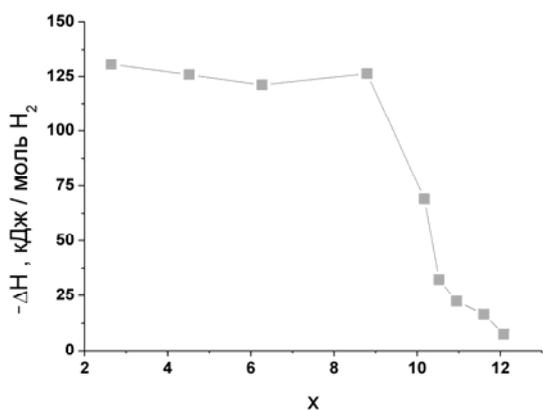


Рис.1. Зависимость дифференциальных энтальпий абсорбции водорода от состава образующегося гидрида $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3\text{H}_x$

сравнительно легко может отдавать около 3.3 атомов водорода. На основании этих данных, после полного насыщения образца была проведена частичная десорбция водорода. Согласно рентгенографическим данным, объем элементарной ячейки полученного ненасыщенного гидрида превышает объем ячейки ИМС на 8.0% и существенно меньше объема ячейки насыщенного гидрида (табл.1). Содержание водорода в ненасыщенном гидриде, рассчитанное исходя из степени искажения кристаллической решетки, составляет около 8.8 атомов на формульную единицу и согласуется с волюмометрическими данными.

Структура гидридов

Нейтроннографические исследования структур проводились на дейтерированных образцах. В структуре дейтеридов CrB-типа ($\text{YNiD}_{3.8}$, $\text{TbNiD}_{3.3}$,

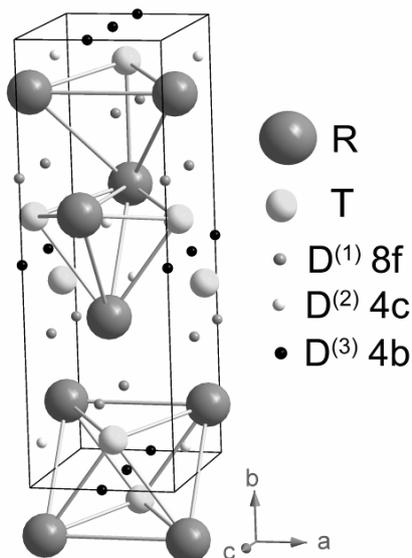


Рис.2. Структура дейтеридов CrB-типа.

DyNiD_{3,4}, TbNi_{0,4}Co_{0,6}D_{3,8}) атомы дейтерия занимают пустоты 8f, 4c и 4b (рис.2). В этом отношении исследованные дейтериды изоструктурны известным из литературы дейтеридам LaNi, ZrNi, ZrCo [1-4]. Уточнение структурных параметров в рамках этой модели во всех случаях привело к наилучшей сходимости и наименьшим R-факторам. Координационные полиэдры атомов дейтерия представляют собой искаженный тетраэдр [D⁽¹⁾R₃Ni], тригональную бипирамиду [D⁽²⁾R₃Ni₂] и искаженный октаэдр [D⁽³⁾R₄Ni₂]. По данным нейтронографического исследования было проведено уточнение координат атомов и заселенностей позиций в структурах дейтеридов CrB-типа (табл. 2). При этом использовались значения периодов кристаллической решетки и позиционных параметров металлических атомов, рассчитанные

по данным рентгеновского анализа дейтеридов. Это позволило увеличить достоверность полученных результатов.

Таблица 2.

Структурные параметры дейтеридов со структурой CrB-типа.

Гидрид пар-ры яч. (Å)	Атом	Тип позиции	Заселенность	Координаты		
				x	y	z
YNiD _{3,8} a=3.7369(3) b=11.343(1) c=4.6338(4) R _{Bragg} = 7.07 R _{wp} = 5.51	Y	4c	1.0	0	0.124(1)	¼
	Ni	4c	1.0	0	0.397(2)	¼
	D1	8f	1.0	0	0.302(2)	0.509(2)
	D2	4c	1.0	0	0.916(2)	¼
	D3	4b	0.84(4)	0	½	0
	Ni	4c	1.0	0	0.415(1)	¼
TbNiD _{3,3} a=3.7398(2) b=11.4350(5) c=4.6706(2) R _{Bragg} = 4.81 R _{wp} = 3.90	Tb	4c	1.0	0	0.132(1)	¼
	Ni	4c	1.0	0	0.410(2)	¼
	D1	8f	1.0	0	0.307(1)	0.497(2)
	D2	4c	1.0	0	0.920(2)	¼
	D3	4b	0.32(3)	0	½	0
DyNiD _{3,4} a=3.7211(5) b=11.349(1) c=4.6307(7) R _{Bragg} = 3.07; R _{wp} = 2.51	Dy	4c	1.0	0	0.133(1)	¼
	Ni	4c	1.0	0	0.408(1)	¼
	D1	8f	1.0	0	0.303(2)	0.511(2)
	D2	4c	1.0	0	0.929(3)	¼
	D3	4b	0.38(2)	0	½	0
TbNi _{0,4} Co _{0,6} D _{3,8} a=3.7120(4) b=11.477(3) c=4.6965(4) R _{Bragg} = 4.07 R _{wp} = 4.51	Tb	4c	1.0	0	0.134(1)	¼
	Ni	4c	0.40	0	0.400(2)	¼
	Co	4c	0.60	0	0.400(2)	¼
	D1	8f	1.0	0	0.306(2)	0.499(1)
	D2	4c	0.93(2)	0	0.907(3)	¼
	D3	4b	0.88(4)	0	½	0

Структурные типы CrB, FeB, TbNi и MoB родственны друг другу. Они образованы из одинаковых фрагментов - тригональных призм $[R_6]$ с атомами переходного металла в центре (рис.3). В структуре CrB эти призмы соединяются между собой основаниями R_3 и боковыми гранями R_4 , вследствие чего образуют параллельные слои в плоскости $(a-c)$. В структуре FeB призмы соединяются между собой гранями R_4 , а также вершинами призм в шахматном порядке. В структуре TbNi чередуются мотивы упаковки тригональных призм, характерные для CrB и FeB. Структура MoB-типа состоит из параллельных слоев, образованных тригональными призмами, которые, в отличие от структуры CrB-типа, повернуты на 90° друг относительно друга. Вследствие этого в кристаллических решетках этих структурных типов присутствуют одинаковые типы пустот, которые, однако, различным образом искажены в соответствии с особенностями каждой структуры.

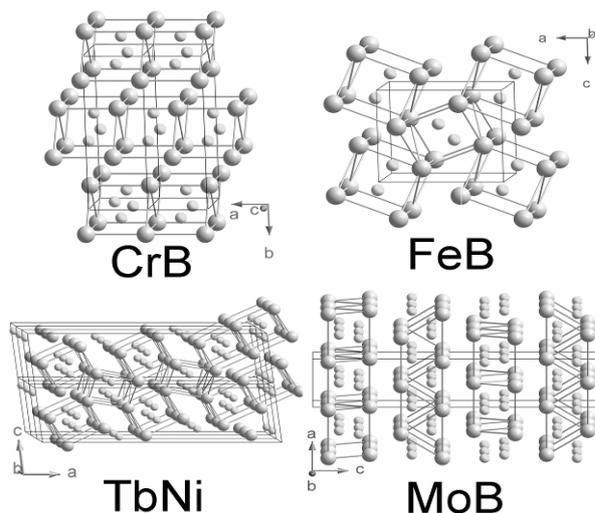


Рис.3. Взаимосвязь между структурными типами ИМС RT

При внедрении атомов дейтерия в кристаллические решетки ИМС наблюдается анизотропное искажение координационных полиэдров (рис.4, табл.3). В тетраэдрических пустотах $8f-[R_3T]$ в среднем увеличиваются как межатомные расстояния R-R, так и расстояния R-T. В координационных полиэдрах $4c-[R_3T_2]$ с огранкой тригональной бипирамиды одно из межатомных расстояний R-R очень сильно увеличено по сравнению с двумя другими, что может говорить об отсутствии химической связи между соответствующими атомами R. Аналогичное соотношение межатомных расстояний R-R в бипирамидальных пустотах наблюдается в структурах всех гидридов CrB-типа. В структуре дейтеридов RNi CrB-типа это межатомное расстояние увеличено на 10-11% по сравнению с соответствующими исходными ИМС. В структуре $TbNi_{0.4}Co_{0.6}D_{3.8}$ указанное межатомное расстояние увеличено на 20% вследствие того, что в исходном ИМС пустота более симметрична.

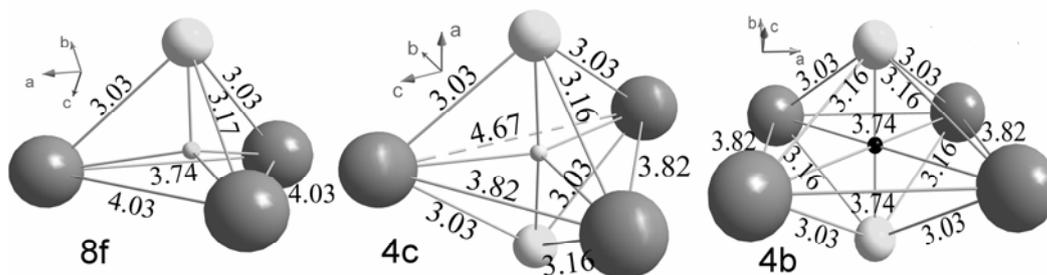


Рис. 4. Координационные полиэдры 8f, 4c, 4b атомов дейтерия в кристаллической решетке $TbNiD_{3.3}$

При внедрении атомов дейтерия основание R_3 тригональной бипирамиды сильно расширяется в пределах плоскости ($b-c$), а расстояние между атомами Т, соответствующее параметру a элементарной ячейки CrB-типа, во всех случаях практически не изменяется. При этом все межатомные расстояния R-R и R-T увеличиваются (табл.3). Внутри полиэдра $4c-[R_3T_2]$ атомы дейтерия лежат в плоскости основания R_3 почти на одной линии между атомами Т. В октаэдрических пустотах $4b-[R_4T_2]$ структурного типа CrB два из четырех межатомных расстояний R-R в точности соответствуют периоду a кристаллической решетки (рис.2). Вследствие анизотропного характера искажения кристаллических решеток при образовании гидридов, элементарная ячейка в данном направлении искажается незначительно, вследствие чего соответствующие расстояния R-R изменяются мало. Два других межатомных расстояния R-R удлиняются на величину до 9%. При внедрении атомов водорода в октаэдрические пустоты $4b-[R_4T_2]$ также происходит значительное увеличение их диагонали Т-Т, вследствие чего все расстояния R-T существенно увеличены.

Таблица 3.

Межатомные расстояния (Å) в структурах дейтеридов CrB-типа

Состав	8f – $[R_3T]$		4c – $[R_3T_2]$		4b – $[R_4T_2]$	
	R-R	R-T	R-R	R-T	R-R	R-T
YNi	3.59-4.12	2.89-2.97	3.59-4.12	2.89-2.97	3.59-3.80	2.89-2.94
YNiD _{3,8}	3.74-4.13	2.99-3.10	3.64-4.63	2.99-3.18	3.64-3.74	2.99-3.18
TbNi	3.57-3.78	2.75-3.15	3.50-4.21	2.68-3.15	3.50-3.78	2.68-3.06
TbNiD _{3,3}	3.74-4.03	3.03-3.17	3.82-4.67	3.03-3.16	3.74-3.82	3.03-3.16
DyNi	3.47-4.18	2.66-3.21	3.62-4.18	2.72-3.21	3.62-3.73	2.66-3.07
DyNiD _{3,4}	3.72-3.98	3.01-3.12	3.80-4.65	3.01-3.16	3.72-3.80	3.01-3.16
TbNi _{0,4} Co _{0,6}	3.59-3.92	2.88-3.06	3.58-3.92	2.88-2.96	3.58-3.92	2.88-2.96
TbNi _{0,4} Co _{0,6} D _{3,8}	3.71-4.01	3.02-3.05	3.87-4.70	3.02-3.26	3.71-3.87	3.02-3.26

Как уже отмечалось ранее, при взаимодействии дейтерия с LuNi впервые была получена гидридная фаза FeB-типа. В настоящей работе исследована структура этого дейтерида. Наилучшее соответствие экспериментальной и расчетной дифракционных картин было достигнуто в структурной модели с атомами дейтерия в позициях 8d, 4c₁ и 4a (рис.5). Координационные полиэдры атомов дейтерия в этой структурной модели представляют собой искаженный тетраэдр, искаженную тригональную бипирамиду и искаженный октаэдр. В этом отношении структура дейтерида LuNi схожа со структурами дейтеридов CrB-типа. В структуре LuNiD_{3,3} позиции с тетраэдрической огранкой и огранкой бипирамиды заполняются не целиком, хотя заселенность этих позиций все же существенно выше по сравнению с октаэдрическими пустотами (табл.4).

Анализ межатомных расстояний в структурах ИМС LuNi и дейтерида показал, что тетраэдрические пустоты 8d-[Lu₃Ni] равномерно расширяются при заполнении атомами дейтерия (табл.5): расстояния Lu-Lu увеличиваются на 5-8%, а расстояния Lu-Ni увеличиваются на 3-6%.

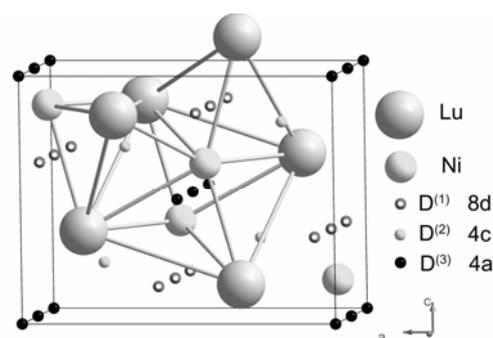
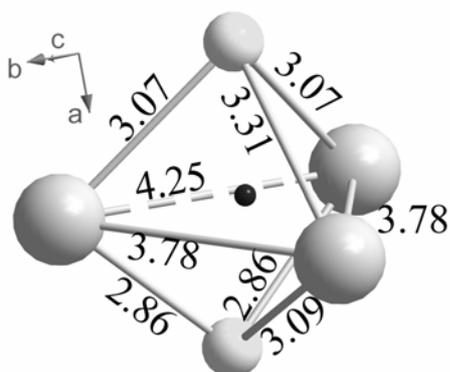


Рис.5. Структура LuNiD_{3,3}

Таблица 4.

Структурные параметры дейтерида $\text{LuNiD}_{3.3}$.

Гидрид пар-ры яч. (Å)	Атом	Тип позиции	Заселенность	Координаты		
				x	y	z
$\text{LuNiD}_{3.3}$	Lu	4c	1.0	0.175(1)	¼	0.643(2)
$a=7.3845(4)$	Ni	4c	1.0	0.066(1)	¼	0.132(1)
$b=4.2508(2)$	D1	8d	0.98(3)	0.061(1)	0.014(1)	0.348(2)
$c=5.8451(2)$	D2	4c ₁	0.82(3)	0.311(2)	¼	0.300(1)
$R_{\text{Bragg}}=7.03$	D3	4a	0.56(2)	0	0	0
$R_{\text{wp}}=7.5$						

Рис.6. Координационный полиэдр атома дейтерия в позиции 4c₁

Многогранник $[\text{Lu}_3\text{Ni}_2]$, в отличие от соответствующего полиэдра в структуре дейтеридов CrB-типа, асимметричен относительно основания (рис.6). Атомы никеля расположены на разном расстоянии от основания бипирамиды, вследствие чего атом дейтерия смещен из плоскости этого основания в сторону одного из атомов никеля. Следует отметить небольшое увеличение диагонали Ni-Ni тригональной бипирамиды в дейтериде по сравнению с ИМС, тогда как в ранее рассмотренных соединениях это расстояние при переходе

к дейтеридам немного уменьшалось. При заполнении октаэдрических пустот 4a - $[\text{Lu}_4\text{Ni}_2]$ атомами дейтерия межатомные расстояния Lu-Lu увеличиваются на 6-8%, а межатомные расстояния Lu-Ni изменяются неравномерно: шесть ребер удлиняются на 4-7%, а два оставшихся на 14%. Вследствие этого в структуре дейтерида октаэдрическая позиция 4a искажена заметно сильнее, чем в исходном интерметаллиде.

Таблица 5.

Межатомные расстояния (Å) в структуре дейтерида $\text{LuNiD}_{3.3}$

Состав	8d - $[\text{Lu}_3\text{Ni}]$		4c ₁ - $[\text{Lu}_3\text{Ni}_2]$		4a - $[\text{Lu}_4\text{Ni}_2]$	
	Lu-Lu	Lu-Ni	Lu-Lu	Lu-Ni	Lu-Lu	Lu-Ni
LuNi	3.49-3.67	2.78-2.91	3.49 - 4.07	2.75 - 2.91	3.49 - 3.67	2.75 - 2.90
$\text{LuNiD}_{3.3}$	3.74-3.91	2.86-3.09	3.78 - 4.25	2.86 - 3.31	3.78 - 3.91	2.86 - 3.31

Совокупность литературных данных и полученных экспериментальных результатов позволяют сделать вывод, что структура CrB-типа является наиболее устойчивой для тернарных гидридов интерметаллических соединений RNi и $\text{RNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$. Исключением является $\text{LuNiD}_{3.3}$, сохраняющий структуру типа FeB. В структуре дейтеридов CrB-типа предпочтительными пустотами для заполнения являются тетраэдрические и бипирамидальные, поскольку они, в отличие от октаэдрических пустот, заполняются практически целиком. Это согласуется с литературными данными по изоструктурным гидридам ZrNiH_3 и ZrCoH_3 [2-4], в решетке которых атомы водорода занимают пустоты $[\text{Zr}_3\text{T}]$ и $[\text{Zr}_3\text{T}_2]$. По-видимому, при заполнении этих пустот в структурах RNi , происходит увеличение

их объема и расширение кристаллической решетки в целом, что в итоге приводит к трансформации металлической подрешетки и переходу к структуре типа CrB. Дополнительная абсорбция водорода вызывает частичное заполнение октаэдрических пустот, как это происходит в структуре $\text{LaNiD}_{3.7}$ [1], и образование гидридов с содержанием водорода более 3 H/ИМС.

В работе впервые исследована структура дейтеридов $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ и $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$. Уточнение структурных параметров дало наилучшие результаты с моделью, в которой атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты 4f-[R_3T] и пустоты 12i₁ и 12i₂ с огранкой [R_3Si] (рис.7). По результатам нейтронографического исследования дейтеридов было проведено уточнение позиционных параметров атомов дейтерия и заселенностей позиций (табл.6), после чего были рассчитаны межатомные расстояния в структуре дейтеридов.

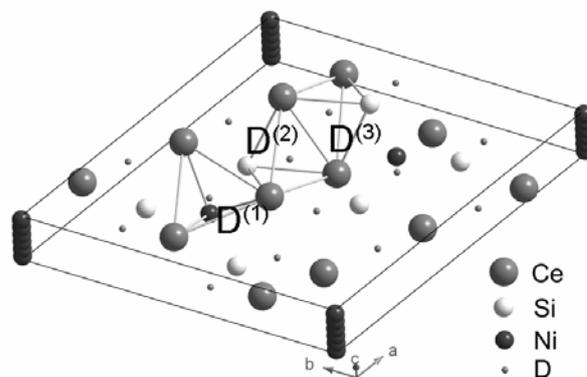


Рис.7. Структура $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3\text{D}_{12.3}$

Таблица 6.

Структурные параметры дейтеридов $\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3\text{D}_{11.2}$ и $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3\text{D}_{12.3}$

Гидрид пар-ры яч. (Å)	Атом	Тип позиции	Заселенность	Координаты		
				x	y	z
$\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3\text{D}_{12.3}$ a=13.004(4) c=4.134(1) $R_{\text{Bragg}}=3.21$ $R_{\text{wp}}=3.96$	Ce1	6h	1.0	0.242(2)	0.230(2)	¼
	Ce2	6h	1.0	0.513(4)	0.130(1)	¼
	Ni1	4e	0.25(5)	0	0	0.081(1)
	Ni2	2c	1.0	1/3	2/3	¼
	Ni3	2a	0.21(6)	0	0	¼
	Si	6h	1.0	0.170(1)	0.452(5)	¼
	D1	4f	0.48(2)	1/3	2/3	0.609(6)
	D2	12i ₁	0.96(5)	0.420(5)	0.394(4)	0.504(4)
D3	12i ₂	0.93(7)	0.207(1)	0.350(3)	0.495(4)	
$\text{Tb}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3\text{D}_{11.2}$ a=12.353(7) c=3.950(3) $R_{\text{Bragg}}=2.94$ $R_{\text{wp}}=2.69$	Tb1	6h	1.0	0.238(1)	0.228(2)	¼
	Tb2	6h	1.0	0.511(3)	0.130(1)	¼
	Co1	2b	0.26(5)	0	0	0
	Co2	2c	1.0	1/3	2/3	¼
	Co3	4e	0.20(5)	0	0	0.167(2)
	Si	6h	1.0	0.168(2)	0.456(5)	¼
	D1	4f	0.49(3)	1/3	2/3	0.629(5)
	D2	12i ₁	0.87(8)	0.423(4)	0.385(3)	0.502(6)
D3	12i ₂	0.83(6)	0.203(2)	0.358(3)	0.496(4)	

Позиции 4f-[R_3T] заселены атомами дейтерия только наполовину, что связано с наличием ограничения на слишком короткие расстояния между атомами водорода. Позиции 12i₁ и 12i₂ с огранкой [R_3Si] заполняются приблизительно в равной степени. При внедрении водорода в тетраэдры 4f-[R_3T] расширение основания R_3 в пределах плоскости (*a-b*) сопровождается уменьшением высоты

тетраэдра вследствие сжатия ячейки в направлении оси *c* (рис.8, табл.7). В результате наблюдается существенное увеличение межатомных расстояний R-R (5-6%), тогда как расстояния R-T увеличиваются незначительно (0.5-1.5%). В пустотах 12i₁ и 12i₂ основание R₃ ориентировано под углом к плоскости (*a-b*), в результате абсорбции атомов водорода расстояния R-R увеличиваются на 3-7%, а расстояния R-Si увеличиваются на величину до 8% (табл.7).

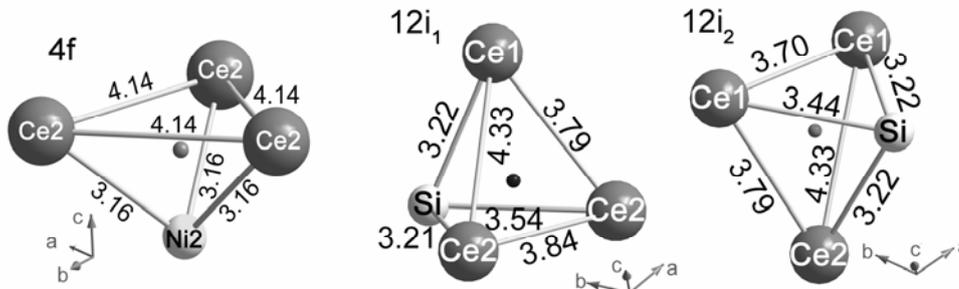


Рис.8. Координационные полиэдры атомов дейтерия в структуре $Ce_6Ni_{1.67}Si_3D_{12.3}$

Согласно предложенной структурной модели, максимальное содержание водорода в гидридах этого типа равно 13 Н/ИМС. Заполнение других типов пустот затруднено, поскольку в этом случае имели бы место слишком короткие расстояния между атомами дейтерия. Это предположение подтверждается экспериментами, проведенными при высоких давлениях водорода (до 2500 атм) на образце $Ce_6Ni_{1.67}Si_3$. Измерения показали, что при увеличении давления водорода от 30 до 2500 атм количество абсорбированного водорода изменяется мало: от Н/ИМС=12.3 до Н/ИМС=12.6.

Таблица 7.

Межатомные расстояния (Å) в структурах дейтеридов $Ce_6Ni_{1.67}Si_3D_{12.3}$ и $Tb_6Co_{1.67}Si_3D_{11.2}$.

Состав	4f – [R ₃ T]		12i ₁ – [R ₃ Si]		12i ₂ – [R ₃ Si]	
	R-R	R-T	R-R	R-Si	R-R	R-Si
$Ce_6Ni_{1.67}Si_3$	3.89	3.11	3.64 - 4.05	3.15 - 3.26	3.56 - 4.05	3.15 - 3.18
$Ce_6Ni_{1.67}Si_3D_{12.3}$	4.14	3.16	3.79 - 4.33	3.21 - 3.54	3.70 - 4.33	3.22 - 3.44
$Tb_6Co_{1.67}Si_3$	3.76	3.00	3.51-3.92	3.04-3.16	3.43-3.92	3.04-3.06
$Tb_6Co_{1.67}Si_3D_{11.2}$	3.94	3.01	3.61-4.12	3.06-3.37	3.52-4.12	3.06-3.27

Анализ межатомных расстояний показал, что в структурах гидридов ИМС RT и $R_6T_{1.67}Si_3$ реализуются длины связей металл-водород, характерные для бинарных гидридов компонентов. В среднем расстояния между атомами РЗМ и дейтерия сопоставимы или чуть больше аналогичных расстояний в структуре бинарных гидридов RD₂ и RD₃ (табл.8). Максимальные значения расстояний Ni-D в дейтеридах со структурой CrB-типа очень близки друг к другу (1.86-1.88Å) и в точности соответствуют длине межатомного расстояния в бинарном дейтериде NiD (1.87Å). Межатомные расстояния в структурах исследованных дейтеридов близки также и к соответствующим расстояниям в структурах различных гидридов ИМС редкоземельных металлов RT, RT₂, RT₃, RT₅-типа. Минимальные расстояния Ni-D и Co-D в исследованных дейтеридах типичны для большинства гидридов ИМС. Минимальные межатомные расстояния Ni-D (1.40Å) в структуре дейтерида LuNiD_{3.3} немного меньше, чем в структурах дейтеридов CrB-типа. Эта величина близка к расстоянию Ni-D в структуре дейтеридов CeNi₃ и Ce₂Ni₇. В структурах

дейтеридов $Ce_6Ni_{1.67}Si_3D_{12.3}$ и $Tb_6Co_{1.67}Si_3D_{11.2}$ межатомные расстояния R-D и T-D также сопоставимы с аналогичными расстояниями в дейтеридах бинарных ИМС, а также в дейтеридах ИМС, содержащих РЗМ, переходный металл и кремний.

Таблица 8.

Межатомные расстояния в структуре дейтеридов металлов и ИМС.

Соединение	d(R-R), Å	d(R-T), Å	d(R-D), Å	d(T-D), Å	$\Delta V/V_0, \%$	$\Delta V/ат. D, \text{Å}^3$
Данные настоящей работы						
YNiD _{3.8}	3.64-4.63	2.99-3.18	2.33-2.61	1.61-1.88	20.6	2.2
TbNiD _{3.3}	3.74-4.47	2.95-3.17	2.29-2.65	1.52-1.87	23.5	2.8
TbNi _{0.4} Co _{0.6} D _{3.8}	3.71-4.70	3.02-3.26	2.29-2.68	1.59-1.86	22.4	2.3
DyNiD _{3.4}	3.72-4.65	3.01-3.16	2.28-2.66	1.56-1.86	22.6	2.7
LuNiD _{3.3}	3.74-4.24	2.86-3.31	2.08-2.76	1.40-2.06	21.6	2.4
$Ce_6Ni_{1.67}Si_3D_{12.3}$	3.21-3.54	3.16-3.54	2.10-2.46	D-Ni 1.48 D-Si 1.99	11.2	2.5
$Tb_6Co_{1.67}Si_3D_{11.2}$	3.52-4.12	3.01-3.37	2.12-2.32	D-Co 1.50 D-Si 1.79	6.7	1.5
Литературные данные						
YD ₂ / YD ₃	3.66-3.92	-	2.11-2.49	-	6.5 / 16.0	1.3 / 1.7
TbD ₂ / TbD ₃	3.70-3.96	-	2.14-2.28	-	11.2/23.5	2.1 / 2.5
DyD ₂ / DyD ₃	3.67-3.93	-	2.12-2.30	-	11.8/22.3	1.9 / 2.4
LuD ₂ / LuD ₃	3.55-3.82	-	2.05-2.42	-	8.1/ 19.8	1.2 / 1.8
NiD	-	-	-	1.87	18.0	2.0
LaNiD _{3.7}	3.96-4.24	3.20-3.43	2.41-2.81	1.56-1.99	32.0	3.8
LaNi ₅ D _{6.0}	4.28	3.14-3.61	2.30-2.61	1.55-2.73	25.9	3.7
LuNi ₅ D _{1.04}	3.76-3.81	2.91-2.99	2.17-2.20	1.54-1.91	5.7	3.2
CeNi ₃ D _{3.3}	3.89-4.27	2.85-4.71	2.10-3.04	1.40-2.05	29.7	5.3
Ce ₂ Ni ₇ D _{4.1}			2.03	1.38	19.7	6.2
ErNi ₃ D _{4.0}	3.41-3.42	3.04-3.42	2.38-2.64	1.53-2.16	25.2	3.6
YCo ₃ D _{4.6}			2.22-2.35	1.51-1.69	21.5	2.8
CeNiSiD _{1.2}	4.04-4.09	3.09-3.13	2.35-2.38	D-Ni 1.79 D-Si 2.02	0.1	0.04
TbNiSiD _{1.78}	3.99-4.04	3.07	2.36	D-Ni 1.62 D-Si 2.37	9.8	2.8

Межатомные расстояния D-Si в структуре $Ce_6Ni_{1.67}Si_3D_{12.3}$ близки к соответствующим расстояниям в CeNiSiD_{1.2} (2.02Å) и существенно больше длины связи D-Si в различных соединениях на основе кремния с преимущественно ковалентным типом связи (длина ковалентной связи Si-H равна 1.48Å). В структуре $Tb_6Co_{1.67}Si_3D_{11.2}$ эти расстояния немного короче (1.72-1.79Å). Мы полагаем, что более короткие расстояния Si-D в $Tb_6Co_{1.67}Si_3D_{11.2}$ объясняются, главным образом, разницей в атомных радиусах церия и тербия.

Наименьшие значения расстояний между атомами дейтерия в структурах исследованных дейтеридов CrB-типа составляют 2.21-2.23Å. В структуре LuNiD_{3.3} кратчайшие расстояния D-D заметно меньше и равны 2.00-2.09Å. Наименьшие

межатомные расстояния D-D среди исследованных дейтеридов обнаружены в структуре $Tb_6Co_{1.67}Si_3D_{11.2}$ (1.94-1.98Å). Эти значения удовлетворяют эмпирическим критериям образования гидридных фаз.

Следует подчеркнуть, что, несмотря на сильно анизотропное искажение кристаллических решеток и координационных полиэдров ИМС RT и $R_6T_{1.67}Si_3$, особенно при образовании гидридов $R_6T_{1.67}Si_3$, рассчитанные величины межатомных расстояний R-R и R-T в среднем увеличиваются при внедрении атомов водорода. Это происходит вследствие того, что сжатие кристаллической решетки в одних направлениях сопровождается сильным расширением в других.

Магнитные свойства ИМС и гидридов

На кривых температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ соединений RNi (R - Sm, Gd, Tb, Dy) наблюдается резкое падение намагниченности при температурах выше температуры Кюри T_C , что обусловлено переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние при $T > T_C$ (рис.9). Значения температур Кюри исследованных интерметаллических соединений RNi меньше температуры кипения жидкого азота $T=78K$ (табл.9), что согласуется с опубликованными в литературе данными [5]. При температурах выше точек магнитных переходов магнитная восприимчивость в большинстве случаев была линейной и следовала закону Кюри-Вейсса, что позволило рассчитать значения эффективных моментов и парамагнитной температуры Кюри (табл.9). Рассчитанные значения эффективных магнитных моментов соединений $GdNi$, $TbNi$ и $DyNi$ близки к приведенным в литературе данным. Парамагнитные температуры Кюри по своим значениям близки к ферромагнитным. Исключением являются соединения YNi и $YNiH_{3.8}$, намагниченность которых очень мала (более чем на два порядка меньше по сравнению с $GdNi$, $TbNi$ и $DyNi$) и непрерывно возрастает при охлаждении вплоть до низких температур $T \approx 1.8K$, что свидетельствует о том, что они остаются в парамагнитном состоянии в температурном интервале от 1.8 до 300K. Магнитные моменты насыщения YNi и $YNiH_{3.8}$ близки к нулю. Это означает, что атомы никеля и иттрия в структуре этих соединений не обладают магнитным моментом. Рассчитанные зависимости обратной магнитной восприимчивости YNi и $YNiH_{3.8}$ нелинейны и не следуют закону Кюри-Вейсса. Это может быть связано с парамагнетизмом

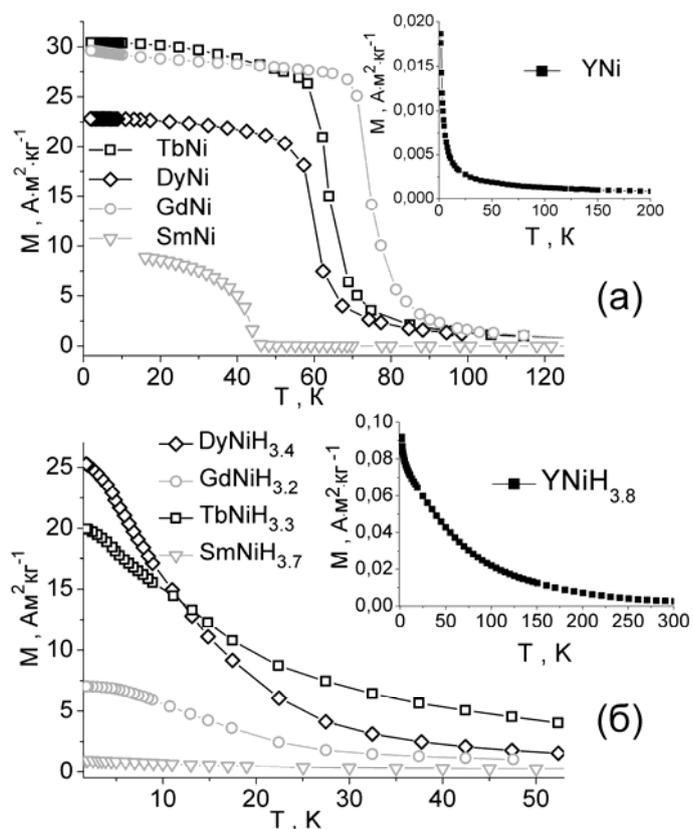


Рис.9. Температурные зависимости намагниченности ИМС RNi (а) и их гидридов (б), измеренные в магнитном поле 79.6кА/м.

зонных электронов в этих соединениях, вклад которого становится заметным в связи с отсутствием магнитного момента на атомах РЗ и переходного металлов.

Таблица 9.

Магнитные свойства ИМС и гидридов

Состав	T_C	Θ_P	μ_S	$\mu_{эфф}$	T_C	Θ_P	μ_S	$\mu_{эфф}$	$\mu_{эфф}(R^{3+})$	$\mu_0(R^{3+})$
	(К)	(К)	(μ_B)	(μ_B)	(К)	(К)	(μ_B)	(μ_B)	(μ_B)	(μ_B)
	ИМС				Гидрид					
YNi	-	-	0.004	-	-	-	0.008	-	0	0
SmNi	43	43	0.35	0.74	-	-13	0.34	5.2	0.84	0.71
GdNi	75	75	6.9	8.3	10	21	5.5	7.9	7.94	7.0
TbNi	62	58	6.8	9.7	3	25	4.8	9.6	9.72	9.0
DyNi	59	49	5.4	10.4	3	13	5.3	10.4	10.63	10.0
ErNi	-	8	-	7.8	-	-	-	-	9.59	9.0
LuNi	-	-	-	-	-	-199	-	5.4	0	0
TbNi _{0.4} Co _{0.6}	92	-	-	-	-	66	-	11.0	9.72	9.0
Ce ₆ Ni _{1.67} Si ₃	-	-36	-	2.7	-	-54	-	5.2	2.54	0
Gd ₆ Co _{1.67} Si ₃	298	294	3.9	7.9	-	29	-	7.0	7.94	7.0
Gd ₆ Ni _{1.67} Si ₃	305	-	4.4	-	-	13	-	6.3	7.94	7.0
Tb ₆ Co _{1.67} Si ₃	178	197	-	8.4	-	16	-	8.6	9.72	9.0

T_C – температура Кюри; Θ_P – парамагнитная температура Кюри; μ_S – магнитные моменты насыщения соединений в расчете на атом РЗМ; $\mu_{эфф}$ – эффективные магнитные моменты соединений в расчете на атом РЗМ; $\mu_{эфф}(R^{3+})$ – теоретические значения $[g_J^2 J(J+1)]^{1/2}$ эффективных магнитных моментов РЗ ионов R^{3+} ; $\mu_0(R^{3+})$ – теоретические значения $g_J J$ магнитных моментов РЗ ионов R^{3+} .

Магнитные моменты насыщения μ_S соединений SmNi, GdNi, TbNi и DyNi заметно меньше теоретических значений $\mu_0(R^{3+})$ магнитных моментов РЗМ (табл.9). Это явление обычно связывают с частичным ”замораживанием” орбитальных моментов редкоземельных атомов кристаллическим полем окружающих атомов. Кроме того, это также свидетельствует о том, что в ИМС RNi атомы никеля также не обладают заметным магнитным моментом, вследствие чего магнитные свойства ИМС RNi обусловлены, в основном, вкладом от магнитных моментов атомов РЗ металлов. Рассчитанная величина эффективного магнитного момента GdNi заметно выше теоретического значения эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}=[g^2 J(J+1)]^{1/2}$ для Gd^{3+} . Подобное явление отмечалось ранее в литературе для соединений гадолиния. Обычно этот дополнительный вклад в магнитный момент приписывают поляризации электронов проводимости.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что внедрение водорода в структуру ИМС RT приводит к сильному смещению температур Кюри в область низких температур (табл.9). Наблюдаемые значения магнитных моментов насыщения μ_S в расчете на атом РЗМ в гидридах ниже, чем в исходных ИМС, а также ниже теоретических значений магнитных моментов РЗМ. Это говорит о том, что влияние кристаллических полей на величины моментов в гидридах выражено сильнее.

Так как при внедрении атомов водорода в пустоты металлической матрицы ИМС происходит смещение положений атомов, симметрия ближайшей координационной сферы атомов изменяется. Вследствие этого изменяется симметрия кристаллического поля, действующего на магнитные атомы. Это, в свою очередь, приводит к снижению роли магнитокристаллической анизотропии в процессах магнитного упорядочения при образовании гидридов $TbNiH_{3.3}$ и $DyNiH_{3.4}$. При этом исчезает неколлинеарная структура, характерная для исходных ИМС, и в гидридах упорядочение имеет коллинеарный характер. Как это можно видеть на примере $TbNi$, абсорбция водорода сопровождается исчезновением ступенчатых метамагнитных переходов на кривых намагничивания (рис.10). Кроме того, уменьшается разница в ходе температурных зависимостей намагниченности $M(T)$, измеренных в режимах FC (field cooling) и ZFC (zero field cooling). В отличие от соединений $TbNi$ и $DyNi$, в $GdNi$ отсутствуют метамагнитные переходы. Это связано с тем, что ион Gd^{3+} обладает нулевым орбитальным моментом, вследствие чего в его соединениях магнитокристаллическая анизотропия сравнительно слабая. По этой причине влияние кристаллических полей на магнитную структуру незначительно, что приводит к отсутствию метамагнитных переходов.

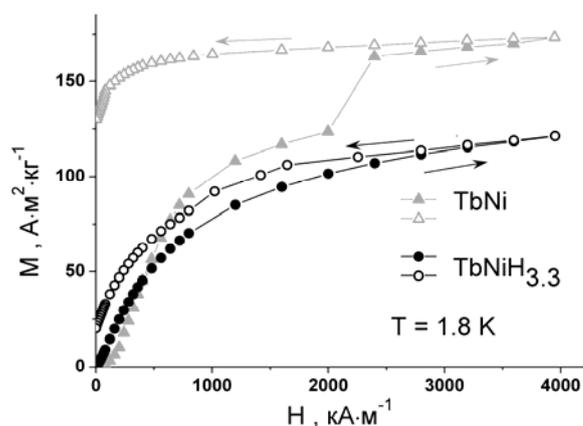


Рис.10. Кривые намагничивания $TbNi$ и $TbNiH_{3.3}$

Ферромагнитный характер упорядочения наблюдался также и в случае соединений $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$, $Gd_6Co_{1.67}Si_3$, $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ (рис.11а). Полученные значения температур Кюри этих ИМС близки к литературным данным [6-8]. Образование гидридов сопровождается сильным уменьшением температур переходов из ферромагнитного в парамагнитное состояние (рис.11б, табл.9). Следует отметить, что влияние водорода на температуры магнитных переходов соединений $R_6T_{1.67}Si_3$ выражено заметно сильнее, чем в случае соединений RT : температуры перехода в ферромагнитное состояние ИМС $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$, $Gd_6Co_{1.67}Si_3$ и $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ существенно выше температуры кипения жидкого азота (78K), тогда как точки Кюри гидридов лежат в области низких температур. При этом относительное изменение объема $\Delta V/V_0$ элементарных ячеек гидридов ИМС $R_6T_{1.67}Si_3$ в 3-4 раза меньше по сравнению с гидридами на основе ИМС RNi . Содержание водорода в гидридах $R_6T_{1.67}Si_3$ $H/M=1.1-1.2$ также существенно ниже, чем в гидридах RT ($H/M=1.6-1.9$). При образовании гидрида $Gd_6Co_{1.67}Si_3H_{12.6}$ величина эффективного магнитного момента уменьшается, а в случае $Tb_6Co_{1.67}Si_3H_{11.2}$ значение μ_{eff} , с учетом погрешности измерений, не изменяется. Рассчитанные величины эффективных магнитных моментов исследованных соединений $R_6T_{1.67}Si_3$ и их гидридов не превышают теоретических значений μ_{eff} для соответствующих РЗМ. Кроме того, согласно литературным данным, соединение $La_6Ni_2Si_3$, содержащее немагнитные атомы лантана, является парамагнетиком при температурах выше 5K. Это означает, что, как и в ИМС RNi , в соединениях $R_6T_{2-x}Si_3$ атомы переходных металлов обладают нулевым магнитным моментом.

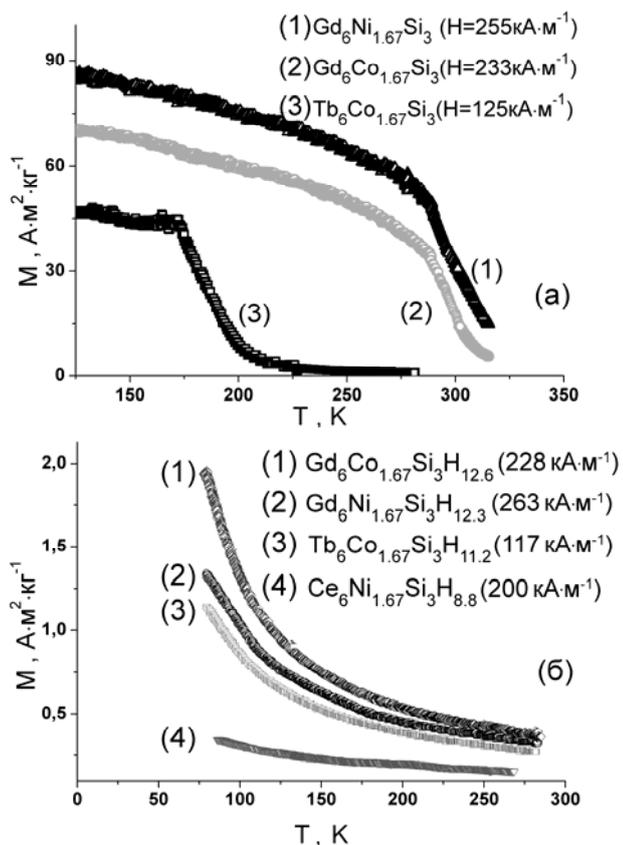


Рис.11. Температурные зависимости намагниченности ИМС $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$ (а) и их гидридов (б)

До сих пор не существует четкой теоретической модели, удовлетворительно описывающей физические механизмы изменения магнетизма в гидридах интерметаллических соединений R-T (R-РЗМ, T-переходный металл). На настоящий момент выделяют две основных причины влияния внедренных атомов водорода на магнитные свойства ИМС. Первая причина – это геометрическое расширение кристаллической решетки при поглощении водорода. Вторая причина – изменение электронной структуры соединений при внедрении атомов водорода.

Обменные взаимодействия, имеющие место в соединениях R-T, непосредственно зависят от расстояния между атомами. Известно, что при увеличении расстояния между магнитными атомами положительные обменные взаимодействия d-d, как правило, усиливаются, а f-f – ослабевают. Так, соединения $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ и $\text{Gd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ обладают близкими значениями температур магнитных переходов. В этом случае более

сильное ферромагнитное взаимодействие в соединении с никелем, по-видимому, обусловлено меньшим атомным радиусом никеля по сравнению с кобальтом, и, как следствие, меньшими межатомными расстояниями в структуре $\text{Gd}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$. Образование гидридов ИМС RT и $\text{R}_6\text{T}_{1.67}\text{Si}_3$ приводит к тому, что большинство межатомных расстояний R-R и R-T увеличиваются значительно. Следовательно, уменьшение температур Кюри гидридов, по сравнению с соответствующими ИМС, можно отчасти связать с ослаблением косвенных обменных взаимодействий f-f в результате расширения кристаллической решетки.

Однако в результате расширения кристаллической решетки происходит не только увеличение межатомных расстояний, но также изменение электронной структуры соединения и перераспределение электронной плотности, от чего напрямую зависит магнетизм 3d – подсистемы. На примере соединений TbNi , $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ и их гидридов видно, что изменение магнитных свойств зависит не только от геометрического искажения решетки. Замещение никеля кобальтом в соединении TbNi привело к заметному повышению температур магнитных переходов как в интерметаллидах, так и в гидридах (табл.9). Вследствие близости атомных радиусов никеля и кобальта объемы элементарных ячеек (V/Z) интерметаллидов и гидридов практически не отличаются: 40.46 \AA^3 и 40.59 \AA^3 для TbNi и $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ соответственно, 49.93 \AA^3 и 49.68 \AA^3 для $\text{TbNiH}_{3.3}$ и $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}$. Помимо этого, гидриды этих ИМС обладают одинаковой структурой, а межатомные расстояния имеют близкие значения. Следовательно,

столь значительное изменение температур магнитных переходов не может быть связано только с геометрическими изменениями структуры и величинами межатомных расстояний. Кроме того, замещение никеля более крупными атомами кобальта в данном случае вызывает обратный эффект по сравнению с соединениями $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$ и $Gd_6Co_{1.67}Si_3$. По-видимому, в этом случае усиление обменных взаимодействий происходит в результате уменьшения электронной плотности в зоне проводимости $TbNi_{0.4}Co_{0.6}$ при замещении никеля на кобальт. Изменение числа свободных электронов в зоне проводимости влечет за собой изменение электронной плотности на уровне Ферми, что в свою очередь непосредственно воздействует на зонный магнетизм соединения. При этом небольшая разница в межатомных расстояниях в структуре этих соединений играет несущественную роль по сравнению с влиянием электронной структуры.

Изменение электронной структуры происходит не только при замещении металлических атомов, но также и при внедрении атомов водорода в кристаллическую решетку ИМС. Таким образом, второй фактор, влияющий на изменение магнитных свойств ИМС при гидрировании – валентные свойства водорода. Водород, внедряясь в интерметаллическое соединение, может как отдавать свой электрон в общую зону проводимости соединения, так и частично перераспределять заряд, принимая состояние $H^{\delta+}$ или $H^{\delta-}$. Через электроны проводимости в соединениях RT и $R_6T_{1.67}Si_3$ осуществляются косвенные обменные взаимодействия между атомами R . На основании этих данных мы полагаем, что эффекты гидрирования главным образом связаны с изменением электронной плотности на уровне Ферми и заполнением зоны проводимости электронами от атомов водорода. В этом случае, согласно теории РККИ обмена, должно происходить ослабление обменных взаимодействий. Это приводит к резкому понижению температуры Кюри и подавлению ферромагнетизма, что и наблюдалось экспериментально в исследованных системах.

Как следует из результатов настоящего исследования, во всех случаях наблюдается существенное снижение температур магнитных переходов гидридов по сравнению с соответствующими ИМС. Однако при этом все синтезированные гидриды обладают довольно большими эффективными магнитными моментами. Известно, что для материалов с заданной температурой магнитного перехода, при которой наблюдается максимум магнитокалорического эффекта, величина изменения энтропии при разупорядочении атомных магнитных моментов ферромагнетика определяется индивидуальными свойствами соединения. В частности она зависит от значения эффективного магнитного момента в расчете на формульную единицу соединения, а также от молекулярной массы соединения. В связи с небольшой массой атомов водорода, при образовании гидридов соединений RNi и $R_6T_{1.67}Si_3$ значение этого параметра должно в первую очередь зависеть от эффективного магнитного момента соединения. Вследствие этого, исследованные гидриды на основе RT и $R_6T_{1.67}Si_3$ должны обладать значениями магнитокалорического эффекта ΔS_M , сравнимыми с исходными ИМС и могут найти практическое применение в качестве магнитокалорических материалов при температурах, близких к температурам магнитных переходов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено взаимодействие водорода с ИМС SmNi, GdNi, TbNi, DyNi, CeNi_{0.5}Cu_{0.5}, DyNi_{0.5}Cu_{0.5}, ErNi_{0.5}Cu_{0.5}, TbNi_{0.4}Co_{0.6}, DyNi_{0.4}Co_{0.6}, Gd₆Ni_{1.67}Si₃, Gd₆Co_{1.67}Si₃, Tb₆Co_{1.67}Si₃ и определены структурные трансформации металлических подрешеток в результате абсорбции водорода.

2. Установлено, что гидриды ИМС YNiH_{3.8}, SmNiH_{3.7}, GdNiH_{3.2}, TbNiH_{3.3}, DyNiH_{3.4}, ErNiH_{3.6}, TbNi_{0.4}Co_{0.6}H_{3.8} кристаллизуются в структурном типе CrB. Впервые синтезированы гидриды со структурой FeB и MoB. Гидриды R₆T_{1.67}Si₃ сохраняют структуру исходного ИМС.

3. Методом калориметрического титрования исследована реакция взаимодействия водорода с Ce₆Ni_{1.67}Si₃. Значения энтальпии реакции гидрирования этого ИМС до состава Ce₆Ni_{1.67}Si₃H_{8.8} лежат в интервале -121-131 кДж/моль H₂.

4. Впервые определена кристаллическая структура дейтеридов YNiD_{3.8}, TbNiD_{3.3}, DyNi_{3.4}, LuNiD_{3.3}, TbNi_{0.4}Co_{0.4}D_{3.8}, Ce₆Ni_{1.67}Si₃D_{12.3}, Tb₆Co_{1.67}Si₃D_{11.2}. Установлены типы кристаллографических пустот, занимаемых атомами дейтерия в этих структурах.

Структурный тип CrB:

В дейтеридах YNiD_{3.8}, TbNiD_{3.3}, DyNi_{3.4}, TbNi_{0.4}Co_{0.4}D_{3.8} – тетраэдрические пустоты 8f с огранкой [R₃T], пустоты 4c с огранкой [R₃T₂] и октаэдрические пустоты 4b с огранкой [R₄T₂].

Структурный тип FeB:

В дейтериде LuNiD_{3.3} – тетраэдрические пустоты 8d с огранкой R₃T, пустоты 4c с огранкой [R₃T₂] и октаэдрические пустоты 4a с огранкой [R₄T₂].

Структурный тип Ce₆Ni₂Si₃:

В дейтеридах Ce₆Ni_{1.67}Si₃D_{12.3}, Tb₆Co_{1.67}Si₃D_{11.2} – тетраэдрические пустоты 4f с огранкой [R₃T], тетраэдрические пустоты 12i₁ и 12i₂ с огранкой [R₃Si].

5. Впервые исследованы магнитные свойства гидридов ИМС YNi, SmNi, GdNi, TbNi, DyNi, ErNi, LuNi, TbNi_{0.4}Co_{0.6}, Ce₆Ni_{1.67}Si₃, Gd₆Ni_{1.67}Si₃, Gd₆Co_{1.67}Si₃, Tb₆Co_{1.67}Si₃. Установлено, что внедрение водорода в структуру исследованных ИМС вызывает снижение температур магнитных переходов и слабо влияет на величины эффективных магнитных моментов образцов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурнашева В.В., Яртысь В.А., Фадеева Н.В., Соловьев С.П., Семенов К.Н. Нейтронографическое исследование дейтерида $\text{LaNiD}_{3.7}$ // Ж. неорг. хим. 1982. Т. 27. № 5. С. 1112-1116.
2. Nemirovskaya I.E., Lunin V.V. Phase transitions in intermetallic compounds of CrB-type structure during hydrogen sorption // J. Alloys Compd. 1994. V. 209, I. 1-2. P. 93-97.
3. Peterson S.W., Sadana V.N., and Korst W.L. Neutron diffraction study of nickel zirconium hydride // J. Phys. (Paris). 1964. V. 25. P. 451-453.
4. Иродова А.В., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш., Падурец Л.Н., Чертков А.А. Структура CoZrD_3 // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 5. С. 1044-1045.
5. Abrahams S.C., Bernstein J.L., Sherwood R.C., Wernick J.H., Williams H.J. The crystal structure and magnetic properties of the rare-earth nickel (RNi) compounds // J. Phys. Chem. 1964. V.25. I.10. P. 1069-1080.
6. Gaudin E., Chevalier B. On the structural and magnetic properties of the ternary silicides $\text{Ce}_6\text{M}_{1.67}\text{Si}_3$ (M = Co, Ni) and $\text{Ce}_5\text{Ni}_{1.85}\text{Si}_3$ // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 1397-1409.
7. Chevalier B., Gaudin E., Weill F. The new ternary silicides $\text{RE}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ (RE = Ce, Nd, Gd, Tb, Dy) investigated by X-ray diffraction and magnetization measurements // J. Alloys Compd. 2007. V. 442. P. 149-151.
8. Gaudin E., Tence S., Weill F., Fernandez J., Chevalier B. Structural and magnetocaloric properties of the new ternary silicides $\text{Gd}_6\text{M}_{1.67}\text{Si}_3$ with M = Co and Ni // Chem. materials. 2008. V. 20 (9). P 2972–2979

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Ярополов Ю.Л.**, Вербетский В.Н., Андреев А.С., Бердышев К.О., Никитин С.А.. Магнитные свойства интерметаллидов RNi (R – Gd, Tb, Dy, Sm) и их гидридов // Неорганические Материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 421–428.
2. **Ярополов Ю.Л.**, Агафонов С.С., Глазков В.П., Соменков В.А., Вербетский В.Н. Исследование структуры дейтерида TbNi // Неорганические Материалы. 2011. Т. 47. № 3. С. 295–300.
3. **Yaropolov Yu.L.**, Verbetsky V.N., Somenkov V.A., Glazkov V.P. Hydrogen interaction with IMC RNi (R=Sm, Tb, Gd, Dy) // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 1222-1225.
4. Iwasieczko W., Drulis H., **Yaropolov Yu.L.**, Nikitin S.A. and Verbetsky V.N. Influence of hydrogenation on magnetic interactions in intermetallic RNi (R=Gd, Tb, Dy) compounds // J. Alloys Compd. 2010. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.140.
5. **Yaropolov Yu.L.**, Andreenko A.S., Nikitin S.A., Agafonov S.S., Glazkov V.P., Verbetsky V.N. Structure and magnetic properties of RNi (R=Gd, Tb, Dy, Sm) and

$R_6M_{1.67}Si_3$ (R =Ce, Gd, Tb; M=Ni, Co) hydrides // J. Alloys Compd. 2011. doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.047.

6. **Ярополов Ю.Л.**, Ибарбия Д.И., Бердышев К.О., Андреев А.С., Никитин С.А., Вербецкий В.Н. Синтез и магнитные свойства гидридов ИМС $Gd_6Ni_{1.67}Si_3$, $Gd_6Co_{1.67}Si_3$, $Tb_6Co_{1.67}Si_3$ // Материаловедение. 2010. № 10. С. 53-61.
7. **Ярополов Ю.Л.**, Вербецкий В.Н., Никитин С.А., Андреев А.С. Парамагнитная восприимчивость ИМС RNi (R=Sm, Tb, Gd, Dy) и их гидридов // Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии. 2010. Т. 8. № 2. С. 271-275.
8. **Ярополов Ю.Л.**, Вербецкий В.Н. Гидриды на основе интерметаллических соединений состава RNi (R-Gd, Tb, Dy) // Сборник документов и материалов Третьей международной конференции «ВЭБРО-2008». Москва. 2008. С. 176-180.
9. **Ярополов Ю.Л.**, Вербецкий В.Н., Никитин С.А. Влияние водорода на магнитные свойства соединений RNi (R-Gd, Dy, Tb) // Материалы шестой всероссийской научной молодежной школы «Возобновляемые источники энергии». М.: Университетская книга. 2008. Ч. 2. С.179-183.
10. **Ярополов Ю.Л.**, Вербецкий В.Н. Взаимодействие с водородом двойных соединений Tb, Gd, Dy с никелем // Сборник докладов Четвертой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». Саров. 2009. С. 209-214.
11. **Ярополов Ю.Л.**, Вербецкий В.Н., Никитин С.А., Андреев А.С. Магнитные свойства интерметаллических соединений RNi (R-Gd, Dy, Tb, Sm) и их гидридов // Труды III международного симпозиума по водородной энергетике. М.: Издательский дом МЭИ. 2009. С. 297-299.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, д.х.н. Вербецкому В.Н. Автор признателен всему коллективу лаборатории энергоемких и каталитически активных материалов Кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за поддержку, помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов (а также лично н.с. Аникиной Е.Ю. за проведение калориметрических измерений).

Диссертант выражает признательность Великодному Ю.А. за проведение экспериментов по рентгеновской дифракции, сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» проф. Соменкову В.А., нач. отдела Глазкову В.П. и инж. Агафонову С.С. (нейтронографические исследования), сотрудникам Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова проф. Никитину С.А., проф. Андреевко А.С. и н.с. Бердышеву К.О. (магнитные измерения) за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов. Автор благодарит сотрудников Института низких температур и структурных исследований Польской академии наук проф. Х. Друлису и с.н.с. В. Ивасичко за помощь в проведении измерений магнитных свойств и интерпретации результатов.