

О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВОДОРОДА В СПЛАВАХ ПАЛЛАДИЯ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

*В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, Е.Г. Полятовский,
В.И. Рашупкин*

Изучено поведение температуры перехода в сверхпроводящее состояние для растворов водорода с ГЦК подрешеткой металла на базе сплавов $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ и $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}$ при $T \geq 2\text{ К}$. Сплавы насыщали водородом при $P_{\text{H}_2} \leq 70$ кбар.

Сверхпроводимость в системе $\text{Pd} - \text{H}$ возникает при атомном отношении водород/металл $n \gtrsim 0,8$ [1]. Дальнейшее увеличение содержания водорода, как было показано в целом ряде работ, приводит к монотонному возрастанию температуры перехода в сверхпроводящее состояние до $T_c \approx 8,8\text{ К}$ при $n = 1$, см. обзор [2]. Еще более высоких T_c порядка 13 – 17 К удалось достичь при имплантации водорода в сплавы палладия с благородными металлами – медью, серебром и золотом [3]. Кривые $T_c(n)$ для каждого из этих сплавов имеют максимум, и зависимости этих максимальных значений T_c от содержания благородного металла в палладии в свою очередь также проходят через максимум. Например, в системе $\text{Pd} - \text{Cu} - \text{H}$, оптимальная величина $T_c = 16,6\text{ К}$ была достигнута на сплаве $\text{Pd}_{55}\text{Cu}_{45}$ (проценты атомные) при $n \sim 0,7$, а в системе $\text{Pd} - \text{Ag} - \text{H}$ $T_c = 15,6\text{ К}$ на сплаве $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{30}$ при $n \sim 0,8$ [3].

Результаты Стрицкера [3] вызвали большой интерес и многократно обсуждались в печати (ссылки см. в [2]) и на конференциях. Однако данные [3] были получены на довольно специфических образцах: водород содержался лишь в узком слое $\sim 1500\text{ \AA}$ и был неравномерно распределен по его толщине, решетка металла в этом слое была заведомо повреждена в процессе имплантации и т.д. Представляло интерес изучить зависимости $T_c(n)$ на массивных гомогенных образцах, насыщенных водородом в условиях, близких к равновесным, чему и посвящена настоящая работа.

Для исследования были выбраны сплавы $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ и $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}$, т. е. составов, близких к оптимальным. Слитки были выплавлены в индукционной печи в вакууме из электролитических Pd , Cu и Ag . После гомогенизации в течение 6 часов при $T = 1200\text{ К}$ в вакууме и закалки в воде слитки прокатали в полосы толщиной 0,2 мм, вновь отожгли в вакууме при 1200 К в течение 5 минут для снятия механических напряжений и закалили в воде. Образцы, вырезанные из этих полос, насыщали водородом при $P_{\text{H}_2} \leq 70$ кбар и $T = 520\text{ К}$ в течение 8 часов с последующей закалкой под давлением до $\sim 150\text{ К}$ (при $P = 1$ атм заметное выделение водорода из образцов начиналось при $T \gtrsim 220\text{ К}$). Сплавы $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ [4] и $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}$ [5] образуют с водородом широкие области твердых растворов внедрения на базе ГЦК подрешетки металла и, в частности, исследованные в данной работе образцы $\text{Me} - \text{H}$ должны быть однофазны.

Содержание водорода в сплавах определяли с точностью $\delta n \sim 0,05$ путем их разложения на металл и молекулярный водород в замкнутой и предварительно откачанной до давления 10^{-2} атм емкости известного объема. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние измеряли индукционным методом.

У растворов $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}\text{H}$ T_c поднимается выше 2К при $n \gtrsim 0,8$. Типичные кривые температурной зависимости сигнала, пропорционального магнитной восприимчивости χ образца, приведены на рис. 1. Малая ширина скачков восприимчивости ($\lesssim 0,15\text{К}$), соответствующих переходу в сверхпроводящее состояние, указывает на однородное распределение водорода по объему образца. Величины T_c для растворов $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}\text{H}$, определенные по положениям середины скачков на зависимостях $\chi(T)$, приведены на рис. 2. Видно, что зависимость $T_c(n)$ для этих растворов близка к таковой для растворов $\text{Pd} - \text{H}$ (пунктир на рис. 2). Напомним, что у растворов $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20} - \text{H}$, полученных имплантацией водорода, T_c достигала $\sim 15\text{К}$ уже при $n \sim 0,8$ [3].

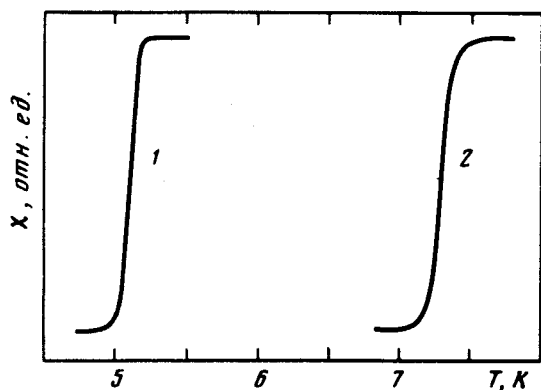


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}\text{H}$ при $n = 0,97$ (1) и $1,00$ (2)

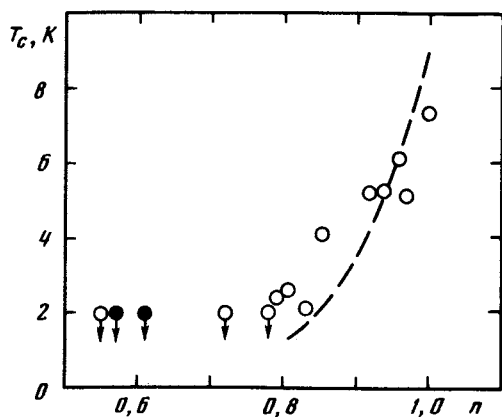


Рис. 2. Зависимость температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние от атомного отношения водород/металл n : \circ — для растворов $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}\text{H}$; \bullet — $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}\text{H}$. Значки со стрелками показывают, что у этих образцов сверхпроводимость отсутствует при $T \geq 2\text{К}$. Пунктир — зависимость $T_c(n)$ для растворов $\text{Pd} - \text{H}$ [2]

Максимальное содержание водорода в образцах $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}\text{H}$, полученных в данной работе, составило $n = 0,61 \pm 0,05$. Как видно из рис. 2, растворение такого количества водорода не привело к появлению сверхпроводимости при $T \geq 2\text{К}$, что также не согласуется с данными Стрицкера [3].

Таким образом, результаты данной работы показывают, что обнаруженные в [3] высокие значения T_c растворов в сплавах палладия с благородными металлами обусловлены спецификой метастабильного состояния тонкого водородосодержащего слоя, получаемого в процессе имплантации водорода при низкой температуре. Наиболее вероятно, что как и во многих других системах, полученных имплантацией [2], повышение T_c связано с большой степенью дефектности кристаллической решетки металла — мишени.

Авторы благодарят К.А.Пересаду, А.И.Амелина, А.Н.Грачева за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
26 февраля 1980 г.

Литература

- [1] T.Skóskiewicz. Phys. Stat. Sol. (a), **11**, K123, 1972.
 - [2] B.Stritzker, H.Wühl. Кн. Topics in Appl. Phys. Под. ред. G.Alefeld, J.Völk. Berlin — Heidelberg — N.Y., Springer — Verlag, 1978, v.29, p. 243.
 - [3] B.Stritzker. Z. Physik, **268**, 261, 1974.
 - [4] T.B.Flanagan, D.M.Chisdes. Solid State Comm., **16**, 529, 1975.
 - [5] H.Brodowsky, E.Poeschel. Z. Phys. Chem., N.F., **44**, 143, 1965.
-