

## СОСТАВ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti—H (D)

*И. О. Башкин, В. Ю. Мальшев, В. И. Рацупкин, Е. Г. Понятовский*

При давлениях до 27 кбар в интервале концентраций  $0.27 \leq \text{H/Ti} \leq 1.35$  измерены скачки объема и электросопротивления при образовании фазы высокого давления в исходных  $(\alpha+\gamma)$ -гидридах в  $\text{TiH}_x$ . Обнаружено, что зависимости скачков свойств от концентрации имеют максимумы при  $x=0.69$ , обусловленные образованием однофазного состояния.

Проведены измерения температур сверхпроводящих переходов  $T_c(x)$  в гидридах и дейтеридах  $\text{TiH (D)}_x$ ,  $0.68 \leq x \leq 1.26$ , закаленных под давлением 63 кбар. Обнаружено, что температуры сверхпроводящих переходов не зависят от концентрации и для  $\epsilon$ -фазы  $\text{TiH(D)}_x$  установлен обратный изотопный эффект:  $T_c=4.3 \pm 0.1$  К для  $\text{TiH}_x$  и  $T_c=5.0 \pm 0.1$  К для  $\text{TiD}_x$ .

В [1, 2] сообщалось, что линия эвтектидного  $(\alpha+\gamma) \leftrightarrow \beta$  превращения в системе титан—водород при давлении около 20 кбар заканчивается в особой точке и при  $P \geq 20.5$  кбар на фазовой диаграмме появляется новая фазовая область. Специально поставленными опытами было показано, что эта область не совпадает с областью существования твердых растворов водорода на базе  $\omega$ -Ti. В образцах  $\text{TiH}_x$  ( $0.13 \leq x \leq 0.85$ ), закаленных под давлением свыше 45 кбар от  $T \geq 550$  К до температуры жидкого азота, после снятия давления была обнаружена метастабильная  $\epsilon$ -фаза, которая в интервале  $0.13 \leq x \leq 0.65$  сосуществовала с  $\omega$ -фазой [3]. В отличие от других фаз в системе Ti—H  $\epsilon$ -фаза является сверхпроводником с относительно высокой температурой сверхпроводящего перехода ( $T_c \approx 4.2$  К) [3] и характеризуется распределением водорода по октаэдрическим междоузлиям искаженной ГЦК подрешетки металла [4, 5].

В связи с тем, что основное внимание в предыдущих работах было уделено исследованию образцов доэвтектидного состава, полученные ранее экспериментальные данные оставляли открытыми вопросы о содержании водорода в новой фазе, образующейся при  $P \geq 20.5$  кбар (ФВД), об изменении вида фазовой  $T$ - $x$ -диаграммы вследствие появления ФВД. Данных о концентрационной зависимости температур сверхпроводящих переходов было недостаточно для корректного вывода об изотопном эффекте в сверхпроводящей  $\epsilon$ -фазе. Для выяснения этих вопросов в данной работе проведены исследования аномалий электросопротивления и скачков объема при фазовых переходах в зависимости от содержания водорода и температур сверхпроводящих переходов в закаленных образцах  $\text{TiH}_x$  и  $\text{TiD}_x$  в зависимости от содержания соответственно водорода или дейтерия.

### 1. М е т о д и к а

Для синтеза образцов с различным исходным содержанием водорода (дейтерия) навески иодидного Ti чистотой 99.99 %, отожженные в вакууме  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. при 1050 К в течение 20 мин, насыщали водородом (дейтерием), полученным термическим разложением  $\text{TiH(D)}_2$ . Изотоп водорода поглощался в процессе медленного (в течение  $\sim 5$  ч) охлаждения навески. Содержание H(D) в  $\text{TiH(D)}_x$  определяли взвешиванием с точ-

ностью  $\pm 0.01 \text{ H(D)}/\text{Ti}$ . Таким способом удавалось получить монолитные образцы с содержанием  $\text{H(D)}$  до  $x=1.35$ .

Сопротивление постоянному току в диапазоне температур 290—650 К и гидростатических давлений до 27 кбар измеряли четырехконтактным способом по методике, описанной ранее [2]. Измерения  $R(P, T)$  проводили либо в процессе изотермических циклов нагрузки и разгрузки камеры, либо в изобарических циклах нагрева и охлаждения образца. Величину сопротивления образца фиксировали после выдержки в каждой точке вплоть до окончания дрейфа сопротивления.

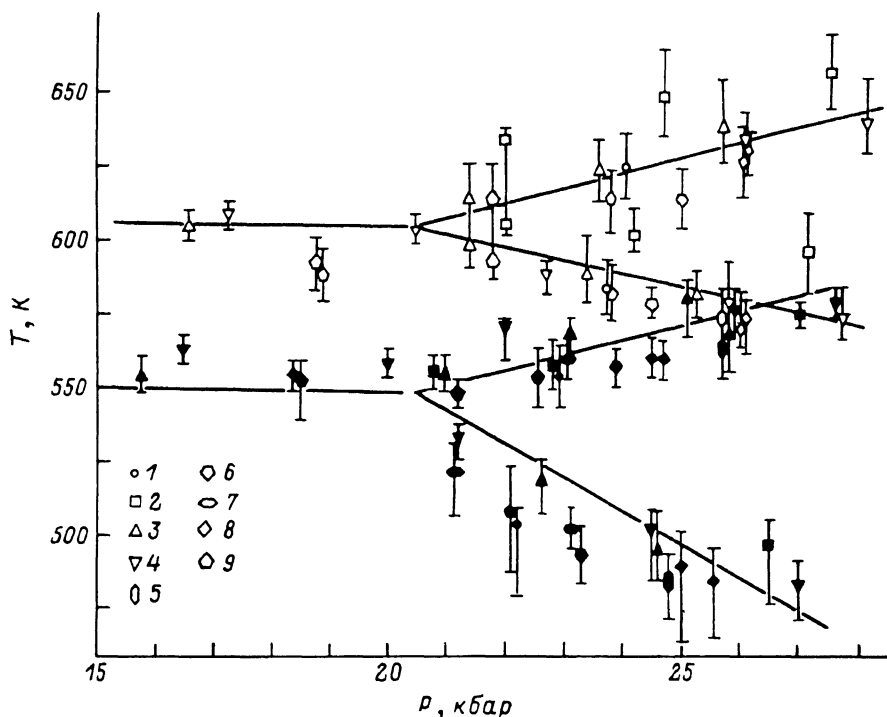


Рис. 1.  $T$ — $P$ -диаграммы гидридов титана вблизи особой точки.

Составы,  $x$ : 1 — 0.27, 2 — 0.56, 3 — 0.71 [2], 4 — 0.85 [2], 5 — 0.93, 6 — 1.06, 7 — 1.17, 8 — 1.27, 9 — 1.35. Светлые точки — превращения при нагреве, черные — при охлаждении. Точки соответствуют температурам, при которых наблюдалось отклонение зависимости  $R(T)$  от линейной. Границы интервалов превращений (вертикальные отрезки) соответствуют крайним экспериментальным точкам линейных участков зависимости  $R(T)$ .

Концентрационную зависимость скачков объема, обусловленных фазовыми превращениями, изучали, используя твердофазный пьезометр типа поршень—цилиндр из сплава ВК6 с диаметром рабочего канала 6 мм [6]. Образец массой  $\sim 0.35$  г перед загрузкой в канал запрессовывали в графитовую оболочку. Взаимные перемещения поршней при изменении давления или температуры измеряли визуально индикатором часового типа (чувствительность 0.001 мм) и одновременно записывали с помощью двухкоординатного самописца. Для внешнего нагрева камеры до 650 К служила нихромовая печь, намотанная на кольцо поддержки твердосплавного цилиндра.

Закалку  $\text{TiH(D)}_x$  от температуры  $623 \pm 5$  К проводили при давлении  $63 \pm 3$  кбар в камерах типа «тороид», охлаждаемых жидким азотом. Процедура закалки описана в [3, 5]. Величину  $T_c$  закаленных образцов определяли индуктивным методом.

## 2. Результаты

Для исследованных гидридов в концентрационном интервале  $0.27 \leq x \leq 1.35$  аномалии температурных зависимостей сопротивления в условиях гидростатических давлений оказались подобными. В интервале

давлений от 1 до 20 кбар на изобарах  $R(T)$  при температуре эвтектоидного превращения наблюдалось небольшое скачкообразное увеличение сопротивления в процессе нагрева ( $\Delta R/R \leq 2\%$ ) и, кроме того, у образцов составов  $x \geq 0.85$  резко изменялся температурный коэффициент зависимости  $R(T)$ . При давлениях выше 21 кбар на изобарах  $R(T)$  всех образцов появляются два близких по абсолютной величине, но противоположных по знаку скачка. На кривых нагрева сопротивление сначала падало в процессе первого, «низкотемпературного» превращения, следующее превращение сопровождалось ростом сопротивления.

Сводные результаты измерений параметров переходов в изученных образцах представлены на  $T-P$ -диаграмме (рис. 1) вместе с результатами предыдущего исследования [1, 2]. Линии фазовых превращений, как и в [1, 2], проведены по экспериментальным данным для двух гидридов

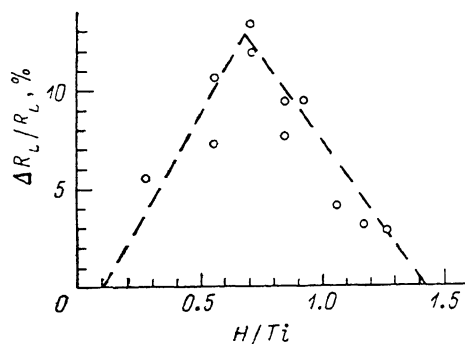


Рис. 2. Концентрационная зависимость скачков сопротивления, связанных с превращением на нижней температурной границе области ФВД в процессе нагрева.

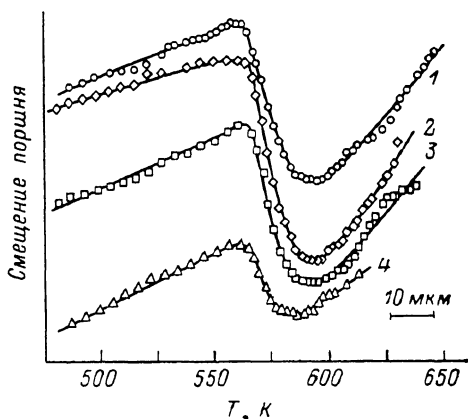


Рис. 3. Экспериментальные пьезометрические кривые нагрева образцов  $TiN_x$  при давлении 27 кбар. Составы,  $x$ : 1 — 0.49, 2 — 0.68, 3 — 0.93, 4 — 1.27.

с составами  $x=0.71$  и  $0.85$ , наиболее близкими к эвтектоидному. Сравнение результатов показывает, что для образцов, принадлежащих к расширенному концентрационному интервалу,  $0.27 \leq x \leq 1.35$ , точки превращений на  $T-P$ -диаграмме располагаются с небольшим разбросом вдоль ранее определенных линий фазовых равновесий. Никаких других фазовых превращений не было обнаружено ни в этих опытах, ни в опытах с изотермическим циклированием в интервале давлений до 25 кбар, проведенных при температурах от 470 до 650 К.

Представление о концентрационной зависимости скачков сопротивления дает рис. 2, на котором нанесены отношения  $\Delta R_L/R_L$ , где  $\Delta R_L$  — скачок сопротивления в процессе нагрева образца, связанный с превращением при пересечении нижней границы области существования ФВД, а  $R_L$  — сопротивление образца перед началом превращения. Отношения  $\Delta R_L/R_L$ , нанесенные на рис. 2, вычисляли для циклов нагрева в интервале давлений 23—27 кбар, где фазовые переходы уже хорошо разрешены между собой по температуре и не накладываются один на другой. Приведенная на рис. 2 зависимость имеет отчетливо выраженный максимум при  $x \approx 0.7$ .

Первоначальные измерения зависимости объема от давления до 30 кбар при температурах 573—603 К были проведены на образце  $TiN_{0.75}$ , который варьированием температуры при низких давлениях переводили либо в  $(\alpha+\gamma)$ -состояние, либо в  $\beta$ -фазу в соответствии с диаграммой на рис. 1. Обнаружилось, что образование ФВД сопровождается скачком объема, однако величина скачка не превышает 2%, а интервал превращения занимает не менее 5 кбар, что затрудняло корректное определение величины

скачка. Поэтому дальнейшие количественные измерения были осуществлены в циклах изобарического нагрева образцов  $TiH_x$ .

Типичные экспериментальные кривые  $V(T)$  при давлении 27 кбар показаны на рис. 3. Тепловое расширение образца и деталей сборки продолжалось до  $(563 \pm 3)$  К, затем начиналось обусловленное превращением

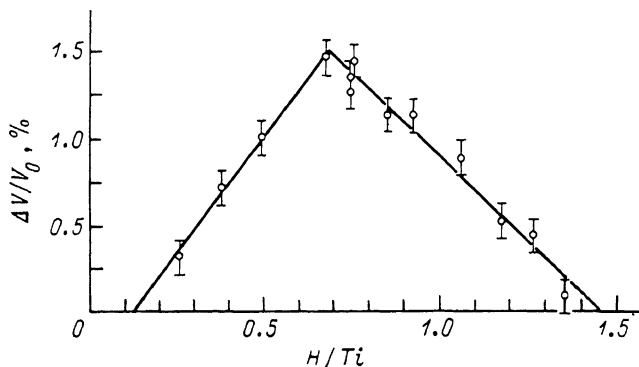


Рис. 4. Концентрационная зависимость скачков объема при образовании ФВД (нагрев  $P=27$  кбар).

в образце уменьшение объема. Превращение заканчивалось около 590 К. Проследить за изменением объема при следующем высокотемпературном превращении не позволяли методические ограничения.

Концентрационная зависимость скачков объема, обусловленных образованием ФВД из исходного  $(\alpha + \gamma)$ -состояния, изображена на рис. 4.

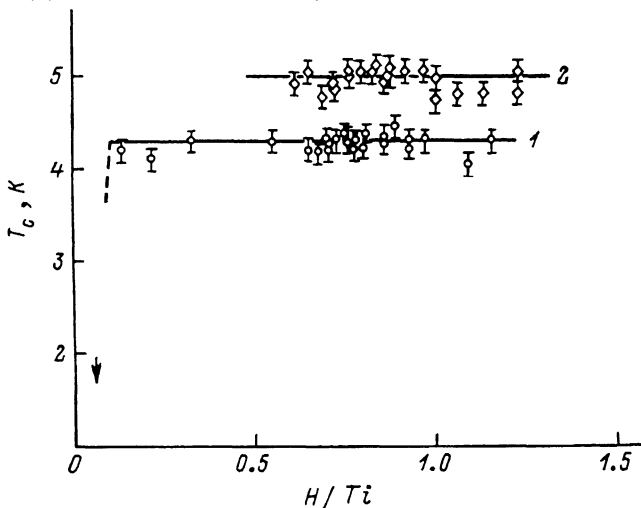


Рис. 5. Температуры сверхпроводящих переходов в образцах  $TiH(D)_x$ , закаленных при  $P=63$  кбар.

1 —  $TiH_x$ , 2 —  $TiD_x$ . Стрелкой обозначено отсутствие сверхпроводящего перехода в  $TiH_{0.06}$  выше 2К.

Величину  $\Delta V$  определяли как разницу между максимальным и минимальным объемом образца в начале и в конце превращения, объем при нормальных условиях  $V_0$  вычисляли как линейную функцию мольной доли водорода в образце, которая задается удельными объемами  $\alpha$ -Ti- и  $\gamma$ - $TiH_{1.54}$ -гидрида, соответствующего нижней границе однофазной области  $\gamma$ -гидридов при комнатной температуре [7]. Удельные объемы  $\alpha$ -Ti и  $\gamma$ - $TiH_{1.54}$  вычисляли по рентгеновским данным о параметрах решетки [7, 8]. Прямые линии на рис. 4 провели по методу наименьших квадратов. Эти линии пересекаются в точке  $x=0.69$ ,  $\Delta V/V_0 = -1.50$  %.

Сверхпроводящая фаза в закаленных гидридах неустойчива уже при температурах, близких к температуре жидкого азота [1], и с повышением

температуры скорость ее распада увеличивается. Поэтому при исследовании зависимости  $T_c(x)$  принимались меры к тому, чтобы закалку провести до возможно более низкой температуры (80—82 К), а после разборки ячейки высокого давления манипулировать с образцом в жидком азоте.

В интервале  $0.68 \leq x \leq 1.15$  сверхпроводящие переходы были обнаружены во всех закаленных образцах  $TiH_x$ . У большинства образцов ширина перехода не превышала 0.1 К, а температура перехода  $T_c = (4.3 \pm \pm 0.1)$  К независимо от химического состава. Однако в ряде опытов получались образцы, у которых ширина сверхпроводящего перехода составляла 0.2—0.3 К, а величина  $T_c$  была несколько ниже указанной, хотя понижение  $T_c$  и не выходило за пределы удвоенной погрешности измерений. По-видимому, уширение переходов и некоторое понижение  $T_c$  в этих образцах является следствием неучтенных при закалке факторов. Полученные результаты приведены на рис. 5 совместно с данными предыдущего исследования [1] для концентрационного интервала  $x \leq 0.71$ .

На том же рисунке нанесены температуры сверхпроводящих переходов в закаленных образцах  $TiD_x$ ,  $0.61 \leq x \leq 1.23$ . Как и в гидридах, в дейтеридах титана величина  $T_c$  не зависит от концентрации. В образцах с резким переходом  $T_c = (5.0 \pm 0.1)$  К.

### 3. Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать определенные выводы относительно поведения системы Ti—H под давлением.

Скачок объема при образовании ФВД из исходного  $(\alpha + \gamma)$ -гидрида достигает максимума при  $x = 0.69$  (41 ат.% H). Поскольку наблюдаемый объемный эффект пропорционален количеству вещества, претерпевающего превращение, это содержание водорода отвечает составу фазы высокого давления, образующейся при  $P = 27$  кбар. Такой вывод подкрепляется и максимумом скачка сопротивления на рис. 2 при той же концентрации, хотя сопротивление относится к числу структурно-чувствительных свойств.

По оценкам различных авторов, цитированным в обзоре Мюллера [9], эвтектоидный состав системы Ti—H лежит между 40 и 43 ат.% H ( $x = 0.67 \div 0.75$ ). Совпадение эвтектоидного состава и состава образующейся в особой точке ФВД позволяет однозначно указать, как выглядит  $T-x$ -сечение полной фазовой диаграммы при давлениях, немного превышающих давление особой точки (отметим, что эта точка  $T-P-x$ -пространства удовлетворяет определению точки четверного равновесия). Такое сечение схематически изображено на рис. 6, где однофазная область существования ФВД выделена штриховкой. На нижней температурной границе происходит превращение ФВД в смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз (что соответствует нижним ветвям на диаграммах нагрева и охлаждения на рис. 1). Вблизи верхнего предела температур ФВД образует с  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами либо с  $\gamma$ - и  $\beta$ -фазами новые равновесия эвтектоидного типа. Температуры эвтектоидных реакций слева и справа от ФВД не обязаны совпадать, однако идентичность  $T-P$ -диаграмм всех гидридов в интервале  $0.27 \leq x \leq 1.35$  заставляет предполагать, что температуры новых эвтектоидных реакций при давлениях от 20.5 до 27 кбар близки к верхнему температурному пределу области существования ФВД.

Температуры сверхпроводящих переходов в закаленных под давлением  $TiH_x$  и  $TiD_x$  не зависят от  $x$ , что может быть обусловлено как отсутствием зависимости  $T_c$  от состава внутри области гомогенности  $\epsilon$ -фазы, так и малой шириной этой области. Предварительный рентгенофазовый анализ закаленных в этой работе образцов  $TiH(D)_x$  показал, что фазовая граница  $(\omega + \epsilon)/\epsilon$  в дейтеридах соответствует тому же составу ( $x \approx 0.7 \div 0.75$ ), что и в гидридах; одинаковы и наборы рефлексов на дебаеграммах  $TiH_x$  и  $TiD_x$ . Это позволяет констатировать наличие обратного изотопного эффекта в  $\epsilon$ -фазе  $TiH(D)_x$ , как и в системе Pd—H(D) (в гидридах Pd обратный изотопный эффект составляет 2 К [10]). Хотя вопрос о ширине и зависимости ширины области гомогенности  $\epsilon$ -фазы от давления требует

дополнительного изучения, обращает на себя внимание тот факт, что в обеих системах сверхпроводимость под влиянием водорода возникает в фазах с близкой к плотнейшей упаковке атомов металла, образующих решетку на базе ГЦК, с распределением водорода по октаэдрическим междуузлиям, близким к 1 атомным отношением Н/Ме, и для обеих систем характерным оказывается обратный изотопный эффект.

Остается открытым и вопрос об идентичности  $\epsilon$ -фазы и ФВД, образующейся под давлением  $P \geq 20.5$  кбар. С одной стороны, при изучении фазовой диаграммы резистометрическим методом не было обнаружено фазовых превращений помимо тех, которые приводят к образованию ФВД или  $\omega$ -фазы [2]. С другой стороны, во время многочасовых рентгеновских съемок при давлении 50 кбар и комнатной температуре на дебаграммах  $\text{TiH}_{0.71}$  появились рефлексы, которые более всего соответствовали ОЦК структуре, в то время как структура  $\epsilon$ -фазы в закаленных образцах лучше всего интерпретируется как искаженная ГЦК [4]. Если сравнить величины скачков, наблюдаемых под давлением, с соотношениями удельных объемов, вычисленных из рентгенографических данных [4, 7, 8], то обнаруживается еще одно несоответствие. Так, вычисленная разница удельных объемов  $\epsilon$ -фазы в закаленных образцах ( $T=85$  К) и исходного  $(\alpha+\gamma)$ - $\text{TiH}_{0.71}$  равна  $\Delta V/V_{\text{исх}} = -9.7\%$ . Она намного превышает скачок объема, наблюдаемый при образовании ФВД вблизи особой точки

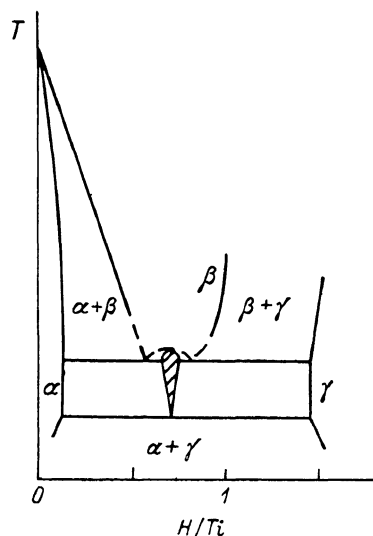


Рис. 6.  $T$ - $x$ -сечение фазовой диаграммы системы  $\text{Ti}-\text{H}$  при давлениях выше особой точки (эскиз).

$\Delta V/V_0 \approx -1.5\%$  (рис. 4). Простой учет термического расширения не компенсирует эту разницу  $\Delta V$ . Однако и разница вычисленных объемов  $\beta$ -фазы (623 К) и  $(\alpha+\gamma)$ -гидрида эвтектоидного состава ( $x=0.69$ ,  $T=293$  К)  $\Delta V/V_{\text{исх}} \approx -4.5\%$  тоже значительно больше измеренного при  $P=18$  кбар скачка объема, связанного с эвтектоидным превращением в  $\text{TiH}_{0.75}$ ,  $\Delta V/V_0 = -0.31\%$ . Последний факт указывает, что существенный вклад в удельные объемы фазовых состояний может быть обусловлен изменением с температурой и давлением равновесных концентраций водорода в фазах, составляющих гидрид, и для корректного сравнения удельных объемов фаз, как и для решения в целом вопроса о соотношении ФВД и закаливаемой  $\epsilon$ -фазы, требуется более полная информация о свойствах всех участвующих в превращениях фаз системы  $\text{Ti}-\text{H}$  в широких интервалах температур и давлений.

Авторы благодарят В. Г. Глебовского и сотрудников руководимой им лаборатории за вакуумный электронно-лучевой переплав и приготовление исходных слитков высокочистого титана.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Ponyatovsky E. G., Bashkin I. O., Degtyareva V. F. et al. J. Less-Common Met. 1987, vol. 129, p. 93—103.
- [2] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Аксенов Ю. А. ФММ, 1987, т. 64, № 6, с. 1110—1115.
- [3] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3446—3448.
- [4] Дегтярева В. Ф., Башкин И. О., Могиланский Д. Н., Понятовский Е. Г. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1698—1704.
- [5] Колесников А. И., Федотов В. К., Натканец И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, № 8, с. 396—398.

- [6] Аптекарь И. Л., Ращупкин В. И., Тонков Е. Ю., Голубков А. В. ФТТ, 1977, т. 19, № 11, с. 3180—3184.
- [7] Азарх Э. М., Гаверилов П. И. Кристаллография, 1970, т. 15, № 2, с. 275—279.
- [8] Pearson W. B. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys / Ed. J. V. Raynor. Pergamon Press, 1967, vol. 2. 1446 p.
- [9] Мюллер В. М. В кн.: Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973, т. 278—309.
- [10] Штрицкер Б., Вюль Х. В кн.: Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981, с. 290—326.

Институт физики твердого тела  
АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
6 января 1988 г.

