

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ГИДРИДА И ДЕЙТЕРИДА МОЛИБДЕНА

*B. E. Антонов, И. Т. Белаш, О. В. Жариков,
A. И. Латынин, A. B. Пальниченко*

К настоящему времени на массивных образцах сверхпроводимость была обнаружена у гидридов двух *d*-элементов, палладия [1] и титана [2], причем как в случае системы палладий—водород [3], так и титан—водород [4] наблюдался «обратный» изотопный эффект: при одинаковом атомном отношении водород—металл *n* температура T_c сверхпроводящего перехода у дейтеридов была выше, чем у гидридов.

В данной работе сверхпроводимость обнаружена у гидрида и дейтерида еще одного *d*-элемента, молибдена.

Образцы исходного металла вырезали на электроискровом станке из монокристалла молибдена с отношением электросопротивлений $R_{300K}/R_{4.2K} \approx 1000$, соплифовывали с них поврежденный слой ≈ 0.05 мм, после чего дополнительно снимали слой ≈ 0.03 мм электрополировкой в H_2SO_4 . Окончательные размеры образцов составляли $\approx 3 \times 3 \times 0.2$ мм. Насыщение образцов водородом производили путем выдержки в атмосфере молекулярного протия (дейтерия) при $325^\circ C$ и давлении 60 кбар в течение 24 ч с последующей «закалкой» под давлением до $\approx -120^\circ C$; применявшаяся методика и условия синтеза гидрида молибдена описаны в [5].

Заметное выделение водорода из полученных гидридов и дейтеридов молибдена при атмосферном давлении начиналось при $T \geq 220$ К. Использовавшиеся измерительные установки позволяли помещать в них образцы без отогрева выше 100–120 К; в промежутках между измерениями образцы хранили в жидким азоте. Значения T_c образцов определяли индуктивным методом по положению серединны ступеньки на температурной зависимости магнитной восприимчивости χ в установке с откачкой паров He^3 при $T \geq 0.3$ К. Значения критического поля H_c оценивали по положению ступеньки на изотермах $\chi(H)$ в полях H до ≈ 280 Гс. Рентгеновское исследование образцов проводили при 100 К фотометодом на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием излучения CuK_α . Содержание водорода в образцах определяли по количеству водорода, выделявшегося в процессе их термического разложения при температурах до $500^\circ C$, метод описан в [6].

Средние значения полученных параметров и параметры исходного монокристалла

Образец	<i>n</i>	T_c , К	$H_c(0)$, Гс	$dH_cdT _{T_c}$, Гс/К
Mo	0	0.92 ± 0.005	≈ 90	≈ 200
Mo—H	1.27 ± 0.03	0.92 ± 0.005	≈ 600	≈ 1300
Mo—D	1.26 ± 0.03	1.11 ± 0.005	≈ 300	≈ 550

Продолжение

Образец	Решетка металла	a , Å	c , Å	c/a
Mo	OЦК	3.144 ± 0.003	—	—
Mo—H	ГПУ	2.932 ± 0.003	4.747 ± 0.003	1.619 ± 0.002
Mo—D	ГПУ	2.931 ± 0.003	4.747 ± 0.004	1.618 ± 0.002

В работе было синтезировано и исследовано 4 образца гидрида и 2 образца дейтерида молибдена. В пределах погрешности эксперимента измерявшиеся параметры у всех четырех образцов гидрида и у обоих образцов дейтерида совпадали; средние значения полученных параметров, а также параметры исходного монокристалла молибдена приведены в таблице.

Данные измерений для исходного молибдена согласуются с литературными [7]. Согласуются с полученными ранее [5] также значения n и параметров ГПУ подрешетки металла для гидрида молибдена. Как видно из таблицы, в пределах точности измерения значения этих величин у дейтерида молибдена (ранее не изучавшегося) оказались теми же, что у гидрида.

Результаты измерения зависимостей $\chi(T)$ образцов без внешнего магнитного поля представлены на рис. 1, зависимостей $H_c(T)$ — на рис. 2 (видно, что зависимости $H_c(T)$ удовлетворительно описываются известной

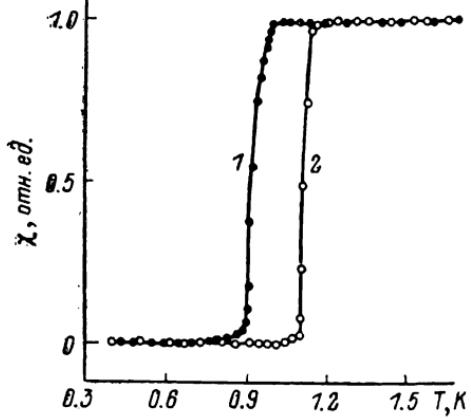


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в окрестности сверхпроводящего перехода.

1 — образец MoH_{1.27}, 2 — MoD_{1.26}.

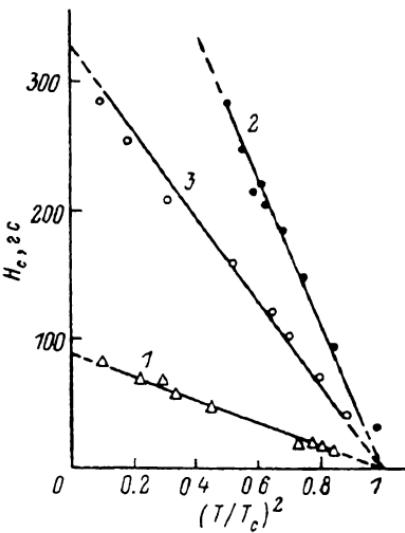


Рис. 2. Зависимости критического магнитного поля H_c от квадрата приведенной температуры.

1 — образец Mo, 2 — MoH_{1.27}, 3 — MoD_{1.26}.

формулой $H_c(T) = H_c(0) [1 - (T/T_c)^2]$; приведенные в таблице значения $H_c(0)$ при $T=0$ К и $dH_c/dT|_{T_c}$ получены экстраполяцией по этой формуле).

Ширина сверхпроводящего перехода (≈ 0.07 К, рис. 1) у гидрида и дейтерида несколько увеличилась по сравнению с шириной перехода у исходного монокристалла молибдена, значение T_c у гидрида совпало с таким у молибдена, а у дейтерида оказалось на ≈ 0.2 К выше. Значение $H_c(0)$ у дейтерида примерно втрое, а у гидрида — более чем в 6 раз превышало значение $H_c(0)$ у исходного молибдена. После удаления водорода из образцов Mo—Н и Mo—D путем отжига в вакууме при 500 °С в течение 30 мин значение их T_c составляло 0.92 К, т. е. не отличалось от значения T_c исходного молибдена, а значение $H_c(0)$ снижалось до ≈ 120 Гс. Некоторое увеличение $H_c(0)$ молибдена ($c \approx 90$ до ≈ 120 Гс) после введения и удаления водорода может быть связано с накопившимися при этом дефектами решетки и остаточными напряжениями: рентгеновское исследование показало, что после такой процедуры образцы превращаются в поликристаллы с довольно широкими дифракционными линиями.

Итак, молибден стал третьим (после Pd [1, 3] и Ti [2, 4]) d -элементом, у которого обнаружены сверхпроводящие гидрид и дейтерид, причем, как и в случае Pd и Ti, значение T_c у дейтерида оказалось выше, чем у гидрида. Объяснение такого «обратного» изотопного эффекта в системе палладий—водород, впервые предложенное в [8] и затем подтвержденное в ряде теоретических и экспериментальных работ [3, 7], заключается в том,

что гидриды (дейтериды) палладия принадлежат к сверхпроводникам нового типа, у которых существенный вклад в константу электрон-фононного взаимодействия вносит взаимодействие электронов с оптическими колебаниями атомов водорода, а более высокое значение T_c у дейтеридов обусловлено меньшей ангармоничностью колебаний у атомов дейтерия, чем у атомов протия. По-видимому, сверхпроводящие фазы в системах титан—водород и молибден—водород также относятся к этому новому типу сверхпроводников.

Авторы благодарны В. Г. Глебовскому за предоставленный монокристалл молибдена.

Л и т е р а т у р а

- [1] Skośkiewich T. Phys. St. Sol. (a), 1972, vol. 11, N 2, p. K123—K126.
- [2] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф., Ращупкин В. И., Баркалов О. И., Аксенов Ю. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3446—3448.
- [3] Stritzker B., Wühl H. In: Hydrogen in Metals II / Ed. G. Alefeld, J. Völkl. Topics in Appl. Phys. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer-Verlag, 1978, vol. 29, p. 243—272.
- [4] Ponyatovsky E. G., Bashkin I. O., Degtyareva V. F., Aksenov Yu. A., Rashupkin V. I., Mogilyansky D. N. J. Less-Common Metals, 1987, vol. 129, N 1, p. 93—103.
- [5] Ponyatovsky E. G., Antonov V. E., Belash I. T. In: Problems in Solid-State Physics / Ed. A. M. Prokhorov, A. S. Prokhorov. Moscow: Mir Publishers, 1984, p. 109—172.
- [6] Антонов В. Е., Антонова Т. Е., Белаши И. Т., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И. ФТТ, 1986, т. 28, № 8, с. 2352—2357.
- [7] Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. М.: Наука, 1977. 384 с.
- [8] Ganguly B. N. Zs. Physik, 1973, Bd. 265, N. 5, S. 433—439; Phys. Lett., 1973, vol. 46A, N 1, p. 23—24.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
7 августа 1987 г.

УДК 548 : 537.621

Физика твердого тела, том 30, в. 2, 1988
Solid State Physics, vol. 30, N 2, 1988

О КАСКАДЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПО ПОЛЮ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ С ОДНОИОННОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Ф. П. Онуфриева

В [1] исследовались фазовые переходы (ФП) по полю, а также свойства индуцируемых полем фаз в ферромагнетике (ФМ) с легкоплоскостной (ЛП) одноионной анизотропией (ОА) в поле, перпендикулярном ЛП, при произвольном значении узельного спина S . Было показано, что в отличие от ФМ с ЛП анизотропией обмена вместо единственного ФП существует каскад ФП 2-го рода, соответствующий чередованию фаз со спонтанно нарушенной симметрией относительно вращений вокруг трудной оси (ФМ₁-фазы) и фаз, сохраняющих эту симметрию (ФМ₂-фазы) (рис. 1), а свойства указанных фаз отличаются от известных свойств неколлинеарных и коллинеарных фаз ферромагнетика. Отличие связано с тем, что структура порядка в них обусловлена существованием не только ферромагнитных, но и тензорных составляющих параметра порядка.

В [1] изучался случай низких T . В настоящей работе мы проведем ис-