

УДК 541.14+539.893

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ФАЗЫ Nb—Rh—H С КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ВОДОРОДА ДО H/Me=2

В. Е. Антонов, Т. Е. Антонова,
И. Т. Белаш, О. В. Жариков,
А. В. Пальниченко, Е. Г. Понятовский, В. И. Рацункин

Изучена растворимость водорода в сплавах Nb—Rh, содержащих 32, 25 и 12 ат. % Rh, при 325 °С и давлениях водорода до 70 кбар. Проведено рентгеновское исследование кристаллической структуры синтезированных фаз, определены значения температуры T_c сверхпроводящего перехода при $T \geq 0.35$ К. Показано, что сплавы с 35 ат. % Rh (структура типа σ -фазы) и 25 ат. % Rh (структура типа β -W) сохраняют свою кристаллическую структуру и остаются сверхпроводящими при насыщении водородом до H/Me ≈ 1.4 и ≈ 1.5 соответственно. В системе Nb₈₈Rh₁₂—H обнаружено существование твердых растворов на базе ГЦТ решетки металла с H/Me от ≈ 1.7 до 2 и значениями T_c соответственно от ≈ 0.75 до ≈ 0.9 К. Образования сверхпроводящих дигидридов в системах Me—H ранее не наблюдалось.

Система Nb—Rh предоставляет хорошие возможности для изучения влияния водорода на сверхпроводимость фаз с различной кристаллической структурой: сверхпроводящими являются твердые растворы родия в ОЦК (α) ниобии (при $T \leq 1200$ °С предельная растворимость составляет ≈ 13.14 ат. % Rh) и семь из восьми промежуточных фаз, устойчивых при нормальных условиях [1]. Ранее в [2] при $P_{H_2} = 100$ атм и $T = 400$ °С было проведено гидрирование сплава Nb₈₀Rh₂₀ и обнаружен интересный эффект: полученный образец с атомным отношением водород/металл $n \approx 0.1$ обладал $T_c = 5.64$ К, тогда как у исходного сплава $T_c = 2.65$ К.

Мы выбрали для исследования сплавы Nd—Rh, содержащие 12, 25 и 35 ат. % Rh, со структурами соответственно ОЦК, A15 (β -W) и D8_b (σ -фазы).

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Для изготовления сплавов использовались порошок родия чистотой 99.96 % и очищенный зонной плавкой ниобий с отношением электросопротивлений $R_{300\text{ K}}/R_{4.2\text{ K}} \approx 500$. Слитки сплавов были выплавлены в индукционной печи во взвешенном состоянии в атмосфере аргона и подвергнуты отжигу в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. при 1100 °С в течение 24 ч с последующим охлаждением вместе с печью. Образцы из полученных поликристаллических слитков вырезали на абразивной проволочной пиле WS-20A, и затем электрополировкой в H₂SO₄ снимали с них поврежденный поверхностный слой ~ 0.03 мм. Окончательные размеры образцов составляли $\sim 3 \times 3 \times 0.3$ мм. Химический анализ, выполненный на микроанализаторе САМЕВАХ—МВХ с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Link 860-500, показал, что в пределах погрешности измерения ± 0.4 ат. % составы сплавов в процессе плавки и отжига не изменились и содержание родия в них равно 12, 25 и 35 ат. %.

Гидрирование образцов проводили путем выдержки в атмосфере молекулярного водорода при 325 °С и фиксированных значениях давления до 70 кбар в течение 24 ч с последующим быстрым охлаждением под дав-

лением до $\approx -180^\circ\text{C}$; методика описана в [3]. (Проверка показала, что содержание водорода в образцах и их фазовый состав практически перестают изменяться при выдержках свыше 16...20 ч). Погрешность определения давления водорода не превышала 5%, температуры $\pm 7^\circ\text{C}$.

Устойчивость синтезированных образцов Nb—Rh—H относительно распада на металл и молекулярный водород при атмосферном давлении понижалась с ростом концентрации родия в гидрированных сплавах Nb—Rh, а для каждого из сплавов — с ростом содержания водорода. В частности, при комнатной температуре выделения водорода из образцов

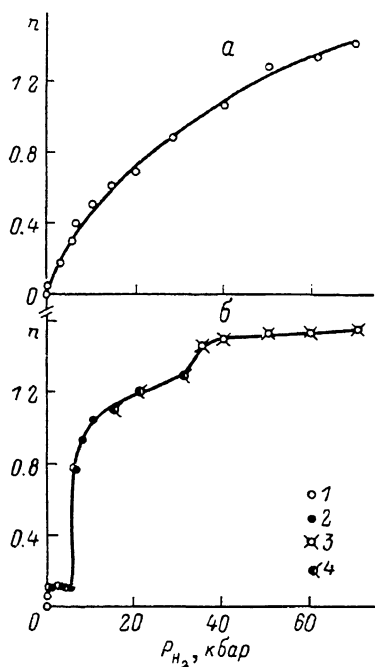


Рис. 1. Зависимости содержания водорода n в сплавах Nb₆₅Rh₃₅ (а) и Nb₇₅Rh₂₅ (б) от давления P_{H_2} синтеза образцов при 325 °С.

б: 1—3 — однофазные растворы с одинаковым типом металлической подрешетки (А15), образующимися в трех различных интервалах концентрации водорода; 4 — образцы, состоящие из смеси соответствующих фаз.

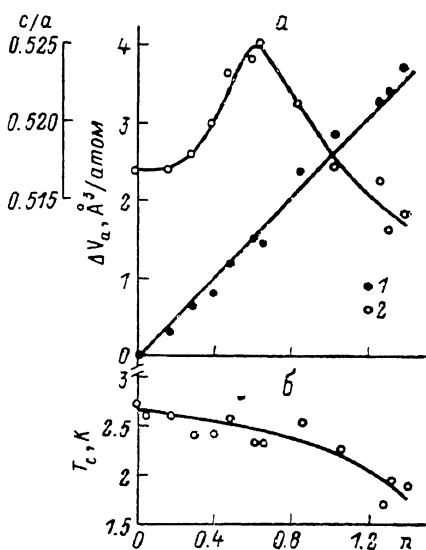


Рис. 2. Значения $\Delta V_a = V_a(n) - V_a(0)$ увеличения объема, приходящегося на атом металла (1), отношения c/a параметров тетрагональной ячейки (2) (а) и температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние (б) как функции концентрации водорода n в твердых растворах Nb₆₅Rh₃₅—H.

Nb₈₈Rh₁₂—H с $n \approx 0.8$ не наблюдалось в течение недели, а из образцов Nb₆₅Rh₃₅—H с $n \geq 1$ основное количество водорода выбрасывалось за несколько секунд. При $T \leq 150\text{ K}$ водород не выделялся из всех изученных образцов. Конструкция измерительных установок позволяла помещать в них образцы без отогрева выше $\approx 100\text{ K}$; в промежутках между измерениями образцы хранились в жидком азоте.

Рентгеновское исследование образцов проводили при $T = 100\text{ K}$ фотометодом на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием излучения CuK_α . Значения T_c определяли индуктивным методом по положению середины ступенки на температурной зависимости сигнала разбаланса моста перемного тока. При $T \geq 1.5\text{ K}$ измерения велись в установке с откачкой паров He⁴, а при $T \geq 0.35\text{ K}$ в установке с откачкой паров He³. Содержание водорода в образцах определялось после завершения всех других измерений и оценивалось с относительной точностью $\pm 3\%$ по количеству водорода, выделявшегося в процессе термического распада фаз Nb—Rh—H при температурах до 500 °С; метод описан в [4].

2. Экспериментальные результаты

Результаты изучения исходных сплавов Nb—Rh приведены в таблице (строки для $n=0$). Данные рентгеновского исследования всех трех сплавов удовлетворительно согласуются с данными [5], а значения T_c сплавов с 25 и 35 ат. % Rh — с данными [1]. Значение T_c сплава с 12 ат. % Rh лежит существенно ниже приведенного в [1]. К сожалению, в [1] неверно указан источник информации. Нам известна лишь одна эксперименталь-

Состав, температура сверхпроводящего перехода, давление образования при 325 °С, структура и параметры металлической подрешетки при атмосферном давлении и $T = 100$ К для твердых растворов Nb—Rh—H, Nb—H и V—H

Металл	n	T_c , К	P_{H_2} , кбар	Решетка металла	a , Å	c , Å	c/a	V_a , Å ³ /атом	$\Delta V_a/n$, Å ³ /атом Н
Nb ₈₅ Rh ₁₅	0	2.65	—	σ	9.853	5.090	0.517	16.47	—
	0.6	2.45	15	σ	10.091	5.298	0.525	17.98	2.52
	1.0	2.25	35	σ	10.322	5.347	0.518	18.99	2.52
	1.4	1.8	70	σ	10.529	5.412	0.514	20.00	2.52
Nb ₇₅ Rh ₂₅	0	2.4	—	A15	5.130	—	—	16.88	—
	≈ 0.05	3.1	0.03	A15	5.137	—	—	16.95	≈ 1.4
	1.0	1.9	10	A15	5.384	—	—	19.51	2.63
	1.5	1.1	40...70	A15	5.503	—	—	20.83	2.64
Nb ₈₈ Rh ₁₂	0	1.34	—	ОЦК	3.260	—	—	17.32	—
	0.81	< 0.35	0.3...0.7	ОЦК	3.404	—	—	19.72	2.96
	1.7	0.75	25	ГЦТ	4.508	4.431	0.983	22.51	3.06
	2.0	0.9	55...70	ГЦТ	4.532	4.523	0.998	23.22	2.95
Nb	0	9.22	—	ОЦК	3.300	—	—	17.97	—
	$\approx 2^*$	< 0.35	70	ГЦК	4.562	—	—	23.74	≈ 2.89
V	0	5.40	—	ОЦК	3.023	—	—	13.81	—
	$\approx 2^*$	< 0.35	70	ГЦК	4.271	—	—	19.48	≈ 2.84

* Оценка из сравнения данных о типе металлической подрешетки и ее параметре с данными [19]. Для растворов Nb—Rh—H приведены усредненные данные (см. сплошные линии на соответствующих рисунках).

ная работа [6], в которой изучались ОЦК растворы Nb—Rh и было показано, что при введении в ниобий 10 ат. % родия значение его T_c снижается от ≈ 9.2 до 2.8 К. Полученное нами для сплава Nb₈₈Rh₁₂ значение $T_c = 1.34$ К согласуется с этим результатом [6], если считать, что зависимость T_c сплавов Nb—Rh от концентрации родия близка к линейной.

Основные результаты изучения твердых растворов Nb—Rh—H приведены в таблице и на рис. 1—4. Данные о кристаллической структуре фаз на рис. 2—4 представлены в виде значений отношения c/a параметров металлической решетки (для тетрагональных фаз) и значений $\Delta V_a = V_a(n) - V_a(0)$, где V_a — объем, приходящийся на атом металла в изучаемой фазе. Для фаз Me—H, образующихся на базе большого числа различных переходных металлов и их сплавов, зависимости $\Delta V_a(n)$ в широких интервалах концентраций водорода приблизительно линейны и близки между собой [3, 7], поэтому определение величин ΔV_a полезно, в частности, для оценки концентрации водорода в фазах, содержащихся в многофазных образцах.

После удаления водорода из образцов Nb—Rh—H (путем отжига в вакууме при 500 °С) тип и параметры их кристаллических решеток, а также значения T_c возвращались к исходным для соответствующих сплавов Nb—Rh без водорода. Отсутствие необратимых изменений T_c в цикле гидрирование—дегидрирование дает основание полагать, что значения T_c для фаз Nb—Rh—H, приведенные на рис. 2—4 и в таблице, однозначно связаны с концентрацией водорода.

Растворы Nb₈₅Rh₁₅—H. Из рис. 1, а видно, что при $T = 325$ °С растворимость водорода в σ -сплаве Nb₈₅Rh₁₅ монотонно возрастает с дав-

лением, достигая $n \approx 1.4$ при $P_{H_2} = 70$ кбар. Увеличение концентрации водорода в сплаве сопровождается монотонным понижением T_c от 2.65 до ≈ 1.8 К (рис. 2, б) и приблизительно линейным возрастанием ΔV_a с наклоном $\partial V_a / \partial n \approx 2.52 \text{ \AA}^3 / \text{атом H}$ (рис. 2, а), в то время как отношение c/a изменяется немонотонно, достигая максимума при $n \approx 0.6$.

Относительно причин наблюдаемого поведения отношения c/a можно сказать следующее. В сложных металлических решетках (к числу которых относится и решетка типа σ -фазы с 30 атомами на элементарную ячейку) водород может заполнять несколько типов междоузлий различной сим-

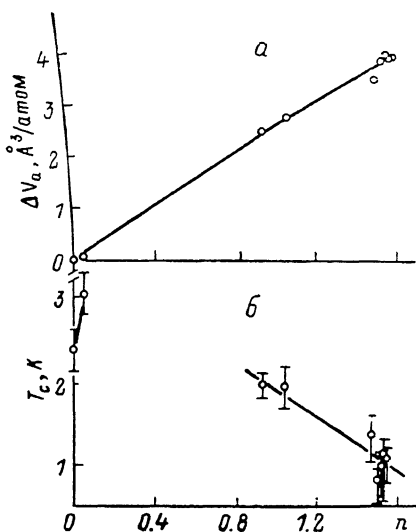


Рис. 3. Зависимости увеличения объема ΔV_a , приходящегося на атом металла (а), и температуры T_c сверхпроводящего перехода (б) от концентрации водорода n для однофазных образцов $Nb_{75}Rh_{25}-H$.

б: вертикальные черточки — ширина сверхпроводящего перехода.

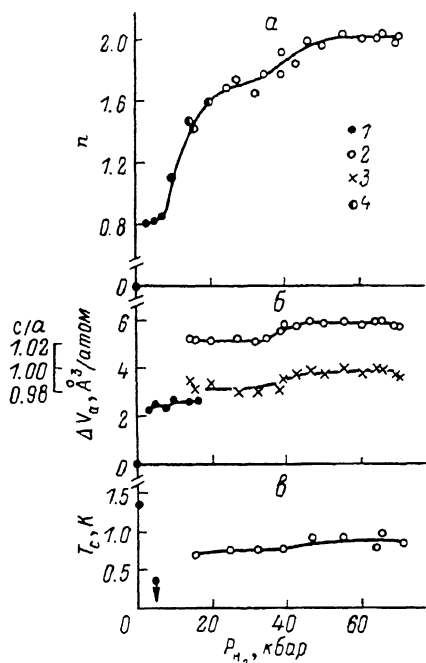


Рис. 4. Значения n содержания водорода (а), увеличения объема ΔV_a , приходящегося на атом металла, и отношения c/a параметров ГЦТ ячейки (б), температуры T_c сверхпроводящего перехода (е) для твердых растворов $Nb_{85}Rh_{15}-H$ как функции давления P_{H_2} синтеза образцов при $325^\circ C$.

1 — α -раствор, 2 — γ' -раствор, 3 — c/a для γ' -растворов, 4 — двухфазные образцы. Стрелка у значка на рис. 4, е указывает на отсутствие сверхпроводимости при $T \geq 0.35$ К.

метрии, соответственно по-разному деформируя решетку. Растворы водорода в σ -сплавах ранее не исследовались, но, например, в хорошо изученных растворах на базе соединения Zr_2Pd со сложной тетрагональной решеткой (тип $C11_b$, $MoSi_2$), где зависимость c/a от концентрации водорода также имела вид кривой с максимумом, наличие максимума объяснялось именно изменением типа занимаемых водородом междоузлий [8]. Весьма вероятно, что и в случае σ -растворов $Nb_{65}Rh_{35}-H$ ситуация та же. На нынешнем этапе исследований нельзя, разумеется, отбросить и другие возможности объяснения немонотонной зависимости c/a от n в этих растворах (например, не исключено упорядочение подрешетки водорода в окрестности $n=0.6$).

Растворы $Nb_{75}Rh_{25}-H$. Как видно из рис. 1, б при $325^\circ C$ в системе $Nb_{75}Rh_{25}-H$ происходят два изоморфных (по решетке металла) перехода в интервалах давлений $0.05 \leq P_{H_2} \leq 7$ кбар и $15 \leq P_{H_2} \leq 33$ кбар. Образцы, синтезируемые в однофазных областях, имеют подрешетку

металла той же симметрии A15, что и исходный сплав $\text{Nb}_{75}\text{Rh}_{25}$, но с более высокими значениями параметра a (см. таблицу).

Значения ΔV_a и T_c для однофазных твердых растворов $\text{Nb}_{75}\text{Rh}_{25}$ представлены на рис. 3. Видно, что зависимость $\Delta V_a(n)$ близка к линейной, ее средний наклон $\partial V_a/\partial n \approx 2.63 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$. Зависимость $T_c(n)$ имеет более сложный характер: при $n \leq 0.05$ значения T_c растут с концентрацией водорода, при $n \approx 0.9$ падают ниже значения T_c исходного сплава $\text{Nb}_{75}\text{Rh}_{25}$ и далее понижаются примерно до 1 К при $n \approx 1.5$.

Растворы $\text{Nb}_{88}\text{Rh}_{12}-\text{H}$. Из рис. 4, а, б видно, что при 325 °С и давлениях водорода от 3 до 8 кбар в системе $\text{Nb}_{88}\text{Rh}_{12}-\text{H}$ образуются α -растворы с $n \approx 0.8$ на базе исходной ОЦК решетки металла. При более высоких давлениях происходит полиморфный переход и образуются растворы с $n \geq 1.7$, имеющие при атмосферном давлении и $T=100 \text{ К}$ ГЦТ (γ') решетку металла. Наиболее сильное изменение приведенных на рис. 4, а, б зависимостей для γ' -растворов происходит в интервале давлений 10. . . 20 кбар. Характер поведения этих зависимостей типичен для закритических изотерм в системах $\text{Me}-\text{H}$ [3, 9, 10] т. е. в данном случае свидетельствует в пользу существования в системе $\text{Nb}_{88}\text{Rh}_{12}-\text{H}$ изоморфного превращения $\gamma'_1 \rightleftharpoons \gamma'_2$, заканчивающегося в критической точке при $P_{\text{H}_2} \sim 15 \text{ кбар}$ и $T < 325 \text{ }^\circ\text{C}$.

Что касается значений ΔV_a , то, как видно из последней колонки таблицы, зависимость $\Delta V_a(n)$ для фаз $\text{Nb}_{88}\text{Rh}_{12}-\text{H}$ близка к линейной с $\partial V_a/\partial n \approx 3.0 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$.

Изучение сверхпроводящих свойств показало (рис. 4, в), что у α -сплава $\text{Nb}_{88}\text{Rh}_{12}$ значение T_c составляет 1.34 К, а у α -растворов с $n \approx 0.8$ опускается ниже 0.35 К. У γ' -растворов сверхпроводимость вновь появляется, и при увеличении n от ≈ 1.7 до 2 значения T_c даже несколько возрастают от ≈ 0.75 до $\approx 0.9 \text{ К}$.

Дигидриды ниобия и ванадия. Ранее было показано [11], что дигидриды Nb и V не обладают сверхпроводимостью при $T \geq 1.2 \text{ К}$. Обнаружив в дигидридах сплава $\text{Nb}_{88}\text{Rh}_{12}$ сверхпроводящий переход при $T \approx 0.9 \text{ К}$, мы решили проверить, нет ли при $T < 1.2 \text{ К}$ сверхпроводимости и у дигидридов Nb и V.

С этой целью были взяты ниобий, использовавшийся для изготовления сплавов Nb—Rh, и электролитический ванадий, синтезированы и исследованы образцы их дигидридов по той же методике, что и образцы Nb—Rh—H. Результаты представлены в таблице; ни дигидрид ниобия, ни дигидрид ванадия не обладали сверхпроводимостью при $T \geq 0.35 \text{ К}$.

3. Обсуждение

Начнем со сравнения данных настоящей работы с данными [2], где было показано, что гидрирование при $P_{\text{H}_2}=100 \text{ атм}$ и $T=400 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к повышению T_c сплава $\text{Nb}_{80}\text{Rh}_{20}$ с 2.65 до 5.64 К. В [2] эти значения T_c были приписаны соответственно ОЦК (α) фазе в сплаве и α -раствору водорода на ее основе.

Согласно фазовой диаграмме системы Nb—Rh, сплав $\text{Nb}_{80}\text{Rh}_{20}$ должен состоять из смеси α -фазы с 13. . . 14 ат. % Rh и фазы со структурой A15, содержащей 25 ат. % Rh [1]. В соответствии с изложенным в начале раздела 2 относительно концентрационной зависимости T_c у α -сплавов Nb—Rh α -фаза с 13. . . 14 ат. % Rh должна обладать $T_c \leq 1.3 \text{ К}$. У фазы со структурой A15, устойчивой в узком интервале концентраций вблизи состава Nb_3Rh , значения T_c могут варьироваться в зависимости от концентрации компонентов и термообработки в пределах 2.4. . . 2.79 К [1]. Следовательно, измеренное в [2] у образца $\text{Nb}_{80}\text{Rh}_{20}$ значение $T_c=2.65 \text{ К}$ относилось к фазе A15 и при гидрировании фиксировалось именно его возрастание.

Как видно из рис. 2, б и 3, б, гидрирование образцов $\text{Nb}_{75}\text{Rh}_{25}$ со структурой A15 при $T=325 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях водорода в диапазоне первых

десятков атмосфер приводит к возрастанию значений T_c примерно на 0.6 К при $n \approx 0.05$. Более значительный эффект повышения T_c на ≈ 3 К, обнаруженный в [2], может быть связан с более высокой концентрацией водорода в первичном растворе с решеткой типа A15 при 400 °С и $P_{H_2} = 100$ атм, достижению которой при 325 °С препятствует изоморфный переход, сопровождающийся скачкообразным увеличением растворимости водорода до $n \approx 0.9$ (отметим, что во всех изученных к настоящему моменту системах Me—H давления изоморфных превращений растут с температурой [3, 9]). Таким образом, в отношении влияния водорода на T_c сплавов Nb—Rh экспериментальные данные [2] и настоящей работы друг другу не противоречат.

Рассматривая результаты изучения систем Nb—Rh—H в целом, полезно выделить следующее.

В исследованных к настоящему времени системах Me—H на базе d -металлов и их сплавов вне зависимости от кристаллической структуры исходного материала гидриды, образующиеся при достаточно высоких давлениях водорода, имели либо ГЦК, либо ГПУ (в ряде случаев слегка искаженные) решетки металла с плотнейшей упаковкой атомов [3, 10, 12]. Пример систем Nb₆₅Rh₃₅—H и Nb₇₅Rh₂₅—H показывает, что структуры типа D8_b и A15 с относительно плотной упаковкой атомов также могут быть устойчивы до высоких давлений водорода, растворяя его в значительных количествах.

К данному моменту сверхпроводящие гидриды обнаружены у довольно большого числа d -металлов и их сплавов: Pd [13], Ti [14], Mo [15], сплавов Nb—Pd [2, 16] и группы сплавов V—Ru [17], Nb—Ru [12, 18] и Ta—Ru [4]. Самым большим значением $n = 1.27 \pm 0.03$ обладал гидрид молибдена, а у остальных гидридов значения концентрации водорода лежали в интервале $0.7 \leq n \leq 1.1$. Таким образом, значения $n \approx 1.4, 1.5$ и 2.0 у гидридов сплавов Nb—Rh соответственно с 35, 25 и 12 ат. % Rh сейчас являются наивысшими для сверхпроводников рассматриваемого класса. Интересно отметить, что наряду с системами Me—H на базе d -металлов сверхпроводимость была найдена также в системе Th—H [11], где она наблюдалась у высшего гидрида Th₄H₁₅ с $n = 3.75$, а у дигидрида отсутствовала.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить признательность В. Г. Глебовскому, в лаборатории которого были выплавлены сплавы Nb—Rh, и И. М. Романенко за химический анализ этих сплавов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Савицкий Е. М., Ефимов Ю. В., Рауб К., Клан Х. Сверхпроводимость сплавов благородных металлов. М.: Металлургия, 1985, 230 с.
- [2] Oesterreicher H., Clinton J. J. Sol. St. Chem., 1976, vol. 17, N 4, p. 443—445.
- [3] Ponyatovsky E. G., Antonov V. E., Belash I. T. In: Problems in Sol. St. Phys. / Ed. A. M. Prokhorov, A. S. Prokhorov. Advances in Science and Technology in the USSR. Phys. Ser. Moscow: Mir Publishers, 1984, p. 109—172.
- [4] Антонов В. Е., Антонова Т. Е., Белаш И. Т. и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 8, с. 2352—2357.
- [5] Pearson W. B. In: International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy / Ed. G. V. Raynor. Oxford: Pergamon Press, 1967, vol. 8. 1446 p.
- [6] DeSorbo W. Phys. Rev., 1965, vol. 140, N 3A, p. 914—919.
- [7] Peisl H. In: Hydrogen in Metals I/Ed. G. Alefeld, J. Völkl. Topics in Appl. Phys. Berlin: Springer—Verlag, 1978, vol. 28, p. 53—74.
- [8] Andersen A. F., Maeland A. J. J. Less-Common Metals, 1987, vol. 129, N 1, p. 115—121.
- [9] Wicke E., Brodowsky H. In: Hydrogen in Metals II/Ed. G. Alefeld, J. Völkl. Topics in Appl. Phys. Berlin: Springer—Verlag, 1978, vol. 29, p. 73—155.
- [10] Baranowski B. Zs. Phys. Chem. N. F., 1979, Bd 114, S. 59—81.
- [11] Satterthwaite C. B., Peterson D. T. J. Less-Common Metals, 1972, vol. 26, N 3, p. 361—368.
- [12] Антонов В. Е., Антонова Т. Е., Белаш И. Т. и др. ФТТ, 1987, т. 29, № 4, с. 1017—1025.
- [13] Skoskiewich T. Phys. St. Sol. (a), 1972, vol. 11, N 2, p. K123—K126.
- [14] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Десярева В. Ф. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3446—3448.

- [15] Антонов В. Е., Белаш И. Т., Жариков О. В. и др. ФТТ, 1988, т. 30, № 2, с. 598—600.
- [16] Robbins C. G., Muller J. J. Less-Common Metals, 1975, vol. 42, N 1, p. 19—27.
- [17] Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. и др. ФТТ, 1987, т. 29, № 3, с. 665—671.
- [18] Robbins C. G., Ishikawa M., Treyvaud A., Muller J. J. Sol. St. Commun., 1975, vol. 17, N 7, p. 903—906.
- [19] Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Киев: Наукова думка, 1975. 128 с.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
24 февраля 1988 г.
