

05

Магнитные свойства гидридов соединений $RNi_{1-x}Si_x$ ($R - Dy, Gd, x = 0.05, 0.02$)

© С.А. Лушников, И.С. Терешина, В.Н. Вербецкий

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

E-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2018 г.)

Исследованы магнитные свойства ИМС $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ и гидридов на их основе. Установлено, что частичное замещение атомов Ni атомами Si не вызывает значительного изменения магнитных характеристик, таких как температура Кюри. В то же самое время, внедрение водорода в кристаллическую решетку соединений $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ приводит к значительному понижению температуры Кюри, ослаблению обменных взаимодействий, вследствие значительного увеличения объема элементарной ячейки (свыше 20%) и увеличения расстояний между магнитоактивными ионами. Магнетизм как исходных, так и гидрированных составов в основном определяется вкладом от подсистемы редкоземельных ионов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00639.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46897.189

1. Введение

В последнее время активно проводятся исследования магнитных свойств соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с кремнием [1,2], а также более сложные соединения, а именно РЗМ (R)– $3d$ -переходный металл (Fe, Co, Ni) — кремний с применением новейших методов исследования, включая измерения в сильных (до 60–100 Т) магнитных полях в области низких температур [3–12].

Соединения РЗМ с Si кристаллизуются в структурном типе FeV или CrV [13,14]. Важно, что такой же тип структуры имеют и соединения РЗМ с никелем (RNi), которые активно взаимодействуют с водородом с образованием гидридных фаз, содержащих 3–4 атома водорода на формульную единицу интерметаллида. Известно [15–17], что гидрирование может приводить к значительному изменению магнитных свойств исходных ИМС. В соединениях RNi одновременное легирование кремнием и последующее внедрение водорода в их кристаллическую решетку может изменять температуру Кюри, намагниченность насыщения и магнитную анизотропию.

В настоящей работе исследовали магнитные свойства двух ИМС, а именно $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$, а также гидридов на их основе. Свойства исходных соединений $GdNi$ и $DyNi$ и их гидридов были исследованы ранее [18–20]. Также подробно уже исследовались и процессы взаимодействия RNi с водородом [21].

2. Экспериментальная часть

Образцы интерметаллидов $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ были получены плавкой шихты из чистых

компонентов в электродуговой печи в инертной атмосфере и затем их отжигали в течение 240 h при температуре 600°C в вакууме. Синтез гидридов проводили по волюметрической методике на установке типа Сиверса, с рабочим диапазоном давления водорода до 100 бар. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре с камерой Гинье (Cu_{α} -излучение). Кривые намагничивания были измерены с помощью стандартного оборудования (PPMS-9) в магнитных полях до 5 Т. Образцы были взяты в виде мелкодисперсного порошка.

3. Результаты и обсуждение

Проведенный анализ рентгенографических данных (табл. 1) показал, что выплавленные образцы интерметаллидов и синтезированные гидриды состава $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ являются однофазными. Значения периодов решетки образцов интерметаллических соединений $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ близки к литературным данным [14].

Можно отметить, что введение даже небольшого количества кремния в состав интерметаллидов $GdNi$ и $DyNi$ приводит к изменению их структурных свойств и свойств гидридов на их основе. Например, в случае для $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ при гидридообразовании структурный тип FeV сохраняется и не переходит в CrV как для интерметаллида $DyNi$, в составе которого кремний отсутствует.

Исследование магнитных характеристик полученных образцов проводилось по следующей схеме: измерялись температурные зависимости намагниченности в слабом магнитном поле 0.05 Т, и в сильных магнитных полях 2 и 4 Т в широком интервале температур, охватывающем как область магнитного упорядочения, так и область температур, в которой образцы находились в парамагнитном (разупорядоченном) состоянии. Затем были

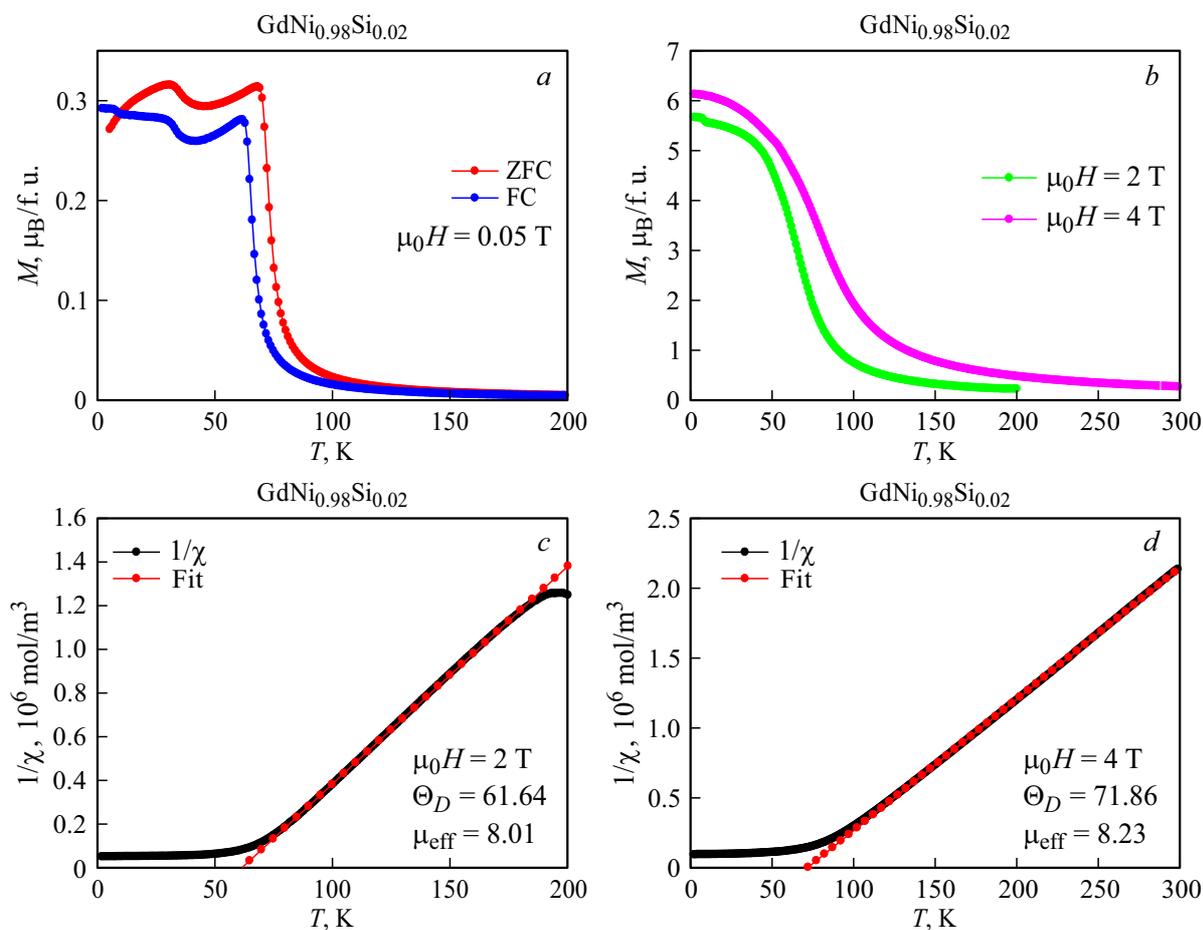
Таблица 1. Рентгенографические данные для интерметаллидов $\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$ и $\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ и гидридов на их основе

Соединение	Тип структуры	a , Å	b , Å	c , Å	$\Delta V/V\%$
$\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$	CrB	3.784(3)	10.33(2)	4.284(3)	—
$\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{H}_{3.0}$	CrB	3.793(2)	10.87(2)	4.980(2)	21.0
$\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$	FeB	7.065(3)	4.187(2)	5.454(3)	—
$\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}\text{H}_{4.0}$	FeB	7.670(2)	4.360(2)	5.990(2)	23.0

Таблица 2. Магнитные характеристики ИМС и их гидридов

Соединение	T_C , К ($\mu_0 H = 0.05$ Т)	Θ_p , К ($\mu_0 H = 4$ Т)	μ_S , μ_B ($\mu_0 H = 4$ Т) $T = 4.2$ К	$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B ($\mu_0 H = 4$ Т)	$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B R^{3+}
GdNi	75	75	6.9	8.3	7.94
$\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$	75	72	6.2	8.23	7.94
$\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{H}_{3.0}$	12	15	5.1	7.9	7.94
DyNi	59	49	5.4	10.4	10.63
$\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$	62	60	7.3	10.43	10.63
$\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}\text{H}_{4.0}$	10	2.3	5.65	10.43	10.63

Примечание. T_C — температура Кюри; Θ_p — парамагнитная температура Кюри; μ_S — магнитные моменты насыщения соединений в расчете на атом РЗМ, $\mu_{\text{эфф}}$ — эффективные магнитные моменты соединений в расчете на атом РЗМ. $\mu_{\text{эфф}}(R^{3+})$ — теоретическое значение $[g_J^2 J(J+1)]^{1/2}$ — эффективных магнитных моментов РЗ-ионов R^{3+} .

**Рис. 1.** Температурная зависимости намагниченности ИМС $\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$ в магнитном поле $\mu_0 H = 0.05$ Т (а) и $\mu_0 H = 2$ и 4 Т (б). Температурная зависимость обратной восприимчивости в магнитном поле $\mu_0 H = 2$ (с) и 4 Т (д).

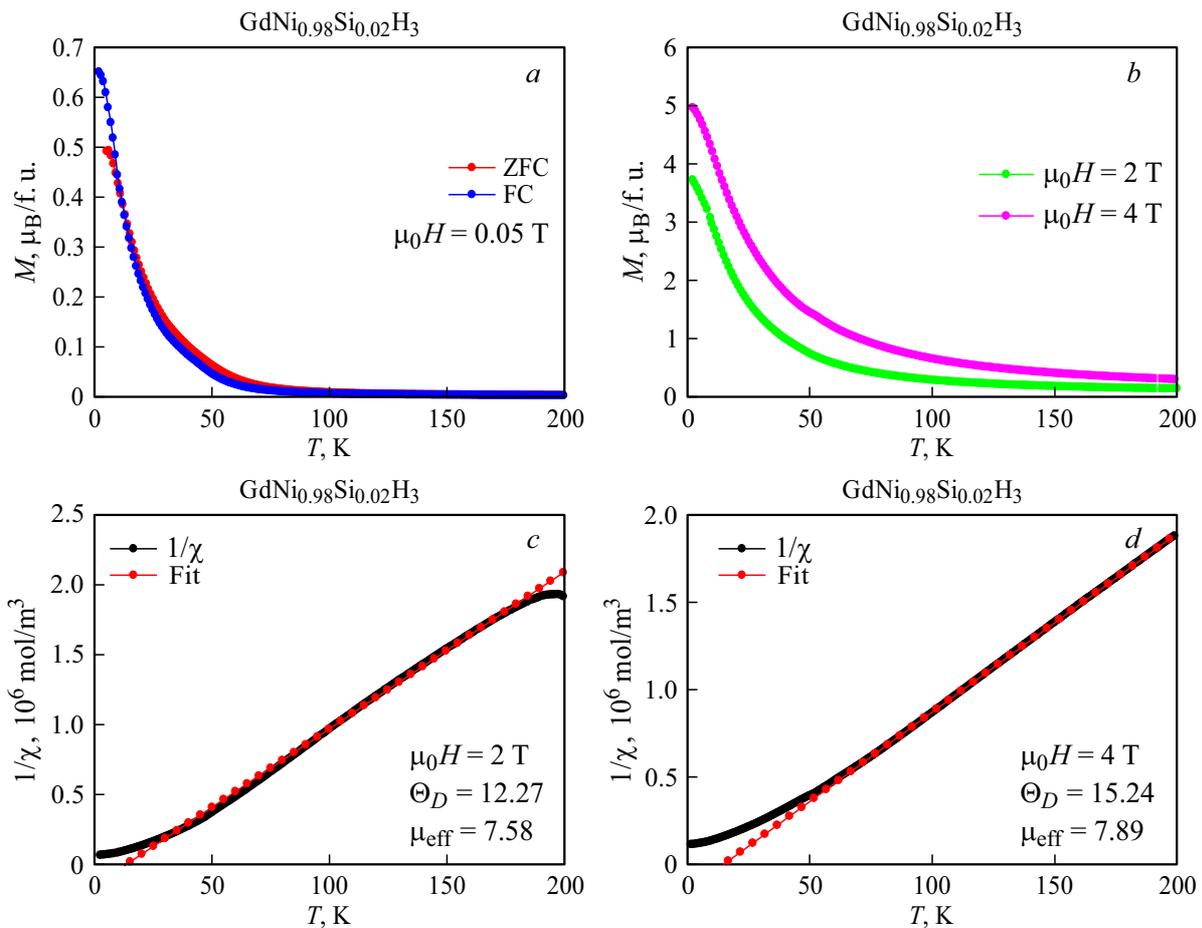


Рис. 2. Температурная зависимости намагниченности ИМС $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_3$ в магнитном поле $\mu_0H = 0.05$ Т (а) и $\mu_0H = 2$ и 4 Т (b). Температурная зависимость обратной восприимчивости в магнитном поле $\mu_0H = 2$ (c) и 4 Т (d).

построены температурные зависимости обратной восприимчивости (по измерениям $M(T)$ в полях 2 и 4 Т) для того, чтобы иметь возможность (в случае выполнения закона Кюри–Вейсса) рассчитать значения эффективных магнитных моментов и парамагнитной температуры Кюри. Экспериментальные кривые $M(T)$ и $1/\chi(T)$ для составов $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$, $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$, $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ представлены на рис. 1–4 соответственно. Данные об основных магнитных характеристиках исследуемых соединений собраны в табл. 2. Для сравнения в табл. 2 показаны результаты исследования ИМС GdNi и DyNi.

Анализ табличных значений дает важную информацию о комбинированном влиянии атомов замещения и атомов внедрения. Прежде всего обсудим данные, касающиеся исходных ИМС, а именно $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ и их базовых составов GdNi и DyNi. Для определения температур Кюри нами использовался терромагнитный анализ. T_C определялась как температура наиболее резкого падения намагниченности ($\mu_0H = 0.05$ Т, см. рис. 1–4, а) при переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное, то есть температура, где dM/dT максимальна. В соединении

с гадолинием $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ не удалось зафиксировать изменение температуры Кюри относительно соединения GdNi, возможно по причине того, что содержания Si в образце невелико. В то же самое время, установлено, что в соединении с диспрозием $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ T_C возросла на три градуса по сравнению с температурой Кюри DyNi. Измерения $M(T)$ проводились, как в режиме ZFC (охлаждение образца в нулевом магнитном поле), так и в режиме FC (охлаждение в магнитном поле). Оба исследуемых образца $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ демонстрируют заметный температурный гистерезис. Более того, для состава с диспрозием характерно сильное отличие низкотемпературного поведения кривых $M(H)$ при ZFC и FC, связанное с движением доменных границ [22] и как следствие наличие в составе высокоанизотропного иона Dy^{3+} .

Второй важной характеристикой ИМС являются магнитные моменты насыщения соединений в расчете на атом РЗМ (μ_S) при температурах вблизи абсолютного нуля. В нашем случае мы указали (см. табл. 2) данные значения для составов $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $\mu_0H = 4$ Т. Следует сразу отметить, что эти значения не совпадают со

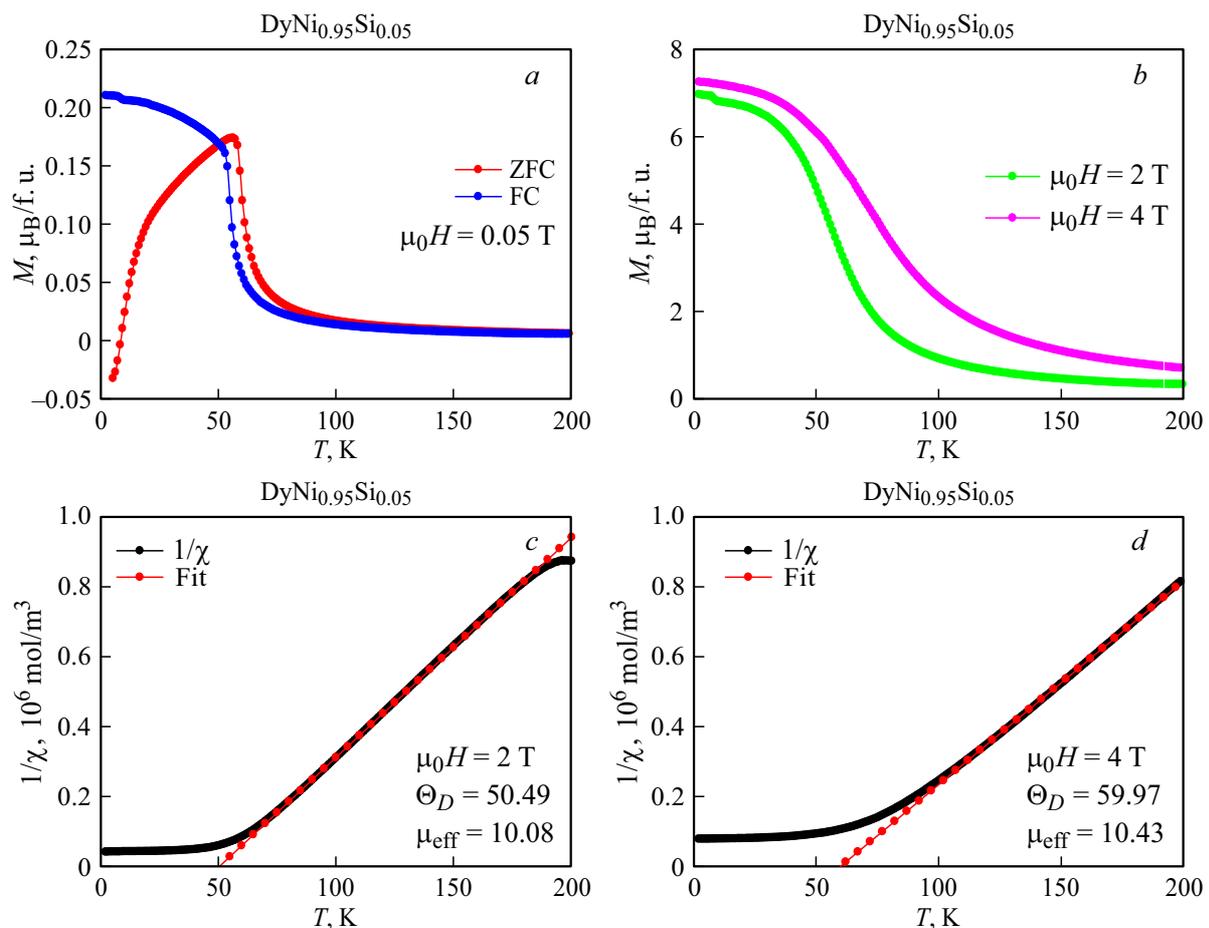


Рис. 3. Температурная зависимости намагниченности ИМС $\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ в магнитном поле $\mu_0 H = 0.05$ Т (а) и $\mu_0 H = 2$ и 4 Т (б). Температурная зависимость обратной восприимчивости в магнитном поле $\mu_0 H = 2$ (с) и 4 Т (д).

значениями, полученными в поле $\mu_0 H = 2$ Т (см. рис. 1, б и 3, б), что свидетельствуют о парапроцессе в области низких температур. Из табл. 2 видно, что частичное замещение атомов Ni атомами Si в ИМС GdNi приводит к небольшому уменьшению магнитного момента насыщения ($6.9\mu_B$ у GdNi и $6.2\mu_B$ у $\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$), вследствие изменения электронной структуры GdNi. В соединениях с диспрозием ситуация не так однозначна, как с гадолинием и магнитные моменты насыщения соединений в расчете на атом РЗМ составляют $5.4\mu_B$ у DyNi и $7.3\mu_B$ у $\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$. Возможно это результат того, что сравниваемые нами данные получены в разных условиях, в то время, как определяемая величина крайне чувствительна к величине приложенного внешнего поля и температуре. В любом случае, следует отметить, что значения магнитных моментов насыщения μ_{extS} соединений DyNi, и $\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ (см. табл. 2) заметно меньше теоретического значения $\mu_0(R^{3+}) = gJ$ магнитного момента Dy ($10.0\mu_B$). Данное явление связано с частичным „замораживанием“ орбитального момента диспрозия кристаллическим полем окружающих атомов.

Поведение парамагнитной температуры Кюри сохраняет отмеченные выше тенденции, а именно, для соеди-

нений GdNi и $\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$ имеет место небольшое ее уменьшение 75 и 72 К соответственно. Большая разница (по причине указанной выше) зафиксирована для DyNi и $\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$, а именно, 49 и 60 К соответственно. Важно, однако, отметить, что эффективные магнитные моменты ($\mu_{\text{эфф}}$) соединений в расчете на атом РЗМ для всех рассмотренных выше соединений ($\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$ и $\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ и их базовых составов GdNi и DyNi) практически совпадают друг с другом (см. табл. 2) и близки к приведенным в литературе данным. Это свидетельствует о том, что атомы никеля не обладают заметным магнитным моментом, вследствие чего магнитные свойства GdNi, DyNi и их замещенных составов $\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$ и $\text{DyNi}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ обусловлены, главным образом, вкладом от магнитных моментов трехвалентных ионов земель. Рассчитанная величина $\mu_{\text{эфф}}$ — эффективного магнитного момента соединений с гадолинием (GdNi и $\text{GdNi}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$) в расчете на атом РЗМ (см. табл. 2) превышает теоретическое значение $\mu_{\text{эфф}} = 7.94\mu_B$ и составляет 8.3 и $8.23\mu_B$, соответственно. Данное явление характерно не только для соединений гадолиния, но и для чистого гадолиния, а также его твердых растворов с водородом [22] и связано с поляри-

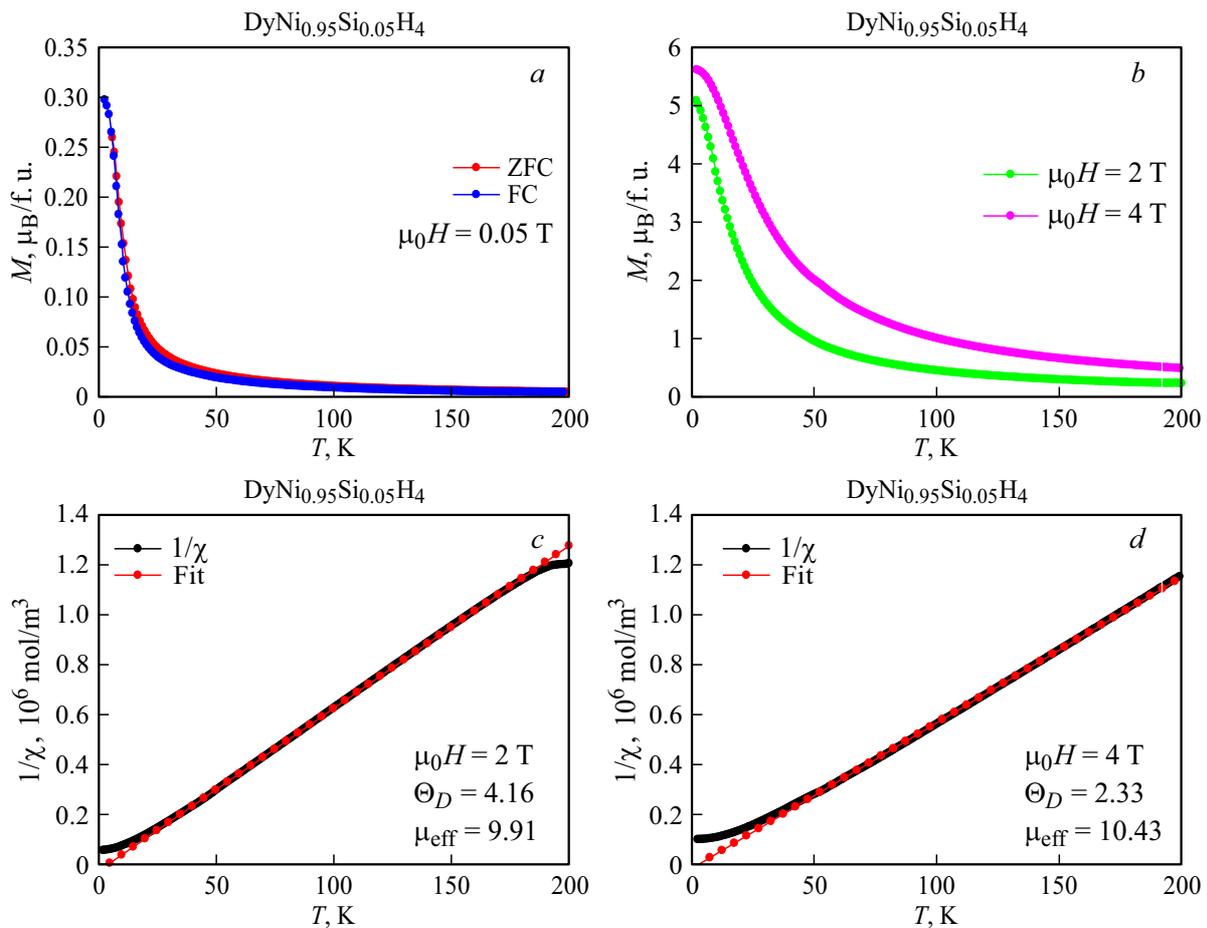


Рис. 4. Температурная зависимости намагниченности ИМС $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_4$ в магнитном поле $\mu_0H = 0.05$ Т (а) и $\mu_0H = 2$ и 4 Т (b). Температурная зависимость обратной восприимчивости в магнитном поле $\mu_0H = 2$ (c) и 4 Т (d).

зацией электронов проводимости. Как видно, введение кремния (полупроводник) несколько снижает величину этого дополнительного вклада в магнитный момент $\mu_{эфф}$, что подтверждает природу наблюдаемого явления.

Внедрение достаточно большого количества водорода в кристаллическую решетку соединений $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ (3 и 4 ат.Н/ф.у. соответственно) приводит к резкому (семикратному) уменьшению температур Кюри (см. табл. 2). Известно, что температуры Кюри в соединениях РЗМ с 3d-переходными металлами содержит три вклада от 3d–3d, 4f–3d и 4f–4f обменных взаимодействий. Данные вклады крайне чувствительны к атомам замещения и внедрения, а также к действию гидростатического давления [23–25].

Как основной результат можно констатировать, что расширение кристаллической решетки более, чем на 20% и увеличение расстояний между магнитоактивными ионами, приводит к ослаблению обменных взаимодействий как внутри подрешеток РЗМ и никеля, так и возможно, между подрешетками.

Исходя из закона Кюри–Вейсса для гидридов $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ были определены парамагнитные температуры Кюри и эффективный маг-

нитный момент, приходящийся на одну молекулу. Для $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$ $\mu_{эфф} = 7.9 \mu_B$ в расчете на атом РЗМ, а $\Theta_p = 15$ К. В то же самое время для $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ $\mu_{эфф} = 10.43 \mu_B$ в расчете на атом РЗМ, а $\Theta_p = 2.3$ К. Видно, что происходит резкое снижение парамагнитной температуры Кюри, что также свидетельствует об ослаблении обменных взаимодействий. Подобное поведение наблюдалось и для гидридов $GdNiH_{3.2}$ и $DyNiH_{3.4}$ полученных и изученных ранее [18].

4. Выводы

Влияние водорода на магнитные свойства ИМС $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ сводится, главным образом, к ослаблению обменных взаимодействий, в результате увеличения межатомных расстояний, и как следствие, к значительному снижению температур перехода из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние. В гидридах $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ температуры такого перехода имеют приблизительно равные значения, 12 и 10 К соответственно, то есть демонстрируют слабую зависимость от состава и содержания водорода. Парамагнитные температуры Кюри, ко-

торые непосредственно характеризуют величину обменных взаимодействий, также демонстрируют снижение, однако их значения отличаются и равны 15 и 2.3 К для $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_{3.0}$ и $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_{4.0}$ соответственно.

Рассчитанные значения магнитных моментов для исходных соединений не меняются после процедуры гидрирования и близки к значениям магнитных моментов свободных ионов РЗМ. Атомы никеля во всех исследованных соединениях практически не несут магнитного момента. Действительно, электронная оболочка атомов никеля ($3d^8$) близка к заполнению. Появление дополнительных электронов, отданных атомами водорода, приводит к ее полному заполнению. Как следствие, магнитный момент подсистемы никеля близок к нулю, обменные взаимодействия ослабевают значительно, основной вклад в магнетизм вносят подсистемы гадолиния и диспрозия.

Список литературы

- [1] P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, J. Rodriguez-Carvajal. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2592 (2011).
- [2] S.A. Shaheen. *J. Appl. Phys.* **63**, 3411 (1988).
- [3] F. Yuan, Y. Mozharivskiy, A.V. Morozkin, A.V. Knotko, V.O. Yapaskurt, M. Pani, A. Provino, P. Manfrinetti. *J. Solid State Chem.* **219**, 247 (2014).
- [4] A.V. Morozkin, A.V. Knotko, V.O. Yapaskurt, P. Manfrinetti, M. Pani, A. Provino, R. Nirmala, S. Quezado, S.K. Malik. *J. Solid State Chem.* **235**, 58 (2016).
- [5] A.V. Andreev, D.I. Gorbunov, Y. Skourski. *J. Alloys Compd.* **694**, 761 (2017).
- [6] E.A. Tereshina, A.V. Andreev. *Intermetallics* **18**, 4, 641 (2010).
- [7] E. Gaudin, B. Chevalier. *J. Solid State Chem.* **180**, 1397 (2007).
- [8] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, E497 (2006).
- [9] B. Chevalier, E. Gaudin. *J. Alloys Compd.* **442**, 149 (2007).
- [10] E. Gaudin, S. Tence, F. Weill, J. Fernandez, B. Chevalier. *Chem. Mater.* **20**, 9, 2972 (2008).
- [11] A.V. Andreev, I.S. Tereshina, D.I. Gorbunov. *J. Alloys Compd.* **621**, 415 (2015).
- [12] A.V. Andreev, M.D. Kuz'min, S. Yoshii. *J. Alloys Compd.* **509**, 5042 (2011).
- [13] S.B. Hendricks, P.R. Kosting. *Z. Kristallogr.* **74**, 511 (1930).
- [14] Р.П. Эллиот. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, М. (1970). 123 с.
- [15] E.A. Tereshina, H. Drulis, Y. Skourski, I.S. Tereshina. *Phys. Rev. B* **87**, 214425 (2013).
- [16] S. Nikitin, I. Tereshina, E. Tereshina, W. Suski. *J. Alloys Compd.* **451**, 1–2, 477 (2008).
- [17] I.S. Tereshina, M. Doerr M, Y. Skourski, E.A. Tereshina, K. Watanabe, I.V. Telegina, H. IEEE Transact. Magn., **47**, 10, 3617 (2011).
- [18] В.Н. Вербецкий, А.С. Андреев, К.О. Бердышев, С.А. Никитин. *Неорганические материалы* **46**, 4, 421 (2010).
- [19] W. Iwasieczko, H. Drulis, Yu.L. Yaropolov, S.A. Nikitin, V.N. Verbetsky. *J. Alloys Compd.* **509**, 827 (2011).
- [20] Ю.Л. Ярополов, В.Н. Вербецкий, С.А. Никитин, А.С. Андреев. *Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии* **8**, 271 (2010).
- [21] Yu. L. Yaropolov, V.N. Verbetsky, V.A. Somenkov, V.P. Glazkov. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 1222 (2011).
- [22] E. A. Tereshina, S. Khmelevskiy, G. Politova, T. Kaminskaya, H. Drulis, I.S. Tereshina. *Sci. Rep.* **6**, 22553 (2016).
- [23] E.A. Tereshina, A.V. Andreev, J. Kamarad, H. Drulis. *J. Alloys and Compd.* **492**, 1–2, 1 (2010).
- [24] E.A. Tereshina, H. Yoshida, A.V. Andreev, I.S. Tereshina, K. Koyama, T. Kanomata. *J. Phys. Soc. Jpn* **76**, 82 (2007).
- [25] A.V. Andreev, E.A. Tereshina. *J. Alloys Compd.* **450**, 51 (2008).

Редактор Т.Н. Василевская