

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Влияние гидрирования на магнитокалорические свойства нанокристаллического тербияЮ. В. Корнеева,^{1,а} Г. С. Бурханов,² В. Б. Чжан,¹ И. С. Терёшина¹¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*² *Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН. Россия, 119334, Москва, Ленинский проспект, д. 49.*

Поступила в редакцию 17.02.2021, после доработки 11.03.2021, принята к публикации 13.03.2021.

В данной работе было проведено исследование влияния гидрирования на магнитокалорические свойства нанокристаллического тербия особой чистоты. Были исследованы составы TbH_x , где $x = 0-1.2$ ат.Н/форм.ед. Кроме основной фазы $\alpha-TbH_x$, все образцы сдержали некоторое количество второй фазы — дигидрида тербия ($\beta-TbH_2$). Для образцов TbH_x влияние гидрирования на магнитокалорические свойства изучено как прямым, так и косвенным методами. Показано, что магнитокалорический эффект практически линейно уменьшается с увеличением содержания водорода в образцах.

Ключевые слова: магнитные фазовые переходы, магнитокалорический эффект, металл высокой чистоты, нанокристаллический тербий.

УДК: 537.622.6:537.624.9. PACS: 75.50.Bb, 75.30.Et, 75.50.Gg.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка редкоземельных металлов — технологически сложный, но крайне важный этап подготовки материалов для исследования [1–6]. Тяжелые и легкие редкоземельные металлы (РЗМ) технической степени чистоты, содержащие 1–2 масс.% примесей, не подходят для решения фундаментальных задач, поскольку наличие примесей, особенно неметаллических, отрицательно сказывается на целом комплексе их физических свойств (магнитных, электрических, механических и др.). Этот факт, безусловно, должен быть учтен и при решении практических задач.

Исследование магнитных свойств тяжелых РЗМ представляет особый интерес [7–9] в связи с высокими значениями их магнитных моментов, а также из-за возможности использования РЗМ в качестве рабочих тел в магнитных холодильниках [10–13]. В последние годы интерес к калорическим свойствам гадолиния и тербия значительно вырос как для образцов в крупнозернистом [14–17], так и в нанокристаллическом состояниях [18–27]. Авторами в работах [19–21] было показано, что очистка Gd и Tb методом дистилляции приводит к естественному образованию нанокристаллических структур в металлах. После очистки наблюдалось заметное улучшение магнитокалорических характеристик исследуемых металлов по сравнению с образцами технической степени чистоты.

В настоящее время особое внимание заслуживает вопрос о влиянии конкретных примесей на конкретные физические свойства редкоземельных металлов высокой степени чистоты. Так, исследование влияния водорода на магнитокалорический эффект (МКЭ) в Gd и Tb представляет интерес, поскольку эти металлы используются в качестве

рабочих тел магнитных холодильников и, как правило, контактируют с водородсодержащими средами. Влияние гидрирования на физические свойства РЗМ, такими как электро- и магнитосопротивление, было детально изучено ранее, а также были построены диаграммы состояния $R-H$ (где R — РЗМ) [28]. Установлено, что редкоземельные металлы достаточно медленно вступают в реакцию с водородом при комнатной температуре и их свойства сильно зависят от количества поглощенного водорода. Для Gd мы наблюдали различные тенденции в поведении величины магнитокалорического эффекта при легировании водородом в зависимости от конкретных текстурных особенностей исследуемых образцов (игольчатые кристаллы, образцы со структурой «комполитного» типа и др. [19]). В данной работе мы исследовали влияние гидрирования на магнитные и магнитокалорические свойства Tb высокой степени чистоты, полученного в результате процедуры дистилляции и обладающего нанокристаллической структурой [27]. Основная цель работы — проведение сравнительного исследования магнитокалорического эффекта гидрированных образцов дистиллированного тербия прямым и косвенным методами и выявление закономерностей влияния водорода на основные параметры МКЭ (величину эффекта и температуры, при которой наблюдается его максимум).

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные образцы Tb с пониженным содержанием газообразующих примесей были получены методом вакуумной дистилляции в твердую фазу из коммерчески доступного металла в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Россия) [2–5, 19]. После дистилляции Tb представлял собой слиток, состоящий из плотно выросших длинных нитей, содержащих наноразмерные зерна [27]. Металл имел низкую концентрацию газообразующих

^а E-mail: korneevajuly@physics.msu.ru

примесей (10^{-2} – 10^{-3} масс.%) и чистоту не менее 99.92 масс.% (по отношению к содержанию 74 примесных элементов). Для исследования из центральной части дистиллята были вырезаны образцы в форме пластин.

Гидрирование проводили в установке типа аппарата Сиверта [29]. Перед гидрированием поверхность образцов активировали нагреванием до 500°C в течение 1 ч в вакууме и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин. После этого в камеру подавалось определенное (предварительно рассчитанное для получения требуемого состава) количество H_2 . Для гидрирования использовали водород чистотой 5N. Каждый образец выдерживали в атмосфере водорода при высоких температурах в течение следующих 20 мин, а затем медленно (в течение 50 ч) охлаждали до комнатной температуры. Общее количество водорода, абсорбированного образцом (отношение H/Tb), определяли путем измерения изменения давления в камере реактора до и после реакции с точностью примерно 0.03 ат.Н/форм.ед. В результате для исследования были отобрано несколько образцов TbH_x с содержанием водорода $0 < x < 1.2$ ат. Н/форм.ед., а именно $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ и 1.2 .

Измерение намагниченности проводили в магнитных полях до 9 Тл при температурах 4.2–300 К на магнитометре PPMS 9 (Quantum Design, США). Магнитокалорический эффект (адиабатическое изменение температуры) оценивался косвенным методом с использованием уравнения Максвелла [27]. В работе магнитокалорический эффект также 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 Тл.

2. ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Структура исходного и гидрированного тербия

Подробное исследование кристаллической структуры исходного дистиллированного Tb в работах [8] показали, что образец при комнатной температуре имеет гексагональную структуру (пр. гр. 194, $P6_3/mmc$) с параметрами решетки $a = 360.33 \pm 0.02$ пм, $c = 572.30 \pm 0.01$ пм (для монокристалла Tb $a = 367.5$ пм, $c = 570.1$ пм [31]). Рентгеноструктурный анализ также показал, что образцы TbH_x являются двухфазными и содержат, помимо основной фазы твердого раствора α - TbH_x , также кубическую β -фазу дигирида TbH_2 (пр. гр. 225, $Fm\bar{3}m$). По результатам съемки с поверхности образцов количество фазы TbH_2 увеличивается практически линейно с 5 масс.% в $TbH_{0.1}$ до 66 масс.% в образце $TbH_{1.2}$. Также в образцах обнаружено присутствие небольшого количества оксидов Tb (~ 5 масс.%).

2.2. Магнитные свойства

Как известно, в исходном Tb переходы ферромагнетик—антиферромагнитный и антиферромагнитно—парамагнитный происходят при температурах $\theta = 222$ К и $T_N = 229$ К соответственно [31–34].

Температуры магнитных фазовых переходов как исходного образца, так и гидрированных образцов TbH_x , были определены с помощью термомангнитного анализа (проведенного во внешнем магнитном поле 0.02 Тл). На рис. 1, а–е показаны кривые $M(T)$ для состава с наибольшим количеством водорода $TbH_{1.2}$, полученные в разных магнитных полях, а на вставках к рис. 1 — производные намагниченности по температуре dM/dT . Отметим сразу, что присутствие в гидрированном образце антиферромагнитной фазы β - TbH_2 не может оказывать влияния на характер зависимости $M(T)$ из-за ее очень низкой температуры упорядочения ($T_N = 17$ К) [35].

Видно, что в слабых магнитных полях при $\Delta\mu_0 H \leq 0.01$ Тл оба перехода сохраняются, а температуры переходов меняются слабо. Более того, видно, что в поле $\Delta\mu_0 H > 0.01$ Тл сохраняется только один переход, а именно переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Кривые $M(T)$ приобретают вид, характерный для ферромагнитного состояния.

Аналогичная ситуация имеет место и для других составов. Так, рис. 2, а демонстрирует температурные зависимости намагниченности $M(H)$ для $TbH_{0.7}$ в различных магнитных полях, в то время как для сравнения на вставке к рис. 2, а показана производная dM/dT в поле $\Delta\mu_0 H = 0.02$ Тл.

Видно, что $TbH_{0.7}$ сохраняет сложную магнитную структуру исходного Tb, демонстрируя два магнитных фазовых перехода ($\theta = 221$ К, а $T_N = 230$ К).

Значения МСЕ могут быть получены косвенно — путем расчета изменения магнитной части энтропии (ΔS_M) образца с использованием кривых $M(H)$, измеренных в области магнитного фазового перехода (см. рис. 2, б) и соотношения Максвелла [30]:

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

На рис. 3 показаны температурные зависимости $\Delta S_M(T)$ как для образца $TbH_{0.7}$, так и для $TbH_{1.2}$. Видно, что с увеличением концентрации водорода величина ΔS_M значительно снижается. Такое значительное снижение МКЭ напрямую связано с увеличением фазы β - TbH_2 в образце $TbH_{1.2}$ по сравнению с образцом $TbH_{0.7}$.

Важно было, однако, провести исследование магнитокалорического эффекта не только с помощью косвенного метода, но и с помощью прямого и сравнить полученные результаты. Напомним, что максимальное поле, которое используется при прямом методе измерения МКЭ, ограничено значением 1.8 Тл. На рис. 4 представлены температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} для образца $TbH_{0.5}$ в магнитных полях $\Delta\mu_0 H = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.2, 1.3, 1.5$ и 1.8 Тл.

Видно, что с увеличением поля величина МКЭ возрастает. Максимум на кривых $\Delta T_{ad}(T)$ наблюдается вблизи $T = 231$ – 232 К и обусловлен магнитным фазовым переходом из ферро- в парамагнитное состояние.

Также по результатам всех наших исследований, мы построили график температурной зависимости МКЭ для разных составов TbH_x ,

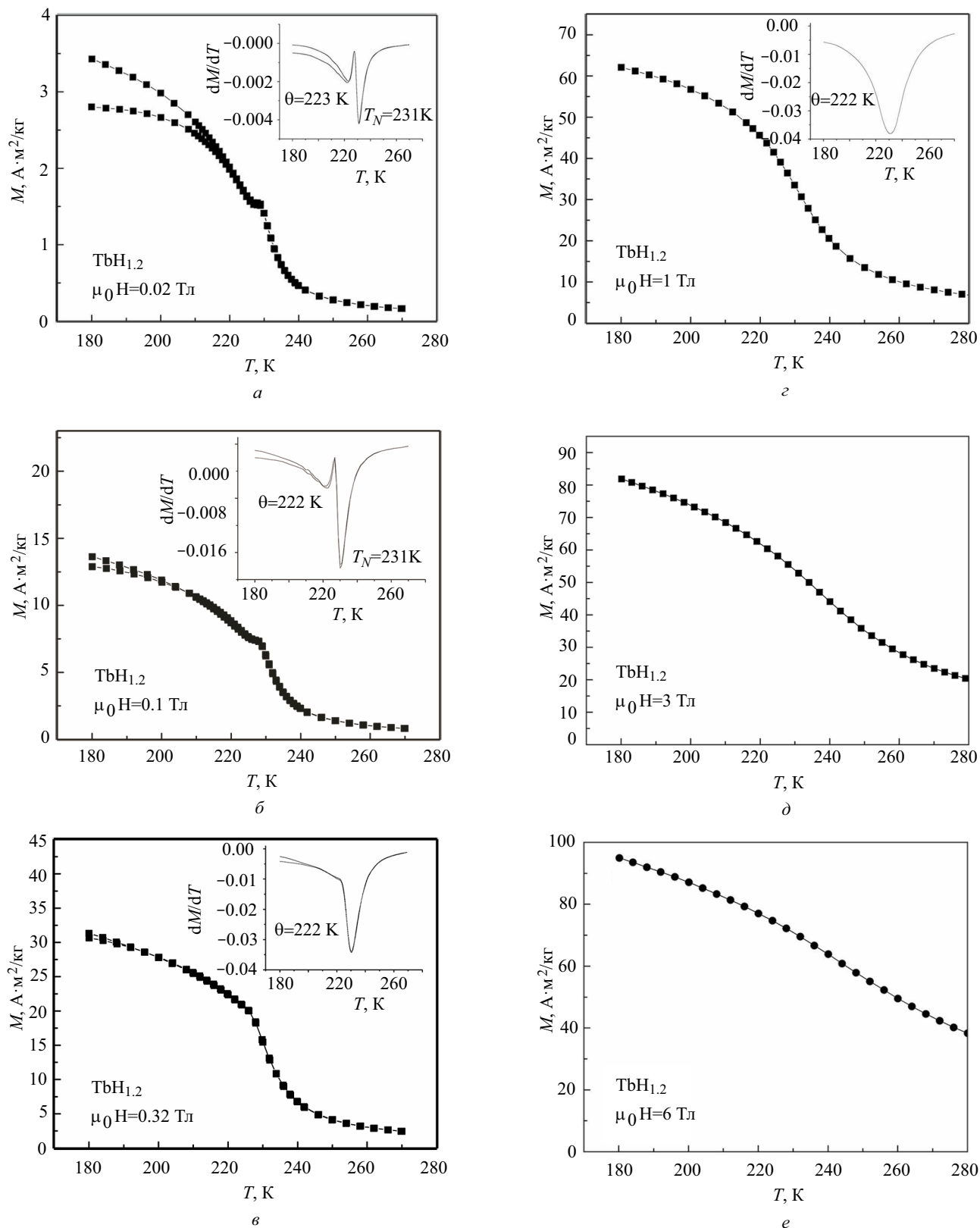


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $\text{TbH}_{1.2}$ в магнитных полях. Значения $\Delta\mu_0 H$: а — 0.02, б — 0.1, в — 0.3, г — 1.0, е — 6.0 Тл. На вставках показаны производные dM/dT

где $0 \leq x \leq 1.2$ ат. Н/форм.ед. в магнитных полях $\Delta\mu_0 H = 1.8$ Тл (рис. 5) [36]. Можно видеть, что величина МКЭ действительно уменьшается при увеличении концентрации водорода в образцах достаточно сильно, что связано с присутствием второй фазы дигидрида тербия во всех исследуемых гидрированных образцах.

На рис. 6 мы привели зависимости МКЭ, определенных прямым и косвенным методами для образцов TbH_x , в зависимости от величины x в магнитном поле $\Delta\mu_0 H = 1.8$ Тл.

Видно, что в пределах экспериментальной ошибки данные достаточно хорошо согласуются между собой (исключение составляет только образец TbH_1).

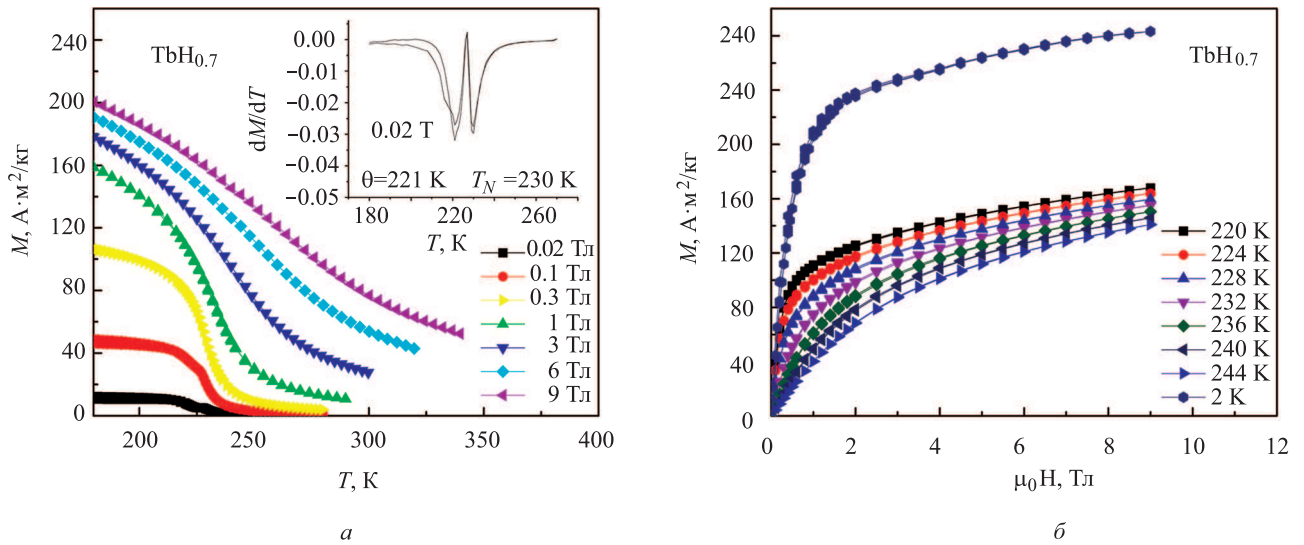


Рис. 2. *a* — Температурные зависимости намагниченности для $\text{TbH}_{0.7}$ в различных магнитных полях (на вставке показана производная dM/dT), *б* — полевые зависимости намагниченности $\text{TbH}_{0.7}$ при различных температурах

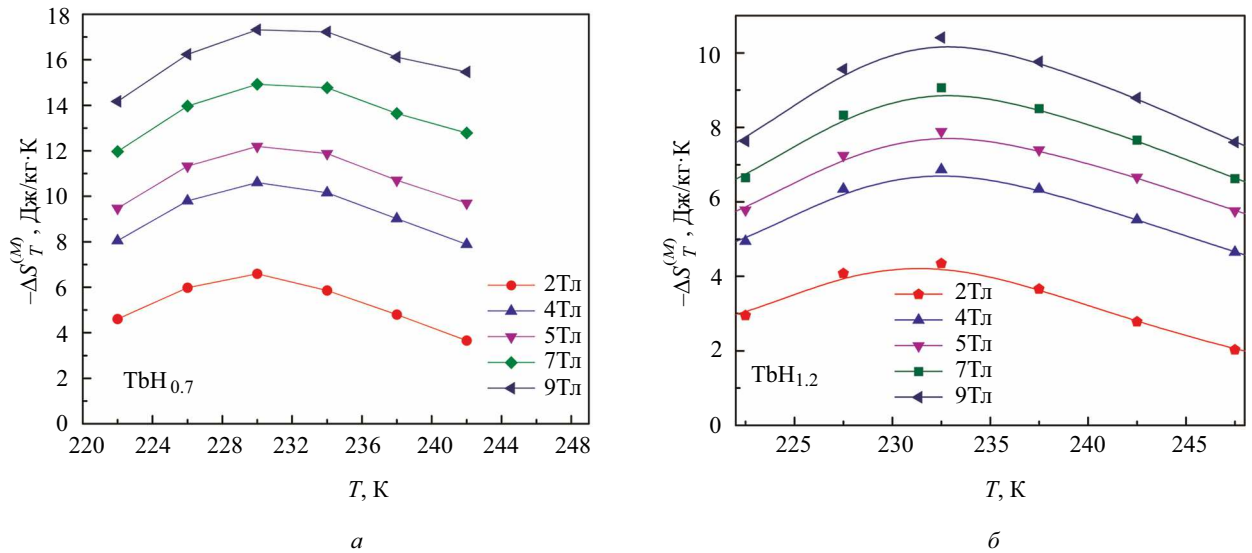


Рис. 3. Температурные зависимости МКЭ в различных магнитных полях $\mu_0 H = 2, 4, 5, 7$ и 9 Тл для $\text{TbH}_{0.7}$ (*a*) и $\text{TbH}_{1.2}$ (*б*)

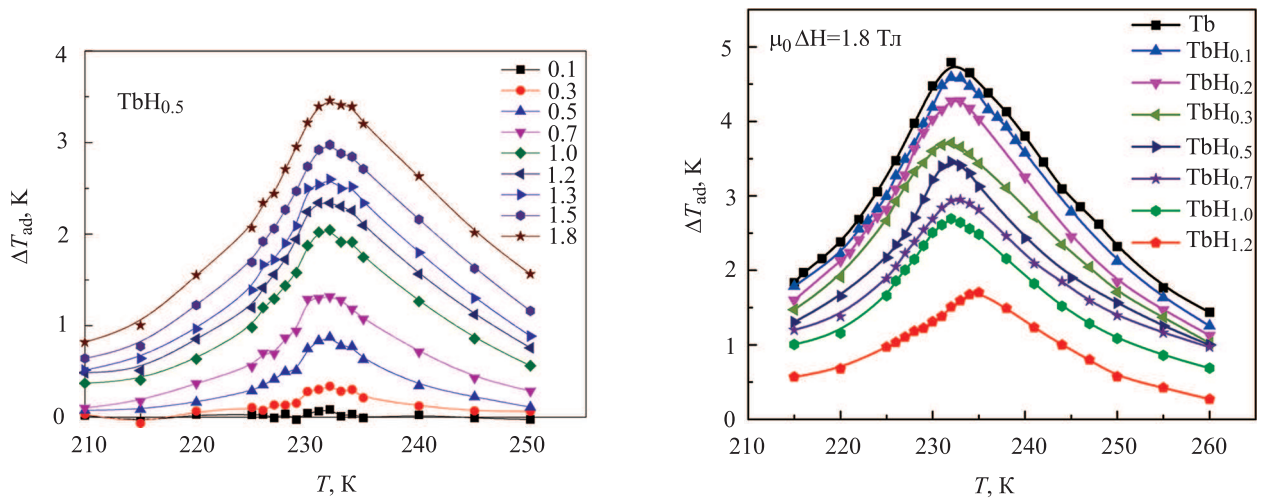


Рис. 4. Температурные зависимости МКЭ $\text{TbH}_{0.5}$ в магнитных полях $\Delta\mu_0 H = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.2, 1.3, 1.5, 1.8$ Тл

Рис. 5. Температурные зависимости МКЭ для разных составов TbH_x в магнитном полях $\Delta\mu_0 H = 1.8$ Тл

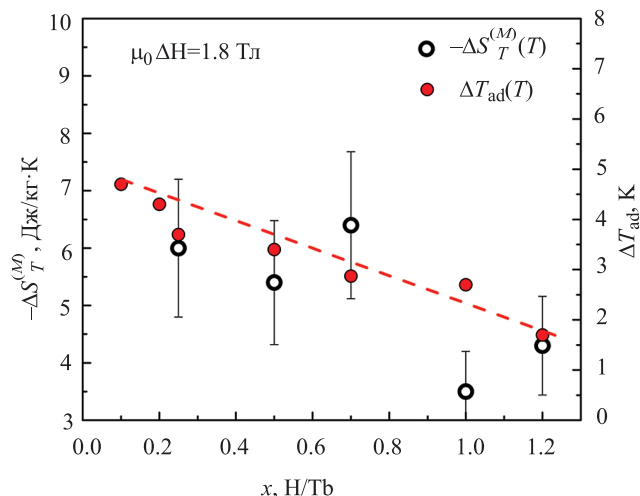


Рис. 6. Температурные зависимости МКЭ для разных составов TbH_x в магнитном полях $\Delta\mu_0 H = 1.8$ Тл

С помощью прямого метода измерения МКЭ показано, что магнитокалорический эффект практически линейно уменьшается с увеличением содержания водорода в образцах. В то же время косвенный метод дает гораздо большую величину погрешности, что затрудняет выявление основных закономерностей, связанных с влиянием водорода на параметры магнитокалорического эффекта в таком важном с практической точки зрения классе материалов, какими являются редкоземельные металлы, а именно металл тербий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы провели сравнительно исследование магнитокалорического эффекта гидрированных образцов дистиллированного нанокристаллического тербия прямым и косвенным методами. Измерение МКЭ прямым методом показало, что увеличение концентрации водорода в этих образцах приводит к снижению ΔT_{ad} . Этот факт подтверждается и косвенными расчетами магнитной энтропии с использованием данных по намагниченности образцов TbH_x . Данные рентгеноструктурного анализа, выполненные для этих образцов, показали, наряду с основной фазой α - TbH_x , наличие β -фазы дигидрида TbH_2 . Было показано, что количество второй фазы в образцах линейно увеличивается с увеличением поглощенного водорода, в результате чего наблюдается и линейная зависимость между увеличением концентрации водорода в образцах с 0.1 до 1.2 ат.Н/форм.ед. и уменьшением МКЭ от 7.2 до 4.5 К. Также видно, что температура, при которой магнитокалорический эффект демонстрирует максимальное значение, практически не изменяется при внедрении водорода в кристаллическую решетку тербия.

Мы благодарим сотрудников лаборатории физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, особенно О. Д. Чистякова, за предоставление дистиллированного образца. Также мы благодарим профессора Г. Друлиса за получение

гидридов и профессора К. Рogaцкого за проведение магнитных измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00612).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gschneidner K. A. // J. Alloys Compd. 1993. **193**, P. 1.
2. Девятых Г. Г., Бурханов Г. С. // Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. (Devyatikh G. G., Burkhanov G. S. High-Purity Refractory and Rare-Earth Metals. Int. Sci. Publ., Cambridge, 1997.)
3. Чистяков О. Д., Бурханов Г. С., Кольчугина Н. Б., Панов Н. Н. // Высокочистые вещества. 1994. **3**. С. 57.
4. Кольчугина Н. Б. // Физико-химические основы и практические аспекты очистки редкоземельных металлов и создания высокоэффективных магнитотвердых материалов R—Fe—B (R = Nd, Pr, Tb, Dy). Дисс. ... доктора тех. наук. 05.16.01. М., 2018.
5. Чжан В. Б. // Исследование структуры и магнитокалорических свойств гадолиния, тербия, диспрозия после гидрирования и редкоземельных фаз Лавеса. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 01.04.07. М., 2017.
6. Dan'kov S. Y., Tishin A. M., Pecharsky V. K., Gschneidner K. A. // Phys. Rev. B. 1998. **57**. P. 3478.
7. Никитин С. А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов, М.: Издательство Московского Университета, 1989. (Nikitin S. A., Magnetic Properties of Rare-Earth Metals and Compounds. Moscow: Publishing House MSU; 1989.)
8. Jensen J., Mackintosh A. R. Rare earth magnetism: structure and excitations. Oxford: Clarendon Press; 1991.
9. Buschow K. H. J., Sherwood R. C. // J. Appl. Phys. 1978. **49**. P. 1480.
10. Kitanovski A., Turek J., Tomc U. et al. Magnetocaloric Energy Conversion From Theory to Applications. Switzerland: Springer International Publishing; 2015.
11. Franco V., Blázquez J. S., Ipus J. J. et al. // Progress in Materials Science. 2018. **93**. P. 112.
12. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The magnetocaloric Effect and its Applications. New York: Institute of Physics, 2003.
13. Kamantsev A., Koledov V., Dilmieva E. et al. // EPJ Web of Conferences. 2014. **75**. P. 04008.
14. Gimaev R., Kopeliovich D., Spichkin Y., Tishin A. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. **459**. P. 215.
15. Kamantsev A. P., Koledov V. V., Shavrov V. G., Tereshina I. S. // Solid State Phenomena. 2014. **215**. P. 113.
16. Taskaev S., Skokov K., Khovaylo V. et al. // AIP Advances. 2018. **8**, N 4. 048103.
17. Zvonov A. I., Pankratov N. Y., Karpenkov D. Y. et al. // Physica Status Solidi (C). Current Topics in Solid State Physics. 2014. **11(5–6)**. P. 1149.
18. Nikitin S. A., Smarzhevskaya A. I., Kaminskaya T. P. et al. // Solid State Phenomena. 2012. **190**. P. 315.
19. Burkhanov G. S., Kolchugina N. B., Tereshina E. A. et al. // Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity. Appl. Phys. Lett. 2014; **104**. 242402.
20. Tereshina E. A., Khmelevskiy S., Politova G. et al. // Scientific Reports. 2016. **6**. P. 22553.
21. Tereshina-Chitrova E. A., Korneeva Yu. V., Ozherelkov D. Yu. et al. // Scripta Materialia. 2020. **187**. P. 340.
22. Dobrich F., Kohlbrecher J., Sharp M. et al. // Phys. Rev. B. 2012. **85**. 094411.
23. Ryan D. H., Michels A., Dobrich F. et al. // Phys. Rev. B. 2013. **87**. 064408.

24. Zeng H., Wu Y., Zhang J. et al. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2013. **23**. P. 18.
25. Michels D., Krill C.E., Birringer R. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. **250**. P. 203.
26. Mathew S.P., Kaul S.N., Nigam A.K. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. **200**. 072047.
27. Korneeva Yu. V., Chzhan V.B., Tereshina I.S. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. **46**. P. 14556.
28. Vajda P. in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K.A. Gschneidner, Jr., and Le. Roy Eyring. North-Holland: Amsterdam, 1995. **20**. P. 207.
29. Yagama H., Tomokiyo A. // In Advances in Cryogenic Engineering (Materials) (eds F.R. Fickett, & R.P. Reed). **38**. P. 293. Plenum Press, New York, 1992.
30. Pecharsky V.K., Gshneidner K.A. // J. Appl. Phys. 1999. **86**. P. 565.
31. Zverev V.I., Tishin A.M., Chernyshov A.S. et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2014. **26**. 066001.
32. Jackson D.D., Malba V., Weir S.T. et al. // Phys. Rev. B. 2005. **71**. 184416.
33. Andrianov A.V. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. **19**. P. 714.
34. Пономарев В.К., Морева Н.И. // ЖЭТФ. 1975. **69**. P. 1352. (Ponomarev B.K., Moreva N.I., // Sov. Phys. JETP. 1975. **42(4)**. P. 690.)
35. Wiesinger G., Hilscher G. // Magnetism of Hydrides, in: Handbook of Magnetic Materials / Buschow (Ed.) Amsterdam: Elsevier, 2008. **17**. P. 293–456.
36. Chzhan V.B., Tereshina I.S., Tereshina-Chitrova E.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. **470**. P. 41.

The Effect of Hydrogenation on the Magnetocaloric Properties of Nanocrystalline Terbium

Yu. V. Korneeva^{1,a}, G. S. Burkhanov², V. B. Chzhan¹, I. S. Tereshina¹

¹Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science. Moscow 119334, Russia.

E-mail: ^akorneevajuly@physics.msu.ru.

In this study, the effect of hydrogenation on the magnetocaloric properties of extra-pure nanocrystalline terbium was investigated. The investigated compositions were TbH_x, where $x = 0-1.2$ at H/arb.u. In addition to the major phase α -TbH_x, all the specimens contained a certain amount of a second phase, terbium dihydride (β -TbH₂). For TbH_x specimens, the effect of hydrogenation on magnetocaloric properties was studied by both direct and indirect methods. The magnetocaloric effect was shown to decrease in a nearly linear fashion with increasing hydrogen content in the specimens.

Keywords: magnetic phase transitions, magnetocaloric effect, extra-pure metal, nanocrystalline terbium.

PACS: 75.50.Bb, 75.30.Et, 75.50.Gg.

Received 17 February 2021.

English version: [Moscow University Physics Bulletin. 2021. **76**, No. 3. Pp. 176–181.](#)

Сведения об авторах

1. Корнеева Юлия Викторовна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-42-43, e-mail: korneevajuly@physics.msu.ru.
2. Чжан Виктория Борисовна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-42-43, e-mail: lemuriform@gmail.com.
3. Терешина Ирина Семеновна — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-42-43, e-mail: tereshina@physics.msu.ru.
4. Бурханов Геннадий Сергеевич — член-корреспондент РАН, профессор, доктор техн. наук.