

PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF THE IMC RNi (R=Sm, Tb, Gd, Dy) AND THEIR HYDRIDES

Yaropolov Yu.L.*, Verbetsky V.N., Nikitin S.A., Andreenko A.S.

Lomonosov Moscow State University, Chemistry department

Leninskie Gory 3, Moscow, 119992, Russia

Fax: (495)932-88-46 E-mail: yaropolov@inbox.ru

Introduction

Intermetallic compounds formed between rare earths and transition metals have attracted considerable attention owing to their potential for various applications. Recently, there has been a vigorous activity in the development of magnetocaloric materials, which are the active materials in magnetic refrigerators. Generally, due to their large magnetic moments, heavy rare earth elements and their compounds are considered the best-suited materials for achieving large magnetocaloric effect (MCE).

Literature data concerning the magnetic properties of RNi (R - rare-earth element) are rather detailed, but the properties of their hydrides were not studied yet [1,2]. RNi compounds are ferromagnetics with Curie temperature below 78K. Effective magnetic moments of these compounds are almost equal to magnetic moments of the free rare-earth metal's ions. It is known that GdNi, HoNi, ErNi and DyNi have large values of the MCE near the transition temperature [3,4].

It is known that nickel forms equiatomic RNi compounds with the most of rare-earth elements. Of them only YNi crystallizes with monoclinic symmetry in the space group $P2_1/c$. All the remaining compounds, excepting TbNi have a CrB-type (S.G. Cmcm) or FeB-type (S.G. Pnma) orthorhombic structure [1,2]. Depending on the way of preparation, TbNi crystallizes in space group Pnma (high temperature modification) or $P2_1/m$ (low temperature modification). Irrespective of the available differences, all the above structures of equiatomic RNi compounds

contain a common structural unit with nickel in the centre of trigonal prisms, which are stacked differently to form each structure.

The data available in the literature concerning the interaction of some RNi intermetallic compounds with hydrogen are insufficient. It is known that RNi compounds interact with hydrogen at rather soft conditions (low pressures and room temperature) and absorb about 3 hydrogen atoms per formula unit. Most hydrides of the IMC RNi crystallize in CrB structure type.

The present work represents the study of the hydriding process of RNi compounds and the resulting changes in structure and magnetic properties.

Results and discussion

The starting intermetallic compounds RNi were synthesized by arc melting under argon of a mixture of the elements. The starting amounts of rare-earth metals were corrected due to waste of metal during the melting process. To ensure homogeneity, the samples were turned and remelted several times. X-ray powder diffraction patterns were used for phase identification and refinement of lattice parameters. The refined lattice parameters for RNi compounds are summarized in table 1.

Hydrogen sorption properties were investigated with the use of a Sievert type volumetric apparatus. The refined lattice parameters for RNi hydrides are summarized in table 1.

Table 1. Structure parameters of the RNi compounds and hydrides.

Compound	Structure type	Lattice parameters, Å	Z	V, Å ³	$\Delta V/V$, %
GdNi	CrB	a=3.778(4), b= 10.337(6), c=4.238(5)	4	165.54(3)	-
GdNiH _{3,2}	CrB	a=3.767(2), b=11.576(7), c=4.733(3)	4	206.45(2)	24.7
TbNi	TbNi (LT)	a=21.31(2), b=4.211(4), c=5.454(2), $\beta = 97.43^\circ$	12	485.48(4)	-
TbNiH _{3,4}	CrB	a=3.742(2), b=11.516(6), c=4.707(3)	4	202.88(2)	25.4
DyNi	FeB	a=7.025(4), b=4.181(3), c=5.445(2)	4	159.94(2)	-
DyNiH _{3,4}	CrB	a=3.759(2), b=11.368(4), c=4.655(2)	4	199.00(2)	24.4
SmNi	CrB	a=3.782(3), b=10.375(4), c=4.301(2)	4	168.76(3)	-
SmNiH _{3,7}	CrB	a=3.791(2), b=11.644(4), c=4.761(2)	4	210.15(2)	24.5

X-ray diffraction pattern of the SmNiH_{3.7} sample shows the presence of another phase. We suppose that this sample contains small amount of SmH₂ phase.

Magnetization measurements were carried out at vibration magnetometer in temperature range 78-300K. Calculated temperature dependences of reciprocal susceptibilities are linear and follow the Curie-Weiss law in all cases except for SmNi and SmNiH_{3.7} samples. This allowed us to estimate the values of paramagnetic Curie temperatures and effective magnetic moments (table 2). Effective magnetic moments of the intermetallic compounds and hydrides are very close to the free ion moments of the rare-earth elements. The formation of the hydrides is accompanied with the significant decreasing of the paramagnetic Curie temperatures.

Table 2. Magnetic properties of the RNi compounds and hydrides.

R	$\mu_{\text{эфф.}}$, μ_B	$\mu_{\text{эфф.}}^*$, μ_B	$\mu_{\text{эфф.}}^*(R)$, μ_B	Θ_P , K	Θ_P^* , K
SmNi	-	-	0.71	-	-
SmNiH _{3.7}	-	-		-	-
GdNi	8.3	8.3*	7.0	80	77*
GdNiH _{3.2}	7.5	-		21	-
TbNi	10.0	9.7*	9.0	56	40*
TbNiH _{3.4}	10.3	-		-12	-
DyNi	10.3	10.7*	10.0	51	64*
DyNiH _{3.4}	10.1	-		3	-

*-literature data [1]

$\mu_{\text{эфф.}}^*(R)$ - free ion moments of the lanthanide elements.

References

1. R.E.Walline, W.E.Wallace. Magnetic and structural characteristics of Lanthanide-Nickel compounds. The Journal of Chemical Physics. 1964. V. 41. №6. P. 1587-1591
2. D.Gignoux. Propriétés magnetiques des composés equiatomiques a structure FeB entre les métaux de terres rares et le nickel. Le Journal de Physique. 1974. T.35. p. 455-464.
3. S.K.Tripathy, K.G.Suresh, R.Nirmala, A.K.Nigam, S.K.Malik. Magnetocaloric effect in the intermetallic compound DyNi. Solid State Communications. 2005. V.134. I.5. P. 323-327.
4. P.Kumar, K.G.Suresh, A.K.Nigam, O.Gutfleisch // Large reversible magnetocaloric effect in RNi compounds. J.Phys.D: Appl.Phys. 2008. 41. 245006.

ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ИМС RNi (R=Sm, Tb, Gd, Dy) И ИХ ГИДРИДОВ

Ярополов Ю.Л.*, Вербецкий В.Н., Никитин С.А., Андреев А.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет, Ленинские горы 3, Москва, 119992, Россия

Fax: (495)932-88-46 E-mail: yaropolov@inbox.ru

Введение

Интерметаллические соединения редкоземельных и переходных металлов вызывают большой интерес благодаря возможности применения во многих областях. В последнее время значительное внимание уделяется разработке магнетокалорических материалов, использующихся для создания магнитных холодильников. Благодаря большим магнитным моментам тяжелые редкоземельные элементы и их соединения считаются наиболее подходящими материалами для достижения больших значений магнетокалорического эффекта (МКЭ).

Наше внимание привлекли соединения типа RNi (R-РЗМ). Эти соединения ранее были исследованы довольно подробно, однако данных по свойствам гидридов таких интерметаллидов практически нет. ИМС RNi являются ферромагнетиками с температурами Кюри ниже 78К. Эффективные магнитные моменты этих соединений в расчете на формульную единицу близки к значениям моментов свободных ионов РЗМ [1,2]. Кроме того, известно, что соединения GdNi, HoNi, ErNi, DyNi [3,4] обладают большими значениями магнетокалорического эффекта вблизи температуры упорядочения.

Известно, что никель образует эквиатомные соединения RNi со всеми редкоземельными элементами. Среди этих соединений только YNi кристаллизуется в пространственной группе P2₁/c. Также выделяется ИМС TbNi. В зависимости от способа получения, TbNi может кристаллизоваться в пространственных группах Pnma или P2₁/m. Остальные соединения RNi обладают либо структурой CгВ-типа (Пр.гр. Cmcm), либо структурой типа FeB (Пр.гр. Pnma) [1,2]. Несмотря на эти различия, соединения RNi образованы из одинаковых структурных элементов – тригональных призм с атомами никеля в центре и атомами РЗМ по вершинам, которые, различным образом располагаясь в пространстве, образуют эти структурные типы.

Взаимодействие ИМС RNi с водородом на данный момент исследовано не очень подробно. Известно, что интерметаллиды RNi взаимодействуют с водородом в относительно мягких условиях (комнатная температура и низкие давления водорода) и поглощают около трех атомов водорода на формульную единицу соединения. Практически все гидриды этих соединений кристаллизуются в структурном типе CгВ.

В данной работе было проведено исследование взаимодействия водорода с ИМС RNi и влияния водорода на магнитные свойства этих соединений.

Результаты и обсуждение

Интерметаллические соединения RNi были получены сплавлением соответствующих металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. При расчете навесок редкоземельных металлов делались поправки на их потерю в процессе плавки. Для повышения гомогенности сплавов образцы переворачивались и переплавлялись 3-4 раза. Фазовый анализ и расчет параметров элементарных ячеек проводились по данным порошковой рентгеновской дифракции. Рассчитанные значения параметров ячеек полученных соединений приведены в таблице 1. Для получения гидридов использовалась установка типа Сиверта для гидрирования в области давлений до 100 атм. Параметры элементарных ячеек полученных гидридов приведены в таблице 1. На рентгенограмме образца SmNiH_{3.7} кроме линий основной фазы присутствовали небольшие пики примесной фазы, которая была идентифицирована как гидрид самария состава SmH₂.

Измерения намагниченности образцов проводили на вибрационном магнетометре в интервале температур от 78 до 300К. Рассчитанные температурные зависимости восприимчивости линейны и могут быть описаны в рамках закона Кюри-Вейсса для всех образцов кроме SmNi и SmNiH_{3.7}.

Таблица 1. Параметры структуры ИМС RNi и гидридов.

Состав	Структура	Параметры ячейки, Å	Z	V, Å ³	ΔV/V, %
GdNi	CrB	a=3.778(4), b= 10.337(6), c=4.238(5)	4	165.54(3)	-
GdNiH _{3.2}	CrB	a=3.767(2), b=11.576(7), c=4.733(3)	4	206.45(2)	24.7
TbNi	TbNi (HT)	a=21.31(2), b=4.211(4), c=5.454(2), β = 97.43°	12	485.48(4)	-
TbNiH _{3.4}	CrB	a=3.742(2), b=11.516(6), c=4.707(3)	4	202.88(2)	25.4
DyNi	FeB	a=7.025(4), b=4.181(3), c=5.445(2)	4	159.94(2)	-
DyNiH _{3.4}	CrB	a=3.759(2), b=11.368(4), c=4.655(2)	4	199.00(2)	24.4
SmNi	CrB	a=3.782(3), b=10.375(4), c=4.301(2)	4	168.76(3)	-
SmNiH _{3.7}	CrB	a=3.791(2), b=11.644(4), c=4.761(2)	4	210.15(2)	24.5

Это позволяет рассчитать эффективные магнитные моменты соединений и оценить значения парамагнитных температур Кюри (табл.2). Значения эффективных магнитных моментов интерметаллидов и гидридов близки к значениям моментов свободных ионов РЗМ. Образование гидридов во всех случаях приводит к значительному снижению парамагнитной температуры Кюри.

Таблица 2. Магнитные свойства ИМС RNi и гидридов.

R	μ _{эфф.} , μ _B	μ _{эфф.} *, μ _B	μ _{эфф.} *(R) , μ _B	Θ _P , K	Θ _P *, K
SmNi	-	-	0.71	-	-
SmNiH _{3.7}	-	-	-	-	-
GdNi	8.3	8.3*	7.0	80	77*
GdNiH _{3.2}	7.5	-	-	21	-
TbNi	10.0	9.7*	9.0	56	40*
TbNiH _{3.4}	10.3	-	-	-12	-
DyNi	10.3	10.7*	10.0	51	64*
DyNiH _{3.4}	10.1	-	-	3	-

*-литературные данные [1]

μ_{эфф.}*(R)- магнитные моменты свободных ионов РЗМ.

Литература

1. R.E.Walline, W.E.Wallace. Magnetic and structural characteristics of Lanthanide-Nickel compounds. The Journal of Chemical Physics. 1964. V. 41. №6. P. 1587-1591
2. D.Gignoux. Propriétés magnetiques des composés equiatomiques a structure FeB entre les métaux de terres rares et le nickel. Le Journal de Physique. 1974. T.35. p. 455-464.
3. S.K.Tripathy, K.G.Suresh, R.Nirmala, A.K.Nigam, S.K.Malik. Magnetocaloric effect in the intermetallic compound DyNi. Solid State Communications. 2005. V.134. I.5. P. 323-327.
4. P.Kumar, K.G.Suresh, A.K.Nigam, O.Gutfleisch // Large reversible magnetocaloric effect in RNi compounds. J.Phys.D: Appl.Phys. 2008. 41. 245006.