

## СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ Nb – Ru СПЛАВОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

С.В. Попова, Л.Н. Фомичева, Н.И. Пальников

При высоком давлении вблизи состава  $NbRu_3$  синтезированы две интерметаллические фазы:  $\alpha$ -фаза со структурой типа  $Cu_3Au$  ( $a = 3,88\text{\AA}$ ) и  $\gamma$ -фаза с гексагональной плотноупакованной структурой ( $a = 2,74\text{\AA}$ ,  $c = 4,40\text{\AA}$ ). Измерены температуры их перехода в сверхпроводящее состояние: для  $\alpha$ -фазы  $T_K = 15 - 16\text{K}$ , для  $\gamma$ -фазы  $T_K = 11 - 12\text{K}$ .

Система Nb – Ru при нормальном давлении исследована несколькими авторами. Несмотря на некоторые различия в деталях, основные черты ее строения, по-видимому, можно считать надежно установленными. Это широкая область твердого раствора на основе ОЦК решетки Nb (до 55 ат.% Ru) [1], который при концентрации Ru более 40 ат.% испытывает мартенситное превращение. При этом решетка твердого раствора становится тетрагональной [1] или орторомбической [2, 3]. Область твердого раствора на основе ГПУ решетки Ru является более узкой (до 29 ат.% Nb) [1]. В системе найдена только одна промежуточная фаза вблизи состава  $NbRu_3$  с ГПУ структурой [1], которая по данным [4] имеет высокотемпературную модификацию с более сложной гексагональной структурой.

Сверхпроводящие свойства сплавов Nb – Ru исследованы в работах [5, 6]. В области кубического твердого раствора происходит быстрое (0,65K на ат.% Ru) уменьшение критической температуры до  $T_K < 1\text{K}$ , дальнейшее увеличение концентрации Ru приводит к некоторому возрастанию критической температуры, в области тетрагонального твердого раствора  $T_K \sim 1\text{K}$  [5], для сплавов состава  $Nb_2Ru_3$ ,  $T_K = 2,5\text{K}$  [6].

При высоком давлении исследованы структурные и сверхпроводящие особенности сплавов Nb – Ru (от 66 до 90 ат.% Ru), приготовленных из порошков исходных металлов при давлении 100 кбар (градуировка по полиморфным переходам висмута 25,4; 26,9; 89 кбар и олова 112 кбар) и температуре от 1200 до 1350°C. Образцы спекались в ампуле из нитрида бора, помещенной в нагреватель, изготовленный из металлического ниобия. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, спай которой располагался вблизи внешней стенки ниобиевого нагревателя. В заданных  $P, T$ -условиях образцы выдерживались в течение 2 – 10 мин и затем быстро охлаждались до комнатной температуры при постоянном давлении. После снятия нагрузки извлеченные из камеры образцы исследовались рентгенографически путем съемки порошковых дебаеграмм на фильтрованном медном излучении в камерах РКД-57 и РКУ-114. Сверхпроводящие свойства образцов измерялись магнитным методом.

Наиболее подробно исследованы сплавы состава  $NbRu_3$ ; все они являются многофазными, что может быть связано, по-видимому, как с наличием температурного градиента в реакционной ампуле, так и с неравновесными условиями проведения эксперимента (малые времена выдержки, быстрое охлаждение до комнатной температуры). В образцах этого состава найдены две промежуточные фазы:  $\gamma$ -фаза с гексагональной плотноупакованной структурой, имеющая параметры элементарной ячейки  $a = 2,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,60$  и кубическая  $\alpha$ -фаза со структурой типа  $Cu_3Au$   $a = 3,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Обычно образцы содержат смесь обеих фаз, а в некоторых случаях наблюдается третья фаза, представляющая собой твердый раствор  $Ru(Nb)$  на основе гексагональной плотноупакованной структуры  $Ru$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 2,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,58$ . По измеренным параметрам в соответствии с данными [1] можно оценить количество растворенного  $Nb$ , оно не превосходит 3 – 5 ат. %.

Образование гексагональной плотноупакованной фазы состава  $NbRu_3$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 2,750 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,418 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,607$  при атмосферном давлении отмечалось в работе [1],  $\alpha$ -фаза со структурой типа  $Cu_3Au$  возникает, по-видимому, в результате воздействия высокого давления. На рентгенограммах образцов, содержащих  $\alpha$ -фазу, не наблюдалось сверхструктурных линий, однако вопрос об упорядоченности этой фазы не может быть решен методом рентгеновского анализа, так как из-за близости атомных факторов рассеяния ниобия и рутения интенсивность сверхструктурных рефлексов даже при полной упорядоченности должна быть очень мала. Если принять интенсивность наиболее сильного рефлекса  $I_{111} = 100$ , то интенсивность наиболее сильных рефлексов, возникающих при упорядочении почти в двести раз меньше:  $I_{100} = 0,6$ ,  $I_{111} = 0,4$ .

При измерении сверхпроводящих свойств сплавов  $NbRu_3$  найдено, что все они имеют довольно высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Среднее значение критической температуры  $\sim 13\text{K}$ , ширина перехода 2 – 4К. Сравнение критических температур и фазового состава образцов позволяет предположить, что обе фазы являются сверхпроводниками, но для кубической фазы характерно несколько более высокое значение  $T_K = 15 - 16\text{K}$ , тогда как для гексагональной фазы  $T_K = 11 - 12\text{K}$ .

Как известно, многие фазы, имеющие гексагональную плотноупакованную структуру и кубическую структуру типа  $Cu_3Au$  обладают сверхпроводящими свойствами, но обычно их критические температуры не превосходят 10К [7, 8]. По значениям критических температур, полученных для сплавов  $NbRu_3$ , приготовленных при высоком давлении, можно было бы скорее предположить образование фазы со структурой типа  $Cr_3Si$ , однако ни в одном из образцов рентгенографически эта фаза не была обнаружена.

Сплавы, полученные при высоком давлении, отжигались в вакууме при температурах 1000 °С (в течение двух часов) и 1200 °С (в течение пяти часов). При этом не наблюдалось существенного изменения фазового состава и сверхпроводящих свойств.

Авторы выражают благодарность академику Л.Ф.Верещагину за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Институт физики высоких давлений  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
3 сентября 1974 г.

### Литература

- [1] G.F.Hurley, J.H.Bromphy. *J.Less-Common Metals*, 7, 267, 1964.
  - [2] R.Raub, W.Fritzsche. *Z.Metallkde*, 54, 317, 1963.
  - [3] B.K.Das, M.A.Schmerling, D.S.Lieberman. *Mater. Sci. Eng.*, 6, 248, 1970.
  - [4] Л.А.Пантелеймонов, О.П.Настерова, З.А.Гуц, К.Г.Ахметзянов, И.Г.Соколова. *Вестник. МГУ*, №6, 57, 1965.
  - [5] D.Bender, E.Bucher, J.Müller. *Phys. Kondens. Materie*, 1, 225, 1963.
  - [6] E.Bucher, F.Heiniger, J.Müller. *J.Helv. Phys. Acta*, 34, 843, 1961.
  - [7] B.T.Matthias, T.H.Geballe, V.B.Compton. *Rev. Modern. Phys.*, 35, 1, 1963.
  - [8] E.E.Havinga, H.Damsma, M. Van Maaren. *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 2653, 1970.
-