

СИНТЕЗ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КУБИЧЕСКОГО МОНОКАРБИДА РЕНИЯ

С. В. Попова, Л. Н. Фомичева, Л. Г. Хвостанцев

Как сообщалось ранее при давлении $P \geq 60$ кбар и температуре выше 800°C в системе рений – углерода образуется карбид рения с гексагональной структурой типа $\gamma\text{-MoC}$, который не является сверхпроводником до $1,6^\circ\text{K}$ [1]. Представляло интерес продолжить эти исследования с целью получения кубической гранецентрированной фазы карбида, так как в этой модификации можно было ожидать появления сверхпроводящих свойств.

Гексагональная фаза карбида, как было установлено в [1], сохраняет устойчивость вплоть до 144 кбар. В данной работе показано, что при более высоких давлениях образуется новая модификация монокарбида рения со структурой типа NaCl .

Эксперименты проводились на камере, создающей давления до 180 кбар¹⁾ в объемном образце при одновременном нагреве, путем пропускания тока через нагреватель, помещенный внутри камеры высокого давления. В качестве исходного материала для синтеза использовалась смесь порошков электролитического рения (99,99) и углерода (спектрально чистый графит). Поскольку для получения устойчивых значений давления удобнее использовать керамические образцы, а не порошки, то приготовленная смесь предварительно спекалась при $P = 90$ кбар и $T = 500^\circ\text{C}$, а затем подвергалась давлению $160 - 180$ кбар и нагреву до температуры около 1000°C в течение $2 - 5$ мин. В качестве нагревателей использовались ампулы, изготовленные из спектрально чистого графита. Полученный продукт исследовался рентгенографически путем съемки порошковых дебаграмм на камере РКД-57 на фильтрованном медном излучении.

Почти все образцы, полученные в указанном выше диапазоне давлений и температур, представляли собой чистый карбид рения с кубической гранецентрированной структурой типа NaCl . Небольшая часть их содержала примесь гексагональной фазы и графита. Тот факт, что линии металлического рения отсутствовали во всех без исключения образцах, а большинство образцов не содержало и линии графита, дает основание предположить, что полученный карбид близок по составу к монокарбиду рения. Параметр элементарной ячейки новой фазы равен $4,005 \pm 0,002 \text{ \AA}$, расчетная плотность $20,5 \text{ г/см}^3$. Плотность, измеренная пикнометрическим методом, равна $19,5 \pm 1,3 \text{ г/см}^3$.

При атмосферном давлении карбид рения является метастабильным. Отжиг образцов в вакууме при температуре 1000°C в течение двух часов приводит к распаду карбида и образованию твердого раствора рений – углерод. Аналогичное поведение отмечалось и для гексагональной модификации [1], распад которой происходит при нагревании выше 1200°C .

¹⁾ Величина давления определялась по скачкам электропроводности металлов Vi (25,4; 26,9 и 89 кбар), Ba (59 и 144 кбар), Pb (160 кбар).

Измерение сверхпроводящих свойств кубического карбида рения проводилось магнитным методом. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние равна $T_K = 3,4 \pm 0,2^\circ\text{K}$. Полученные данные подтверждают высказанное ранее предположение об общей тенденции к уменьшению критических температур в кубических монокарбидах переходных металлов VII группы (технеций, рений) по сравнению с изоструктурными карбидами металлов VI группы (молибден, вольфрам) [2].

В то же время хорошо известно, что на величину критической температуры карбидов переходных металлов существенное влияние оказывает состав образца (молярное отношение Me/C), который может значительно отклоняться от стехиометрического при наличии широкой области гомогенности. Это отклонение приводит к значительному уменьшению критической температуры [3]. Поскольку точный анализ состава образцов синтезированного под давлением кубического карбида рения не производился, нельзя исключить возможность отклонения состава полученных образцов от стехиометрического. В этом случае, для карбида с более высоким содержанием углерода следует ожидать и более высоких критических температур.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность академику Л.Ф.Верещагину за участие в обсуждении результатов и Л.Г.Бойко за помощь в измерении критических температур.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
31 октября 1972 г.

Литература

- [1] S.V.Popova, L.G.Boiko. High Temp. High pressures, 3; 237, 1971.
 - [2] R.S.Lowson. J.Less. Common Metals, 23, 103, 1971.
 - [3] A.L.Giorgi, E.G.Szklarz, E.R.Storms, Allen L.Bowman, B.T.Matthias. Phys. Rev., 125, 837, 1962.
-