

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539 893 + 541.44

**СВОЙСТВА ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ — ВОДОРОД****Е. Г. Понятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаиш****СОДЕРЖАНИЕ**

| | |
|--|-----|
| 1. Введение | 663 |
| 2. Методы сжатия водорода и получения гидридов | 665 |
| 3. Фазовые равновесия в системах металл — водород | 669 |
| 4. Магнитные свойства растворов металл — водород | 676 |
| а) Магнитные свойства сплавов Ni — Me (677). б) Растворы Ni — Me — H (680). 1) Система Ni — Fe — H (682), 2) Система Ni — Co — H (685), 3) Система Ni — Mn — H (686), 4) Система Ni — Cr — H (687), 5) Обсуждение свойств растворов Ni — Me — H (687). в) Растворы Fe ₆₅ (Ni _{1-x} Mn _x) ₃₅ — H (689). г) Применимость модели жесткой d-зоны для описания магнитных свойств других растворов Me — H (693). 1) Растворы водорода в г. ц. к. сплавах на базе 3d-металлов (693), 2) Растворы водорода в 3d-металлах с г. п. у. решеткой (693), 3) Растворы водорода в г. ц. к. сплавах 4d-металлов (694), 4) Растворы Ni — Fe — C (696). | |
| 5. О сверхпроводимости растворов водорода в сплавах палладия | 697 |
| 6. Заключение | 702 |
| Цитированная литература | 702 |

1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства систем переходный металл — водород привлекают пристальное внимание исследователей, работающих в самых различных областях физики и физического материаловедения. Непрерывно возрастающий интерес к проблеме «Водород в металлах» обусловлен многими причинами, в том числе все более широким использованием систем металл — водород в практике (поглощение ядерных излучений, аккумулятирование водорода в гидридах, очистка водорода, разделение его изотопов, разработка новых типов теплообменников, катализаторов и т. д.) и сильнее-шим влиянием водорода, растворенного даже в малых количествах, на конструкционные материалы (водородная хрупкость, коррозия в кислых средах, эрозия материалов, контактирующих с водородной плазмой, ...).

Системы металл — водород обладают целым рядом уникальных физических свойств и давно уже служат удобными модельными объектами для изучения широкого круга физических явлений в твердых телах. Так, например, система Pd — H явилась первым и до сих пор остается классическим примером так называемых нестехиометрических соединений¹. Предложенная Лэчером² теория неидеальных растворов водорода в палладии предвосхитила создание концепции трехмерного решеточного газа³; поведение системы Pd — H в окрестности критической точки «решеточный газ — решеточная жидкость» явилось прекрасным примером выполнения всех основных положений теории фазовых переходов II рода, предложенной Ландау⁴. Вследствие чрезвычайно высокой подвижности водорода

в металлах перестройка водородной подрешетки в системах металл — водород может реализоваться при весьма низких температурах, что делает эти системы удобными модельными объектами и для экспериментального изучения явлений упорядочения в твердых телах. Этот вопрос подробно рассмотрен в обзоре⁵. Существует обширная литература о возможности весьма нетривиальных явлений в системах металл — водород, как, например, квантовая диффузия, высокотемпературная сверхпроводимость, обусловленных специфически квантовыми эффектами поведения водорода в металлической матрице. Для детального ознакомления с этими вопросами можно обратиться к работам⁶⁻⁹.

Все эти необычные свойства систем металл — водород связаны с особенностями водорода как одного из компонентов этих систем, в первую очередь с его экстремально малой массой и отсутствием заполненных электронных оболочек: ион H^+ — просто протон. Поэтому ключевым моментом для понимания всего комплекса физических свойств таких систем является вопрос о физическом статусе водорода в переходных металлах. В последние годы в этом направлении достигнут заметный прогресс. Интересные работы по расчету зонных структур гидридов проделаны Свитендиком¹⁰, Папаконстантопулосом с соавторами^{11, 12}, Гупта¹³, Куликовым¹⁴ и др. Однако дальнейшее развитие теории сдерживается скудностью экспериментальных данных о структуре и физических свойствах систем переходный металл — водород. Основные экспериментальные результаты для растворов с относительно высоким содержанием водорода (>1 ат. %) были получены на металлах IV и V групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) и палладии. Как известно, 14 из 15 переходных металлов VI—VIII групп, и среди них такие важнейшие и интересные металлы, как Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, не образуют гидридов в равновесных условиях при давлениях водорода порядка атмосферного. Громадное количество экспериментального материала о влиянии водорода на свойства этих металлов и сплавов на их основе получено для концентраций водорода, обычно не превосходящих 10^{-3} — 10^{-5} ат. %¹⁵⁻¹⁷, сопоставимых с суммарной концентрацией разнообразных дефектов — ловушек водорода, что затрудняет корректную физическую трактовку этих данных.

Давно начаты и успешно продолжают работы по развитию методов насыщения металлов водородом в неравновесных условиях (электрохимические и плазменные методы, имплантация водорода). Например, методами электрохимии удалось впервые получить гидриды хрома¹⁸ и никеля¹⁹, имплантацией — дидейтерид молибдена²⁰ и сверхстехиометрический гидрид палладия $PdH_{1,33}$ с необычной для гидридов переходных металлов тетрагональной решеткой²¹. Но в неравновесных условиях трудно, а во многих случаях и практически невозможно получать достаточно гомогенные образцы и направленно варьировать содержание в них водорода. Более того, далеко не всегда можно быть уверенным, что физические свойства полученных такими методами образцов будут близки к равновесным.

Имеется прямой путь избежать всех этих неприятностей: синтезировать гидриды, помещая металл в атмосферу водорода, термодинамический потенциал которого повышен за счет сжатия до высоких давлений. Однако работа с газами высокого давления сопряжена со многими экспериментальными трудностями, и даже для инертных газов верхний предел давлений, достигаемых с помощью более или менее освоенных методик, не превышает 20—30 кбар. В случае водорода эти трудности значительно усугубляются его высокой сжимаемостью, чрезвычайно низкой вязкостью и химической агрессивностью, резко возрастающей с увеличением давления и температуры. По этой причине до последнего десятилетия иссле-

дование систем металл — водород ограничивалось баллонными давлениями (100—150 бар) и в единичных случаях — давлениями до нескольких килобар.

В последние годы произошел качественный скачок в развитии нетрадиционных методов сжатия газообразного водорода, что обеспечило получение большого количества новых экспериментальных данных о системах металл — водород, обобщению и обсуждению которых и посвящен настоящий обзор. Особое внимание будет уделено магнитным свойствам растворов водорода в сплавах 3d-металлов, изучение которых позволило сделать ряд определенных выводов о характере влияния водорода на зонную структуру и обменное взаимодействие в переходных металлах. Будут также кратко описаны новые способы сжатия водорода в макроскопических объемах до давлений в десятки килобар, с чего мы и начнем.

2. МЕТОДЫ СЖАТИЯ ВОДОРОДА И ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДОВ

Механические свойства существующих конструкционных материалов, не подверженных водородной хрупкости (в первую очередь — бериллиевой бронзы), позволяют сжимать водород до давлений 5—12 кбар. Впервые выйти за пределы этого диапазона давлений удалось в середине 60-х годов польским ученым, разработавшим систему, в которой сжатый водород был изолирован от стенок камеры высокого давления, что позволило использовать стальные камеры^{22, 23}. С этой целью в рабочий канал камеры типа поршень — цилиндр помещалась глухим концом вверх ампула, изготовленная из непроницаемого для водорода материала, камера заполнялась керосином и в ней создавалось предварительное давление 120—150 бар. Через специальную систему уплотнений, каналов и клапанов внутрь ампулы под несколько более высоким давлением подавался водород от внешнего источника. Затем система наполнения отсекалась от рабочего объема камеры, и далее можно было повышать давление в образовавшемся пузыре водорода, сжимая передающую давление среду — керосин — как в обычной гидростатической камере. Наполняемая водородом ампула испытывает лишь всестороннее давление, что сводит к минимуму требования к ее механической прочности; в^{22, 23} она изготавливалась из меди. В камерах рассмотренной конструкции водород удавалось сжимать до давлений ~15 кбар при температурах, близких к комнатной.

Следующий шаг в расширении рабочего интервала давлений водорода заключался в отказе от наполнения ампулы водородом непосредственно в камере высокого давления (наличие соответствующей системы каналов и уплотнений резко снижало прочностные свойства камер). Водород стали сжимать в специальном контейнере, помещенном в обычную гидростатическую камеру^{23, 24}. Водород предварительно закачивали в контейнер под давлением 0,2—0,5 кбар с помощью специального компрессора. Контейнер изготавливали из бериллиевой бронзы и снабжали системой газовых уплотнений, способных выдержать это предварительное давление. Один из вариантов устройства такого типа, представляющего собой две системы поршней — цилиндр (I и II), помещенные одна в другую, показан на рис. 1. Все свободное пространство внутри системы I заполнялось керосином. При комнатной температуре такие устройства позволили сжимать водород до давлений 25—30 кбар^{23, 24}, а при температурах до 450 °C — до ~13 кбар²⁵ (в последнем случае внутри системы II помещался миниатюрный нагреватель). Значительное расширение барического и температурного интервалов исследований дало возможность синтезировать в равновесных условиях гидриды никеля и хрома, впервые получить гидрид марганца и водородонасыщенные фазы на базе целого ряда сплавов никеля

и палладия, изучить их кристаллическую структуру и термическую устойчивость, начать исследование магнитных и сверхпроводящих свойств (подробный обзор работ этого периода дан в работах ^{21, 27}).

Давлениями порядка 30 кбар практически исчерпываются возможности гидростатических камер типа поршень — цилиндр. Преодолеть этот барьер удалось авторам данной статьи, используя способ получения высокого давления водорода, предложенный в ²⁸. Способ заключается

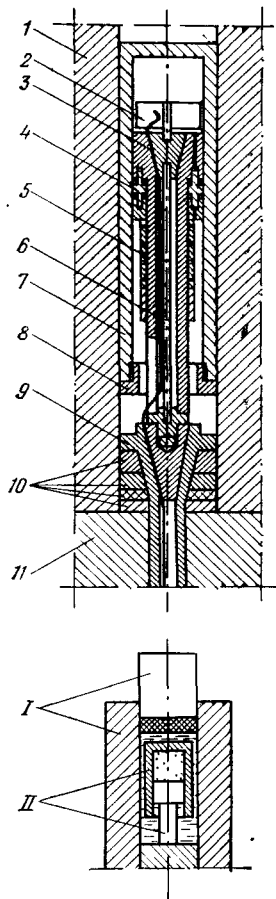


Рис. 1. Схема устройства для сжатия водорода ²⁸.

1 — камера высокого давления первой системы поршень — цилиндр; 2 — образец и вспомогательные устройства; 3 — гнездо электроввода второй системы поршень — цилиндр; 4 — прокладки; 5 — пружина; 6 — электрические вводы (12—14 проводов); 7 — цилиндр водородного контейнера; 8 — гайка; 9 — гнездо электроввода первой системы поршень — цилиндр; 10 — прокладки гнезда электроввода; 11 — основание камеры высокого давления.

в следующем. Внутри контейнера типа ампулы вводят конденсированное водородосодержащее соединение. Контейнер помещают в камеру высокого давления, производят предварительное сжатие и высвобождают водород, разлагая соединение любым известным способом (например, путем нагрева — термическое разложение, электрическим током — электролиз, путем проведения обменной химической реакции, приводящей к выделению водорода). Затем температуру и давление в рабочей зоне камеры высокого давления, а следовательно, и водорода в контейнере, доводят до необходимых значений. На основе этого способа в Институте физики твердого тела АН СССР создан ряд конструкций ячеек высокого давления, позволяющих изучать поведение точек Кюри и электросопротивления образцов в диапазоне давлений водорода от 0,03 до 70 кбар при $-150 \leq T \leq 500$ °C.

Простейшим методом выделения водорода из соединения является термическое разложение. Схемы ячеек для измерения электросопротивления образцов, в которых применяется этот метод, приведены на рис. 2. Принцип контейнеризации водорода здесь тот же, что и в описанном выше первоначальном варианте камер польских ученых^{22, 23}, но для наполнения ампул водородом уже не требуется внешний источник: водород

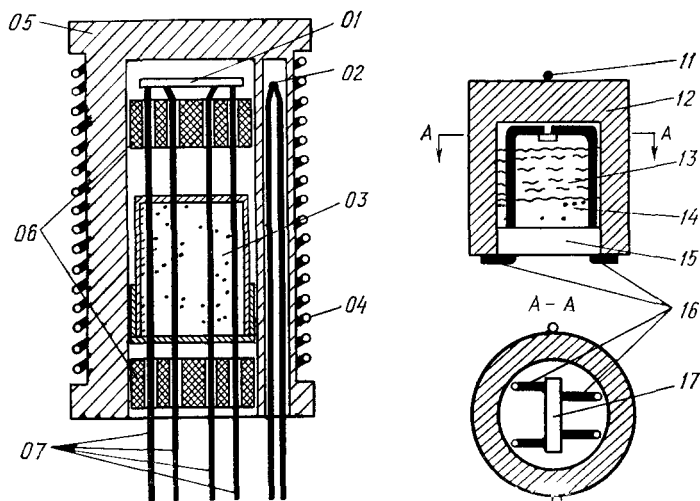


Рис. 2. Схемы ячеек для измерения электросопротивления образцов в атмосфере водорода в случае использования гидростатической (01—07) и квазигидростатической (11—17) камер высокого давления.

01, 17 — образец, 02, 11 — спай термопары, 03, 14 — гидрид — источник водорода, 04 — нагреватель, 05 — ампула (латунь), 06 — фиксаторы (пирофиллит), 07, 16 — электрические вводы, 12 — ампула (тефлон), 13 — стекловата, 15 — крышка ампулы (тефлон). Все свободное пространство ампул 05, 12 заполняется силиконом

выделяется при термоактивированном распаде гидрида (03, 14), заранее помещаемого в нижней части ампул. Исключение из схемы соответствующей системы наполнения позволяет, как и в варианте^{23, 24} устройств для сжатия водорода, полностью использовать возможности обычных гидростатических камер высокого давления, а значительное упрощение конструкции (сравните рис. 2 и 1) — создать ячейки достаточно малых размеров (рис. 2, ячейка 11—17) для помещения в рабочую зону существующих квазигидростатических камер. Именно использование квазигидростатических камер и дало возможность перешагнуть рубеж ~30 кбар и сжимать водород до 70 кбар. Следует отметить, что и достигнутый предел 70 кбар обусловлен лишь возможностями камер, имевшихся в нашем распоряжении, а не возможностями предложенного в²⁸ способа. Читатели, интересующиеся подробностями применения этого способа, смогут ознакомиться с ними в работе²⁹.

* * *

К середине 70-х годов в таблице Менделеева оставалось 12 переходных элементов, для которых не удавалось получить водородонасыщенных фаз: Mn, Fe, Co, Mo, Tc, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir и Pt. Применение нового метода сжатия водорода позволило сократить число таких элементов вдвое. Были синтезированы гидриды марганца (одновременно со спелистами из ПНР), железа, кобальта, молибдена, технеция и родия (табл. 1).

Таблица I

Гидриды переходных металлов

| VI | VII | VIII | | |
|-----------------------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|--|
| 18, 39, 112, 42 CrH ε | 34, 35, 25, 58, 27 MnH _{0,96} ε | 37 FeH _{0,61} ε | 53 CoH _{0,51} ε | 19, 22, 45, 46, 32, 31 NiH _{1,25} γ |
| 10, 41 MoH ε | 36, 33 TcH _{0,83} ε | Ru | 38, 113 RhH _{0,65} γ | 43; см. 30 PdH γ |
| W | Re | Os | Ir | 31 Pt |

Указано максимальное достигнутое содержание водорода; ε — гидриды с г.п.у. подрешеткой металла; γ — с г.ц.к.; в левом верхнем углу клеток приведены номера ссылок на работы, в которых были синтезированы гидриды и изучены фазовые диаграммы соответствующих систем Me—H.

В гидриде никеля удалось повысить содержание водорода до $n \approx 1,25$, перейдя через стехиометрию NiH. Из табл. I видно, что «гидридообразующие» к настоящему времени переходные металлы образуют компактный массив, полностью включая в себя элементы 3d-ряда и, за исключением рутения, 4d-ряда. Это создает благоприятные условия для последовательного изучения влияния водорода на свойства таких металлов, особенно принимая во внимание, что металлы, близко расположенные в таблице Менделеева, образуют широкие области непрерывных твердых растворов. По этой причине наряду с элементами VI—VIII групп было исследовано значительное число сплавов на их основе, насыщение которых водородом также обеспечила техника высоких давлений.

Все изученные гидриды обладают типичной металлической проводимостью порядка проводимости исходного металла (сплава). Кинетика поглощения водорода (образования гидрида) варьируется от металла к металлу в чрезвычайно широких пределах: при $T = 250^\circ\text{C}$ от нескольких минут для палладия^{30, 31} и никеля^{31, 32} до десятков часов для технеция³³ (образцы — фольга толщиной 0,1—0,2 мм). Такое же разнообразие наблюдается и для кинетики термического разложения гидридов на металл и молекулярный водород в атмосферных условиях: гидриды марганца^{34, 35} и технеция³⁶ метастабильно устойчивы при 20°C , а гидриды железа³⁷ и родия³⁸ быстро разлагаются начиная с $T \sim -100^\circ\text{C}$. В жидком азоте все без исключения гидриды сохраняются неопределенно долгое время. С учетом такой кинетики образования и распада гидридов были разработаны устройства для «закалки» образцов: сначала образец насыщали водородом при высоком давлении и повышенной температуре, затем, не изменяя давления, быстро охлаждали (при необходимости — вплоть до -180°C), снижали давление до атмосферного и извлекали образец из камеры для последующего изучения физических свойств. Исследование этих метастабильных (относительно распада на металл и молекулярный водород) гидридов при атмосферном давлении существенно дополнило результаты измерений при высоком давлении водорода. Однако прежде чем перейти к рассмотрению физических свойств систем Me—H, необходимо хотя бы кратко описать основные варианты наблюдаемых в этих системах фазовых равновесий.

Дело в том, что во многих системах $\text{Me} - \text{H}$ происходят фазовые превращения, сопровождающиеся скачками концентрации водорода и всех физических свойств. Кроме того, при условиях экспериментов водородонасыщенные фазы (гидриды) часто образуют широкие ряды нестехиометрических твердых растворов. Когда твердый раствор водорода в металле находится в термодинамическом равновесии с избыточным молекулярным водородом (что имеет место при измерениях под высоким давлением водорода), это не приводит к существенным затруднениям при трактовке результатов измерений, так как по правилу фаз на $T - P_{\text{H}_2}$ диаграммах систем $\text{Me} - \text{H}$ могут существовать лишь однофазные области, и необходимо только учитывать, что даже в пределах таких областей концентрация водорода в растворе зависит от температуры и давления. Если же раствор $\text{Me} - \text{H}$ охладить до температуры, когда обмен водородом с окружающей средой заторможен (а такая ситуация реализуется при исследовании предварительно насыщенных водородом образцов при атмосферном давлении), то в соответствии с метастабильной $T - c$ диаграммой (при данном давлении) он может перейти и в двухфазное состояние. Таким образом, для правильной трактовки особенностей поведения физических свойств в системах $\text{Me} - \text{H}$ необходимо располагать надежными данными о их фазовом составе при различных значениях внешних параметров.

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ — ВОДОРОД

Гидриды переходных металлов VI—VIII групп и их сплавов, независимо от исходной структуры металла, образуются на базе одной из двух плотнейших упаковок атомов металла — г. п. у. (ϵ) или г. ц. к. (γ) (см. табл. 1), в которых водород занимает междоузельные позиции *). Соответственно, образование гидридов при высоком давлении водорода может сопровождаться полиморфным (системы $\text{Cr} - \text{H}^{39}$, $\text{Mn} - \text{H}^{34, 35}$, $\text{Fe} - \text{H}^{37}$, $\text{Mo} - \text{H}^{40}$) или изоморфным (системы $\text{Ni} - \text{H}^{22}$, $\text{Ts} - \text{H}^{36, 33}$, $\text{Rh} - \text{H}^{38}$, $\text{Pd} - \text{H}^{30}$) превращением металлической подрешетки.

Проиллюстрируем первую возможность на примере системы $\text{Mo} - \text{H}$. При нормальных условиях молибден имеет о. ц. к. структуру. Гидрид молибдена образуется на базе г. п. у. подрешетки металла. Фазовая $T - P_{\text{H}_2}$ диаграмма системы $\text{Mo} - \text{H}^{41}$ приведена на рис. 3.

Буквой α обозначена область существования твердых растворов водорода на базе о. ц. к. подрешетки молибдена. В изученном диапазоне давлений и температур концентрация водорода в α -растворе остается очень малой, а состав ϵ -фазы (гидрида) близок к стехиометрии MoH^{40} . Из рис. 3 видно, что с повышением температуры граница области устойчивости гидрида (переход $\epsilon \rightarrow \alpha$) смещается ко все более высоким давлениям, а гистерезис превращения $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ уменьшается. Картины фазовых равновесий в других системах $\text{Me} - \text{H}$, где образование гидрида также сопровождается полиморфным переходом металлической подрешетки, имеют близкий характер. Например, как и в α -фазе системы $\text{Mo} - \text{H}$, растворимость водорода низка в α -фазах систем $\text{Cr} - \text{H}^{39}$, $\text{Fe} - \text{H}^{37}$ и в фазе на базе

*) Здесь и далее речь идет о массивных образцах. В случае образцов в виде тонких пленок возможно, по-видимому, образование гидридов и с другими структурами. Например, в работе ²¹ сообщается, что нагрев пленки палладия толщиной 500—1000 Å до $T \geq 600^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода при $P_{\text{H}_2} = 1$ бар приводит к появлению гидрида $\text{PdH}_{1.33}$ с тетрагональной решеткой металла, параметры которой при комнатной температуре составляют $a = 2,896 \text{ Å}$, $c = 3,330 \text{ Å}$ (первоначально такой гидрид был получен теми же авторами при имплантации водорода в палладий). При аналогичной обработке массивных образцов получались обычные растворы $\text{Pd} - \text{H}$ с г. ц. к. металлической подрешеткой.

структуры α -Mn в системе Mn — H^{34, 35}. Фазовая $T - P_{H_2}$ диаграмма системы Cr — H⁴² полностью аналогична диаграмме системы Mo — H⁴¹ и лишь сдвинута в область меньших давлений. Образование и распад гидридов во всех этих системах сопровождаются резкими изменениями электросопротивления. Типичные изотермы $R(P_{H_2})$ для системы Mo — H показаны на рис. 4.

В данном обзоре основное внимание будет уделено свойствам систем Me — H другого типа, где образование гидридов сопровождается изоморфным превращением металлической подрешетки. Интересно, что именно к такому типу относится самая первая система металл — водород,

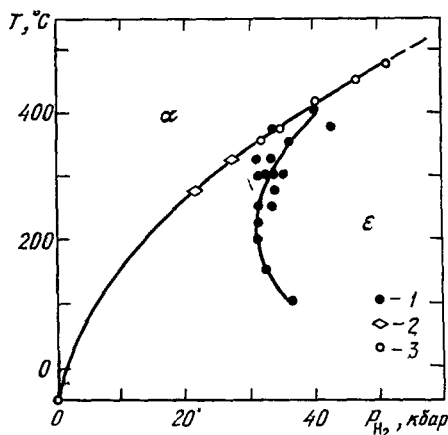


Рис. 3. Фазовая $T - P_{H_2}$ -диаграмма системы Mo — H⁴¹.

1 — точки $\alpha \rightarrow \epsilon$ -перехода; $T = \text{const}$; 2 — $\epsilon \rightarrow \alpha$ -перехода, $T = \text{const}$; 3 — $\epsilon \rightarrow \alpha$ -перехода, $P_{H_2} = \text{const}$.

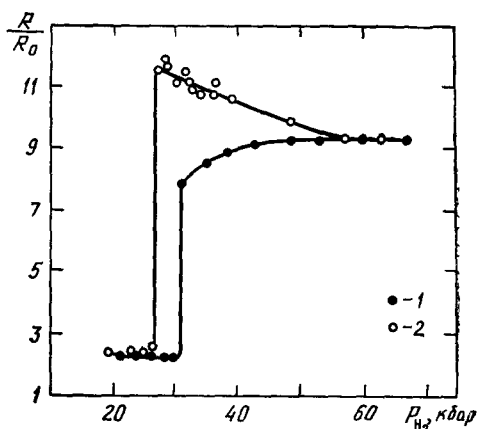


Рис. 4. Изотермы электросопротивления молибдена в атмосфере водорода при $T = 325^\circ \text{C}$ ⁴¹.

1 — при повышении давления; 2 — при понижении. R_0 — сопротивление образца при атмосферном давлении и комнатной температуре.

привлекшая внимание исследователей, — система Pd — H^{43, 30}. При комнатной температуре увеличение давления водорода приводит сперва к монотонному возрастанию его растворимости в палладии вплоть до $n \approx 0,008$ (образуется γ_1 — раствор Pd — H). При $P_{H_2} \sim 50$ торр происходит фазовый переход, и концентрация раствора Pd — H скачком возрастает до $n \approx 0,6$ (образуется раствор γ_2 — гидрид). При дальнейшем увеличении давления растворимость водорода в палладии монотонно возрастает вплоть до $n \rightarrow 1$. Фазы γ_1 и γ_2 обладают, как и исходный палладий, г. ц. к. решеткой металла, но с возросшими значениями периодов. С повышением температуры давление превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ возрастает, а скачок растворимости уменьшается, и при $T_{кр} = 292^\circ \text{C}$, $(P_{H_2})_{кр} = 19,7$ бар кривая этого превращения на $T - P_{H_2}$ диаграмме заканчивается в критической точке. На $T - c$ проекции $T - P_{H_2}$ с фазовой диаграммы это соответствует наличию при $T < T_{кр}$ купола расслоения на изоморфные фазы γ_1 и γ_2 , обедненную и обогащенную водородом, а при $T > T_{кр}$ — области непрерывных твердых растворов Pd — H.

Фазовые превращения в системе Pd — H происходят в удобном для измерений и давно освоенном диапазоне давлений и температур. В настоящее время она относится к числу наиболее исследованных и является классическим примером системы Me — H, расслаивающейся на изоморфные фазы. Исследования при высоких давлениях водорода позволили обна-

ружить целый ряд систем такого типа, среди которых ближайшим аналогом системы $\text{Pd} - \text{H}$ оказалась система $\text{Ni} - \text{H}$. Ее фазовая $T - P_{\text{H}_2}$ диаграмма приведена на рис. 5. В отличие от палладия никель является ферромагнетиком с точкой Кюри $T_c \approx 354^\circ\text{C}$, и в области существования фазы γ_1 на $T - P_{\text{H}_2}$ диаграмме системы $\text{Ni} - \text{H}$ имеется дополнительная линия — точек Кюри, выше которой γ_1 -растворы парамагнитны, а ниже — ферромагнитны (γ_2 -растворы парамагнитны до гелиевых температур⁴⁴).

Что же касается $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ превращения, то, как и в системе $\text{Pd} - \text{H}$, давления переходов $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ увеличиваются с ростом температуры.

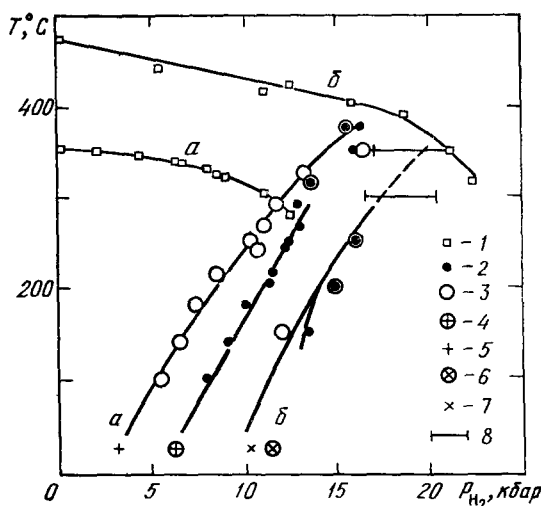


Рис. 5. Фазовые $T - P_{\text{H}_2}$ -диаграммы систем $\text{Ni} - \text{H}$ (а)³² и $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10} - \text{H}$ (б)⁴⁸.

1 — точки Кюри; 2 — давления переходов $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$; 3 — $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$; 4, 5 — давления этих переходов согласно^{44, 45}; 6, 7 — полученные интерполяцией данных⁴⁶; 8 — области закритических аномалий электросопротивления.

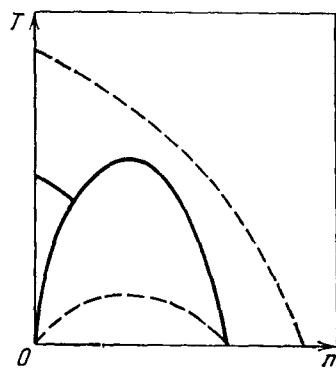


Рис. 6. Схематическое изображение $T - c$ -проекций $T - P_{\text{H}_2} - c$ -фазовых диаграмм систем $\text{Ni} - \text{H}$ (сплошные линии) и $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10} - \text{H}$ (штриховые линии).

Гистерезис превращения медленно уменьшается вплоть до пересечения кривой перехода $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ с линией точек Кюри фазы γ_1 при $T \sim 270^\circ\text{C}$, а затем исчезает. При $350 < T_{\text{кр}} < 430^\circ\text{C}$ и $16 < (P_{\text{H}_2})_{\text{кр}} < 19$ кбар кривая превращения $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ заканчивается в критической точке. $T - c$ проекция $T - P_{\text{H}_2} - c$ фазовой диаграммы системы $\text{Ni} - \text{H}$ схематически изображена на рис. 6. Подчеркнем, что это именно проекция объемной $T - P_{\text{H}_2} - c$ диаграммы (на плоскость $P_{\text{H}_2} = \text{const}$), так как равновесию между фазами γ_1 и γ_2 составов $n_{\gamma_1}^{\text{max}}$ и $n_{\gamma_2}^{\text{min}}$ при каждой выбранной температуре соответствует свое давление водорода. Например, при комнатной температуре $3,4 < P_{\text{H}_2} < 6,3$ кбар^{45, 46} а в критической точке $16 < (P_{\text{H}_2})_{\text{кр}} < 19$ кбар³², см. рис. 5. Реально купол расслоения на фазы γ_1 и γ_2 весьма асимметричен; минимальная растворимость водорода в γ_2 -фазе изменяется от $n_{\gamma_2}^{\text{min}} \approx 1$ при комнатной температуре^{26, 32} до $n_{\gamma_2}^{\text{min}} \leq 0,7$ при $T = 350^\circ\text{C}$ ³², а максимальная растворимость водорода в γ_1 -фазе при $T = 350^\circ\text{C}$ составляет $n_{\gamma_1}^{\text{max}} \leq 0,02$ ³².

В связи с малой растворимостью водорода в фазе γ_1 системы $\text{Ni} - \text{H}$ обращает на себя внимание значительное понижение точки Кюри этой фазы (на $\approx 76^\circ\text{C}$) относительно точки Кюри никеля при повышении давления водорода до 12,5 кбар, см. рис. 5. В инертной среде при $P = 12,5$ кбар точка Кюри никеля повышается на $\approx 4^\circ\text{C}$, см. ⁴⁷. Следовательно, наблю-

даемое понижение T_c фазы γ_1 обусловлено увеличением концентрации водорода в никеле по мере повышения давления водорода, причем эффект, достигающий $\approx (76 + 4)^\circ\text{C} \approx 0,13T_c^{\text{Ni}}$ при $P_{\text{H}_2} = 12,5$ кбар, вызван внедрением в никель всего лишь $n \lesssim 0,02$ водорода.

Высокая чувствительность точек Кюри к содержанию водорода в твердых растворах на базе никеля и его сплавов позволила во многих случаях использовать экспериментальные зависимости $T_c(P_{\text{H}_2})$ и $T_c(n)$ для выяснения топологии фазовых диаграмм. Наиболее ярким примером явилось доказательство оканчиваения линий изоморфного превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ на фазовых $T - P_{\text{H}_2}$ диаграммах растворов $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{H}$ в критических точках⁴⁸ (указанное выше положение критической точки в системе $\text{Ni} - \text{H}$ было получено экстраполяцией зависимостей $T_{\text{кр}}$ и $(P_{\text{H}_2})_{\text{кр}}$

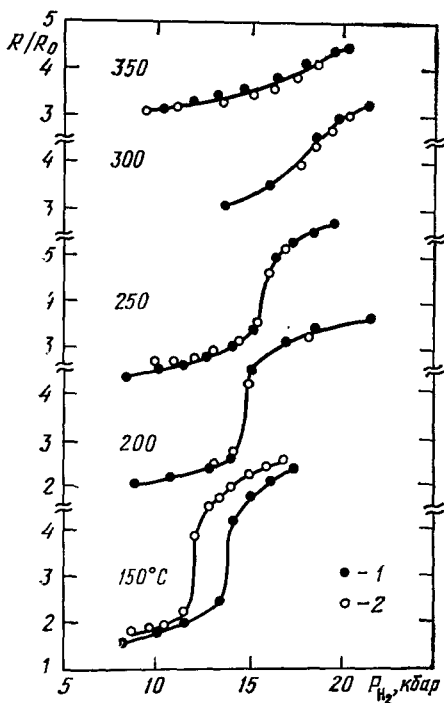


Рис. 7. Изотермы электросопротивления сплава $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ в атмосфере водорода⁴⁸. 1 — точки, снятые при повышении давления; 2 — при понижении, R_0 — сопротивление образца при 25°C и $P = 1$ бар.

в системе $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{H}$ от содержания железа в исходных сплавах $\text{Ni} - \text{Fe}$). Следует отметить, что экспериментальное доказательство существования критической точки на кривой фазового перехода 1 рода в принципе является сложной задачей, поэтому остановимся на нем несколько подробнее.

Сплавы $\text{Ni} - \text{Fe}$, содержащие до ~ 70 ат. % Fe, могут иметь г. ц. к. структуру; ту же структуру металла имеют и растворы водорода на их основе. Положение критических точек было изучено для растворов водорода в сплавах с 5, 10 и 15 ат. % Fe. На рис. 7 изображены изотермы равновесных значений электросопротивления сплава $\text{Ni} - \text{Fe}$ с 10 ат. % Fe в атмосфере водорода. При $T = 150^\circ\text{C}$ превращение $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ обладает заметным гистерезисом, т. е. заведомо является превращением 1 рода, сопровождающимся скачком объема и растворимости водорода. Начиная с $\sim 200^\circ\text{C}$ превращение становится безгистерезисным. При 250°C переход заметно размывается, а при 300 и 350°C скачок сопротивления исче-

зает, и кривые $R(P_{H_2})$ принимают вид, типичный для изотерм сопротивления в закритической области. Поведение электросопротивления позволяет, таким образом, полагать, что кривая превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ на $T - P_{H_2}$ диаграмме системы $Ni_{90}Fe_{10} - H$ заканчивается в критической точке, причем $250 < T_{кр} < 300^\circ C$.

По мере увеличения концентрации железа в сплавах $Ni - Fe$ линии превращений $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ сдвигаются в область более высоких давлений, а критические температуры расслоения на фазы γ_1 и γ_2 понижаются. Построенные по результатам измерения электросопротивления кривые переходов $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ для сплава с 10 ат. % Fe приведены на рис. 5. Там же приведена и зависимость точки Кюри этого сплава от давления водорода. Удачное взаимное расположение кривой $T_c(P_{H_2})$ и кривой превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ и позволяет строго показать, что это превращение заканчивается в критической точке. Действительно, кривые точек Кюри должны иметь разрывы при пересечении линий переходов 1 рода $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$, ибо температура Кюри раствора является непрерывной функцией его концентрации, а концентрация при этих переходах меняется скачком. Например, кривая точек Кюри для никеля обрывается на линии перехода $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ при $\sim 270^\circ C$ (см. рис. 5); следовательно, в данном случае $T_{кр} > 270^\circ C$. Кривая $T_c(P_{H_2})$ для сплава с 10 ат. % Fe переходит в область γ_2 , плавно пересекая продолжение линии перехода $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ в закритической области при $T \sim 360^\circ C$; следовательно, эта кривая лежит значительно выше области критических явлений, и $T_{кр} \ll 360^\circ C$. Эволюция $T - c$ -проекции фазовой диаграммы системы $Ni - Fe - H$ при переходе от Ni к сплаву $Ni_{90}Fe_{10}$ схематически показана на рис. 6.

При атомной доле железа $0,15 < x_{Fe} < 0,4$ в сплавах $Ni - Fe$ критическая температура расслоения твердых растворов $Ni - Fe - H$ опускается ниже $25^\circ C$ ^{46, 48}. В γ -сплавах с более высоким содержанием железа растворимость водорода при $T > 25^\circ C$ должна быть, таким образом, непрерывной функцией давления, что было подтверждено экспериментально для сплавов с 66,1 и 67,5 ат. % Fe в работах ^{49, 50} опять-таки при изучении зависимостей $T_c(P_{H_2})$ (см. раздел а), 1) в гл. 4). Исследование систем, образующих широкие области непрерывных твердых растворов, является, естественно, наиболее информативным, так как в этом случае имеется возможность последовательно проследить зависимость свойств образцов от содержания водорода. С этой точки зрения наряду со сплавами $Ni - Fe$ удобными объектами для изучения γ -растворов водорода оказались также сплавы никеля с Cu , Mn , Cr , сплавы псевдобинарной инварной системы $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ (обсуждение и ссылки см. в обзоре ⁵¹) и целый ряд сплавов на основе палладия (с Cu , Ag , Au , Pt , Ir , и др., ссылки см. в ^{30, 52}), для которых велики как концентрационные интервалы существования непрерывных твердых растворов водорода, так и взаимной растворимости металлических компонентов.

Способность образовывать с водородом широкие области непрерывных твердых растворов не является, однако, исключительной привилегией сплавов. Так, при $T = 225^\circ C$ концентрация ϵ -растворов $Co - H$ монотонно возрастает с давлением водорода, достигая $n = 0,51$ при $P_{H_2} = 65$ кбар ⁵³. Интересно выглядит изотерма $T = 300^\circ C$ растворимости водорода в технеции (рис. 8), на которой отчетливо видны две области закритических аномалий (вблизи $P_{H_2} = 3$ и 13 кбар) двух изоморфных фазовых превращений, закончившихся в критических точках при $T < 300^\circ C$.

Поскольку исследование именно таких нестехиометрических фаз $Me - H$ высокого давления представляет, как уже отмечалось, значительный интерес, а изучение многих их свойств пока возможно лишь при

атмосферном давлении и, как правило, пониженных температурах (во избежание потерь водорода из образцов), необходимо сделать некоторые замечания относительно интерпретации данных, полученных при атмосферном давлении, и их связи с результатами измерений при высоком давлении водорода и повышенных температурах. Первое, что бросается в глаза — из соображений минимальности конфигурационной энтропии

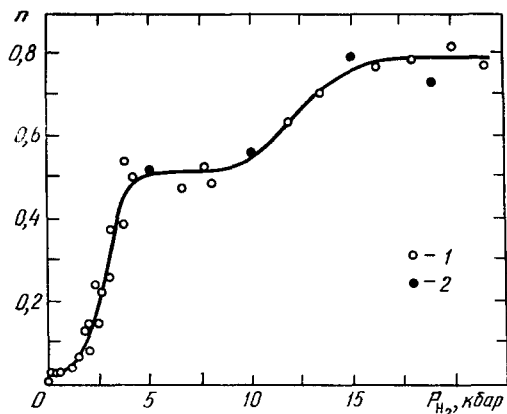


Рис. 8. Растворимость водорода в технеции при $T = 300^\circ\text{C}$.

1 — данные ³⁶; 2 — данные ³³.

нестехиометрические растворы Me — H не могут быть термодинамически устойчивы вплоть до $T = 0\text{ K}$ и при понижении температуры должны испытывать либо распад на фазы стехиометрического состава, либо, упорядочение. Такая ситуация реализуется, например, для растворов водорода в переходных металлах V группы, см. ⁵, ⁵⁴. В случае растворов водорода на базе переходных металлов VI—VIII групп аномальное поведение физических свойств при понижении температуры обнаружено лишь у гидрида палладия ($n \sim 0,6\text{--}0,8$, $T \leq 55\text{ K}$; см. ³⁰) и связано, вероятно, с его атомным упорядочением (см. например, ^{55–57}),

хотя, надо признать, данные разных авторов относительно характера такого упорядочения плохо коррелируют. У других растворов в отсутствие тривиального расслоения на изоморфные (и, как правило, также нестехиометрические) фазы таких явлений пока не наблюдалось. Возможно, это связано с тем, что соответствующие критические температуры очень низки, и термодинамически равновесные состояния не достигаются по кинетическим причинам.

Далее, при исследовании фаз высокого давления в системах Me — H в зависимости от условий проведения эксперимента следует четко различать два типа термодинамического равновесия: 1) стабильное равновесие между твердым раствором и избыточным водородом, которое устанавливается при измерениях в атмосфере водорода, когда температура достаточно высока для обмена водородом между твердым раствором и молекулярной фазой; 2) метастабильное равновесие при фиксированном полном содержании водорода в образце, которое устанавливается в случае, если температура достаточно низка, чтобы затормозить выделение водорода из образца, но достаточно высока, чтобы обеспечить диффузионное перераспределение водорода внутри образца (например, при расслоении твердого раствора на изоморфные фазы). Оказывается, что T — с-сечение фазовой диаграммы метастабильных равновесий может существенно отличаться от T — с-проекции $T - P_{H_2}$ — с диаграммы стабильных равновесий. Например, в системе Ni — H при комнатной температуре и высоком давлении водорода (когда реализуются условия стабильного термодинамического равновесия) граница купола расслоения на γ_1 - и γ_2 -фазы $n_{\gamma_2}^{\min} \geq 1$ ²⁶, ³², в то время как при $T < -20^\circ\text{C}$ и $P = 1\text{ бар}$ ⁴⁴ (когда кинетически заторможено выделение водорода из образцов и реализуются условия метастабильного равновесия) минимальное содержание водорода в γ_2 -фазе составляет уже $n_{\gamma_2}^{\min} = 0,7 \pm 0,05$. Другим примером является

понижение критической температуры расслоения $\gamma \rightarrow \gamma_1 + \gamma_2$ при переходе от стабильных равновесий к метастабильным в системе $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40} - \text{H}$ от $T_{\text{кр}} > 100^\circ\text{C}$ до $T_{\text{кр}} < -50^\circ\text{C}$ (подробнее см. ⁵¹). Таким образом, установление связи между двумя обычно получаемыми для фаз высокого давления наборами данных (при высоком давлении водорода и при атмосферном давлении) требует в каждом конкретном случае специального анализа.

Последний вопрос, который следует рассмотреть в этом разделе, касается объемных эффектов при растворении водорода в переходных металлах. Образование гидридов при высоком давлении водорода может сопровождаться значительным увеличением объема образцов V . Например, при образовании ϵ -гидридов CrH^{39} , MoH^{40} и $\text{FeH}_{0,8}$ ³⁷ объемы возрастают соответственно на ≈ 19 , 20 и 16%. В случае марганца⁵⁸ и кобальта⁵³, образующих с водородом широкие области непрерывных ϵ -растворов, объемы этих растворов также возрастают по мере увеличения концентрации водорода, причем приблизительно линейно. Интересная зависимость $V(n)$ при атмосферном давлении и комнатной температуре наблюдается для ϵ -растворов $\text{Tc} - \text{H}$. Согласно рентгеновским данным³³, объем гидрида превышает объем исходного технеция на $\approx 6,4\%$ и не изменяется в широком интервале концентраций водорода $0,385 \leq n \leq 0,78$.

Зависимости $V(n)$ для γ -растворов водорода в палладии, никеле и большом количестве сплавов на их основе имеют близкий характер, см. рис. 9, на котором приведены зависимости $\Delta V_0(n) = V(n) - V(0)$,

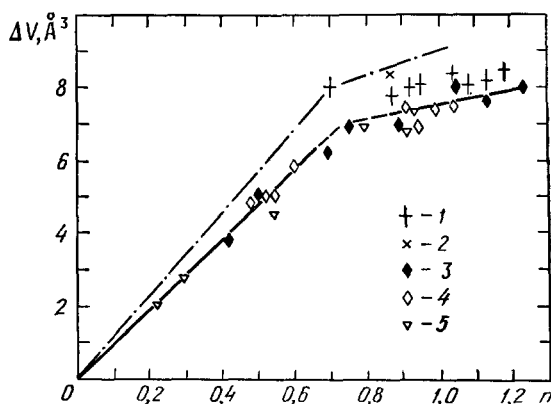


Рис. 9. Зависимости $\Delta V_0(n) = V(n) - V(0)$ (см. гл. 3).

1 — Ni, $T = 293\text{ K}$ ³²; 2 — Ni, $T = 293\text{ K}$ ¹¹⁴; 3, 4 — сплавы Ni — Fe с 20 и 67,5 ат. % Fe соответственно, $T = 83\text{ K}$ ⁵⁰; 5 — $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,25}$, $T = 83\text{ K}$ ⁸⁴; штрих-пунктиром изображена аналогичная зависимость для сплавов на базе палладия при комнатной температуре⁸².

где $V(n)$ и $V(0)$ — объемы элементарных ячеек металла с содержанием водорода n и без водорода. Видно, что объемы растворов увеличиваются с ростом n и, кроме того, все зависимости (где, разумеется, эффект выходит за пределы ошибок измерения) обладают общей особенностью: при $n \gtrsim 0,7-0,8$ наблюдается уменьшение их наклона $\beta = (\partial/\partial n) \Delta V_0(n)$. Например, для сплавов $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ и $\text{Ni}_{32,5}\text{Fe}_{67,5}$ наклон изменяется от $\beta \approx 9,5 \text{ \AA}^3$ при $n < 0,8$ до $\beta \sim 2,5 \text{ \AA}^3$ при $n > 0,8$ (следуя⁵², где была построена зависимость $\Delta V_0(n)$ для палладиевых сплавов, мы аппроксимировали аналогичную зависимость для сплавов никель — железо при $n < 0,8$ и $n > 0,8$ отрезками прямых линий). Природа этого эффекта пока не ясна. Некоторые возможности его объяснения открывает изу-

чение растворов водорода в сплавах на базе никеля, для которых получены составы $n > 1$. Действительно, при $n \approx 0,6$ и комнатной температуре водород в никеле занимает октаэдрические междоузлия⁵⁹, число которых в г. ц. к. решетке равно числу узлов. При заполнении всех этих междоузлий γ -гидрид будет иметь состав $n = 1$. Следовательно, γ -растворы с $n > 1$ должны иметь структурные отличия от растворов с $n \approx 0,6$. Единственная аномалия на зависимостях $\Delta V_0(n)$ для γ -растворов $\text{Me} - \text{H}$ при концентрациях водорода до $n = 1,23$ (для раствора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} - \text{H}$) имеется при $n \sim 0,8$, и резонно предположить, что она связана с началом структурной перестройки. Что же касается перестройки, то она может заключаться, например, в заполнении при $n > 0,8$ части тетраэдрических междоузлий, которых в г. ц. к. решетке приходится по два на узел (хотя в этом случае из-за меньших размеров тетрапор скорее следовало бы ожидать увеличения парциального объема водорода, характеризваемого значением β , а не его уменьшения). Нельзя также исключить, что и при $n > 1$ водород продолжает занимать лишь октаэдрические междоузлия, число которых по отношению к числу узлов возрастает вследствие увеличения числа вакансий в г. ц. к. решетке металла при $n > 0,8$ *).

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МЕТАЛЛ — ВОДОРОД

Особенностью 3d-металлов VI—VIII групп и сплавов на их основе является существование магнитного порядка, и поведение магнитных свойств при гидрировании может служить удобным индикатором изменений, происходящих в электронной подсистеме. Эксперименты показали, что в случае переходных металлов внедрение водорода не приводит к однозначному изменению их магнитных свойств, например, понижению температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние, что является доминирующей тенденцией при гидрировании редкоземельных металлов⁶². Напротив, эффекты оказались чрезвычайно разнообразны. В частности, при гидрировании чистых металлов наблюдается следующее.

Хром (имеющий о. ц. к. кристаллическую структуру) является антиферромагнетиком с точкой Нееля $T_N = 312$ К; ϵ -гидрид хрома $\text{CrH}_{0,97}$ парамагнитен вплоть до гелиевых температур^{63, 64}. Низкотемпературная модификация марганца (α -Mn) — антиферромагнетик с $T_N = 100$ К; ϵ -растворы Mn — H в интервале составов $0,65 \leq n \leq 0,94$ обладают спонтанной намагниченностью, которая монотонно возрастает по мере увеличения содержания водорода в растворе, но даже и при $n = 0,94$ остается весьма малой ($\leq 0,02 - 0,05$ $\mu_B/\text{атом Mn}$ при $T = 82$ К; μ_B — магнетон Бора), в то время как точка Кюри достигает довольно высоких значений $T_c > 280$ К⁵⁸. О. ц. к. железо — ферромагнетик с $T_c = 1043$ К, обладающий при $T = 0$ К спонтанной намагниченностью $\sigma_0 = 2,22$ $\mu_B/\text{атом}$; ϵ -гидрид железа $\text{FeH}_{0,8}$ — также ферромагнетик, причем с близким значением $\sigma_0 \approx 2,2$ $\mu_B/\text{атом Fe}$ и с $T_c \gg 80$ К⁶⁵. Растворение водорода в г. п. у. модификации кобальта (ферромагнетик, $\sigma_0 = 1,72$ $\mu_B/\text{атом}$) приводит к небольшому уменьшению спонтанной намагниченности с начальным наклоном $\partial \sigma_0 / \partial n|_{n=0} \approx -0,6$ $\mu_B/\text{атом H}$; при $n \geq 0,3$ зависимость $\sigma_0(n)$ выполаживается⁶⁶. Г. ц. к. никель — ферромагнетик с $T_c = 627$ К и $\sigma_0 = 0,616$ $\mu_B/\text{атом}$. Внедрение водорода вызы-

*) Отметим, что наличие широких областей концентраций, где объем раствора слабо зависит от содержания компонента внедрения (как это происходит, например, в растворах Pd — H и Ni — H при $n \geq 0,7$ или в растворах Tc — H при $0,385 \leq n \leq 0,78$), не является специфической особенностью именно растворов водорода: и в других растворах ранее уже наблюдалось малое (например, Zr — C) и даже отрицательное (Zr — N) изменение объема при увеличении концентрации элемента внедрения⁶¹. Причины такого поведения объема в этих системах также пока не установлены.

вает понижение T_c (см. рис. 5, 6) и уменьшение σ_0 ; устойчивые при атмосферном давлении и $T < 250$ К в интервале концентраций $0,7 \leq n \leq 1,18$ γ_2 -растворы Ni — H парамагнитны при $T \geq 4,2$ К ⁴⁴.

Уже из простого перечисления видно, что составить сколько-нибудь последовательную картину влияния водорода на магнитные свойства переходных металлов, ограничившись изучением растворов Me — H лишь на базе элементов, во всяком случае не просто. В этой связи весьма плодотворным оказалось исследование растворов водорода в г. ц. к. сплавах 3d-металлов, и в первую очередь — в сплавах на основе никеля. Длительное время сплавы на основе никеля являлись предметом интенсивных экспериментальных исследований, и собран обширный фактический материал, дающий четкую картину влияния легирующих элементов замещения на магнитные свойства (см. ^{67, 68}). Сплавы образуют с водородом широкие области непрерывных γ -растворов, что позволяет последовательно проследить влияние на эти свойства легирования водородом. Наконец, магнитные свойства г. ц. к. сплавов никеля корректно описываются зонной теорией магнетизма, что создает хороший базис для интерпретации эффектов, возникающих при гидрировании.

а) Магнитные свойства сплавов Ni — Me

В зонной теории магнетизма носителями магнитного момента являются электроны, частично заполняющие зону проводимости. Обменное взаимодействие приводит к зависимости энергии электронов от направления их спина относительно полного магнитного момента σ , что можно в первом приближении представить как относительный сдвиг электронных подзон для противоположных направлений спина на энергию $\Delta = I \cdot \sigma$, где I — эффективный параметр обменного взаимодействия. Обычно предполагается, что в переходных металлах уровень Ферми пересекает перекрывающиеся узкую d-зону (с высокой плотностью электронных состояний) и широкую s-зону (с низкой плотностью состояний), при этом магнитные

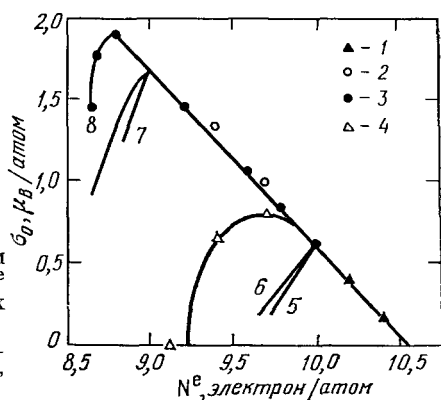


Рис. 10. Спонтанная намагниченность σ_0 при $T = 0$ К как функция среднего числа N^e электронов ($3d + 4s$) на атом для бинарных г. ц. к. сплавов ³⁴.

1 — Ni — Cu, 2 — Ni — Co, 3 — Ni — Fe, 4 — Ni — Mn, 5 — Ni — Cr, 6 — Ni — V, 7 — Co — Cr, 8 — Co — Mn.

свойства материала определяются в основном структурой d-зоны и степенью ее заполнения. Следует отметить, что несмотря на очевидную грубость этих приближений, в случае г. ц. к. сплавов 3d-металлов такой подход позволяет количественно описать температурные, полевые, барические и концентрационные зависимости их макроскопических магнитных характеристик (см., например, ⁶⁷⁻⁷⁰).

Концентрационные зависимости спонтанной намагниченности σ_0 при $T = 0$ К для г. ц. к. сплавов 3d-металлов принято изображать в виде так называемой кривой Полинга — Слэтера (рис. 10) как функции среднего

числа $3d + 4s$ электронов N^e (имевшихся в изолированных атомах), приходящихся на атом сплава. На рис. 10 приведены экспериментальные значения σ_0 (хорошо согласующиеся с литературными данными ^{67, 68}) для сплавов Ni — Me, служивших основой для получения рассмотренных в данном обзоре твердых растворов водорода.

Обращает на себя внимание характерная особенность кривой Полинга — Слэтера: значения σ_0 для сплавов никеля с медью, кобальтом и железом (при $x_{Fe} \leq 0,6$) ложатся на единую прямую с наклоном $\partial\sigma_0/\partial N^e \approx -1,05 \mu_B/\text{электрон}$. Никель хорошо описывается моделью зонного ферромагнетизма, причем вблизи $T = 0 \text{ K}$ его можно рассматривать как сильный зонный ферромагнетик, у которого одна половина d-зоны ($d \uparrow$ со спинами вверх) заполнена целиком, а вторая ($d \downarrow$ со спинами вниз) — частично ⁷⁰. Схематически это показано на рис. 11, а. Величина σ_0 свя-

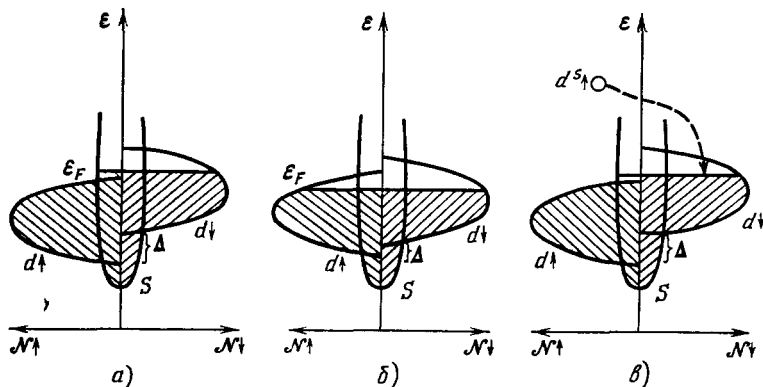


Рис. 11. Схемы зонных структур коллективизированных ферромагнетиков при $T = 0 \text{ K}$

а) Сильный ферромагнетик; б) слабый; в) схема, иллюстрирующая перетекание электронов из виртуального связанного состояния примеси $d^s \uparrow$ в $d \downarrow$ -подзону сильного ферромагнетика. ε — энергия состояний; $N \uparrow$ и $N \downarrow$ — плотности состояний со спинами вверх и вниз; ε_F — энергия Ферми; $\Delta = I\sigma_0$.

зана с числом электронов с нескомпенсированным спином, т. е., в данном случае, просто с числом дырок $p \downarrow$ в $d \downarrow$ -подзоне, соотношением $\sigma_0 = (1/2) g \mu_B p \downarrow \approx \mu_B p \downarrow$, так как для никеля (и сплавов на его основе) спектроскопический фактор $g \approx 2,2 \sim 2$, см. ⁶⁸ (что указывает на малость орбитального вклада, т. е. на практически чисто спиновое происхождение намагниченности этих материалов). Линейная зависимость $\sigma_0(N^e)$ с наклоном $\partial\sigma_0/\partial N^e \approx -1 \mu_B/\text{электрон}$ для сплавов никеля с Cu, Co и Fe находит хорошее объяснение, если предположить ⁶⁷, что легирование никеля этими элементами 1) не приводит к деформации кривых плотности электронных состояний $N \uparrow(\varepsilon)$ и $N \downarrow(\varepsilon)$, лишь смещая их по энергии, в том числе относительно друг друга, как единое целое. Такое приближение называется приближением жесткой зоны для ферромагнетиков (подробное обсуждение физического смысла этого приближения и границ его применимости приведено в работе ⁷¹). 2) Ферромагнетики остаются сильными (с целиком заполненной $d \uparrow$ -подзоной). Действительно, в этом случае изменения σ_0 при легировании будут обусловлены в основном изменением числа дырок в $d \downarrow$ -подзоне, и, следовательно,

$$\sigma_0(x_{Me}) \approx \sigma_0^{Ni} + \Delta Z \mu_B x_{Me}, \quad (4.1)$$

где $\Delta Z = Z_{Ni} - Z_{Me}$ — разность зарядов ядра атомов никеля и примеси, что и наблюдается в эксперименте.

Как видно из рис. 10, поведение зависимостей $\sigma_0(N^e)$ для многих сплавов отклоняется от предсказываемого моделью жесткой зоны для сильных коллективизированных ферромагнетиков. У сплавов Ni — Fe с $x_{Fe} \geq 0,63$ это отклонение связано, по-видимому, с появлением значительного числа дырок как в $d\downarrow$ -, так и в $d\uparrow$ -подзонах⁷². Соответствующая зонная схема показана на рис. 11, б. Тот факт, что у коллективизированных ферромагнетиков с дырками в обеих d -подзонах при $T = 0$ К (такие ферромагнетики называются слабыми) спонтанная намагниченность может не возрастать, а уменьшаться с увеличением числа дырок в d -зоне, можно проиллюстрировать следующим образом. Пусть, как и на рис. 11, б, $|\partial N^{\uparrow}(\epsilon_F)/\partial \epsilon| > |\partial N^{\downarrow}(\epsilon_F)/\partial \epsilon|$, где ϵ_F — уровень Ферми. Тогда при уменьшении степени заполнения d -зоны электронами число дырок в $d\uparrow$ -подзоне будет возрастать быстрее, чем в $d\downarrow$ -подзоне, и $\sigma_0 = (1/2) g\mu_B \times \times (p\downarrow - p\uparrow) \approx \mu_B (p\downarrow - p\uparrow)$ понизится.

Объяснение «аномальных» зависимостей $\sigma_0(N^e)$ типа наблюдаемых для сплавов Ni — Cr и Ni — V, когда резкое отклонение от прямой с наклоном $\partial \sigma_0 / \partial N^e \approx -1$ μ_B /электрон появляется уже при малых концентрациях легирующего элемента, было дано Фриделем⁷¹ в рамках концепции «виртуальных связанных состояний». Согласно Фриделю, когда атом переходной примеси попадает в металл, d -уровень этого атома, имея энергию выше, чем энергия дна зоны проводимости, делокализуется, но в пространстве координат и энергии остается «виртуальный d -уровень» — область, где 1) амплитуда сферической компоненты волновой функции с $l = 2$ имеет аномально большую величину; 2) эта амплитуда соответствует плотности избыточного заряда, который, будучи просуммирован по всей этой области, приблизительно равен заряду исходного связанного d -состояния ($2l + 1 = 5$ — кратно вырожденного). Этот виртуальный уровень может расщепляться на подуровни с противоположным направлением спина вследствие внутриатомного обменного взаимодействия, если металл-растворитель обладает достаточно узкой зоной проводимости (а тем более сам является ферромагнетиком).

В случае никеля, до тех пор пока виртуальный $d^5\uparrow$ -подуровень лежит ниже энергии Ферми, легирование будет приводить к изменениям как в модели жесткой зоны для сильных коллективизированных ферромагнетиков (4.1). Это обусловлено тем, что экранировку избыточного заряда примеси должна обеспечивать в основном часть d -зоны с высокой плотностью состояний на уровне Ферми, т. е. $d\downarrow$ -подзона, причем характерный радиус экранировки меньше или порядка межатомного расстояния⁷¹. Следовательно, магнитные моменты никелевой матрицы и примеси не должны зависеть от концентрации примеси:

$$\begin{cases} \mu_{\text{матр}} = \text{const}, \\ \mu_{\text{прим}} \approx \mu_{\text{матр}} + \Delta Z \mu_B, \end{cases}$$

что для среднего магнитного момента сплава $\bar{\mu} = \sigma_0$ приводит к формуле (4.1).

По мере увеличения ΔZ (т. е. чем левее от никеля стоит примесный элемент в таблице Менделеева), возрастает вносимый примесью возмущающий потенциал, имеющий отталкивающий характер. Можно ожидать, что при некотором значении ΔZ этот потенциал окажется достаточно велик, чтобы локально изъять виртуальное $d^5\uparrow$ -состояние из заполненной половины d -зоны и сдвинуть его по энергии выше уровня Ферми. Эта ситуация схематически изображена на рис. 11, в. Электроны из такого состояния выливаются в зону проводимости и в основном попадают в $d\downarrow$ -подзону с противоположным направлением спина вследствие ее высокой плот-

ности состояний на уровне Ферми (пунктир на рис. 11, *в*). Состояние с $l = 2$ пятикратно вырождено. Следовательно, при пересечении виртуальным $d^5 \uparrow$ -уровнем энергии Ферми, 5 электронов из состояний со спином вверх переходят в состояния со спином вниз, что вызывает изменение спонтанной намагниченности на $\approx 10 \mu_B$. Для среднего магнитного момента сплава это приводит к формуле

$$\sigma_0(x_{Me}) \approx \sigma_0^{Ni} + (\Delta Z - 10) \mu_B x_{Me}, \quad (4.2)$$

что хорошо согласуется с наклонами зависимостей $\sigma_0(N^e)$ для сплавов никеля с хромом, ванадием и титаном.

Итак, если перечислять примеси в порядке убывания их атомных номеров, при легировании никеля другими 3d-металлами наблюдается следующая картина. Медь, кобальт, железо и (отчасти) марганец слабо изменяют зонную структуру никеля, и в широких областях составов сплавов зависимости $\sigma_0(x_{Me})$ определяются в основном изменениями электронной концентрации N^e . При легировании элементами с $Z \leq Z_{Cr}$ существенную роль играют как изменения N^e , так и зонной структуры.

б) Р а с т в о р ы Ni — Me — H

Как уже отмечалось, для интерпретации свойств гидридов переходных металлов на протяжении многих лет с переменным успехом использовались две альтернативные модели — анионная и протонная. В первой модели водород в металле считался отрицательно заряженным ионом H^- , во второй — протоном H^+ . С точки зрения модели жесткой зоны это означало следующее. В анионной модели узкие зоны, образованные электронными уровнями водорода, лежат ниже энергии Ферми металла-растворителя. Поскольку атом водорода имеет один электрон, а каждое энергетическое состояние в зоне могут занимать два электрона с противоположным направлением спина, эти зоны (по одной на каждый атом водорода в примитивной ячейке) оказываются заполненными лишь наполовину. Недостающие электроны изымаются из зоны проводимости исходного металла (по одному электрону на атом H). В протонной модели водородные зоны лежат выше уровня Ферми металла-растворителя, и электроны из этих зон (по одному на атом H) выливаются в зону проводимости металла.

Тот факт, что, несмотря на интенсивное изучение гидридов переходных металлов, на протяжении многих десятилетий не удавалось сделать окончательный выбор даже между двумя этими диаметрально противоположными моделями, обусловлен в первую очередь отсутствием у гидрировавшихся металлов (Pd и элементы подгруппы Ti и V) физических свойств, однозначно связанных со степенью заполнения их зоны проводимости (подробное обсуждение этого вопроса приведено в работе ⁷³). Как видно из предыдущего раздела, в случае гидрирования г. п. к. сплавов никеля таким индикатором могут служить магнитные свойства, что позволяет экспериментально изучить статус водорода в этих объектах. Действительно, например, при насыщении водородом сильных коллективизированных ферромагнетиков (сплавы Ni — Cu, Ni — Co, Ni — Fe с $x_{Fe} \leq 0,6$) ввиду большой плотности состояний $d \downarrow$ -подзоны на уровне Ферми в основном будет происходить изменение именно ее степени заполнения. Если справедлива анионная модель — спонтанная намагниченность должна возрастать с наклоном $\partial \sigma_0 / \partial n \approx 1 \mu_B / \text{атом H}$, в случае справедливости протонной модели σ_0 будет уменьшаться с наклоном $\partial \sigma_0 / \partial n \approx -1 \mu_B / \text{атом H}$.

В настоящее время, однако, обе эти модели — как анионная, так и протонная — представляются слишком грубыми и наивными. Проведенный Фриделем⁷⁴ анализ условий экранировки протона в переходных металлах показал, что состояние водорода в металлах начала d-серий должно быть ближе к H^- , а в металлах конца этих серий — к H^+ . В последние годы проделан целый ряд квантовомеханических расчетов зонных структур гидридов 3d- и 4d-металлов, среди которых следует особо выделить основополагающие работы Свитендика¹⁰. Результаты всех расчетов, причем — выполненных различными методами (присоединенных плоских волн¹¹⁻¹³ и модельного гамильтониана¹⁴) с различным выбором кристаллических потенциалов и расчетов, самосогласованных^{11, 12}, удовлетворительно согласуются между собой и дают для γ - и ϵ -растворов с $n \leq 1$ следующую картину влияния водорода на зонную структуру металла. Для описания гидридов элементов конца 3d- и 4d-ряда анионная модель полностью непригодна: новой водородной зоны ниже уровня Ферми в таких гидридах не образуется. Идея «протонизации» водорода более адекватна, но и она не позволяет корректно описать происходящие явления, так как растворенный водород сильно деформирует зонную структуру металла, причем значительную роль играет как $H - Me$, так и $H - H$ взаимодействие. Эта деформация носит, однако, избирательный характер. Состояния d-симметрии изменяются слабо, а энергия s-состояний значительно понижается. Последнее приводит к возрастанию числа состояний ниже энергии Ферми металла-растворителя при увеличении числа протонов в его междоузлиях. Таким образом, часть электронов ($\eta \sim 0,4-0,1$ электрон/протон для Pd и Ni¹⁰), поставляемых атомами водорода в зону проводимости, заполняет состояния выше уровня Ферми, а часть уходит на эти дополнительные уровни ниже него. Качественно этот эффект можно проиллюстрировать с помощью схем на рис. 11, полагая, что по мере увеличения концентрации водорода в металле кривая плотности s-состояний смещается вниз по энергии относительно кривых плотностей d \uparrow - и d \downarrow -состояний.

Расчеты зонных структур гидридов переходных металлов позволили объяснить, причем во многих случаях количественно, результаты экспериментального изучения электронной теплоемкости, магнитной восприимчивости, фотоэмиссионных спектров и других физических свойств, включая сверхпроводимость, целого ряда систем $Me - H$, см.^{10-12, 14, 30}. В случае растворов $Ni - Me - H$ эти расчеты послужили теоретическим базисом для обоснования предложенной для описания их магнитных свойств модели «жесткой d-зоны»⁷⁵, предполагающей, что изменение этих свойств при гидрировании обусловлено в основном увеличением степени заполнения электронами d-зоны металла — растворителя, причем водород следует считать донором дробного числа электронов $\eta \leq 1$ электрон/атом в d-зону. Необходимо, однако, отметить, что прямым следствием зонных расчетов такая модель не является, так как на магнитные свойства влияет также изменение обменного взаимодействия, учесть которое в расчетах пока невозможно; нужно принимать во внимание и большие объемные эффекты, сопровождающие растворение водорода в сплавах $Ni - Me$. Многообразие магнитных свойств сплавов $Ni - Me$ делает их удобными модельными объектами для выяснения различных аспектов влияния водорода. Поскольку свойства растворов водорода в сплавах также сильно различаются, имеет смысл рассмотреть несколько систем $Ni - Me - H$ последовательно.

1) Система $Ni - Fe - H$. На рис. 12 показаны зависимости $\sigma_0(n)$ для γ -растворов водорода в никеле⁴⁴ и сплавах $Ni - Fe$ ⁵⁰. Фаза

γ_2 растворов Ni — H парамагнитна при $T \geq 4,2$ К, причем в интервале $T < 250$ К минимальная растворимость водорода в этой фазе $n_{\gamma_2}^{\min} = 0,7$. Образцы с $n < 0,7$ состоят из смеси фаз ($\gamma_1 + \gamma_2$), а их намагнитченность пропорциональна содержанию фазы γ_1 с σ_0 ($n_{\gamma_1}^{\max}$) $\approx \sigma_0^{\text{Ni}}$ и линейно убывает с концентрацией водорода (зависимость 1 на рис. 12). У растворов

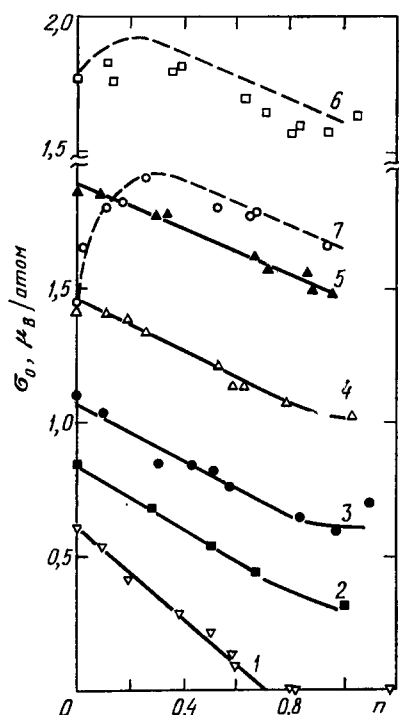


Рис. 12. Зависимости спонтанной намагнитченности σ_0 при $T = 0$ К и атмосферном давлении от содержания водорода n в сплавах Ni — Fe с различной концентрацией железа ⁵⁰ Ат. % Fe: 1—0; 2—10; 3—20; 4—40; 5—60; 6—66,1; 7—67,5. Штриховой линией изображены зависимости σ_0 (n) для сплавов с 66,1 и 67,5 ат. % Fe, рассчитанные с помощью соотношения (4.3). Размерность σ_0 : μ_B / атом сплава Ni — Fe.

водорода в сплавах Ni — Fe с $x_{\text{Fe}} \geq 0,1$ расслоения на фазы γ_1 и γ_2 отмечено не было. Как видно из рис. 12, у сплавов с 10, 20 и 40 ат. % Fe спонтанная намагнитченность уменьшается с увеличением n , причем при $n \leq 0,8$ зависимости σ_0 (n) близки к линейным, а при $n > 0,8$ начинается небольшое, но систематическое отклонение σ_0 в сторону более высоких значений. Зависимость σ_0 (n) для сплава с 60 ат. % Fe близка к линейной вплоть до $n = 1$. Поведение σ_0 сплавов с 66,1 и 67,5 ат. % Fe более сложное. У сплава с 66,1 ат. % Fe σ_0 слабо зависит от концентрации водорода до $n \sim 0,5$, а затем начинает уменьшаться. У сплава с 67,5 ат. % Fe σ_0 при малых n растет с концентрацией водорода, достигает максимального значения $\approx 1,85 \mu_B/\text{атом}$ при $n \sim 0,3$, а затем монотонно уменьшается.

Первое, что обращает на себя внимание при взгляде на зависимости σ_0 (n) для сплавов с $x_{\text{Fe}} \leq 0,6$ — это наличие линейного участка при $n \leq 0,8$ и отклонение от линейности при $n > 0,8$. Напомним, что состав $n \sim 0,7-0,8$ является особым для всех изученных к настоящему моменту γ -растворов водорода в сплавах на базе никеля (и палладия): при $n \geq 0,8$ меняется характер зависимостей ΔV_0 (n) (см. рис. 9). Причины возникновения этих аномалий неясны, а посему имеет смысл пока ограничиться обсуждением магнитных свойств растворов Ni — Fe — H с $n \leq 0,8$. Значения наклонов $\partial \sigma_0 / \partial n$, полученные при линейной аппроксимации

экспериментальных зависимостей $\sigma_0(n)$ при $n \leq 0,8$ для сплавов, содержащих ≤ 60 ат. % Fe, монотонно и приблизительно линейно уменьшаются по абсолютной величине по мере увеличения содержания железа в сплавах Ni — Fe (и, соответственно, уменьшения электронной концентрации N_e этих сплавов) от $\approx 0,6$ $\mu\text{В}/\text{атом Н}$ при $x_{\text{Fe}} = 0,1$ до $\approx 0,4$ $\mu\text{В}/\text{атом Н}$ при $x_{\text{Fe}} = 0,6$.

Как видим, знак и порядок величины наблюдаемых эффектов согласуются с предсказываемым протонной моделью (т. е. по сути, моделью жесткой зоны) значением $\partial\sigma_0^*/\partial n \approx -1$ $\mu\text{В}/\text{атом Н}$, но, вместе с тем, отличие экспериментально полученных величин $\partial\sigma_0/\partial n$ от $\partial\sigma_0^*/\partial n$ все же заметное. Следует отметить, что до тех пор, пока ферромагнетик остается сильным (т. е. при $T = 0$ К дырки имеются лишь в его $d\downarrow$ -подзоне), $\sigma_0 \sim \sim p\downarrow = p$ — полному числу дырок в d -зоне, и не зависит ни от изменения обменного взаимодействия, ни от деформации зон, если она не приводит к изменению p . Если же в результате гидрирования дырки появятся как в $d\downarrow$ -, так и в $d\uparrow$ -подзонах, то в приближении жесткой зоны это вызовет уменьшение σ_0 с $|\partial\sigma_0/\partial n| > |\partial\sigma_0^*/\partial n|$, так как к понижению σ_0 вследствие заполнения $d\downarrow$ -подзоны электронами водорода добавится эффект, обусловленный перекачкой электронов из $d\uparrow$ - в $d\downarrow$ -подзону. Таким образом, наблюдаемые значения наклонов $\partial\sigma_0/\partial n \sim -0,6$ — $-0,4$ $\mu\text{В}/\text{атом Н}$ разумно приписать происходящему при внедрении водорода изменению зонной структуры растворов Ni — Fe — H, сопровождающемуся увеличением числа дырок p в d -зоне. В рамках модели жесткой d -зоны экспериментальные значения $\partial\sigma_0/\partial n$ можно объяснить, считая водород донором дробного числа электронов $\eta \sim 0,5$ электрон/атом Н в d -зону сплавов Ni — Fe.

Вернемся вновь к рис. 12. Из сравнения с рис. 10 видно, что для всех сплавов Ni — Fe с $x_{\text{Fe}} \leq 0,675$ концентрационные зависимости σ_0 при введении в сплавы водорода и при замещении железа никелем подобны: при некоторой концентрации σ_0 достигает максимального значения $\sigma_0^{\text{max}} \approx \approx 1,86$ — $1,9$ $\mu\text{В}/\text{атом}$, а затем начинает убывать. Подобие зависимостей $\sigma_0(n)$ для сплавов с 66,1 и 67,5 ат. % Fe и зависимости $\sigma_0(x_{\text{Ni}})$ в системе Ni — Fe оказывается даже еще более полным, что можно показать следующим образом. У сплавов с $x_{\text{Fe}} \leq 0,6$ намагниченность линейно убывает как при замене Fe на Ni, так и при увеличении концентрации водорода. Введем, следуя работе ⁵⁰, для каждого конкретного сплава Ni — Fe с $x_{\text{Fe}} \leq 0,6$ коэффициент ξ , связывающий между собой изменения состава бинарных сплавов Ni — Fe и изменения n , приводящие к одинаковым изменениям σ_0 :

$$\Delta x_{\text{Fe}} = \frac{(\partial\sigma_0/\partial n)}{(\partial\sigma_0/\partial x_{\text{Fe}})} n = -\xi n. \quad (4.3)$$

Формула (4.3) отражает тот экспериментальный факт, что зависимости $\sigma_0(n)$ для этих сплавов можно приближенно получить из $\sigma_0(x_{\text{Fe}})$ путем соответствующего изменения масштаба по оси концентраций. Экстраполяция приблизительно линейной зависимости $\xi(x_{\text{Fe}})$ на сплавы с $x_{\text{Fe}} = 0,661$ и $0,675$ дает $\xi \approx 0,185$. Построенные при таком значении коэффициента пересчета ξ зависимости $\sigma_0(n)$ для этих сплавов изображены на рис. 12 штриховой линией. Видно, что они согласуются с экспериментальными данными.

Аналогичное соответствие имеет место между точками Кюри сплавов Ni — Fe и растворов водорода на их основе.

У сплава $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ в инертной среде точка Кюри повышается с давлением ⁷⁶ с наклоном $(dT_c/dP)_{\text{ин}} \sim 0,5$ К·кбар⁻¹. В атмосфере водорода точка Кюри этого сплава монотонно понижается с давлением, см. рис. 5.

Совершенно иная картина наблюдается для инварных сплавов Ni — Fe^{49, 50}. Результаты по определению зависимости точки Кюри сплава с 67,5 ат. % Fe от давления в инертной среде и в водороде приведены на рис. 13. Видно, что в инертной среде T_c сплава при давлениях до 20 кбар понижается по линейному закону, наклон $(dT_c/dP)_{ин} = -5,05 +$

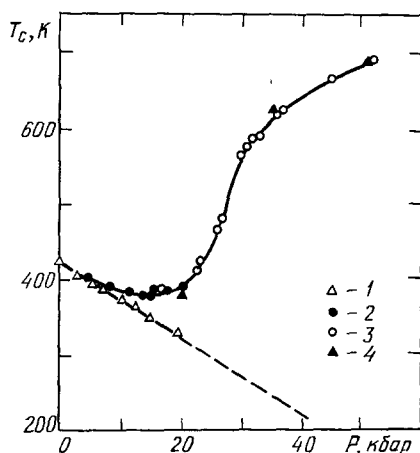


Рис. 13. Зависимости точки Кюри сплава Fe_{67.5}Ni_{32.5} от давления в инертной среде (1 — данные⁴⁹) и в водороде (2 — данные⁴⁹, 3 —⁵⁰, 4 — расчетные значения; см. раздел а) гл. 2).

$+ 0,1 \text{ K} \cdot \text{кбар}^{-1}$. В ряде работ (например, в работе⁷⁶) показано, что для инваров Ni — Fe зависимость $T_c(P)$ в инертной среде близка к линейной (штриховая линия на рис. 13) и при более высоких давлениях.

Рост концентрации водорода в сплаве по мере увеличения давления приводит к отклонению зависимости $T_c(P_{H_2})$ от таковой в инертной среде в сторону более высоких T_c . При $P_{H_2} > 15$ кбар точки Кюри растворов Ni_{32.5}Fe_{67.5} — H начинают повышаться, достигая $\sim 700 \text{ K}$ при $P_{H_2} = 50$ кбар. В табл. II приведены значения концентрации водорода n на

Таблица II

Параметры для растворов Ni—Fe—H

| x_{Fe} | n *) | P_{H_2} , кбар | $-\xi n$ | ΔT_c^n , K | ΔT_c^P , K | $\Delta T_c^n + \Delta T_c^P$, K | $\Delta T_c^{эксп}$, K |
|----------|--------|------------------|----------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 0,675 | 0,041 | 20 | 0,018 | 58 | 2 | 60 | 71 |
| 0,675 | 0,735 | 35 | 0,136 | 285 | 90 | 375 | 365 |
| 0,675 | 0,99 | 51 | 0,183 | 365 | 160 | 525 | 520 |
| 0,1 | 0,395 | 21,5 | 0,1 | -115 | -5 | -120 | -145 |

*) Указаны значения n при P_{H_2} из третьего столбца и $T = T_c(P_{H_2})$.

линии точек Кюри в сплаве с 67,5 ат. % Fe при $P_{H_2} = 20,35$ и 51 кбар. Отметим, что в интервале давлений, где растворимость водорода в сплаве растет наиболее быстро ($\sim 25-35$ кбар), наблюдается и самая крутая зависимость $T_c(P_{H_2})$ раствора Ni_{32.5}Fe_{67.5} — H.

Допустив, что соответствие, устанавливаемое формулой (4.3) между σ_0 сплавов с водородом и без него, справедливо также для T_c и $(dT_c/dP)_{ин}$ можно описать зависимость $\Delta T_c^{эксп}$ — разности между значениями T_c

в водороде и в инертной среде при одном и том же давлении. При таком подходе $\Delta T_c(P)$ будет складываться из

$$\Delta T_c^n = T_c(x_{Fe} - \xi n) - T_c(x_{Fe}), \quad (4.4)$$

связанного с изменением T_c без давления вследствие введения водорода в сплав, и

$$\Delta T_c^P = \left[\left(\frac{dT_c(x_{Fe} - \xi n)}{dP} \right)_{ин} - \left(\frac{dT_c(x_{Fe})}{dP} \right)_{ин} \right] P, \quad (4.5)$$

обусловленного различной зависимостью от давления точек Кюри сплавов с водородом и без него. Результаты этого расчета приведены в табл. II и на рис. 13. Величины T_c сплавов Ni — Fe взяты из работы ⁷², $(dT_c/dP)_{ин}$ из ⁷⁷.

Как видно из табл. II и рис. 13, расчетные значения $\Delta T_c^n + \Delta T_c^P$ хорошо согласуются с $\Delta T_c^{эксп}$. Отметим, что при больших давлениях вклад ΔT_c^P в сумму $\Delta T_c^n + \Delta T_c^P$ не мал, и, таким образом, согласие последней величины с $\Delta T_c^{эксп}$ указывает на справедливость (4.3) для описания зависимостей как T_c , так и $(dT_c/dP)_{ин}$ инваров Ni — Fe от содержания в них водорода. Следовательно, наличие соответствия (4.3) позволяет оценить тенденцию изменения $(dT_c(n)/dP)_{ин}$, что было бы весьма сложно сделать экспериментально. В последней строке табл. II приведены результаты аналогичного расчета для неинварного сплава с 10 ат. % Fe. Видно, что формула (4.3) удовлетворительно описывает поведение $T_c(P_{H_2})$ и для этого сплава.

Итак, для сплавов Ni — Fe во всем исследованном интервале составов $0,1 \leq x_{Fe} \leq 0,675$ как зависимости $\sigma_0(n)$ и $\sigma_0(\Delta x_{Fe})$, так и зависимости $T_c(n)$ и $T_c(\Delta x_{Fe})$ подобны, причем с одними и теми же коэффициентами подобия ξ . Формально это можно представить как подобие зависимостей σ_0 и T_c от электронной концентрации соответственно при гидрировании и замещении железа на никель, и тогда коэффициенты такого подобия $\xi = (Z_{Ni} - Z_{Fe}) \xi = 2\xi$ будут давать «эффективное» число электронов, поставляемых водородом в зону проводимости металла. Наличие этого подобия для сплавов Ni — Fe с $x_{Fe} > 0,6$, являющихся слабыми коллективизированными ферромагнетиками (у которых при $T = 0$ К дырки имеются как в $d\downarrow$ -, так и в $d\uparrow$ -подзоне ⁷²), служит веским свидетельством справедливости модели жесткой зоны для описания магнитных свойств всех г. ц. к. сплавов Ni — Fe и модели жесткой d-зоны — для растворов водорода на их основе. Однако число ξ электронов, поставляемых водородом в d-зону, определяемое из магнитных измерений, является лишь некоторой эффективной феноменологической величиной. Необходимой ступенью для выяснения истинной роли именно увеличения степени заполнения электронами d-зоны в изменении магнитных свойств насыщаемых водородом сплавов явилось поэтому изучение таких свойств для целого ряда различных сплавов.

2) Система Ni — Co — H. В работе ⁶⁰ авторами были изучены растворы водорода в г. ц. к. сплавах $Ni_{70}Co_{30}$ и $Ni_{40}Co_{60}$, принадлежащих к числу сильных коллективизированных ферромагнетиков. Растворение водорода в этих сплавах, как и в сильных коллективизированных ферромагнетиках Ni — Fe с $x_{Fe} \leq 0,6$, приводит к понижению σ_0 и T_c . Линейная аппроксимация экспериментальных зависимостей $\sigma_0(n)$ при $n < 0,8$ для однофазных растворов $Ni_{70}Co_{30}$ — H и $Ni_{40}Co_{60}$ — H дает наклоны $\partial\sigma_0/\partial n = -0,76$ и $-0,71$ μ_B /атом H, что согласуется с предска-

заниями модели жесткой d-зоны. При попытке описать зависимости $\sigma_0(n)$ и $T_c(n)$ для сплавов Ni — Co с одними и теми же коэффициентами подобия ξ , вводимыми соотношением, аналогичным (4.3), не получается столь хорошего согласия между расчетными и экспериментальными значениями ΔT_c как для сплавов Ni — Fe, однако знак и порядок величины эффекта оказываются правильными.

3) Система Ni — Mn — H. Зависимость $\sigma_0(x_{Mn})$ неупорядоченных г. ц. к. сплавов Ni — Mn немонотонна, см. рис. 10. У никеля ($N^e = 10$ электрон/атом) спонтанная намагниченность $\sigma_0^{Ni} \approx 0,616 \mu_B/\text{атом}$; по мере замещения никеля марганцем σ_0 возрастает, при $x_{Mn} \approx 0,1$ достигает максимума $\sigma_0^{\max} \approx 0,8 \mu_B/\text{атом}$, а затем начинает уменьшаться⁶⁸.

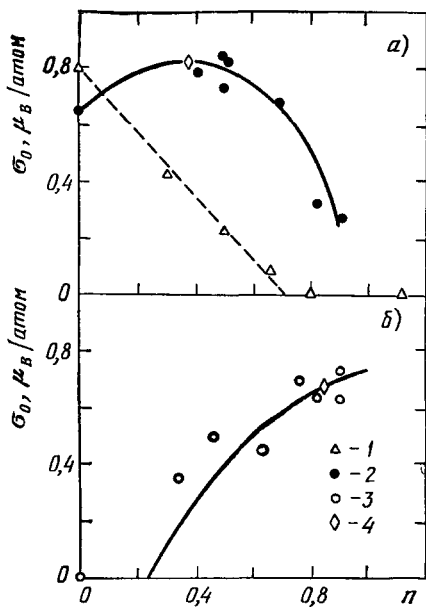


Рис. 14. Зависимости спонтанной намагниченности σ_0 при $T = 0$ К от содержания водорода n в неупорядоченных сплавах Ni — Mn⁷⁵.

1 — 10; 2 — 20; 3 — 30 ат. % Mn; 4 — значения σ_0 , использованные для вычисления ξ .

Точки Кюри монотонно понижаются от 627 К для чистого никеля до гелиевых температур для сплава с $x_{Mn} \approx 0,26$. Зависимости $\sigma_0(n)$, полученные авторами в работе⁷⁵ для растворов водорода в неупорядоченных сплавах Ni — Mn с 10, 20 и 30 ат. % Mn, приведены на рис. 14.

В системе Ni₉₀Mn₁₀ — H, как и в системе Ni — H, при атмосферном давлении и $T \leq 150$ К наблюдается расслоение на фазы γ_1 и γ_2 . Фаза γ_2 парамагнитна при $T \geq 4,2$ К, а приблизительно линейное понижение σ_0 в интервале концентраций водорода $0 \leq n \leq 0,7$ обусловлено уменьшением содержания ферромагнитной γ_1 -фазы в двухфазных смесях ($\gamma_1 + \gamma_2$) по мере увеличения n .

Спонтанная намагниченность растворов Ni₈₀Mn₂₀ — H при увеличении концентрации водорода сперва возрастает, при $n \sim 0,37$ достигает максимального значения $n \sim 0,8 \mu_B/\text{атом}$, а затем убывает. Точки Кюри при атмосферном давлении монотонно понижаются от $T_c = 354$ К при $n = 0$ до $T_c \sim 100$ К при $n = 0,91$.

Неупорядоченный сплав Ni₇₀Mn₃₀ парамагнитен при $T \geq 4,2$ К. Как видно из рис. 14, внедрение водорода в этот сплав приводит к возникновению ферромагнетизма. При $n = 0,9$ σ_0 раствора Ni₇₀Mn₃₀ — H достигает значений, близких к максимальным в сплавах Ni — Mn, а точка Кюри поднимается до ~ 250 К при $n = 0,85$.

При температурах вблизи комнатной поведение намагниченности растворов Ni — Mn — H изучалось также в работе⁷⁸ (на образцах, электролитически насыщаемых водородом при атмосферном давлении) и в работе⁷⁹ непосредственно при высоком давлении водорода. Результаты этих работ находятся в согласии с приводимыми данными.

Из сравнения рисунков 14 и 10 видно, что, как и для сплавов Ni — Fe и Ni — Co, зависимости $\sigma_0(n)$ и $\sigma_0(\Delta x_{Ni})$ для сплавов Ni — Mn качественно подобны. Введем коэффициенты $\xi = \Delta N^e/n$, связывающие между собой изменения состава и, соответственно, электронной концентрации

N^e в исходных сплавах с изменениями n , приводящими к одинаковым изменениям σ_0 . Из сопоставления значений $\sigma_0(n)$ для растворов $Ni_{80}Mn_{20}$ — Н и $Ni_{70}Mn_{30}$ — Н, отмеченных ромбиками на рис. 14, с приведенными в ⁶⁸ значениями $\sigma_0(x_{Mn})$ для сплавов Ni — Mn получим $\xi = 0,81$ и $0,48$ электрон/атом Н соответственно. Рассчитанные при этих значениях ξ кривые $\sigma_0(n)$ для сплавов $Ni_{80}Mn_{20}$ и $Ni_{70}Mn_{30}$ изображены на рис. 14 сплошными линиями. Видно, что они удовлетворительно согласуются с экспериментальными зависимостями $\sigma_0(n)$.

Итак, влияние растворенного водорода на σ_0 сплавов Ni — Mn оказывается полностью аналогичным влиянию замещения марганца на никель. В случае точек Кюри такая аналогия для сплавов с 10 и 20 ат. % Mn отсутствует: увеличение содержания никеля в сплавах Ni — Mn приводит к повышению T_c , а внедрение водорода — к понижению. Зависимости $T_c(n)$ и $T_c(x_{Ni})$ вновь становятся подобными у сплава с 30 ат. % Mn: при насыщении этого сплава водородом до $n = 0,85$ (значение σ_0 для такого состава раствора отмечено ромбиком на рис. 13, б) его точка Кюри монотонно возрастает до ~ 250 К, а сплав $Ni_{83,5}Mn_{16,5}$ (который имеет то же значение σ_0) обладает $T_c \approx 400$ К⁸⁰.

4) Система Ni — Cr — Н. Суммируя результаты, изложенные в разделах 1—3, можно сказать, что зависимости $\sigma_0(n)$ для γ -растворов на базе сплавов никеля с железом, кобальтом и марганцем аналогичны соответствующим зависимостям $\sigma_0(x_{Ni})$ для исходных бинарных сплавов. Подобная аналогия имеет место и для точек Кюри, нарушаясь лишь для сплавов Ni — Mn с 10 и 20 ат. % Mn. Совершенно иное поведение магнитных свойств было обнаружено в работе ⁸¹ на сплавах Ni — Cr, содержащих ≤ 7 ат. % Cr. Замещение хрома на никель в этих сплавах приводит к возрастанию как σ_0 (рис. 10), так и T_c^{80} , а электролитическое насыщение водородом вызывало их понижение ⁸¹.

5) Обсуждение свойств растворов Ni — Me — Н. Ранее мы подробно обсудили один предельный случай — случай растворов водорода в сильных коллективизированных ферромагнетиках (Ni — Co, Ni — Fe при $x_{Fe} \leq 0,6$), когда концентрационная зависимость магнитных свойств исходных сплавов определялась в основном степенью заполнения d-зоны, а не ее деформацией.

Другой предельный случай, когда при изменении состава сплавов сильно деформируется зонная структура, реализуется, например, в случае сплавов Ni — Cr, Ni — V. В этих сплавах возмущающий потенциал, вносимый атомами Cr и V, достаточно велик, чтобы сдвинуть виртуальные $d^5 \uparrow$ -уровни примесных атомов выше энергии Ферми (см. рис. 11, в). Электроны из этих состояний выливаются в зону проводимости, увеличивая степень заполнения d-состояний никеля, что приводит к уменьшению T_c и σ_0 . При гидрировании таких сплавов электроны, поставляемые атомами водорода, также будут в основном заполнять d-зону никеля ввиду высокой плотности ее состояний на уровне Ферми, уменьшая T_c и σ_0 . Именно такая картина и наблюдается при насыщении водородом сплавов Ni — Cr ⁸¹.

Итак, в обоих предельных случаях зонная теория ферромагнетизма позволяет объяснить наблюдаемые зависимости $\sigma_0(n)$ и $T_c(n)$ в предположении о доминирующем влиянии на магнитные свойства увеличения степени заполнения электронами d-зоны металла при его гидрировании. Обстановка со сплавами, у которых зависимости $\sigma_0(N^e)$ отклоняются от прямой линии с наклоном $\partial\sigma_0/\partial N^e \approx -1\mu_B/\text{электрон}$ лишь при значи-

тельном содержании примеси оказывается сложнее. К таким магнетикам относятся сплавы Ni — Fe с $x_{\text{Fe}} > 0,6$ и Ni — Mn с $x_{\text{Mn}} \geq 0,1$ (см. рис. 10). Эти коллективизированные ферромагнетики слабые, т. е. при $T = 0$ К значительное число дырок у них имеются как в $d \downarrow$ -, так и в $d \uparrow$ -подзоне. Вопрос о том, какую роль играет деформация зонной структуры в формировании зависимостей σ_0 (x_{Ni}) таких сплавов, в настоящее время является дискуссионным, особенно для сплавов Ni — Fe, обладающих в этом диапазоне концентраций аномальными физическими свойствами (инвариантность). Здесь уже скорее наоборот, обнаруженная аналогия в поведении σ_0 (и в большинстве случаев T_c) при увеличении содержания никеля и при гидрировании указывает на то, что в довольно широких диапазонах составов ($\Delta N^e \lesssim \xi n \lesssim 0,5$ электрон/атом) именно степень заполнения d -зоны, а не ее деформация, в основном определяет магнитные свойства исходных сплавов (без водорода). Действительно, допустим, что отклонения при значениях N^e , меньших некоторого предельного значения $N_{\text{пр}}^e$, от прямой

$$\sigma_0(N^e) \approx \sigma_0^{\text{Ni}} + (N^e - N_{\text{Ni}}^e) \mu_B, \quad (4.6)$$

хорошо описывающей поведение спонтанной намагниченности сильных коллективизированных ферромагнетиков с г. ц. к. решеткой, у сплавов Ni — Fe и Ni — Mn обусловлены резкими (происходящими в интервале $\Delta N^e \ll 0,5$ электрон/атом) и качественно различными изменениями зонной структуры. Эксперимент показывает, что для обеих групп сплавов влияние водорода на σ_0 сплавов с $N^e < N_{\text{пр}}^e$ полностью эквивалентно влиянию увеличения их электронной концентрации. Особенно ярко эта эквивалентность иллюстрируется совпадением максимальных значений σ_0^{max} на зависимостях $\sigma_0(n)$ для растворов $\text{Ni}_{32,5}\text{Fe}_{67,5} - \text{H}$ (рис. 12, $\sigma_0^{\text{max}} \approx 1,85 \mu_B/\text{атом}$) и $\text{Ni}_{80}\text{Mn}_{20} - \text{H}$ (рис. 14, а, $\sigma_0^{\text{max}} \approx 0,8 \mu_B/\text{атом}$) с максимальными значениями на соответствующих зависимостях $\sigma_0(N^e)$ для сплавов Ni — Fe и Ni — Mn (рис. 10). Следовательно, влияние водорода на зонную структуру сплавов Ni — Fe оказывается обратным влиянию замещения никеля на железо, а сплавов Ni — Mn — на марганец, т. е., в соответствии с исходным предположением, качественно различным. Но это представляется слишком маловероятным: вся совокупность экспериментальных и теоретических данных показывает, что водород должен слабо деформировать d -зону, сформированную атомами переходного металла, и лишь увеличивать степень ее заполнения электронами.

Таким образом, анализ влияния водорода на магнитные свойства сплавов Ni — Fe и Ni — Mn приводит к выводу, что отклонение зависимостей этих сплавов от (4.6) обусловлено не резким изменением структуры d -зон или характера обменного взаимодействия в диапазоне «аномального» поведения зависимостей $\sigma_0(N^e)$, а по меньшей мере изменениями, постепенно накопившимися в широких интервалах концентраций порядка полного содержания железа и марганца в сплавах. Следует отметить, что концентрационная зависимость этих изменений значительно слабее в случае легирования никеля железом, где потребовалось $\Delta N^e = (Z_{\text{Ni}} - Z_{\text{Fe}}) x_{\text{Fe}} \approx 2 \cdot 0,6 = 1,2$ электрон/атом, чтобы зависимость $\sigma_0(N^e)$ начала отклоняться от (4.6), чем в случае легирования марганцем, где ΔN^e составляет $\approx 3 \cdot 0,1 = 0,3$ электрон/атом. Вероятно, более сильная деформация зонной структуры никеля при легировании его марганцем, чем железом, и приводит к тому, что в отличие от всех изученных сплавов Ni — Fe, для сплавов Ni — Mn с 10 и 20 ат. % Mn не наблюдается аналогии в изменении точек Кюри при изменении состава и при насыщении водородом.

в) Растворы $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35} - \text{H}$.

Сплавы $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ (проценты весовые) являются классической системой, на примере которой в течение многих лет изучались вопросы конкуренции ферро- и антиферромагнитного упорядочения в г. ц. к. металлах. Эта система предоставила редкую возможность последовательно проследить за влиянием водорода на оба типа магнитного упорядочения в рамках одной и той же группы объектов.

Замещение никеля марганцем в системе $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ приводит к понижению точки Кюри от $T_c = 467 \text{ K}$ для сплава $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ до гелиевых температур для сплава с $\sim 10\%$ Mn. При более высоком содержании марганца в системе возникает антиферромагнитное упорядочение, и точка Нееля монотонно возрастает до $T_N = 442 \text{ K}$ для сплава $\text{Fe}_{65}\text{Mn}_{35}$. Как ферро-, так и антиферромагнитно упорядоченные сплавы проявляют аномалии физических свойств, характерные для инваров, см. ^{82, 83}.

Развитая авторами настоящего обзора техника сжатия водорода до 70 кбар позволила получить γ -растворы составов до $n \sim 1$ для сплавов во всем интервале концентраций от $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ до $\text{Fe}_{65}\text{Mn}_{35}$ ⁸⁴. Зависимости $\sigma_0(n)$ и $T_c(n)$ для растворов $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{Mn} - \text{H}$ приведены на рис. 15. При насыщении водородом сплавов $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ наблюдается следующая картина. Точки Нееля антиферромагнитных сплавов понижаются, при определенной концентрации водорода n_f возникает ферромагнитное упорядочение, и затем точки Кюри ферромагнитных растворов монотонно возрастают. Следовательно, изменение магнитных свойств сплавов $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ при гидрировании оказалось аналогичным их изменению при замещении марганца никелем (что увеличивает электронную концентрацию N_e). Как было показано в работе ⁸⁵, при насыщении водородом сплава $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{31}\text{Mn}_3$ (проценты атомные) форма его мессбауэровского спектра также приближается к форме спектра для сплава $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$.

Введем коэффициенты подобия ζ для зависимостей магнитных свойств сплавов с водородом и без него. Если предположить, что как концентрационная зависимость магнитных свойств псевдобинарной системы $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$, так и зависимость этих свойств от содержания водорода в сплавах определяется главным образом изменением степени заполнения d-зоны, то должна существовать общая для всех этих сплавов и растворов водорода на их основе эффективная электронная концентрация N_e^e , при которой возникает ферромагнитное упорядочение. Полагая, что величины

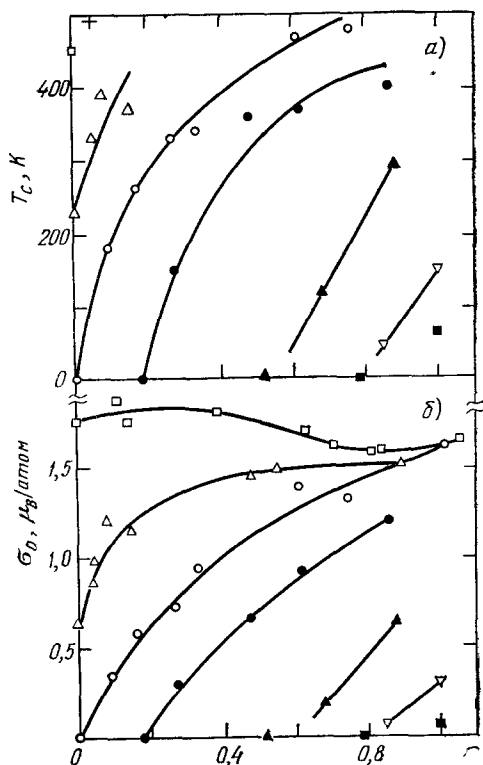


Рис. 15. Зависимости $\sigma_0(n)$ и $T_c(n)$ для растворов водорода в г. ц. к. сплавах $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ ⁸⁴. Обозначения как на рис. 16.

Т а б л и ц а III

Параметры для растворов водорода в сплавах $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$

| Вес. % Mn | T_c , К | T_N , К | N^e , электрон/атом | $N_f^e - N^e$, электрон/атом | n_f | ζ , электрон/атом |
|-----------|-----------|-----------|--------------------------|----------------------------------|-------|----------------------------|
| 0 | 467 | — | 8,68 | —0,33 | — | — |
| 4,5 | 228 | — | 8,54 | —0,19 | — | — |
| 10 | — | — | 8,38 | —0,03 | 0 | — |
| 17 | — | 160 | 8,17 | 0,18 | 0,18 | 1,00 |
| 24 | — | 253 | 7,97 | 0,38 | 0,58 | 0,66 |
| 29 | — | 431 | 7,82 | 0,53 | 0,81 | 0,65 |
| 35 | — | 442 | 7,62 | 0,70 | 0,94 | 0,74 |

$\zeta = (N_f^e - N^e)/n_f$; $N_f^e = 8,35$ электрон/атом сплава Fe—Ni—Mn.

ζ мало различаются для изученных сплавов, из равенства

$$N^e + \langle \zeta \rangle n_f = N_f^e,$$

используя значения N^e и n_f , приведенные в табл. III, методом наименьших квадратов получим $\langle \zeta \rangle = 0,7$ электрон/атом Н и $N_f^e = 8,35$ электрон/атом. Величины $N_f^e - N^e$ и $\zeta = (N_f^e - N^e)/n_f$ также приведены в табл. III. Видно, что знак и порядок величины полученных таким образом значений ζ согласуются с предположением о доминирующей роли степени заполнения d -зоны в формировании зависимостей магнитных свойств изученных сплавов от состава по никелю и водороду.

Результаты исследования растворов водорода в сплавах $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ не только служат подтверждением развитых ранее взглядов на характер влияния водорода на магнитные свойства переходных металлов, но и позволяют выявить новые аспекты этого влияния. Дело в том, что магнитные свойства сплавов $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ ^{82, 83} и растворов водорода на их основе⁸⁴ хорошо описываются уравнениями теории очень слабого коллективизированного ферромагнетизма^{86, 87}. Из этих уравнений, в частности, следует, что для слабых коллективизированных ферромагнетиков

$$\frac{T_c}{\sigma_0} = \frac{1}{2\pi k_B \mathcal{N}'(\epsilon_F)} \left[\frac{3v_f^2 - v_2}{v_f^2 - v_2} \right]^{1/2}, \quad (4.7)$$

где k_B — константа Больцмана, $\mathcal{N}'(\epsilon_F)$ — плотность состояний на парамагнитном уровне Ферми ϵ_F , а $v_m = \mathcal{N}'^{(m)}(\epsilon_F)/\mathcal{N}'(\epsilon_F)$. У г. ц. к. ферромагнетиков уровень Ферми проходит вблизи максимума на кривой плотности состояний $\mathcal{N}'(\epsilon)$ ⁶⁸, что приводит к $v_2 \leq 0$. При $v_2 \leq 0$ значения множителя в формуле (4.7), заключенного в квадратные скобки, слабо зависят от величины входящих в него параметров, изменяясь от 3 при $v_2 = 0$ до 1 при $v_2 \rightarrow -\infty$. В случае параболической формы зоны этот множитель равен 2. Таким образом, зная T_c и σ_0 , для слабого коллективизированного ферромагнетика можно оценить и плотность состояний на парамагнитном уровне Ферми

$$\frac{T_c}{\sigma_0} \approx 1/\sqrt{2} \cdot \pi k_B \mathcal{N}'(\epsilon_F). \quad (4.8)$$

Зависимость T_c (σ_0) для системы $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ показана на рис. 16. Видно, что значения T_c изученных образцов как функция σ_0 ложатся при-

близительно на одну кривую (чтобы показать, как сильно могут отклоняться друг от друга зависимости $T_c(\sigma_0)$ для разных коллективизированных ферромагнетиков, на рис. 15 ромбиком нанесена также точка и для никеля). Из формулы (4.8) следует, что наличие общей для всех сплавов $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{Mn}$ и растворов водорода на их основе зависимости $T_c(\sigma_0)$ является свидетельством однозначной связи значений T_c и σ_0 этих материалов с $\mathcal{N}'(\epsilon_F)$ на парамагнитном уровне Ферми.

Этот результат хорошо коррелирует со всей совокупностью фактов, указывающих на слабую деформацию d-зон и малые изменения зависимостей обменного взаимодействия от степени заполнения d-зоны при гидрировании г. ц. к. сплавов никеля, в том числе инваров $\text{Ni} - \text{Fe}$. Действительно, если отбросить возможность случайных совпадений, то для того, чтобы слабые коллективизированные ферромагнетики при одинаковой плотности состояний $\mathcal{N}'(\epsilon_F)$ на парамагнитном уровне Ферми в широком интервале значений $\mathcal{N}'(\epsilon_F)$ имели равные точки Кюри и равные значения спонтанной намагниченности, необходимо выполнение сразу нескольких условий: 1) должна быть одинакова форма d-зон этих ферромагнетиков; 2) одинакова степень заполнения d-зон; 3) одинаков относительный сдвиг $d\uparrow$ - и $d\downarrow$ -подзон

$\Delta = I\sigma$ при всех температурах, т. е. равны параметры I эффективного обменного взаимодействия. Следовательно, приведенные на рис. 16 результаты для сплавов $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ свидетельствуют в пользу того, что как при замещении марганца на никель в этой псевдобинарной системе, так и при насыщении сплавов водородом изменение магнитных свойств обусловлено главным образом увеличением степени заполнения d-зоны, причем феноменологические коэффициенты $\xi < 1$ электрон/атом H для растворов $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{Mn} - \text{H}$ близки к значениям η числа электронов, поставляемых атомами водорода выше уровня Ферми.

Такие выводы позволяют в определенной степени прояснить и один из наиболее сложных вопросов, возникающих при обсуждении влияния водорода на магнитные свойства переходных металлов — вопрос о роли объемных эффектов: сплавы $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$, как и сплавы $\text{Ni} - \text{Fe}$ с $x_{\text{Fe}} \geq 0,6$, относятся к инварам, характерной чертой которых является сильная зависимость магнитных свойств от объема.

На рис. 17 сплошной линией изображена зависимость $\sigma_0(N^e)$ для г. ц. к. сплавов $\text{Ni} - \text{Fe}$ при $P = 1$ бар. Штриховыми линиями показаны аналогичные зависимости при $P = -50$ и $+50$ кбар, рассчитанные в предположении о линейной зависимости σ_0 от объема с использованием экспериментальных значений $(1/\sigma_0)(\partial\sigma_0/\partial P)_{\text{ин}}$, полученных в условиях всестороннего сжатия^{47, 77}. При $N^e \leq 9$ электрон/атом наклон зависимости $\sigma_0(N^e)$ для $P = -50$ кбар резко увеличивается. Например, при

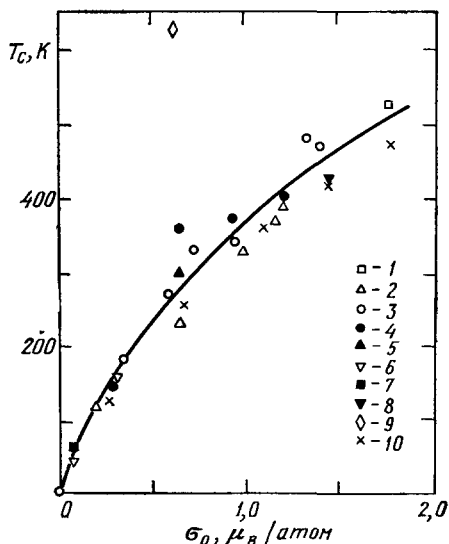


Рис. 16. Точки Кюри T_c в зависимости от спонтанной намагниченности σ_0 при $T = 0$ К.

1—7 — γ -растворы водорода в сплавах $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ ⁵¹ (1—0; 2—4,5; 3—10; 4—17, 5—24; 6—29; 7—35 вес. % Mn); 8 — сплав $\text{Ni} - \text{Fe}$, содержащий 67,5 ат. % $\text{Fe}^{45, 46}$; 9 — никель; 10 — сплавы $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ ⁵².

уменьшении N^e от 8,9 до 8,7 электрон/атом σ_0 возрастает на $\sim 0,9 \mu_B/\text{атом}$. Если коллективизированный ферромагнетик сильный (а количество дырок в d-зонах г. п. к. сплавов на базе никеля таково, что они обязаны становиться сильными ферромагнетиками, когда намагниченность достигает

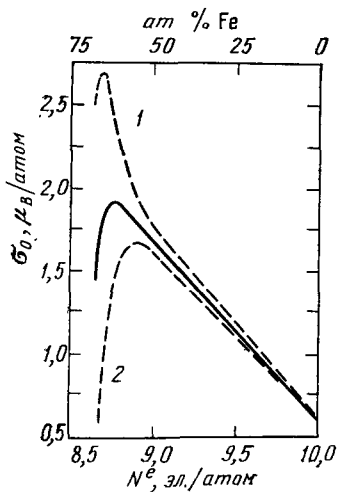


Рис. 17. Концентрационные зависимости σ_0 для сплавов Ni — Fe.

Сплошная кривая — при $P = -1$ бар 67,68; 1 — расчетная кривая для $P = -50$ кбар; 2 — для $P = +50$ кбар (см. гл. 3).

значений $\sigma_0(N^e) \sim \sigma_0^{\text{Ni}} + (N^e - 10) \mu_B$, изменение степени заполнения d-зоны на $\Delta N^e = 8,9 - 8,7 = 0,2$ электрон/атом приводит к повышению σ_0 лишь на $\sim 0,2 \mu_B/\text{атом}$. Повышение σ_0 на оставшиеся $\sim (0,9 - 0,2) = 0,7 \mu_B/\text{атом}$ может произойти только вследствие дополнительного уменьшения числа электронов в d-зоне [за счет другого механизма, например, перехода $\sim 0,7$ электрон/атом в s-зону. Последнее маловероятно, так как такое число электронов сравнимо с полным числом занятых состояний в s-зоне.

Итак, чтобы изображенная на рис. 17 зависимость $\sigma_0(N^e)$ при $P = -50$ кбар могла реализоваться, это давление должно приводить просто к катастрофическим изменениям зонной структуры (и обменного взаимодействия) в инварных сплавах. Растворение $n \sim 1$ водорода в таких сплавах вызывает увеличение объема, эквивалентное действию отрицательного давления ~ 150 кбар, и в то же время, как мы видели, слабо изменяет форму d-зоны и зависимость параметра обменного взаимодействия от степени ее заполнения. Напомним, что и при гидрировании инваров Ni — Fe с 66,1 и 67,5 ат. % Fe

их спонтанная намагниченность не поднимается выше значения $\sigma_0^{\text{max}} \sim 1,9 \mu_B/\text{атом}$, максимального для сплавов Ni — Fe без водорода, см. рис. 12. Поскольку сжатие инваров приводит к сильному уменьшению σ_0 (см. рис. 17, кривая 2), напрашивается вывод о несимметричности зависимости $\sigma_0(V)$ относительно объема V_0 при $P \sim 1$ бар: при $V < V_0$ намагниченность растет с увеличением V , при $V \sim V_0$ достигает стационарного значения и далее практически не изменяется.

Интересно, что в отличие от зависимостей $\sigma_0(n)$, зависимости $T_c(n)$ для изученных сплавов Ni — Fe оказывается возможным объяснить, считая основным эффектом при внедрении водорода именно увеличение объема и используя зависимости $T_c(V)$, полученные в условиях сжатия, см. 51. Как показано в работе 88, наблюдаемые значения $T_c(n)$ можно объяснить зависимостью точек Кюри только от объема также и при насыщении водородом интерметаллидов Y — Fe и Ce — Fe. Однако по крайней мере в случае сплавов никеля такие факты, как возможность описания зависимостей $T_c(n)$ в рамках модели жесткой d-зоны с разумными значениями η и неправоподобно завышенные оценки для значений σ_0 растворов водорода в инварных сплавах при учете объемных эффектов (с использованием значений $\partial \sigma_0 / \partial V$, полученных в условиях сжатия), заставляют сомневаться в физическом содержании оценок влияния объемных изменений и на точки Кюри.

Суммируя изложенное, следует констатировать, что вопрос о роли объемных эффектов в изменении магнитных свойств переходных металлов при гидрировании оказался нетривиальным и предоставляет интересное поле для дальнейших исследований.

г) Применимость модели жесткой d-зоны для описания магнитных свойств других растворов Me — H

1) Растворы водорода в г.ц.к. сплавах на базе 3d-металлов. Представление о водороде как о доноре дробного числа электронов в слабо деформируемую d-зону металла-растворителя, явившееся одним из наиболее существенных результатов изучения магнитных свойств γ -растворов Ni — Me — H, дает возможность по меньшей мере качественно предсказать поведение этих свойств для целого ряда систем. Например, с ростом n должны понижаться σ_0 и T_c сильных коллективизированных ферромагнетиков (Ni — Cu, Ni — Zn, Co — Fe; для сплавов Ni — Cu это подтверждено экспериментально, см. ^{89, 90, 51}) и сплавов, у которых $\partial\sigma_0/\partial N^e > 0$ при малом содержании примеси (Ni — V, Co — Mn, Co — Cr). Вследствие большой плотности состояний на уровне Ферми никеля и кобальта электроны растворяющегося водорода должны заполнять d-зону и в г.ц.к. сплавах этих металлов с непереходными элементами (Ni — Al, Ni — Ge, Ni — Sb и т. д.), опять-таки понижая σ_0 и T_c . Повышение σ_0 при увеличении концентрации водорода должно, по-видимому, наблюдаться лишь для тех сплавов с $\partial\sigma_0/\partial N^e > 0$, у которых отклонение зависимостей $\sigma_0(N^e)$ от (4.6) появляется лишь при большом содержании примеси, т. е. в значительной мере обусловлено степенью заполнения d-зоны (сплавы Ni — Fe с $x_{Fe} > 0,6$; Ni — Mn с $x_{Mn} > 0,1$).

2) Растворы водорода в 3d-металлах с г.п.у. решеткой. Необходимым условием использования модели жесткой d-зоны для описания магнитных свойств растворов Me — H является знание того, как зависят эти свойства от степени заполнения d-зоны у исходных материалов (без водорода). В случае г.ц.к. металлов такую информацию можно получить, например, из зависимостей $\sigma_0(N^e)$ и $T_c(N^e)$ для сплавов 3d-металлов, близко расположенных в таблице Менделеева, свойства которых хорошо описываются в рамках модели жесткой зоны. Концентрационные зависимости магнитных свойств для сплавов с г.п.у. кристаллической решеткой исследованы значительно слабее, прежде всего вследствие относительно узких интервалов взаимной растворимости 3d-металлов в гексагональных фазах. Однако при $N^e \geq 7,7$ электрон/атом эти зависимости для г.п.у. и г.ц.к. сплавов, по-видимому, подобны, что дает ключ для обсуждения свойств ϵ -растворов водорода по крайней мере в железе ($N^e = 8$ электрон/атом) и кобальте ($N^e = 9$ электрон/атом) ⁶⁵. Действительно, значения σ_0 г.ц.к. сплавов 3d-металлов, близко расположенных в периодической таблице, как функция N^e ложатся на единую кривую (см. рис. 10). При уменьшении N^e до $\approx 8,8$ электрон/атом σ_0 приблизительно линейно возрастает с наклоном $\partial\sigma_0/\partial N^e \approx -1\mu_B/\text{электрон}$ (сплавы Ni — Cu, Ni — Co, Ni — Fe), достигает максимума и начинает уменьшаться. При $N^e \approx 8,35$ электрон/атом сплавы становятся парамагнитными вплоть до гелиевых температур, затем возникает антиферромагнитное упорядочение, и точка Нееля монотонно повышается вплоть до $T_N \approx 440$ К при $N^e = 7,65$ электрон/атом (сплавы $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$). Имеющиеся данные о магнитных свойствах г.п.у. металлов и сплавов вписываются в аналогичную схему. Г.п.у. сплавы Fe — Mn ($N^e = 7,71-7,82$ электрон/атом) являются антиферромагнетиками с точками Нееля ≈ 230 К ⁹¹. Экстраполяция со сплавов Fe — Ru и Fe — Os показывает, что при атмосферном давлении метастабильная г.п.у. модификация железа ($N^e = 8$ электрон/атом) также должна быть антиферромагнетиком, но с более низкой точкой Нееля $T_N \sim 100$ К ⁹². Г.п.у.

кобальт ($N^e = 9$ электрон/атом) является ферромагнетиком с $\sigma_0 = 1,72 \mu_B/\text{атом}$. Легирование кобальта никелем ($9 \leq N^e \leq 9,2$ электрон/атом) приводит к приблизительно линейному понижению σ_0 с наклоном $\partial\sigma_0/\partial N^e \approx -1 \mu_B/\text{электрон}$ ^{93,94}.

Полагая, что, как и в случае г. ц. к. сплавов, зависимость $\sigma_0(N^e)$ для сплавов с г. п. у. решеткой в достаточно широких областях концентраций определяется в основном изменениями N^e , обсудим теперь свойства ϵ -гидридов кобальта и железа, описанные в начале раздела 4. Внедрение водорода приводит к понижению σ_0 кобальта с начальным наклоном $\partial\sigma_0/\partial n|_{n=0} \approx -0,6 \mu_B/\text{атом H}$, что, как видно из сравнения с зависимостью $\sigma_0(N^e)$ для г. п. у. сплавов Co — Ni, согласуется с предсказаниями модели жесткой d-зоны. В случае справедливости этой модели для описания магнитных свойств растворов Fe — H увеличение концентрации водорода в г. п. у. железе должно приводить (как это наблюдалось, например, при гидрировании г. ц. к. сплавов Fe — Ni — Mn) к подавлению антиферромагнитного упорядочения, появлению при некотором значении $n = n_f$ спонтанной намагниченности и далее к монотонному возрастанию σ_0 и T_c . Обнаруженное превращение антиферромагнитного г. п. у. железа в ферромагнетик с $\sigma_0 \approx 2,2 \mu_B/\text{атом}$ и $T_c \gg 80 \text{ K}$ при растворении в нем $n \approx 0,8$ водорода качественно согласуется с такой зависимостью магнитных свойств от содержания водорода.

Для системы Fe — H можно ввести коэффициент $\zeta = \Delta N^e/n$ «эффективного» числа электронов, поставляемых водородом в d-зону металла, связывающий между собой изменения N^e и n , приводящие к одинаковому изменению магнитных свойств г. п. у. железа. По аналогии с зависимостью $\sigma_0(N^e)$ для г. ц. к. сплавов, следует ожидать, что при $8 < N^e < 9$ электрон/атом кривая $\sigma_0(N^e)$ для г. п. у. сплавов также проходит через максимум. Значит, при $n \approx 0,8$ точка $\sigma_0(N_{\text{Fe}}^e + \zeta n) \approx 2,2 \mu_B/\text{атом}$ либо попадает на продолжение линейной зависимости $\sigma_0(N^e)$ для сплавов Ni — Co (с наклоном $\phi = \partial\sigma_0/\partial N^e \approx -1 \mu_B/\text{электрон}$), либо лежит ниже этой прямой. Следовательно,

$$\sigma_0^{\text{Co}} - [N_{\text{Co}}^e - (N_{\text{Fe}}^e + \zeta n)] \phi \geq 2, 2 \mu_B/\text{атом},$$

откуда $\zeta \leq 0,6$ электрон/атом, что является разумной оценкой.

3) Растворы водорода в г. ц. к. сплавах 4d-металлов. В отличие от металлов конца 3d-ряда, 4d-металлы не обладают свойствами, достаточно просто и однозначно связанными со степенью заполнения d-зоны, что затрудняет экспериментальное изучение вопроса о статусе водорода в растворах на их основе. Можно, однако констатировать, что все имеющиеся экспериментальные данные о влиянии водорода на физические свойства этих металлов и их сплавов (электронную теплоемкость, магнитную восприимчивость, форму мёссбауэровских спектров и т. д.) получают непротиворечивое объяснение, если считать водород донором, поставляющим порядка 1 электрон/атом H в слабо деформируемую зону проводимости металла-растворителя. Подробное обсуждение этих вопросов и ссылки на оригинальные работы даны, например, в^{10, 14, 30, 95}. В данном обзоре нам хотелось бы остановиться лишь на недавно обнаруженном⁹⁶ довольно неожиданным эффекте появления локальных магнитных моментов на атомах рутения при гидрировании сплавов Pd — Ru (ранее локальные моменты у атомов 4d-металлов в металлической матрице не наблюдалось⁹⁷) и его интерпретации в рамках модели жесткой d-зоны.

Экспериментальные результаты таковы. Измерения магнитной восприимчивости и низкотемпературной теплоемкости показали, что у ис-

следованных г. ц. к. сплавов Pd — Ru, содержащих до 4 ат. % Ru (получению гомогенных сплавов с большим содержанием рутения препятствует распад твердых растворов Pd — Ru на фазы $\gamma + \epsilon$), локальные магнитные моменты отсутствуют. При насыщении этих сплавов водородом происходит изоморфный фазовый переход $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$, сопровождающийся скачкообразным увеличением концентрации водорода; величина $n_{\gamma_2}^{\min}$ — минимальной растворимости водорода в γ_2 -фазе, при $T = 100^\circ\text{C}$ составляет $\approx 0,6$ для системы Pd — H и уменьшается до $\approx 0,4$ для системы Pd₉₆Ru₄ — H. В образовавшихся гидридах Pd — Ru — H атомы рутения уже обладают локальными магнитными моментами. Величина этих моментов максимальна при $n = n_{\gamma_2}^{\min}$; дальнейшее увеличение концентрации водорода в области гомогенности γ_2 -фазы приводит к их монотонному уменьшению, а затем исчезновению (при $n \approx 0,8$).

Интервалы применимости модели жесткой зоны для описания свойств сплавов 4d-металлов значительно уже, чем в случае 3d-металлов^{95, 96}. Для сплавов палладия с ближайшими соседями в таблице Менделеева — серебром и родием — она, по-видимому, работает удовлетворительно, но уже для сплавов со следующим левым соседом — рутением — она качественно неверна. Из сравнения концентрационных зависимостей коэффициента электронной теплоемкости (пропорционального плотности состояний на уровне Ферми) при легировании палладия серебром и рутением можно сделать вывод, что добавление даже малых (0,6 ат. %) количеств рутения сдвигает уровень Ферми относительно d-зоны вверх по энергии, причем величина этого сдвига соответствует средней скорости заполнения d-зоны палладия $\partial N^e / \partial x_{\text{Ru}} \approx 1,3$ электрон/атом Ru (напомним, что в случае справедливости модели жесткой зоны добавление рутения в палладий должно, напротив, приводить к опустошению d-зоны с $\partial N^e / \partial x_{\text{Ru}} = Z_{\text{Ru}} - Z_{\text{Pd}} = -2$ электрон/атом Ru). В рамках теории Фриделя⁷¹ это означает, что виртуальные связанные d-состояния атомов рутения заметно выступают над уровнем Ферми палладия, и часть электронов из этих состояний выливается в его зону проводимости.

Атомы рутения в сплавах Pd — Ru не обладают локальными магнитными моментами. Следовательно, виртуальные d-уровни этих атомов не расщепляются на подуровни с противоположным направлением спина

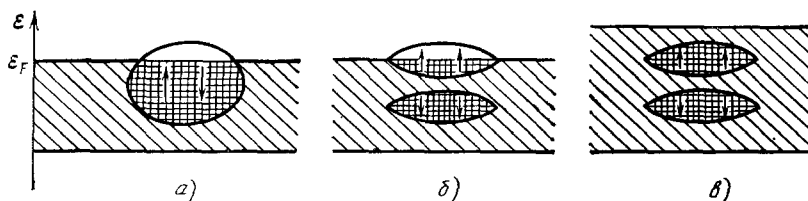


Рис. 18. Схема, иллюстрирующая поведение виртуальных связанных состояний атомов рутения в γ -растворах Pd — Ru — H⁹⁶

а) $n = 0$; б) $n \gtrsim n_{\gamma_2}^{\min}$; в) $n \gtrsim 0,8 \gg n_{\gamma_2}^{\min}$.

(эта ситуация схематически показана на рис. 18, а), поскольку обменная энергия такого расщепления меньше энергетического уширения этих уровней из-за гибридизации с состояниями зоны проводимости. При образовании гидридов γ_2 возникает расщепление виртуальных уровней рутения (рис. 18, б), и вследствие различной степени заполнения подуровней $d \uparrow$ и $d \downarrow$ на атомах рутения появляются локальные магнитные моменты. Согласно^{95, 96} причиной возникновения расщепления может быть умень-

шение энергетического уширения виртуальных уровней атомов рутения из-за уменьшения степени их гибридизации с состояниями зоны проводимости палладия при образовании гидридов, так как при этом виртуальные уровни сдвигаются в область энергий с малой плотностью состояний палладия. Основанием для такого заключения явился экспериментальный факт, что при образовании γ_2 -фазы растворов Pd — Ru — H, как показали измерения электронной теплоемкости, d-зона палладия оказывается целиком заполненной, и уровень Ферми, пересекающий d-подуровни рутения, попадает в область энергий, где имеются практически лишь состояния s-типа с низкой плотностью. Ввиду малой плотности состояний вблизи уровня Ферми увеличение концентрации водорода (и соответственно электронной концентрации) в области гомогенности γ_2 -фазы растворов Pd — Ru — H приводит к быстрому повышению энергии Ферми. Виртуальные d-состояния атомов рутения постепенно заполняются, величина нескомпенсированных локальных моментов монотонно падает, и, когда d-подуровни оказываются заполненными целиком, локальные моменты исчезают (рис. 18, в).

4) Растворы Ni — Fe — C. Как видно из изложенного в разделе 2, приближение жесткой d-зоны, несмотря на свою простоту, оказалось полезным инструментом для объяснения, а иногда и предсказания, свойств растворов водорода в целом ряде переходных металлов и их сплавов. Имеющиеся экспериментальные данные о влиянии углерода на магнитные свойства сплавов Ni — Fe^{97, 98} позволяют рассмотреть вопрос о применимости этого приближения и для описания свойств растворов внедрения Me — C — ближайшего аналога растворов Me — H.

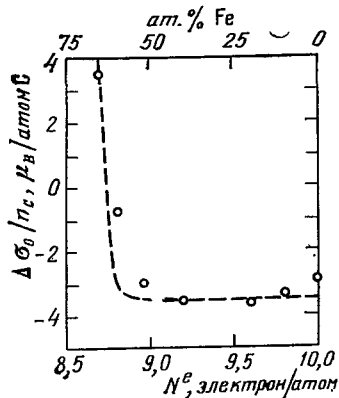


Рис. 19. Зависимость $\Delta\sigma_0/n_C$ изменения спонтанной намагниченности σ_0 при $T = 0$ К при легировании углеродом г. ц. к. сплавов Ni — Fe от электронной концентрации сплавов N^{e97} .

n_C — атомное отношение углерод/металл. Пунктиром изображена расчетная кривая для $\xi_C = 3,5$ электрон/атом C (см. раздел г) гл. 4).

На рис. 19 показано изменение σ_0 г. ц. к. сплавов Ni — Fe при внедрении в них $n_C \approx 0,01$ углерода⁹⁷. Видно, что для сплавов, содержащих до ≈ 55 ат. % Fe ($N^e \geq 8,9$ электрон/атом) растворение углерода вызывает понижение спонтанной намагниченности, причем значения $\Delta\sigma_0/n_C$ слабо зависят от концентрации сплавов Ni — Fe и лежат в интервале -3 — $-3,5 \mu_B/\text{атом C}$. При дальнейшем увеличении содержания железа в сплавах значения $\Delta\sigma_0/n_C$ быстро возрастают и при $x_{Fe} \geq 0,63$ ($N^e \leq 8,74$ электрон/атом) становятся положительными. Из сравнения с приведенной на рис. 10 зависимостью $\sigma_0(N^e)$ для сплавов Ni — Fe видно, что именно так и должен зависеть от концентрации сплавов Ni — Fe начальный наклон зависимостей $\sigma_0(n_C)$, если основной эффект при внедрении атомов углерода связан (как и в случае внедрения атомов водорода) с увеличением степени заполнения 3d-зоны металла — растворителя.

Обращает на себя внимание величина наклона $\Delta\sigma_0/n_C \approx \approx -(3 - 3,5)\mu_B/\text{атом}$ для сплавов Ni — Fe с $x_{Fe} \leq 0,55$, являющихся сильными коллективизированными ферромагнетиками. Углерод, в отличие от водорода, имеет 4 валентных электрона, и если бы для описания твердых растворов Ni — Fe — C была справедлива модель жесткой зоны («катионная» модель), растворение углерода в этих сплавах должно было бы приводить к уменьшению спонтанной намагниченности с наклоном $\partial\sigma_0^*/\partial n_C \approx -4\mu_B/\text{атом C}$. Представляется вполне вероятным, что наблюдаемое отличие экспериментальных значений $\Delta\sigma_0/n_C$ от $\partial\sigma_0^*/\partial n_C$ обусловлено тем, что валентные состояния углерода, как и валентные состояния водорода, сильно гибридизуются с s-состояниями зоны проводимости металла-растворителя, приводя к понижению их энергии. Часть электронов, поставляемых атомами углерода в зону проводимости, расходуется на заполнение возникающих таким образом дополнительных состояний ниже уровня Ферми, и углерод оказывается донором дробного числа электронов $n_C < 4$ электрон/атом C в d-зону металла (напомним, что ввиду высокой плотности d-состояний на уровне Ферми переходных металлов практически все электроны с энергией выше ϵ_F будут попадать в d-зону).

По аналогии с тем, как это делалось в случае систем Me — H, введем коэффициент $\zeta_C = \Delta N^e/n_C$ «эффективного» числа электронов, поставляемых атомами углерода в d-зону сплавов Ni — Fe. Тогда, используя приведенную на рис. 10 зависимость $\sigma_0(N^e)$ для сплавов Ni — Fe, можно в приближении жесткой d-зоны оценить значения $(\Delta\sigma_0/n_C)_{\text{расч}} = [\sigma_0(N^e + \zeta_C n_C) - \sigma_0(N^e)]/n_C$ для растворов Ni — Fe — C. Расчетная кривая при $\zeta_C = 3,5$ электрон/атом C и $n_C = 0,01$ показана на рис. 19 штриховой линией и удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями $\Delta\sigma_0/n_C$ для всех изученных в работе⁹⁷ растворов Ni — Fe — C.

Имеющиеся данные о влиянии углерода на точки Кюри инварных сплавов Ni — Fe ($x_{Fe} \geq 0,6$) собраны воедино в работе⁹⁸. Углерод, как и водород, повышает точки Кюри инваров. Экспериментальные данные обнаруживают большой разброс, но порядок величины эффекта согласуется с предсказаниями модели жесткой d-зоны.

5. О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ ВОДОРОДА В СПЛАВАХ ПАЛЛАДИЯ

После того как в 1972 г. Скошкевич⁹⁹ открыл существование сверхпроводимости у гидрида палладия, изучению сверхпроводящих свойств растворов водорода в палладии и его сплавах было уделено и продолжает уделяться так много внимания, что в обзоре, посвященном свойствам гидридов переходных металлов, теперь просто невозможно не коснуться этой темы. Однако обсуждение будет вестись совершенно в ином плане, чем в предыдущем разделе при рассмотрении магнитных свойств растворов Me — H. Накопленный обширный экспериментальный и теоретический материал показывает, что физическая природа возникновения сверхпроводимости в системах Pd — H и Pd — Me — H весьма сложна, и в ближайшее время вряд ли следует ожидать появления достаточно простой модели для описания даже концентрационных зависимостей температуры T_K их перехода в сверхпроводящее состояние, поскольку для оценки T_K необходимо детальное знание электронного и фононного спектров раствора, а водород сильно изменяет как то, так и другое. Подробный обзор и обсуждение имеющихся данных по сверхпроводящим свойствам растворов Me — H можно найти в работах^{8, 9, 100, 101}. Мы же остановимся лишь на вопросе о различного рода структурных неустойчивостях в экспериментально получаемых растворах Me — H, которые, как

показали последние исследования, могут играть существенную роль в возникновении сверхпроводимости с аномально высокими T_K по крайней мере в случае гидрирования сплавов палладия с благородными металлами.

В растворах Pd — H сверхпроводимость возникает при $n \geq 0,8$ ⁹⁹. Дальнейшее увеличение содержания водорода, как было показано в целом ряде работ, приводит к монотонному возрастанию температуры перехода в сверхпроводящее состояние до $T_K \approx 8,8$ К при $n = 1$, см¹⁰⁰ (на рис. 20 эта зависимость показана штриховой линией). Еще более высоких значений T_K порядка 13—17 К удалось достичь при имплантации водорода в сплавы палладия с благородными металлами — медью, серебром и золотом¹⁰². Как в случае палладия, так и в этих сплавах при определенной дозе облучения образующийся тонкий (~ 1500 Å) водородосодержащий слой металла становился сверхпроводящим, при дальнейшем облучении T_K возрастала, достигала максимального значения T_K^m и начинала уменьшаться. В свою очередь зависимости T_K^m от содержания легирующего элемента в палладии для каждой из бинарных систем Pd — Cu, Pd — Ag и Pd — Au также имели вид кривых с максимумом, причем максимальные значения T_K^{mm} составляли $\approx 16,6$; 15,6 и 13,6 К соответственно для

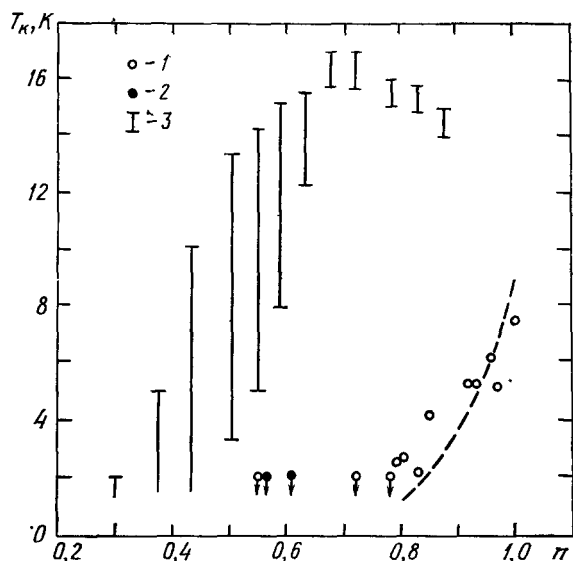


Рис. 20. Зависимости температуры T_K перехода в сверхпроводящее состояние от атомного отношения водород/металл n

1 — для растворов $Pd_{80}Ag_{20} - H$ ¹⁰³; 2 — $Pd_{80}Cu_{20} - H$ ¹⁰³ (значки со стрелками показывают, что у этих образцов сверхпроводимость отсутствует при $T \geq 2$ К); 3 — $Pd_{80}Au_{20} - H$ ¹⁰² (указаны интервалы, в которых сопротивление образцов изменяется от 90 до 10% значения остаточного сопротивления нормальной фазы). Штриховая кривая — зависимости $T_K(n)$ для растворов Pd — H¹⁰⁰.

сплавов $Pd_{55}Cu_{45}$, $Pd_{70}Ag_{30}$ и $Pd_{84}Au_{16}$. Типичная зависимость $T_K(n)$ при имплантации водорода в сплав $Pd_{55}Cu_{45}$ приведена на рис. 20 (точность оценки концентрации водорода $\delta n \sim 15\%$). Зависимости $T_K(n)$ для растворов $Pd_{70}Ag_{30} - H$ и $Pd_{84}Au_{16} - H$ имеют аналогичный характер, изменяется лишь значение оптимальной концентрации водорода, при которой достигается максимальное значение T_K ($n_{opt} \approx 0,7$; 0,8 и 0,9 соответственно в случае сплавов с Cu, Ag и Au).

Использование техники сжатия водорода до высоких давлений позволило авторам настоящего обзора получить макроскопические образцы

гидридов сплавов палладия с благородными металлами. Оказалось, что если для растворов $\text{Pd} - \text{H}$, полученных имплантацией, значение T_K^m хорошо согласуется с максимальными значениями T_K (при $n \rightarrow 1$) для массивных гомогенных образцов (см. ¹⁰⁰), то в случае растворов палладий — благородный металл — водород такого согласия не наблюдается. Исследование сплавов $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}$ и $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ (составов, близких к оптимальным для получения максимальных значений T_K при имплантации водорода), насыщенных водородом при $P_{\text{H}_2} \leq 70$ кбар, показало ¹⁰³, что зависимость $T_K(n)$ для твердых растворов $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20} - \text{H}$ при $n \leq 1$ близка к таковой для растворов $\text{Pd} - \text{H}$, а в системе $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40} - \text{H}$ при $n \leq 0,6$ и $T \geq 2$ К сверхпроводимость отсутствует (см. рис. 20).

Наши результаты показывают, таким образом, что аномально высокие значения T_K , полученные при имплантации водорода в сплавы палладия с благородными металлами, обусловлены особенностями возникающих в процессе имплантации метастабильных состояний. Следует отметить, что в настоящее время нет единой точки зрения на то, как должно влиять на T_K легирование палладия благородными металлами в случае образования растворов водорода на базе г. ц. к. решетки металла. Например, согласно теоретическим оценкам работ ¹², ¹⁰¹, температура сверхпроводящего перехода должна при этом повышаться, а согласно теоретическим оценкам работы ¹⁰⁴ и оценкам, сделанным в работе ¹⁰⁵ на основании экспериментального изучения низкотемпературной теплоемкости несверхпроводящих твердых растворов $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20} - \text{H}$ — понижаться. Возможность существенной роли неустойчивости кристаллической решетки (вследствие смягчения некоторых фононных мод и, соответственно, увеличения константы электрон-фононного взаимодействия) в получении высоких T_K при имплантации водорода в сплавы палладия с Cu, Ag и Au отмечалась Стрицкером ¹⁰², ¹⁰⁰, обнаружившим интересную особенность зависимости их T_K^m от дозы имплантированного водорода ψ . У сплавов $\text{Pd} - \text{Cu}$ и $\text{Pd} - \text{Ag}$ составов, близких к оптимальным ($T_K^m > 15$ К), монотонное возрастание T_K по мере увеличения ψ иногда сменялось внезапным ее падением и исчезновением сверхпроводимости при $T > 1$ К, а остаточное сопротивление $R_{\text{ост}}$ скачком уменьшалось на 10–20%. Дальнейшее увеличение ψ приводило к монотонному понижению $R_{\text{ост}}$, но появления сверхпроводимости при $T > 1$ К больше уже не наблюдалось. Стрицкер объяснил это образованием новой несверхпроводящей фазы, обладающей меньшим значением $R_{\text{ост}}$.

Таким образом, причины появления сверхпроводимости с аномально высокими значениями T_K при имплантации водорода в сплавы палладия с благородными металлами оказались тесно связанными именно со структурными особенностями этих систем. Напомним, что изученные растворы Me — H на базе переходных металлов VI–VIII групп имели лишь либо г. ц. к., либо г. п. у. подрешетку металла. Поскольку сами сплавы палладий — благородный металл уже обладают г. ц. к. структурой, структура гипотетической новой фазы, образующейся при имплантации водорода, должна, следовательно, отличаться от наблюдавшихся ранее. Исследование твердых растворов $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40} - \text{H}$, насыщенных водородом при высоком давлении, действительно привело к обнаружению в них нового фазового превращения, сопровождающегося тетрагональным искажением г. ц. к. подрешетки металла ¹⁰⁶.

Изучение изобар электросопротивления сплава $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ в атмосфере водорода в интервале давлений от 5 до 20 кбар показало, что при нагреве выше $T^* \sim 220^\circ\text{C}$ в образцах происходит необратимый фазовый переход, причем сопротивление в процессе перехода сильно понижается. Кинетика

этого перехода весьма вялая: даже при $T = 350^\circ\text{C}$ дрейф сопротивления продолжается десятки часов. При рентгеновском исследовании было установлено, что металлическая подрешетка образцов $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40} - \text{H}$, полученных выдержкой при $T = 200^\circ\text{C} < T^*$, $5 \leq P_{\text{H}_2} \leq 20$ кбар и имевших составы $n \leq 0,47$, сохраняет г. ц. к. симметрию, причем значения ΔV_0 скачка объема элементарной ячейки сплава $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ при гидрировании удовлетворительно согласуется с приведенной в работе⁵² (см. рис. 9) зависимостью $\Delta V_0(n)$ для γ -растворов водорода на базе палладия и его сплавов. Дифракционная картина для этих образцов имеет, однако, некоторые особенности: линии типа $\{111\}$ острые, а остальные линии заметно уширены, что можно интерпретировать как следствие возникновения дефектов упаковки в плотноупакованных плоскостях¹⁰⁷ или небольшого тетрагонального или орторомбического искажения г. ц. к. подрешетки.

Образцы $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40} - \text{H}$, полученные выдержкой при $250 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$ (т. е. при $T > T^*$) и $P_{\text{H}_2} \leq 20$ кбар, имели металлическую подрешетку, симметрию которой можно описать на базе г. ц. т. псевдоячейки (в дальнейшем γ' -фаза) с отношением осей $0,94 \leq c/a \leq 0,97$. Содержание водорода в этих образцах лежало в пределах $0,3 \leq n \leq 0,5$; объем, приходящийся на атом металла, имел приблизительно ту же величину, что и у γ -растворов $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40} - \text{H}$ с близкими значениями n .

К интересным результатам привело исследование γ' -образцов в процессе их отжига, вызывающего выделение водорода. При частичном выделении водорода после отжига при комнатной температуре и атмосферном давлении решетка металла оставалась тетрагональной, а величина c/a , как правило, уменьшалась. Сплав сохранял тетрагональную структуру и после отжига в течение 6 часов в вакууме при 300°C , что приводило к полному выделению водорода, а объем, приходящийся на атом металла, уменьшался и принимал значение, близкое к таковому для исходного сплава $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$. При дальнейшем отжиге в течение нескольких часов при $T \geq 350^\circ\text{C}$ структура сплава возвращалась к исходной кубической. Возврат к г. ц. к. структуре происходил также и после пластической деформации образца при комнатной температуре. Эти результаты показывают, что при атмосферном давлении и $T \geq 20^\circ\text{C}$ γ' -структура сплава $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$ не является термодинамически равновесной. В то же время метастабильная устойчивость этой структуры после полного выделения водорода и даже некоторое увеличение степени ее тетрагональности свидетельствуют в пользу предположения, что наблюдаемые тетрагональные искажения в основном связаны не с возможным фазовым превращением в водородной подрешетке (например, ее упорядочением), а с происходящей в растворе $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40} - \text{H}$ перестройкой самой подрешетки металла.

Одной из возможностей такой перестройки является атомное упорядочение. Наличие на $T - c$ -диаграммах широких областей с упорядоченным расположением атомов свойственно как системе $\text{Cu} - \text{Pd}$, так и ряду родственных систем. В частности, именно к тетрагональному искажению г. ц. к. решетки сплавов $\text{Cu} - \text{Pd}$ приводит упорядочение в области составов, близких к Cu_3Pd ¹⁰⁸⁻¹¹⁰. При упорядочении такого типа дополнительно к основным (структурным) линиям г. ц. т. решетки появляются сверхструктурные линии, положение которых близко к таковому для отражений от плоскостей со смешанными индексами. Для γ' -образцов дополнительно к основным было обнаружено 11 очень слабых и широких линий, и всем им можно было приписать смешанные индексы.

Таким образом, результаты рентгенографического исследования позволяют с довольно большой степенью уверенности утверждать, что образование γ' -фазы в системе $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40} - \text{H}$ сопровождается упорядочением

металлической подрешетки (хотя и неполным, на что указывает большая ширина сверхструктурных линий по сравнению с шириной основных линий). Появление дефектов упаковки в плотноупакованных плоскостях металлической подрешетки γ -фазы, образующейся при более низкой температуре (что проявляется в уширении всех линий кроме $\{111\}$), является, по-видимому, промежуточной стадией этого процесса.

Итак, в растворах $\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{40} - \text{H}$ обнаружено новое фазовое превращение, не имеющее аналогов в ранее изученных растворах водорода на базе переходных металлов VI—VIII групп и их сплавов. В то же время пока трудно дать четкий ответ, является ли возникающая при высоком давлении γ' -фаза именно той несверхпроводящей фазой, которая иногда образуется при имплантации водорода и существование которой, согласно ¹⁰², в принципе может объяснить аномально высокие значения T_K . Можно, однако, привести некоторые доводы в пользу возможности положительного ответа. Образование γ' -фазы, как и образование несверхпроводящей фазы при имплантации, сопровождается падением электросопротивления. Сильные локальные перегревы в процессе имплантации водорода и высокая концентрация дефектов в получаемом водородосодержащем слое создают благоприятные условия для протекания диффузионных процессов. Следует также упомянуть работу ¹⁰¹, где указывается на возможную связь значений концентрации сплавов $\text{Pd} - \text{Cu}$, $\text{Pd} - \text{Ag}$ и $\text{Pd} - \text{Au}$, для которых наблюдались максимальные T_K при имплантации водорода, с наиболее благоприятными составами для возможного упорядочения сплавов без водорода.

Необходимо отметить, что в настоящее время большинство сверхпроводящих растворов $\text{Pd} - \text{Me} - \text{H}$ синтезировано именно имплантацией. Изучение растворов водорода в сплавах палладия с благородными металлами показало необходимость учитывать возможность существенной роли структурной неустойчивости при физической трактовке результатов, полученных на образцах, синтезированных этим специфическим методом. Ярким примером, иллюстрирующим необходимость учитывать также и влияние радиационных дефектов, явилось открытие сверхпроводимости у чистого Pd после облучения ионами гелия ¹¹¹.

Эксперименты проводились на палладиевых пленках толщиной до 400 Å, выращенных из паровой фазы на подложках (SiO_2 , Al_2O_3 , Si), имевших температуру от 4,2 до 300 К. Энергия ионов He^+ была выбрана достаточно большой (130 кэВ), чтобы они заведомо проходили сквозь пленку палладия и не задерживались в ней. Температура пленки в процессе облучения не превышала 8 К. При определенной дозе облучения $\psi \sim 10^{16}$ ионов $\text{He}^+/\text{см}^2$ палладий становился сверхпроводящим, затем температура перехода в сверхпроводящее состояние быстро возрастала и достигала $\approx 3,2$ К. Стрицкер ¹¹¹ интерпретировал наблюдаемый эффект как следствие подавления спиновых флуктуаций в палладии из-за понижения плотности состояний на уровне Ферми, вызванного размытием поверхности Ферми из-за появления большого количества радиационных дефектов.

Интересно, что необходимым условием для возникновения сверхпроводимости при облучении палладия ионами гелия оказалось предварительное наличие дефектов кристаллической структуры, возникающих при осаждении палладия на холодную подложку. В частности, облучение образцов, в которых эти дефекты были отождествлены при 500 К, вообще не приводило к появлению сверхпроводимости при $T \geq 0,1$ К, причем в процессе облучения остаточное сопротивление таких образцов увеличивалось, в то время как у неотожженных — уменьшалось. Увеличение $R_{\text{ост}}$ в процессе облучения является нормальным явлением, так как при этом уве-

личивается число рассеивающих центров. Уменьшение остаточного сопротивления неотожженных пленок палладия свидетельствовало, таким образом, о происходящем при облучении отжиге ранее имевшихся дефектов роста этих пленок на холодной подложке. Возникновение сверхпроводимости лишь у неотожженных образцов было, по-видимому, обусловлено тем, что такие дефекты, отжигаясь сами в процессе облучения, создавали благоприятные условия для образования специфических радиационных дефектов. Что же касается радиационных дефектов, приводивших к появлению сверхпроводимости, то ими могли быть атомы палладия в межузельных позициях или даже целые скопления таких атомов: рентгеновские измерения показали, что облучение ионами гелия вызывало сильное увеличение параметра кристаллической решетки палладия — до 0,4%, что соответствует наличию ~2% межузельных атомов ¹¹¹.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторам данного обзора, работающим в области физики высоких давлений, приятно отметить, что уже первые результаты применения ее методов для получения гидридов переходных металлов и исследования их свойств оказались интересными и информативными. Это вселяет уверенность, что дальнейшее развитие данного направления исследований, повышение предела давлений, расширение круга объектов и изучаемых свойств приведет к обнаружению еще многих новых необычных явлений и поможет глубже понять физическую природу гидридов.

Авторы благодарят В. Л. Гинзбурга за интерес, проявленный к их работе, и предложение написать настоящий обзор, Е. Г. Максимова за ценные предложения по улучшению статьи, а также С. М. Стишова, Р. З. Левитина, В. А. Соменкова, Н. И. Куликова и Б. К. Пономарева за прочтение рукописи и полезные замечания.

Институт физики твердого тела АН СССР,
Черноголовка (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G r e h a m T.— Proc. Roy. Soc. 1868, v. 16, p. 422; Phil. Mag., 1868, v. 36, p. 63; C.R. Ac. Sci., 1868, t. 66, p. 1014; Ann. Chim. Phys. (Paris), 1868, t. 14, p. 315.
2. L a c h e r J. R.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1937, v. 161, p. 525.
3. L e e T. D., Y a n g C. N.— Phys. Rev., 1952, v. 87, p. 410.
4. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
5. S o m e n k o v V. A.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd. 76, S. 733.
6. K a g a n Yu., K l i n g e r M. I.— J. Phys. Ser. C, 1974, v. 7, p. 2791.
7. S t o n e h a m A. M.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd. 76, S. 816.
8. В о н с о в с к и й С. В., И з ю м о в Ю. А., К у р м а е в Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений.— М.: Наука, 1977.
9. М а к с и м о в Е. Г., П а н к р а т о в О. А.— УФН, 1975, т. 116, с. 385.
10. S w i t e n d i c k A. C.— Sol. State Comm., 1970, v. 8, p. 1463; Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd. 76, S. 535; Hydrogen in Metals/Ed. G. Alefeld, J. Völkl.— In: Topics in Applied Physics.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978.— V. 28, p. 101.
11. P a r a c o n s t a n t o p o u l o s D. A., K l e i n B. M.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 110.
P a r a c o n s t a n t o p o u l o s D. A., K l e i n B. M., F a u l k n e r J. S., B o y e r L. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 2784.
12. P a r a c o n s t a n t o p o u l o s D. A., K l e i n B. M., E c o n o m o u E. N., B o y e r L. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 141.
P a r a c o n s t a n t o p o u l o s D. A., E c o n o m o u E. N., K l e i n B. M., B o y e r L. L.— In: Proc. of Intern. Meeting on Hydrogen in Metals.— Münster, 1979, p. 733.
13. G u p t a M., F r e e m a n A. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 3029.

14. Kulikov N. I., Borzunov V. N., Zvonkov A. D.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1978, v. 86, p. 83.
Kulikov N. I.— *Ibid.*, 1979, v. 91, p. 753.
15. Галактионова Н. А. Водород в металлах.— М.: Металлургия, 1967.
16. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах.— М.: Металлургия, 1974.
17. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов.— Киев: Наукова думка, 1975.
18. Shavelly C. A., Vaughan D. A.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 313.
19. Baranowski B., Smiałowski M.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1959, v. 12, p. 206.
20. Алимов В. Х., Городецкий А. Е., Захаров А. П., Шарпов В. М.— *ДАН СССР*, 1978, т. 241, с. 595.
21. Семилетов С. А., Баранова Р. В., Ходырев Ю. П., Имам-ов Р. М.— *Кристаллография*, 1980, т. 25, с. 1162.
22. Baranowski B., Wiśniewski R.— *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. sci. chim.*, 1966, v. 14, p. 273.
23. Wiśniewski R.— In: *III Krajowa Narada Techniki Wysokich ciśnień*.— Warszawa, 1969.— S. 62.
24. Baranowski B., Bujnowski W.— *Roczniki Chem.*, 1970, v. 44, p. 2271.
25. Krukowski M., Baranowski B.— *J. Less-Common Met.*, 1976, v. 49, p. 385.
26. Baranowski B.— *Цит. в ¹⁰ сб.*— V. 29, p. 157.
27. Baranowski B.— *Zs. phys. Chem.*, 1979, Bd. 114, S. 59.
28. Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. Авторское свидетельство № 741105 (СССР).— *Бюлл. изобрет.*, 1980, № 22, с. 223.
29. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г.— В кн. *Физика и техника высоких давлений*.— Киев: Наукова думка, 1982.— Т. 9.
30. Wiske E., Brodowski H.— *Цит. в ¹⁰ сб.*— V. 29, p. 73.
31. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И.— *ФММ*, 1979, т. 48, с. 75.
32. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г.— *ДАН СССР*, 1977, т. 223, с. 1114.
33. Спицын В. И., Антонов В. Е., Балаховский О. А., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И., Шехтман В. Ш.— *Ibid.*, 1981, т. 260, с. 132.
34. Krukowski M., Baranowski B. — *Roczniki Chem.*, 1975, v. 49, p. 1183.
35. Понятовский Е. Г., Белаш И. Т.— *ДАН СССР*, 1975, т. 224, с. 607.
36. Спицын В. И., Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т., Балаховский О. А. *Ibid.*, 1979, т. 247, с. 1420.
37. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г., Ширяев В. И.— *Ibid.*, 1980, т. 252, с. 1384.
38. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г.— *Ibid.*, 1978, т. 239, с. 342.
39. Baranowski B., Wojarski K.— *Roczniki Chem.*, 1972, v. 46, p. 525.
40. Белаш И. Т., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г.— *ДАН СССР*, 1977, т. 235, с. 379.
41. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г.— *Ibid.* 1979, т. 248, с. 635.
42. Понятовский Е. Г., Белаш И. Т.— *Ibid.*, 1976, т. 229, 1171.
43. Greham T.— *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1866, v. 156, p. 415.
44. Тиссен В. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т., Пономарев Б. К., Понятовский Е. Г.— *ДАН СССР*, 1978, т. 242, с. 1340.
45. Baranowski B., Wocheńska K.— *Roczniki Chem.*, 1964, v. 38, p. 1419.
46. Baranowski B., Filipek S.— *Ibid.*, 1975, v. 47, p. 2165.
47. Bloch D.— *Ann. de Phys.*, 1966, t. 1, p. 3.
48. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т.— *ДАН СССР*, 1976, т. 230, с. 649.
49. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т.— *ФТТ*, 1976, т. 18, с. 3661.
50. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Пономарев Б. К., Понятовский Е. Г., Тиссен В. Г.— *Ibid.*, 1978, т. 20, с. 2680.
51. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г., Тиссен В. Г.— В кн.: *Физика и техника высоких давлений*.— Киев: Наукова думка, 1981. Т. 9, С. 3.
52. Baranowski B., Majchrzak S., Flanagan T. B. — *J. Phys. F: Metal Phys.* 1971, v. 1, p. 258.

53. Белаш И. Т., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г.— ДАН СССР, 1977, т. 235, с. 128.
54. Schober T., Wenzl H.— Цит. в ¹⁰ сб.— V. 29, p. 11.
55. Anderson I. S., Carlile C. J., Ross D. K.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. L381.
56. Blaschko O., Klemencic R., Weinzierl P., Eder O. J.— Sol. State Comm. 1978, v. 27, p. 1149.
57. Ellis T. E., Satterthwaite C. B., Mueller M. H., Brun T. O.— Цит. в ¹² сб.— P. 79.
58. Белаш И. Т., Пономарев В. К., Тиссен В. Г., Афоникова Н. С., Шехтман В. Ш., Понятовский Е. Г.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 422.
59. Wollan E. O., Cable J. W., Koehler W. C.— J. Phys. and Chem. Sol., 1963, v. 24, p. 1141.
60. Antonov V. E., Belash I. T., Ponomarev V. K., Ponyatovskii E. G., Thiessen V. G.— Phys. Stat. Sol. Ser., a, 1980, v. 57, p. 75.
61. Андриевский Р., Уманский Я. Фазы внедрения.— М.: Наука, 1977.
62. Wallace W. E.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd. 76, S. 832.
63. Hanson M., Khan H. R., Knödler A., Raub Ch. J.— J. Less-common Met., 1975, v. 43, p. 93.
64. Khan H. R., Raub Ch. J.— Ibid., 1976, v. 49, p. 399.
65. Antonov V. E., Belash I. T., Ponyatovskii E. G., Thiessen V. G., Shiryayev V. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1981, v. 65, p. K43.
66. Thiessen V. G., Antonov V. E., Belash I. T., Ponomarev V. K., Ponyatovskii E. G.— Ibid., 1978, v. 48, p. K185.
67. Crangle J., Hallam G. C.— Proc. Roy. Soc. A, 1963, v. 272, p. 119.
68. Вонсовский С. В., Магнетизм.— М.: Наука, 1971.
69. Besnus M. J., Gottehrer Y., Munschy G.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1972, v. 49, p. 597.
70. Пономарев В. К., Тиссен В. Г.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 332.
71. Friedel J.— J. Phys. et Rad., 1958, t. 19, p. 573; 1962, t. 23, p. 692; Nuovo Cimento Suppl., 1958, v. 7, p. 287.
72. Dubovka G. T.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1974, v. 24, p. 375.
73. Фаст Дж. Д. Взаимодействие металлов с газами. Т. 2 — М.: Металлургия, 1975.
74. Friedel J.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd. 76, S. 828.
75. Antonov V. E., Belash I. T., Thiessen V. G.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1980, v. 59, p. 673.
76. Leger J. M., Loriers-Susse C., Vodar B.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 4250.
77. Дубовка Г. Т., Понятовский Е. Г.— ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 83.
78. Schenk H. J., Bauer H. J.— Цит. в ¹² сб.— P. 350.
79. Schenk H. J., Bauer H. J., Baranovski B.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1979, v. 52, p. 195.
80. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.— М.: Металлургия, 1962.
81. Zimmermann G. J., Bauer H. J.— Zs. Phys., 1969, Bd. 229, S. 154.
82. Пономарев В. К., Александрович С. В.— ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 1965.
83. Dubovka G. T., Ponyatovskii E. G., Georgieva I. Ya., Antonov V. E., Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1975, v. 32, p. 301.
84. Antonov V. E., Belash I. T., Ponomarev V. K., Ponyatovskii E. G., Thiessen V. G.— Ibid., 1979, v. 52, p. 703.
85. Sohmlura T., Fujita F. E.— Sol. State Comm., 1978, v. 25, p. 43.
86. Edwards D. M., Wohlfarth E. P.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1968, v. 303, p. 127.
87. Wohlfarth E. P.— J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 1061.
88. Buschow K. H. J.— Sol. State Comm., 1976, v. 19, p. 421.
89. Bauer H. J., Berninger G., Zimmermann G.— Zs. Naturforsch., 1968, Bd. 23a, S. 2023.
90. Bauer H. J.— Zs. angew. Phys., 1968, Bd. 26, S. 87.
91. Ohno H., Mekata M.— J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 31, p. 102.
92. Ohno H.— Ibid., 1971, v. 31, p. 92.
93. Weiss P., Forrer R.— Ann. de Phys., 1929, t. 12, p. 279.
94. Bozorth R. M. Ferromagnetism.— Toronto; New York; London: D. van Nostrand, 1951.— P. 279.
95. Wicke E.— J. Less-Common Met., 1980, v. 74, p. 185.

96. Frölich K., Severin H. G., Hempelmann R., Wicke E.—*Zs. phys. Chem. N. F.*, 1980, Bd. 119, S. 33.
97. Cadeville M. C., Caudron R., Lerner C.—*J. Phys. Ser. F*, 1974, v. 4, p. L87.
98. Cadeville M. C., Wohlfarth E. P.—*Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1974, v. 26, p. K157.
99. Skośkiewicz T.—*Ibid.*, 1972, v. 11, p. K123.
100. Stritzker B., Wühl H.—Цит. в ¹⁰ сб.—*V.* 29, p. 243.
101. Ganguly B. N.—*Zs. Phys. Ser. B*, 1975, Bd. 22, S. 127.
102. Stritzker B.—*Zs. Phys.* 1974, Bd. 268, S. 261.
103. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И.—*Письма ЖЭТФ*, 1980, т. 31, с. 451.
104. Bennemann K. H., Garland J. W.—*Zs. Phys.*, 1973, Bd. 260, S. 367.
105. Wolf G., Yanke J., Bohmhammel K.—*Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1976, v. 36, p. K125.
106. Degtyareva V. F., Antonov V. E., Belash I. T., Ponyatovskii E. G.—*Ibid.* 1981, v. 66, p. 77.
107. Guinier A. *Théorie et technique de la radiocristallographie*.— P.: Dunod, 1956.
108. Pearson W. B. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*.— In *Intern. Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy*. V. 4, Ed. G. V. Raynor.— Lnd.: Pergamon Press, 1964.
109. Schubert K., Kiefer B., Wilkens M., Haufler R.—*Zs. Metallkunde.*, 1955, Bd. 46, S. 692.
110. Jones D. M., Owen E. A.—*Proc. Phys. Soc. Ser. B*, 1954, v. 67, p. 297.
111. Stritzker B.—*Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 42, p. 1769.
112. Baranowski B., Wojarski K.—*Roczniki Chem.*, 1972, v. 46, p. 1403.
113. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Колтыгин В. М., Понятовский Е. Г.—*ДАН СССР*, 1979, т. 248, с. 131.
114. Majchrzak S.—*Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. sci. chim.*, 1967, v. 15, p. 485.