

УДК 541.44+539.893

**СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВОДОРОДА
В СОЕДИНЕНИЯХ Nb_3Me ($Me=Au, Pt, Ir, Os$)
СО СТРУКТУРОЙ A15**

*В. Е. Антонов, Т. Е. Антонова, И. Т. Белаш,
О. В. Жариков, А. И. Латынин, А. В. Пальниченко,
В. И. Ращупкин*

Изучены состав и кристаллическая структура, определены значения температуры T_c сверхпроводящего перехода для фаз Nb_3Me-H , синтезированных при 325 °С и давлениях молекулярного водорода до 70 кбар на базе соединений $Nb_{74}Au_{26}$, $Nb_{78}Pt_{24}$, $Nb_{75}Ir_{25}$ и $Nb_{75}Os_{25}$ со структурой A15. Установлено, что соединения сохраняют тип своей кристаллической структуры и остаются сверхпроводящими при насыщении водородом до $H/M \approx 1$. Показано, что поведение зависимостей T_c от концентрации водорода в полученных твердых растворах Nb_3Me-H может быть качественно описано в рамках модели жесткой зоны.

Одним из эффективных способов изучения характера влияния легирующих элементов на физические свойства материалов является исследование концентрационных зависимостей этих свойств в твердых растворах с не изменяющимся при легировании типом кристаллической решетки. Например, именно таким путем удалось показать, что основная причина изменения магнитных свойств $3d$ -металлов и их сплавов с ГЦК и ГПУ решетками при гидрировании заключается в увеличении степени заполнения их d -зоны электронами, поставляемыми атомами водорода, и что доля η электронов, попадающих в d -зону, составляет величину порядка 0.5 эл./атом H [1].

Относительно надежное объяснение сверхпроводящих свойств дано пока только для одной системы металл—водород (системы Pd—H), где образование гидридов также не сопровождается изменением типа (ГЦК) исходной решетки палладия [2]. Большинство же известных сверхпроводящих гидридов (см. [3] и ссылки в ней) имеет иную металлическую решетку, чем у исходных металлов и сплавов. Поскольку изменение кристаллической структуры материала само по себе может приводить к значительному изменению его сверхпроводящих свойств, выделение роли водорода в этих случаях затруднено.

В связи со сказанным для дальнейшего продвижения в понимании сверхпроводящих свойств систем металл—водород представляются полезными поиск и исследование новых сверхпроводящих систем с широкими областями непрерывных растворов водорода на базе исходной решетки гидрируемого материала.

Перспективными материалами в этом плане являются соединения со структурой A15, для четырех из которых (Ti_3Au [4], Ti_3Sb [5], Nb_3Sn [6], Nb_3Rh [3]) уже установлена способность поглощать значительные (до атомного отношения водород/металл $n \approx 0.1 \div 1$) количества водорода без изменения типа кристаллической решетки. Мы выбрали для исследования соединения ниобия с четырьмя $5d$ -металлами (Os, Ir, Pt, Au), расположенными непосредственно друг за другом в таблице Менделеева, так как у

этого ряда соединений имеется четкая корреляция между сверхпроводящими свойствами и электронной концентрацией [7], что позволяет оценить эффекты, связанные с ее изменением при гидрировании.

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Для изготовления соединений использовались золото чистотой 99.99 %, платина, иридий и осмий чистотой 99.97 % 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 $\approx 10^{-6}$ мм рт. ст. при 1100°C в течение 24 ч с последующим охлаждением вместе с печью. Для получения однофазного состояния сплава $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}$ его слиток был дополнительно отожжен в течение 5 ч при 1400°C (см. раздел 2). Образцы из полученных поликристаллических слитков вырезали на образивной проволочной пиле WS-20A, и затем электрополировкой в H_2SO_4 снимали с них поврежденный поверхностный слой ≈ 0.03 мм. Окончательные размеры образцов $\approx 3 \times 3 \times 0.3$ мм.

Гидрирование сплавов проводили путем выдержки образцов в атмосфере молекулярного водорода при 325°C и фиксированных значениях давления до 70 кбар в течение 24 ч с последующим быстрым охлаждением под давлением до $\approx -180^\circ\text{C}$; методика описана в [1] (проверка показала, что содержание водорода в образцах и их фазовый состав практически перестают меняться при выдержках свыше 18 ч). Погрешность определения давления водорода не превышала 5 %, температура $\pm 7^\circ\text{C}$.

Устойчивость синтезированных гидридов относительно распада на металл и молекулярный водород при атмосферном давлении понижалась с ростом n ; при одинаковых значениях n наиболее устойчивыми были гидриды $\text{Nb}-\text{Au}-\text{H}$, а наименьшей устойчивостью обладали гидриды $\text{Nb}-\text{Os}-\text{H}$. В частности, при комнатной температуре выделения водорода из образцов $\text{Nb}_{74}\text{Au}_{26}-\text{H}$ с $n \approx 0.8$ не наблюдалось в течение недели, а из образцов $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}-\text{H}$ с $n \geq 1$ основное количество водорода выделялось за несколько секунд уже при $T \approx -60^\circ\text{C}$. Конструкция измерительных установок позволяла помещать в них образцы без отогрева выше ≈ 100 К. Для предотвращения потерь водорода в промежутках между измерениями образцы хранили в жидком азоте, что не приводило к потерям водорода по меньшей мере в течение нескольких месяцев.

Рентгеновское исследование образцов проводили при $T = 100$ К фото-методом на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием излучения CuK_α . Значения T_c определяли индуктивным методом по положению середины ступеньки на температурной зависимости сигнала χ разбаланса моста переменного тока. При $T \geq 1.5$ К измерения проводились в установке с откачкой паров He^4 , а при $T \geq 0.35$ К в установке с откачкой паров He^3 . Содержание водорода в образцах определялось после завершения всех других измерений и оценивалось с относительной точностью ± 3 % по количеству водорода, выделившегося в процессе термического разложения при температурах до 500°C ; метод описан в [3].

2. Экспериментальные результаты

Исходные образцы. Изучение образцов после вакуумного отжига при 1100°C показало следующее. Сплавы $\text{Nb}_{74}\text{Au}_{26}$ и $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}$ содержали только фазу со структурой A15, а в $\text{Nb}_{78}\text{Pt}_{24}$ и $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$ имелись следы σ -фазы, отвечающей меньшей концентрации ниобия, чем в фазах A15. Ввиду малого содержания σ -фазы, на зависимостях $\chi(T)$ сплавов $\text{Nb}_{78}\text{Pt}_{24}$ и $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$, как и у однофазного сплава $\text{Nb}_{74}\text{Au}_{26}$, наблюдалась лишь одна ступенька, соответствующая переходу в сверхпроводящее состояние. Значения T_c и параметра решетки фазы A15 этих трех сплавов (строки с $n=0$ в таблице) согласуются с литературными [8].

На зависимости $\chi(T)$ сплава $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}$ были обнаружены две ступеньки при $T \approx 0.8$ и 1.8 К; следовательно, в нем имелись две различные сверх-

Образцы	P_{H_2/D_2} , кбар	n	T_c , К	a , Å	V_a	ΔV_a
					Å ³ /атом	
Nb ₇₄ Au ₂₆ -H	—	0	10.1	5.198	17.56	—
	0.2	0.03	9.5	5.204	17.62	0.06
	5	0.7	3.8	5.410	19.79	2.23
	35	1.0	1.2	5.458	20.32	2.76
	70	1.08	<0.4	5.470	20.46	2.90
Nb ₇₄ Au ₂₆ -D	71.2	1.10	1.1	5.459	20.34	2.78
Nb ₇₆ Pt ₂₄ -H	—	0	9.2	5.161	17.18	—
	2	0.05	9.2	5.186	17.43	0.25
	32	1.0	2.3	5.407	19.76	2.58
	50-70	1.28	?	5.442	20.15	2.97
	70.6	1.30	?	5.438	20.10	2.92
Nb ₇₆ Pt ₂₄ -D	—	0	1.9	5.135	16.92	—
Nb ₇₆ Ir ₂₅ -H	20	0.02	2.4	5.139	16.96	0.04
	42	1.0	3.0	5.383	19.50	2.58
	60-70	1.18	2.7	5.412	19.81	2.89
	70.4	1.16	2.9	5.414	19.84	2.92
	—	0	1.0	5.138	16.95	—
Nb ₇₅ Ir ₂₅ -D	—	0	1.0	5.138	16.95	—
	52	0.9	4.3	5.376	19.42	2.47
	70	1.0	3.8	5.381	19.48	2.53
Nb ₇₅ Os ₂₅ -H	—	0	1.0	5.138	16.95	—
	52	0.9	4.3	5.376	19.42	2.47
Nb ₇₅ Os ₂₅ -D	70.4	1.02	3.0	5.375	19.41	2.46

Примечание. $V_a = a^3/8$ — объем, приходящийся на атом металла; $\Delta V_a = V_a(n) - V_a(0)$. Для растворов Nb₃Me-H приведены усредненные данные (см. сплошные линии на соответствующих рисунках).

проводящие фазы. Дополнительный отжиг сплава в вакууме при 1300 °С в течение 5 ч привел к уширению температурных интервалов сверхпроводящих переходов в обеих фазах, а на рентгенограмме появились линии новой фазы также со структурой А15, по более высокому значению параметра решетки $a \approx 5.14$ Å по сравнению с начальным $a = 5.120$ Å. После отжига при 1400 °С в течение 5 ч в сплаве наблюдался лишь один сверхпроводящий

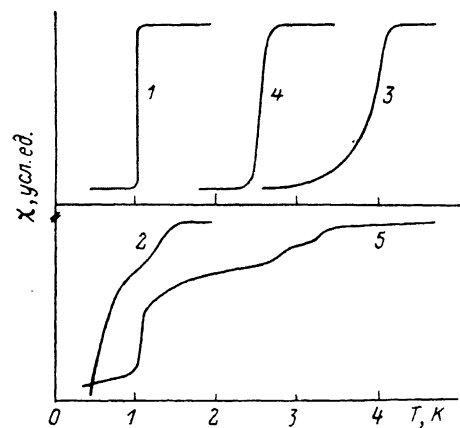


Рис. 1. Температурные зависимости сигнала χ разбаланса моста переменного тока в интервалах перехода образцов Nb₃Me-H (D) в сверхпроводящее состояние.

1-3 — Nb₇₅Os₂₅-H, 4 — Nb₇₆Pt₂₄-H, 5 — Nb₇₆Pt₂₄-D. n : 1 — 0, 2 — 0.19, 3 — 0.96, 4 — 0.87, 5 — 1.30.

переход (рис. 1, кривая 1) при 1.0 К, что согласуется с литературными данными для фазы А15 состава Nb₇₅Os₂₅ [8], а на дифрактограмме сохранились только линии фазы с $a \approx 5.138$ Å.

Проведенные измерения показывают, что при $1100 \leq T \leq 1400$ °С в сплаве Nb₇₅Os₂₅ происходит структурное превращение, сопровождающееся увеличением параметра решетки А15. Этот вывод не противоречит имеющимся в литературе данным: различные авторы указывают для соединения Nb₃Os значения параметра решетки в пределах от 5.121 до 5.1359 Å [8].

Растворимость водорода в сплавах и кристаллическая структура растворов. Изотермы растворимости водорода в изучавшихся соединениях Nb₃Me приведены на рис. 2.

Общей чертой изотерм является небольшое увеличение растворимости водорода на начальном участке подъема давления, затем резкое ее возрастание в процессе фазового перехода и дальнейшее плавное увеличение при более высоких давлениях. Давление фазового перехода минимально для системы $Nb_{74}Au_{26}-H$ и монотонно возрастает с уменьшением атомного

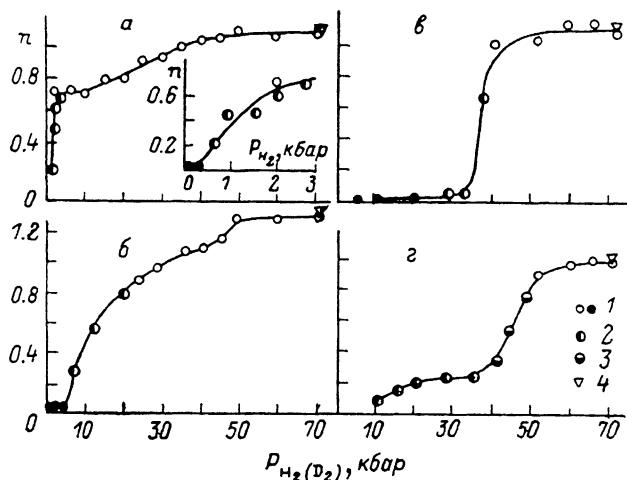


Рис. 2. Значения n содержания водорода (дейтерия) для твердых растворов водорода (дейтерия) в сплавах $Nb_{74}Au_{26}$ (а), $Nb_{76}Pt_{24}$ (б), $Nb_{75}Ir_{25}$ (в) и $Nb_{75}Os_{25}$ (г), полученных выдержками образцов в атмосфере молекулярного водорода (дейтерия) в течение 24 ч при $325^\circ C$ и давлениях, указанных на оси абсцисс.

1 — однофазные, 2 — двухфазные, 3 — трехфазные образцы гидридов, 4 — однофазные образцы дейтеридов.

номера второго компонента гидрируемого соединения ниобия, достигая максимального значения в системе $Nb_{75}Os_{25}-H$. Фазовый переход во всех системах является изоморфным, и концентрированные растворы (гидриды) Nb_3Me-H имеют решетку металла того же типа A15, что и исходные соединения Nb_3Me , но с большими значениями параметров.

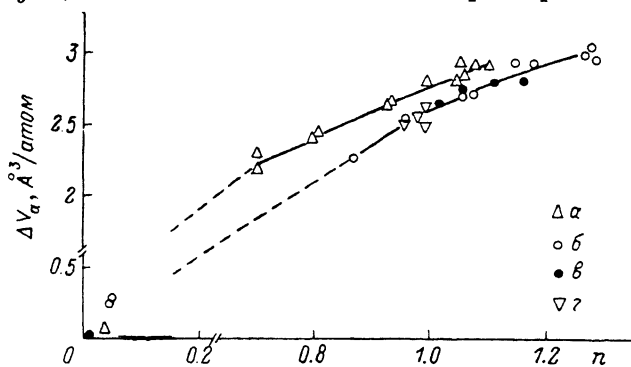


Рис. 3. Зависимости увеличения объема ΔV_a , приходящегося на атом металла, от концентрации водорода n в твердых растворах $Nb_{74}Au_{26}-H$ (а), $Nb_{76}Pt_{24}-H$ (б), $Nb_{75}Ir_{25}-H$ (в) и $Nb_{75}Os_{25}-H$ (г).

Зависимости $\Delta V_a(n) = V_a(n) - V_a(0)$ увеличения объема, приходящегося на атом металла в рентгеновски однофазных образцах твердых растворов Nb_3Me-H , представлены на рис. 3. Значения $\Delta V_a(n)$ для растворов $Nb_{74}Au_{26}-H$ лежат несколько выше, чем для трех остальных растворов, но в целом полученные зависимости $\Delta V_a(n)$ близки между собой и к зависимостям для всех изучавшихся ранее твердых растворов металл-водород с различными кристаллическими структурами [1, 9]. Типичным для таких зависимостей является и уменьшение наклона $\partial \Delta V_a / \partial n$ с рос-

том n (чтобы нагляднее продемонстрировать это уменьшение наклона, на рис. 3 штрихом изображены прямые, проходящие через начало координат).

Несколько необычное поведение обнаруживала лишь система $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}-\text{H}$ (рис. 2, ε). Образцы, синтезированные при 325°C и $P_{\text{H}_2} \leq 35$ кбар, содержали две фазы A15 с различными значениями параметров решетки, а на зависимостях $\chi(T)$ этих образцов имелись две размытые ступеньки (рис. 1, кривая 2), соответствующие сверхпроводящим переходам. После удаления водорода из образцов путем отжига в вакууме при 500°C в течение 30 мин они оставались двухфазными со значениями параметров решетки фаз $a \approx 5.12$ и 5.138 \AA соответственно, а зависимости $\chi(T)$ почти не изменялись. Практически тот же фазовый состав и такую же зависимость $\chi(T)$ в области сверхпроводящего перехода имел ранее исходный сплав

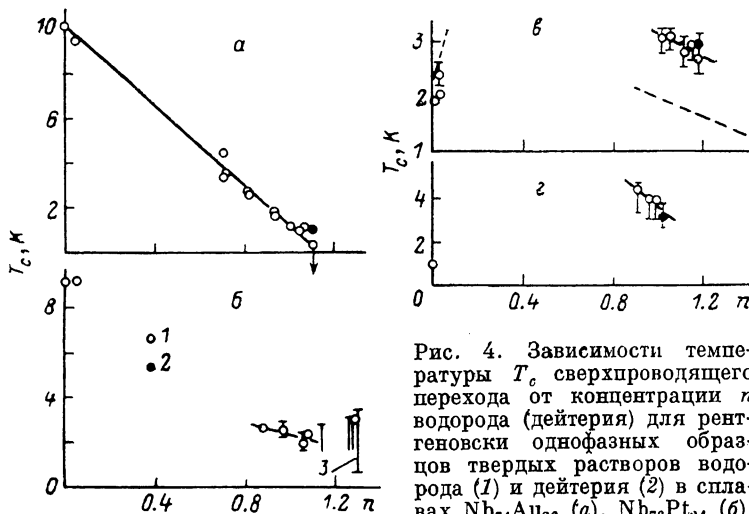


Рис. 4. Зависимости температуры T_c сверхпроводящего перехода от концентрации n водорода (дейтерия) для рентгеновски однофазных образцов твердых растворов водорода (1) и дейтерия (2) в сплавах $\text{Nb}_{74}\text{Au}_{26}$ (а), $\text{Nb}_{76}\text{Pt}_{24}$ (б), $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$ (в) и $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}$ (д).

а: стрелка у знака указывает на отсутствие сверхпроводимости при $T_c \geq 0.35 \text{ K}$; б; в: штрихи — зависимость $T_c(n)$ для растворов $\text{Nb}_{75}\text{Rh}_{25}-\text{H}$ [3].

$\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}$ после отжига в вакууме при 1300°C . Резонно полагать, что в процессе насыщения сплава $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}$ водородом при 325°C и $P_{\text{H}_2} \leq 35$ кбар в нем происходит фазовое превращение, обратное наблюдавшемуся при отжиге в вакууме при $T > 1100^\circ\text{C}$.

Насыщение сплава $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}$ водородом при 325°C и $35 \leq P_{\text{H}_2} \leq 50$ кбар приводило к появлению новой гидридной фазы A15, а образцы, полученные при $P_{\text{H}_2} > 50$ кбар, содержали только ее (рис. 2, ε). Вид зависимостей $\chi(T)$ для таких рентгеновски однофазных образцов (рис. 1, кривая 3) свидетельствует о наличии в них лишь одного, хотя и сильно растянутого по температуре, сверхпроводящего перехода. Удаление водорода из этих образцов отжигом в вакууме при 500°C возвращало значения параметра решетки и T_c сплава $\text{Nb}_{75}\text{Os}_{25}$ к исходным $a = 5.138 \text{ \AA}$ и $T_c = 1 \text{ K}$.

Сверхпроводимость твердых растворов $\text{Nb}_3\text{Me}-\text{H}$. Значения T_c рентгеновски однофазных образцов как функция содержания водорода представлены на рис. 4.

Общим для всех четырех изученных систем $\text{Nb}_3\text{Me}-\text{H}$ является понижение T_c с ростом n у растворов с высокой концентрацией водорода. В остальных же зависимостях $T_c(n)$ существенно различаются.

У растворов $\text{Nb}_{74}\text{Au}_{26}-\text{H}$ значения T_c уменьшаются с ростом n приблизительно линейно во всем исследованном диапазоне концентраций водорода, наклон $dT_c/dn \approx -8.9 \text{ K/атом H}$. У первичных растворов $\text{Nb}_{76}\text{Pt}_{24}-\text{H}$ с $n \leq 0.05$ температура сверхпроводящего перехода не зависит от n , а гидриды с $n \geq 0.87$ имеют значения T_c много ниже, чем у исходного

сплава $Nb_{76}Pt_{24}$. Растворение водорода до $n \approx 0.02$ в сплаве $Nb_{75}Ir_{25}$ приводит к заметному возрастанию T_c , и еще более высокими значениями T_c обладают гидриды этого сплава. Повышением T_c сопровождается и образование гидридов сплава $Nb_{75}Os_{25}$.

Все рентгеновски однофазные образцы Nb_3Me-H , за исключением $Nb_{76}Pt_{24}-H$ с $n \geq 1.14$, характеризуются относительно узкими температурными интервалами сверхпроводящего перехода. Удаление из образцов водорода путем отжига в вакууме при $500^\circ C$ приводит к возврату значений параметра решетки и T_c к исходным для гидрировавшихся сплавов. Отсутствие необратимых изменений в цикле гидрирование—дегидрирование дает основание полагать, что изучавшиеся свойства образцов Nb_3Me-H однозначно определяются концентрацией растворенного водорода.

У образцов $Nb_{76}Pt_{24}-H$ температурный интервал сверхпроводящего перехода остается относительно узким при концентрациях водорода до $n=1.08$ (рис. 1, кривая 4), а при концентрациях $n \geq 1.14$ резко увеличивается (зависимость $\chi(T)$, типичная для таких образцов, показана на рис. 1, 5). После удаления водорода из образцов с $n \geq 1.14$ отжигом в вакууме при $500^\circ C$ значение параметра их кристаллической решетки возвращается к исходному для сплава $Nb_{76}Pt_{24}$, но сверхпроводящие свойства сплава не восстанавливаются: вместо узкой ступеньки при 9.2 К на зависимостях $\chi(T)$ наблюдается более или менее плавный спад при понижении температуры от ≈ 7 до ≈ 3 К.

Отсутствие обратимости в изменении сверхпроводящих свойств сплава $Nb_{76}Pt_{24}$ в цикле гидрирование—дегидрирование свидетельствует о том, что образование растворов $Nb_{76}Pt_{24}-H$ с $n \geq 1.14$ сопровождается необратимыми изменениями в их металлической подрешетке. Не исключено, что эти изменения носят характер фазового перехода. Во всяком случае, на изотерме $n(P_{H_2})$ системы $Nb_{76}Pt_{24}-H$ при $325^\circ C$ (рис. 2, б) заметна довольно отчетливая аномалия при $40 \leq P_{H_2} \leq 50$ кбар, когда концентрация растворов увеличивается от $n \approx 1.08$ до $n \approx 1.28$. Что касается существа происходящих изменений в металлической подрешетке растворов с $n \geq 1.14$, то наиболее вероятным нам представляется изменение степени ее атомного упорядочения (сильная зависимость T_c соединения Nb_3Pt от степени порядка отмечалась, например, в [10]).

Чтобы облегчить читателям сопоставление свойств растворов Nb_3Me-H , изученных в настоящей работе, с результатами других работ по гидридам металлов, в таблице приведены численные данные для рентгеновски однофазных растворов с несколькими различными концентрациями водорода.

Р а с т в о р ы Nb_3Me-D . Наряду с гидридами в работе было также синтезировано при $P_{D_2} \approx 70$ кбар и $T=325^\circ C$ по одному образцу дейтерида каждого из сплавов Nb_3Me . Как видно из рис. 2, 4 и таблицы, изученные свойства дейтеридов в пределах погрешности эксперимента не отличаются от свойств гидридов.

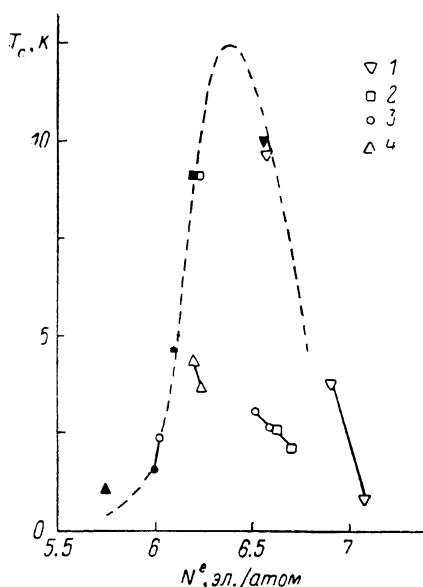
3. О б с у ж д е н и е

У сплавов переходных металлов имеется корреляция между значениями T_c и электронной концентрации N^e (средним числом внешних $d+s$ электронов на атом сплава), известная как правило Маттиаса. Среди соединений со структурой A15 такая корреляция наиболее четко прослеживается у сплавов ниобия и молибдена, ближайшего соседа ниобия в таблице Менделеева, с $5d$ -металлами (пунктирная кривая на рис. 5), причем у сплавов ниобия это дополняется еще и корреляцией со значениями плотности электронных состояний на уровне Ферми [7]. Совокупность перечисленных данных дает основание считать [7], что по крайней мере у сплавов ниобия поведение сверхпроводящих свойств удовлетворительно описывается моделью жесткой зоны, т. е. в широкой области электронных

концентраций значения T_c сплавов определяются в основном степенью заполнения электронами практически недеформируемой зоны проводимости.

В соединениях Nb_3Me плотность d -состояний на уровне Ферми много выше, чем плотность s -состояний [7], поэтому корреляция между их значениями T_c и плотности состояний на уровне Ферми в рамках модели жесткой зоны реально означает наличие корреляции между T_c и положением уровня Ферми относительно d -зоны, т. е. степенью заполнения d -зоны электронами. Расчеты [11] и эксперименты [1] показывают, что при $n \leq 1$ водород, внедряясь в переходные металлы с ГЦК и ГПУ решетками, незначительно деформирует их d -зону в окрестности уровня Ферми и увеличивает ее заполнение электронами на величину η порядка 0.5 эл./атом Н (для различных металлов и сплавов значения η колеблются в пределах от ≈ 0.3 до ≈ 1 эл./атом Н).

Если принять, что это справедливо также и в случае внедрения водорода в сплавы Nb_3Me и основной причиной изменения T_c растворов



Nb_3Me-H с ростом n является увеличение степени заполнения электронами d -зоны гидрируемых соединений, то зависимости $T_c(n)$ растворов должны описываться кривыми $T_c(n) = T_c(N^e + \eta n)$, где $T_c(N^e)$ — штриховая кривая на рис. 5.

На рис. 5 нанесены экспериментальные значения T_c изученных в на-

Рис. 5. Значения температуры T_c сверхпроводящего перехода как функция электронной концентрации N^e для исходных образцов Nb_3Me (зачерненные символы) и эффективной электронной концентрации $N^e + \eta n$ при $\eta = 0.5$ эл./атом Н для рентгеновски однофазных образцов твердых растворов Nb_3Me-H .

1 — $Nb_{74}Au_{26}-H$, 2 — $Nb_{76}Pt_{24}-H$ при $n \leq 1.08$, 3 — $Nb_{75}Ir_{25}-H$, 4 — $Nb_{75}Os_{25}-H$. Штриховая кривая — зависимость $T_c(N^e)$ для соединений со структурой $A15$ ниобия и молибдена с $5d$ -металлами [15].

стоящей работе однофазных растворов Nb_3Me-H как функция величины $N^e + \eta n$ при $\eta = 0.5$ эл./атом Н (чтобы не загромождать рисунок, значками показаны значения T_c только для граничных значений исследованных участков концентрационных зависимостей T_c). Видно, что данные для растворов Nb_3Me-H качественно согласуются со штриховой кривой. В частности, внедрение водорода приводит к возрастанию T_c у первичных растворов $Nb_{75}Ir_{25}-H$ с $n \leq 0.02$; у гидридов $Nb_{75}Os_{25}-H$ и $Nb_{75}Ir_{25}-H$ значения T_c оказываются выше, а у гидридов $Nb_{76}Pt_{24}-H$ и $Nb_{74}Au_{26}-H$ ниже, чем у исходных соединений.

Имеются также еще два косвенных свидетельства в пользу пригодности модели жесткой зоны для описания изменений T_c соединений Nb_3Me при гидрировании: а) зависимость $T_c(n)$ для растворов водорода в сплаве Nb_3Rh , являющемся изoeлектронным аналогом сплава Nb_3Ir , подобна зависимости для растворов Nb_3Ir-H (рис. 4, θ); б) у растворов водорода в сплавах $Nb_{75}Os_{25}$ и $Nb_{75}Ir_{25}$ (как и в сплавах $Nb_{76}Pt_{24}$ и $Nb_{74}Au_{26}$; см. рис. 4 и таблицу) отсутствует возрастание T_c («обратный» изотопический эффект) при замене протия на дейтерий, чего по аналогии с растворами палладия—водород [12] можно было ожидать, если бы существенную роль в возрастании T_c этих сплавов при гидрировании играло взаимодействие электронов с оптическими колебаниями атомов водорода.

Таким образом, есть основания полагать, что качественное согласие

между зависимостями $T_c(N^* + \eta n)$ и $T_c(N^*)$ на рис. 5 не является случайным и модель жесткой зоны правильно описывает основные особенности поведения зависимостей $T_c(n)$ растворов Nb_3Me-H .

В принципе согласие экспериментальных данных с кривой $T_c(N^*)$ на рис. 5 можно значительно улучшить, подобрав для каждой из систем Nb_3Me-H свое значение η , а именно: $\eta \approx 0.35$ эл./атом H для $Nb_{75}Os_{25}-H$ и $\eta \approx 0.7$ эл./атом H для $Nb_{75}Ir_{25}-H$ и $Nb_{76}Pt_{24}-H$ (оценка η для гидридов $Nb_{74}Au_{26}-H$ затруднена ввиду отсутствия данных о поведении зависимости $T_c(N^*)$ в нужном интервале значений аргумента). Однако такая дополнительная подгонка уже вряд ли имеет физический смысл: как видно из рис. 5, в предположении, что единственная причина изменения T_c соединений Nb_3Me при гидрировании заключается в увеличении степени заполнения электронами и d -зоны, нельзя объяснить, почему с ростом n значения T_c первичных растворов $Nb_{76}Pt_{24}-H$ не возрастают, а значения T_c гидридов $Nb_{75}Os_{25}-H$ даже понижаются.

В связи с этим представляется весьма вероятным, что наряду с увеличением степени заполнения d -зоны соединений Nb_3Me при гидрировании работает и другой механизм изменения температуры сверхпроводящего перехода, вызывающий понижение T_c с ростом n . Нужно сказать, что со значительным и приблизительно линейным понижением T_c при внедрении водорода ($dT_c/dn \approx -15$ K/атом H) мы уже сталкивались при изучении твердых растворов водорода в ОЦК сплавах $Nb-Ti$ [13]. У сплавов $Nb-Ti$ температура сверхпроводящего перехода слабо зависит от N^* и понижение T_c при гидрировании практически полностью определяется причинами, не связанными непосредственно с изменением степени заполнения d -зоны.

В случае систем Nb_3Me-H , чтобы «подтянуть» значения $T_c(N^* + \eta n)$ гидридов соединений $Nb_{75}Os_{25}$, $Nb_{75}Ir_{25}$ и $Nb_{76}Pt_{24}$ к кривой $T_c(N^*)$, требуется предположить, что по мере роста концентрации водорода одновременно с изменением T_c за счет заполнения электронами d -зоны с $\eta \approx 0.5$ эл./атом H происходит также монотонное понижение T_c со средним наклоном $\approx -5 \div -10$ K/атом H, т. е. того же порядка величины, что и у растворов $Nb-Ti-H$ в [13]. Возможно, что и причины понижения T_c в растворах Nb_3Me-H и $Nb-Ti-H$ тоже одинаковы. Скажем, это могут быть изменения в фоновом спектре, сопровождающиеся увеличением средней частоты акустических колебаний (такой эффект наблюдался при растворении водорода в ниобии и тантале [2]). Не исключены, конечно, и другие возможности, например некоторое уширение d -зоны сплавов и, как следствие, понижение плотности состояний на уровне Ферми из-за гибридизации d -состояний с s -состояниями атомов растворенного водорода (у сплавов Nb_3Me имеется отчетливая корреляция между значениями T_c плотности электронных состояний на уровне Ферми; и чем выше плотность состояний, тем выше значения T_c [7]).

В заключение хотелось бы, однако, еще раз подчеркнуть, что хотя поведение T_c изученных растворов Nb_3Me-H в заметной степени определяется причинами, которые в настоящее время не могут быть однозначно установлены, основные тенденции изменения T_c этих растворов с концентрацией водорода описываются, как видно из рис. 5, моделью жесткой зоны. Растворы Nb_3Me-H являются пока единственными, где удалось более или менее достоверно выделить вклад в поведение T_c изменений в заполнении электронами зоны проводимости, но можно ожидать, что такой вклад существен и для ряда других растворов металл-водород (например, для гидридов сплавов $Nb-Ru$ и $Ta-Ru$ [14], у которых при $\eta \approx 0.5$ эл./атом H значения $N^* + \eta n$ попадают в интервал 6.1—6.5 эл./атом в районе пика на зависимости $T_c(N^*)$ для сплавов переходных металлов).

Авторы благодарят В. Г. Глебовского за выплавку соединений Nb_3Me и И. М. Романенко за их химический анализ.

Список литературы

- [1] Ponyatovsky E. G., Antonov V. E., Belash I. T. // 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.
- [2] Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачева Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.
- [3] Антонов В. Е., Антонова Т. Е., Белаш И. Т., Жариков О. В., Пальниченко А. В., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2152—2158.
- [4] Vertano J. B., Guthrie G. L., Kissinger H. E. // Phys. Lett. 1967. V. 26A. N 1. P. 45—46.
- [5] Rama Rao K. V. S., Sturm H., Elscher B., Weiss A. // Phys. Lett. 1983. V. 93A. N 9. P. 492—494.
- [6] Vieland L. J., Wicklund A. W., White J. G. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 9. P. 3311—3316.
- [7] Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. М.: Наука, 1977. 384 с.
- [8] Савицкий Е. М., Ефимов Ю. В., Козлова Н. Д., Михайлов Б. П., Успенский Ю. А. Сверхпроводящие соединения переходных металлов / Под ред. В. В. Барона. М.: Наука, 1976. 216 с.
- [9] Peisl H. // Hydrogen in Metals I / Ed. G. Alefeld, J. Völkl. Topics in Appl. Phys. V. 28. Berlin: Springer—Verlag, 1978. P. 53—74.
- [10] Флюкигер Р. // Металловедение и технология сверхпроводящих материалов / Под ред. С. Фонера, Б. Шварца. М.: Металлургия, 1987. С. 366—445.
- [11] Switendick A. C. // Hydrogen in Metals I / Ed. G. Alefeld, J. Völkl. Topics in Appl. Phys. V. 28. Berlin: Springer—Verlag, 1978. P. 101—129.
- [12] Stritzker B., Wühl H. // Hydrogen in Metals II / Ed. G. Alefeld, J. Völkl. Topics in Appl. Phys. V. 29. Berlin: Springer—Verlag, 1978. P. 243—272.
- [13] Antonov V. E., Belash I. T., Zakharov M. S., Orlov V. A., Rashupkin V. I. // Int. J. Hydrogen Energy. 1986. V. 11. N 7. P. 475—478.
- [14] Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. // УФН. 1986. Т. 150. № 3. С. 468—469.
- [15] Пан В. М., Прохоров В. Г., Шпигель А. С. Металлофизика сверхпроводников. Киев: Наукова думка, 1984. 192 с.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
22 февраля 1989 г.