

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 537.622.6:537.624.9

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ RNi ($R = Gd$ И Dy)**

© 2023 г. А. А. Курганская^а, *, И. С. Терёшина^а^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119234 Российская Федерация

*E-mail: kurganskaia.aa17@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Разработаны высокоэффективные материалы для твердотельного магнитного охлаждения в интервале температур 1.5...100 К. Исследованы магнитные и магнитокалорические свойства новых составов (R, R')Ni ($R = Gd$ и $R' = Dy$) и их гидридов в области температуры Кюри. Установлены основные закономерности поведения температурных зависимостей магнитокалорического эффекта при варьировании состава.

DOI: 10.31857/S0033849423040071, EDN: PFPJKE

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых магнитокалорических материалов и применение магнитокалорического эффекта (МКЭ) при криогенных температурах для сжижения, хранения и транспортировки газов (таких как гелий, водород, азот и др.) – актуальная проблема для современной промышленности практически во всех высокоразвитых странах [1, 2]. Соединения RNi (где R – редкоземельный металл (РЗМ)) и их гидриды привлекают к себе внимание тем, что демонстрируют заметный по величине МКЭ в интервале температур от 1.5 до 100 К [3, 4].

Соединения RNi с $R = La-Gd$ кристаллизуются в орторомбическом типе структуры CgV (пространственная группа P_{nma}), в то время соединения RNi с $R = Dy-Lu$ и YNi кристаллизуются в орторомбическом типе структуры FeV (пространственная группа C_{mcm}) [5, 6]. Магнитные свойства данных редкоземельных интерметаллидов крайне чувствительны к различным замещениям как в подрешетке редкоземельного металла, так и в подрешетке никеля [3]. Кроме того, существует еще один способ кардинальным образом изменить свойства соединений RNi – это введение атомов легких элементов, например водорода, в их кристаллическую решетку [7–11].

При взаимодействии с водородом соединения RNi образуют стабильные интерметаллические фазы, содержащие до четырех атомов H на формульную единицу (ф. е.). Гидрирование соединений RNi увеличивает объем элементарной ячей-

ки, а, следовательно, и межатомные расстояния, ослабляет магнитные взаимодействия, что приводит к снижению температуры магнитного упорядочения (температуры Кюри T_C). При этом величина магнитокалорического эффекта (МКЭ) при T_C в гидридах с высоким содержанием водорода $RNi_{\sim 3}$ и $RNi_{\sim 4}$ сохраняется на уровне исходных соединений. Данный факт может способствовать значительному расширению области использования интерметаллидов RNi и их гидридов.

Цель данной работы – изучить комплексное влияние атомов замещения в редкоземельной подрешетке и атомов внедрения (водорода) на магнитные и магнитокалорические характеристики соединений RNi (R – тяжелые редкоземельные металлы Gd и Dy).

1. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

1.1. Синтез образцов

Слитки $R_xR'_{1-x}Ni$ ($R = Gd$ и $R' = Dy$, $x = 0.1; 0.9$) массой около 8 г были приготовлены в Карловом университете (Прага) из стехиометрической смеси исходных элементов (R 99.9%, Ni 99.999%) в дуговой электропечи фирмы Leybold Heraeus в защитной атмосфере Ar на медном водоохлаждаемом поду. Чтобы обеспечить однородность слитков, образцы переплавлялись четыре раза.

1.2. Получение гидридов

Процедура гидрирования исходных сплавов осуществлялась на кафедре высоких давлений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Синтез гидридов проводили на установке типа Сиверса (с рабочим диапазоном давления водорода до 100 бар). Состав гидридов рассчитывали по изменению объема до и после поглощения водорода с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса.

Все полученные исходные образцы, а также их гидриды были аттестованы с помощью рентгеноструктурного анализа [7].

1.3. Методы исследования магнитных свойств

Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности образцов проводили в области температур от 1.5 до 100 К в квазистатических магнитных полях до 7 Тл с помощью SQUID-магнитометра (Quantum Design) на кафедре низких температур физического факультета МГУ. МКЭ (а именно, изменение магнитной части энтропии ΔS_M) вычисляли путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее важным параметром соединений типа RNi является температура магнитного упорядочения (температура Кюри, T_C), которая, как уже указывалось, испытывает сильные изменения при введении атомов легких элементов внедрения. Для определения T_C нами был использован термомагнитный анализ; T_C определялась как температура наиболее резкого падения намагниченности при переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное, т.е. температура, где производная dM/dT максимальна. Такой метод определения является достаточным в нашем случае, поскольку величина изменения T_C при гидрировании составляет несколько десятков градусов, что на порядок превосходит величину ошибки определения температуры Кюри при использовании этого метода (± 2 К). На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности соединения $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ и его гидрида $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$, измеренные в поле 0.01 Тл в режиме охлаждения во внешнем магнитном поле. Видно, что T_C значительно снижается в результате гидрирования. Результаты измерений T_C для всех исследованных составов представлены в табл. 1. Эти значения T_C

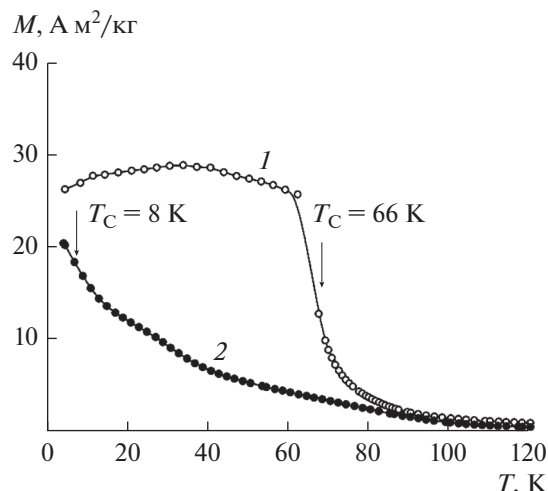


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ (кривая 1) и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ (кривая 2), измеренные в поле 10 мТл; $\mu_0 H = 0.01$ Тл.

можно сравнить с известными литературными данными, полученными ранее для бинарных соединений $GdNi$ [1] и $DyNi$ [8, 9]. Установлено, что в соединении $GdNi$ небольшое замещение атомов Gd атомами Dy незначительно снижает T_C , с 70 К в $GdNi$ до 66 К в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$. Последующее гидрирование также снижает T_C до 8 К в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$. В соединении $DyNi$ добавление небольшого количества Gd увеличивает температуру Кюри с ~ 60 К в $DyNi$ до 64 К в $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$. При этом гидрирование резко снижает T_C до 7 К в $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$. Подобное влияние водорода на температуру Кюри в соединениях RNi обусловлено, как указывалось выше, ослаблением обменных взаимодействий, напрямую зависящих от расстояния между атомами [12]. Известно также, что температуры магнитного упорядочения в соединениях РЗМ с $3d$ -переходными металлами формируется за счет трех вкладов, а именно от $3d-3d$, $4f-3d$ и $4f-4f$ обменных взаимодействий [13]. Доказано, что данные вклады крайне чувствительны не только к атомам замещения и внедрения, но и к действию гидростатического давления [7, 14, 15]. Именно поэтому “объемный эффект” (изменение объема элементарной ячейки и межатомных расстояний) доминирует над “электронным эффектом” (связанным с изменением электронной структуры) в соединениях типа $R-3d$ — переходный металл, в том числе и в соединениях RNi .

Для определения основных магнитных характеристик системы соединений $Gd_xDy_{1-x}NiH_y$ ($x = 0.1$ и 0.9 ; $y = 0$ и 3) нами были измерены изотермы

Таблица 1. Основные магнитные характеристики соединений $Gd_xDy_{1-x}Ni$ ($x = 0.1, 0.9$) и их гидридов

Соединение	T_C , К	Θ_p , К	$-\Delta S_M$, Дж/кг К*	$\mu_{эф}^{эксп}$, μ_B	$\mu_{эф}^{теор}$, μ_B
$Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$	66	59.9	17	9.74	8.37
$Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$	8	-0.4	17.5	10.45	9.06
$Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$	64	52.9	15.5	11.02	9.31
$Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$	7	8.6	12.5	10.65	9.93

* При $\mu_0\Delta H = 5$ Тл, $T = T_C$.

намагничивания (рис. 2). Измерения проводили в широком интервале температур, включавшем как область магнитного упорядочения, так и область парамагнитного (разупорядоченного) состояния. Максимальное приложенное магнитное поле составило 7 Тл. Используя полученные экспериментальные данные, были построены температурные зависимости обратной восприимчивости (рис. 3). Парамагнитные температуры Кюри были определены с помощью экстраполяции полученных данных в предположении о применимости закона Кюри–Вейсса (см. табл. 1):

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}. \quad (2)$$

Из табл. 1 видно, что значения парамагнитных точек Кюри коррелируют со значениями температур Кюри, т.е. наблюдается их значительное уменьшение при гидрировании. Примечательно, что во всех соединениях, кроме тригидрида $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$, преобладают положительные обменные взаимодействия, поскольку знак парамагнитной T_C положителен. В $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ парамагнитная температура Кюри близка к нулю,

что свидетельствует о конкуренции положительных и отрицательных обменных взаимодействий, которые зависят от расстояний между магнитоактивными ионами. Эти расстояния увеличиваются в результате внедрения трех атомов водорода в кристаллическую решетку исходного соединения.

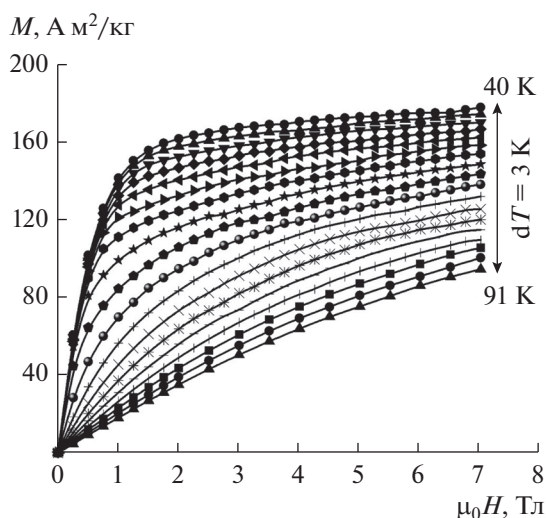
Средние эффективные магнитные моменты $\mu_{эф}^{теор}$ были вычислены с использованием известных литературных данных по формуле (3):

$$\mu_{эф}^{теор} [Gd_xDy_{1-x}NiH_y] = \sqrt{(x\mu_{Gd} + (1-x)\mu_{Dy})^2 + \mu_{Ni}^2 + y\mu_H^2}. \quad (3)$$

Экспериментальные значения средних эффективных магнитных моментов $\mu_{эф}^{эксп}$ определяли из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости. Установлено, что экспериментальные величины $\mu_{эф}^{эксп}$ немного превышают теоретические. Следует отметить, что подобное расхождение характерно как для чистого гадолиния, так и для соединений на его основе (включая твердые растворы Gd с водородом), и связано это, прежде всего, с поляризацией электронов проводимости [14]. Важным является тот факт, что подрешетка никеля в соединениях типа RNi и его гидридах имеет достаточно низкий магнитный момент (на порядок величины меньше, чем подрешетка Gd или Dy). А следовательно, в соединениях преобладают обменные $4f-4f$ -взаимодействия.

Магнитокалорический эффект в исследуемых соединениях был определен косвенным методом с помощью измерения полевых зависимостей намагничивания при различных температурах вблизи температуры Кюри и дальнейшей их обработки с использованием формулы (1). На рис. 4 показаны температурные зависимости $-\Delta S_M(T)$ для $Gd_xDy_{1-x}NiH_y$ ($x = 0.1$ и 0.9 ; $y = 0$ и 3) при изменении внешнего магнитного поля $\mu_0\Delta H = 5$ Тл.

Максимальные значения изменения магнитной части энтропии $-\Delta S_M$ для исследованных составов, которые они демонстрируют вблизи температуры Кюри можно сравнить с литературными данными для бинарных соединений GdNi и

**Рис. 2.** Изотермы намагниченности для $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$, измеренные в области температуры Кюри.

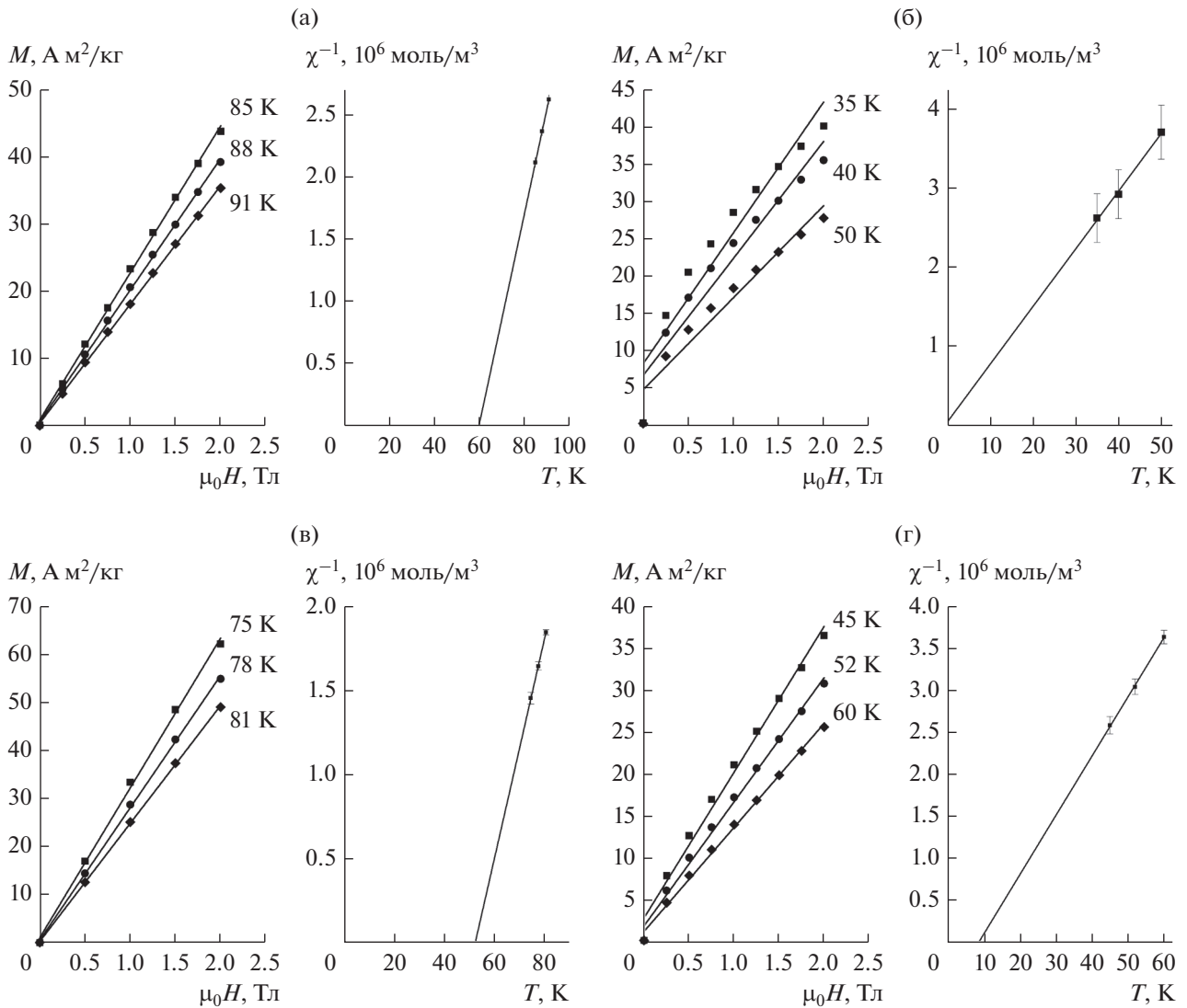


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности $M(\mu_0 H)$ при различных температурах (слева) и температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ (справа) для $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ (а), $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ (б), $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ (в) и $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$ (г).

DyNi [4, 8]. Установлено, что частичная замена Gd на Dy в соединении GdNi значительно увеличила МКЭ, с $-\Delta S_M = 14.5$ Дж/(кг К) при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл в GdNi до $-\Delta S_M = 17$ Дж/(кг К) при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$. Гидрирование также немного увеличило МКЭ, до значения $-\Delta S_M = 17.5$ Дж/(кг К) в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл. И наоборот, частичная замена Dy на Gd в соединении DyNi уменьшила МКЭ с $-\Delta S_M = 18$ Дж/(кг К) в DyNi и $-\Delta S_M = 15.5$ Дж/(кг К) в $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл. Гидрирование $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ еще больше уменьшило МКЭ, до $-\Delta S_M = 12.5$ Дж/(кг К) в $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$ при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл. Различные тенденции в двух сериях соединений могут быть обу-

словлены тем фактом, что соединения имеют различные кристаллические структуры. Напомним, что соединения типа GdNi кристаллизуются в орторомбическом типе структуры CгВ, в то время соединения типа DyNi кристаллизуются в орторомбическом типе структуры FeB [5, 6]. Важно отметить, что полученные значения максимума МКЭ в исследованных соединениях превышали значения, которые при тех же условиях демонстрируют, к примеру, такие редкоземельные металлы, как Er, у которого температура магнитного фазового перехода находится в рассматриваемом диапазоне температур [16].

Максимальное значение МКЭ зависит от величины приложенного магнитного поля. Так, для

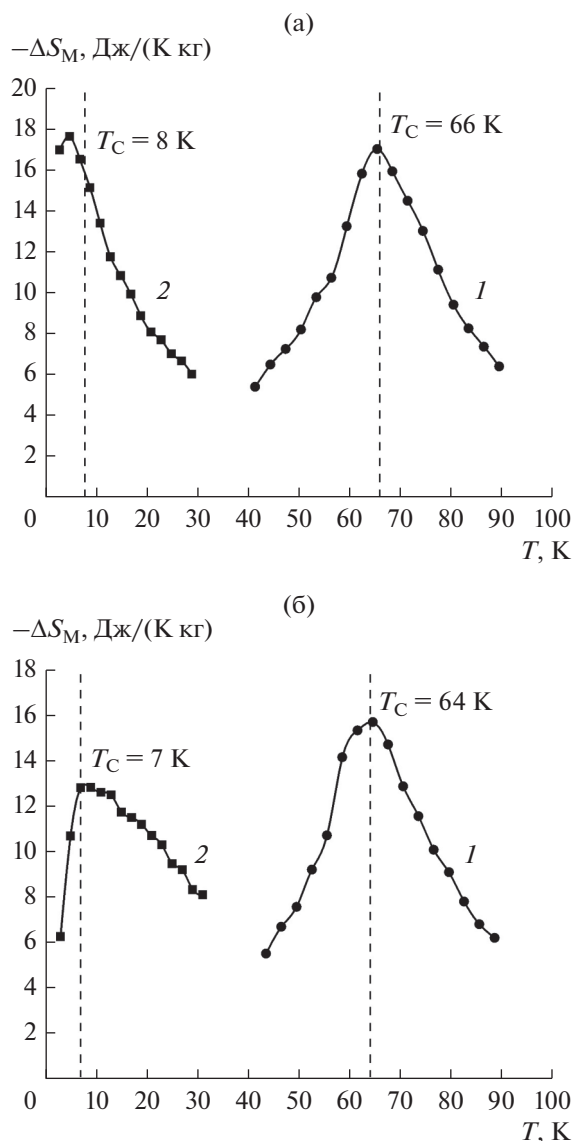


Рис. 4. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии $-\Delta S_M$ в соединениях: а – $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ (кривая 1) и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ (кривая 2), б – $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ (кривая 1) и $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$ (кривая 2); $\mu_0\Delta H = 5$ Тл.

гидрида $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ при $\mu_0\Delta H = 7$ Тл максимальная величина МКЭ составила $-\Delta S_M = 25$ Дж/(кг К). Это значение превышает соответствующее значение у исходного сплава $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ ($-\Delta S_M = 21$ Дж/(кг К)). В то же время во внешних магнитных полях до 2 Тл у гидрида $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ максимальная величина МКЭ $-\Delta S_M = 5.5$ Дж/(кг К). Исходное соединение $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ при тех условиях продемонстрировало магнитокалорический эффект, равный $-\Delta S_M = 9$ Дж/(кг К). Такое поведение МКЭ в зависимости от величины внешнего магнитного поля (при $\mu_0\Delta H = 2$ и 7 Тл) связано,

вероятно, с влиянием магнитокристаллической анизотропии на величину МКЭ благодаря наличию в составе исследуемых образцов высокоанизотропных ионов Dy^{3+} [17–19]. Ранее было показано [20], что величина МКЭ в соединениях типа RNi сильно зависит в том числе и от особенностей микроструктуры образцов, подвергнутых обработке.

Сравнивая зависимости $-\Delta S_M(T)$ соединения $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ и его гидрида $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$, можно заметить, что в исходном соединении $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ кривая $-\Delta S_M(T)$ симметрична относительно T_C (см. рис. 4б), в то время как в гидриде зависимость $-\Delta S_M(T)$ приобретает ярко выраженный асимметричный вид. При температурах выше температуры Кюри величина МКЭ меняется слабо (зависимость $-\Delta S_M(T)$ имеет плато (см. рис. 4б)). Стоит отметить, что “эффект плато” характерен для неоднородных магнетиков и, как правило, является прямым следствием влияния неоднородностей на величину магнитокалорического эффекта (в нашем случае – атомов водорода, внедренных в междоузлия кристаллической решетки) [21, 22]. Получение новых материалов с “эффектом плато” является крайне важным для практического использования подобных материалов в магнитных рефрижераторах и других тепловых устройствах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были получены следующие основные результаты.

1. Исследовано комбинированное влияние атомов замещения (в подрешетке редкоземельного иона) и легирования водородом на магнитные и магнитокалорические свойства соединений $GdNi$ и $DyNi$.

2. Установлено, что внедрение трех атомов водорода в кристаллическую решетку исходных соединений $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ и $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$ оказывает сильное влияние на температуру магнитного упорядочения, смещая ее в область температур 7...8 К.

3. Вычисленные парамагнитные точки Кюри коррелируют с температурами Кюри: их величина снижается в результате гидрирования. Установлено, что во всех соединениях, кроме $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$, преобладают положительные обменные взаимодействия.

4. Найдено, что и атомы замещения, и атомы внедрения способствуют сохранению высоких значений МКЭ в соединениях $GdNi$ и $DyNi$ (несмотря на значительное увеличение межатомных расстояний при введении атомов водорода в их кристаллическую решетку).

5. Обнаружено, что гидрид $Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$ с высоким содержанием водорода, а также высо-

ким содержанием анизотропных ионов Dy^{3+} , демонстрирует “эффект плато” на температурной зависимости МКЭ в исследованных магнитных полях и может быть отнесен к классу неоднородных магнетиков.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.Н. Вербецкому, А.В. Андрееву и В.Б. Чжан за помощь в работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00773).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gschneidner K.A., Jr, Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* // Rep. Prog. 2005. V. 68. № 6. P. 1479. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>
2. *Tanaeva I.A., Ikeda H., Van Bokhoven L.J.A et al.* // Cryogenics. 2003. V. 43. № 8. P. 441. [https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(03\)00099-7](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(03)00099-7)
3. *Kumar P., Suresh K.G., Nigam A.K., Gutfleisch O.* // J. Phys. D. 2008. V. 41. № 24. P. 245006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/24/245006>
4. *Tripathy S.K., Suresh K.G., Nirmala R. et al.* // Solid State Commun. 2005. V. 134. № 5. P. 323. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.01.047>
5. *Walline R.E., Wallace W.E.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 6. P. 1587. <https://doi.org/10.1063/1.172612741>
6. *Abrahams S.C., Bernstein J.L., Sherwood R.C. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. № 10. P. 1069. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90129-5)
7. *Chzhan V.B., Kurganskaya A.A., Tereshina I.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 264. Article No. 124455. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124455>
8. *Smarzhevskaya A.I., Iwasieczko W., Verbetsky V.N., Nikitin S.A.* // Phys. Status Solidi C. 2014. V. 11. № 5–6. P. 1102. <https://doi.org/10.1002/pssc.201300728>
9. *Лушников С.А., Терешина И.С., Вербицкий В.Н.* // ФТТ. Т. 61. № 1. С. 81. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46897.189>
10. *Iwasieczko W., Drulis H., Yaropolov Y.L. et al.* // J. Alloys Compounds. 2011. V. 509. № 3. P. 827. <https://doi.org/10.1016/j.jal.com.2010.10.140>
11. *Yaropolov Y.L., Andreenko A.S., Nikitin S.A. et al.* // J. Alloys Compounds. 2011. V. 509. Suppl. 2. P. S830. <https://doi.org/10.1016/j.jal.com.2011.01.047>
12. *Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Politova G. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. Article No. 22553. <https://doi.org/10.1038/srep22553>
13. *Duc N.H.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1997. V. 24. P. 339.
14. *Tereshina E.A., Yoshida H., Andreev A.V. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 2007. V. 76. Suppl. A. P. 82. <https://doi.org/10.1143/JPSJS.76SA.82>
15. *Rana P., Verma U.P.* // Int. Scholarly Research Notices. 2014. V. 2014. Article ID 763401. <https://doi.org/10.1155/2014/763401>
16. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The Magnetocaloric Effect and Its Applications, Bristol: Inst. of Phys., 2003.
17. *de Oliveira N.A., von Ranke P.J.* // Phys. Rep. 2010. V. 489. № 4–5. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.12.006>
18. *Tereshina I., Politova G., Tereshina E. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 200. № 9. Article No.092012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/9/092012>
19. *Pankratov Yu., Skourski Y.V., Tristan N.V. et al.* // J. Alloys Compounds. 2001. V. 322. P. 42. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01170-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01170-7)
20. *Rajivgandhi R., Chelvane J.A., Nigam A.K. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 418. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.052>
21. *Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 113. № 7. P. 073907. <https://doi.org/10.1063/1.4792306>
22. *Романов А.Ю., Силин В.П.* // ФММ. 1997. Т. 83. № 2. С. 111.