

01.05.11

Влияние гидрирования на магнитострикцию и магнитокалорический эффект в монокристалле гадолиния

© И.С. Терешина¹, Г.А. Политова^{2,3}, В.А. Четырбоцкий¹, Е.А. Терешина-Хитрова^{4,5},
М.А. Пауков^{4,6}, А.В. Андреев⁵

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

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

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Карлов университет,
Прага, Чешская Республика

⁵ Институт физики ЧАН,
Прага, Чешская Республика

⁶ Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта,
Калининград, Россия

E-mail: irina_tereshina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 сентября 2018 г.)

Монокристалл гадолиния, полученный по методу Чохральского, был подвергнут наводороживанию до состава $GdH_{0.15}$, что соответствует твердому раствору металл–водород (α -фаза). Для исходного и гидрированного образцов были измерены магнитострикция и магнитокалорический эффект. Установлено, что атомы водорода в гексагональной решетке гадолиния способны оказывать влияние на величину и знак магнитострикционных констант, а также приводить к анизотропии магнитокалорического эффекта. Обсуждены основные механизмы, ответственные за наблюдаемые эффекты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 16-03-00612.

DOI: 10.21883/FIT.2019.02.47118.253

1. Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) вызывают значительный интерес исследователей на протяжении достаточно большого времени [1], поскольку изучение свойств этих металлов имеет не только важное научное, но и прикладное значение. Редкоземельные металлы, их сплавы и соединения широко используются во многих областях современного производства, а именно в атомной энергетике и металлургии, нефтеперерабатывающей, стекольной, керамической и оптической промышленности, электронике и медицине [2–4]. Среди всего ряда РЗМ особое внимание исследователи уделяют гадолинию [5–7]. Он является функциональным магнитным материалом (к примеру, рабочим телом магнитного рефрижератора) с температурой Кюри вблизи комнатной ($T_C = 293$ К). Ниже T_C гадолиний (единственный среди магнитных РЗМ) имеет ферромагнитное упорядочение, которое сохраняется при охлаждении вплоть до самых низких температур. При $T = 220$ К Gd демонстрирует спин-переориентационный переход (СПП) типа „ось легкого намагничивания“ — „легкий конус“.

В рефрижераторах гадолиний работает в водородсодержащих средах. Именно поэтому исследование влияния гидрирования на магнитные свойства гадолиния крайне важно. Ранее, нами уже было изучено влияние

водорода и азота на температуру Кюри, магнитокалорический эффект (МКЭ) в области T_C , а также на механические свойства для структурно-неоднородных образцов Gd, полученных после процедуры дистилляции [8–12]. Цель настоящей работы — изучить аномалии магнитострикции и магнитокалорического эффекта в монокристалле Gd до и после гидрирования вблизи двух магнитных фазовых переходов: „порядок–порядок“ (в области СПП) и „порядок–беспорядок“ (в области температуры Кюри).

2. Получение образцов и методика эксперимента

Монокристалл Gd выращивали в атмосфере аргона методом Чохральского, используя для этого дуговую печь, медный водоохлаждаемый тигль и вольфрамовый стержень (в качестве элемента затравки). Подтверждение монокристаллического состояния полученного образца, а также ориентация его вдоль основных кристаллографических направлений проводилась с помощью метода Лауэ. Как результат, были вырезаны пластины с размерами $8 \times 4 \times 2$ mm для исследования магнитоупругих и магнитотепловых свойств вдоль направления оси c ($[0001]$) и оси b ($[10\bar{1}0]$).

Гидрирование образца проводилось на установке типа Сиверта в условиях низкого давления (до 0.1 МПа), чтобы избежать разрушения монокристалла. Количество абсорбированного водорода определялось путем измерения разницы давления в камере до и после завершения реакции. Точность определения концентрации водорода составляло 0.01 атома водорода на формульную единицу (at. H/f.u.). Полученный состав $GdH_{0.15}$ соответствовал твердому раствору металл–водород (α -фаза) [13,14].

В данной работе магнитокалорический эффект (адиабатическое изменение температуры) измерялся прямым методом с использованием установки MagEq MMS 901 (ООО „ПМТик“, Троицк) в температурном интервале 80–350 К и в магнитных полях до 1.8 Т. Магнитострикция изучалась тензометрическим методом в том же диапазоне температур в магнитных полях до 1.2 Т.

3. Результаты и обсуждение

Известно [15], что феноменологическое описание явления магнитострикции, достаточно сложное. Однако для соединений с одной ярковыраженной осью (каким и является монокристалл гадолиния) существует соотношение, полученное Кларком [16]

$$\lambda = \lambda_1^{\alpha,0}(\beta_x^2 + \beta_y^2) + \lambda_2^{\alpha,0}\beta_z^2 + \lambda_1^{\alpha,2}(\beta_x^2 + \beta_y^2)(\alpha_z^2 - 1/3) + \lambda_2^{\alpha,2}\beta_z^2(\alpha_z^2 - 1/3) + \lambda^{\gamma,2}\{1/2(\beta_x^2 - \beta_y^2)(\alpha_x^2 - \alpha_y^2) + 2\beta_x\beta_y\alpha_x\alpha_y\} + \lambda^{\varepsilon,2}(\beta_x\alpha_x + \beta_y\alpha_y)\beta_z\alpha_z, \quad (1)$$

где β_i и α_i — косинусы углов между направлением измерения магнитострикции и направлением вектора намагниченности относительно осей x, y и z (причем $z \parallel c$). Два первых члена не зависят от направления вектора \mathbf{M}_s и описывают изменение размеров кристалла только при изменении \mathbf{M}_s по модулю (к примеру, в области парапроцесса). В этом случае $\lambda_1^{\alpha,0}$ определяет магнитострикцию в базисной плоскости кристалла, а $\lambda_2^{\alpha,0}$ — в направлении оси c . Остальные члены в выражении (1) характеризуют анизотропную магнитострикцию ($\lambda_1^{\alpha,2}, \lambda_2^{\alpha,2}, \lambda^{\gamma,2}, \lambda^{\varepsilon,2}$), связанную с изменением ориентации вектора \mathbf{M}_s .

Нами в результате измерений магнитострикции был получен набор изотерм $\lambda_{ij}(H)$, измеренных вдоль оси c или вдоль оси b монокристалла гадолиния (на это указывает первый индекс i) для случая, когда внешнее магнитное поле было приложено вдоль оси c или вдоль оси b (см. второй индекс j). На основе этих измерений нами были построены температурные зависимости $\lambda_{cc}(T), \lambda_{cb}(T), \lambda_{bc}(T), \lambda_{bb}(T)$.

Магнитострикционные константы $\lambda_1^{\alpha,0}, \lambda_2^{\alpha,0}, \lambda_1^{\alpha,2}, \lambda_2^{\alpha,2}$ связаны с полученными из эксперимента $\lambda_{cc}, \lambda_{cb}, \lambda_{bc}$,

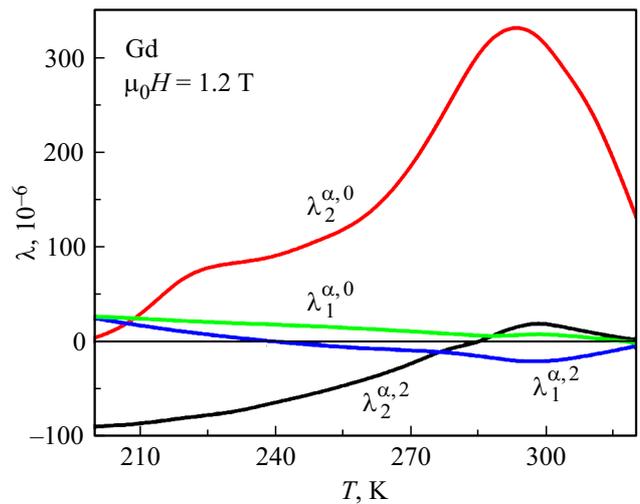


Рис. 1. Температурная зависимость магнитострикционных констант для монокристалла Gd.

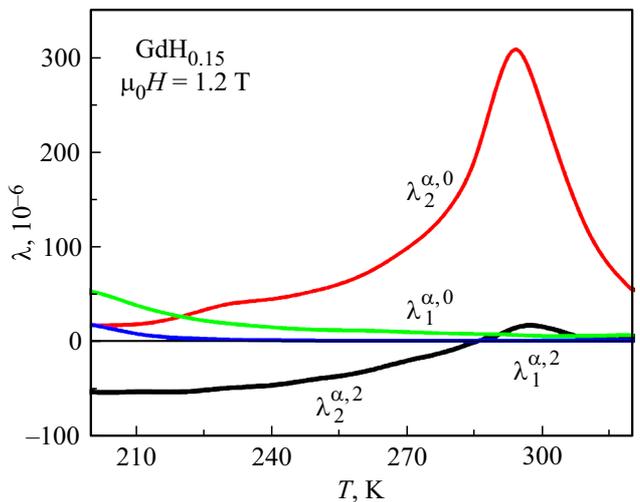


Рис. 2. Температурная зависимость магнитострикционных констант для монокристалла $GdH_{0.15}$.

λ_{bb} следующими соотношениями:

$$\lambda_1^{\alpha,0} = (2\lambda_{bb} + \lambda_{bb})/3,$$

$$\lambda_2^{\alpha,0} = (2\lambda_{bc} + \lambda_{cc})/3,$$

$$\lambda_1^{\alpha,2} = \lambda_{cb} - \lambda_{bb},$$

$$\lambda_2^{\alpha,2} = \lambda_{cc} - \lambda_{bc}.$$

На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости магнитострикционных констант $\lambda_1^{\alpha,0}(T), \lambda_2^{\alpha,0}(T), \lambda_1^{\alpha,2}(T), \lambda_2^{\alpha,2}(T)$ для монокристалла Gd до и после гидрирования в магнитном поле 1.2 Т в интервале температур, охватывающем область обоих магнитных переходов. Следует отметить, что данные для исходного образца согласуются с известными литературными данными [17,18].

Сравнивая кривые на рис. 1 и 2 можно выделить следующие особенности их поведения. Константа $\lambda_2^{\alpha,0}$, как уже отмечалось выше, определяющая магнитострикцию в направлении оси c , демонстрирует большие положительные значения как для исходного, так и для гидрированного образца в области магнитных фазовых переходов, достигая максимума при температуре Кюри. Подобный эффект имеет место и в соединениях на основе РЗМ [19,20]. Для исходного Gd $(\lambda_2^{\alpha,0})_{\max} = 330 \cdot 10^{-6}$, в то время как для гидрированного образца $\text{GdH}_{0.15}$ $(\lambda_2^{\alpha,0})_{\max}$ чуть меньше и равна $310 \cdot 10^{-6}$. Гидрирование значительно уменьшает интервал температур, в котором наблюдаются высокие значения константы. Так, к примеру, интервал температур, в котором $\lambda_2^{\alpha,0} > 200 \cdot 10^{-6}$ у $\text{GdH}_{0.15}$ в 2 раза меньше, чем у образца гадолиния без водорода. В результате такого быстрого уменьшения магнитострикционного эффекта с изменением температуры в водородсодержащем образце величина скачка $\lambda_2^{\alpha,0}$ в области СПП меньше в 4 раза, по сравнению с исходным Gd. Сам переход сдвигается в сторону комнатной температуры на 10 К. Константы $\lambda_1^{\alpha,0}$ и $\lambda_1^{\alpha,2}$ в наводороженном образце $\text{GdH}_{0.15}$ также положительные и быстро спадают до 0 при приближении к T_C . Исходный образец при этом демонстрирует смену знака константы $\lambda_1^{\alpha,2}$ в области СПП с плюса на минус и широкий размытый пик в области температуры Кюри. Таким образом, нами установлено, что гидрирование может оказывать влияние не только на величину, но и на знак констант магнитострикции даже при небольших концентрациях водорода в образцах.

Важно было также установить, как гидрирование влияет на магнитокалорический эффект в монокристалле Gd, поскольку именно это свойство гадолиния нашло столь широкое применение на практике. На рис. 3 показана зависимость магнитокалорического эффекта от температуры в области магнитных фазовых переходов в монокристалле $\text{GdH}_{0.15}$ при изменении внешнего магнитного поля на величину $\mu_0\Delta H = 0.5, 0.8, 1.2, 1.8$ Т и для сравнения — в монокристалле Gd при $\mu_0\Delta H = 1.8$ Т. Магнитное поле было приложено вдоль оси c (рис. 3, a) и вдоль оси b (рис. 3, b). В обоих составах скачков МКЭ в области СПП не наблюдалось. Однако было обнаружено, что в области температуры Кюри МКЭ в водородсодержащем образце Gd сохраняет анизотропный характер даже в максимально доступном для нас магнитном поле 1.8 Т (5 К при приложении поля вдоль оси b и 4.2 К — вдоль оси c), в то время как исходный Gd в данном поле демонстрирует практически изотропный характер, что хорошо согласуется с известными литературными данными [6].

Наблюдаемые нами явления можно объяснить, если принять во внимание результаты исследования, выполненного для других РЗМ [21,22]. Было установлено, что размещение атомов водорода в решетке редкоземельных металлов не является беспорядочным даже при их малом содержании. Атомы водорода, занимая определенные позиции, способны создавать упорядоченную

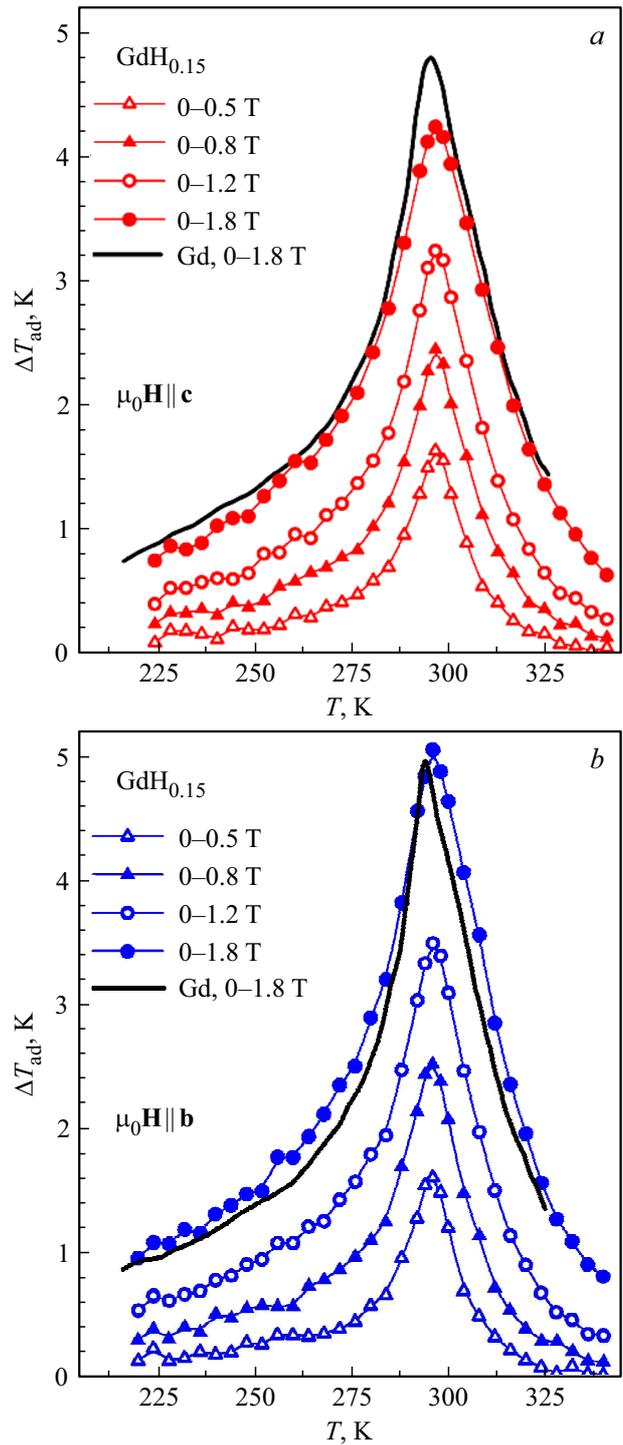


Рис. 3. Магнитокалорический эффект в монокристалле $\text{GdH}_{0.15}$ при $\mu_0\Delta H = 0.5, 0.8, 1.2, 1.8$ Т и в монокристалле Gd при $\mu_0\Delta H = 1.8$ Т. Магнитное поле вдоль оси c (a) и вдоль оси b (b).

структуру (происходит выстраивание атомов водорода в цепочки вдоль оси c , возникновению локальной анизотропии [23,24]). Такое упорядочение было подтверждено с помощью нейтронографических исследований в монокристалле $\alpha\text{-LuD}_x$ [25]. Именно это явление, в свою

очередь, и может приводить к возникновению индуцированной водородом анизотропии магнитокалорического эффекта.

4. Заключение

Исследования, проведенные на монокристаллических образцах Gd и его твердого раствора внедрения $GdH_{0.15}$, позволили нам продемонстрировать влияние гидрирования на магнитоэлектрические и магнитокалорические свойства гадолиния. При этом заметное влияние на магнитоэлектричество обнаружено как в области перехода „порядок“–„порядок“, так и в области перехода „порядок“–„беспорядок“, а влияние водорода, внедренного в кристаллическую решетку гадолиния, на МКЭ наиболее ярко выражено в области перехода „порядок“–„беспорядок“. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с появлением локальной анизотропии, возникающей в образцах вследствие упорядочения водорода в кристаллической решетке Gd.

Авторы выражают благодарность В. Vondráčková и J. Pospíšil за получение исходных образцов гадолиния.

Список литературы

- [1] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. Из-во МГУ, М. (1989). 247 с.
- [2] К.П. Белов. Магнитоэлектрические явления и их приложения. Наука, М. (1987). 240 с.
- [3] А.М. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its application. Institute of Physics Publishing. Bristol, Philadelphia (2003). 480 p.
- [4] 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.
- [5] S.Y. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. Phys. Rev. B **57**, 3478 (1998).
- [6] 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).
- [7] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina. Solid State Phenomena **215**, 113 (2014).
- [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] E.A. Tereshina, S. Khmelevskiy, G. Politova, T. Kaminskaya, H. Drulis, I.S. Tereshina. Sci. Rep. **6**, 22553 (2016).
- [10] И.С. Терешина, В.Б. Чжан. ФТТ **60**, 1103 (2018).
- [11] А.Н. Четырбоцкий, И.С. Терешина, В.А. Четырбоцкий, Физикохимия поверхности и защита материалов **54**, 201 (2018).
- [12] V. Chzhan, I. Tereshina, G. Burkhanov, G. Politova, H. Drulis. EPJ Web of Conferences, **185**, 05011 (2018).
- [13] P. Vajda. J. Alloys Compd. **404–406**, 131 (2005).
- [14] H. Yayama, A. Tomokiyo. Advances in Cryogenic Engineering (Materials) / Eds F.R. Fickett, R.P. Reed, Plenum Press, N.Y. **38**, 293 (1992).
- [15] С.В. Вонсовский, Я.С. Щур. Ферромагнетизм. Наука, М. (1965).
- [16] A.E. Clark, B.F. Desavage, R. Bozorth. Phys. Rev. A **138**, 216 (1965).
- [17] К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Редкоземельные ферро и антиферромагнетики. Наука, М. (1965). 319 с.
- [18] R.M. Bozorth, T. Wakai. J. Phys. Soc. Jpn **18**, 97 (1963).
- [19] С.А. Никитин, И.С. Терешина, Н.Ю. Панкратов, Е.А. Терешина, Ю.В. Скурский, К.П. Скоков, Ю.Г. Пастушков. ФТТ **43**, 1651 (2001).
- [20] I. Tereshina, G. Politova, E. Tereshina, S. Nikitin, G. Burkhanov, O. Chistyakov, A. Karpenkov. J. Phys. Conf. Ser. **200**, 092012 (2010).
- [21] P. Vajda, J.N. Daou. J. Less-Common Met. **101**, 269 (1984).
- [22] P. Vajda. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. North-Holland, Amsterdam (1995). V. 20. P. 207.
- [23] S. Nikitin, I. Tereshina, E. Tereshina, W. Suski, H. Drulis. J. Alloys Comp. **451**, 477 (2008).
- [24] E.A. Tereshina, H. Drulis, Y. Skourski, I. Tereshina. Phys. Rev. B **87**, 214425 (2013).
- [25] O. Blaschko, G. Krexner, J.N. Daou, P. Vajda. Phys. Rev. Lett. **55**, 2876 (1985).

Редактор Ю.Э. Кутяев