

05,11,01

Влияние структурных неоднородностей и газообразующих примесей на функциональные свойства высокочистых редкоземельных металлов

© И.С. Терёшина¹, В.Б. Чжан²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: irina_tereshina@mail.ru

В работе исследованы редкоземельные металлы (РЗМ) — гадолиний и диспрозий, а также системы Gd–H и Dy–H, в которых магнитные фазовые переходы типа „порядок–порядок“, „порядок–беспорядок“ сопровождаются значительным магнитокалорическим эффектом. Материалы получены в различном структурном состоянии. Установлено существенное различие их функциональных свойств в зависимости от особенностей структурного состояния, а также от наличия газообразующей примеси. Для образцов Gd с зёрнами размером ~ 200 nm, получено экспериментальное и теоретическое доказательство повышения температуры Кюри в результате наводороживания, в то время как в Dy температуры магнитных фазовых переходов практически не изменяются.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00612.

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45983.10M

1. Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) представляют собой уникальную группу металлов для изучения магнитных свойств благодаря разнообразию магнитных структур, особенностям фазовых переходов, а главное, максимальному значению величины магнитного момента атомов (ионов) [1]. В технике эффективно используются такие свойства РЗМ как: огромная магнитная анизотропия, высокая намагниченность насыщения, гигантская магнитострикция [2–4]. Материалы, обладающие комплексом таких особых физических свойств, могут быть также использованы в современном промышленном производстве при разработке экологически чистых технологий и при создании альтернативных источников и преобразователей энергии. Одной из перспективных новых технологий является технология магнитного охлаждения, в основе которой лежит магнитокалорический эффект (МКЭ) [5,6].

Описанию магнитокалорических свойств гадолиния и других РЗМ в литературе уделено большое внимание [1,5–13]. Измерения МКЭ были сделаны на моно-, микро- и нанокристаллических образцах разной степени чистоты. Данное обстоятельство значительно затрудняет возможность сравнения результатов, полученных разными авторами. Структурное состояние и наличие примесей (особенно газообразующих) отражается на магнитных, электрических и механических свойствах, затрудняет понимание тех физических процессов, которые происходят в металле в области фазовых переходов. Контролируемое введение примеси в высокочистый металл позволяет определить ее влияние на конкретное

физическое свойство исследуемого вещества [14–16]. Подобных систематических исследований магнитокалорических свойств РЗМ ранее не проводилось. В данной работе основное внимание уделено взаимодействию гадолиния и диспрозия с водородом, а также исследованию МКЭ в исходных образцах (в различном структурном состоянии) и образцах после водородной обработки. Цель исследования заключается в установлении закономерностей влияния гидрирования на магнитокалорические свойства высокочистых РЗМ.

2. Методика эксперимента

Технология получения и структурные характеристики гадолиния и диспрозия с пониженным содержанием газообразующих примесей подробно описаны в работах [8,10,17]. Чистота металлов составляла 99.96 mass.% (при анализе на наличие 76 элементов, включая газообразующие). Образцы для исследования и проведения процедуры гидрирования были вырезаны из центральной части дистиллята, а также препарированы с его поверхности. Металлы гидрировали с использованием установки типа Сивертса. В результате были получены следующие образцы GdH_x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0$) и DyH_x ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$). Магнитокалорический эффект изучался прямым методом в полях от 0 до 1.8 Т на установке MagEq MMS 901 (AMT&Co), а также косвенным методом из анализа полевых зависимостей намагниченности (проводился расчет изменения магнитной части энтропии ΔS_M , используя соотношение Максвелла) [18]. Измерения намагниченности проводились с использованием стандартного оборудования PPMS-9

Таблица 1. Параметры решетки и объем элементарной ячейки Gd, α -GdH_x ($x = 0.1, 0.2$) и Dy

Образец	a, nm	c, nm	V, nm^3
Gd	0.3636	0.5782	0.0659
α -GdH _{0.1}	0.3640	0.5778	0.0663
α -GdH _{0.2}	0.3646	0.5783	0.0666
Dy	0.3592	0.5645	0.0631

в интервале температур от 4.2 К до 330 К, а также, в отдельных случаях, с использованием Биттеровского магнита в магнитных полях до 10 Т. Для определения температур магнитных фазовых переходов был применен термомангнитный анализ.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгеноструктурные исследования

Исходные Gd и Dy, а также гидрированные GdH_x и DyH_x были исследованы с помощью метода рентгеновской дифракции, главным образом, с поверхности образцов. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что исходные образцы Gd и Dy, а также твердые растворы α -GdH_x ($x = 0.1, 0.2$) являются однофазными и имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую структуру (пространственная группа $P6_3/mcc$). Их структурные характеристики (см. табл. 1) хорошо согласуются с литературными данными [1,6,15]. Введение водорода в кристаллическую решетку гадолиния приводит к увеличению параметров a и c . Для твердого раствора α -GdH_{0.2} было обнаружено увеличение объема элементарной ячейки при гидрировании на $\Delta V/V \sim 1\%$.

Установлено также, что образцы GdH_x ($x > 0.2$) и DyH_x являются двухфазными. Помимо основной фазы твердого раствора α -RH_x была обнаружена кубическая фаза β -RH₂, что подтверждается информацией, полученной из анализа диаграммы состояния R–H [19]. Данные о предельной концентрации водорода в твердых растворах Dy при комнатной температуре в литературе отсутствуют. Обнаружено, что повышение концентрации водорода (x) в образцах Dy до $x = 0.5–0.6$ приводит к увеличению объема элементарной ячейки на величину $\Delta V/V \sim 0.2\%$, после чего объем практически не меняется.

3.2. Исследования магнитокалорических свойств

3.2.1. Gd и GdH_x. В данной работе было проведено сравнительное исследование МКЭ для нескольких образцов гадолиния в различном структурном состоянии. Все исследуемые образцы имели одинаковую форму в виде пластин с размерами $2 \times 4 \times 8 \text{ mm}$. МКЭ измерялся прямым методом. Прежде всего был исследован поли-

кристаллический Gd коммерческой чистоты (см. рис. 1, кривая 1) [20]. Мы также использовали дистиллированный Gd, вырезанный параллельно (кривая 2) и перпендикулярно (кривая 3) направлению роста дистиллята (для наглядности см. рис. 1 в работе [8]). Дистиллированный Gd имеет сложную структуру, состоящую из нити-подобных кристаллов с поперечным размером от 0.5 до 2.5 μm , выстроенных в направлении роста дистиллята и внедренных в мелкозернистую матрицу с размером зерен от 30 до 100 nm.

Как видно из рис. 1 максимальная величина МКЭ для дистиллированного Gd, в случае, когда магнитное поле ($\mu_0\Delta H = 1.8 \text{ T}$) прикладывалось вдоль направления роста дистиллята превосходит на 0.5 К величину МКЭ в поликристаллическом образце. Следовательно, структурное состояние оказывает заметное влияние на величину МКЭ (увеличение МКЭ намного превосходит погрешность измерений). Наличие примесей в образце приводит к расширению пика на кривых $\Delta T_{\text{ad}}(T)$. Более того, для дистиллированного Gd температура, при которой наблюдается максимум МКЭ (температура Кюри T_C) ниже, чем для образца коммерческой чистоты — 291 и 293 К соответственно.

Чтобы более детально изучить явление зависимости T_C от содержания примеси, нами были проведены исследования на образцах Gd в форме иглы, механически выделенных из периферийного участка дистиллята. Исходные образцы состояли из кристаллитов со средним размером зерна 200 nm, образующих столбчатую структуру [15]. Гидрированные образцы сохраняли структуру исходных, однако размер зерен в твердых растворах α -GdH_x увеличивался до 400–500 nm (в результате нагрева во время процедуры гидрирования). Измерения МКЭ проводились косвенным методом. Проводился анализ полевых зависимостей намагниченности, как для

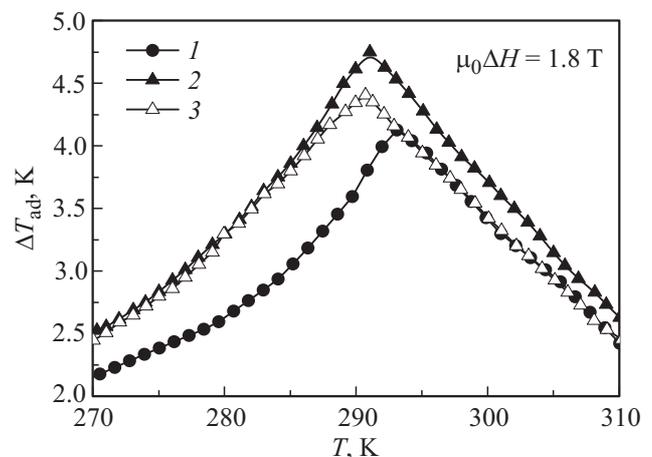


Рис. 1. Магнитокалорический эффект в поликристаллическом Gd коммерческой чистоты (кривая 1) [17] и в дистиллированном Gd (кривые 2 и 3) в случае, когда магнитное поле ($\mu_0\Delta H = 1.8 \text{ T}$) прикладывалось вдоль и перпендикулярно направлению роста дистиллята соответственно.

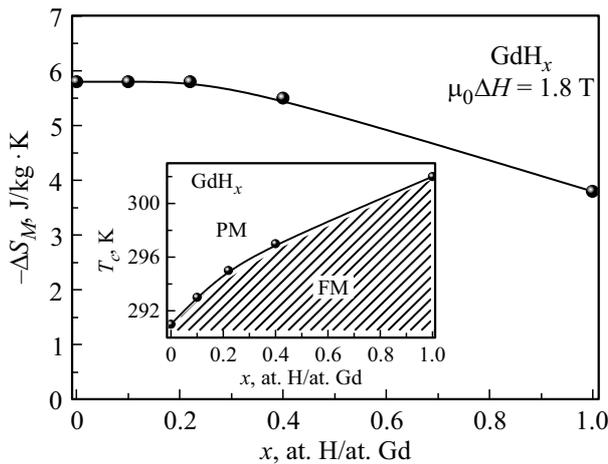


Рис. 2. Изменение магнитной части энтропии ($-\Delta S_M$) в гидрированном Gd (при $\mu_0\Delta H = 1.8$ Т) как функция концентрации водорода в образце (x). Вставка к рисунку: концентрационная зависимость температуры Кюри T_C в Gd после гидрирования.

определения МКЭ, так и для определения температуры Кюри с помощью метода Белова–Аррота [21].

Рис. 2 показывает зависимость МКЭ (при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 1.8 Т) и температуры Кюри от содержания водорода в образцах. Было установлено, что в однофазных образцах Gd, α -GdH_{0.1}, α -GdH_{0.2} МКЭ сохраняет свои значения, однако присутствие второй фазы в образцах GdH_{0.4} и GdH_{1.0}, которое подтверждается данными рентгеноструктурного фазового анализа, приводит к снижению значений МКЭ. Несколько иная тенденция наблюдается для температуры Кюри: с увеличением содержания водорода в образцах температура Кюри возрастает (см. вставку к рис. 2).

Для того, чтобы исследовать физические механизмы, ответственные за повышение температуры Кюри, индуцированные водородом в Gd, нами были проведены расчеты из первых принципов. Два из наиболее сильных взаимодействий в парах Gd–Gd характеризуются величинами обменных интегралов J_1 (межплоскостной) и J_2 (внутриплоскостной). Локализованный характер магнитных моментов и слабая магнитная анизотропия делают Gd гайзенберговской системой, которая описывается в простейшем случае взаимодействием двух локализованных магнитных моментов. При проведении теоретических расчетов, были использованы экспериментально полученные значения отношения c/a ГПУ-структуры для Gd и GdH_{0.2}. Обменные интегралы определялись с помощью методов, подробно описанных в работе [15]. Абсолютное значение T_C было получено в приближении среднего поля из уравнения $k_B T_C = 3/2 J_0$, где полный эффективный обменный интеграл J_0 представляет собой сумму $J_0 = \sum_i J_{0i}$. Введение 0.2 ат.Н/ф. у. изменяет объем элементарной ячейки на $\Delta V/V = 1\%$, при этом рассчитанные значения магнитных моментов, приходящихся на атом Gd, изменяются незначительно (см. табл. 2).

Таблица 2. Магнитные характеристики Gd и α -GdH_{0.2}. M — магнитный момент на атом гадолиния, J_1 и J_2 обменные интегралы, ΔT_C — изменение температуры Кюри

Материал	M , μ_B/Gd	J_1 , meV	J_2 , meV	ΔT_C , К (расчитанное)	ΔT_C , К (экспериментальное)
Gd	7.459	2.49	2.70	4.5	5.3
α -GdH _{0.2}	7.461	2.50	2.72		

Значения обменных интегралов J_1 и J_2 также показаны в табл. 2. Установлено, что разница в величине T_C Gd и GdH_{0.2} составляет 4.5 К. Такой рост температуры Кюри хорошо согласуется с экспериментально полученными данными. Повышение температуры Кюри при наводороживании является электронным эффектом, связанным с расширением кристаллической решетки Gd.

3.2.2. Dy и DyH_x. Установлено, что в Dy значительный магнитокалорический эффект наблюдается не только в области температуры Нееля T_N (переход антиферромагнетик (АФМ)–парамагнетик (ПМ)), но и при переходе ферромагнетик (ФМ)–антиферромагнетик (АФМ) вблизи температуры θ . Такие магнитные фазовые переходы наблюдаются и в других РЗМ [1], а также в их сплавах и вызывают повышенный интерес исследователей [22–29]. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость величины МКЭ от содержания водорода в образце (x) при T_N для ряда составов DyH_x ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$). Прямые измерения МКЭ сублимированного диспрозия и его образцов после гидрирования в магнитных полях до 1.8 Т показали, что величина МКЭ уменьшается вблизи температуры Нееля от $\Delta T_{ad} = 1.5$ К до $\Delta T_{ad} = 0.9$ К при изменении состава x от 0 до 1.2 ат.Н/ат. Dy соответственно. Уменьшение величины МКЭ обусловлено тем, что все полученные образцы

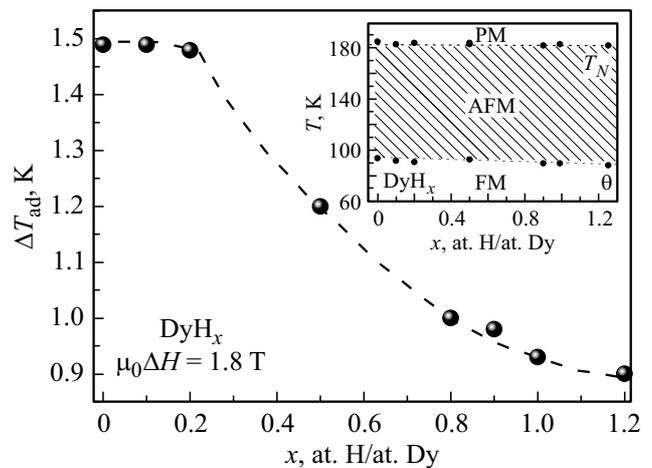


Рис. 3. Концентрационная зависимость МКЭ от содержания водорода (x) для DyH_x в магнитном поле 1.8 Т. На вставке: концентрационная зависимость температуры Нееля и температуры θ от содержания водорода.

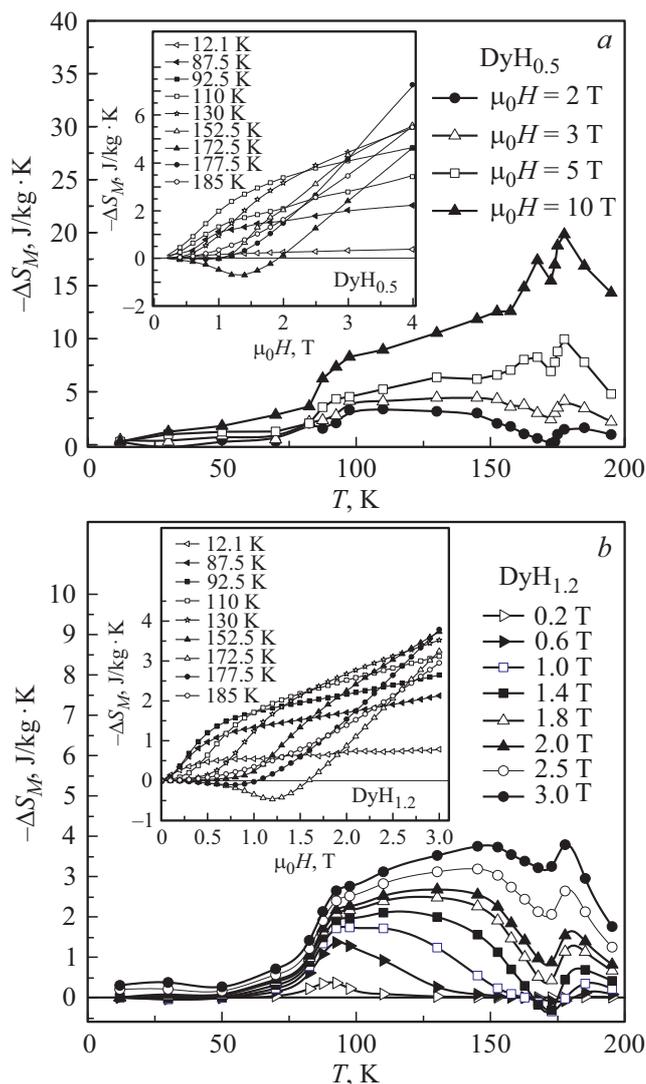


Рис. 4. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии $\text{DyH}_{0.5}$. На вставке: полевые зависимости МКЭ $\text{DyH}_{0.5}$ (a). Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии $\text{DyH}_{1.2}$. На вставке: полевые зависимости МКЭ $\text{DyH}_{1.2}$ (b).

DyH_x содержат вторую фазу $\beta\text{-DyH}_2$ или ее следы. На вставке к рис. 3 приведена концентрационная зависимость температуры Нееля и температуры перехода из АФМ- в ФМ-состояние (θ) от содержания водорода (x) в образцах DyH_x . Видно, что введение водорода не оказывает заметного влияния на температуры магнитных фазовых переходов [30].

Из экспериментальных данных полевых зависимостей намагниченности $M(H)$, полученных при различных температурах для образцов DyH_x , была оценена величина МКЭ косвенным методом. На рис. 4 приведены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии гидрированных образцов $\text{DyH}_{0.5}$ (a) и $\text{DyH}_{1.2}$ (b), измеренные в магнитных полях до 10 и 3 Т соответственно. Аналогичные данные для исход-

ного сублимированного Dy приведены в работе [10]. На вставках к рис. 4 показаны полевые зависимости $-\Delta S_M(H)$. Величина приложенного внешнего магнитного поля играет важную роль при исследовании МКЭ в диспрозии. В полях меньше критического переход в ПМ состояние происходит из АФМ, в то время как в полях выше критического, этот переход происходит из ФМ-фазы. Такое сложное поведение отражается на полевых зависимостях МКЭ. В слабых магнитных полях (при $\mu_0 H < 2$ Т) можно наблюдать отрицательный МКЭ в температурном интервале 165–180 К, в то время, как с увеличением приложенного поля эффект становится только положительным.

Анализ температурных зависимостей $-\Delta S_M(T)$ показывает, что все те особенности, которые наблюдались нами для дистиллированного Dy [10] сохраняются и для гидрированного образца $\text{DyH}_{0.5}$. Оба образца демонстрируют скачок в области температуры θ , затем постоянство МКЭ („плато“) в широкой области температур от 90 до 150 К. Далее, при приближении к T_N МКЭ демонстрирует пик, связанный с разрушением геликоидальной АФМ-структуры под действием внешнего магнитного поля и формированием ФМ-структуры. Максимального значения МКЭ достигает в точке Нееля в сильных магнитных полях ($\mu_0 H > 2$ Т). Во внешнем магнитном поле равно 10 Т кривые $-\Delta S_M(H)$ не выходят на насыщение для образцов Dy и $\text{DyH}_{0.5}$, и величина МКЭ на кривой $-\Delta S_M(T)$ в точке Нееля составляет 35.7 J/kg·K и 20.1 J/kg·K для Dy [10] и $\text{DyH}_{0.5}$ соответственно. В образце с наибольшим содержанием водорода $\text{DyH}_{1.2}$ МКЭ достигает максимального значения $-\Delta S_M = 3.8$ J/kg·K только в магнитном поле 3 Т вблизи температуры Нееля (см. рис. 4, b).

Таким образом, сложное поведение МКЭ в зависимости от температуры и величины приложенного поля наблюдалось в гидрированных образцах диспрозии, несмотря на присутствие второй фазы, влияние которой сказывалось, главным образом, на величине эффекта (поскольку $\beta\text{-DyH}_2$ — антиферромагнетик с $T_N = 3.5$ К).

4. Заключение

В работе исследовано влияние структурного состояния и газообразующей примеси (водорода) на величину МКЭ и на температуры магнитных фазовых переходов для двух РЗМ — гадолиния и диспрозия, с высокими температурами магнитного упорядочения и наиболее важных как с практической (гадолиний), так и с фундаментальной (диспрозий) точек зрения. Установлено, что магнитокалорические характеристики Gd и Dy крайне чувствительны к обоим факторам. Учет данных факторов важен при проведении сравнительных экспериментов и теоретических расчетов. Установлены основные закономерности влияния водорода на величину МКЭ: для однофазных образцов и образцов со следами второй фазы величина эффекта сохраняется.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН Г.С. Бурханову, проф. Г. Друлису (Польша, Институт низких температур и структурных исследований), С. Хмелевскому и А.Б. Михайловой за помощь в работе.

Список литературы

- [1] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. МГУ, М. (1989). 247 с.
- [2] K.N.R. Taylor. *Adv. Phys.* **20**, 551 (1971).
- [3] A.E. Clark. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. N.H. Publishing Comp. (1979). 231 p.
- [4] К.П. Белов. Магнитострикционные явления и их приложения. Наука, М. (1987). 240 с.
- [5] A. Kitanovski, J. Turek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš. *Magnetocaloric Energy Conversion From Theory to Applications*. Cham: Springer International Publishing Switzerland (2015). 456 p.
- [6] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. *The magnetocaloric effect and its application*. Institute of Physics Publishing. Bristol, Philadelphia (2003). 480 p.
- [7] S.Y. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. *Phys. Rev. B* **57**, 3478 (1998).
- [8] G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, E.A. Tereshina, I.S. Tereshina, G.A. Politova, V.B. Chzhan, D. Badurski, O.D. Chistyakov, M. Paukov, H. Drulis, L. Havela. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 242402 (2014).
- [9] A.S. Chernyshov, A.O. Tsokol, A.M. Tishin, K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky. *Phys. Rev. B* **71**, 184410 (2005).
- [10] Г.С. Бурханов, В.Б. Чжан, Г.А. Политова, Я. Цвик, Н.Б. Кольчугина, И.С. Терёшина. *Докл. АН* **467**, № 6, 649 (2016).
- [11] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina, S.V. Taskaev. *J. Alloys Comp.* **676**, 601 (2016).
- [12] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina. *Solid State Phenomena* **215**, 113 (2014).
- [13] А.К. Муртазаев, И.К. Камиллов, К.Ш. Хизриев. *ФТТ* **43**, 4, 659 (2001).
- [14] K.A. Gschneidner. *J. Alloys Comp.* **193**, 1 (1993).
- [15] E.A. Tereshina, S. Khmelevskiy, G. Politova, T. Kaminskaya, H. Drulis, I.S. Tereshina. *Sci. Rep.* **6**, 22553 (2016).
- [16] P. Vajda. *J. Alloys Comp.* **404–406**, 131 (2005).
- [17] G.G. Devyatikh, G.S. Burkhanov. *High-Purity Refractory Rare-Earth Metals*. Int. Sci. Publ. Cambridge (1997). 180 p.
- [18] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *J. Appl. Phys.* **86**, 565 (1999).
- [19] *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение. М. Т. 2. (1997). с. 371, 687.*
- [20] R. Gimaev, D. Kopeliovich, Yu. Spichkin, A. Tishin. *J. Magn. Magn. Mater.* (2018). In Press.
- [21] V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner jr., V.K. Pecharsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2453 (2011).
- [22] E.A. Tereshina, H. Yoshida, A.V. Andreev, I.S. Tereshina, K. Koyama, T. Kanomata. *J. Phys. Soc. Jpn. A* **76**, 82 (2007).
- [23] E.A. Tereshina, A.V. Andreev, J. Kamarad, H. Drulis. *J. Alloys Comp.* **492**, 1 (2010).
- [24] A.G. Kuchin, N.V. Mushnikov, M.I. Bartashevich, O. Prokhenko, V.I. Khrabrov, T.P. Lapina. *J. Magn. Magn. Mater.* **313**, 1 (2007).
- [25] W. Iwasieczko, A.G. Kuchin, H. Drulis. *J. Alloys Comp.* **392**, 44 (2005).
- [26] E.A. Tereshina, A.V. Andreev, H. Drulis, S. Danis. *IEEE Transact. Magn.* **44**, 11, 4210 (2008).
- [27] E.A. Tereshina, A.V. Andreev, J. Kamarad, O. Isnard, K. Watanabe. *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 216004 (2011).
- [28] С.А. Никитин, И.С. Терёшина, Н.Ю. Панкратов, Е.А. Терёшина, Ю.В. Скурский, К.П. Скоков, Ю.Г. Пастушенков. *ФТТ* **43**, 9, 1651 (2001).
- [29] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, K.P. Skokov, T. Palewski, V.V. Zubenko, I.V. Telegina, V.N. Verbetsky, A.A. Salamova. *J. Alloys Comp.* **350**, 264 (2003).
- [30] V. Chzhan, I. Tereshina, G. Burkhanov, G. Politova, H. Drulis. *Web of Conferences* (2018). In Press.