

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ СКАНДИЯ

*Н.В. Волкенштейн, Э.В. Галошина, А.П. Мищенко,
Т.С. Шубина*

Впервые исследована магнитная восприимчивость гидридов Sc. Поведение магнитных свойств в однофазной области объясняется в протонной модели.

Скандий начинает группу переходных элементов, в *d*-оболочке у него находится один электрон, и поэтому он является удобным объектом для исследования роли *d*-электронов в формировании магнитных свойств. В одном из последних расчетов электронной структуры скандия [1] показано, что граница Ферми ($\Gamma\Phi$) в нем находится в максимуме кривой плотности состояний. Исследование сплавов с элементами с отличной от скандия электронной концентрацией может дать подтверждение этому. Для этой цели необходимы сплавы из области твердых растворов. Особенно интересными являются соединения с водородом, так как водород в соединениях с переходными металлами в ограниченной области концентраций ведет себя подобно металлу и образует твердые растворы с металлическими свойствами¹. При взаимодействии водорода со скандием [3] сначала (до 30 ат.% H) образуется гидрид с ГПУ структурой. Затем наступает область смешанного состояния $\alpha + \beta$ фаз, которая существует до 67 ат.% H. В дальнейшем образуется дигидрид скандия (ScH_2), имеющий ГЦК структуру. Удельное электросопротивление Sc – H в области ГПУ структуры возрастает в ~ 2 раза по сравнению с чистым скандием [4]; дигидрид скандия не обнаруживает сверхпроводимости до 2K [5].

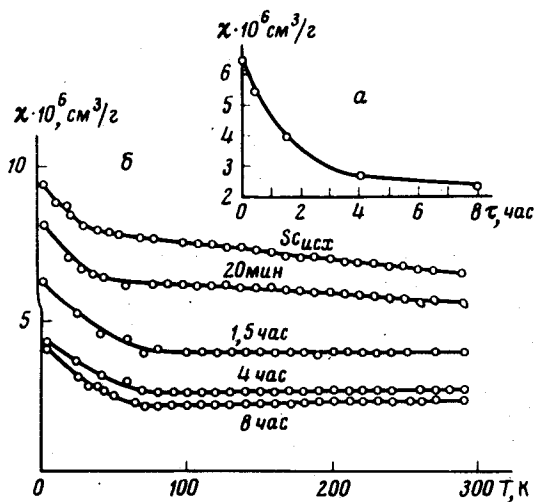
Результаты исследования процессов диффузии водорода в скандии методом ЯМР [6] трактуются в протонной модели, по которой водород часть своего заряда отдает в полосу проводимости металла. Исследования [7] сдвига Найта и скорости спин-решеточной релаксации (ССРР) в гидриде скандия также подтвердили, что водород внедряется в междоузлия в качестве протонов. Данные по ССРР свидетельствуют о заполнении *d*-полосы скандия и резком уменьшении плотности состояний в гидриде.

В нашей работе исследовались магнитные свойства соединений водорода со скандием. Исходный скандий был получен трехкратной дистилляцией в вакууме. Гидрирование проводилось при 600 °C непосредственно в атмосфере водорода, находящегося при атмосферном давлении. Время гидрирования менялось от нескольких минут до 8 часов.

¹) Следует сказать, что исследование гидридов представляет интерес и с точки зрения механизмов возникновения сверхпроводимости. Так было обнаружено, что соединение $PdH_{0,8}$ – сверхпроводник с довольно высокой $T_K \sim 10K$ [2].

Предельный продукт (хрупкий, черного цвета) был получен выдержкой в течение четырех часов при атмосферном давлении водорода и плюс четырехчасовая выдержка при давлении водорода $\sim 1,5$ атм.

На полученных образцах была измерена удельная магнитная восприимчивость и исследована температурная зависимость χ от температуры жидкого гелия до комнатной в полях до 10 кэ (рисунок). При гидрировании скандия величина восприимчивости резко падает в образцах, полученных за первые 4 часа, затем изменения восприимчивости незначительны. Ниже 50K во всех гидридах, в том числе и в скандии, наблюдается резкое по сравнению с $\chi(T)$ в остальной области температур возрастание восприимчивости с понижением температуры. Такое поведение характерно для металлов, когда в них присутствуют следы ферромагнитных примесей. В области более высоких температур (выше 50K) проявляется собственная зависимость $\chi(T)$, присущая металлу или соединению. Существенные изменения происходят в температурном коэффициенте восприимчивости ($d\chi/dT$) выше 50K : сначала $d\chi/dT$ уменьшается, становится практически равным нулю при $1,5$ -часовом гидрировании, затем меняет знак и незначительно растёт.



a – Зависимость магнитной восприимчивости гидридов скандия от времени гидрирования при 600°C . *б* – Температурная зависимость восприимчивости гидридов скандия

Как известно, экспериментально полученная восприимчивость является суммой ряда составляющих: спиновой и орбитальной парамагнитных восприимчивостей электронов проводимости и диамагнитной восприимчивости ионного остова. Однако, некоторые особенности магнитной восприимчивости (величина удельной восприимчивости и знак температурного коэффициента χ) чистых металлов и сплавов качественно объясняются особенностями спиновой составляющей восприимчивости, определяемыми видом кривой плотности состояний.

В чистом скандии ГФ находится вблизи максимума кривой плотности состояний, в соответствии с этим его магнитная восприимчивость высока и $d\chi/dT < 0$ (в титане, ГФ в котором находится в минимуме $N(E)$, $\chi = 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ и $d\chi/dT > 0$).

При гидрировании скандия величина восприимчивости понижается вследствие того, что атомы водорода отдают свой электрон в полосу проводимости металла, общее число электронов при этом повышается и ГФ сдвигается вправо, в сторону меньших плотностей состояний. Поэтому в чистом скандии ГФ должна находиться не просто в максимуме кривой $N(E)$, но на его правом склоне. Такое объяснение согласуется с выводами [4] из исследований ЯМР гидридов скандия. Этой причиной, вероятно обусловлено резкое изменение восприимчивости на начальных стадиях гидрирования (до четырех часов). Дальнейшее слабое падение восприимчивости связано с увеличением содержания второй фазы — дигидрида скандия.

В однофазной области (гидрирование до четырех часов, т. е. до 30 ат.%Н) понижение температурного коэффициента восприимчивости можно объяснить уменьшением наклона кривой $N(E)$. $d\chi/dT$ β -фазы должно быть отрицательно, и в двухфазной области (гидрирование от четырех часов и выше) проявляется температурный коэффициент второй фазы.

Таким образом, проведенные исследования магнитных свойств гидридов скандия свидетельствуют о том, что водород отдает свой электрон в d -полосу металла. Также показано, что в области ГПУ твердых растворов магнитные свойства (величина магнитной восприимчивости и знак $d\chi/dT$) качественно можно объяснить особенностями кривой плотности состояний вблизи ГФ. Эти исследования еще раз подтвердили, что особенности спинового парамагнетизма, составляющего лишь половину измеренной магнитной восприимчивости ($\chi_{Sc} = 6,45 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, $\chi_{\text{сп}} = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$), определяют поведение магнитной восприимчивости при изменении электронной концентрации.

Институт физики металлов
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
10 января 1978 г.

Литература

- [1] S.G.Das. Phys. Rev. B13, 3978, 1976.
- [2] B.Shritzer, W.Buckel. Z. Physik, 257, 1, 1972.
- [3] З.М.Азарх, В.И.Фукин. Кристаллография, 10, 29, 1965.
- [4] З.М.Азарх, В.И.Фукин, И.Д.Юрьева. ФТТ, 9, 1364, 1967.
- [5] M.L.Lieberman, P.G.Wahlbeck. J. Chem. Phys. 69, 3514, 1965.
- [6] H.T.Weaver. Phys. Rev., B5, 1663, 1972.
- [7] D.S.Schreiber. Phys. Rev., 137, A860, 1965.