

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4—1976

УДК 537.312.62 : 548.736.18

Н. Н. ЖУРАВЛЕВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pd—Pb—Bi (РАЗРЕЗЫ PdBi—PdPb И PdBi₂—PdPb₂)

Рентгенографическим, микроскопическим и термографическим методами проведено исследование разрезов PdBi₂—PdPb₂ и PdBi—PdPb. Установлено, что на основе соединений PdBi₂, PdPb₂ и PdBi образуются тройные твердые растворы с частичным замещением атомов висмута или свинца. Определено изменение периодов элементарных ячеек и минимальных межатомных расстояний с изменением составов тройных твердых растворов.

Исследование разрезов AB₂—AC₂ и AB—AC тройной системы Pd—Pb—Bi предпринято с целью выяснить, образуются ли со стороны сверхпроводящих соединений значительные области твердых растворов¹. В случае обнаружения таких областей на базе упомянутых соединений полезно провести исследование сверхпроводящих свойств твердых растворов, обладающих более сложными кристаллическими структурами по сравнению с изученными твердыми растворами [1—3]. Исследование сплавов разреза PdBi—PdPb представит интерес также для минералогии, так как в природе найден минерал полярит, состав которого колеблется от Pd(Pb_{0,47}Bi_{0,6}) до Pd(Pb_{0,69}Bi_{0,48}) [4].

Соединения	Сингония	Пространственные группы	Периоды элементарной ячейки, Å				Литературные данные
			a	b	c	β (град)	
PdBi	ромбическая	C_{2v}^{12} —Ccm2	7,203	8,707	10,662		[12, 13]
PdPb	моноклинная	—	7,09	8,44	5,57	71°	[14]
α-PdBi ₂	моноклинная	C_{2h}^3 —C2/m	12,74	4,25	5,665	102°35'	[7]
β-PdBi ₂	тетрагональная	D_{4h}^{17} —I4/mmm	3,362	—	12,983		[5]
PdPb ₂	тетрагональная	D_{4h}^{18} —I4/mcm	6,849	—	5,833		[8]

¹ Работа выполнена при участии Н. И. Зеничевой.

В табл. приведены данные по кристаллическим структурам исходных соединений.

Для приготовления сплавов были использованы Pd, Bi и Pb чистоты не хуже 99,9%. Плавнение и термическая обработка проводились в кварцевых вакуированных ампулах. Потеря в весе при плавке меньше 1%.

Термографическое исследование проводилось на электронном потенциометре ЭПП-09. Кривые нагревания и охлаждения записывались в интервале температур 200—700°C с точностью $\pm 10^\circ$. Н

1
 зультаты термического исследования разреза PdBi₂—PdPb₂. Диаграмма плавкости разреза PdBi₂—PdVb₂ построена по термограммам охлаждения и относится к эвтектическому типу с ограниченными областями растворимости со стороны соединений. Эвтектическая точка лежит в интервале концентраций 50—60 ат. % PdPb₂ и температуре 410°C. На термограммах, полученных с образцов, отвечающих составам 5 и 10 ат. % PdPb₂, имеются эффекты, соответствующие полиморфизму в ас-твора на основе соединения PdBi₂. Из этих данных следует, что добавление свинца к PdBi₂ приводит к резкому снижению температуры полиморфного превращения твердого раствора на основе этого соединения. Точки максимальной растворимости при эвтектической температуре со стороны того и другого соединений лежат между 20 и 30 ат. % растворяющего компонента (соединения).

Для исследования микроструктуры и фазового анализа были приготовлены сплавы через 10 ат. %. Эти сплавы были подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 350°C в течение 180 ч.

Сплавы с содержанием 10 и 20 ат. % PdPb₂ микроскопически однофазны. На порошковых рентгенограммах, полученных с этих сплавов, обнаруживается система линий, идентичная рентгенограмме β -PdBi₂. С повышением содержания свинца в сплаве линии рентгенограмм под большими углами θ смещаются в область больших углов θ . На рис. 2, а приведен график изменения периодов и объема элементарной ячейки твердого раствора на основе β -модификации PdBi₂ с изменением состава сплава для температуры 350°C. При замещении атомов висмута в тетрагональной ячейке β -PdBi₂ [5] на свинец объем элементарной ячейки твердого раствора уменьшается, уменьшаются и минимальные межатомные расстояния Pd—Pd, Pd—Bi (Pb) и Bi—Bi (Pb) (рис. 2, б).

В работе [6] было отмечено, что в изоморфных соединениях висмута изменения минимальных межатомных расстояний Bi—Bi приводят к линейному изменению температуры перехода в сверхпроводящее состояние. В работе [3] на примере соединения PtBi, обладающего структурой типа арсенида никеля, было отмечено линейное изменение T_h с изменением минимальных межатомных расстояний при замещении атомов висмута на сурьму.

В случае образования твердого раствора на основе соединения β -PdBi₂ при замещении атомов висмута на свинец возможно ожидать уменьшение T_h с повышением содержания свинца в сплаве, если исхо-

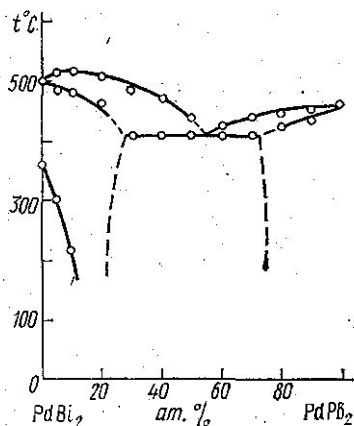


Рис. 1. Диаграмма плавкости разреза PdBi₂—PdPb₂

диль из того, что за сверхпроводимость главным образом ответственны атомы висмута.

Интересными объектами для исследования сверхпроводящих свойств являются также твердые растворы на основе α -модификации PdBi_2 [7], кристаллизирующейся в моноклинной сингонии. При комнат-

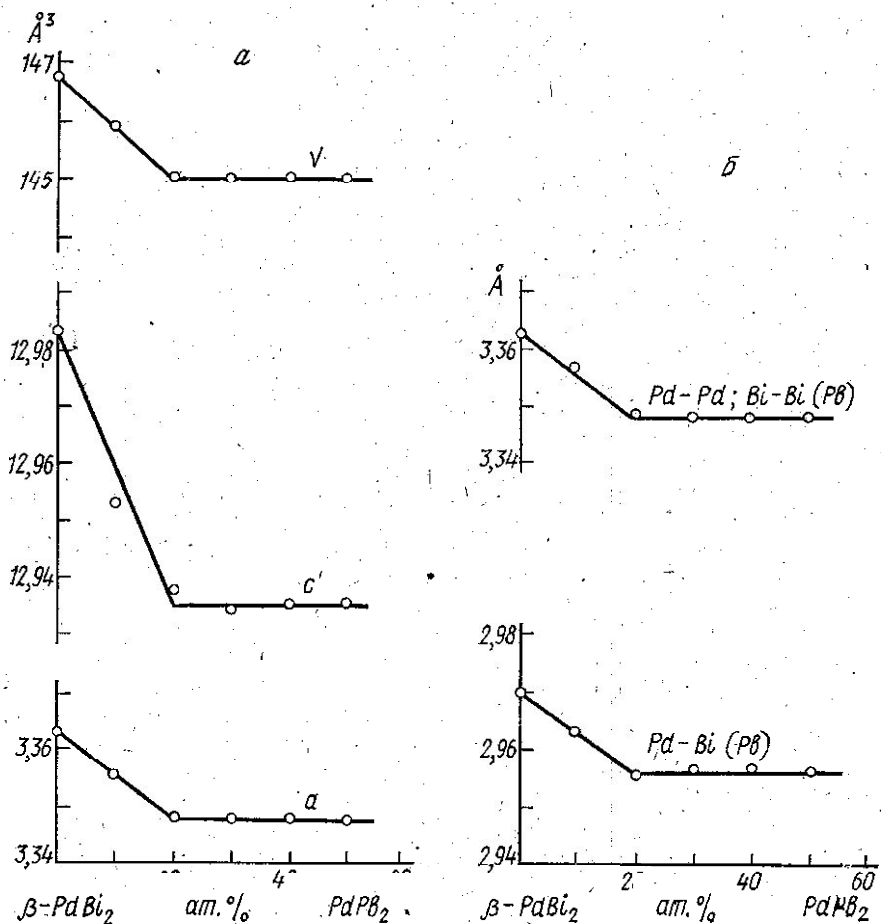


Рис. 2. Изменение периодов и объема элементарной ячейки (а) и изменения минимальных межатомных расстояний на основе (б) $\beta\text{-PdBi}_2$

ной температуре область твердого раствора на основе $\alpha\text{-PdBi}_2$ располагается за пределами 10 ат. %.

Сплавы с содержанием от 30 до 70 ат. % PdPb_2 состоят из двух фаз: твердого раствора на основе $\beta\text{-PdBi}_2$ и твердого раствора на основе PdPb_2 (см. рис. 1). Сплавы с содержанием 80 и 90 ат. % PdPb_2 микроскопически однофазны. На порошковых рентгенограммах, полученных с этих сплавов, обнаруживается система линий, идентичная рентгенограмме PdPb_2 . С повышением содержания висмута в сплаве линии рентгенограммы под большими углами θ смещаются в область меньших углов θ . На рис. 3, а приведен график изменения периодов и объема элементарной ячейки твердого раствора на основе PdPb_2 с изменением состава сплава для температуры 350°C . При замещении атомов свинца

в тетрагональной ячейке PdPb_2 [8] на висмут объем элементарной ячейки твердого раствора увеличивается, и минимальные межатомные расстояния Pd-Pd , Pd-Pb (Bi) и Pb-Pb (Bi) .

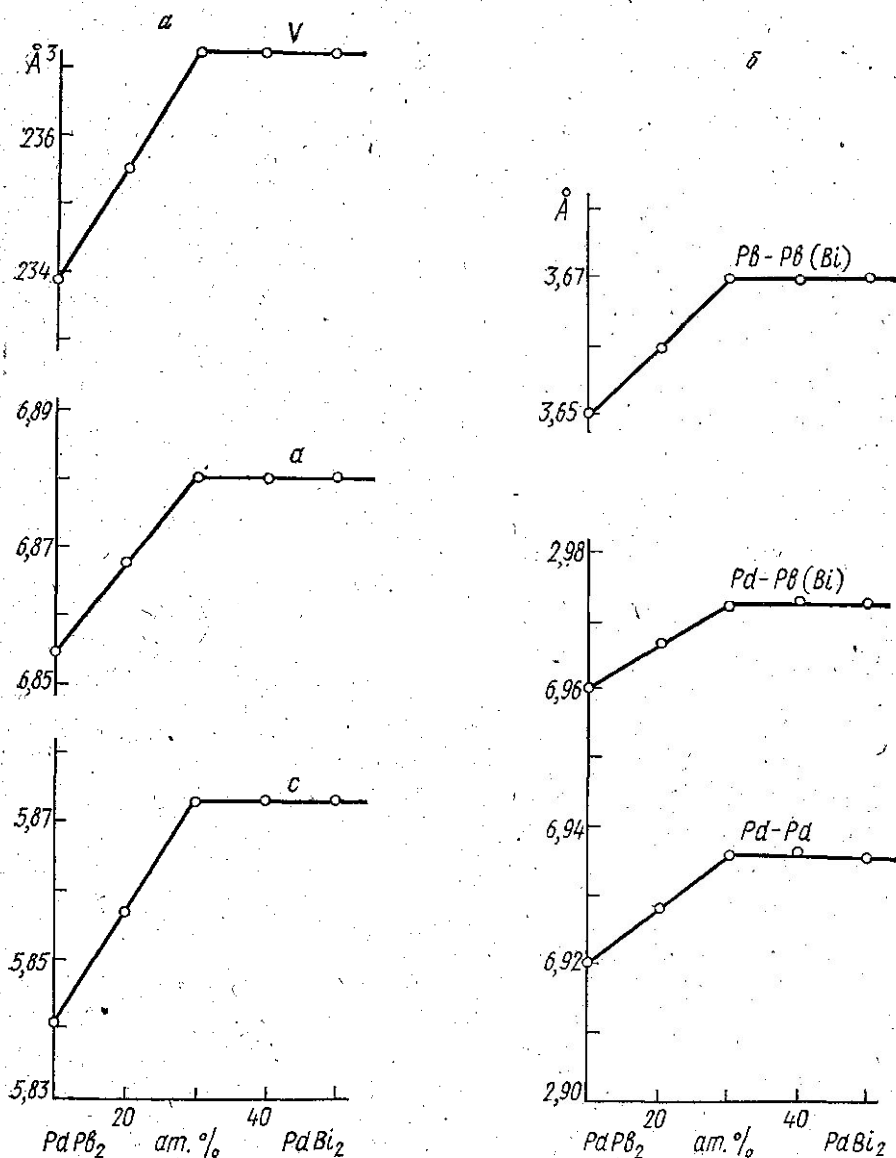


Рис. 3. Изменение периодов, объема элементарной ячейки и минимальных межатомных расстояний на основе PdPb_2 . Обозначения те же, что на рис. 2

Согласно данным [9] соединение PdPb_2 является сверхпроводником с $T_h=2,95$ К, а PbI , по данным [10], имеет $T_h=7,23$ К. Минимальные межатомные расстояния Pb-Pb в соединении PdPb_2 (рис. 3, б) по отношению к минимальным межатомным расстояниям в свинце ($\text{Pb-Pb}=3,49$ Å) [11] больше. С замещением части атомов свинца в твердом растворе на висмут минимальные межатомные расстояния

Pb—Pb (Bi) возрастают. Последнее позволяет предположить, что с возрастанием содержания висмута в твердом растворе на основе соединения PdPb₂ температура перехода сплавов в сверхпроводящее состояние будет уменьшаться.

Для исследования разреза PdBi—PdPb были приготовлены сплавы с содержанием PdPb через 10 ат.%. Анализ термограмм, записанных на электронном потенциометре ЭПП-09 при охлаждении сплавов, по-

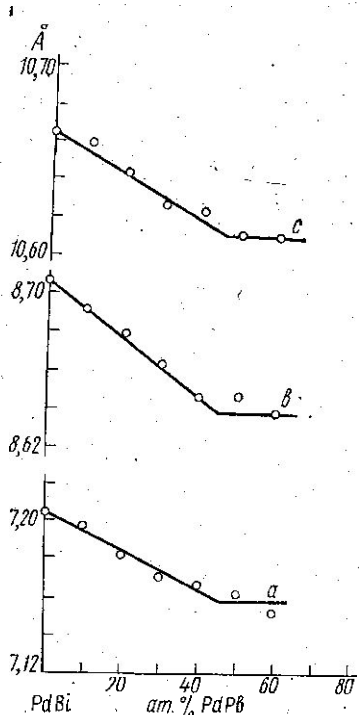


Рис. 4. Изменение периодов элементарной ячейки твердого раствора на основе PdBi с изменением состава для температуры 450°C

рентгенограмме PdBi. Промер и расчет этих рентгенограмм показывают, что с увеличением содержания свинца в твердом растворе уменьшаются периоды элементарной ячейки (рис. 4), что согласуется с замещением большего атома висмута на атом свинца с меньшим атомным радиусом. На рентгенограммах с содержанием 60—90 ат.%. PdPb кроме линий твердого раствора на основе PdBi имеются системы линий от другой фазы.

Таким образом, результаты микроскопического и рентгенографического исследований позволяют утверждать о существовании большой области гомогенности со стороны PdBi. Со стороны же PdPb, если и существует область гомогенности, то она меньше 10 ат.%. .

Соединение PdBi является единственным сверхпроводником, обладающим сложной структурой без центра симметрии [12, 13] с $T_k=3,7$ K, и исследование закономерности изменения T_k с изменением состава твердого раствора при замещении части атомов висмута на свинец представляет большой интерес.

о д а з а к ю
 шением содержания свинца в сплаве температура начала кристаллизации уменьшается и достигает минимума (~530°C) при 60—70 ат.%. PdPb, а затем повышается. Следует отметить, что при скорости охлаждения 1—2° в секунду образование твердого раствора на основе PdBi не проходит полностью. На термограммах охлаждения наблюдаются слабые тепловые эффекты, соответствующие кристаллизации свинца. На термограммах охлаждения, полученных со сплавов с большим содержанием свинца, регистрируются тепловые эффекты, соответствующие перитектической реакции образования PdPb.

Сплавы разреза PdBi—PdPb были подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 450°C в течение 200 ч. Микроскопическое исследование этих сплавов показало, что в интервале от PdBi до 50 ат.%. PdPb они имеют однофазную структуру. Сплав состава 60 ат.%. PdPb близок к гомогенному. Сплавы с большим содержанием PdPb гетерогенны.

Со сплавов в камере РКУ-114 на излучение меди были получены порошковые рентгенограммы. На рентгенограммах с содержанием 10—50 ат.%. PdPb обнаружены системы линий, идентичные

Сопоставляя результаты настоящего исследования разреза $PdBi-PdPb$ с данными [4], можно отметить, что открытый А. Д. Генкиным с сотрудниками минерал полярит может быть синтезирован в лабораторных условиях.

Обнаруженный в работе [4] минерал представляется тройным твердым раствором на основе соединения $PdBi$, в котором часть атомов висмута замещена свинцом. Полярит, содержащий в своем составе наибольшее количество свинца, приближается к составу синтезированного тройного твердого раствора на основе $PdBi$ с максимальным содержанием свинца.

В заключение следует отметить, что диаграмма плавкости разреза $PdBi_2-PdBb_2$ относится к эвтектическому типу с ограниченными областями гомогенности со стороны соединений. При эвтектической температуре у соединения $PdBi_2$ замещается более 20% атомов висмута на свинец. Температура полиморфного превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta-PdBi_2$ при замещении части атомов висмута на свинец резко уменьшается. У соединения $PdPb_2$ при эвтектической температуре, так же как и у соединения $PdBi_2$, замещается более 20% атомов свинца на висмут.

При исследовании разреза $PdBi-PdPb$ установлено, что со стороны соединения $PdBi$ образуется область гомогенности с замещением у $PdBi$ более 50% атомов висмута на свинец.

Минерал полярит может быть синтезирован в лабораторных условиях, он представляет тройной твердый раствор на основе структуры соединения $PdBi$, в которой более 50% атомов висмута замещено атомами свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е. М., Барон В. В. и др. — В кн.: *Металловедение сверхпроводящих материалов*. М., 1969.
2. Ефимов Ю. В. — В кн.: *Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников*. М., 1967, с. 114—122.
3. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С., Смирнова Е. М. — «Физика металлов и металловедение», 13, вып. 1, 62, 1962.
4. Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л. и др. — «Зап. Всесоюз. минералогич. о-ва», т. 98, вып. 6, 1969.
5. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С. — *ЖЭТФ*, 25, вып. 4, 485, 1953.
6. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С., Алексеевский Н. Е. — «Вестн. Моск. ун-та. Сер. мех., мат., astron., физ., химии», № 3, 117, 1959.
7. Зевин Л. С., Жданов Г. С., Журавлев Н. Н. — *ЖЭТФ*, 25, вып. 6, 725, 1953.
8. Wallbaum H. J. — «Z. Metallkunde», 35, 218—221, 1943.
9. Roberts B. W. — «Superconductive Materials and some of their Properties Report», N 63—R1—3252 M, Schenectady, N.—Y., 1963.
10. Roberts B. W. — Properties of Selected superconductive Materials, NBS Technical Note, N 724, N.—Y., 1972.
11. Бокй Г. Б. — В кн.: *Введение в кристаллохимию*. М., 1954.
12. Хейкер Д. М., Жданов Г. С., Журавлев Н. Н. — *ЖЭТФ*, 25, 621, 1953.
13. Журавлев Н. Н. — *ЖЭТФ*, 32, 1305, 1957.
14. Хансен М., Андерко К. *Структура двойных сплавов*, т. 2. М., 1962, с. 1159.

Поступила в редакцию
4.2 1974 г.

Кафедра
физики твердого тела