

研究简报

离子注入超导体 PdCu 中的氢分布和 超导临界温度

王 广 厚

(南京大学物理系)

1983年5月25日收到

提 要

制造超导体钯铜合金的新方法是把铜注入钯,然后在室温下电解,将 Pd-Cu 合金再在液氮温度下注入氢,这样所得到的超导结构 $H/Pd_{55}Cu_{45} \approx 0.7$ 可以达到最高的超导临界温度为 17K. 由于氢的浓度对该系统超导性的存在是关键,因此,我们仍用 ^{15}N 的共振核反应法研究这类合金中氢分布及其对超导临界温度的影响和作用. 从而对探索这类超导体新方法提供有意义的信息.

关于不同方法得到的钯(氢)样品中的氢行为,我们已经讨论过^[1]. 这里进一步研究离子注入合金 PdCu(H) 中氢分布的特征,以及同超导临界温度的关系. 钯合金对于 $H/Pd_{55}Cu_{45} \approx 0.7$ 的组分可达较高的临界温度 17K. 但是,由于氢的定位较差,这种超导体很难做,而且较高的临界温度只有在液氮温度下注入才能达到. 为了越过比较严格的实验要求,用 100keV 的铜离子剂量为 $8 \times 10^{16} \text{atom/cm}^2$ 注入钯,然后在低温下电解,再将钯铜合金在液氮温度下注入氢,这样可得到结构为 $H/Pd_{55}Cu_{44} \approx 0.7$ 的超导体,最高临界温度为 17K. 由于氢在这些样品中的浓度和分布对超导性能影响大,而且不同的制备方法得到的样品,氢特性也不同. 为此,我们将注入样品在室温下电解,然后分别在温度为 77K 和加温到 300K 下,用文献[1]所述的方法测量其氢的剖面,分别示于图 1(b) 和 1(c). 图 1(a) 为接近表面的氢浓度. 经过一阵束流轰击之后,在铜富集区域的氢浓度减少了. 图 1(c) 表明,在铜注入的富集区域中氢浓度有一明显的下沉,也可能在 Cu-Pd 和纯 Pd 的交界处,氢略有堆积. 如果把把这个数据同文献[1]中的图 3 加以比较,两者样品相同,只不过那次测量是在没有注入铜的区域. 看来在液氮温度下注入区域的氢是过剩的,但在室温下消耗了. 注入铜所起的作用像一层薄膜,有利于在电解过程中氢向样品内移动而加温时氢从样品放出. 还有可能氢在穿过铜钯和纯钯界面(界面厚度约 $0.1\mu\text{m}$) 进入样品的速度变慢.

上述结果表明,在铜的注入区域氢的浓度可能维持较高. 为了进一步证实这一点,决定实行低温电解,然后进行临界温度 T_c 测量. 图 2 给出一组用标准的四点探针法测得的相变曲线. 热电偶的温度刻度是分别在 5.3, 7.2 和 9.2K 的情况下测量钒、钯和铋的临界温度 T_c 进行的. 样品加热到图 2 所示的各种温度,然后立刻冷却,以便进行临界温度的测量. 从图 2 看出,加温可导致铜注入层及本体钯中氢浓度的变化. Pd-Cu 合金在任

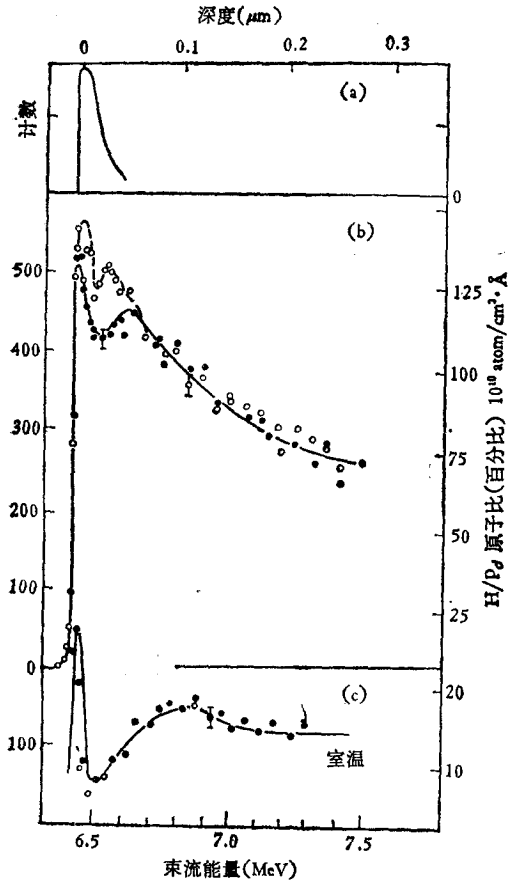


图 1 室温下电解得到钯铜(注入)样品的氢剖析图
(a) 表面氢浓度(计算值); (b) 77K 温度下测得的; (c) 加温之后测得的; 圆圈和圆点分别表示束流能量增加和能量减少的测量

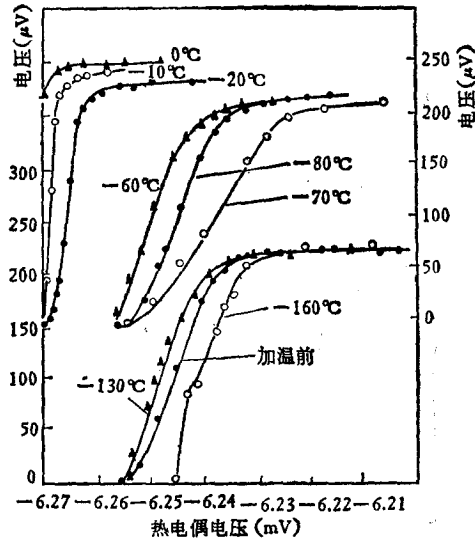


图 2 -78°C 时电解所得到样品 Pd-Cu (注入) 的电阻同温度的关系曲线

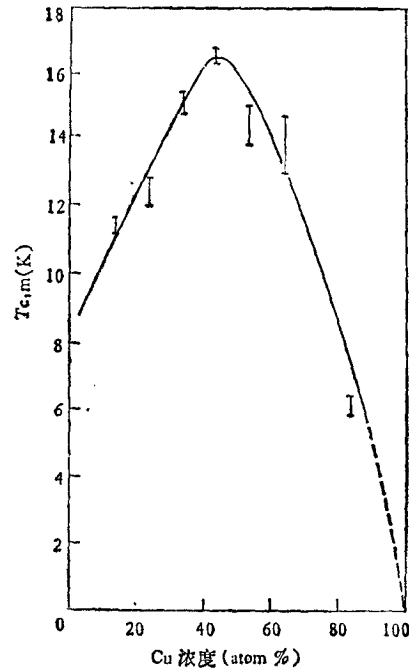


图 3

一加温循环前所观察到的 T_c 值都是 11.4K, 这是高于纯钯的。在第一次加温到 -160°C 时, 一部分氢临界温度达到 $T_c \approx 11.2\text{K}$ 。进一步加温到 -70°C , T_c 值从 11.2K 提高到 12.6K。这表明样品中原先氢浓度可能高于达到最佳 T_c 所需要的氢浓度。这些较大的 T_c 值以及它同氢浓度的异常关系说明: (1) 超导发生在注入区域; (2) T_c 同氢的分布有内在联系; (3) 在注入区域氢浓度的变化是由于氢通过表面的损失率和氢从钯本体内补

充率的不同所造成的。

图 3 绘出 $\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{H})$ 的最大临界温度 $T_{c,\text{max}}$ 与合金中铜浓度的关系, 它与 Stritzker 的结果相当符合^[2]。但是, 用电解法和用压力荷电法^[3]所制备的 $\beta\text{-Pd}$ 是不同的, 因为用电解法加进的大多数氢最初在室温下相当稳定。当样品从室温到液氮温度再回到室温就跑掉了。在进行氢剖面测量, 我们发现当原子比为 1:1 时, 一直到样品表面均是平的, 而且不呈现向表面扩散的剖面迹象。由于分析束的影响, 超过 β_m 的氢浓度就是在液氮温度下也是不稳定的。逐渐加温可使样品中氢在 $\sim 160\text{K}$ 时容易移动, 并逐渐扩散到表面区域。在 $\sim 190\text{K}$ (-80°C) 时氢丧失得很厉害。的确, 把一低温电解样品放入水中, 可以观察到相当多的氢气泡。

从实验的角度看, 制造超导体 $\text{PdCu}(\text{H})$ 的铜离子注入方法比以前的方法^[2] 优越。因为样品在液氮温度下稳定, 而且样品中的氢分布和超导临界温度随着温度在 77K 和 273K 之间退火而改变。与纯钯相比, 注入区最初有过量的氢, 经过液氮温度再回到室温, 氢就变得亏损了。在纯钯中, 表面透射率有一定限度, 而铜注入区域氢的浓度发生变化, T_c 也随之改变。这个方法适于测量 T_c 时实地研究氢的浓度。由于样品制备是在室温或干冰温度下进行的, 使得有可能对许多样品进行系统研究而不会遇到在液氮温度下注入氢所遇到的困难。

作者感谢美国纽约州立大学物理系舒耳茨 (Schulz) 教授对实验工作的指导和帮助, 并对南京大学物理系龚昌德教授有益的讨论表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 王广厚, 物理学报, **33**(1984), 53.
- [2] B. Stritzker, *Z. Physik*, **268**(1974), 261.
- [3] B. Stritzker and W. Buckel, *Z. Physik*, **257**(1973), 1.

HYDROGEN DISTRIBUTION IN THE ION IMPLANTED SUPERCONDUCTOR PdCu AND ITS TRANSITION TEMPERATURE

WANG GUANG-HOU

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

A new method of preparing superconducting PdCu alloy is ion-implanting Cu into Pd and subsequent electrolysis at room temperature, then hydrogen implanting at liquid nitrogen temperature. Thus we obtain the superconducting structure $\text{H}/\text{Pd}_{55}\text{Cu}_{45}=0.7$, which has the highest transition temperature of 17K . The paper also gives some results of the distribution of hydrogen in the alloy and its effects on superconducting transition temperature, as well as experimental conditions, so that it provides some interesting informations about the investigation of the new method in preparing them.