

УДК 541.44+539.893

## СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ Nb—Ru—H

В. Е. Антонов, Т. Е. Антонова, И. Т. Белаш, Е. Г. Понятовский,  
В. И. Рацупкин

Построены барические зависимости растворимости водорода в сплавах Nb—Ru, содержащих 17, 25.5, 31 и 50 ат.% Ru, при 325 °С и давлениях водорода до 70 кбар, проведено рентгеновское исследование кристаллической структуры образующихся фаз, проделаны измерения значений температуры  $T_c$  перехода этих фаз в сверхпроводящее состояние в интервале  $T \geq 2$  К. В системах Nb<sub>74.5</sub>Ru<sub>25.5</sub>—H и Nb<sub>69</sub>Ru<sub>31</sub>—H обнаружены фазы с атомным отношением водород / металл  $n \approx 1$ , имеющие тетрагонально искаженную ГЦК решетку металла и обладающие значениями  $T_c \approx 5.1$  и 4.3 К, в то время как исходные сплавы Nb—Ru сверхпроводимостью при  $T \geq 2$  К не обладали.

В [1] было обнаружено, что электролитическое насыщение водородом сплавов Nb—Ru с 20, 25 и 33 ат.% Ru приводит к значительному повышению температуры  $T_c$  перехода образцов в сверхпроводящее состояние (от  $\leq 0.25$  К до 2...5 К). Надежных данных о кристаллической структуре и составе по водороду фаз, обладающих этими значениями  $T_c$ , в [1] получить не удалось ввиду неоднородности синтезируемых образцов и их термической неустойчивости при нормальных условиях.

Сам факт обнаружения гидридов с более высокими значениями  $T_c$ , чем у исходных материалов, пока довольно нетривиален (в случае массивных образцов такие гидриды были синтезированы лишь для трех металлов: Pd [2], Th [3] и Ti [4] и трех групп сплавов на базе ниобия: Nb—Ru [1], Nb—Rh [5] и Nb—Pd [5, 6]). В связи с этим представлялось интересным провести исследование кристаллической структуры, состава и сверхпроводящих свойств гидридов сплавов Nb—Ru, насытив их водородом при высоком давлении, т. е. методом, который в настоящее время является, по всей видимости, наилучшим для получения массивных однофазных и гомогенных образцов гидридов с высокими значениями химического потенциала растворенного водорода.

Следует, однако, признать, что добиться получения однофазных и гомогенных образцов гидридов в системе Nb—Ru—H оказалось не всегда возможным и с применением техники высоких давлений водорода. Поэтому мы предварительно изучили фазы, образующиеся при высоких давлениях в системах Ta—Ru—H [7] и V—Ru—H [8], аналогах системы Nb—Ru—H (что было в любом случае полезно в плане поиска новых сверхпроводящих гидридов), и лишь затем взялись за более подробное исследование системы Nb—Ru—H.

В [7] были изучены системы на базе сплавов Ta—Ru с 22.6 и 31 ат.% Ru, в [8] — на базе сплавов V—Ru с 10, 18.5 и 34 ат.% Ru. Для обоих сплавов Ta—Ru и сплава V<sub>90</sub>Ru<sub>10</sub> были получены сверхпроводящие гидриды с  $T_c \approx 3$  К и атомным отношением водород / металл  $n \approx 1$  на основе плотноупакованных решеток металла (ромбически искаженной ГПУ для

сплавов Ta—Ru и ГЦК для сплава  $V_{90}Ru_{10}$ ), тогда как у всех исходных сплавов без водорода сверхпроводимость при  $T \geq 2$  К отсутствовала.

В данной работе изучены системы Nb—Ru—H на базе сплавов Nb—Ru с 17, 25.5, 31 и 50 ат.% Ru.

## 1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Для изготовления сплавов использовались порошок рутения ( $\sim 40$  меш) чистотой 99.998 % и очищенный зонной плавкой ниобий с отношением электросопротивлений  $R_{300\text{ К}}/R_{4.2\text{ К}} \approx 500$ . Слитки сплавов были выплавлены в индукционной печи во взвешенном состоянии в атмосфере аргона и подвергнуты отжигу при  $1200^\circ\text{C}$  в вакууме  $\sim 10^{-6}$  Тор в течение 24 ч с последующим охлаждением вместе с печью. Образцы вырезали из слитков на электроискровом станке, сошлифовывали с них поврежденный поверхностный слой  $\approx 0.05$  мм, после чего дополнительно снимали слой  $\approx 0.03$  мм электрополировкой в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Окончательные размеры образцов составляли  $3 \times 3 \times 0.3$  мм. Химический анализ, выполненный на микроанализаторе SAMEBAX—MBX с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Link 860—500, показал, что в пределах погрешности измерения  $\pm 0.4$  ат.% составы сплавов в процессе плавки и отжига не изменялись и содержание рутения в них равно 17, 25.5, 31 и 50 ат.%.

Гидрирование образцов производили путем выдержки в атмосфере молекулярного водорода при  $325^\circ\text{C}$  и фиксированных значениях давления до 70 кбар в течение 24 ч с последующей «закалкой» под давлением до  $\approx -180^\circ\text{C}$ , методика описана в [9] (проверка показала, что содержание водорода в образцах и их фазовый состав при выдержках свыше 16 ч и вплоть до 48 ч практически не изменяются). Погрешность определения давления водорода не превышала 5 %, температура в процессе выдержки поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 7^\circ\text{C}$ . Для предотвращения потери водорода из полученных образцов Nb—Ru—H при атмосферном давлении их хранили в жидком азоте.

Устойчивость полученных образцов Nb—Ru—H относительно распада на металлы и молекулярный водород при атмосферном давлении быстро понижалась с ростом содержания водорода в сплавах и из образцов с  $n \geq 1$  при комнатной температуре значительная часть водорода выделялась уже через несколько минут. Вместе с тем за разумное время (несколько суток) водород при комнатной температуре выделялся не полностью. Хранение же образцов в жидком азоте не приводило к потерям водорода по меньшей мере в течение нескольких месяцев.

Содержание водорода в образцах определялось с относительной погрешностью  $\pm 5$  % по количеству водорода, выделявшегося в процессе их термического разложения при температурах до  $500^\circ\text{C}$ , метод описан в [7]. Рентгеновское исследование образцов проводили при  $T=83$  К фотометодом на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$ ; образцы представляли собой поликристаллы. Температуру перехода образцов в сверхпроводящее состояние определяли индуктивным методом при  $T \geq 2$  К; в качестве значения  $T_c$  принималось положение середины ступеньки (по высоте) на температурной зависимости сигнала разбаланса моста переменного тока.

## 2. Экспериментальные результаты

Согласно [10], сплавы Nb—Ru с 17, 25.5 и 31 ат.% Ru должны обладать ОЦК ( $\alpha$ ) структурой, а сплав с 50 ат.% Ru структурой, которая не расшифрована, но может быть описана на базе гранцентрированной ромбической (ГЦР) ячейки (далее эта структура будет обозначаться  $\gamma''$ ). Типы кристаллических структур и их параметры (см. строки для  $n=0$  в таблице) у изученных нами сплавов Nb—Ru согласуются с данными [10] (в случае сплава с 50 ат.% Ru хорошо согласуется с приведенным в [10] весь набор дифракционных линий).

Состав, температура сверхпроводящего перехода, давление образования при 325 °С, структура и параметры металлической подрешетки при атмосферном давлении и  $T = 83$  К для твердых растворов Nb—Ru—H

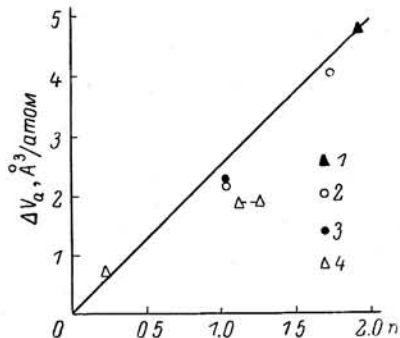
Ат.% Ru	$n$	$T_c$ , К	$P_{H_2}$ , кбар	Структура	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	$a/c$	$b/c$	$V_a$ , Å <sup>3</sup> /атом
17	0	$< 2$	—	$\alpha$	3.242	—	—	—	—	—	17.04
	?	$\sim 2.5$ (?)	15...35	$\varepsilon$	3.067	—	5.128	1.672	—	—	20.89
	1.92	$< 2$	$\geq 40$	$\varepsilon'$	5.391	5.113	3.170	—	$0.982\sqrt{3}$	1.613	21.84
25.5	0	$< 2$	—	$\alpha$	3.217	—	—	—	—	—	16.65
	1.04	5.08	12	$\gamma'$	4.244	—	4.180	0.985	—	—	18.82
	1.72	$< 2$	70	$\varepsilon$	3.082 (5.338)	— (5.033)	5.033 (3.082)	1.633	— ( $\sqrt{3}$ )	— (1.633)	— (20.70)
31	0	$< 2$	—	$\alpha$	3.199	—	—	—	—	—	16.37
	1.04	$\approx 4.3$	20	$\gamma'$	4.23	—	4.16	0.98	—	—	18.6
	$\geq 1.5$	?	70	$\approx \varepsilon$	3.05 (5.28)	— (4.98)	4.98 (3.05)	1.63	— ( $\sqrt{3}$ )	— (1.63)	— (20.1)
50	0	$< 2$	—	$\gamma''$	4.371	4.225	3.396	—	1.287	1.244	15.68
	0.24	$< 2$	10...14	$\gamma''_2$	4.379	4.327	3.459	—	1.266	1.251	16.39
	1.13...1.25	$< 2$	22...70	$\varepsilon'$	5.098	4.727	2.914	—	$1.010\sqrt{3}$	1.622	17.56

Примечание.  $\alpha$ -ОЦК,  $V_a = a^3/2$ ;  $\varepsilon$ -ГПУ,  $V_a = (\sqrt{3}/2) a^2 c$ ;  $\varepsilon'$  — ромбически искаженная ГПУ,  $V_a = abc/4$ ;  $\gamma'$ -ГЦТ,  $V_a = a^2 c/4$ ;  $\gamma''$ -структура на базе ГЦП псевдоячейки,  $V_a = abc/4$ . Для  $\varepsilon$ -растворов водорода в сплавах с 25.5 и 31 ат.% Ru в скобках указаны значения параметров ГПУ решетки в ромбических осях.

Оценки по методу Мидемы [11] показывают, что значения  $T_c$  сплавов Nb—Ru должны понижаться с ростом концентрации рутения до величин, не превышающих  $\sim 1.2, 0.15, 0.05$  и  $0.03$  К соответственно для сплавов с 17, 25.5, 31 и 50 ат.% Ru. В [1] для сплавов с 20, 25 и 33 ат.% Ru получены значения  $T_c$  соответственно 0.24, 0.25 и  $< 0.35$  К. Согласно нашим данным, все исследованные в настоящей работе исходные сплавы Nb—Ru не обладали сверхпроводимостью при  $T \geq 2$  К.

Для дальнейшего изложения существенны также следующие данные,

Рис. 1. Значения  $\Delta V_a(n)$  увеличения объема, приходящегося на атом металла, как функция концентрации водорода  $n$  для твердых растворов водорода в сплавах Nb—Ru с 17 (1), 25.5 (2), 31 (3) и 50 ат.% Ru (4); сплошная линия — см. текст.



касающиеся всех сплавов Nb—Ru. Ранее было установлено [12], что для большого числа переходных металлов и их сплавов зависимости увеличения объема  $\Delta V_a(n) = V_a(n) - V_a(0)$ , приходящегося на атом металла, при насыщении образцов водородом близки к линейным и их наклоны  $\beta = (\partial/\partial n) \Delta V_a(n)$  довольно слабо отличаются друг от друга. В частности, согласно [12], значения  $\Delta V_a(n)$  для всех фаз, образующихся в системе Nb—H, удовлетворительно описываются линейной зависимостью с наклоном  $\beta \approx 2.5$  Å³/атом H. Как видно из рис. 1, эта зависимость вполне удовлетворительно описывает и значения  $\Delta V_a(n)$  для всех полученных нами фаз Nb—Ru—H за исключением Nb<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub>—H с  $n > 1$ , для которых такие значения удалось определить. В связи с этим зависимость  $\Delta V_a(n)$

$c \beta = 2.5 \text{ \AA}^3/\text{атом Н}$  использовалась в настоящей работе для оценки значений  $n$  по данным структурного исследования тех фаз Nb—Ru—H, у которых концентрацию водорода нельзя было определить экспериментально.

Изучение фаз, образующихся в системах Nb—Ru—H при высоких давлениях, мы начали с растворов водорода на базе сплава с 25.5 ат. % Ru, состав которого находится примерно в середине концентрационного интервала для сплавов Nb—Ru, гидрировавшихся в [1].

Растворы Nb<sub>74.5</sub>Ru<sub>25.5</sub>—H. Результаты исследования системы Nb<sub>74.5</sub>Ru<sub>25.5</sub>—H представлены на рис. 2 в виде зависимостей от давления синтеза образцов при 325 °С. Из сопоставления данных о содержании водорода в образцах (рис. 2, а) и данных рентгеновского исследования (рис. 2, в, г) видно, что в интервалах давлений вблизи  $P_{H_2} = 8$  кбар и от  $\approx 25$  до 55 кбар в системе происходят фазовые превращения  $\alpha \rightarrow \gamma'$  и  $\gamma' \rightarrow \epsilon$ , сопровождающиеся образованием гидридных фаз, соответственно  $\gamma'$  с гранцентрированной тетрагональной (ГЦТ) и  $\epsilon$  с ГПУ решеткой металла. Концентрация водорода в  $\alpha$ -растворах (на базе исходной ОЦК решетки сплава) достигает  $n \approx 0.05$  при  $P_{H_2} = 3$  кбар и, как это следует из приведенных на рис. 2, в значений  $\Delta V_a$ , практически не возрастает в двухфазных ( $\alpha + \gamma'$ ) образцах вплоть до давлений перехода образцов в  $\gamma'$ -фазу по всему объему. Среднее значение концентрации водорода в однофазных  $\gamma'$ -образцах, полученных при  $10 \leq P_{H_2} \leq 20$  кбар, составляет  $n = 1.04$ . Исходя из неизменности значений  $\Delta V_a$  для  $\gamma'$ -фазы (рис. 2, в), можно полагать, что ее состав по водороду остается примерно тем же и в двухфазных ( $\alpha + \gamma'$ ) и ( $\gamma' + \epsilon$ ) образцах. Значения  $\Delta V_a$  для  $\epsilon$ -фазы также слабо изменяются во всем интервале ее образования при высоком давлении водорода; у однофазных образцов, синтезированных при  $P_{H_2} > 60$  кбар, величина  $n = 1.72$ .

Результаты определения значений  $T_c$  образцов Nb<sub>74.5</sub>Ru<sub>25.5</sub>—H приведены на рис. 2, б. Как видно из рис. 2, б, значения  $T_c \geq 2$  К наблюдались только у образцов, содержащих  $\gamma'$ -фазу, причем максимальными значениями  $T_c \approx 5$  К обладали однофазные  $\gamma'$ -образцы, а у двухфазных образцов значения  $T_c$  монотонно уменьшались по мере уменьшения содержания этой фазы.

Данные рентгеновских измерений позволяют сделать предположение, что в ( $\gamma' + \epsilon$ ) смесях понижение  $T_c$   $\gamma'$ -фазы связано с происходящим в ней накоплением структурных дефектов упаковки. Действительно, с ростом содержания  $\epsilon$ -фазы в образцах ширина дифракционных линий  $\gamma'$ -фазы быстро возрастает (настолько, что замывается расщепление рефлексов, связанное с тетрагональным искажением ГЦК решетки этой фазы). Очень широки в таких образцах и линии  $\epsilon$ -фазы, причем линии (220) и (314)  $\gamma'$ -фазы и соответственно (11.0) и (11.2)  $\epsilon$ -фазы оказываются соединенными высоким уровнем фона. Эти пары линий отвечают отражениям как раз от тех систем плоскостей, которые преобразуются друг в друга при изменении чередования плотноупакованных слоев атомов от последовательности ABCABC... для ГЦК решетки к ABABAB... для ГПУ; в случае ГЦК и ГПУ упаковок шаров одинакового радиуса соответствующие межплоскостные расстояния при этом не меняются. Если полагать, что  $\gamma' \rightarrow \epsilon$  переход в системе Nb<sub>74.5</sub>Ru<sub>25.5</sub>—H происходит путем накопления в  $\gamma'$ -фазе дефектов упаковки ГПУ типа, то следует ожидать локального увеличения концентрации водорода в местах скопления таких дефектов, так как при одном и том же давлении водорода его растворимость, как видно из рис. 2, в фазе с ГПУ решеткой выше. Увеличение концентрации водорода приводит к локальной дилатации металлической решетки сплава, что и вызывает увеличение доли рассеянного излучения в диапазонах углов между линиями (220) <sub>$\gamma'$</sub> , (11.0) <sub>$\epsilon$</sub>  и (314) <sub>$\gamma'$</sub> , (11.2) <sub>$\epsilon$</sub> . На постепенное накопление структурных изменений в  $\gamma'$ -фазе по мере роста содержания  $\epsilon$ -фазы в образцах указывает также и некоторое изменение отношения  $c_{\gamma'}/a_{\gamma'}$  (рис. 2, г).

Отметим, что наличие значительного числа дефектов упаковки в  $\gamma'$ - и  $\epsilon$ -фазах может служить объяснением и для очень широкого интервала

давлений, в котором происходит  $\gamma' \rightarrow \epsilon$  переход, так как с возрастанием концентрации дефектов уменьшается различие в свободных энергиях этих фаз.

Исходя из изложенного,  $\gamma'$ -фаза в системе  $\text{Nb}_{74.5}\text{Ru}_{25.5}\text{-H}$  разумно приписать то максимальное значение  $T_c = 5.08$  К, которое она имеет в одно-

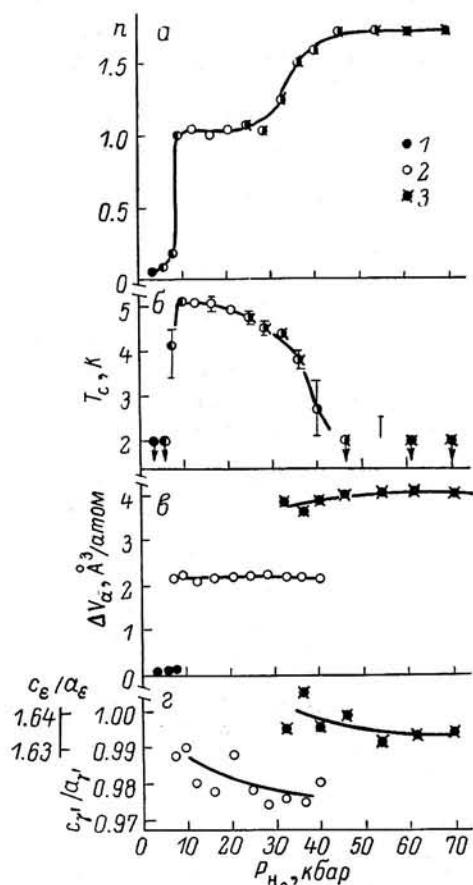


Рис. 2. Значения  $n$  содержания водорода (а), температуры  $T_c$  сверхпроводящего перехода (б), увеличения объема  $\Delta V_\alpha$ , приходящегося на атом металла (в), отношения  $c/a$  для ГЦТ и ГПУ подрешеток металла у  $\gamma'$ -и  $\epsilon$ -фаз (г) для твердых растворов  $\text{Nb}_{74.5}\text{Ru}_{25.5}\text{-H}$ , полученных выдержками в течение 24 ч при  $325^\circ\text{C}$  и давлениях водорода, указанных по оси абсцисс.

1 — данные для  $\alpha$ -растворов, 2 — для  $\gamma'$ -растворов, 3 — для  $\epsilon$ -растворов. Значки, зачерненные наполовину, относятся к двухфазным образцам. Стрелки у значков на рис. 2, б показывают, что образцы не обладали сверхпроводимостью при  $T \geq 2$  К; у остальных значков указаны температурные интервалы сверхпроводящего перехода.

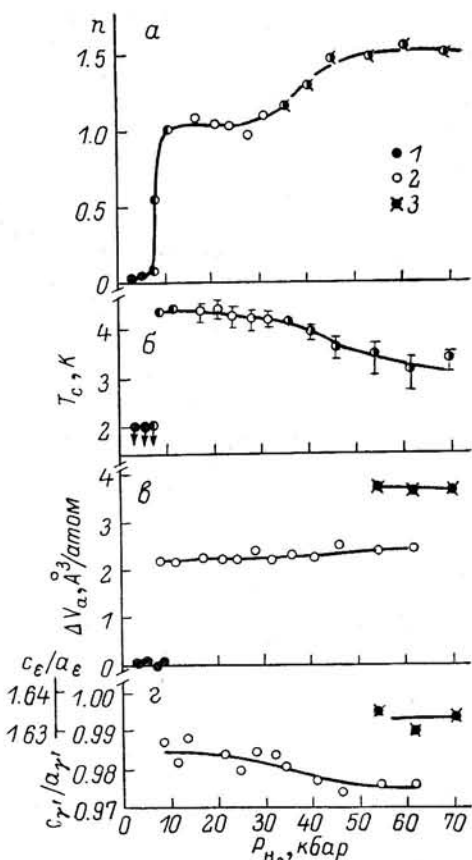


Рис. 3. Результаты исследования твердых растворов  $\text{Nb}_{69}\text{Ru}_{31}\text{-H}$ .

Обозначения, как на рис. 2.

фазных  $\gamma'$ -образцах; это значение и приведено в таблице.

Чтобы установить, как влияет увеличение содержания рутения в сплавах  $\text{Nb-Ru}$  на свойства  $\gamma'$ -фазы, была изучена система  $\text{Nb}_{69}\text{Ru}_{31}\text{-H}$  (значение  $T_c$  образца, полученного в [1] гидрированием сплава  $\text{Nb}_{67}\text{Ru}_{33}$ , достигало только  $\approx 2$  К, и мы выбрали сплав с несколько меньшей концентрацией рутения).

Растворы  $\text{Nb}_{69}\text{Ru}_{31}\text{-H}$ . Результаты исследования представлены на рис. 3 и в таблице. Видно, что отличия изученных свойств этой системы от свойств системы  $\text{Nb}_{74.5}\text{Ru}_{25.5}\text{-H}$  носят лишь количественный характер. В частности, максимально достижимая концентрация водорода в  $\alpha$ -растворах уменьшалась до  $n \approx 0.03$ , давление  $\alpha \rightarrow \gamma'$  перехода и концентрация водорода в  $\gamma'$ -фазе практически не изменялись, интервал  $\gamma' \rightarrow \epsilon$  перехода расширился и сдвинулся в область более высоких давлений. Значения  $T_c$



однофазных  $\gamma'$ -образцов понизились до  $\approx 4.3$  К. Получить однофазные образцы  $\epsilon$ -фазы не удалось, и поэтому вопрос о ее сверхпроводящих свойствах остается открытым. Исходя из монотонного и плавного изменения  $T_c$  образцов, содержавших  $\gamma'$ -фазу, с ростом давления синтеза (рис. 3, б), можно полагать, что в двухфазных смесях ( $\gamma' + \epsilon$ ) сверхпроводимостью обладала именно она.

Оценка концентрации водорода в  $\epsilon$ -фазе по величине  $\Delta V_a$  (см. таблицу) дает  $n \sim \Delta V_a / \beta = (20.1 - 16.37) / 2.5 \approx 1.5$ . Это значение  $n$  близко к экспериментальному для двухфазных ( $\gamma' + \epsilon$ ) образцов, полученных при  $P_{H_2} \geq 55$  кбар (рис. 3, а), которые, согласно рентгеновским данным, содержали лишь следы  $\gamma'$ -фазы. Можно, следовательно, считать, что концентрация водорода в  $\epsilon$ -фазе системы  $Nb_{69}Ru_{31}-H$  находится на уровне  $n \approx 1.5$ , т. е. ниже, чем у  $\epsilon$ -фазы в системе  $Nb_{74.5}Ru_{25.5}-H$ .

В [7] сверхпроводимость была обнаружена у растворов Ta—Ru—H с ГПУ (ромбически искаженной) решеткой металла и  $n \approx 1$ . Имелся шанс получить фазу на базе ГПУ решетке металла с примерно той же concentra-

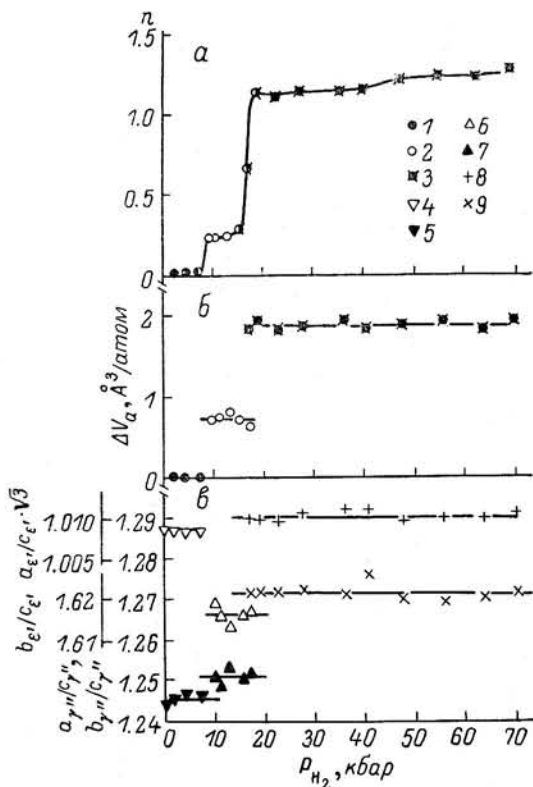


Рис. 4. Значения  $n$  содержания водорода (а), увеличения объема  $\Delta V_a$ , приходящегося на атом металла (б) и относительный параметров металлической подрешетки (в) для растворов  $Nb_{50}Ru_{50}-H$ , полученных выдержками в течение 24 ч при 325 °С и давлениях водорода, указанных по оси абсцисс.

1 — значения  $n$  и  $\Delta V_a$  для  $\gamma_1''$ -растворов; 2 — для  $\gamma_2''$ -растворов; 3 — для  $\epsilon'$ -растворов; 4, 5 — значения  $a_{\gamma''}/c_{\gamma''}$  и  $b_{\gamma''}/c_{\gamma''}$  для  $\gamma_1''$ -растворов; 6, 7 — для  $\gamma_2''$ -растворов; 8, 9 — значения  $a_{\epsilon'}/c_{\epsilon'}$  и  $b_{\epsilon'}/c_{\epsilon'}$  для  $\epsilon'$ -растворов.

цией водорода и в системе Nb—Ru—H, взяв сплавы с большей концентрацией рутения, и для этой цели был выбран сплав  $Nb_{50}Ru_{50}$  (данные о фазовом составе сплавов Nb—Ru с более высоким содержанием рутения противоречивы [13]).

Растворы  $Nb_{50}Ru_{50}-H$ . Результаты исследования приведены на рис. 4 и в таблице. Как видно из рис. 4, при 325 °С повышение давления водорода до  $\approx 8$  кбар приводит к увеличению его концентрации в растворах на базе исходной  $\gamma_1''$ -структуры сплава  $Nb_{50}Ru_{50}$  ( $\gamma_1''$ -растворах) до  $n \approx 0.01$ . При  $P_{H_2} \approx 8 \dots 10$  кбар происходит фазовый переход  $\gamma_1'' \rightarrow \gamma_2''$ , сопровождающийся скачкообразным увеличением концентрации водорода в сплаве до  $n \approx 0.24$ . Фаза  $\gamma_2''$ , как и фаза  $\gamma_1''$ , является раствором водорода на базе  $\gamma''$ -структуры сплава  $Nb_{50}Ru_{50}$ , но с более высокими значениями параметров ГЦР псевдоочейки и измененным соотношением этих параметров. В интервале давлений от  $\approx 15$  до  $\approx 20$  кбар происходит еще один фазовый переход и образуется  $\epsilon'$ -фаза с ромбически искаженной ГПУ решеткой металла. Концентрация водорода в  $\epsilon'$ -фазе возрастает от  $n \approx 1.13$  до  $n \approx 1.25$  при увеличении давления синтеза от  $\approx 20$  до 70 кбар, что, однако, в пределах погрешности измерения не сопровождается ни изменением  $\Delta V_a$ , ни изменением соотношения параметров металлической решетки фазы.

Значения концентрации водорода в  $\epsilon'$ -фазе и степень ромбического искажения ее ГПУ металлической подрешетки, характеризуемая отклонением отношения  $a_{\epsilon'}/c_{\epsilon'}$  от  $\sqrt{3}$ , близки к наблюдавшимся для сверхпроводящих  $\epsilon'$ -фаз в системе — аналоге Ta—Ru—H, но сверхпроводимости у  $\epsilon'$ -растворов Nb<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub>—H при  $T \geq 2$  К обнаружено не было. Не обладали ею и растворы  $\gamma_1''$  и  $\gamma_2''$ .

Следующий наш шаг состоял в выяснении вопроса, не удастся ли получить фазы с высокими значениями  $T_c$  при гидрировании сплавов Nb—Ru с меньшей, чем в [1], концентрацией рутения.

Растворы Nb<sub>83</sub>Ru<sub>17</sub>—H. Результаты проведенных измерений представлены на рис. 5 и в таблице. Получение однофазных образцов в системе Nb<sub>83</sub>Ru<sub>17</sub>—H оказалось возможным, лишь начиная с давлений  $\approx 40$  кбар. При этих условиях в системе образовывались  $\epsilon'$ -растворы с  $n \approx 1.9$  и ромбически искаженной ГПУ подрешеткой металла, параметры которой (см. таблицу) в пределах экспериментальной погрешности не зависели от давления синтеза.

Все образцы, полученные при  $P_{H_2} < 40$  кбар, были неоднородными,

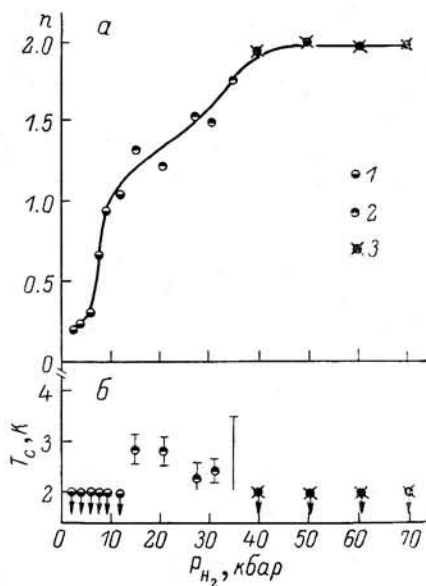


Рис. 5. Значения  $n$  содержания водорода (а) и температуры  $T_c$  сверхпроводящего перехода (б) для растворов Nb<sub>83</sub>Ru<sub>17</sub>—H, полученных выдержками в течение 24 ч при 325 °С и давлениях водорода, указанных по оси абсцисс.

1 — данные для образцов, состоявших из смеси  $\alpha$ -фаз; 2 — для образцов, содержавших  $\epsilon$ -фазу; 3 — для  $\epsilon'$ -образцов. Дополнительные обозначения на рис. 5, б, как на рис. 2, б.

причем к устранению неоднородности не привели ни увеличение длительности выдержки образцов при высоком давлении водорода до 48 ч, ни изменение температуры выдержки от 250 до 350 °С.

Образцы, синтезированные при  $P_{H_2} \leq 12$  кбар, состояли из смеси фаз с широким набором параметров решетки, что свидетельствовало о неоднородном распределении водорода по их объему. По мере увеличения давления синтеза значения параметров  $\alpha$ -фаз возрастали, а их разброс для каждого из образцов уменьшался. Относительно однородный образец  $\alpha$ -фазы, причем со значением  $a = 3.396$  Å, близким к максимальному, был получен при  $P_{H_2} = 12$  кбар. Значение  $n = \Delta V_a / \beta \approx 1$  для этого образца, оцененное по величине  $\Delta V_a$ , хорошо согласуется с экспериментальным (рис. 5, а).

В интервале давлений от  $\approx 15$  до  $\approx 35$  кбар получались образцы, состоящие из смеси как минимум трех фаз. а) Новая  $\epsilon$ -фаза с ГПУ подрешеткой металла, содержание которой было максимальным в образцах, синтезированных при давлениях вблизи середины описываемого интервала. Значения параметров решетки этой фазы слабо зависели от давления синтеза; средние значения приведены в таблице. Величина  $\Delta V_a$   $\epsilon$ -фазы отвечает концентрации водорода  $n = \Delta V_a / \beta = (20.89 - 17.04) / 2.5 \approx 1.5$ . б) Фаза  $\alpha$  со значением параметра решетки, отвечавшем составу  $n \approx 1$  или несколько меньшему. Содержание этой фазы в образцах быстро убывало с увеличением давления синтеза. в) Фаза  $\epsilon'$  с примерно теми же значениями параметров решетки, что и у однофазных  $\epsilon'$ -образцов, образующихся при более высоких давлениях водорода. Содержание  $\epsilon'$ -фазы в образцах возрастало с увеличением давления синтеза.

Как видно из рис. 5, б, сверхпроводимостью при  $T \geq 2$  К в системе Nb<sub>83</sub>Ru<sub>17</sub>—H обладали только образцы, содержавшие  $\epsilon$ -фазу. На основа-

нии приведенных выше данных резонно было бы именно ей и приписать наблюдавшиеся значения  $T_c$  (что и сделано в таблице). Однако здесь следует отметить, что на дифрактограммах большинства образцов с  $\epsilon$ -фазой наряду с линиями  $\alpha$ -,  $\epsilon$ - и  $\epsilon'$ -фаз довольно отчетливо просматривалась еще одна дополнительная неидентифицированная линия, соответствующая межплоскостному расстоянию  $d \approx 2.30 \dots 2.31 \text{ \AA}$ . Так что не исключено, что в изученных смесях присутствовала еще и четвертая фаза, и как раз она-то и была сверхпроводящей.

### 3. Обсуждение результатов

В настоящей работе изучавшиеся свойства можно считать надежно определенными для сверхпроводящих гидридов в двух системах:  $\text{Nb}_{74.5}\text{Ru}_{25.5}-\text{H}$  и  $\text{Nb}_{69}\text{Ru}_{31}-\text{H}$ . Это  $\gamma'$ -фазы с  $n = 1.04 \pm 0.05$ , тетрагонально искаженной ГЦК решеткой металла и значениями  $T_c$  соответственно 5.08 и 4.3 К (см. таблицу). Значения  $T_c$  у  $\gamma'$ -фаз удовлетворительно согласуются с полученными в [1] для электролитически насыщенных водородом сплавов Nb—Ru с 20, 25 и 33 ат. % Ru. В то же время выводы, сделанные в [1] относительно кристаллической структуры сверхпроводящих фаз в исследованных системах, отличаются от наших, и на этом противоречии необходимо остановиться.

В [1] была выполнена единственная рентгеновская съемка сверхпроводящего образца  $\text{Nb}_{80}\text{Ru}_{20}-\text{H}$ ; в процессе помещения в рентгеновский криостат образец в течение нескольких минут находился при комнатной температуре. На дифрактограмме имелось 5 очень широких линий; четыре из них были приписаны ГЦК фазе с  $a \approx 4.41 \text{ \AA}$  ( $\Delta V_a \approx 4.81 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ ), пятая линия — ОЦК фазе с  $a \approx 3.32 \text{ \AA}$  ( $\Delta V_a \approx 1.67 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ ). Сверхпроводящей сочли ГЦК фазу.

Исходя из величины  $\Delta V_a$ , эта ГЦК фаза должна была бы быть дигидридом сплава  $\text{Nb}_{80}\text{Ru}_{20}$  ( $n \sim \Delta V_a/\beta \approx 1.9$ ). Представляется, однако, весьма вероятным, что данная фаза вообще не являлась гидридом. Во-первых, по нашим оценкам, за те несколько минут, которые образец  $\text{Nb}_{80}\text{Ru}_{20}-\text{H}$  провел при комнатной температуре, фаза со столь высокой концентрацией водорода с неизбежностью бы распалась. Во-вторых, как мы обнаружили, при электроискровой резке сплавов Nb—Ru в поверхностном слое образцов глубиной до  $\sim 0.03$  мм образуется фаза (вероятно, карбид) с ГЦК решеткой. Параметр решетки этой фазы не изменяется при гидрировании образцов; интерполяция на состав  $\text{Nb}_{80}\text{Ru}_{20}$  дает для него значение  $a \approx 4.43 \text{ \AA}$ , близкое к  $a \approx 4.41 \text{ \AA}$  для ГЦК фазы из [1]. Образец же в [1] был вырезан на электроискровом станке. В свете сказанного интерпретация структурных данных в [1] не выглядит убедительной.

Согласно нашим данным, во всех трех изученных системах — аналогах Ta—Ru—H, V—Ru—H и Nb—Ru—H гидриды с  $n \geq 1$  образуются на базе плотноупакованных решеток металла, при этом гидриды с  $n \approx 1$  являются сверхпроводниками, а с  $n > 1$  нет. Различие между такими гидридами может заключаться в том, что в фазах с  $n \approx 1$  атомы водорода занимают октаэдрические междоузлия металлической решетки (в плотноупакованных решетках имеется по одной октапоре на узел), а в фазах с  $n > 1$  — тетраэдрические (их по 2 на узел). Отметим, что в плотноупакованной решетке сверхпроводящего гидрида палладия водород расположен именно в октапорах [14], а из двух новых промежуточных фаз, полученных в системе Ti—H [4], при одинаковом содержании водорода  $n = 0.71$  сверхпроводящей оказалась фаза с водородом в октапорах, а фаза с водородом в тетрапорах сверхпроводимостью не обладала [15]. Возможно, это связано с тем, что во всех изученных сверхпроводящих гидридах, как и в гидриде палладия, существенный вклад в константу электрон-фонового взаимодействия вносит взаимодействие электронов с оптическими колебаниями атомов водорода, а частоты колебаний атомов H в октапорах значительно ниже, чем в тетрапорах [14].



Касаясь вопроса о типе позиций внедрения, занимаемых водородом в гидридах Nb—Ru—H с  $n > 1$ , нам хотелось бы также обратить внимание читателей на следующее. Для всех известных дигидридов переходных металлов характерна тетраэдрическая координация водорода [16]. Вряд ли представляет исключение и дигидрид ( $\epsilon'$ -фаза) сплава Nb<sub>33</sub>Ru<sub>17</sub>. Фазы с  $n > 1$  на базе остальных сплавов можно рассматривать как модификации этой  $\epsilon'$ -фазы, свойства которой плавно изменяются с ростом концентрации рутения. Действительно, как видно из таблицы, значения  $n$  и  $\Delta V_v$  таких фаз монотонно уменьшаются, а отношение  $a/c$  (при записи в ромбических осях) возрастает от  $a/c < \sqrt{3}$  для сплава с 17 ат. % Ru к  $a/c \approx \sqrt{3}$  у сплавов с 25.5 и 31 ат. % Ru (при  $a/c = \sqrt{3}$  решетка приобретает гексагональную симметрию) и до  $a/c > \sqrt{3}$  для сплава с 50 ат. % Ru. Разумно полагать, что координация водорода во всех этих фазах остается одной и той же — тетраэдрической.

Разумеется, сказанное выше о координации водорода в гидридах требует непосредственной экспериментальной проверки. Работа в этом направлении нами начата.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Robbins C. G., Ishikawa M., Treyvaud A., Muller J. Sol. St. Commun., 1975, vol. 17, N 7, p. 903—906.
- [2] Skośkiewicz T. Phys. St. Sol. (a), 1972, vol. 11, № 2, p. K 123—K126.
- [3] Satterthwaite C. B., Peterson D. T. J. Less-Common Metals, 1972, vol. 26, N 3, p. 361—368.
- [4] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф., Ращупкин В. И., Баркалов О. И., Ажениов Ю. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3446—3448.
- [5] Oesterreicher H., Clinton J. J. Sol. St. Chem., 1976, vol. 17, N 4, p. 443—445.
- [6] Robbins C. G., Muller J. J. Less-Common Metals, 1975, vol. 42, N 1, p. 19—27.
- [7] Антонов В. Е., Антонова Т. Е., Белаиш И. Т., Малышев В. Ю., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И. ФТТ, 1986, т. 28, № 8, с. 2352—2357.
- [8] Антонов В. Е., Белаиш И. Т., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И., Романенко И. М. ФТТ, 1987, т. 29, № 3, с. 665—671.
- [9] Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаиш И. Т. УФН, 1982, т. 137, № 4, с. 663—705.
- [10] Raub E., Fritzsche W. Zs. Metallkde, 1963, Bd. 54, N. 5, S. 317—319.
- [11] Miedema A. R. J. Phys. F: Metal Phys., 1974, vol. 4, N 1, p. 120—135.
- [12] Peisl H. In: Hydrogen in Metals II / Ed. G. Alefeld, J. Völkl. Topics in Appl. Phys. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer—Verlag, 1978, vol. 29, p. 243—272.
- [13] Шанк Ф. А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.
- [14] Springer T. In: Hydrogen in Metals I / Ed. G. Alefeld, J. Völkl. Topics in Appl. Phys. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer—Verlag, 1978, vol. 28, p. 74—100.
- [15] Колесников А. И., Федотов В. К., Натканец И. Хабрыло С., Башкин И. О., Понятовский Е. Г. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, № 8, с. 396—398.
- [16] Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Киев: Наукова думка, 1975, 128 с.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
5 сентября 1986 г.