

# О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВОДОРОДА В СПЛАВАХ ПАЛЛАДИЯ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

*В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, Е. Г. Понятовский,  
В. И. Ращупкин*

Изучено поведение температуры перехода в сверхпроводящее состояние для растворов водорода с ГЦК подрешеткой металла на базе сплавов  $Pd_{60}Cu_{40}$  и  $Pd_{80}Ag_{20}$  при  $T \geq 2\text{ K}$ . Сплавы насыщали водородом при  $P_{H_2} \leq 70\text{ кбар}$ .

Сверхпроводимость в системе  $Pd - H$  возникает при атомном отношении водород/металл  $n \geq 0,8$  [1]. Дальнейшее увеличение содержания водорода, как было показано в целом ряде работ, приводит к монотонному возрастанию температуры перехода в сверхпроводящее состояние до  $T_c \approx 8,8\text{ K}$  при  $n = 1$ , см. обзор [2]. Еще более высоких  $T_c$  порядка  $13 - 17\text{ K}$  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  $Pd - Cu - H$ , оптимальная величина  $T_c = 16,6\text{ K}$  была достигнута на сплаве  $Pd_{55}Cu_{45}$  (проценты атомные) при  $n \sim 0,7$ , а в системе  $Pd - Ag - H$   $T_c = 15,6\text{ K}$  на сплаве  $Pd_{70}Ag_{30}$  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  $Pd_{60}Cu_{40}$  и  $Pd_{80}Ag_{20}$ , 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  $T = 1200\text{ K}$  в вакууме и закалки в воде слитки прокатали в полосы толщиной 0,2 мм, вновь отожгли в вакууме при  $1200\text{ K}$  в течение 5 минут для снятия механических напряжений и закалили в воде. Образцы, вырезанные из этих полос, насыщали водородом при  $P_{H_2} \leq 70\text{ кбар}$  и  $T = 520\text{ K}$  в течение 8 часов с последующей закалкой под давлением до  $\sim 150\text{ K}$  (при  $P = 1\text{ atm}$  заметное выделение водорода из образцов начиналось при  $T \geq 220\text{ K}$ ). Сплавы  $Pd_{60}Cu_{40}$  [4] и  $Pd_{80}Ag_{20}$  [5] образуют с водородом широкие области твердых растворов внедрения на базе ГЦК подрешетки металла и, в частности, исследованные в данной работе образцы  $Me - H$  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 откаченной до давления  $10^{-2}$  атм емкости известного объема. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние измеряли индукционным методом.

У растворов  $Pd_{80}Ag_{20}H$   $T_c$  поднимается выше 2К при  $n \gtrsim 0,8$ . Типичные кривые температурной зависимости сигнала, пропорционального магнитной восприимчивости  $\chi$  образца, приведены на рис. 1. Малая ширина скачков восприимчивости ( $\lesssim 0,15$ К), соответствующих переходу в сверхпроводящее состояние, указывает на однородное распределение водорода по объему образца. Величины  $T_c$  для растворов  $Pd_{80}Ag_{20}-H$ , 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  $Pd-H$  (пунктир на рис. 2). Напомним, что у растворов  $Pd_{80}Ag_{20}-H$ , полученных имплантиацией водорода,  $T_c$  достигала  $\sim 15$ К уже при  $n \sim 0,8$  [3].

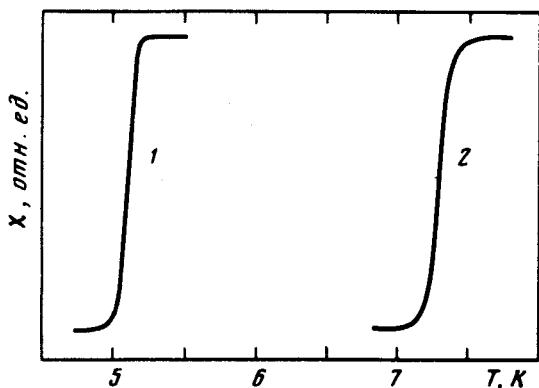


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  образцов  $Pd_{80}Ag_{20}-H$  при  $n = 0,97$  (1) и  $1,00$  (2)

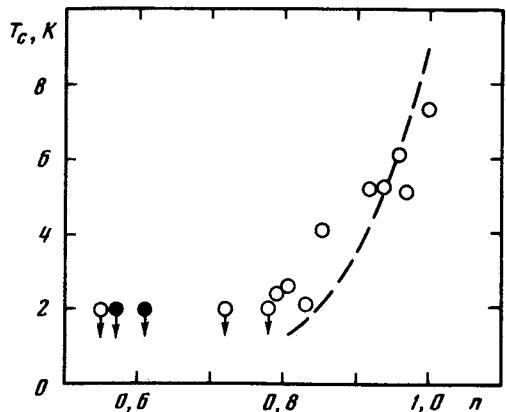


Рис. 2. Зависимость температуры  $T_c$  перехода в сверхпроводящее состояние от атомного отношения водород/металл  $n$ : ○ — для растворов  $Pd_{80}Ag_{20}-H$ ; ● —  $Pd_{60}Cu_{40}-H$ . Значки со стрелками показывают, что у этих образцов сверхпроводимость отсутствует при  $T \geq 2$ К. Пунктир — зависимость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

Максимальное содержание водорода в образцах  $Pd_{60}Cu_{40}-H$ , 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  $T \geq 2$ 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. Kh. Topics in Appl. Phys. Под. ред. G.Alefeld, J.Völkl. 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.