

В.Е. АНТОНОВ, И.Т. БЕЛАШ, В.Ю. МАЛЫШЕВ, Е.Г. ПОНЯТОВСКИЙ, Н.А. ТУЛИНА
РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В РЕНИИ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 90 КБАР

(Представлено академиком Ю.А. Осипьяном 22 VII 1982)

Эффективным методом получения водородонасыщенных фаз переходных металлов является прямой контакт металла с молекулярным водородом, термодинамический потенциал которого увеличен за счет сжатия до высоких давлений. Именно так были впервые синтезированы гидриды марганца, железа, кобальта, молибдена, технеция, родия и целого ряда их сплавов [1]. Взаимодействие рения с водородом высокого давления ранее не изучалось.

В данной работе исследованы поведение электросопротивления рения и растворимость в нем водорода при давлениях до 90 кбар и на образцах, насыщенных водородом при высоком давлении, затем при атмосферном давлении изучено влияние водорода на кристаллическую структуру и сверхпроводящие свойства рения.

Водород сжимали в камере типа "Наковальни с лункой" методом, предложенным в [2]. Точность измерения давления составляла ± 5 кбар, температуры $\pm 15^\circ\text{C}$. В процессе измерения сопротивления температуру поддерживали постоянной с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Для изготовления всех образцов, кроме предназначенных для рентгеновских измерений, использовали монокристалл с отношением удельных сопротивлений $\rho_{293\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}} \approx 150$, выплавленный электронно-лучевым методом в вакууме из штабикового рения. Кристалл разрезали на электроискровом станке на пластины под углом 45° к направлению $\langle 001 \rangle$, электрополировкой снимали с пластин поврежденный поверхностный слой $\sim 0,1$ мм, вырезали из них образцы необходимых размеров и вновь подвергали электрополировке.

Образцы для измерения электросопротивления имели размеры $4 \times 0,8 \times 0,1$ мм и были вырезаны в одинаковом кристаллографическом направлении. Поведение электросопротивления таких образцов при ступенчатом повышении давления в инертной среде (силикон) и в атмосфере водорода при температуре 250°C показано на рис. 1. Как видно из рисунка, по мере увеличения давления кривая $R(P_{\text{H}_2})$ все сильнее отклоняется от аналогичной кривой для рения в инертной среде. Следует отметить, что если при измерениях в инертной среде сопротивление образца не изменялось после прекращения изменения давления, то изменение давления водорода приводило к появлению временного дрейфа сопротивления при фиксированных T и P_{H_2} , продолжавшегося несколько часов (на рис. 1 нанесены конечные значения R). Поведение электросопротивления, таким образом, указывает на заметное увеличение растворимости водорода в рении с повышением давления. Длительный дрейф сопротивления после изменения давления водорода, обусловленный диффузионным характером образования твердых растворов Re-H, свидетельствует о довольно вялой кинетике достижения этими растворами равновесной концентрации при $T = 250^\circ\text{C}$.

Образцы для исследования растворимости водорода в рении при высоком давлении представляли собой пластинки размерами $3,5 \times 3,5 \times 0,2$ мм. После насыщения их водородом при выбранных давлении и температуре камеру высокого давления охлаждали до $\approx -120^\circ\text{C}$, давление снижали до атмосферного, образцы

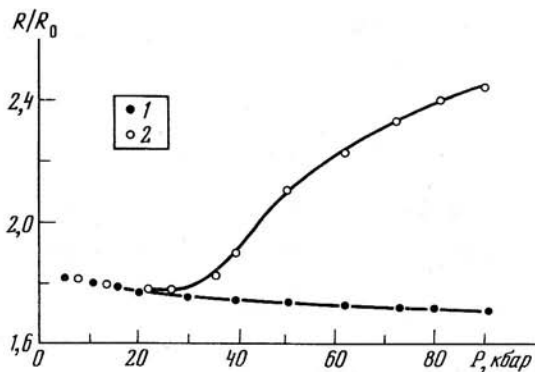


Рис. 1. Изотермы электросопротивления рения при $T = 250^\circ\text{C}$. 1 — в инертной среде; 2 — в водороде. R_0 — сопротивление образцов при атмосферном давлении и комнатной температуре

извлекали из камеры и впредь до начала измерений хранили в жидком азоте. При атмосферном давлении заметное выделение водорода из полученных таким способом растворов Re—H начиналось при $T \geq 0^\circ\text{C}$. Полное содержание водорода в образцах определяли в две стадии.

Часть водорода выделялась из них при атмосферном давлении и комнатной температуре и его собирали в стеклянную емкость с мерными делениями, заполненную силиконом. Остаток водорода (обычно достигавший атомного отношения водород/металл $n \approx 0,03$) выделяли нагревом до 500°C в замкнутой и предварительно откачанной емкости известного объема (проверка показала, что отжиг в вакууме при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 1 ч достаточен для полного удаления водорода из образцов).

Для определения зависимости $n(P_{\text{H}_2})$ при $T = 250^\circ\text{C}$ образцы выдерживали при высоком давлении в течение 20 ч. Эксперименты показали, что при этой температуре растворимость водорода в рении монотонно возрастает с давлением, достигая $n = 0,06 \pm 0,03$ при $P_{\text{H}_2} = 70$ кбар и $n = 0,13 \pm 0,03$ при $P_{\text{H}_2} = 90$ кбар. При давлении водорода 90 кбар его равновесная концентрация в рении увеличивается с понижением температуры и при $T = 170^\circ\text{C}$ составляет $n = 0,22 \pm 0,03$. Ввиду вялости кинетики гидрирования при $T = 170^\circ\text{C}$ для получения растворов Re—H с этим максимальным для данной работы содержанием водорода образцы предварительно выдерживали в течение 15 ч при $T = 250^\circ\text{C}$, а затем 15 ч при $T = 170^\circ\text{C}$.

Рентгеновские измерения проводили при $T = 90$ К фотометодом на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием FeK_α -излучения. Образцы размерами $3,5 \times 3,5 \times 0,2$ мм изготовляли из штабикового рения, что позволяло получать порошковые рентгенограммы. В пределах точности эксперимента растворимость водорода в штабиковом рении при высоком давлении и кинетика гидрирования были те же, что и в случае монокристаллического рения, и образцы Re—H на его основе получали аналогичным образом.

Данные рентгеновских измерений приведены на рис. 2. Исходный рений имеет г.п.у. решетку с отношением $c/a = 1,615$, что несколько меньше идеального. Внедрение водорода не изменяет симметрии кристаллической решетки рения, а приводит лишь к монотонному увеличению ее параметров, причем параметр a растет быстрее, чем c , и при $n = 0,22$ отношение c/a уменьшается до 1,591. Увеличение объема V_a , приходящегося на атом рения, составляет $\partial V_a / \partial n \approx 2,5 \text{ \AA}^3$, что близко к значению $\partial V_a / \partial n$ для растворов водорода на базе г.ц.к. сплавов палладия и никеля и заметно превышает $\partial V_a / \partial n$ для растворов Mn—H, Fe—Mn—H и Co—H с г.п.у. решеткой металла [1]. После удаления водорода из образцов Re—H значения параметров г.п.у. решетки рения возвращались к исходным.

Исследование влияния водорода на температуру T_k перехода рения в сверхпроводящее состояние проводилось при $T \geq 1,4$ К индуктивным методом на тех же монокристаллических образцах, что использовались для изучения растворимости водорода в рении при высоких давлениях. Эксперименты показали, что, как и в случае ближайшего аналога рения, технеция [3], внедрение водорода вызывает понижение T_k . Результаты измерений приведены на рис. 3. Значения T_k определя-

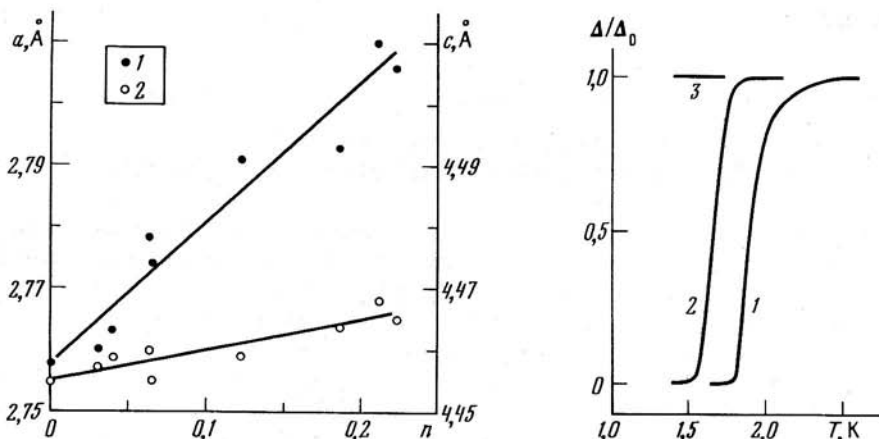


Рис. 2. Зависимости параметров г.п.у. подрешетки рения в растворах Re–H от концентрации водорода при $T = 90$ К. 1 – параметр a ; 2 – c

Рис. 3. Температурные зависимости сигнала Δ разбаланса моста переменного тока в окрестностях переходов растворов Re–H в сверхпроводящее состояние. 1 – $n = 0$; 2 – 0,03; 3 – 0,07. Δ_0 – величина сигнала для образцов в нормальном состоянии

ли по положению середины ступеньки на температурной зависимости $\Delta(T)$ сигнала разбаланса моста переменного тока. Как видно из рисунка, исходный рений имел $T_k = 1,87$ К, у раствора Re–H с $n = 0,03 \pm 0,01$ T_k понижалась до 1,66 К, а у раствора с $n = 0,07 \pm 0,02$ опускалась ниже 1,4 К. После полного удаления водорода из образцов Re–H путем отжига в вакууме в течение 1 ч при $T = 300^\circ\text{C}$ температура перехода рения в сверхпроводящее состояние возвращалась к исходному значению 1,87 К. Отсутствие необратимых изменений T_k рения после цикла гидрирование–дегидрирование дает основание полагать, что значения T_k изученных растворов Re–H однозначно связаны с их концентрацией.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР,
Черноголовка Московской обл.

Поступило
13 VIII 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаиш И.Т. – УФН, 1982, т. 137, вып. 4, с. 663–705.
2. Белаиш И.Т., Понятовский Е.Г. Авт. свид. 741105; Бюл. изобр., 1980, № 22, с. 223.
3. Спицын В.И., Антонов В.Е., Балаховский О.А. и др. – ДАН, 1981, т. 260, № 1, с. 132–135.