

УДК 541.44.412

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ $GdFe_3$

И. С. Терешина*, С. А. Лушников, В. Н. Вербцкий

(кафедра химии высоких давлений)

В настоящей работе исследованы магнитные свойства ИМС $GdFe_3$ и его гидридов состава $GdFe_3H_{4,0}$ и $GdFe_3H_{5,0}$. Установлено незначительное увеличение значения намагниченности у $GdFe_3H_{5,0}$ по сравнению с $GdFe_3H_{4,0}$. Внедрение атомов водорода в ИМС $GdFe_3$ приводит к снижению температуры компенсации из-за более резкого снижения магнитного момента подрешетки РЗМ в гидридных фазах и уменьшения его вклада по сравнению с исходным ИМС.

Известно, что введение легких элементов внедрения, таких, как водород, в кристаллическую решетку интерметаллических соединений (ИМС) приводит к значительному изменению их магнитных свойств.

Соединение $GdFe_3$ имеет кристаллическую структуру типа $PuNi_3$ и упорядочивается ферримагнитно. Согласно литературным данным [1], это соединение образует гидрид с содержанием водорода 3,2 Н/ИМС при давлении до 30 атм и комнатной температуре.

Магнитные свойства гидридов ИМС типа RT_3 (R – редкоземельный металл, T – Ni, Co, Fe) были изучены ранее в работах [2–5]. Исследования показали, что поглощение водорода приводит к возрастанию магнитного момента на атомах железа μ_{Fe} и уменьшению температуры компенсации $T_{комп}$. В данной работе изучены магнитные свойства гидрида состава $GdFe_3H_{5,0}$, синтезированного при высоком (до 2000 атм) давлении водорода [6]. Как было установлено в [6], адсорбция

водорода при высоком давлении протекает с равномерным поглощением водорода в интервале от 100 до 2000 атм с постепенным насыщением гидрида до состава $GdFe_3H_{5,0}$.

Экспериментальная часть

Интерметаллид $GdFe_3$ был получен из чистых металлов электродуговой плавкой в атмосфере аргона, с последующим отжигом в течение 240 ч при температуре 950° в вакууме. Синтез гидрида высокого давления (до 2000 атм) проводили на установке, описанной в работе [7], с рабочим интервалом температур от –95 до +300°. При гидрировании водород подавался под небольшим давлением (0,1 атм), последовательно до состояния насыщения гидрида, для предотвращения образования рентгеноаморфных продуктов. Содержание водорода в гидриде контролировали методом высокотемпературной вакуумной экстракции водорода.

*Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119899.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-2 (Cu-K α , Ni-фильтр). Кривые намагничивания были измерены в магнитных полях до 12 кЭ в интервале температур от 77 до 300 К с помощью маятникового магнитометра. Образцы были взяты в виде свободного порошка с размерами частиц до 40 мкм. Температура компенсации $T_{\text{комп}}$ была определена из температурной зависимости намагниченности, измеренной в магнитном поле 10 кЭ.

Результаты и обсуждение

Проведенный рентгенографический анализ показал, что полученный интерметаллид и гидриды состава GdFe $_3$ H $_x$ ($x = 4;5$) являются однофазными. Результаты рентгенографического анализа ИМС и его гидридов приведены в таблице.

Рентгенографические данные для интерметаллида GdFe $_3$ и его гидридов

Соединение	a , -	c , -	V , - 3	$\Delta V/V\%$
GdFe $_3$	5,166-0,001	24,72-0,01	570,3	
GdFe $_3$ H $_{4,0}$	5,382-0,001	26,88-0,01	674,3	18,2
GdFe $_3$ H $_{5,0}$	5,501-0,001	26,66-0,01	698,8	22,5

Приведенные в таблице значения периодов решетки хорошо согласуются с литературными данными для GdFe $_3$ [1] и GdFe $_3$ H $_{4,0}$ [8].

Образование гидридной фазы низкого давления до состава GdFe $_3$ H $_{4,0}$ сопровождается увеличением объема кристаллической решетки $\Delta V/V$ на 18,2%. При повышении давления (до 2000 атм) наблюдалось дальнейшее поглощение водорода и формирование гидридной фазы высокого давления состава GdFe $_3$ H $_{5,0}$. При этом общее увеличение объема кристаллической решетки $\Delta V/V$ составило 22,5%.

Таким образом, относительное увеличение объема кристаллической решетки гидридной фазы высокого давления (GdFe $_3$ H $_{5,0}$) по сравнению с гидридной фазой низкого давления (GdFe $_3$ H $_{4,0}$) составляет 4,3%.

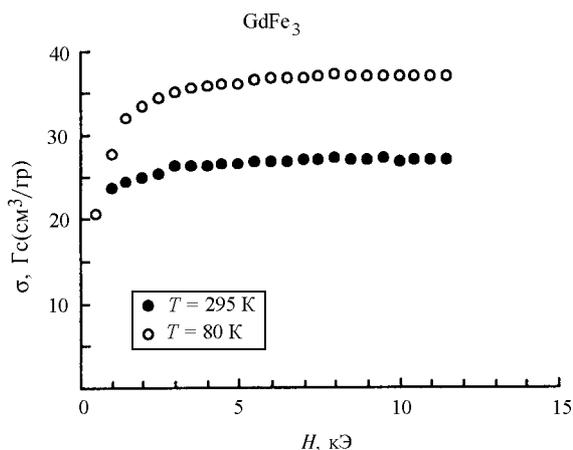


Рис. 1. Полевая зависимость намагниченности соединения GdFe $_3$ при $T=80$ К и $T=295$ К

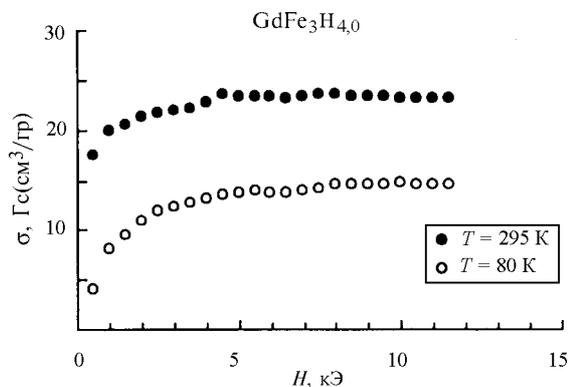


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности соединения GdFe $_3$ H $_{4,0}$ при $T = 80$ и 295 К

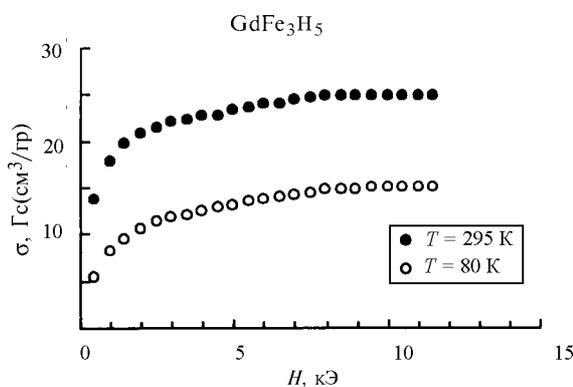


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности соединения GdFe $_3$ H $_{5,0}$ при $T = 80$ и 295 К

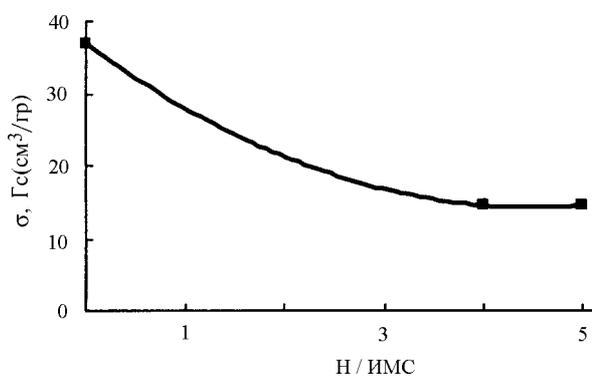


Рис. 4. Концентрационная зависимость намагниченности насыщения соединений GdFe $_3$ H $_x$ при $T = 80$ К

Такое увеличение объема кристаллической решетки гидридов ИМС отразилось на их магнитных характеристиках.

На рис. 1–3 представлены кривые намагничивания GdFe $_3$, GdFe $_3$ H $_{4,0}$ и GdFe $_3$ H $_{5,0}$, измеренные в полях до 12 кЭ, при 80 и 300 К. Из рисунков видно, что кривые намагничивания в данных полях практически выходят на

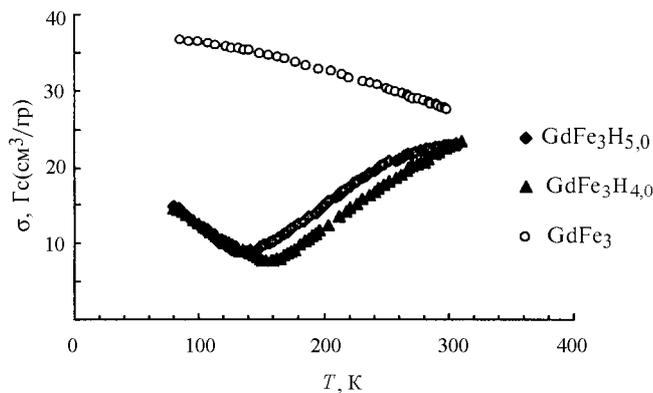


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности насыщения соединений GdFe_3H_x

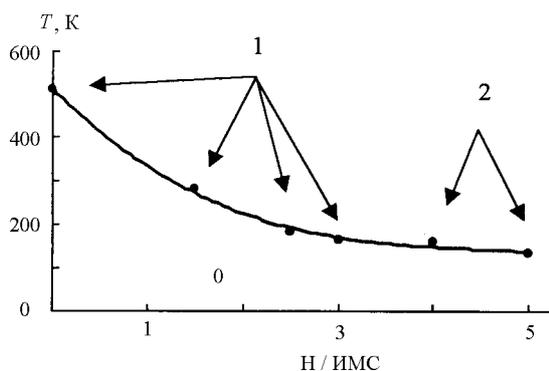


Рис. 6. Концентрационная зависимость температуры магнитной компенсации соединений GdFe_3H_x : 1 – литературные данные [2], 2 – экспериментальные данные

магнитное насыщение и намагниченность перестает изменяться с увеличением поля.

График зависимости намагниченности от концентрации водорода при $T = 80$ К представлен на рис. 4. Как видно из графика, при высоких концентрациях водорода ($x = 4; 5$) намагниченность практически не изменяется.

Тем не менее наблюдается сильное влияние водорода при увеличении его концентрации на температуру магнитной компенсации $T_{\text{комп}}$. На рис. 5 показана температурная зависимость намагниченности для всех изученных составов, измеренная в интервале температур 80–300 К в магнитном поле 10 кЭ. ИМС GdFe_3 в данном температурном

интервале не обнаруживает явление компенсации магнитных моментов, в то время как в гидридах с концентрациями водорода $x = 4; 5$ точка магнитной компенсации выражена довольно резко при температурах 158 и 133 К соответственно. Таким образом, установлено, что увеличение концентрации водорода на один атом (от состава $\text{GdFe}_3\text{H}_{4,0}$ до состава $\text{GdFe}_3\text{H}_{5,0}$) при высоких концентрациях водорода приводит к снижению температуры магнитной компенсации на 25 К.

Чтобы наглядно проследить за данной тенденцией, а именно уменьшением $T_{\text{комп}}$ при увеличении концентрации водорода, мы построили концентрационную зависимость температуры магнитной компенсации (рис. 6). При малых концентрациях x (0; 1,5; 3) были использованы литературные данные, взятые из работы [2]. Как видно из графика, $T_{\text{комп}}$ уменьшается с увеличением x , причем при малых концентрациях происходит более резкое уменьшение $T_{\text{комп}}$ (так, при внедрении одного атома водорода температура компенсации уменьшается на 155 К), в то время как при высоких концентрациях эта тенденция заметно снижается.

Хорошо известно из литературных данных, что соединения типа RFe_3 могут быть рассмотрены как двух- подрешеточные ферримагнетики, в которых магнитные моменты подрешеток R и Fe антипараллельны друг другу и имеют разный ход температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$. Для соединения GdFe_3 $T_{\text{комп}}$ имеет довольно высокое значение (~600 К), в то время как температура Кюри составляет 710 К, что обусловлено как большим значением магнитного момента подрешетки гадолиния $\mu_{\text{R}} = 7 \mu_{\text{B}}$, так и высоким значением обменного поля, действующего на R-подрешетку ($H_{\text{RFe}} \sim 5,7 \cdot 10^6 \text{ Э}$ [9]).

Внедрение атомов водорода сильно уменьшает H_{RFe} , вследствие чего с повышением температуры μ_{R} уменьшается более резко в гидридах, чем в исходном соединении GdFe_3 , поэтому, компенсация вкладов μ_{R} и μ_{Fe} происходит при более низкой температуре.

Увеличение магнитного момента атомов железа в гидридах GdFe_3 связывается как со смещением электрона от атома железа к атому водорода, так и со значительным увеличением межатомных расстояний в кристаллической решетке гидридов GdFe_3 . Изменение температуры компенсации при переходе от $\text{GdFe}_3\text{H}_{4,0}$ к $\text{GdFe}_3\text{H}_{5,0}$ полностью согласуется с этим представлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bechman C.A., Goudy A., Takeshita T., Wallace W.E., Craig R.S. // Inorg. Chem. 1976. **15**. P. 2184.
2. Matsuda K., Yamaguchi M., Yamamoto I., Katori H.A., Goto T., Bartashevich M.I. // J. Alloys Comp. 1995. **231**. P. 201.
3. Buschow K.H.N. // J. Less Common Met. 1980. **72**. P. 257.
4. Buschow K.H.N., Sherwood R.C. // J. Appl. Phys. 1978. **49**. P. 1480.
5. Wallace W.E., Malik S.K., Takeshita T., Sankar S.G., Gualtieri D.M. // J. Appl. Phys. 1978. **49**. P. 1486.
6. Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. // International symposium on metal hydrogen systems, MH2000. Abstracts, 1-6 October, Fundamentals and Applications. P. 26.
7. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. // J. Alloys and Comp. 1993. **194**. P. 41.
8. Эллиот П.П. Структуры двойных сплавов. М., 1970.
9. Никитин С.А., Бислиев А.М. // ФТТ. 1973. **15**. Вып. 12. С. 3681.

Поступила в редакцию 25.01.01