

05.3

Новые магнитные материалы на основе соединений RNi для криогенной техники

© В.Б. Чжан¹, И.С. Терёшина¹, А.А. Курганская^{1,¶}, С.А. Лушников¹, В.Н. Вербцкий¹,
Е.А. Терёшина-Хитрова²

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

² Институт физики Чешской академии наук, Прага, Чехия

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

Поступило в Редакцию 16 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2019 г.

Принято к публикации 20 декабря 2019 г.

Магнитокалорические свойства соединений $Gd(Ni_{0.98}Si_{0.02})$, $Dy(Ni_{0.95}Si_{0.05})$ и их гидридов $Gd(Ni_{0.98}Si_{0.02})H_3$, $Dy(Ni_{0.95}Si_{0.05})H_4$ исследованы в интервале температур 2–100 К. Установлено, что частичное замещение атомов Ni атомами Si, а также последующее гидрирование может приводить к значительному изменению температуры Кюри, величины магнитокалорического эффекта и температуры, при которой наблюдается максимальный эффект. Показано, что у гидридов эти температуры сдвигаются на несколько десятков градусов в область низких температур при увеличении или сохранении магнитокалорического эффекта, что может существенно расширить область применения таких материалов в криогенной технике.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, температура Кюри, магнитокалорический эффект.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.06.49167.18156

В настоящее время актуальным становится такое направление исследований, как поиск новых магнитокалорических материалов и применение магнитокалорического эффекта (МКЭ) для хранения и транспортировки сжиженных газов, например азота, водорода, гелия и др. Магнитные свойства соединений RNi (где R — редкоземельный металл (РЗМ)) и их гидридов представляют большой интерес, поскольку они демонстрируют высокий МКЭ в области низких температур [1–4]. Структурные и магнитотепловые свойства систем $R-Ni-H$ довольно подробно изучены [5–10]. Соединения RNi кристаллизуются в структурный тип FeB или CrB в зависимости от сорта РЗМ. Важно отметить, что такие же структурные типы демонстрируют соединения РЗМ с кремнием (RSi), поэтому частичное замещение атомов никеля атомами кремния может стать дополнительным механизмом управления их магнитными свойствами. Настоящая работа направлена на изучение магнитокалорических свойств соединений $Gd(Ni_xSi_{1-x})H_y$ ($x = 1, 0.98$; $y = 0, 3$) и $Dy(Ni_xSi_{1-x})H_y$ ($x = 1, 0.95$; $y = 0, 4$). Также проведен сравнительный анализ магнитных свойств составов RNi с частичным замещением никеля кремнием со свойствами ранее изученных базовых составов $DyNi$ и $GdNi$, а также их гидридов [8–10].

Получение исходных образцов $Gd(Ni_{0.98}Si_{0.02})$ и $Dy(Ni_{0.95}Si_{0.05})$, их аттестация и процедура гидрирования до составов $Gd(Ni_{0.98}Si_{0.02})H_3$ и $Dy(Ni_{0.95}Si_{0.05})H_4$ подробно изложены в работе [11]. Намагниченность образцов была измерена в широкой области температур от 2 до 100 К на коммерческом оборудовании PPMS-9

(Quantum Design, USA). Для расчета МКЭ использована методика, подробно описанная в работе [12].

Проведенный анализ рентгенографических данных показал, что выплавленные образцы интерметаллидов и синтезированные гидриды являются однофазными, а значения периодов решетки образцов интерметаллических соединений близки к литературным данным [13]. В таблице приведены рентгенографические данные для исследованных и базовых образцов RNi (где $R = Gd, Dy$) и их гидридов. Видно, что исходные соединения $Gd(Ni_xSi_{1-x})$ ($x = 1, 0.98$) кристаллизуются в орторомбической структуре типа CrB (пространственная группа C_{2cm}), тогда как соединения $Dy(Ni_xSi_{1-x})$ ($x = 1, 0.95$) кристаллизуются в орторомбической структуре типа FeB (пространственная группа P_{nma}). Показательно, что хотя гидрирование интерметаллида $DyNi$ приводит к изменению типа структуры (FeB меняется на CrB), но введение небольшого количества кремния позволяет сохранить структурный тип FeB при последующем гидрировании образцов. При гидрировании соединений с гадолинием $Gd(Ni_xSi_{1-x})$ ($x = 1, 0.98$) структурный тип сохраняется. Кроме того, введение водорода в кристаллическую решетку таких соединений приводит к увеличению объема элементарной ячейки в среднем на 20–25% [8,11].

В таблице также показаны температуры Кюри (T_C), полученные нами и другими авторами в результате проведения термомагнитного анализа и анализа температурных зависимостей теплоемкости [7,8,11]. Анализ этих данных предоставляет важную информацию о совместном влиянии атомов замещения и атомов внедрения на T_C . Видно, что даже при малом замещении атомов

Рентгенографические данные, значения температуры Кюри и магнитной энтропии для $Gd(Ni_xSi_{1-x})H_y$ и $Dy(Ni_xSi_{1-x})H_y$

Образец	Структурный тип	a , nm	b , nm	c , nm	T_C , K	$(-\Delta S_M)_{max}$, J/(kg·K) при $\mu_0\Delta H = 5$ T
GdNi[7]	CrB	0.3778	1.0334	0.4238	69–71	14.5 ($T_{max} = 72$ K)
GdNiH _{3,2} [7]	CrB	0.3767	1.1576	0.4733	10	14 ($T_{max} = 11$ K)
Cd(Ni _{0,98} Si _{0,02})	CrB	0.3784	1.033	0.4284	75	14.7 ($T_{max} = 67$ K)
Cd(Ni _{0,98} Si _{0,02})H ₃	CrB	0.3793	1.087	0.498	12	18 ($T_{max} = 5$ K)
DyNi[8,9]	FeB	0.7025	0.4181	0.5445	59–61	18 ($T_{max} = 62$ K)
DyNiH _{3,4} [8–10]	CrB	0.3719	1.1329	0.4645	3.5	–
Dy(Ni _{0,95} Si _{0,05})	FeB	0.7065	0.4187	0.5454	62	15.2 ($T_{max} = 55$ K)
Dy(Ni _{0,95} Si _{0,05})H ₄	FeB	0.767	0.436	0.599	10	14.2 ($T_{max} = 9$ K)

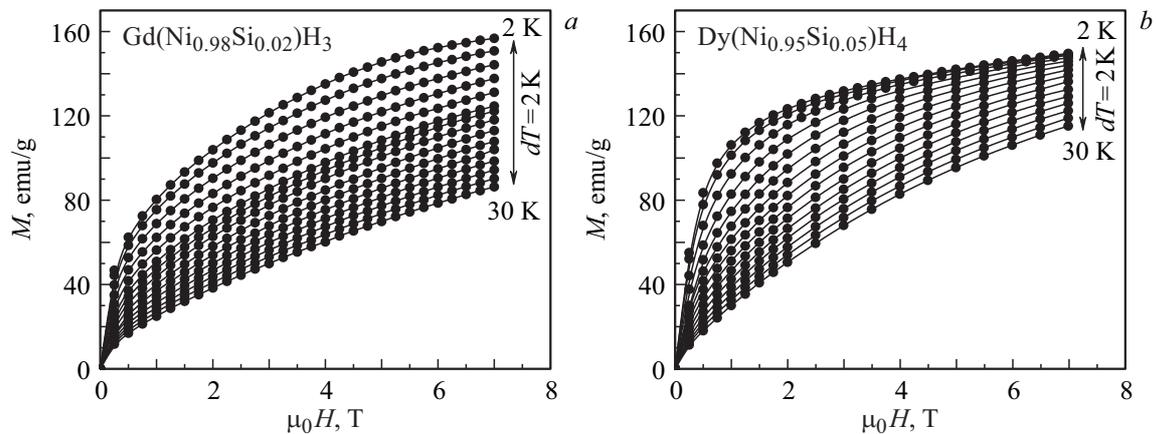


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности интерметаллических соединений $Gd(Ni_{0,98}Si_{0,02})H_3$ (a) и $Dy(Ni_{0,95}Si_{0,05})H_4$ (b), измеренные при различных температурах.

никеля атомами кремния в соединениях RNi удается повысить температуру магнитного упорядочения на 3–5 K. Влияние водорода на температуру Кюри соединений $Gd(Ni_{0,98}Si_{0,02})$ и $Dy(Ni_{0,95}Si_{0,05})$ заключается в ее значительном снижении, что объясняется ослаблением обменных взаимодействий в интерметаллидах за счет увеличения межатомных расстояний [14].

Измерение полевых зависимостей намагниченности при различных температурах в области температуры Кюри позволяет оценить величину МКЭ материала при приложении внешнего магнитного поля (рис. 1 и 2). На рис. 1 в качестве примера представлены кривые намагниченности для гидрированных образцов $Gd(Ni_{0,98}Si_{0,02})H_3$ (a) и $Dy(Ni_{0,95}Si_{0,05})H_4$ (b). Оценка величины МКЭ косвенным методом возможна путем расчета изменения магнитной части энтропии (ΔS_M) образца с использованием следующего соотношения Максвелла [15]:

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

Это соотношение связывает энтропию с производной намагниченности образца (M) по температуре (T) при

постоянном значении напряженности магнитного поля (H) при изменении магнитного поля от 0 до H .

Величина ΔS_M была рассчитана для систем $Gd(Ni_{0,98}Si_{0,02})H_y$ ($y = 0, 3$) и $Dy(Ni_{0,95}Si_{0,05})H_y$ ($y = 0, 4$). Результаты расчета представлены на рис. 2. Сравнение данных, полученных для соединений RNi ($R = Gd, Dy$), с нашими данными для соединений типа $R-Ni-Si$ показывает, что в случае $R = Gd$ частичное замещение атомов никеля атомами кремния не оказывает значительного влияния на величину МКЭ ($-\Delta S_M = 14.5$ J/(kg·K) для GdNi и $-\Delta S_M = 14.7$ J/(kg·K) для $Gd(Ni_{0,98}Si_{0,02})$ в магнитном поле $\mu_0\Delta H = 5$ T) и, наоборот, приводит к уменьшению МКЭ в случае $R = Dy$ ($-\Delta S_M = 18$ J/(kg·K) для DyNi и $-\Delta S_M = 15.2$ J/(kg·K) для $Dy(Ni_{0,95}Si_{0,05})$ при $\mu_0\Delta H = 5$ T).

Для образцов типа $R-Ni-Si$ гидрирование по-разному влияет на величину МКЭ в зависимости от сорта РЗМ. В случае соединения $Gd(Ni_{0,98}Si_{0,02})H_3$ МКЭ увеличивается на 3.3 J/(kg·K) и составляет $-\Delta S_M = 18$ J/(kg·K) при $\mu_0\Delta H = 5$ T. Для гидрида $Dy(Ni_{0,95}Si_{0,05})H_4$ его величина уменьшается на 1 J/(kg·K) и составляет $-\Delta S_M = 14.2$ J/(kg·K) при $\mu_0\Delta H = 5$ T. Различие в характере влияния водорода на

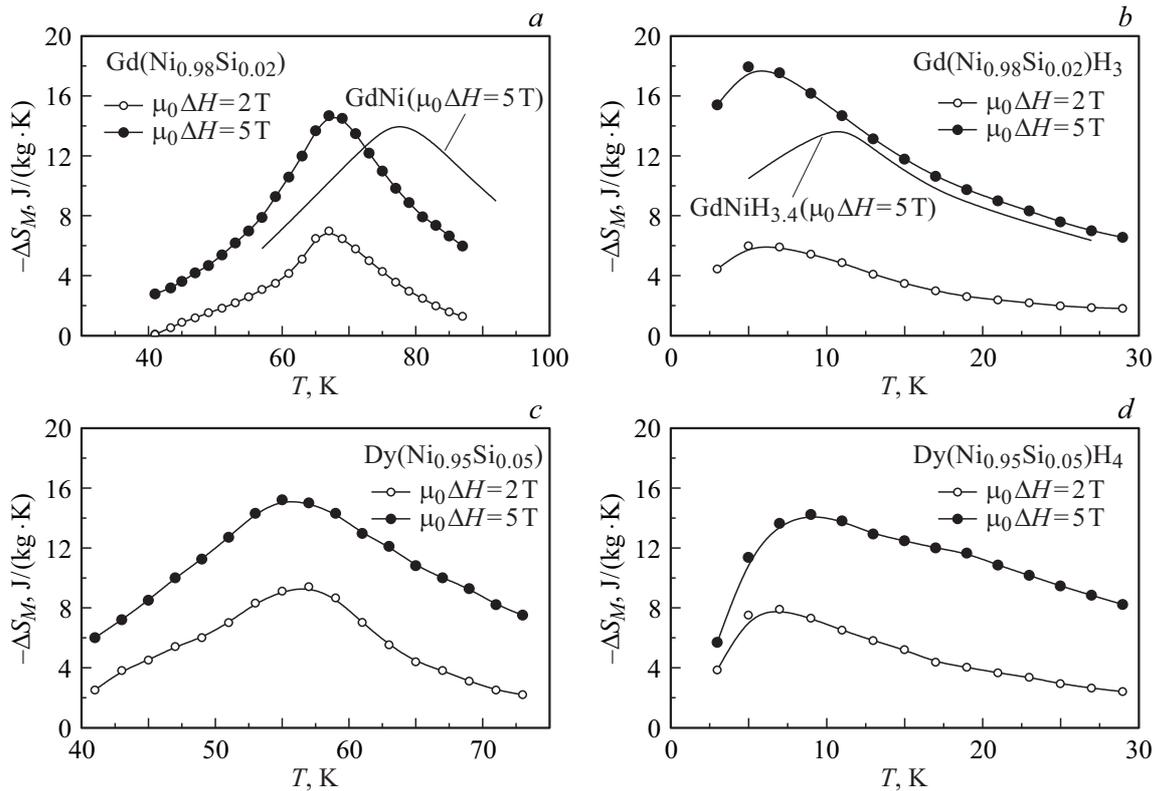


Рис. 2. Температурные зависимости $-\Delta S_M$ для $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.98}\text{Si}_{0.02})$ и GdNi (a), $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.98}\text{Si}_{0.02})\text{H}_3$ и $\text{GdNiH}_{3.4}$ (b), $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.95}\text{Si}_{0.05})$ (c), $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.95}\text{Si}_{0.05})\text{H}_4$ (d), вычисленные для различных магнитных полей.

МКЭ можно объяснить различным содержанием водорода и кремния в образцах, отличием кристаллических структур, наблюдаемых в системах $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.98}\text{Si}_{0.02})\text{H}_y$ ($y = 0, 3$) и $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.95}\text{Si}_{0.05})\text{H}_y$ ($y = 0, 4$), а также характером упорядочения водорода в кристаллических решетках типа CrB и FeB [9]. Эти же причины, скорее всего, влияют и на смещение температуры, при которой наблюдается максимум МКЭ (T_{max}) относительно температуры Кюри: в соединениях RNi и их гидридах происходит смещение T_{max} относительно T_C в сторону более высоких температур (на 1–3 K), в то время как в соединениях R-Ni-Si и их гидридах происходит смещение T_{max} в сторону более низких температур (на 7–8 K). Исключение составляет соединение $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.95}\text{Si}_{0.05})\text{H}_4$, для которого в области температур 7–11 K ($T_C = 10 \text{ K}$) наблюдается явление постоянства МКЭ, получившее в англоязычной литературе название „table-like effect“. Анализируя данные таблицы, можно также отметить, что для всех исследованных соединений величина МКЭ варьируется от 14 до 18 $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. Примечательно, что наибольший эффект среди рассмотренных соединений демонстрирует интерметаллид DyNi , а также образец, модифицированный атомами замещения и атомами внедрения, — $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.98}\text{Si}_{0.02})\text{H}_3$, что показывает эффективность комбинированного подхода при изменении состава [16]. Таким образом, варьируя содержание кремния и водорода, можно получить набор материалов с оди-

наковым магнитокалорическим эффектом, но разными значениями T_C и T_{max} . Такие многокомпонентные составы могут стать пригодными для изготовления материалов, используемых в качестве рабочих тел каскадных рефрижераторов [17]. В заключение следует подчеркнуть, что частичное замещение атомов Ni атомами Si в соединениях RNi и последующее их гидрирование могут приводить к значительному изменению не только температуры Кюри и величины магнитокалорического эффекта, но и температуры, при которой наблюдается максимальный МКЭ. Обнаруженные в $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.98}\text{Si}_{0.02})\text{H}_y$ ($y = 0, 3$) и $\text{Dy}(\text{Ni}_{0.95}\text{Si}_{0.05})\text{H}_y$ ($y = 0, 4$) значения $-\Delta S_M$ сопоставимы с таковыми для других магнитокалорических материалов и даже превосходят их [18]. Важно, что максимум $-\Delta S_M(T)$ достигается в температурном интервале 3–75 K, а значит, такие сплавы будут перспективными для применения в низкотемпературных магнитных холодильниках, использующихся для хранения сжиженных природных газов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00135).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Gschneidner K.A., Jr., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* // Rep. Prog. 2005. V. 68. N 6. P. 1479–1539.
- [2] *Tanaeva I.A., Ikeda H., Van Bokhoven L.J.A., Matsubara Y., De Waele A.T.A.M.* // Cryogenics. 2003. V. 43. N 8. P. 441–448.
- [3] *Kumar P., Suresh K.G., Nigam A.K., Gutfleisch O.* // J. Phys. D. 2008. V. 41. N 24. P. 245006.
- [4] *Tripathy S.K., Suresh K.G., Nirmala R., Nigam A.K., Malik S.K.* // Solid State Commun. 2005. V. 134. N 5. P. 323–327.
- [5] *Wallace R.E., Wallace W.E.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 6. P. 1587–1591.
- [6] *Abrahams S.C., Bernstein J.L., Sherwood R.C., Wernick J.H., Williams H.J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. N 10. P. 1069–1080.
- [7] *Smarzhenskaya A.I., Iwasieczko W., Verbetsky V.N., Nikitin S.A.* // Phys. Status Solidi C. 2014. V. 11. N 5-6. P. 1102–1105.
- [8] *Iwasieczko W., Drulis H., Yaropolov Y.L., Nikitin S.A., Verbetsky V.N.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 827–829.
- [9] *Yaropolov Y.L., Andreenko A.S., Nikitin S.A., Agafonov S.S., Glazkov V.P., Verbetsky V.N.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. S830–S834.
- [10] *Rajivgandhi R., Chelvane J.A., Nigam A.K., Park J.G., Malik S.K., Nirmala R.* // J. Magn. Mater. 2016. V. 418. P. 9–13.
- [11] *Лушников С.А., Терёшина И.С., Вербецкий В.Н.* // ФТТ. 2019. Т. 61. В. 1. С. 81–86.
DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46897.189
- [12] *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. N 1. P. 565–575.
- [13] *Elliot R.P.* Constitution of binary alloys. Suppl. 1. N.Y.: McGraw–Hill, 1965. 878 p.
- [14] *Tereshina E.A., Yoshida H., Andreev A.V., Tereshina I.S., Koyama K., Kanomata T.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2007. V. 76. Suppl. A. P. 82–83.
- [15] *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications. Bristol: Institute of Physics, 2003. 475 p.
- [16] *Tereshina I.S., Ivanov L.A., Tereshina-Chitrova E.A., Gorbunov D.I., Paukov M.A., Havela L., Drulis H., Granovsky S.A., Doerr M., Gaviko V.S., Andreev A.V.* // Intermetallics. 2019. V. 112. P. 106546.
- [17] *Kuriyama T., Hakamada R., Nakagome H., Tokai Y., Sahashi M., Li R., Yoshida O., Matsumoto K., Hashimoto T.* // Advances in cryogenic engineering. Boston, MA: Springer, 1990. V. 35. P. 1261–1269.
- [18] *Gschneidner K.A., Jr., Mudryk Y., Pecharsky V.K.* // Scripta Mater. 2012. V. 67. P. 572–577.