

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
I N S T Y T U T C H E M I I F I Z Y C Z N E J

PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE I CIEPLNE WYBRANYCH
STOPÓW UKŁADÓW Pd+H, Pd+Ag+H i Pd+Au+H

Praca doktorska
mgr Antoniego W. Szafrąńskiego
wykonana pod kierunkiem prof. dr Bogdana Baranowskiego
w Zakładzie Fizykochemii Ciała Stałego

Warszawa, 1976

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.142/76



7000000012743



B 142/76

SPIS TREŚCI

Stosowane oznaczenia
Wstęp	1
I Przegląd literatury	3
I.1 Przewodnictwo elektryczne i ciepłne stopów substytu- cyjnych i międzywęzłowych	3
I.2 Niektóre własności termodynamiczne układów pallad+ wodór i pallad+metal szlachetny+wodór	11
I.3 Struktura elektronowa i własności elektronowe palladu i jego stopów	16
I.3.1 Struktura elektronowa i własności elektronowe palladu	16
I.3.2 Własności elektronowe i struktura elektronowa stopów palladu z metalami szlachetnymi	20
I.3.3 Własności elektronowe i struktura elektronowa układów pallad+metal szlachetny+wodór	24
I.4 Dynamika sieci palladu i układów Pd+H i Pd+Ag+H . . .	30
II Cel pracy	33
III Wyniki doświadczalne	36
III.1 Opór elektryczny układów $Pd_{1-x}Ag_x+H$ i $Pd_{1-x}Au_x+H$ w atmosferze gazowego wodoru pod wysokim ciśnieniem	36
III.1.1 Aparatura ciśnieniowa	36
III.1.2 Metodyka ciśnieniowa	41
III.1.3 Wyniki doświadczalne	45
III.1.3.A Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na opór elektryczny stopów $Pd_{1-x}Ag_x$, $Pd_{1-x}Au_x$ i $Pd_{1-x}Ag_xH_c$	45
III.1.3.B Opór elektryczny układów Pd+Ag+H i Pd+Au+H w zakresie od 2 bar do 25 kbar gazowego wo- doru w temperaturze 25°C	48
III.2 Opór elektryczny stopów $Pd_{1-x}Ag_xH_0$ w zakresie 4 ÷ 300 K	62

III.2.1	Metodyka doświadczalna	62
III.2.2	Wyniki	
III.3	Rozpuszczalność wodoru w stopach $Pd_{1-x}Au_x$ w warunkach wysokociśnieniowych, do 10 kbar, w 25°C	80
III.3.1	Metodyka doświadczalna	80
III.3.2	Wyniki	84
III.4	Dyskusja wyników	86
III.4.1	Model	86
III.4.2	Oporność strukturalna stopów $Pd_{1-x}Ms_xH_c$	93
III.4.2.A	Niskie temperatury	95
III.4.2.B	Wysokie temperatury	100
III.4.3	Oporność stopów $Pd_{1-x}Ms_xHo$ w temperaturze pokojowej	104
III.4.4	Opór stopów PdH_c w temperaturze ponadkrytycznej	108
III.4.5	Anomalia niskotemperaturowa	110
III.4.6	Zależność temperaturowa oporu elektrycznego wodoru palladu PdH_c / $C > 0,9$ /	115
III.4.7	Zależność temperaturowa oporu elektrycznego stopów $Pd_{0,61}Ag_{0,39}H_c$	118
IV	Przewodnictwo cieplne wodoru palladu w atmosferze wodoru do 24 kbar w temperaturze 25°C	121
IV.1	Wstęp. Pomiar przewodnictwa cieplnego metali	121
IV.2	Metodyka pomiaru	123
IV.3	Wyniki i dyskusja	129
V	Podsumowanie	137
	Literatura cytowana	143

Stosowane oznaczenia

- c - zawartość wodoru w stopie $c \equiv H/M$
- c^{okt}, c^{tet} - zawartość wodoru w lukach okta-, tetraedrycznych
 $/c^{okt} = \mathcal{Q}^{okt}, c^{tet} = 2 \mathcal{Q}^{tet}/$
- f_{H_2} - lotność gazowego wodoru
- M - metal /Pd, Ag lub Au/
- M_s - metal szlachetny /Ag lub Au/
- $N_s /E_F/$ - gęstość stanów pasma s na poziomie Fermiego
- $N_d /E_F/$ - gęstość stanów pasma d na poziomie Fermiego
- p_{H_2} - ciśnienie gazowego wodoru
- r - względny opór próbki $/r \equiv R/R_0/$
- R - opór elektryczny próbki
- R_0 - opór nienawodorowanej próbki w temperaturze 25°C
- w - oporność cieplna $/w = \frac{1}{\lambda} /$
- x - zawartość metalu szlachetnego w stopie /ułamek atomowy/ $x \equiv M_s/M$
- β_R - współczynnik ciśnieniowy oporu elektrycznego
 $1/\beta_R \equiv - \frac{\Delta R}{R \Delta p} /$
- β_λ - współczynnik ciśnieniowy przewodnictwa cieplnego
 $1/\beta_\lambda \equiv - \frac{\Delta \lambda}{\lambda \Delta p} /$
- Θ - temperatura charakterystyczna drgań sieci
- $\mathcal{Q}^{okt}, \mathcal{Q}^{tet}$ - stopień zapełnienia luk okta-, tetraedrycznych przez atomy wodoru $/0 \leq \mathcal{Q} \leq 1 /$
- λ - przewodność cieplna
- λ_e - elektronowe przewodnictwo cieplne

- λ_f - fononowe przewodnictwo cieplne
- ρ - oporność elektryczna
- ρ^{sd} - oporność elektryczna związana z rozpraszaniem $s \rightarrow d$
- ρ^{ss} - oporność elektryczna związana z rozpraszaniem $s \rightarrow s$
- $\rho_{M,o}$ - oporność strukturalna związana z nieporządkiem podsięci metalu
- $\rho_{H,o}$ - oporność strukturalna /"wodorowa"/ związana z nieporządkiem podsięci wodorowej
- $\rho_{M+H,o}$ - oporność strukturalna wodoroku
- $\rho_{M,f}$ - oporność fononowa związana z atomami metalu
- $\rho_{H,f}$ - oporność fononowa związana z atomami wodoru
- $\rho_{M+H,f}$ - oporność fononowa wodoroku
- σ - przewodnictwo elektryczne
- σ_d - przewodnictwo elektryczne dziur d
- σ_s - przewodnictwo elektryczne elektronów s
- τ - czas relaksacji elektronów

W pracy tej przedstawione są wyniki badań przewodnictwa elektrycznego dwóch układów substytucyjno-międzywęzłowych typu pallad + metal szlachetny + wodór / $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x\text{H}_c$ / oraz przewodnictwa cieplnego stopów PdH_c , uzyskane m.in. przy zastosowaniu wysokociśnieniowej techniki pomiarowej.

Obecne badania wysokociśnieniowe są częścią programu badań faz metalicznych w atmosferze wodoru pod wysokim ciśnieniem, realizowanego w Zakładzie Fizykochemii Ciała Stałego IChF PAN. Zbudowanie w latach sześćdziesiątych pierwszej aparatury wysokociśnieniowej na gazowy wodór, a następnie wprowadzenie szeregu wersji udoskonalonych, umożliwiło przeprowadzenie syntezy kilku wodorków i deuterków / $\text{Pd}+\text{H}/\text{D}$ /, $\text{Ni}+\text{H}/\text{D}$ /, $\text{Cr}+\text{H}/\text{D}$ / i $\text{Mn}+\text{H}/$ /. Wprawdzie niektóre z nich otrzymane były wcześniej innymi metodami, to jednak zastosowanie techniki wysokociśnieniowej umożliwiło uzyskanie faz o wyższej zawartości wodoru, bliskiej stechiometrii, w dobrze określonych warunkach termodynamicznych.

Przewodnictwo elektryczne jest jedną z najłatwiej mierzalnych wielkości fizycznych /szczególnie w warunkach wysokociśnieniowych/, a jednocześnie bardzo przydatną w badaniach metalicznych faz wodorkowych, w dużej mierze z uwagi na możliwość detekcji przejść fazowych. W przypadku badanych tu układów typu pallad + metal szlachetny + wodór tworzenie faz wodorkowych następuje pod ciśnieniem niższym od 1 bar. Zmienność przewodnictwa elektrycznego i cieplnego w wyższych ciśnieniach jest, jak można sądzić, rezultatem ciągłych zmian stężenia wodoru, z którymi wiąże się zmiana stanu i dynamiki sieci krystalicznej, struktury elektronowej itd. Z tego względu uznano za celowe, mając

w perspektywie interpretację uzyskanych wyników /rozdziały III.4 i IV.3/, przedstawienie w rozdziale I elementów teorii przewodnictwa elektrycznego stopów substytucyjnych i międzywęzłowych oraz przewodnictwa cieplnego metali, a także zaprezentowanie najważniejszych cech struktury krystalicznej, diagramów fazowych, dynamiki sieci krystalicznej i własności elektronowych stopów typu pallad + metal szlachetny nie zawierających wodoru i w stanie nawodorowanym.

I. PRZEGLĄD LITERATURY

I.1. PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE I CIEPLNE STOPÓW SUBSTYTUCYJNYCH I MIEDZYWĘZŁOWYCH

Najbardziej ogólny do tej pory, teoretyczny opis zjawisk transportowych w metalach podany został przez Kubo [1] /p.także [2.3]/. Jedynym ograniczeniem jego kwantowomechanicznej teorii jest założenie słabości zewnętrznych pól zaburzających układ, natomiast nie nałożone są żadne ograniczenia na wielkość siły oddziaływania elektronów z resztą układu.

Jednakże bez poczynienia upraszczających założeń praktycznie niemożliwe jest otrzymanie wyrażeń, które mogłyby być wykorzystane dla interpretacji danych doświadczalnych. W tej sytuacji punktem wyjścia dla teorii procesów transportowych jest kinetyczne równanie Boltzmann'a i przybliżenie czasu relaksacji [4]. Podstawowym założeniem, prócz słabości zewnętrznych pól zaburzających, jest założenie słabości oddziaływania elektronów z siecią krystaliczną drgającą w ruchu cieplnym, wszelkimi defektami, periodycznością struktury krystalicznej itd. Iax pokazał [5], że przy tym założeniu metoda Kubo i klasyczna metoda oparta na równaniu Boltzmann'a są równoważne.

I.1.1. PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE

W metalach przejściowych struktura pasmowa bywa przybliżana dwoma nakładającymi się pasmami: elektronowym s i dziurowym d . Przewodnictwo elektryczne jest wtedy sumą przyczynków od obu rodzajów nośników [4,6]:

$$\tilde{\sigma} = \sigma_s + \sigma_d \quad /1/$$

W przybliżeniu czasu relaksacji τ_s i τ_d są dane wyrażeniami:

$$\tau_s = n_s^{ef} e^2 \tau_s / m \quad |2|$$

$$\text{i } \tau_d = n_d^{ef} e^2 \tau_d / m ,$$

gdzie $n^{ef} = \frac{2m}{\pi \hbar^2} \cdot \left[\frac{dE}{dk} \right]_{E=E_F}$ jest efektywną liczbą elektronów /lub dziur/ w pasmie [6]. W przybliżeniu pasma parabolicznego z masą efektywną m^* wyrażenie powyższe redukuje się do postaci [6]:

$$n^{ef} = \frac{n}{m^*/m} , \quad |3|$$

gdzie n jest rzeczywistą koncentracją elektronów /lub dziur/. Z uwagi na znacznie większą masę efektywną dziur w porównaniu z elektronami /p.rozdz.I.3.1/, przewodnictwo dziurowe w metalu jest z reguły zaniedbywane.

Zgodnie z dwupasmowym modelem Motta metali przejściowych [6,7] rozpraszania elektronów są dwojakiego rodzaju: wewnątrzpasmowe $s \rightarrow s$ i międzypasmowe $s \rightarrow d$. W pierwszym przybliżeniu prawdopodobieństwo rozproszenia /odwrotnie proporcjonalne do czasu relaksacji/ jest sumą prawdopodobieństw rozproszeń poszczególnego rodzaju, tzn.:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_{ss}} + \frac{1}{\tau_{sd}} \quad |4|$$

Prawdopodobieństwo rozproszenia jest proporcjonalne do kwadratu elementu macierzowego $\langle v \rangle$ dla stanów leżących na powierzchni Fermiego, opisującego rozproszenie na potencjale v , oraz do gęstości stanów na poziomie Fermiego pasma, do którego elektron zostaje rozproszony:

$$\frac{1}{\tau_{ss}} \sim N_s / E_F / \left(|\langle v_{ss} \rangle|^2 \right)_{\epsilon_r} , \quad |5a|$$

$$\frac{1}{\tau_{sd}} \sim N_d / E_F / (|\langle v_{sd} \rangle|^2)_{sr}, \quad /5b/$$

gdzie $\langle v_{k,k} \rangle \equiv \int \psi_{\vec{k}}^* v \psi_{\vec{k}} d\tau$, natomiast $\psi_{\vec{k}}$ jest funkcją falową stanu początkowego, a $\psi_{\vec{k}'}$ stanu końcowego. N_s/E_F i N_d/E_F są gęstościami stanów na poziomie Fermiego, a odpowiednio pasma s i d, a uśrednienie jest przeprowadzone po kątach rozproszenia.

Według klasycznej teorii stopów w nieuporządkowanym stopie potencjałem rozpraszającym jest różnica między rzeczywistym potencjałem w pobliżu danego atomu a średnim potencjałem w kryształce. W stopie substytucyjnym $A_{1-x}B_x$ średni potencjał jest równy $V_{sr} = (1-x) V_A + x V_B$, gdzie V_A i V_B oznaczają potencjał w pobliżu atomu, odpowiednio, A i B. Wobec tego potencjał rozpraszający w pobliżu atomu A jest równy $V_A = x / (V_A - V_B)$, a w pobliżu atomu B: $V_B = (1-x) / (V_A - V_B)$. Ilość centrów rozpraszających pierwszego rodzaju $/V_A/$ jest proporcjonalna do $1-x$, a drugiego rodzaju $/V_B/$ do x . Jeśli zatem rozproszenia zachodzą na obu rodzajach atomów, co w stopie typu $Pd_{1-x}Ms_x$ /gdzie Ms oznacza metal szlachetny/ ma miejsce dla rozpraszania typu $s \rightarrow s$, /p.rozdz. I.3/, wtedy czas relaksacji τ^{ss} jest równy [6]:

$$\frac{1}{\tau_{ss}} \sim N_s / E_F / x \cdot (1-x) \cdot (|\langle v_{A-B} \rangle|^2)_{sr}. \quad /6/$$

Ponieważ w stopie palladu z metalem szlachetnym stany d zlokalizowane wokół atomów pierwiastka szlachetnego są wypełnione, a funkcja falowa typu d palladu tylko w małym stopniu rozciąga się na otoczenie atomu np. srebra /p.rozdz. I.3/ to praktycznie rozpraszania typu $s \rightarrow d$ mogą zachodzić tylko na atomach palladu [6+8]. Wobec tego czas relaksacji dla procesu $s \rightarrow d$ jest równy [6]:

$$\frac{1}{\tau_{sd}} \sim N_d / E_F \cdot x^2 / (1-x) \cdot \left(|\langle v_A - v_B \rangle|^2 \right)_{sr} \quad /7/$$

W przypadku stopu międzywęzłowego /takim jest wodorek palladu, PdH₀/ nieporządek sieci wynika ze statystycznego rozmieszczenia atomów wodoru w dostępnych dla nich lukach międzywęzłowych, wtedy gdy tylko ich część /0 < θ < 1/ jest zapełniona. Jeśli przyczynek od nieporządku podsieci wodorowej jest niezależny od przyczynku od ewentualnego nieporządku podsieci metalu, co jest uzasadnione tym, że całkowicie zapełniona lub całkowicie pusta podsieć wodorowa nie daje przyczynku do oporu elektrycznego, to opis sytuacji w przypadku takiego stopu międzywęzłowego [9+11] jest podobny do opisu stopu substytucyjnego. Średni potencjał podsieci wodorowej jest równy $V_{sr} = \theta V_H$, gdzie V_H jest potencjałem w pobliżu atomu wodoru, a potencjał niezapełnionej luki przyjęto za zero. Rachunek jak poprzednio prowadzi do wyniku, że dla rozpraszania s → s czas relaksacji τ_H^{ss} jest równy:

$$\frac{1}{\tau_H^{ss}} \sim N_s / E_F \cdot \theta / (1-\theta) \cdot \left(|\langle v_H \rangle|^2 \right)_{sr} \quad /8/$$

Należy zwrócić uwagę, że chociaż wyprowadzone czasy relaksacji τ_M^{ss} , τ_M^{sd} , τ_H^{ss} /indeks M i H wiąże się, odpowiednio, z nieporządkiem sieci metalu i wodoru/ są związane z rozpraszaniem na statycznych zaburzeniach periodyczności sieci i określają wielkość oporności resztkowej stopu /tj. oporności mierzonej w pobliżu zera bezwzględnego, gdzie udział np. drgań termicznych zanika/, to mimo tego te czasy relaksacji mogą być a priori zależne od temperatury. Zależność ta może wynikać albo ze zmiany stopnia nieporządku sieci /przemieszczenie się atomów/ w pewnej temperaturze albo ze zmiany gęstości stanów na poziomie Fermiego. Realizację pierwszej możliwości w układzie Pd+H sugeruje anomalne

zachowanie się szeregu wielkości fizycznych w niskich temperaturach [12+14], por. rozdz. I.4/. Druga możliwość zachodzi, gdy gęstość stanów na poziomie Fermiego silnie zależy od energii /tak jest w palladzie i bogatych w pallad stopach [15]/. Pokazano, że gęstość stanów w temperaturze T jest dana wyrażeniem [16]:

$$N / E_F, T / = N / E_F, 0 / \cdot / 1 - AT^2 / , \quad /9/$$

gdzie
$$A \equiv \frac{\pi^2 k^2}{6} \left[3 \left(\frac{1}{N/E} \cdot \frac{dN/E}{dE} \right)^2 - \frac{1}{N/E} \frac{d^2 N/E}{dE^2} \right]_{E=E_F}$$

W oparciu o to zjawisko interpretowano temperaturową zależność oporu elektrycznego niektórych stopów na bazie palladu i istnienie minimum oporu w niskich temperaturach [17,18] i lokalnego maksimum w wysokich temperaturach^[16,19], ewentualnie, malenie nachylenia krzywej oporowej jako funkcji temperatury [6,16,20,21].

Powyżej zera bezwzględnej elektrony mogą być także rozpraszane przez drgające w ruchu cieplnym atomy kryształu /rozpraszanie fononowe/. Z reguły zakłada się, że analizę mechanizmu rozpraszania fononowego można przeprowadzić niezależnie od innych mechanizmów rozpraszania i wprowadza się czas relaksacji τ_f , odwrotnie proporcjonalny do prawdopodobieństwa rozproszenia fononowego [4,6]. Prawdopodobieństwo to jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy drgających atomów. W wyższych temperaturach, na gruncie modelu Einsteina, czas relaksacji jest dany wyrażeniem [6]:

$$\frac{1}{\tau_f} = N / E_F / \frac{2\pi k T}{2Mk \Theta_E^2} \int_0^\pi | \langle \text{grad } V \rangle |^2 \sin \theta d\theta \quad /10/$$

gdzie M jest masą atomu, Θ_E temperaturą Einsteina, V potencjałem w otoczeniu atomu a θ kątem rozproszenia. Ze względu na

proporcjonalność $1/\tau_f$ do gęstości stanów na poziomie Fermiego, w metalach przejściowych dominuje wpływ czasu relaksacji τ_f^{sd} , determinowanego gęstością stanów pasma d i to jest przyczyną dużej oporności fononowej tych pierwiastków w temperaturze pokojowej w porównaniu z metalami szlachetnymi. Potwierdza to także obserwowana silna zależność tej oporności fononowej od zawartości metalu szlachetnego w stopie z palladem [16,20,22], zupełnie podobna w kształcie do analogicznej zależności podatności magnetycznej lub ciepła elektronowego.

Prosta teoria rozpraszania elektronów na fononach /model jednopasmowy/ prowadzi do następującego wyrażenia na oporność fononową metali $\rho_{M,f}^{ss}$ [4,6]:

$$\rho_{M,f}^{ss} / T \sim \Theta \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right) \sim \begin{cases} T^5 & \text{dla } T \ll \Theta \\ T & \text{dla } T \gtrsim \Theta \end{cases} \quad /11/$$

gdzie $J_n / X \equiv \int_0^X \frac{z^n dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}$.

Jednakże dla rozpraszania fononowego $s \rightarrow d$ obowiązuje inne wyrażenie postaci [23]:

$$\rho_{M,f}^{sd} / T \sim \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \left[J_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right) - J_3 \left(\frac{\Theta^{\#}}{T} \right) \right] \sim \begin{cases} T^3 & \text{dla } T \ll \Theta \\ T & \text{dla } T \gtrsim \Theta \end{cases} \quad /12/$$

W tych wyrażeniach Θ i $\Theta^{\#}$ są pewnymi charakterystycznymi temperaturami, wartości Θ są na ogół bliskie wartości temperatury Debye'a wyznaczonej z ciepła właściwego lub stałych elastycznych, a $\Theta^{\#}$ jest temperaturą, poniżej której rozpraszanie fononowe $s \rightarrow d$ nie zachodzi.

W metalach przejściowych, w których występują oba typy rozpraszania, wykazano udział obu typów oporności [24]. Istotnie stwier-

[25] dzono, że np. w stopach $Pd_{1-x}Ag_x$, w zakresie temperatur 10-100 K $\rho_{M,f} \sim T^{3,5}$ tzn. wykładnik przybiera wartość pośrednią między wartością wynikającą z czystego rozpraszania $s \rightarrow s$ i czystego rozpraszania $s \rightarrow d$.

W bardzo niskich temperaturach ($\lesssim 10K$) odgrywają rolę także inne mechanizmy rozpraszania [26]: elektron - elektron $\rho_{e-e} \sim T^2$ oraz rozpraszanie na fluktuacjach spinowych $\rho_{e-p} \sim T^2$ [27]. Stwierdzono [17,28+30], że szczególnie drugi z tych mechanizmów odgrywa istotną rolę w stopach palladu.

Teoretycznie wykazano [31,32], że obecność atomów domieszki w sieci metalu wpływa, poprzez modyfikację widma fononowego, na zmianę oporności temperaturowozależnej. Do oporności fononowej /zmienionej/ macierzystego metalu dodaje się składnik proporcjonalny do koncentracji domieszek oraz do T lub T^2 , odpowiednio w wysokich i niskich temperaturach.

Wilson wykazał [4], że w pierwszym przybliżeniu całkowita oporność metalu jest sumą oporności związanych z różnymi mechanizmami rozpraszania.

I.4.2. PRZEWODNICTWO CIEPLNE

Całkowite przewodnictwo cieplne metalu λ jest sumą elektronowego λ_e i fononowego przewodnictwa cieplnego λ_f [33,34]. Każde z tych przewodnictw ograniczone jest szeregiem rodzajów rozpraszania, jak na przykład: elektron - elektron /e-e/, elektron - domieszka /e-d/, elektron - fonon /e-f/, fonon - elektron /f-e/, fonon - fonon /f-f/ i inne. Z każdym typem rozpraszania można związać odpowiednią oporność cieplną W ; udziały tych oporności są w pierwszym przybliżeniu addytywne:

$$\frac{1}{\lambda_e} \equiv W_e = W_{ef} + W_{ed} + W_{ee} + \dots \quad /13/$$

$$\frac{1}{\lambda_f} \equiv W_f = W_{fe} + W_{fd} + W_{ff} + \dots$$

Gdy przy pewnym rodzaju rozpraszania elektrony nie zmieniają energii to oporności: cieplna $/W_j/$ i elektryczna $/\rho_j/$ zdeterminowane j-tym rodzajem rozproszenia związane są prawem Wiedemanna-Franza:

$$\frac{\rho_j}{W_j T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \equiv L_0 \quad /14/$$

gdzie L_0 jest liczbą Lorentza.

Prawo to spełnione jest na przykład dla rozpraszania elektronów na statycznych zaburzeniach periodyczności sieci /ten typ rozpraszania determinuje cieplną i elektryczną oporność resztkową/, oraz dla rozpraszania na fononach, ale tylko w zakresie wysokich temperatur, gdzie termiczne rozmycie powierzchni Fermiego jest większe od maksymalnej energii fononów. W temperaturach pośrednich $\frac{\rho_f}{W_{ef} T} < L_0$. W efekcie całkowite elektronowe przewodnictwo cieplne $/\lambda_e/$ i elektryczne $/\sigma/$ metali i stopów spełnia w przybliżeniu warunki:

$$0 < \frac{\lambda_e}{\sigma T} < L_0 \quad \text{dla} \quad 0 < T \lesssim \Theta$$

$$\frac{\lambda_e}{\sigma T} \approx L_0 \quad \text{gd}y \quad T > \Theta \quad \text{lub} \quad T \approx 0$$

gdzie k^{Θ} jest maksymalną energią fononów.

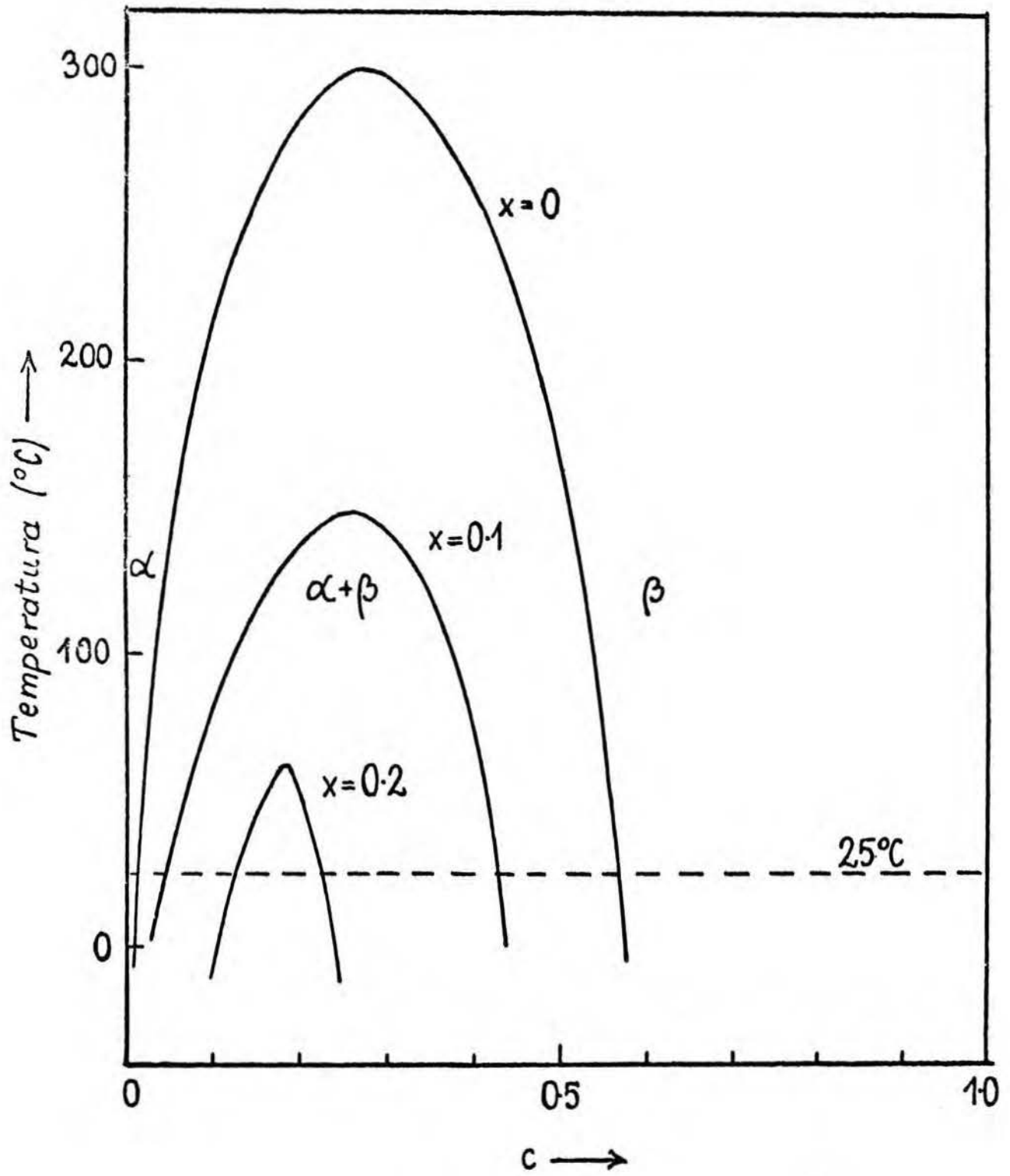
I.2. NIEKTÓRE WŁASNOŚCI TERMODYNAMICZNE UKŁADÓW PALLAD+WODÓR I PALLAD + METAL SZLACHETNY + WODÓR

Pallad oraz metale szlachetne krystalizują w strukturze kubicznej ściennie centrowanej. Substytucyjne stopy Pd z Cu, Ag i Au tworzą ciągły szereg roztworów stałych. Czysty pallad oraz bogate w pallad stopy łatwo absorbują wodór [35]. W temperaturze pokojowej, w równowadze z gazowym wodorem pod ciśnieniem 1 Atm koncentracja atomów wodoru w metalu wynosi ok. $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, co odpowiada stężeniu 0,7 atoma wodoru na atom metalu $H/M=0,7$ [36]. Z badań rentgenostrukturalnych wiadomo, że w układzie Pd+H obserwować można w temperaturze pokojowej dwie fazy α, β / różniące się parametrem sieci, obie kubiczne ściennie centrowane [37]. Faza α , będąca roztworem stałym wodoru w palladzie występuje samodzielnie w zakresie stężeń H/M "od 0 do ok. 0,03, przy czym parametr sieci rośnie liniowo ze wzrostem stężenia wodoru. Przy stężeniach powyżej 0,03 pojawia się druga faza β / "wodorkowa" o parametrze sieciowym o 3,5 % większym. Te dwie fazy współistnieją aż do składu $\text{PdH}_{0.6}$. Powyżej tego stężenia występuje niestechiometryczna faza wodorkowa PdH_0 . Maksymalne osiągnięte przy pomocy różnych technik stężenia wodoru odpowiadają prawie składowi stechiometrycznemu PdH [38+40]. Wraz ze wzrostem stosunku atomowego H/M powyżej 0,6 stała sieciowa monotonicznie rośnie. Stwierdzono, że zmiana objętości komórki elementarnej w obszarach jednofazowych jako funkcja H/M jest jednakowa dla wszystkich układów typu stop palladu + wodór [41]. Pomiarzy izoterm absorpcji p-c-T wykazały, że ze wzrostem temperatury zakres współistnienia faz α i β stopniowo maleje i znika w temperaturze krytycznej, dla układu Pd+H równej ok. 300°C [42,43].

Powyżej tej temperatury, w całym zakresie stężeń wodoru, obserwuje się pojedynczą fazę, będącą roztworem stałym wodoru w palladzie. Bogate w pallad stopy z metalami szlachetnymi zachowują się jakościowo podobnie [35]. Ze wzrostem zawartości metalu szlachetnego temperatura krytyczna obniża się, a zakres współistnienia faz α i β w danej temperaturze maleje [44+46] (Rys.1). W temperaturze pokojowej fazę wodorkową można otrzymać w stopach o zawartości srebra do ok.22 % at. [47] i o zawartości złota do ok.15 % at. [46]. Ciśnienie tworzenia fazy wodorkowej maleje ze wzrostem zawartości srebra [45,47] /przeciwnie niż dla miedzi [48], niklu [39,50], rodu [49,51] i platyny [50]. W danej temperaturze i ciśnieniu, wyższym od ciśnienia tworzenia rozpuszczalność wodoru ostro obniża się ze wzrostem zawartości metalu szlachetnego /Cu [48], Ag [45,52], Au [46] a także Ni. [50] i Pt [50], wyjątkiem są tylko stopy z rodem [51]. Stwierdzono w układzie $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_0$ / $x \leq 0,4$ / [36,44,45,53], że w obszarze jednofazowym stężenie wodoru rośnie liniowo z logarytmem ciśnienia. Pomiaru te ograniczone były jednakże do ciśnień nie przekraczających 1 kbar.

W układach wodorkowych obserwuje się zjawisko histerezy w zależności p-c, w zakresie współistnienia faz: ciśnienie tworzenia fazy β jest wyższe od ciśnienia rozkładu [35]. Stwierdzono, że tej histerezie towarzyszy w układzie Pd+Ag+H histereza R-c oporu elektrycznego [54].

Dotychczasowe próby ilościowego opisu izoterm absorpcji wodoru w palladzie i stopach palladu z metalami szlachetnymi nie dały w pełni zadowalających wyników. Należy tu wymienić model Lachera [55], w którym przyjęto przyciągające oddziaływanie dodatnio

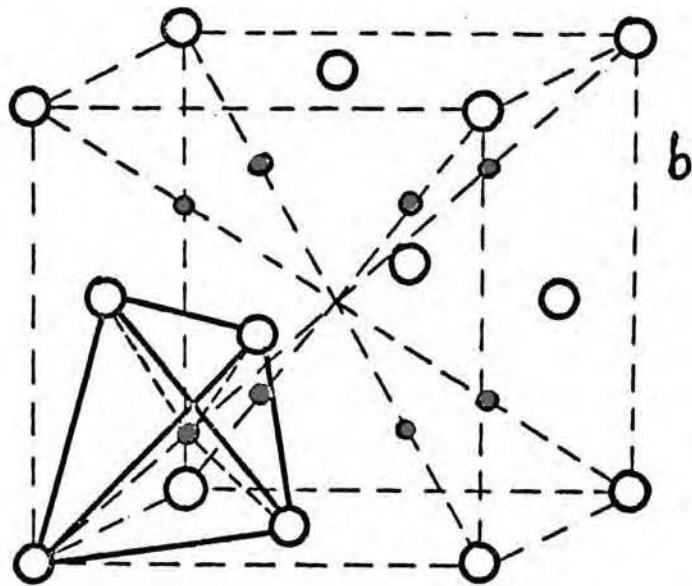
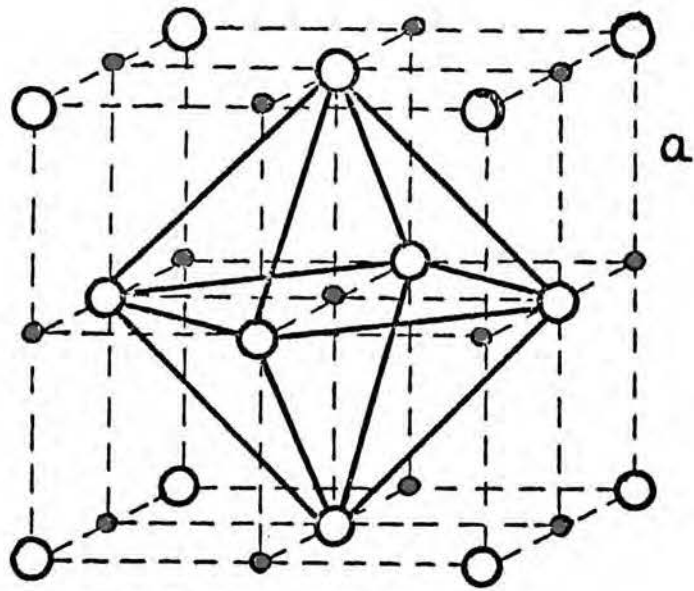


Rys.1

Diagram fazowy stopów Pd_{1-x}Ag_xH₀

zjonizowanych atomów wodoru /protonów/ oraz model Brodowskiego [44], który uwzględniał dylatację sieci i strukturę pasmową metalu. Burch pokazał [56], że gęstość stanów elektronowych w metalu nie jest czynnikiem silnie determinującym rozpuszczalność wodoru. Nieco lepszą zgodność z danymi doświadczalnymi otrzymał na gruncie modelu, w którym uwzględniono dylatację sieci i własności sprężyste metalu [57].

Z pomiarów neutronograficznych wiadomo, że zarówno w fazie α [58,59] jak i β [58,60,61] atomy wodoru obsadzają statystycznie część oktaedrycznych położeń międzywęzłowych, tworząc w ten sposób zdefektowaną strukturę typu NaCl z dużą liczbą luk nie zajętych. Wyniki podobnych badań w niskich temperaturach wskazywały na to, że w temperaturze ciekłego helu część atomów wodoru obsadza luki tetraedryczne [62], natomiast Somenkow et al. [64] stwierdzili, że w deuterku palladu /Pd D_{0,56}/ obsadzone są wyłącznie luki oktaedryczne. Według tych autorów następuje w niskich temperaturach rozpad β -fazy na fazę α , bardzo ubogą w deuter i wzbogaconą w deuter fazę β /^D/Pd = 0,63/. Na rysunku 2 przedstawione są fragmenty sieci kubicznej ściennie centrowanej z zaznaczonymi lukami okta- i tetraedrycznymi obsadzonymi przez atomy wodoru lub deuteru.



Rys.2

Komórka elementarna sieci kubicznej ściennie centrowanej.

Pełnymi kółkami zaznaczono atomy wodoru w lukach:

a/ oktaedrycznych, b/ tetraedrycznych.

I.3. STRUKTURA ELEKTRONOWA I WŁASNOŚCI ELEKTRONOWE PALLADU I JEGO STOPÓW

I.3.1. STRUKTURA ELEKTRONOWA I WŁASNOŚCI ELEKTRONOWE PALLADU

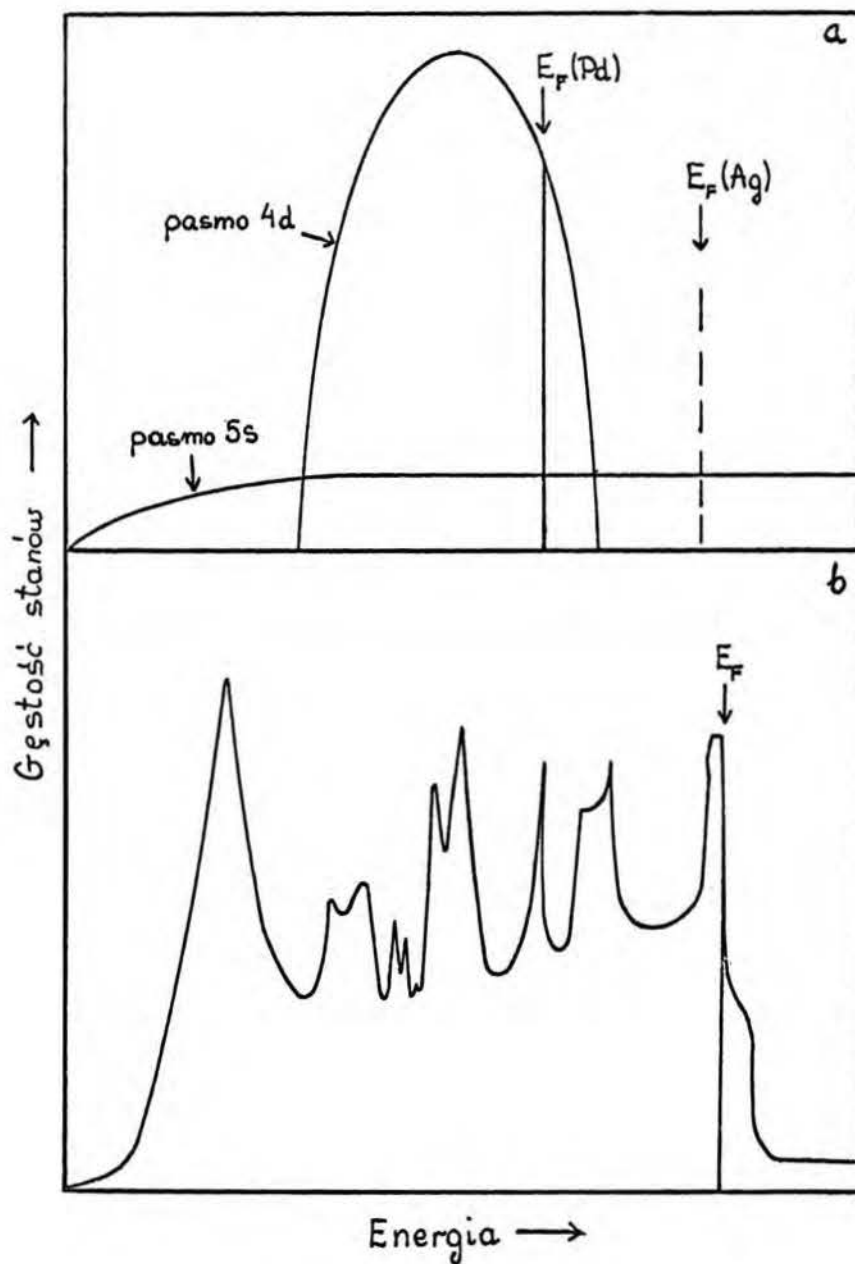
Izolowany atom palladu posiada konfigurację elektronową $4d^{10}5s^0$. W metalu, po pierwsze, odpowiednie pasma $4d$ i $5s$ nakładają się na siebie, a po drugie, ma miejsce ich hybrydyzacja [15], w efekcie nie ma "czystych" stanów d lub s , choć w przypadku pewnych stanów dominuje charakter d , w przypadku innych charakter s funkcji falowej. Mimo tego często operuje się dla uproszczenia nazwami "pasmo d ", "pasmo s " wiążąc pierwszą nazwę z tą częścią struktury pasmowej metalu, która charakteryzuje się wysoką gęstością stanów. Schematycznie zależność energetyczna gęstości stanów [6] jest przedstawiona na rys.3a, gdzie pasmo s , zawierające maksymalnie dwa elektrony na atom, cechuje niska gęstość stanów i duża szerokość w skali energii. Pasma d jest natomiast wąskie, ale charakteryzuje je wysoka /mniej więcej o rząd/ gęstość stanów. Analogiczna sytuacja jest w innych metalach sąsiadujących w układzie okresowym z palladem, wliczając w to metale szlachetne. Zasadnicza różnica między poszczególnymi metalami tkwi w położeniu poziomu Fermiego /zaznaczonego na rys.3a przerywaną linią/. W przypadku srebra, które ma 11 elektronów walencyjnych na atom /o jeden więcej niż Pd/ poziom Fermiego leży w połowie pasma $5s$, a pasmo $4d$ jest wypełnione całkowicie. W przypadku palladu poziom Fermiego leży znacznie niżej w skali energii, nieco poniżej wierzchołka pasma $4d$ [15,65+67], gdzie gęstość stanów już jest wielka. Z tą wysoką gęstością stanów pasma walencyjnego na poziomie Fermiego związany jest

silny paramagnetyzm /Pauliego/ [6,68], oraz wysoka wartość ciepła elektronowego tego metalu [6,68]. Na rys.3b przedstawiona jest policzona teoretycznie [15] krzywa gęstości stanów palladu, zgodna w kształcie z krzywą gęstości stanów otrzymaną z badań fotoemisyjnych [69].

Badania powierzchni Fermiego przy pomocy efektu de Haasa - van Alphen, [70+72] oraz pomiarów galwanomagnetycznych [73] i magnetoakustycznych [74] wykazały istnienie w Pd nośników ładunku czterech rodzajów:

- a/ elektrony [70+72] /z centrum w punkcie Γ strefy Brillouina/ w ilości 0,36/atom, o lekko anizotropowej masie efektywnej $m^*/m_0 = 1,9 \div 2,4$ zależnie od kierunku wektora falowego \vec{k} / i gęstości stanów na poziomie Fermiego ok.0,4 elektrona/atom.eV;
- b/ dziury z otwartej części powierzchni Fermiego [72,73] o masie efektywnej dużej i silnie anizotropowej $m^*/m_0 = 2.4 + \infty$ /, gęstości stanów 3,5 dziur/atom.eV i liczbie ok.0,36/atom;
- c/ dziury zcentrowane wokół punktu X strefy Brillouina [71,72]. Jest ich bardzo mało / $\sim 10^{-3}$ /atom/, mają masy efektywne w przedziale $m^*/m_0 = 0,6 \div 1,0$, a ich gęstość stanów wynosi ok.0,03 dziur/atom.eV;
- d/ dziury zcentrowane wokół punktu L [74] o masie $m^*/m_0 \approx 1,1$ i koncentracji poniżej 10^{-3} /atom.

Wyniki obliczeń teoretycznych struktury pasmowej palladu [15] są w bardzo dobrej zgodności z wartościami doświadczalnymi. Ze względu na bardzo małą liczbę dziury c/ i d/ nie odgrywają praktycznie żadnej roli w zjawiskach transportowych. Istotny jest tylko udział elektronów a/ /umownie nazywanych elektronami s/ oraz dziur b/, nazywanych umownie dziurami d /choć stwierdzono, że funkcja falowa obu rodzajów nośników ma głównie cha-



Rys.3

Modelowa /a/ i policzona teoretycznie /b/ krzywa gęstości stanów elektronowych w palladzie.

rakter d [15]. Tak więc pallad odznacza się dwupasmowym /ściśle-
loj dwunośnikowym/ charakterem struktury elektronowej, wobec
czego przewodnictwo elektryczne jest sumą przewodnictw obu
rodzajów nośników: $\sigma = \sigma_s + \sigma_d$. Zgodnie z teorią metali prze-
wodnictwo elektryczne jest odwrotnie proporcjonalne do masy
efektywnej. Ponieważ średnia masa efektywna dziur d jest znacz-
nie większa od średniej masy efektywnej elektronów s, udział
bezpośredni w transporcie tych pierwszych bywa "z reguły pomi-
jany [6,16,75], choć niektórzy autorzy szacują ten udział na
10 do 30 % [8,76]. Obecność pasma d odbija się jednakże w bar-
dzo wyraźny sposób na własnościach transportowych palladu /i in-
nych metali przejściowych/. Elektrony s są rozpraszane na wszel-
kich zaburzeniach periodyczności sieci, przechodząc do innych
stanów na powierzchni Fermiego. Wielka ilość niezajętych sta-
nów w pasmie d sprzyja takim rozpraszaniom, czego efektem jest
wysoka wartość oporności elektrycznej palladu /w temperaturze
pokojowej ok. $10 \mu\Omega\text{cm}$ / w porównaniu z sąsiednim, w układzie okre-
sowym, srebrem / $1,5 \mu\Omega\text{cm}$ / który, jak wspomniano, nie ma pustych
stanów d.

I.3.2. WŁASNOŚCI ELEKTRONOWE I STRUKTURA ELEKTRONOWA STOPÓW PALLADU Z METALAMI SZLACHETNYMI

Wraz z dodawaniem do palladu metalu szlachetnego lub wielo-
wartościowego /np. Sn, In/ obserwowano szybki spadek podatności
magnetycznej [22,68,77] oraz ciepła elektronowego [68,78,79],
co na gruncie prostej teorii metali wiązano ze spadkiem gęstości
stanów na poziomie Fermiego. Przy zawartości metalu jedno lub
wielowartościowego /o wartościowości Z/ równej około $\frac{60}{Z} \%$ at
paramagnetyzm stopu zanika a wartość ciepła elektronowego jest

prawie taka sama jak w metalu szlachetnym. Dalsze dodawanie drugiego składnika już praktycznie nic nie zmienia. Wyniki te interpretowano początkowo [68,16,22,7] na gruncie modelu sztywnych pasm [6,7], który m.in. zakładał istnienie w stopie wspólnego pasma s oraz dwóch pasm d odpowiadających obu składnikom. Takie rozszczepienie pasm d później potwierdziły badania optyczne [80÷83], fotoemisyjne [84÷86] i rentgenowskie [87]. Przykładowo, pasmo d srebra jest położone głęboko /ok.5 eV/ poniżej poziomu Fermiego i nie odgrywa żadnej roli w zjawiskach transportu, natomiast pasmo d palladu znajduje się w sąsiedztwie poziomu Fermiego. Charakterystyczne dla tego modelu było założenie, że wraz ze zmianą składu stopu zmieniać się miała wyłącznie koncentracja elektronów walencyjnych i co za tym idzie położenie poziomu Fermiego. Miał on przesuwać się w stronę wyższych energii tj. w stronę wierzchołka pasma d /palladu/. Potrzeba było dodatkowych 0,6 elektrona/atom metalu aby poziom Fermiego znalazł się poza tym wierzchołkiem. Ta dodatkowa ilość elektronów walencyjnych odpowiada dodaniu do palladu $\frac{60\% \text{ at}}{Z}$ pierwiastka o wartościowości Z tj. o liczbie elektronów walencyjnych $10+Z$. Z faktu wypełnienia pasma d przy takiej zawartości drugiego składnika wyciągano na gruncie modelu sztywnych pasm wniosek, że w palladzie jest ok.0,6 dziury/atom /i automatycznie także 0,6 elektrona/atom/ [6,79,7]. Wyniki efektu de Haasa-van Alpheny [70÷72] podważyły słuszność tego modelu /w Pd jest tylko 0,36 dziury/atom/. Dugdale i Guenault [75] zmodyfikowali model sztywnych pasm zakładając, że pasma s i d przesuwają się względem siebie, gdy zmienia się skład stopu, w ten sposób, że liczba dziur maleje liniowo od 0,36/atom w czystym Pd do zera w stopie zawierającym 60% metalu szlachetnego. Na punkcie tego modelu otrzymali bardzo dobrą zgodność obli-

czonej i eksperymentalnej zależności od składu oporności pozostałościowej oraz siły termoelektrycznej stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$. Całkowitą oporność przyjmowali w postaci sumy $\rho = \rho^{ss} + \rho^{sd}$, gdzie $\rho^{ss} \sim x / (1-x) / N_s(E_F)$ reprezentuje udział rozpraszania $s \rightarrow s$ a $\rho^{sd} \sim x^2 / (1-x) / N_d(E_F)$ udział rozpraszania $s \rightarrow d$. Wielkości N_s / E_F i N_d / E_F są tutaj gęstościami stanów na poziomie Fermiego, odpowiednio pasma s i d . Zakładali, że N_s / E_F jest stałe w całym zakresie stężeń a N_d / E_F silnie maleje ze wzrostem x i zeruje się w pobliżu $x = 0,6$. Zależność N_d / E_F jako funkcja x oraz wartość N_s / E_F otrzymali z zależności od składu ciepła elektronowego tych stopów [79]. Zaniedbywali tutaj jednakże tzw. "mass enhancement factor, λ " wynikający z oddziaływań typu elektron-fonon, elektron-elektron, elektron-paramagnon. Istnienie tych oddziaływań podwyższa ciepło elektronowe w stosunku do wartości danej prostą teorię metali [15,65]

$$\gamma = N / E_F / (1 + \lambda)$$

Z porównania doświadczalnych wartości γ i teoretycznie obliczonych wartości N / E_F wynika [15,65,88], że ten efekt jest znaczny w palladzie / $\lambda = 0,8$ /, lecz szybko maleje ze wzrostem zawartości metalu szlachetnego.

Należy w tym miejscu stwierdzić, że zgodność obliczonej [6,16,22,89] na gruncie modelu sztywnych pasm oporności pozostałościowej i fononowej stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ z danymi doświadczalnymi [16,22] była nie wiele mniej zadowalająca niż u Dugdala'a i Guenaulta.

Wyniki badań efektu Mössbauera również świadczyły o wypełnieniu stanów d palladu przy zawartości drugiego pierwiastka tym mniejszej im większa jego wartościowość [91+92]. Jednakże

znak tzw. przesunięcia izomerycznego wskazywał na wzrost gęstości ładunku elektronowego w miejscach zajętych przez atomy np. złota przy wzroście jego zawartości w stopie. [92]. Ten wynik pozostawał w sprzeczności z dotychczasowymi wyobrażeniami, że ładunek w stopie jest przenoszony od atomów metalu szlachetnego w pobliże atomów palladu /"charge transfer model"/.

Niezgodne z przedstawionymi modelami okazały się wyniki pomiarów optycznych [80+83], fotoemisyjnych [84+86] i emisji rentgenowskiej [87,93]. Okazało się, że położenie w skali energii obu pasm d, odpowiadających dwóm składnikom, jest takie samo jak w macierzystych metalach, a także położenie poziomu Fermiego względem tych dwóch pasm d nie zmienia się przy zmianie składu stopu [84].

Zgodnie z tymi badaniami, wierzchołek pasma 4d srebra leży ok. 5 eV poniżej E_F , a wierzchołek pasma 4d palladu ok. 2 eV poniżej E_F . Szerokości tych pasm przy wielkim rozcieńczeniu są rzędu 1+2 eV, wobec czego ich nakładanie się jest niewielkie. Gdy do czystego srebra dodawany jest pallad to pasmo 4d /Pd/ stopniowo ulega poszerzeniu. Przy około 40 % at Pd pasmo to jest na tyle szerokie, że zaczyna "wynurzać się" ponad poziom Fermiego. Automatycznie gęstość stanów na poziomie Fermiego wzrasta osiągając maksymalną wartość w czystym palladzie. W tym samym czasie szerokość pasma 4d /Ag/ maleje a jego udział w sumarycznej krzywej gęstości stanów zanika.

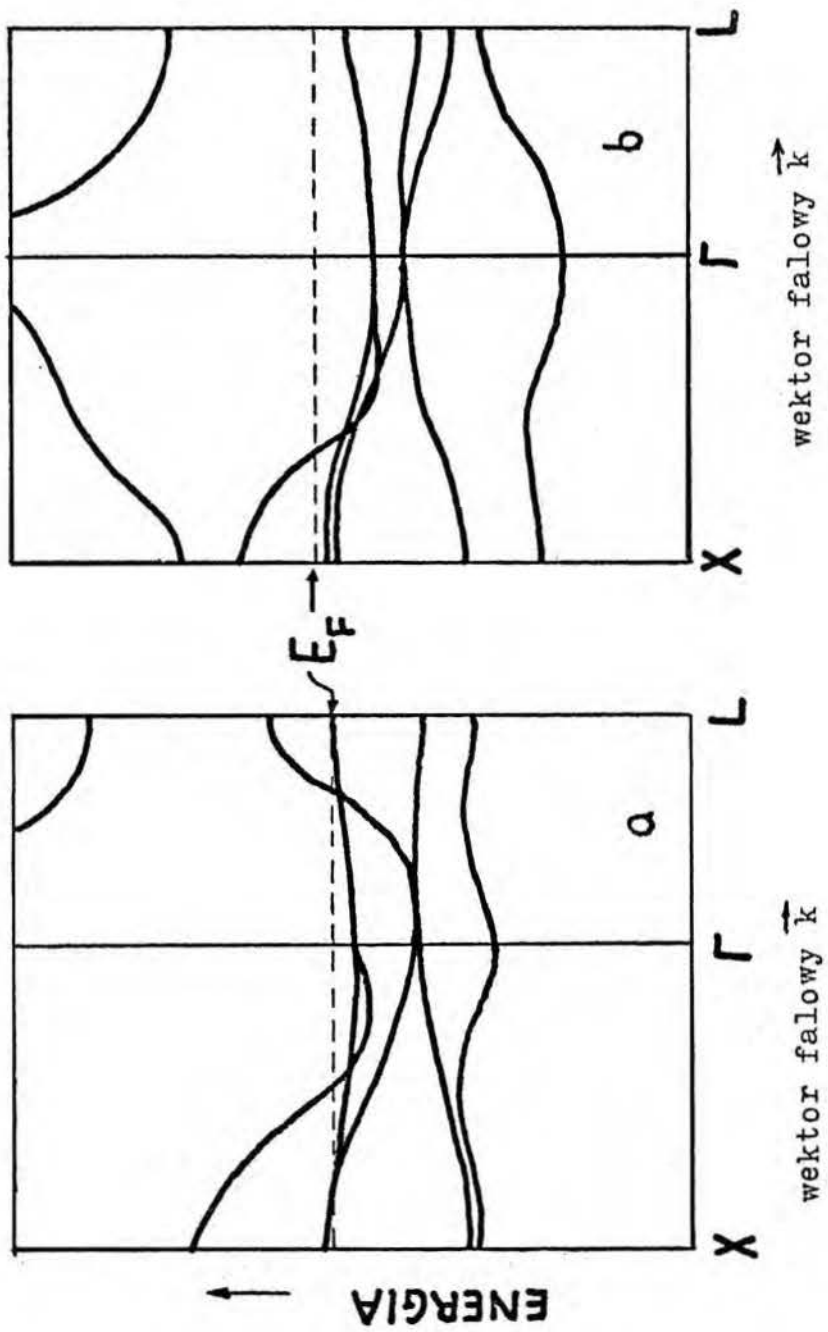
Na gruncie teorii sytuację tę zadowalająco opisuje [88] metoda "coherent potential approximation, CPA", która ma zastosowanie do nieuporządkowanych stopów o dowolnym stężeniu.

I.3.3. WŁASNOSCI ELEKTRONOWE I STRUKTURA ELEKTRONOWA UKŁADÓW PALLAD - METAL SZLACHETNY - WODÓR

Doświadczalna zależność ciepła elektronowego [63] oraz podatności magnetycznej [90,95] od stosunku atomowego $c = H/Pd$ w układzie PdH_c jest jakościowo bardzo podobna jak w stopach $Pd_{1-x}Ag_x$, a mianowicie stop staje się diamagnetykiem przy $c = 0,6$, co przyjmowano za dowód: 1/ protonowej postaci wodoru w palladzie, 2/ oddawania elektronów 1s wodoru do pasma 4d palladu, 3/ adekwatności modelu sztywnych pasm do opisu struktury elektronowej tego układu. Wielu autorów [np.6,16] nie brało jednak pod uwagę, że monotoniczny spadek podatności i ciepła elektronowego w zakresie $0 < c < 0,6$ jest po prostu wynikiem istnienia dwóch faz w tym zakresie stężeń. Nie można zatem twierdzić, że w układzie PdH_c podobnie jak w $Pd_{1-x}Ag_x$ w miarę dodawania wodoru lub srebra pasmo 4d stopniowo się wypełnia. W przypadku wodorku, gdy $0 < c < 0,6$, w obszarach fazy α zapełnienie pasma 4d jest prawie takie samo jak w czystym Pd, natomiast w obszarach fazy β pasmo to jest wypełnione całkowicie, w efekcie doświadczalnie mierzone wartości podatności magnetycznej χ lub ciepła elektronowego γ są po prostu średnimi ważonymi np. $\chi / \alpha + \beta / = w / \alpha \chi / \alpha + w / \beta \chi / \beta$ a wagi w są proporcjonalne do względnej zawartości obu faz. Pomiar podatności magnetycznej układu PdH_c w temperaturze ponadkrytycznej [95] wykazały, że w tych warunkach sytuacja jest podobna jak w układzie $Pd_{1-x}Ag_x$. Doświadczalny fakt, że w obu układach wypełnienie pasma d następuje przy tej samej koncentracji elektronów walencyjnych $/10,6/$, tj. gdy $x = c = 0.6$ należy jednak uznać za przypadek w świetle prac teoretycznych Stocka et al. [88] i Switendicka [96,97], gdyż zupełnie inaczej

zmienia się struktura pasmowa w obu układach ze zmianą liczby elektronów walencyjnych. Sytuacja w układzie PdH_c jest taka [96], że wodór nie tworzy własnego pasma, jednakże w istotny sposób modyfikuje istniejące stany o charakterze s Pd silnie je obniżając w skali energii; stany o charakterze d pozostają w przybliżeniu niezaburzone. Elektrony pochodzące od wodoru wypełniają puste stany na powierzchni Fermiego: część wypełnia puste stany w wierzchołku pasma d /0.36/atom/ a część wypełnia te stany s , które obniżyły się poniżej poziomu Fermiego. Dopiero przy stosunku atomowym $c \gtrsim 0.6$ poziom Fermiego leży powyżej wierzchołka pasma d i to wyjaśnia fakt, że wodorek ma skład $\text{PdH}_{0.6}$ a nie $\text{PdH}_{0.36}$ oraz wyjaśnia zanik paramagnetyzmu w temperaturze ponadkrytycznej w okolicy $c = 0.6$ a nie $c = 0.36$ [95].

Na rysunku 4 przedstawiona jest schematycznie struktura pasmowa palladu i wodoru palladu policzona przez Switendicka [96]. Należy zaznaczyć, że mimo tego, że stany palladu są zapełniane przez dodatkowo wprowadzone z wodorem elektrony to dodatni ładunek protonów tkwiących w lukach międzywęzłowych musi być ekranowany przez elektrony walencyjne [98]. Oznacza to, że w pobliżu tych protonów pozostaje część ładunku elektrycznego. Funkcja falowa elektronów w tym obszarze ma charakter $1s$ [96]. Pomiar podatności magnetycznej i efektu Halla stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ [99] interpretowano w ten sposób, że srebro i wodór w takim potrójnym stopie zachowują się, z punktu widzenia struktury elektronowej, bardzo podobnie. Stop typu $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ staje się diamagnetykiem, gdy liczba elektronów walencyjnych przekracza 10.6/atom metalu, tzn. gdy wprowadzi się dodatkowo do palladu 0.6 elektrona/atom metalu. Można to zrealizować dodając srebra bądź/i wodoru.



Rys.4

Struktura pasmowa palladu /a/ i wodorku palladu /b/

Im bogatszy w srebro stop tym wystarczy mniej wodoru by usunąć w stopie paramagnetyzm. A zatem warunek na zapełnienie pasma d wg Tsuchidy ma postać [99]:

$$x + c = 0.6$$

/16/

Badana była w przeszłości zależność temperaturowa oporu elektrycznego stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ [16] i $Pd_{1-x}Au_x$ [20,100] a także PdH_c [102,101]. Stwierdzono następujące cechy charakterystyczne oporności temperaturowo zależnej układu typu pallad - metal szlachetny $/Pd_{1-x}Ms_x/$:

1/ oporność ta jest względnie duża dla palladu i szybko spada przy wzroście zawartości metalu szlachetnego. Powyżej ok. 60 % at Ms osiąga wartość porównywalną z wartością dla czystego metalu szlachetnego. Ten wynik interpretowano [6,22, 16] w oparciu o dwupasmy model Motta [6,7], przypisując dużą oporność fononową bogatych w Pd stopów rozpraszaniu $s \rightarrow d$.

2/ Zaobserwowano płytkie minima oporu elektrycznego jako funkcji temperatury w okolicy 15K w stopach o zawartości metalu szlachetnego w przedziale $0.2 \lesssim x \lesssim 0.5$ [17,18,28,29], co interpretowano bądź jako wynik istnienia fluktuacji spinowych [17,28,30], bądź jako wynik poszerzenia termicznego powierzchni Fermiego i silnej energetycznej zależności gęstości stanów d [18,19] /p.rozdz.I.3.1/. W obu interpretacjach decydujące jest istnienie niezapełnionych stanów d .

Pomiary temperaturowej zależności oporu elektrycznego stopów PdH_c wykazały istnienie anomalii w okolicy 50K, gdy stężenie wodoru mieściło się w przedziale $0.5 \lesssim c \lesssim 0.81$ [12,102+104]. Podobnego charakteru anomalie zaobserwowano także w ciepłe właściwym [13, ,105], współczynniku Halla [14], sile

termoelektrycznej [12]; nie stwierdzono jej natomiast w przebiegu podatności magnetycznej [106]. Podano kilka interpretacji występowania tej anomalii. Pierwszą zaproponował Aston [13], który sugerował występowanie w wodorku cząsteczek PdH_4 ; w temperaturze około 50K miało wg niego następować zamrożenie rotacyjnych stopni swobody. Schindler ze współpracownikami wiązała występowanie anomalii z zaobserwowaną przez nich częściową migracją atomów wodoru z luk oktaedrycznych /wyłącznie zajętych w wysokich temperaturach/ w luki tetraedryczne [62].

W modelu Brodowskiego w wyższych temperaturach wodór jest rozmieszczony statystycznie w lukach oktaedrycznych, natomiast w temperaturach niskich pojawiają się "wyspy" stechiometrycznego PdH [107]*. Pomiary Skośkiewicza zasygnalizowały zanik anomalii przy wysokich stężeniach wodoru / $c \gtrsim 0,85$ /, co można było interpretować [102] jedynie na gruncie modelu Brodowskiego.

Z drugiej strony, analiza zależności temperaturowej oporu w obszarze anomalii [108] sugerowała występowanie w wodorku cząsteczek PdH_4 , zgodnie z hipotezą Astona.

Opór pozostałościowy stopów PdH_c osiąga maksymalną wartość przy $c = 0,7$ [38,102,109,110] i następnie silnie maleje przy dalszym wzroście zawartości wodoru /podobny przebieg oporu zaobserwowano w deuterku palladu [111]/.

Ekstrapolacja do składu stechiometrycznego / PdH / daje zerową wartość oporności pozostałościowej [110].

Opór elektryczny w temperaturze pokojowej układu $\text{Pd}+\text{H}$ jest najwyższy przy składzie H/Pd w okolicy $0,7 + 0,8$ [38,112],

* Według Somenkova et al. [64] anomalia jest wynikiem rozpadu fazy deuterkowej /lub wodorkowej/ na fazę α i wzbogaconą w deuter /wodór/ fazę β .

a opór wodorku o składzie odpowiadającym ciśnieniu równowagowemu ok. 15 kbar jest niższy od oporu czystego palladu [113,114].

Niejasna jest przyczyna występowania tego maksimum, zarówno w temperaturze pokojowej jak i w pobliżu zera absolutnego, przy tak wysokim stężeniu wodoru tj. w obszarze czystej fazy β .

Pomiary oporu elektrycznego układów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x\text{H}_c$ w temperaturze pokojowej w obszarze fazy α i β [54,115] wykazały istnienie dziwnych oscylacji oporu jako funkcji zawartości wodoru c . Również napotkała na trudności interpretacja niemonotonicznej zależności od c współczynnika temperaturowego oporu w tym obszarze stężeń wodoru [54].

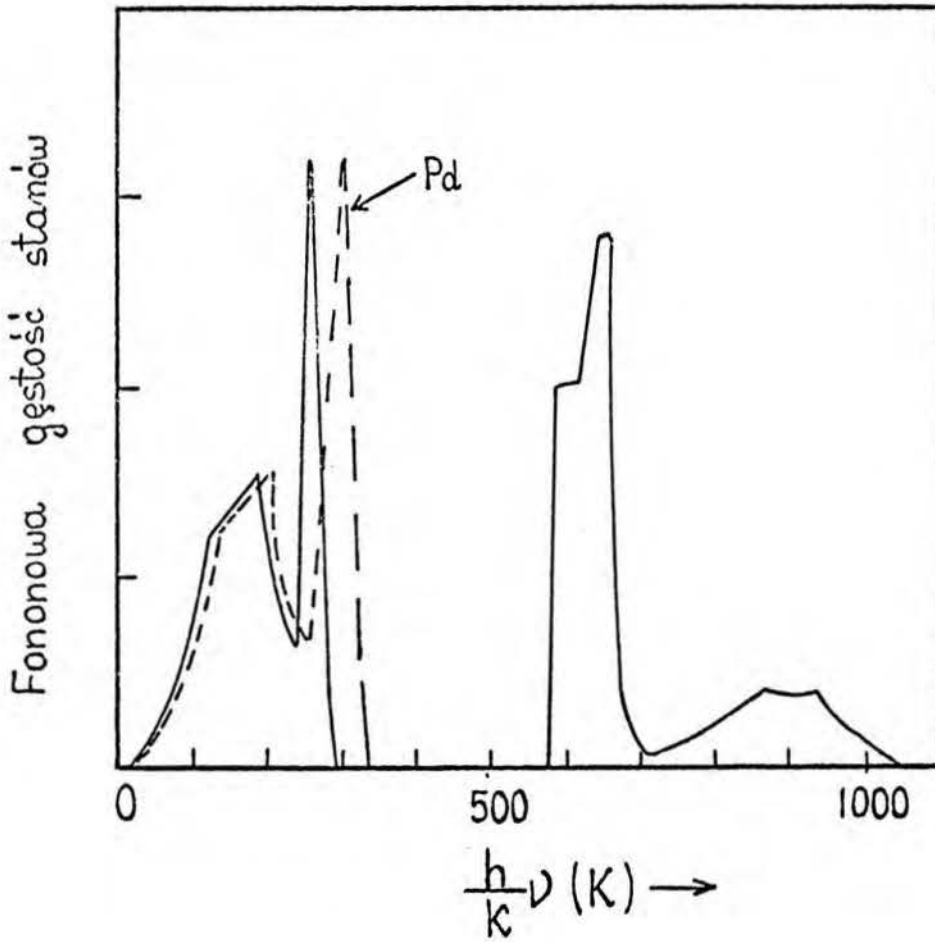
Pallad [39,116] oraz bogate w pallad stopy z Ag [117,118], Au [118] Ni [116], Cu [118], Rh [117] i Pt [117] po nasyceniu wodorem odznaczają się własnością nadprzewodnictwa. Temperatura przejścia w stan nadprzewodnictwa T_c zależy od rodzaju stopu, zawartości drugiego pierwiastka oraz, bardzo silnie, od koncentracji atomów wodoru: im bliżej składu stechiometrycznego

$\text{Pd}_{1-x}\text{Ms}_x\text{H}$ tym T_c jest wyższe. Najwyższa zaobserwowana wartość T_c wodorku palladu wynosi 9.1 K [39]. W stopach palladu z metalami szlachetnymi / 65 % at. Cu, 35 % at. Ag i Au / nawodorowywanych techniką implantacji jonów temperatury te są jeszcze wyższe [118]. W układach tych obserwuje się przeciwny efekt izotopowy: fazy deuterkowe odznaczają się wyższą temperaturą przejścia w stan nadprzewodnictwa w porównaniu z fazami wodorkowymi [39]. Pojawienie się nadprzewodnictwa w tych układach po nawodorowaniu wiązane jest [119] z : a/ wygaszaniem fluktuacji spinowych obecnych w silnie paramagnetycznym palladzie oraz b/ jakościową zmianą widma fononowego /p.rozdz.I.4/. Są także sugestie [120,121], że nadprzewodnictwo PdH może być objawem metalicznego stanu wodoru w sieci wodorkowej.

I.4. DYNAMIKA SIECI PALLADU I UKŁADÓW Pd/H i Pd/Ag/H

Widmo fononowe palladu jest typowe dla metali o strukturze kubicznej, ściennie centrowanej tj. posiadających jeden atom na komórkę prymitywną. W krzywej gęstości stanów fononowych jako funkcji energii występują dwa maksima [122,123], jedno przy energii $E/k = 150$ K, drugie przy energii 310K. Pierwsze odpowiada fononom akustycznym poprzecznie spolaryzowanym, drugie podłużnie spolaryzowanym. Maksymalna energia fononów wynosi ok. 330K [124]. Temperatura Debye'a wyznaczona z pomiarów ciepła właściwego [78] oraz ze stałych elastycznych [125] słabo zależy od temperatury i wynosi ok. 275 K. W zakresie stopów bogatych w pallad, dodawanie srebra podwyższa nieco temperaturę Debye'a, powyżej ok. 40 % Ag następuje stopniowy spadek Θ_D do wartości ok. 220 K w czystym srebrze [78].

Pomiary ciepła właściwego stopów PdH_c w temperaturach helowych [63] wykazały, że temperatura Debye'a stosunkowo słabo zależy od zawartości wodoru gdy $0 \leq c \leq 0.9$. Jednakże parametr Θ_D jest w niskich temperaturach zdeterminowany niskoenergetyczną częścią widma fononowego, z czego wynika, że niskoenergetyczne fonony akustyczne są słabo zaburzone przez obecność wodoru, co jest zrozumiałe, jeśli pamiętać o wielkiej różnicy mas atomów Pd i H. Potwierdziły to badania neutronograficzne [123,126,127], które wykazały, że niskoenergetyczna część widma fononowego jest istotnie mało zmieniona w wodorku w stosunku do czystego Pd /rys.5/, pojawiają się natomiast wysokoenergetyczne fonony optyczne, praktycznie reprezentujące drgania atomów wodoru, chociaż korelacja wibracji obu rodzajów atomów jest wyraźna [58,123]. Amplituda drgań atomów wodoru w sieci palladu wynosi w temperaturze pokojowej ok. 0.23 Å,



Rys.5

Widmo fononowe palladu /linia przerywana/ i wodoru palladu /linia ciągła/.

podczas gdy amplituda drgań atomów palladu w czystym Pd i w wodorku jest prawie taka sama i wynosi ok. 0.08 Å [58,60]. Na rys.5 przedstawione jest widmo fononowe wodorku palladu zmierzone przez Rowe'a et al. [123]. Dla porównania pokazana jest także krzywa gęstości stanów fononowych czystego palladu.

II. CEL PRACY

Przeprowadzone w końcu lat sześćdziesiątych pomiary oporu elektrycznego palladu, poddanego działaniu wysokociśnieniowego wodoru wykazały silną zależność oporu od ciśnienia [113]. Było to dowodem, że przy zastosowaniu techniki wysokociśnieniowej możliwe jest osiągnięcie wyższych zawartości wodoru w palladzie aniżeli przy pomocy innych, stosowanych powszechnie w owym czasie technik. Z oszacowań wynikało, że osiągalny jest wodorek o składzie stechiometrycznym PdH , a nawet wyższym [114], podczas gdy w dotychczasowych pomiarach przekroczenie stężenia $\text{H/Pd} \sim 0.7$ napotykało na duże trudności.

W rozdziale I.3 zaznaczono, że z punktu widzenia własności elektronowych rola srebra, pierwiastka stojącego w układzie okresowym zaraz za palladem, i wodoru, w stopie z palladem, jest podobna, gdyż wyniki doświadczalne sugerowały, że zarówno dodawanie do Pd srebra jak i wodoru upodabnia stop, pod względem struktury elektronowej i szeregu własności fizycznych do metali szlachetnych. Podjęto badania przewodnictwa elektrycznego potrójnego układu $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ mając na celu rozszerzenie dotychczasowych badań na zakres wyższych stężeń wodoru, w którym, zgodnie z danymi Tsuchidy [99] pasmo 4d palladu jest zapełnione. Przewodnictwo elektryczne jest najłatwiej mierzalną, w warunkach wysokociśnieniowych, wielkością fizyczną, daje jednak przy tym większe możliwości interpretacyjne niż np. siła termoelektryczna.

Podjęto także badania układu $\text{Pd} + \text{Au} + \text{H}$ w celu sprawdzenia czy zastąpienie jednego metalu szlachetnego drugim $\text{Ag} \rightarrow \text{Au}$ prowadzi do jakościowo podobnych wyników, czego zresztą można było oczekiwać na gruncie istniejących modeli pasmowych.

Układ Pd + Au + H jest nawet bardziej dogodnym obiektem badań, gdyż w temperaturze pokojowej /w której prowadzono większość pomiarów ciśnieniowych/ już w stopie o zawartości szlachetnego składnika $x > 0,15$ w całym zakresie stężeń wodoru istnieje pojedyncza faza α , podczas gdy w układzie ze srebrem ma to miejsce dopiero gdy $x > 0,25$.

Do czasu rozpoczęcia niniejszych badań pomiary faz wodorkowych na bazie palladu przeprowadzano głównie bądź w zakresie niskich ciśnień wodoru / ≤ 1 bar [45,128,44,129,50]/ bądź w zakresie wysokich ciśnień / > 1000 bar [113,114,130,131,132]/. Zaledwie w kilku pracach opublikowane były wyniki pomiarów w zakresie średnich ciśnień wodoru /1 + 1000 bar [53,133,]/, nie obejmowały one jednak oporu elektrycznego w temperaturze pokojowej. Stosowana w dwu pierwszych, wymienionych wyżej, zakresach aparatura nie dawała możliwości pomiaru w zakresie od 1 do 1000 bar, w którym wzrost stężenia wodoru był znaczny $\Delta(H/M) \sim 0,2$. Zadaniem do rozwiązania w ramach tej pracy miała być realizacja możliwości pomiarów oporu elektrycznego w temperaturze pokojowej i nieco wyższej w tym zakresie ciśnień.

Kolejnym celem było także przebadanie oporu elektrycznego stopów Pd_{1-x}Ag_xH_c w szerokim zakresie temperatury, w szczególności zmierzenie oporu resztkowego tych stopów, a także zbadanie wpływu srebra na anomalię niskotemperaturową, odkrytą poprzednio w układzie Pd + H [12].

Zbudowanie w ostatnim czasie nowego typu komory wysokociśnieniowej o małych wymiarach skłoniło do podjęcia próby wyznaczenia izotermy rozpuszczalności wodoru w badanych układach stopowych. Do tej pory nie istniały żadne bezpośrednie pomiary P_{H_2-c} w zakresie ciśnień powyżej 1 kbar, a stężenia wodoru były oszacowywane przez ekstrapolację danych niskociśnieniowych. Celem pracy było także opracowanie metodyki pomiaru in situ

przewodnictwa cieplnego, kolejnej wielkości fizycznej w atmosferze wodoru pod wysokim ciśnieniem. Jako pierwszy obiekt pomiarów wybrano układ Pd+H uwzględniając nieistnienie dotąd żadnych danych odnośnie przewodnictwa cieplnego tego układu.

III. WYNIKI DOŚWIADCZALNE

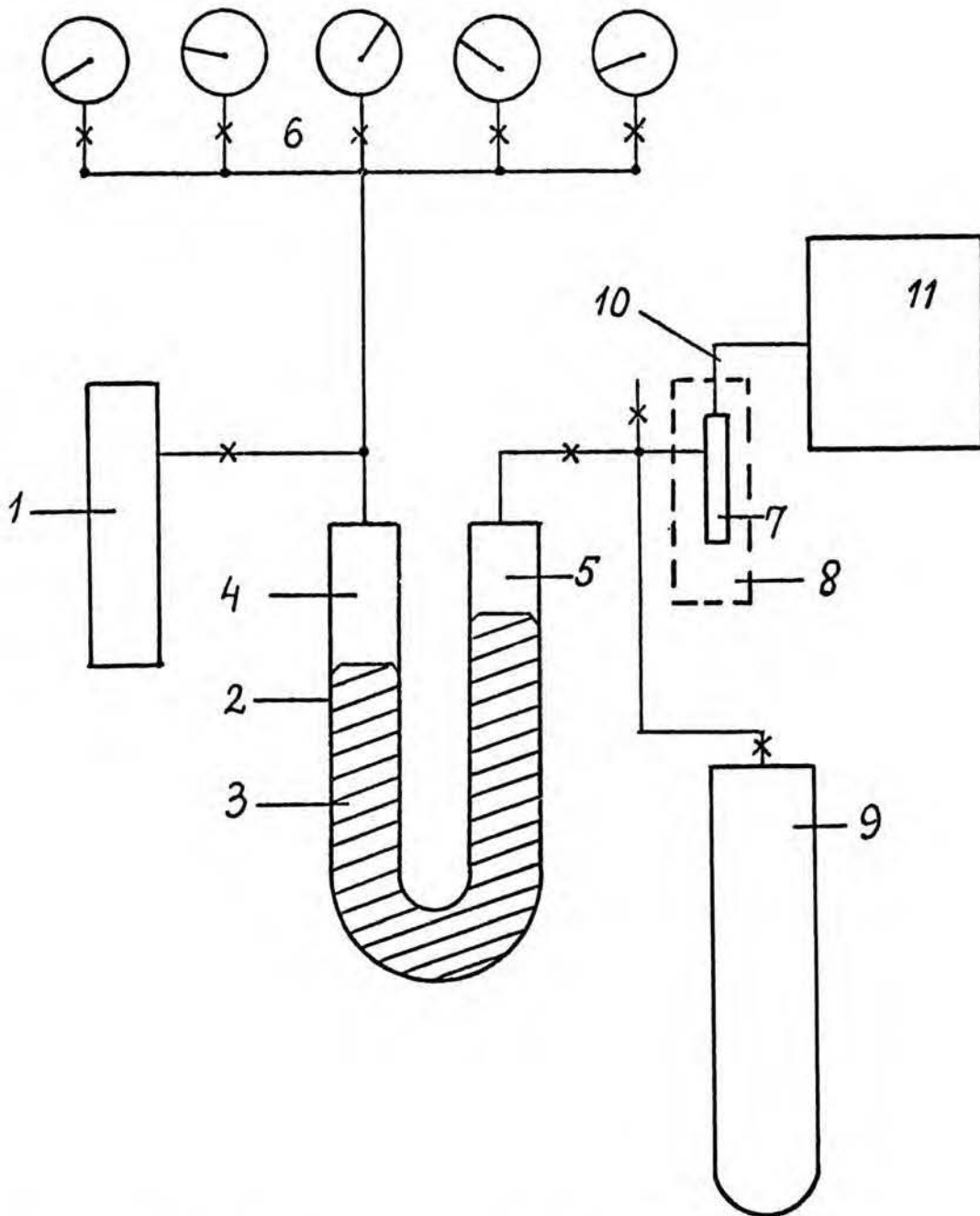
III.1. OPÓR ELEKTRYCZNY UKŁADÓW $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x + \text{H}$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x + \text{H}$ W ATMOSFERZE GAZOWEGO WODORU POD WYSOKIM CIŚNIENIEM

III.1.1. APARATURA CIŚNIENIOWA

W zakresie niskociśnieniowym /2 + 400 bar/ korzystano z aparatury, której diagram jest przedstawiony na rys.6. Urządzenie składa się z następujących zasadniczych części: hydraulicznej pompki olejowej /1/, "U"-rurki z rtęcią /2/, zestawu manometrów /6/, naczynka ciśnieniowego /7/ i butli z wodorem /9/. Wzrost ciśnienia uzyskuje się przy użyciu pompki hydraulicznej /1/. Gazowy wodór /5/ jest oddzielony od oleju /4/ rtęcią /3/, wypełniającą oba ramiona "U"-rurki. Ciśnienie mierzone jest przy użyciu zestawu manometrów typu Bourdona, klasy 0,5 lub 0,6, podłączonych do olejowej części urządzenia. Wodór doprowadzany jest kapilarą do naczynka ciśnieniowego /7/ wykonanego z brązu berylowego. Naczynko to, z umieszczonymi wewnątrz badanymi próbkami stopowymi, jest zewnętrznie termostatowane /8/ z dokładnością ± 0.1 °C. Z naczynka wyprowadzone są przewody elektryczne /10/ i przy użyciu aparatury pomiarowej /11/ można mierzyć opór elektryczny badanych próbek z dokładnością rzędu 10^{-2} %.

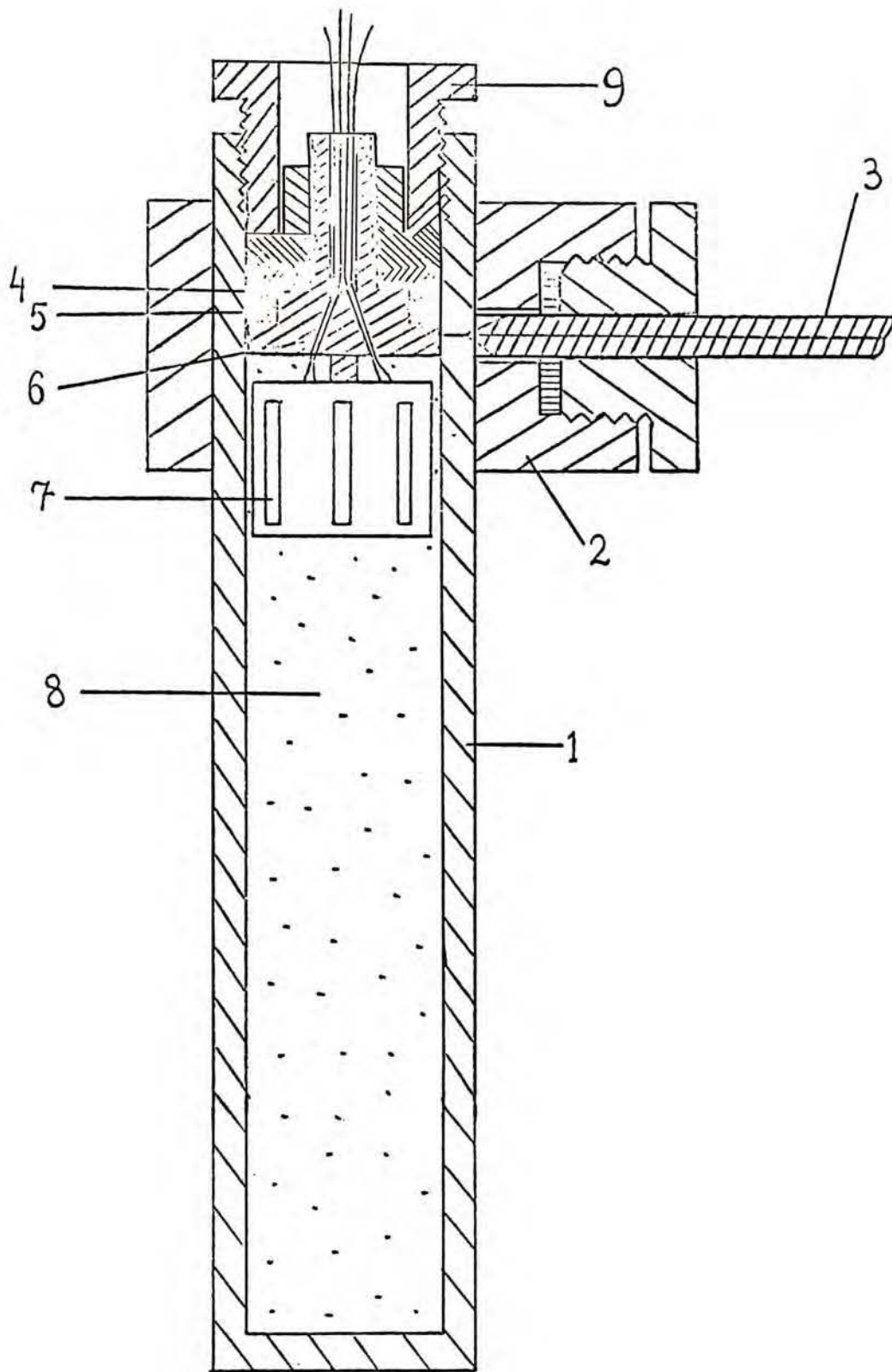
Na rys.7 pokazany jest przekrój tego naczynka [144] z umieszczonymi wewnątrz próbkami.

W celu przeprowadzenia pomiaru wysokociśnieniowego /1 + 25 kbar/ to samo naczynko napełnione wodorem pod ciśnieniem ok.400 bar jest zamykane przez przesunięcie tłoczka /4/ wgłąb. W ten sposób odcięte zostaje połączenie wnętrza naczynka z kapilarą zasilającą /3/. Śrubą /9/ ustala się tłoczek w tym położeniu, po czym obejmę /2/ wraz z kapilarą /3/ można odłączyć, a samo na-



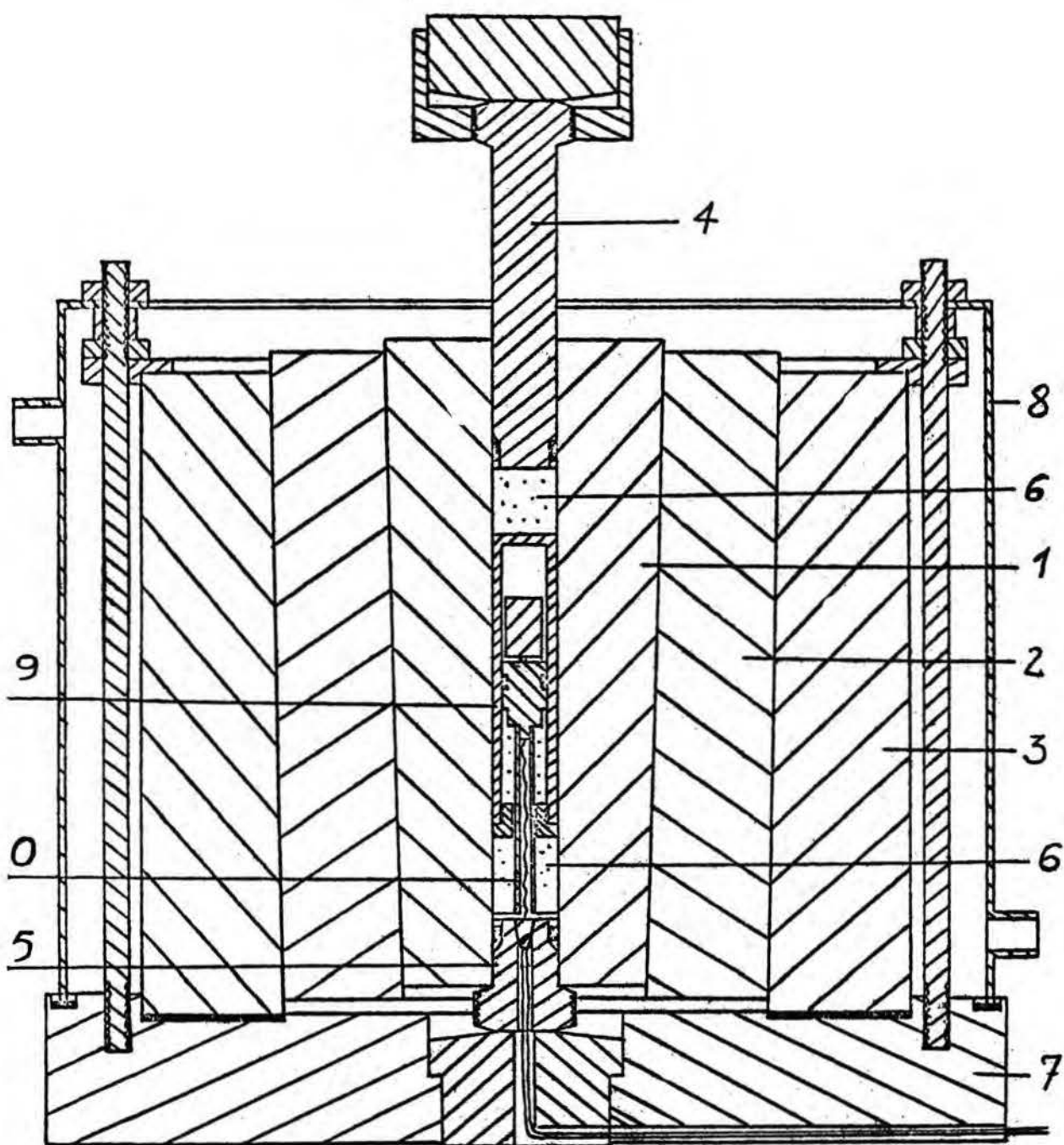
Rys.6 Aparatura ciśnieniowa na zakres 1 + 600 bar

1 - pompka hydrauliczna, 2 - "U" - rurka, 3 - rtęć,
 4 - wodór, 5 - olej, 6 - manometry, 7 - naczynko wodorowe,
 8 - termostat, 9 - butla ze sprężonym wodorem, 10 - elektryczne przewody pomiarowe, 11 - układ pomiarowy oporu elektrycznego próbek.



Rys. 7 Naczynko wodorowe z podłączoną kapilarą zasilającą:
 1- korpus naczynka, 2- obejmą mocująca kapilarę,
 3- kapilara, 4- tłoczek, 5- uszczelka, 6- przepust
 przewodów elektrycznych, 7- próbki, 8- wodór,
 9- śruba.

czynko umieścić w komorze wysokociśnieniowej, przedstawionej schematycznie na rys.8. Naczynko /9/ zostaje umieszczone na wsporniku /10/ przymocowanym do korka /5/ z przepustem elektrycznym. Całość zostaje wprowadzona do stalowej komory /1/ z dwoma stalowymi pierścieniami wzmacniającymi /2,3/. Komora jest wypełniona cieczą /6/ zdolną w sposób hydrostatyczny przekazywać ciśnienie aż do 25 kbar; stosowano w tym celu benzynę. Komorę zamyka od góry stalowy tłok /4/ z kompletem uszczelek, identycznie uszczelniony jest dolny korek /5/, unieruchomiony przez obejmę /7/. Przy pomocy prasy hydraulicznej o maksymalnym nacisku 150 ton tłok jest wciskany do komory, benzyna i wodór zostają sprężone do żądanego ciśnienia. Naczynko nasuwa się na wspornik do położenia odpowiadającego równości ciśnienia w wodorze i w cieczy. Zaznaczyć trzeba, że w tym systemie wodór nie jest w kontakcie z benzyną, jak to miało miejsce w starszych typach komór ciśnieniowych [145]. W efekcie stalowe części urządzenia nie są w zasadzie narażone na niszczące działanie sprężonego wodoru. Przewody elektryczne wychodzące z naczynka przeprowadzone są przez wspornik i następnie są wyprowadzone na zewnątrz komory przez stożkowe uszczelnienie w dolnym korku. Cylindryczna osłona /8/ umożliwia wodne termostatowanie komory. Pomiarów przeprowadzać można zarówno przy wzrastającym jak i obniżającym się ciśnieniu. We wsporniku umieszczana jest cewka z drutu manganowego będąca czujnikiem ciśnieniowym. Opisana powyżej komora wysokociśnieniowa umożliwia przeprowadzenie pomiarów w zakresie do ok.25 kbar. Wartość tego granicznego ciśnienia zdeterminowana jest wytrzymałością stali, z której wykonany jest tłok /4/.



Rys.8 Komora wysokociśnieniowa na zakres do 25 kbar z umieszczonym wewnątrz naczynkiem wodorowym.

1,2,3 - pierścienie stalowe, 4 - tłoczek, 5 - korek, 6 - benzyna, 7 - obejma, 8 - płaszcz termostatujący, 9- naczynko wodorowe, 10- wspornik.

III.1.2. METODYKA DOŚWIADCZALNA

W zakresie wysokociśnieniowym / > 1 kbar / ciśnienie wewnątrz komory było określone w oparciu o pomiar zmiany oporu elektrycznego cewki manganinowej / $\sim 100 \Omega$ /, uprzednio wystarzonej /około 30 cykli: 1/2 godziny wygrzewania w temperaturze 100°C, 1/2 godziny przechowywania w temperaturze ok. -70°C/. W zakresie ciśnień do kilkudziesięciu kbar opór elektryczny $R(p)$ manganinu jest prawie liniową funkcją ciśnienia [146], co można przedstawić w postaci $R(p) = R(0) (1 + \beta_R p + \gamma p^2)$, gdzie $\beta_R \approx 2,5 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$, $\gamma \sim 10^{-12} \text{ bar}^{-2}$. Wartości tych współczynników były wyznaczane metodą najmniejszych kwadratów na podstawie danych cechowania tych cewek wg manometru obciążnikowo-tłokowego, w zakresie 0+10 kbar w Centralnym Urzędzie Jakości i Miar.

W szeregu przypadkach czujniki manganinowe były cechowane przez autora względem punktu krzepnięcia rtęci. W temperaturze 0°C rtęć została się pod ciśnieniem 7723 bar, w temperaturze 20°C pod ciśnieniem 11780 bar [147]. Rejestrowano skok oporu elektrycznego rtęci wywołany zmianą stanu skupienia. W tej metodyce zakładano liniową zmienność oporu manganinu z ciśnieniem zaniedbując ok.1% /przy 25 kbar/ nieliniowość tej charakterystyki. Stosowany układ mostkowy umożliwiał rejestrację zmian ciśnienia rzędu 5 bar, jednakże uwzględnienie niepowtarzalności krzywej $R(p)$ pozwala na oszacowanie dokładności bezwzględnych wskazań czujnika manganinowego na ok.0,3 % [146], co odpowiada przy ciśnieniu 10 kbar niedokładności ok.30 bar.

Opór elektryczny próbek stopowych mierzono standardową metodą stałoprądową, czterosondową, przy użyciu Prease Decade Potentiometer, firmy Pye. Próbki były odcinkami drutu o średnicy

0,1 + 0,3 mm, bądź też miały kształt wąskich pasków cienkiej folii /10 mm x 1 mm x 10 μ m/. Pochodzenie badanych stopów jest następujące:

5.0, 9.9, 14.4, 23.3, 33.6, 59.2, 46.8 i 68.5 % at Ag :

International Nickel Co., Ltd;

39.1 i 54.8 % at Ag : Johnson-Matthey Co.;

stopy 18.1, 26.6, 80.8, 90.1 i 94.4 % Ag zostały wykonane na Politechnice Warszawskiej z palladu o czystości 99.9 % /otrzymanego z Mennicy Państwowej/ i technicznie czystego srebra;

5.7, 8.7, 11.9, 15.3, 18.8, 26,5, 35.1, 44.8, 55.8, 68.4, 75.4 % at Au : Engelhart Industries Inc.

Większość pomiarów przeprowadzono na próbkach pokrytych czernią palladową wg następującej procedury, podobnej do podanej przez Küssnera [148]:

a/ procedura stosowana do palladu i stopów bogatych w Pd:

w pierwszym etapie próbki są powierzchniowo nawodorowywane w trakcie elektrolizy nasyconego roztworu wodnego węglanu wapnia, w ciągu ok.10 sek.przy gęstości prądu ok.4 mA/cm².

Następnie po przemyciu w alkoholu próbki są zanurzane na kilka sekund w 0.2 n roztworze wodnym Pd /NO₃/₂, w wyniku czego na powierzchni osadza się warstewka aktywnej czerni palladowej

b/ procedura stosowana do stopów trudniej absorbujących wodór, tj. ubogich w pallad:

w pierwszym etapie powierzchnia próbek zostaje oczyszczona przez elektrolizę nasyconego roztworu K₂CO₃ /próbki spolaryzowane dodatnio/ w ciągu 10 sekund, przy gęstości prądu ok. 8 mA/cm² a następnie przy odwrotnej polaryzacji, pallad w postaci czerni palladowej osadza się w czasie elektrolizy azotanu palladowego z gęstością prądu ok.4 mA/cm².

Po przeprowadzeniu aktywacji próbki odgazowywano w próżni a następnie umieszczano w naczynku ciśnieniowym w atmosferze obojętnego gazu. Jako wynik takiego uaktywnienia powierzchni zaobserwowano znaczne skrócenie czasów potrzebnych na osiągnięcie stanu stacjonarnego po kolejnych zmianach ciśnienia. Przy każdej kolejnej wartości ciśnienia oczekiwano na ustalenie się równowagi między wodorkiem a gazowym wodorem, co można było kontrolować dzięki dużej czułości pomiaru oporu elektrycznego, rzędu 0.01%, nawodorowywanych próbek. Ustalenie się oporu elektrycznego wszystkich próbek /w jednym eksperymencie mierzono ich pięć/ przyjmowano za świadectwo osiągnięcia stanu stacjonarnego i dokonywano kolejnej zmiany ciśnienia. Czasy potrzebne na osiągnięcie stanów stacjonarnych zależą od zakresu ciśnienia, składu stopu, grubości próbek. Przy ciśnieniach rzędu 15-20 kbar orientacyjne długości tych czasów dla próbek 10-mikronowych wynoszą:

Pd: 0,2 /2/ godz., 35 % Ag : 0,5 /10/ godz., 60 % Ag: 3 /20/ godz.
90 % Ag 10 godz. W nawiasach podane są odpowiednie czasy dla próbek nieaktywowanych.

Wszystkie te wartości ^{sa} $\frac{1}{10}$ kilka rzędów większe od odpowiednich wartości obliczonych na podstawie zmierzonych eksperymentalnie współczynników dyfuzji wodoru w stopach Pd+Ag w zakresie niskich stężeń wodoru [154]. Ponieważ stwierdzono, że współczynnik dyfuzji wodoru w wodorku palladu szybko maleje ze wzrostem ciśnienia wodoru [151] można sądzić, że również w układach Pd + Ag + H współczynnik dyfuzji w zakresie ciśnień 15-20 kbar jest znacznie niższy niż przy ciśnieniu rzędu 1 bar, co tłumaczyłoby częściowo różnicę obserwowanych i obliczonych czasów relaksacji. Jednakże czasy relaksacji dla układu Pd+H obserwowane w tej pracy oraz wyznaczone w pomiarach dyfuzyjnych, odpowiadające

temu samemu ciśnieniu, różnią się o 1+2 rzędy. Można sądzić wobec tego, że dyfuzja wodoru w obecnych pomiarach nie ma charakteru wyłącznie objętościowego lecz o kinetyce wnikania wodoru do próbek decyduje w znacznej mierze /mimo stosowania aktywacji/ proces pokonywania powierzchniowej bariery, Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest stwierdzony fakt, że czasy relaksacji zmniejszają się ze wzrostem ciśnienia wodoru.

W badaniach wpływu ciśnienia hydrostatycznego na opór efektywny stopów $Pd_{1-x} Ag_x$, $Pd_{1-x} Au_x$ i $Pd_{1-x} Ag_x H_c$ procedura pomiaru była taka sama, z tą różnicą, że w tym przypadku czasy relaksacji wynosiły ok. pół godziny i były związane wyłącznie z powrotem temperatury wnętrza komory, zaburzonej kilkuminutowym procesem sprężania, do swej normalnej wartości t.j. $25^{\circ} \pm 0.2^{\circ} C$.

Stopy $Pd_{1-x} Ag_x H_c$ przeznaczone do badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego na fazy wodorkowe otrzymano przez nasycenie wyjściowych stopów w wodorze pod ciśnieniem 400 bar w temperaturze pokojowej. Następnie próbki te, po wyjściu z atmosfery wodorowej pozostawiono na kilka dni w powietrzu, co spowodowało częściową desorpcję wodoru, której stopień kontrolowano przez pomiar oporu próbek. Po tym czasie dalsza desorpcja była bardzo zwolniona, co stwierdzono bardzo małymi zmianami oporu elektrycznego. Po pomiarze ciśnieniowym opór próbek wrócił do wartości przed pomiarem, co było dowodem, że w trakcie ściskania nie nastąpiła desorpcja. Zawartość wodoru w próbkach oznaczono używając spektrometru masowego /określenie ilości wodoru/ i ważąc zdesorbowane próbki.

W ten sposób zmierzono tylko bogate w pallad stopy ze srebrem. Stwierdzono, że w układzie Pd-Au-H proces desorpcji jest zwal-

niany w wystarczającym stopniu dopiero przy małej zawartości wodoru i z tego względu takich badań nie przeprowadzono.

III. 1.3. W Y N I K I

III.1.3.A. WPŁYW CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO NA OPÓR ELEKTRYCZNY

STOPÓW Pd_{1-x}Ag_x, Pd_{1-x}Au_x i Pd_{1-x}Ag_xH_c

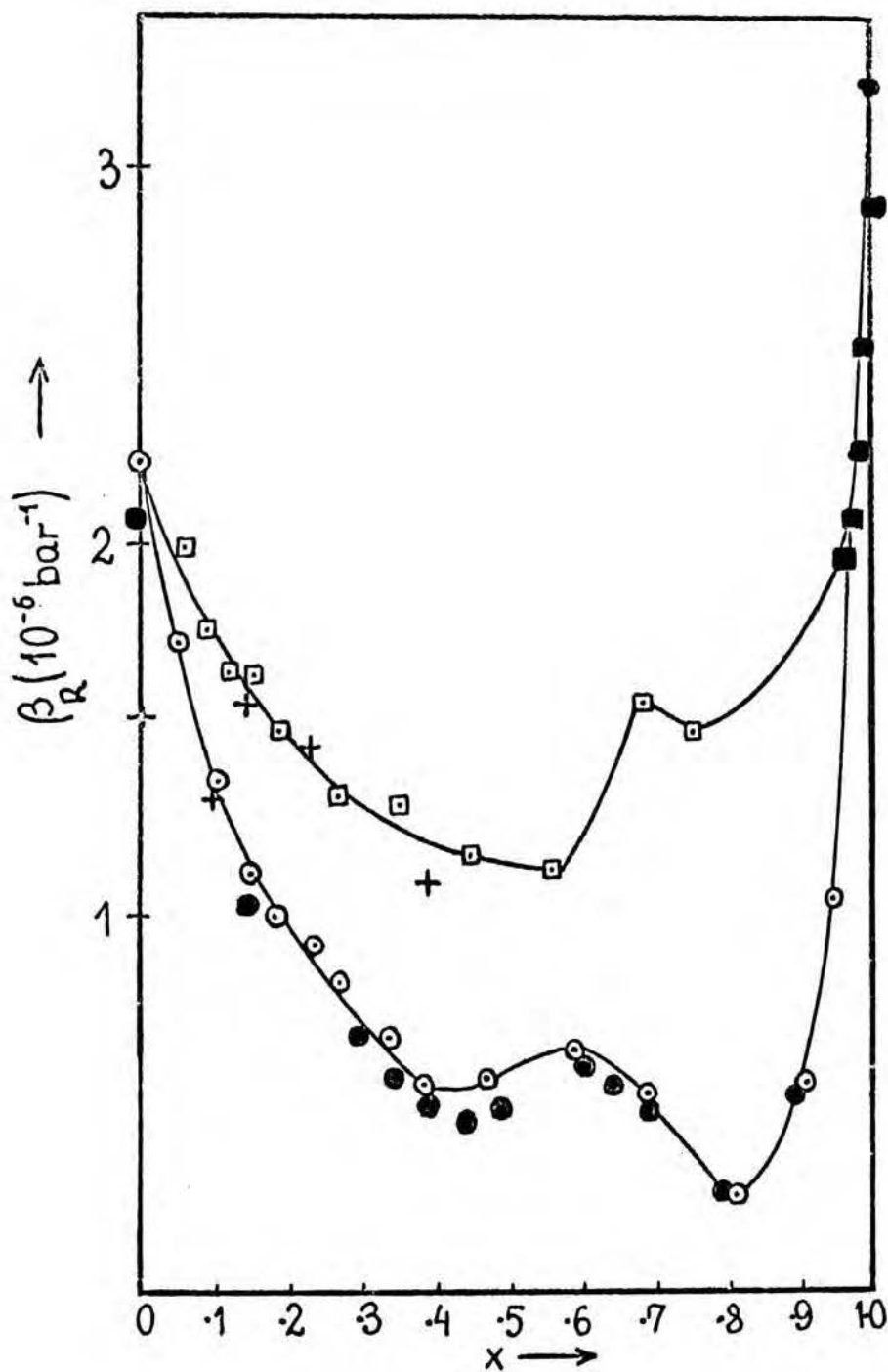
Zmienność oporu elektrycznego faz metalicznych poddanych działaniu gazowego wodoru pod wysokim ciśnieniem jest wynikiem dwóch czynników. Pierwszym, najważniejszym w bogatych w pallad stopach jest, jak to będzie widać w § III.1.3.B, absorpcja wodoru wraz z wszelkimi tego konsekwencjami w postaci: zmiany struktury elektronowej, koncentracji swobodnych elektronów, widma fononowego, stopnia nieporządku sieci krystalicznej, dyatacji sieci etc. Drugim, nieuniknionym w ciśnieniowej metodyce nawodorowywania, czynnikiem jest kompresja próbek wywołana hydrostatycznym ciśnieniem wodoru.

W stopach bogatych w pallad udział kompresji jest niewielki, jednakże w stopach uboższych w pallad udział obu czynników jest porównywalny, a w stopach o najwyższej zawartości metalu szlachetnego wpływ absorpcji wodoru jest słabo widoczny na tle stosunkowo dużych zmian oporu wywołanych ściśliwością. Aby móc w pomiarach z wodorem określić oba udziały, przeprowadzone zostały badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego na opór stopów nienasyconych wodorem oraz kilku stopów nawodorowanych. Pomiarzy te wykazały, że opór elektryczny badanych stopów maleje, w pierwszym przybliżeniu liniowo, ze wzrostem ciśnienia.

W tabeli I oraz na rys.9 przedstawiona jest zależność współczynnika ciśnieniowego oporu $\beta_R \equiv - \frac{R/p - R/o}{R/o/p}$ od za-

Tabela I. Współczynnik ciśnieniowy $\beta_R \equiv - \Delta R/R_0 p / p=10 \text{ kbar} /$
 i temperaturowy $\alpha_R \equiv \Delta R/R_0 \Delta T$ oporu elektrycznego stopów
 $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ w temperaturze 25°C .
 Wartości oznaczone jedną i dwiema gwiazdkami wzięte z prac
 Bridgmana, odpowiednio [150] i [149]

$\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$				$\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$		
x	c	$\alpha_R / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\beta_R / 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$	x	$\alpha_R / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\beta_R / 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$
0	0	3.4	2.22	0	3.4	2.22
0	0.60	-	1.54	0.057	2.39	1.99
0.050	0	2.14	1.74	0.087	2.14	1.77
0.099	0	1.40	1.37	0.119	1.78	1.65
0.099	0.46	-	1.32	0.153	1.65	1.65
0.144	0	1.03	1.12	0.188	1.40	1.50
0.144	0.46	-	1.57	0.265	1.00	1.33
0.181	0	0.75	1.00	0.351	0.75	1.30
0.233	0	0.52	0.92	0.448	0.50	1.17
0.233	0.39	-	1.46	0.558	0.63	1.13
0.266	0	0.48	0.82	0.684	0.70	1.58
0.336	0	0.19	0.68	0.755	0.77	1.50
0.391	0	0.05	0.55	1.0	3.9**	2.93**
0.391	0.21	-	1.09			
0.468	0	0.21	0.57			
0.548	0	0.33	-			
0.592	0	0.40	0.64			
0.686	0	0.40	0.53			
0.808	0	0.60	0.255			
0.901	0	0.96	0.56			
0.944	0	1.45	1.05			
1.0	0	3.8***	3.23***			



Rys.9 Współczynnik ciśnieniowy oporu elektrycznego β_R stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ (o, ●), $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ (□, ■) i $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ ($c \approx 0.6-x$) (+) jako funkcja zawartości metalu szlachetnego x w temperaturze 25°C .

+ , o , □ - obecne dane , ● , ■ - dane Bridgmana [149, 150]

wartości metalu szlachetnego i wodoru w stopach $Pd_{1-x}Ag_x$, $Pd_{1-x}Au_x$ i $Pd_{1-x}Ag_xH_c$, odnosząca się do ciśnienia 10 kbar. Dane dla stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ bardzo dobrze zgadzają się w danymi Bridgmana [149]. Współczynnik ciśnieniowy stopów $Pd_{1-x}Au_x$ był poprzednio mierzony jedynie w zakresie $0.95 < x < 1$ [150], a stopy nawodorowane nie były dotychczas badane. Obserwuje się bardzo silną zależność współczynnika β_R od x , wartości tego współczynnika zawarte są w szerokim przedziale od 0,25 do $2,3 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$. Taki kształt zależności β_R / x , podobny do litery U był także obserwowany przez Bridgmana w układzie $Ni_{1-x}Cu_x$ [149].

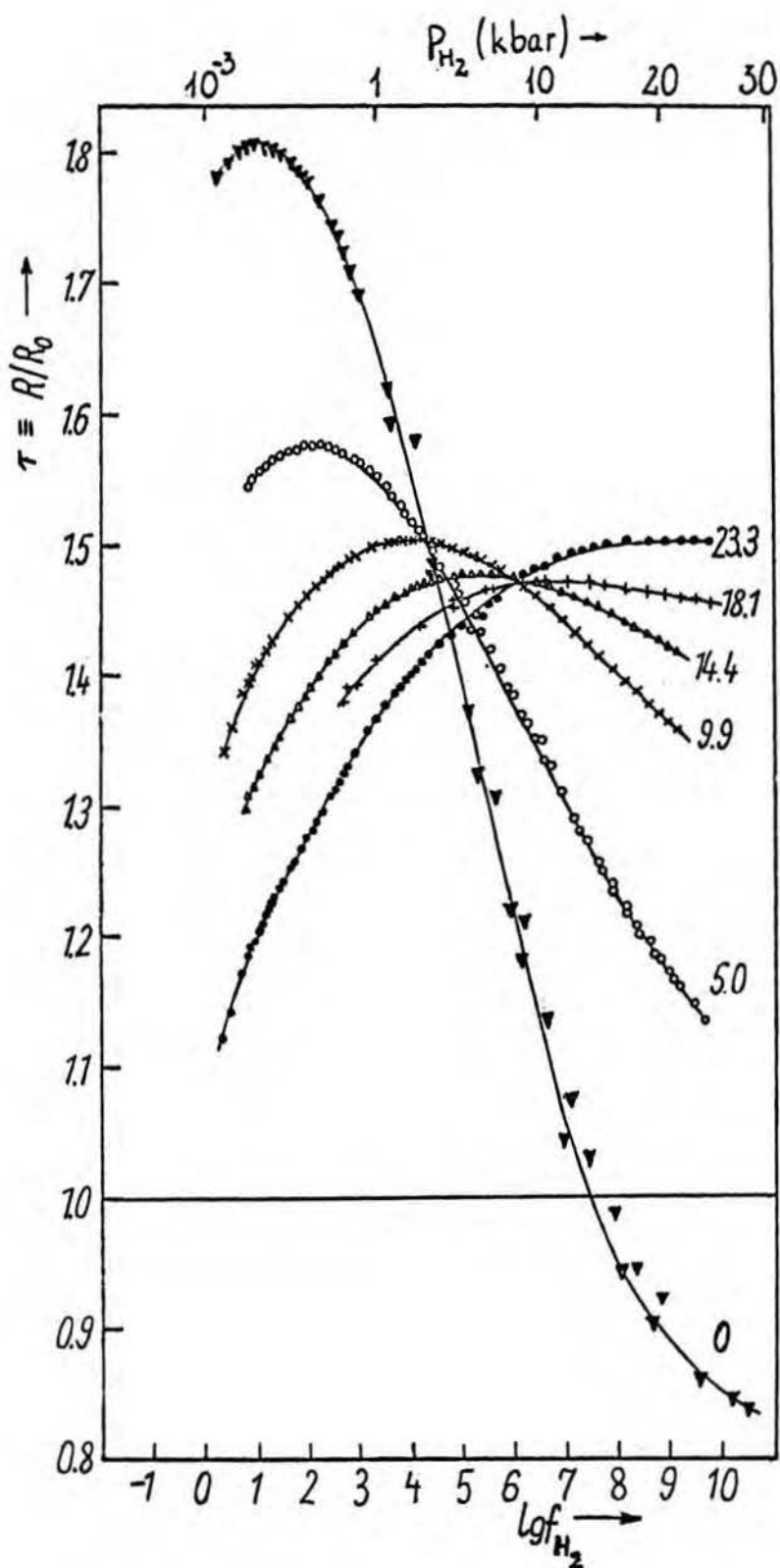
Współczynnik ciśnieniowy nawodorowanych stopów różni się w szeregu przypadkach bardzo wyraźnie /30+100%/ od wartości β_R odpowiadającej czystemu stopowi, jednakże rząd wielkości jest ten sam. A zatem wpływ kompresji na opór elektryczny tych stopów jest mały - przy 20 kbar wynosi od ok.0,5 do ok.4 %.

W tabeli I zostały także podane wartości współczynnika temperaturowego oporu $\alpha \equiv \frac{\Delta R}{R \Delta T}$ stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ i $Pd_{1-x}Au_x$ zmierzony w zakresie 25 + 50 °C.

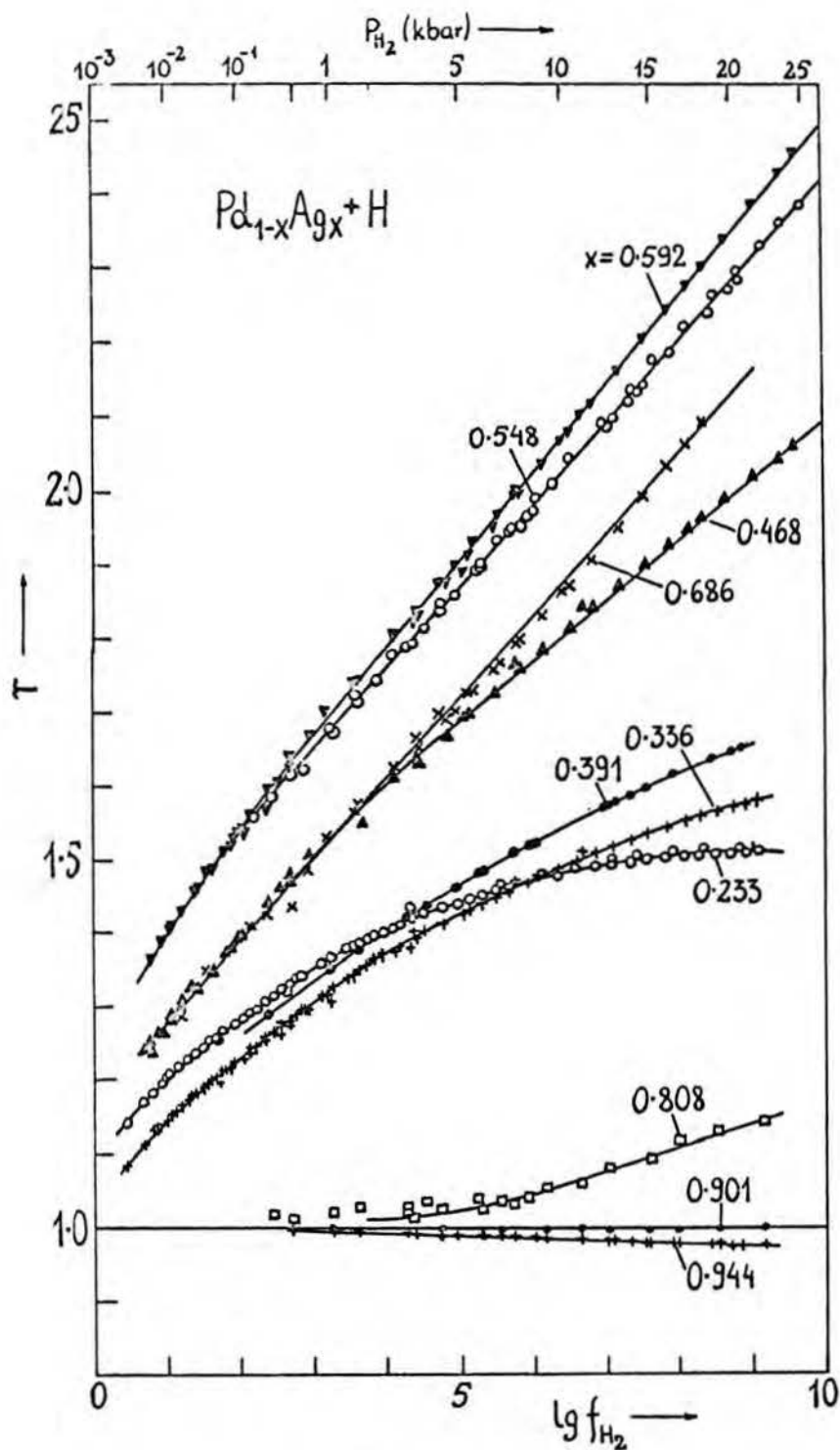
Wartości te bardzo dobrze zgadzają się z wcześniejszymi danymi literaturowymi [20,25,54,143,149].

III.1.3.B. OPÓR ELEKTRYCZNY UKŁADÓW Pd+Ag+H i Pd+Au+H W ZAKRESIE OD 2 BAR DO 25 KBAR GAZOWEGO WODORU W TEMP.25°C

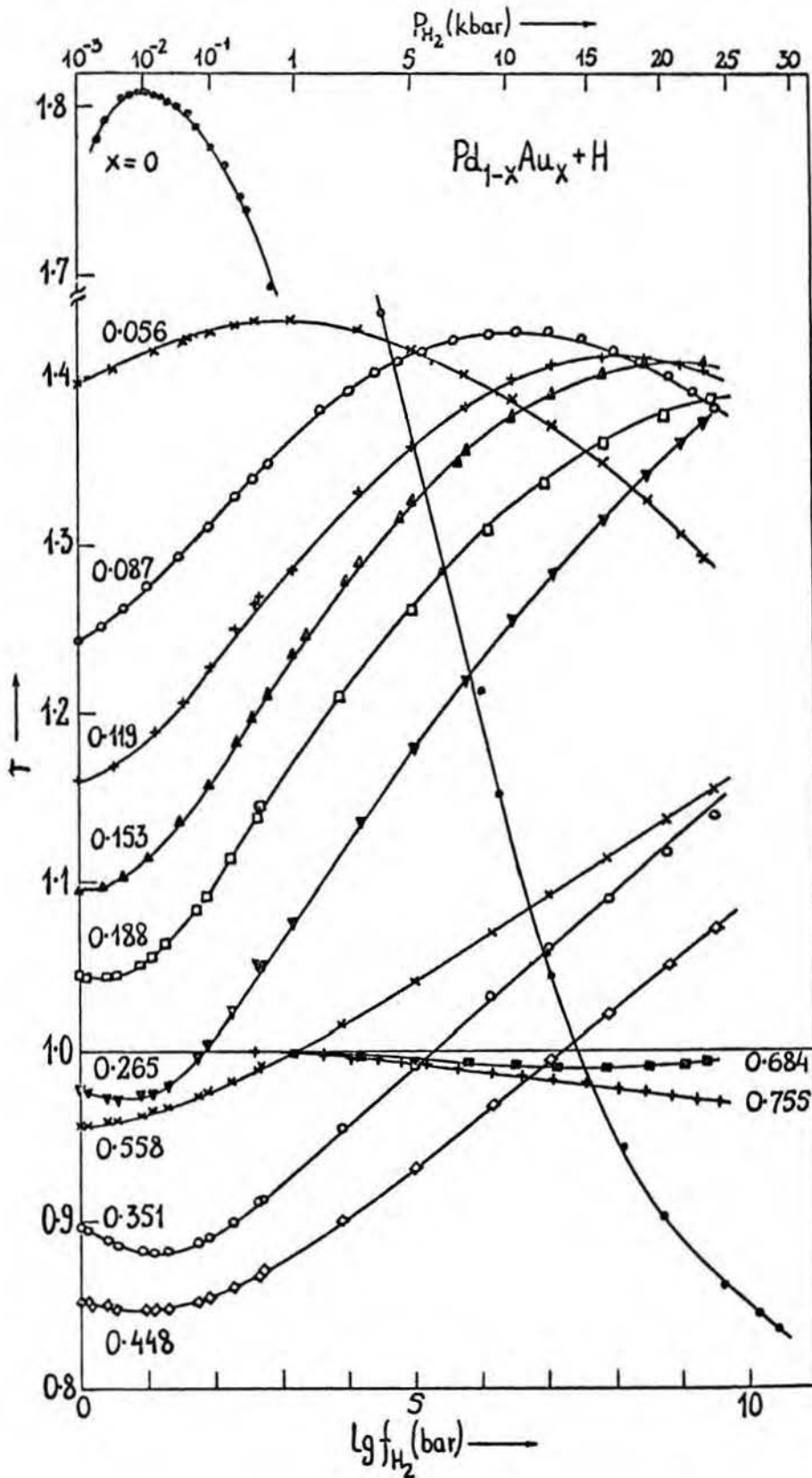
Zależność względnego oporu elektrycznego $/r \equiv R/R_0/$ układów $Pd_{1-x}Ag_x + H$ i $Pd_{1-x}Au_x + H$ jest przedstawiona na rys.10,11,12 jako funkcja równowagowego ciśnienia $/P_{H_2}/$ i logarytmu lotności $/\lg f_{H_2}/$ wodoru. R jest aktualną wartością oporu próbki a R_0 wartością oporu tej samej próbki przed nasyceniem wo-



Rys.10 Opór elektryczny bogatych w pallad stopów układu $Pd_{1-x}Ag_x + H$ jako funkcja logarytmu lotności i ciśnienia wodoru, w temperaturze $25^\circ C$. Liczby przy krzywych oznaczają procentową zawartość srebra



Rys.11 Opór elektryczny bogatych w srebro stopów układu $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x + \text{H}$ jako funkcja logarytmu lotności /lub ciśnienia/ wodoru, w temperaturze 25°C



Rys.12 Opór elektryczny układu $Pd_{1-x}Au_x + H$ jako funkcja logarytmu lotności /lub ciśnienia/ wodoru, w temperaturze $25^{\circ}C$

dorem. Uśrednione wartości r zostały stabelaryzowane /Tab.II i III/. W przypadku układu Pd+H pomiary zostały przeprowadzone do ciśnienia 28 kbar przy użyciu aparatury wysokociśnieniowej innego typu [155]. Zależność między ciśnieniem a lotnością wodoru ekstrapolowano w oparciu o równanie stanu wodoru z sześcioma współczynnikami wirialnymi, wyznaczonymi doświadczalnie przez De Graafa w zakresie do 3 kbar [152]. Zakłada się przy tym, że wartości tych współczynników nie zmieniają się przy wyższych ciśnieniach. Ostatnie pomiary Cyklisa et al. [153] w zakresie do 6 kbar są w bardzo dobrej zgodności z wartościami ekstrapolowanymi w oparciu o równanie stanu de Graafa.

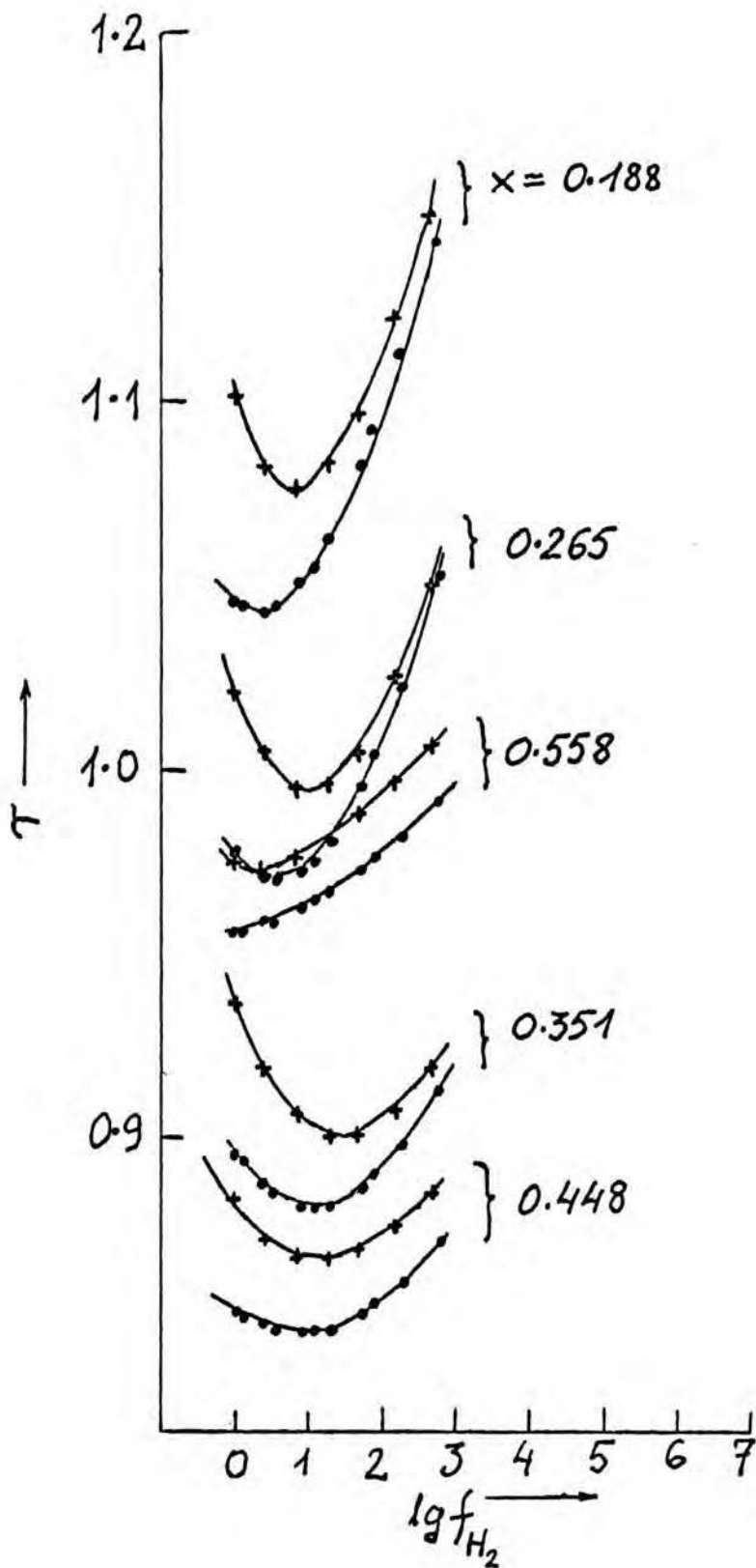
W palladzie i stopach bogatych w pallad /do 26.6 % at Ag i do 15.3 % at Au/ obserwuje się maksimum oporu, którego położenie w skali ciśnienia lub lotności silnie zależy od zawartości metalu szlachetnego /rys.10 i 12/. W stopach o dużej zawartości srebra /od 33.6 do 80.8 % at Ag/ obserwuje się monotoniczny wzrost oporu w całym zakresie ciśnienia /rys.11/. W stopach ze złotem /rys.12/ sytuacja jest podobna, z tą różnicą, że w zakresie niskich ciśnień / \lesssim 400 bar/ opór szeregu stopów /od 15.3 do 44.8 % at Au/ przechodzi najpierw przez minimum. Widać to wyraźniej na rys.13, gdzie przedstawiono wyniki pomiaru oporu tych stopów w temperaturze 50°C. Minimum jest we wszystkich przypadkach przesunięte w stronę wyższych ciśnień. Opór elektryczny układu Pd_{0.65} Au_{0.35}+ H był także poprzednio mierzony przez Baranowskiego i Wiśniewskiego [114] w zakresie 0,25 + 24 kbar /25°C/, tj.nie obejmowany był zakres niskociśnieniowego minimum oporu. Obecna krzywa oporowa r /lg f_{H_2} / jest nieco przesunięta równolegle w stosunku do krzywej poprzednio zmierzonej / $\delta r \approx 0,02$ lub $\delta(\lg f_{H_2}) \approx 0,8$ /.

Tabela II. Uśrednione wartości względnego oporu elektrycznego $r \equiv R/R_0$
 układu $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x + \text{H}$ w temperaturze 25 °C.

P_{H_2} bar	$\lg f_{\text{H}_2}$	zawartość srebra, x															
		0	0.050	0.099	0.144	0.181	0.233	0.266	0.336	0.391	0.468	0.548	0.592	0.686	0.808	0.901	0.944
2	0.301	1.785		1.344				1.120									
4	0.602	1.800		1.377				1.165		1.105			1.23				
8	0.902	1.808	1.551	1.404	1.316			1.195		1.135			1.265		1.385		
16	1.204	1.806	1.562	1.424	1.339			1.221		1.16			1.30	1.43	1.30		
32	1.51	1.800	1.569	1.441	1.360			1.246		1.19			1.335	1.47	1.335		
64	1.82	1.787	1.574	1.457	1.381			1.270		1.215			1.375	1.53	1.375		
130	2.15	1.768	1.574	1.470	1.400			1.292		1.24		1.55	1.56	1.41			
250	2.46	1.746	1.572	1.481	1.415			1.313		1.26	1.29	1.45	1.59	1.60	1.44	1.000	
500	2.83	1.708	1.563	1.491	1.432	1.392	1.339	1.330	1.29	1.32	1.48	1.63	1.645	1.48	1.001		1.000
1000	3.28	1.658	1.550	1.500	1.448	1.411	1.368	1.358	1.32	1.35	1.53	1.68	1.70	1.53	1.001	0.9990	0.998
1500	3.59	1.614	1.537	1.503	1.457	1.423	1.386	1.378	1.345	1.375	1.56	1.715	1.735	1.565	1.001	0.9988	0.998
2000	3.85	1.577	1.525	1.504	1.463	1.432	1.398	1.391	1.36	1.39	1.585	1.74	1.765	1.59	1.002	0.9986	0.997
3000	4.31	1.500	1.500	1.503	1.471	1.445	1.418	1.412	1.385	1.42	1.625	1.79	1.82	1.635	1.004	0.9982	0.996
4000	4.70	1.416	1.470	1.499	1.474	1.454	1.435	1.430	1.405	1.445	1.66	1.835	1.865	1.685	1.005	0.9978	0.994
6000	5.35	1.308	1.422	1.489	1.478	1.465	1.457	1.453	1.44	1.485	1.715	1.905	1.94	1.755	1.013	0.9974	0.994
8000	5.90	1.215	1.380	1.475	1.475	1.471	1.471	1.467	1.465	1.515	1.76	1.965	2.005	1.815	1.022	0.9972	0.990
0000	6.45	1.123	1.340	1.458	1.470	1.473	1.484	1.480	1.49	1.54	1.805	2.025	2.07	1.875	1.034	0.9972	0.988
2000	6.95	1.054	1.301	1.439	1.463	1.473	1.492	1.489	1.51	1.57	1.845	2.08	2.13	1.93	1.049	0.9977	0.986
4000	7.45	0.998	1.264	1.420	1.455	1.472	1.498	1.498	1.53	1.59	1.885	2.135	2.19	1.985	1.064	0.9990	0.984
6000	7.90	0.958	1.233	1.403	1.446	1.470	1.501	1.504	1.545	1.61	1.92	2.185	2.245	2.035	1.082	1.0001	0.982
8000	8.30	0.929	1.207	1.388	1.437	1.467	1.503	1.508	1.56	1.63	1.955	2.23	2.29	2.08	1.095	1.0007	0.980
0000	8.75	0.901	1.182	1.371	1.426	1.464	1.504	1.511	1.57	1.645	1.99	2.28	2.345	2.13	1.108	1.0010	0.975
2000	9.15	0.880	1.150	1.356	1.416	1.461	1.504	1.512	1.58		2.025	2.32	2.39	2.17	1.116	1.0013	
4000	9.55	0.863	1.137			1.458	1.504	1.511			2.055	2.37	2.44	2.22	1.122	1.0016	
6000	9.81	0.854															
8000	10.2	0.841															

Tabela III. Uśrednione wartości względnego oporu elektrycznego układu $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x + \text{H}$
w temperaturze 25 °C.

P_{H_2} bar	$\lg f_{\text{H}_2}$	zawartość złota, x											
		0	0.056	0.087	0.119	0.153	0.188	0.265	0.558	0.351	0.448	0.684	0.755
1	0.000	0	1.396	1.244	1.160	1.095	1.046	0.978	0.896	0.853	0.956		
2	0.301	1.785	1.401	1.252	1.164	1.097	1.042	0.973	0.890	0.851	0.957		
4	0.602	1.800	1.407	1.261	1.171	1.103	1.045	0.972	0.885	0.849	0.950		
8	0.902	1.808	1.412	1.271	1.180	1.110	1.050	0.973	0.882	0.848	0.952		
16	1.204	1.806	1.417	1.282	1.190	1.121	1.060	0.978	0.881	0.848	0.955		
32	1.51	1.800	1.421	1.293	1.202	1.135	1.072	0.986	0.883	0.851	0.970		
64	1.82	1.787	1.425	1.306	1.220	1.151	1.088	1.000	0.888	0.854	0.975		
130	2.15	1.768	1.428	1.320	1.237	1.169	1.106	1.017	0.896	0.859	0.980		
250	2.46	1.746	1.431	1.333	1.251	1.188	1.125	1.035	0.904	0.865	0.985		
500	2.83	1.708	1.432	1.349	1.269	1.210	1.152	1.059	0.916	0.872	0.992	1.000	1.000
1000	3.28	1.658	1.432	1.367	1.290	1.238	1.177	1.086	0.931	0.882	1.001	0.999	0.999
1500	3.59	1.614	1.432	1.378	1.304	1.255	1.194	1.105	0.943	0.891	1.008	0.998	0.998
2000	3.85	1.577	1.930	1.386	1.314	1.269	1.206	1.119	0.951	0.897	1.013	0.997	0.997
3000	4.31	1.500	1.426	1.398	1.332	1.291	1.228	1.141	0.967	0.910	1.023	0.996	0.995
4000	4.70	1.416	1.420	1.407	1.348	1.310	1.246	1.167	0.981	0.921	1.033	0.995	0.994
6000	5.35	1.308	1.409	1.418	1.369	1.338	1.274	1.197	1.004	0.941	1.049	0.994	0.990
8000	5.90	1.215	1.399	1.423	1.385	1.359	1.296	1.226	1.023	0.959	1.063	0.992	0.988
10000	6.45	1.123	1.387	1.426	1.397	1.375	1.316	1.253	1.042	0.976	1.077	0.991	0.985
12000	6.95	1.054	1.375	1.425	1.404	1.387	1.333	1.277	1.060	0.991	1.089	0.990	0.983
14000	7.45	0.998	1.360	1.422	1.409	1.396	1.348	1.299	1.076	1.007	1.102	0.989	0.981
16000	7.90	0.958	1.347	1.417	1.411	1.402	1.360	1.317	1.091	1.021	1.114	0.989	0.978
18000	8.30	0.929	1.334	1.411	1.411	1.405	1.369	1.333	1.103	1.037	1.123	0.990	0.976
20000	8.75	0.901	1.318	1.401	1.409	1.407	1.377	1.350	1.116	1.047	1.135	0.991	0.973
22000	9.15	0.880	1.303	1.393	1.405	1.407	1.382	1.364	1.127	1.060	1.145	0.992	0.971
24000	9.55	0.863	1.285	1.381	1.400	1.406	1.386	1.376	1.139	1.072	1.155	0.995	0.969
26000	9.88	0.854	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
28000	10.2	0.841	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"



Rys.13 Opór elektryczny niektórych stopów układu $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x + \text{H}$ jako funkcja logarytmu lotności wodoru w temperaturze 25°C (●) i 50°C (+)

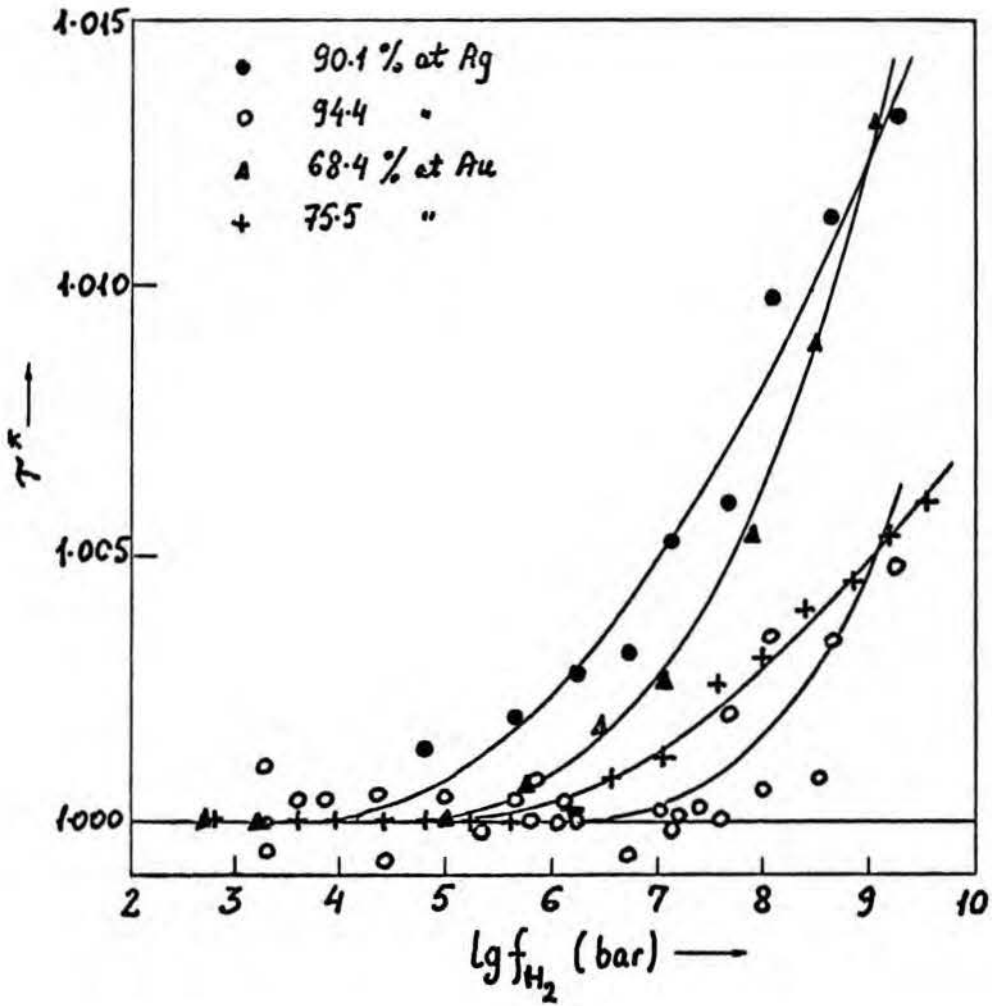
W stopach o najwyższych zawartościach metalu szlachetnego /ponad 90 % at Ag i 65 % at Au/ w szerokim zakresie ciśnienia zmienność oporu - prawie liniowy z ciśnieniem spadek - zdeterminowana jest głównie przez kompresję. Wpływ wodoru ujawnia się dopiero przy wyższych ciśnieniach / ≥ 10 kbar/ bądź jako wyraźne odchylenie od liniowości zależności r / p_{H_2} bądź jako nieznaczny wzrost oporu. Jest to wyraźniej widoczne na rys.14, gdzie zamieszczona jest zależność ciśnieniowa oporu względnego $r^* \equiv R/R_0(p_{H_2})$, przy czym $R_0(p_{H_2})$ jest obliczonym oporem nienasyconej próbki pod ciśnieniem p , $R_0(p) = R_0(1 + \beta_{RP})$. Nie zaobserwowano żadnej histerezy relacji r / p_{H_2} przy malejącym ciśnieniu i rosnącym ciśnieniu. Można to przyjąć jako dowód, że badane układy w zakresie powyżej 2 bar i w temperaturze 25°C znajdują się w obszarze jednofazowym. Ten wniosek jest zgodny z wcześniejszymi wynikami badań diagramu fazowego tych układów [45, 46].

W rozdz.III.3.2.przedstawione są wyniki pomiarów rozpuszczalności wodoru w stopach $Pd_{1-x}Au_x$, ograniczone do ciśnienia 10 kbar. Dostępne dane dla układu Pd+Ag+H są ograniczone do ciśnienia zaledwie 1 bar. Stwierdzono, że w tych układach rozpuszczalność wodoru $c / \equiv H/M$ można opisać prostym wyrażeniem w postaci:

$$c / x, p_{H_2} = c_1 / x/ + a / x/ \cdot \lg f_{H_2} / p_{H_2} \quad /16a/$$

gdy $c / x, p_{H_2} < 1$.

Parametr c_1 reprezentuje tu rozpuszczalność wodoru pod ciśnieniem 1 Atm. Parametry c_1 i a zależą silnie od zawartości metalu szlachetnego /vide tab.IV/. Zakłada się, że wyrażenie /16a/



Rys.14 Zredukowany opór elektryczny bogatych w srebro i złoto stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ i $Pd_{1-x}Au_x$ jako funkcja logarytmu lotności wodoru, w temperaturze $25^\circ C$

Tabela IV. Wartości współczynników c_1, a i b zależności $C / p_{H_2} / = c_1 + a \lg f_{H_2} / p_{H_2} / + b / \lg f_{H_2} / p_{H_2} / ^2$ dla stopów $Pd_{1-x}Au_xH_0$ i $Pd_{1-x}Ag_xH_0$ w temperaturze $25^\circ C$. Zawartość wodoru pod ciśnieniem 750 Tr wg [46]

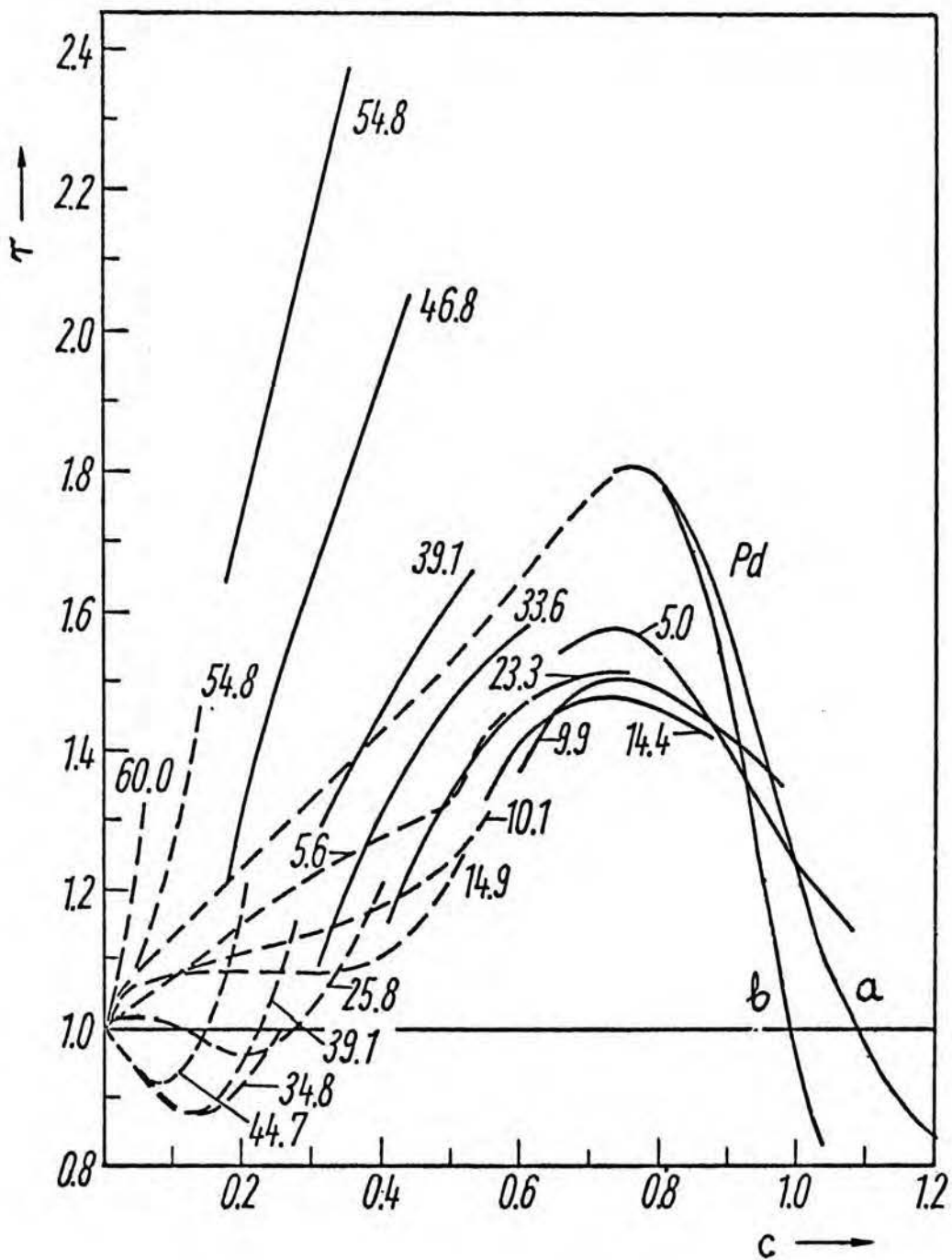
$Pd_{1-x}Ag_xH_0$			$Pd_{1-x}Au_xH_0$				
x	c_1	a	x	c_1	a	-b	c / 750Tr
0	0.715	0.0485	0	0.715	0.0531	0.00216	0.69
0.050	0.643	0.0462	0.057	0.564	0.0448	-	-
0.099	0.576	0.0440	0.087	0.503	0.0383	-	0.48
0.144	0.511	0.0418	0.119	0.451	0.0374	-	-
0.181	0.470	0.0404	0.153	0.386	0.0432	-	-
0.233	0.390	0.0377	0.188	0.316	0.0496	-	0.334
0.266	0.370	0.0370	0.265	0.234	0.0303	-	0.23
0.336	0.293	0.0345	0.351	0.184	0.0195	-	-
0.391	0.235	0.0325	0.448	0.096	0.0131	-	0.10
0.468	0.170	0.0292	0.558	0.019	0.0102	-	0.035
0.548	0.10	0.026	0.684	0.001	-	-	0

obowiązuje także przy wyższych ciśnieniach. Dla układu $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x + \text{H}$ / $x \geq 0$ / wartości c_1/x i a/x otrzymano przez interpolację danych innych autorów [36,134,44,45] do temperatury 25°C oraz do odpowiednich składów x /vide tab.IV/.

W przypadku najbogatszych w pallad stopów policzone zawartości wodoru osiągają lub nawet przekraczają przy najwyższych ciśnieniach wartość $c = 1$. Dane dla układu $\text{Pd}+\text{H}$ /rozdz.III.3.2/ wskazują, że w tych przypadkach rzeczywiste koncentracje wodoru są niższe od obliczonych wg wyrażenia //6a/. Na rysunkach 15 i 16 przedstawiona jest zależność oporu elektrycznego stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x\text{H}_c$ od zawartości wodoru c .

W przypadku stopów PdH_c wartość c obliczano dwójako /a/ wg wyrażenia //6a/, /b/ z uwzględnieniem wyrazu kwadratowego /rozdz.III.3.2/, który uwzględnia zakrzywienie w zależności $c - \lg f_{\text{H}_2}$. Wartości oporu skorygowano ze względu na wpływ ciśnienia hydrostatycznego. Wprawdzie współczynnik ciśnieniowy oporu β_R jest zależny od stężenia wodoru /vide rozdz.III.1.3.A/ to ponieważ wpływ kompresji na opór jest mały, rzędu 1 % przy 10 kbar, można przyjąć jedną wartość β_R dla danego stopu $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ lub $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$. W tych przypadkach, gdy współczynnik β_R wodoru był zmierzony /uczyniono to dla bogatych w Pd stopów ze srebrem, rozdz.III.1.3.A/, stosowano w obliczeniach właśnie tę wartość odpowiadającą wodorowi, w pozostałych przypadkach wykorzystano wartości odpowiadające stopom nienawodorowanym.

W zakresie niskich stężeń wodoru zamieszczone są na rys.15 i 16 dane innych autorów [54,135,115,109¹⁴¹,101]. Dane te odpowiadają ciśnieniu poniżej 1 Atm. Stwierdzić należy dobrą zgodność obecnych i poprzednich danych na ich styku tj. w pobliżu wartości c odpowiadających ciśnieniu 1 Atm.



Rys.15 Opór elektryczny stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ jako funkcja zawartości wodoru, c , w temperaturze 25°C . Liczby przy krzywych oznaczają procentową zawartość srebra. Linie ciągłe - obecne wyniki, linie przerywane - wg [54, 101, 109, 115, 135]; c obliczone: a - wg wyr. /16a/, b - wg wyr. /23a/.

Metodyka doświadczalna /rozdz. III.1.2/, część wyników rozdz. III.1.3.A, dotycząca stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ oraz wyniki rozdz. III.1.3.B dotyczące układu Pd+Ag+H zostały opublikowane w czasopiśmie *physica status solidi* pod tytułem "Electrical Resistance of the Pd-Ag-H System at 25°C in a Wide Range of Hydrogen Pressure" [140]. Znalazły się także te wyniki w materiałach konferencji "Hydrogen in Metals" /Jülich, 1972/, pt. "Electrical Resistance of the Pd-Ag-H System at High Pressures of Hydrogen" [172].

III.2. OPÓR ELEKTRYCZNY STOPÓW $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_0$ W ZAKRESIE 4-300 K

W rozdziale tym przedstawione są wyniki pomiarów oporu elektrycznego układu $\text{Pd} + \text{Ag} + \text{H}$ w szerokim zakresie temperatury, dla szeregu ustalonych zawartości srebra i wodoru w stopie.

III.2.1. METODYKA DOŚWIADCZALNA

Próbki stopowe, których opór miał być mierzony w obszarze niskich temperatur, zostały uprzednio nawodorowane w naczynku ciśnieniowym, opisanym w rozdz. III.1.1., wypełnionym wodorem pod ciśnieniem ok. 400 bar. W kilku przypadkach, w celu uzyskania najwyższych zawartości wodoru / $c > 0.9$ /, zastosowano komorę ciśnieniową opisaną w rozdziale III.3.1. Po ustaleniu się stanu równowagi komorę lub naczynko szybko oziębiano przez zanurzenie w ciekłym azocie. W tych warunkach, mimo usunięcia z otoczenia gazowego wodoru, zawartość wodoru w stopie pozostaje w przybliżeniu taka sama, jaka była przed schłodzeniem. Zestaw nawodorowanych próbek umieszczano w miedzianym pojemniku z wydrążonymi otworami na termometr oporowy i termoparę. Do pomiaru temperatury użyto wykalibrowanego termometru germanowego typu CR-1000 firmy Cryocal /w zakresie do 100 K/ oraz termoparę miedź-konstantan /powyżej 100 K/.

W wodorku i deuterku palladu obserwowane są kilkuprocentowe, długotrwałe, o czasach relaksacji rzędu minut, a nawet godzin, zmiany oporu elektrycznego w zakresie temperatur poniżej około 70 K, których natura nie jest dotąd wyjaśniona [104,136].

W tej sytuacji przebieg oporu w funkcji temperatury zależy od szybkości jej obniżania lub wzrostu. W tych pomiarach zastosowano pomiar dynamiczny i temperatura rosła nieprzerwanie z szybkością od 0.3 K/min. w zakresie od 4 do ok. 30 K, do

1 K/min. w zakresie powyżej 100 K. Szybkość zmiany temperatury regulowano przy użyciu grzejnika elektrycznego nawiniętego na miedzianym pojemniku z próbkami i termometrami.

Po zakończeniu pierwszego pomiaru /w zakresie od 4 do ok. 250 K/, w wyniku ogrzania próbek do temperatury ok. 0°C wodór częściowo z nich zdesorbował. Po obniżeniu temperatury do 4 K przeprowadzono następny pomiar, tym razem do temperatury ok. 300 K.

Kolejne częściowe desorpcje realizowano przez grzanie całego miedzianego pojemnika do temperatury ok. 100°C w próżni rzędu 0.1 Tr.

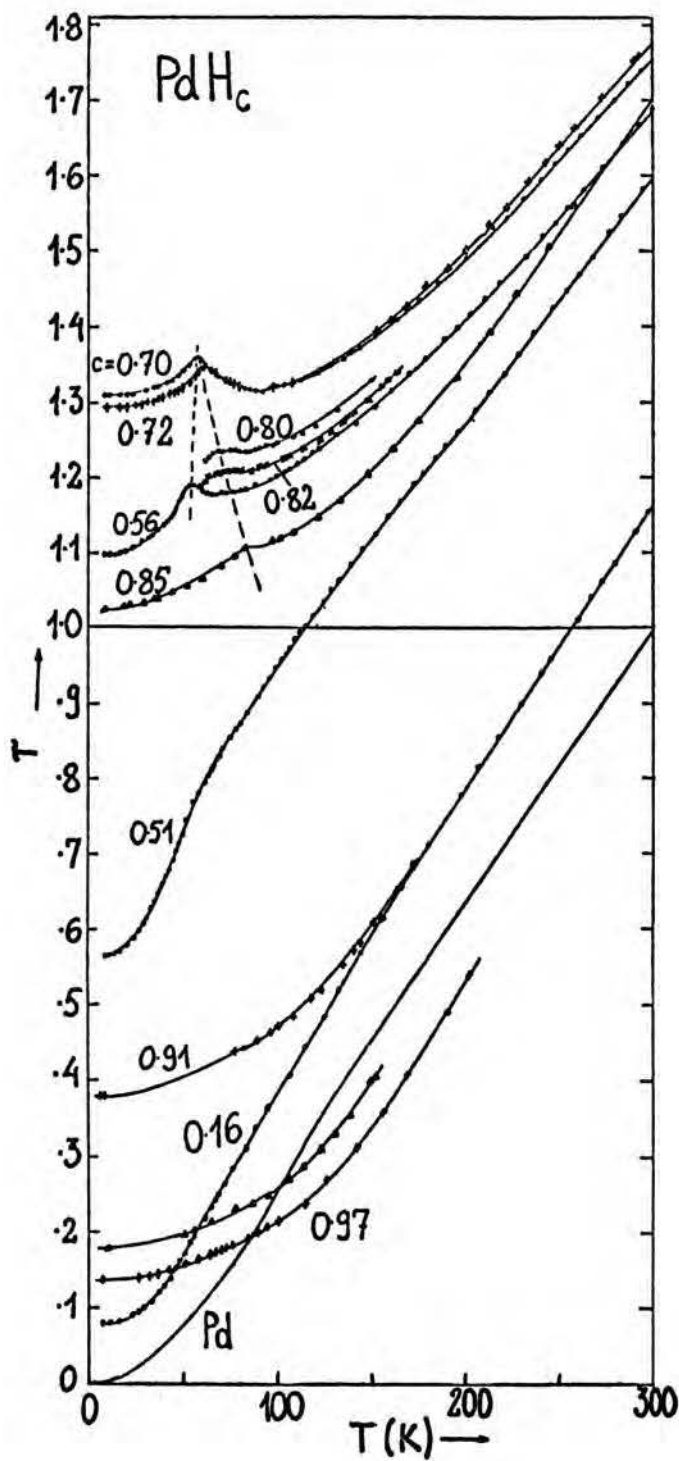
Aby określić stężenie wodoru w badanych próbkach po nawodowaniu, przed pierwszą desorpcją, nasycono wodorem takie same próbki w identycznych warunkach ciśnienia i temperatury. Zawartość wodoru oznaczono przy użyciu spektrometru masowego.

Stężenia wodoru istniejące w trakcie następnych kolejnych pomiarów określano bazując na wyniku pomiaru oporu elektrycznego próbek w temperaturze 25°C i porównanie ze znanymi zależnościami desorpcyjnymi $r = r / c / [54, 112, 115]$. Zawartość wodoru po przeprowadzeniu ostatniej desorpcji i ostatnim pomiarze niskotemperaturowym oznaczono bezpośrednio przy użyciu spektrometru masowego.

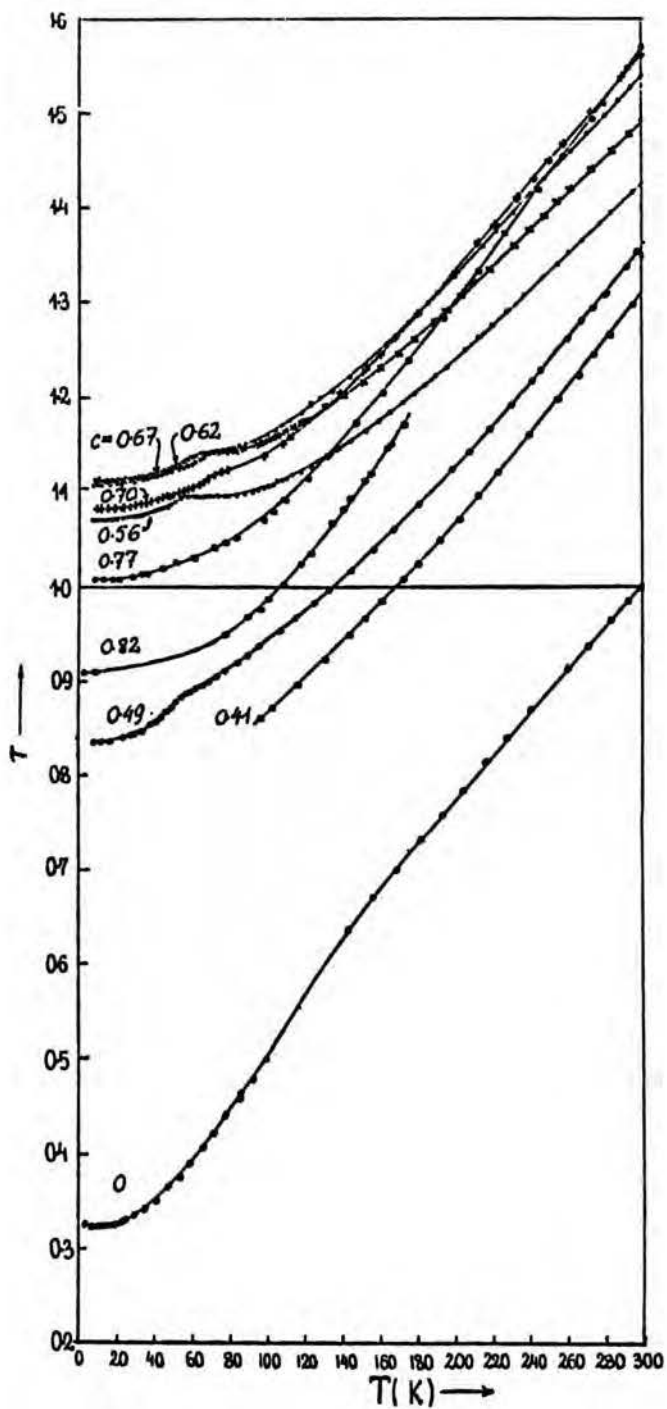
III.2.2. WYNIKI DOŚWIADCZALNE

Wyniki pomiaru temperaturowej zależności oporu elektrycznego stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ / $0 \leq x \leq 0.39$ / przedstawione są na rysunkach od 17 do 21. Wielkość r / T jest zredukowanym oporem zdefiniowanym następująco:

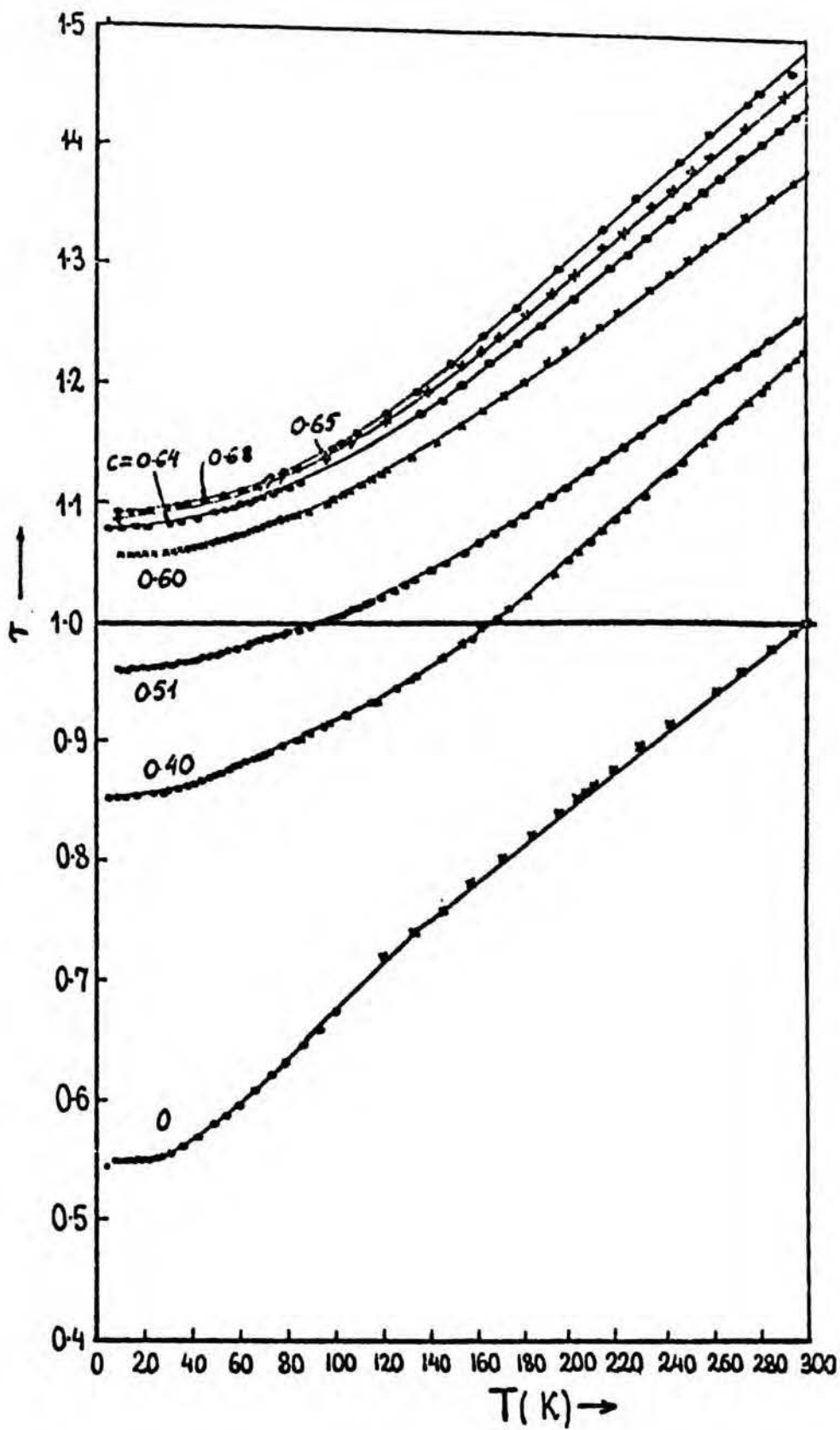
$$r / T = R (T) / R_0 ,$$



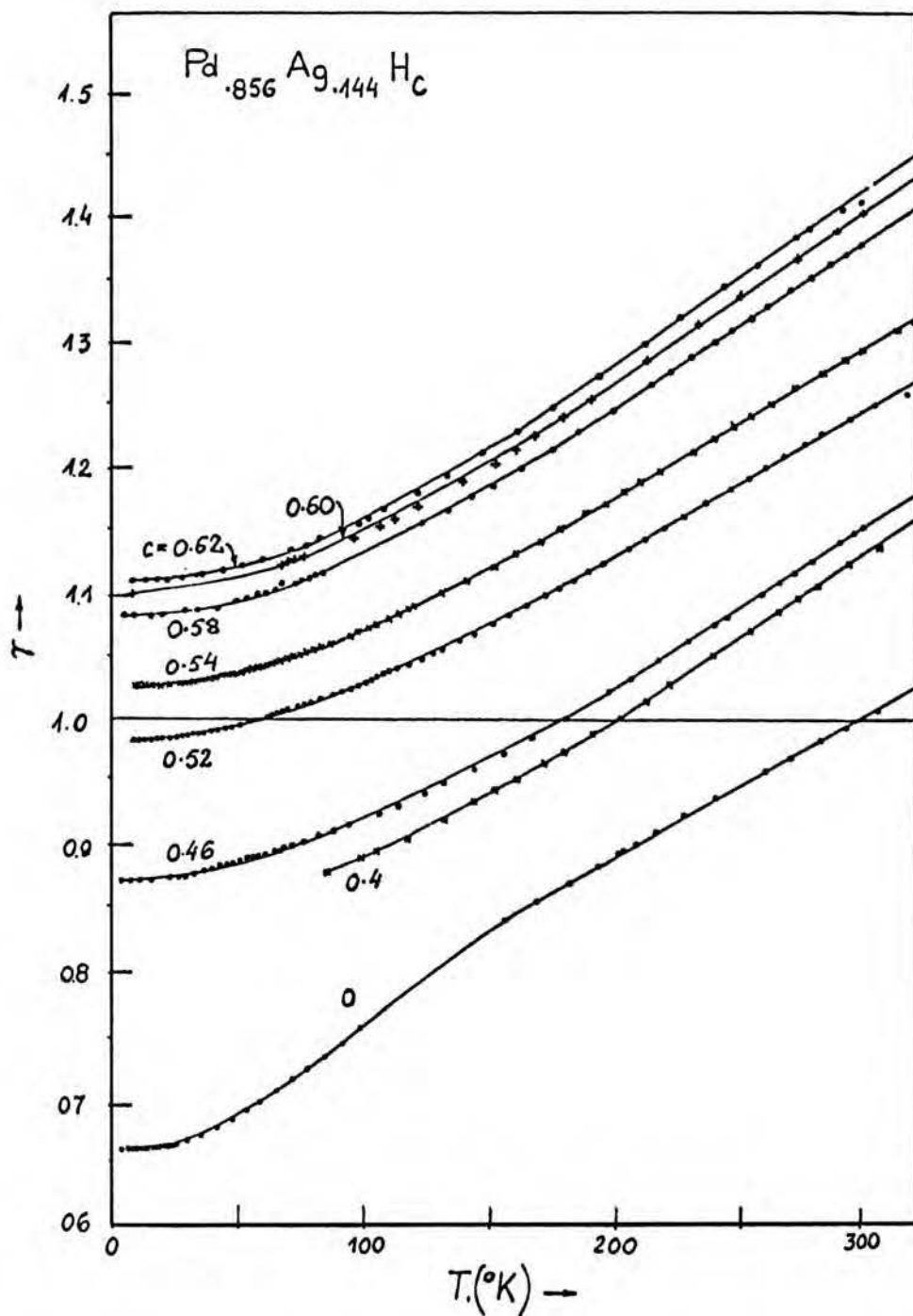
Rys.17 Zależność temperaturowa oporu elektrycznego stopów Pd H_c



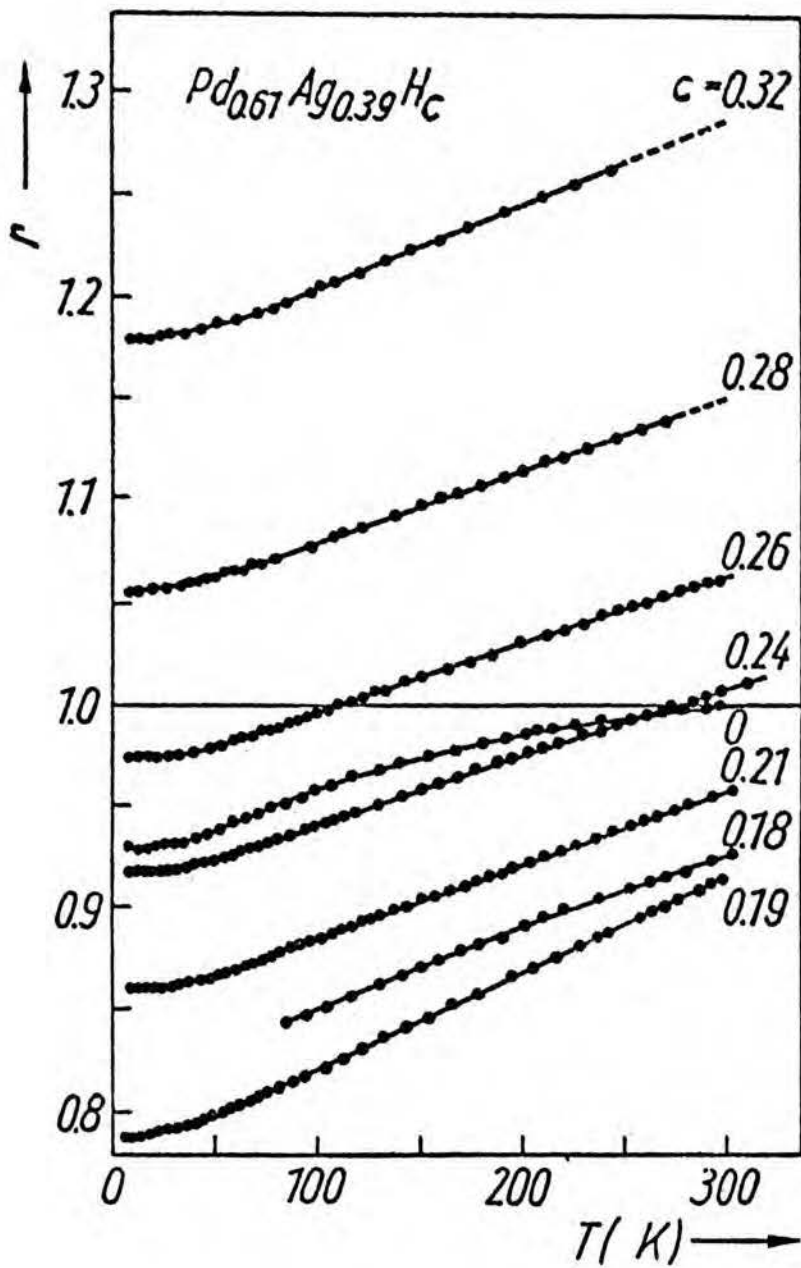
Rys.18 Zależność temperaturowa oporu elektrycznego stopów $\text{Pd}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{H}_c$



Rys.19 Zależność temperaturowa oporu elektrycznego stopów Pd_{0.90}Ag_{0.10}H_c



Rys.20 Zależność temperaturowa oporu elektrycznego stopów $\text{Pd}_{0.856}\text{Ag}_{0.194}\text{H}_c$



Rys.21 Zależność temperaturowa oporu elektrycznego stopów $\text{Pd}_{0.61}\text{Ag}_{0.39}\text{H}_0$

gdzie R/T jest aktualną wartością oporu nawodorowanej próbki w temperaturze T a R_0 jest wartością tej samej próbki przed nawodorowaniem, zmierzoną w temperaturze 25°C . Widoczne jest anormalne zachowanie się oporu w przypadku bogatych w pallad stopów, w zakresie temperatur $50\text{ K} < T < 100\text{ K}$. Wzrost zawartości srebra prowadzi do zaniku anomalii: już przy 10 % Ag anomalia jest bardzo słabo widoczna. Kształt krzywej r/T silnie zależy od zawartości wodoru. Z jego wzrostem anomalia przesuwana się w stronę wyższych temperatur: w przypadku stopów PdH_c od 50 K /gdzie $0.5 \lesssim c \lesssim 0.6$ / do 85 K /gdzie $c \approx 0.85$ / oraz stopniowo zanika. W układzie tym nie widać śladu anomalii już przy zawartości wodoru $c = 0.91$, a w układzie $\text{Pd}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{H}_c$ przy $c = 0.78$. Anomalia jest najwyraźniejsza, gdy $c = 0.7$, w układzie PdH_c , bądź $c = 0.55$ /w układzie zawierającym 5 % Ag/.

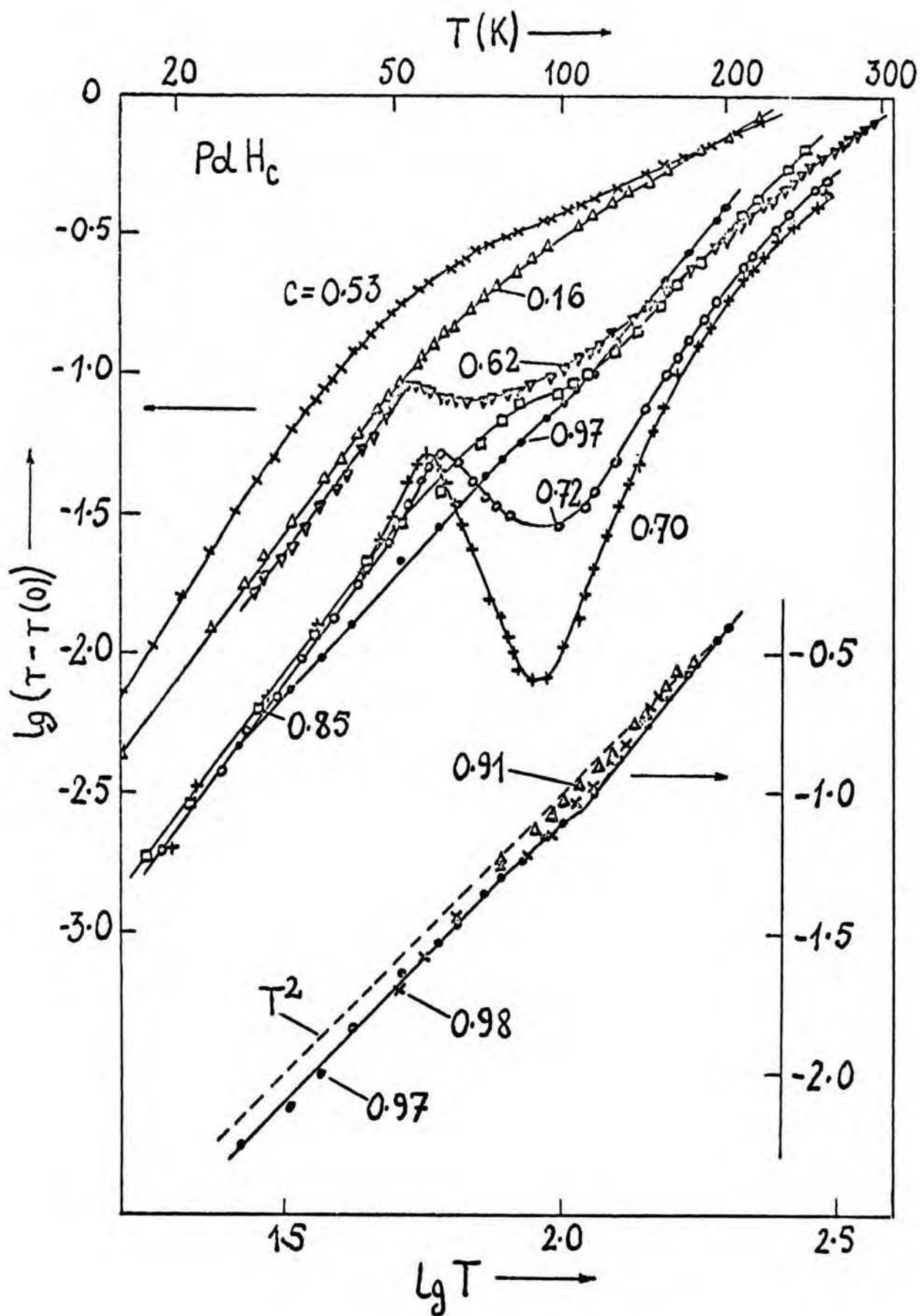
Na kolejnych rysunkach /rys.22 do 24/ przedstawiona jest temperaturowo-zależna część oporu elektrycznego badanych stopów w układzie współrzędnych logarytmicznych. W zakresie temperatur $10\text{ K} < T < 50\text{ K}$ zależność oporu od temperatury w tych współrzędnych jest liniowa, tzn. temperaturowo-zależną część oporności, $r/T - r/0$, można zapisać w postaci

$$r/T - r/0 = \text{const} \cdot T^k \quad /17/$$

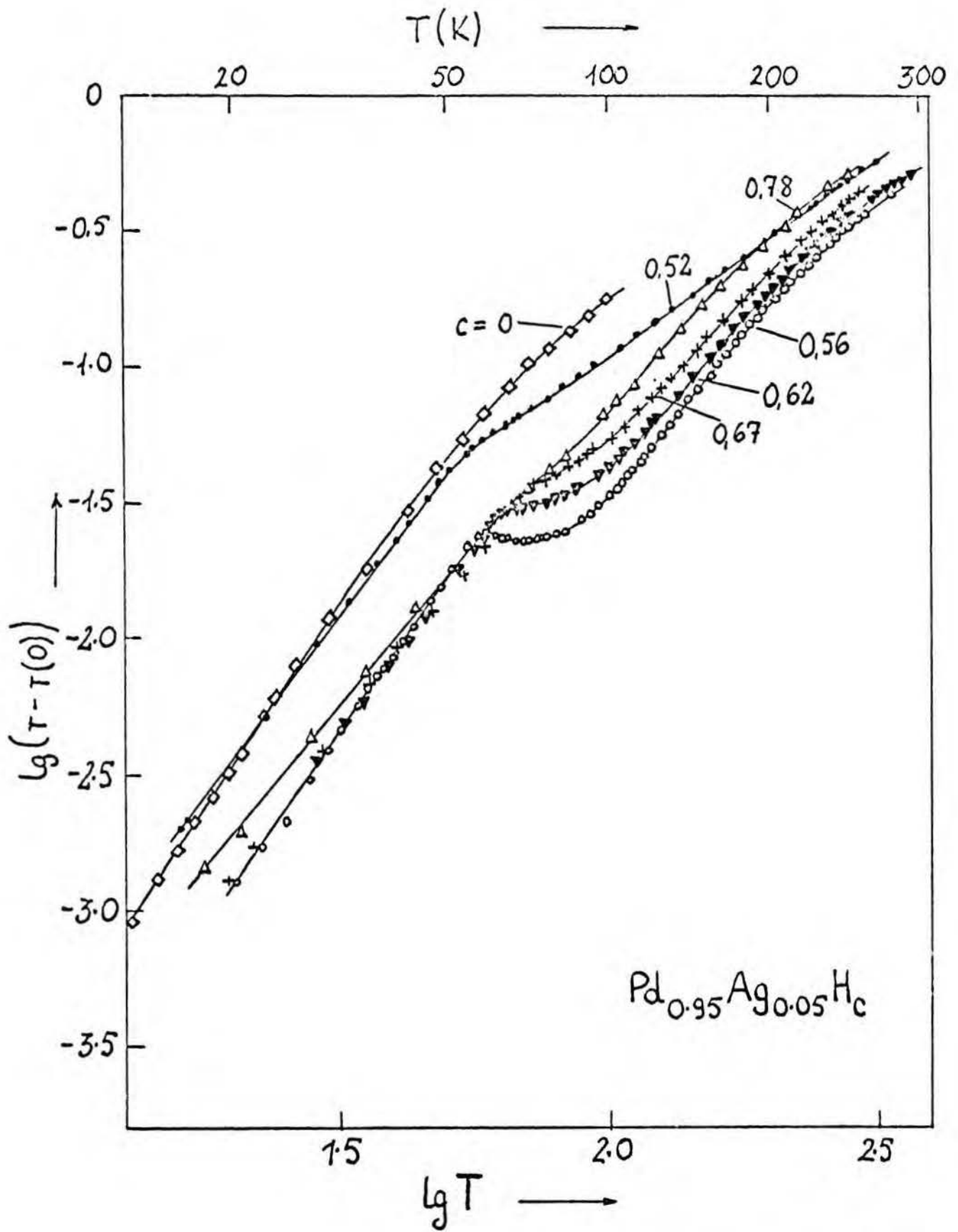
Praktycznie przez $r/0$ należy rozumieć wartość r zmierzoną w temperaturze ciekłego helu tj. 4.2 K. W przypadku stopów PdH_c / $c > 0.9$ / w tej temperaturze stopy te nadprzewodzą i za $r/0$ przyjęto wobec tego wartość r osiąganą tuż powyżej temperatury przejścia w stan nadprzewodzący.

Wykładnik k jest zależny od zawartości srebra i wodoru.

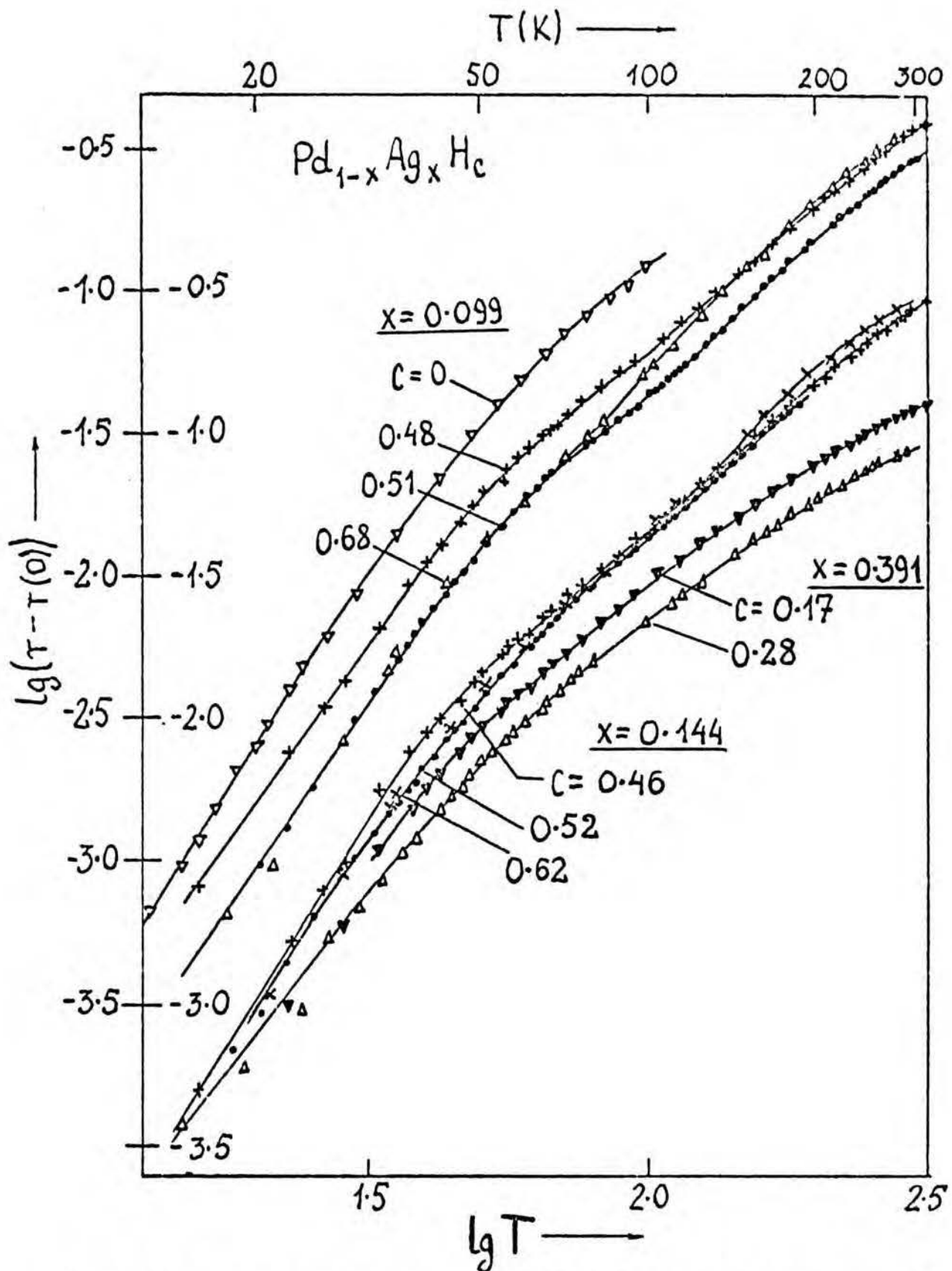
Kemp et al. stwierdzili [25], że w stopach $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ $k \approx 3,4$.



Rys.22 Temperaturowo-zależna część oporu elektrycznego stopów Pd H₀ w obszarze anomalii jako funkcja temperatury



Rys.23 Temperaturowo-zależna część oporu elektrycznego stopów $\text{Pd}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{H}_c$ w obszarze anomalii, jako funkcja temperatury



Rys.24 Temperaturowo-zależna część oporu elektrycznego stopów $Pd_{1-x}Ag_xH_0$; $x = 0.099$ /lewa skala/, 0.144 i 0.391 /prawa skala/ jako funkcja temperatury

Tutaj w stopach nawodorowanych wartość tego wykładnika jest na ogół niższa i zawiera się w przedziale $2,2 \lesssim k \lesssim 3,6$. Warto zwrócić uwagę, że w stopach PdH_c o najwyższych zawartościach wodoru /c > 0,9/, w których anomalia oporowa jest niewidoczna, zależność $\lg /r-r(o) /$ vs $\lg T$ jest liniowa w szerokim zakresie temperatur tj. od 30 K do 200 K. Na rys.22 zaznaczone są wyniki dla próbek z trzech różnych pomiarów. Temperaturowo-zależna część oporu $r-r(o)$ jest prawie identyczna dla tych trzech próbek różniących się zawartością wodoru. Wartość wykładnika k jest tu niska i wynosi zaledwie 2,2. W wyższych temperaturach opór r badanych stopów rośnie w przybliżeniu liniowo z temperaturą, co można zapisać w postaci:

$$\frac{dr}{dT} \frac{1/T}{dT} = \acute{a} /x,c/ \quad /18/$$

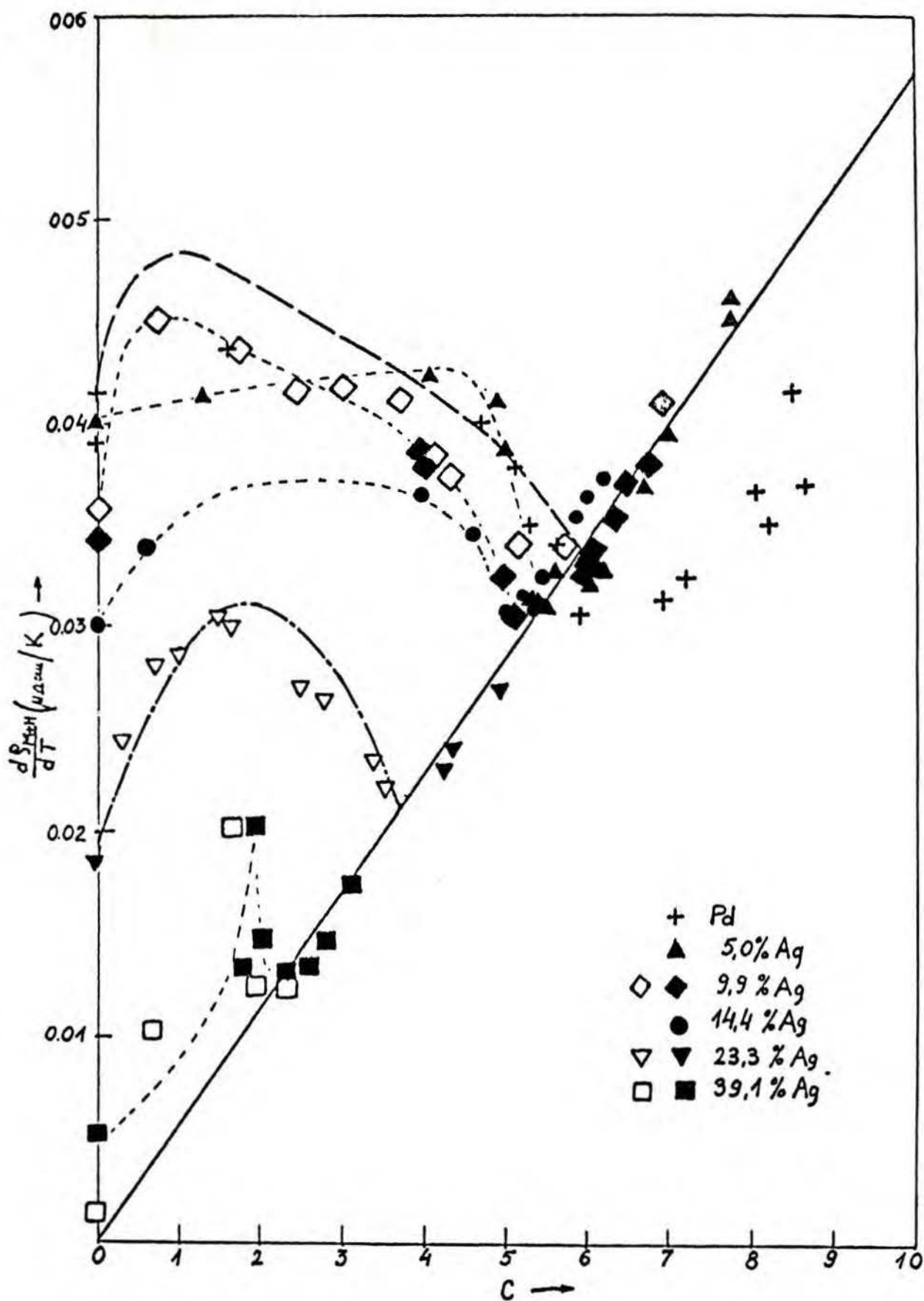
gdzie współczynnik \acute{a} zależy od składu stopu. Celowe jest, jak się okaże, przepisanie tego wyrażenia w postaci

$$d \rho_{M+H} /T/ /dT = a /x,c/,$$

gdzie $\rho_{M+H} /T/$ jest opornością wodoru związaną z oporem zredukowanym r wyrażeniem:

$$\rho_{M+H} /T/ = r /T/ \cdot \rho_M /25^{\circ}C/, \quad /19/$$

a $\rho_M /25^{\circ}C/$ jest opornością nienawodorowanego stopu w temperaturze 25°C. Zaniedbana tu została mała poprawka /rzędu 0,1 %/ na rozszerzalność termiczną stopu. Wartości oporności $\rho_M /25^{\circ}C/$ stopów Pd_{1-x}Ag_x wzięto z pracy Schulze'go [137]. Na rys.25 podana jest eksperymentalna zależność współczynnika $a /x,c/$ od zawartości wodoru c dla szeregu wartości X . Zmienność ta,



Rys.25 Zależność pochodnej $d\varphi_{M+H}/dT$ stopów $Pd_{1-x}Ag_xH_0$ w zakresie 200+300 K od zawartości wodoru.

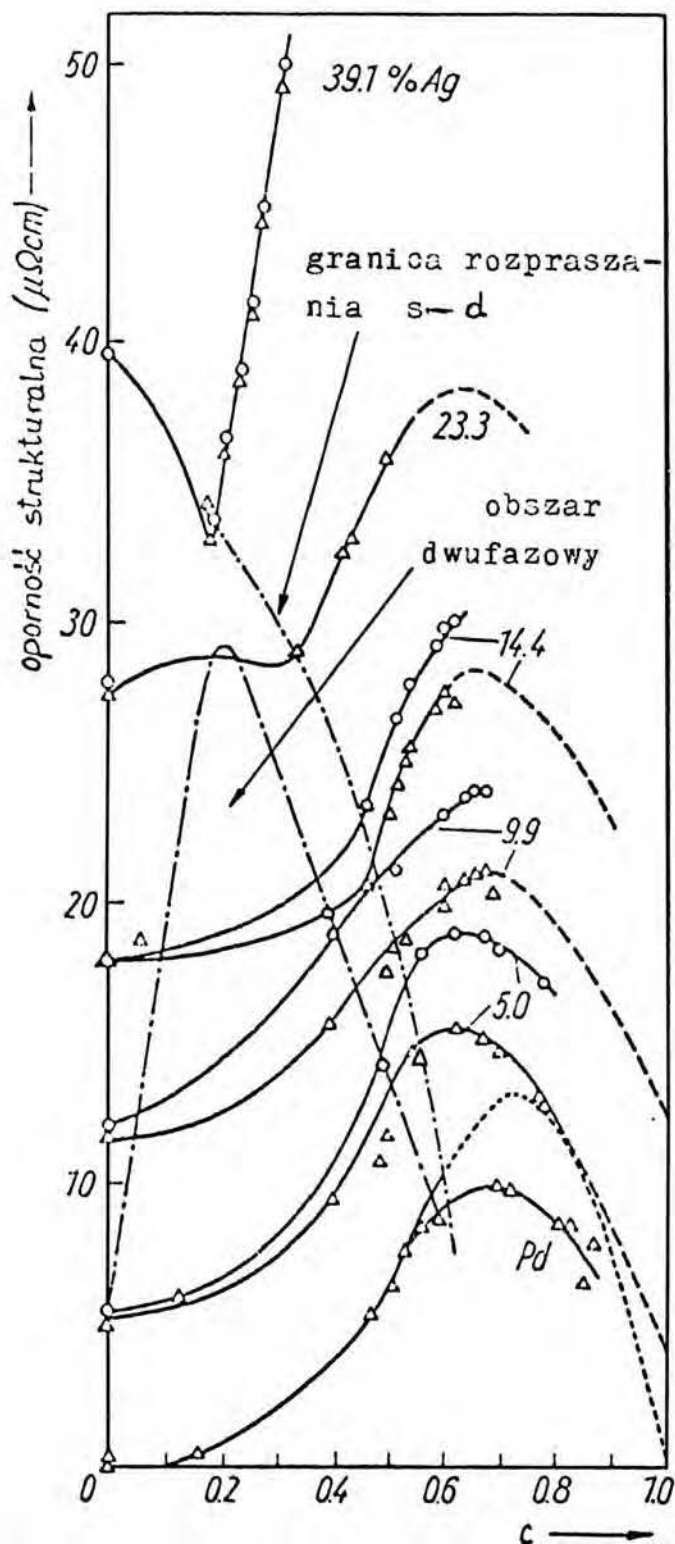
— — : uśrednione wyniki [101], znaczenie krzywej
 - - - - p. str. 105

jak widać, jest niemonotoniczna: po przejściu przez maksimum a następnie minimum a /x,c/ rośnie liniowo ze wzrostem c. Dla każdego x > 0, powyżej stężenia wodoru c ≈ 0.6 - x współczynnik a /x,c/ może być przedstawiony w postaci:

$$a /x,c/ = a \cdot c \quad /20/$$

gdzie a ≈ 0.057 μΩcm/K i nie zależy od kompozycji stopu. Jedynie wartości a /x,c/ odpowiadające stopom PdH_c /x=0/ są do 20 % niższe niż dane wyrażeniem /20/.

Na rys.26 przedstawione są doświadczalne wartości oporności resztkowej $\rho_{M+H,0} \equiv \rho_{M+H} /0/ \equiv r /0/ \cdot \rho_M /25^{\circ}C/$ jako funkcja zawartości wodoru c. W stopach bogatych w pallad /x < 0.2/ obserwuje się monotoniczny wzrost oporności ze wzrostem c. W okolicy c = 0.6 ± 0.7 oporność ta przechodzi przez maksimum i następnie szybko maleje przy dalszym wzroście zawartości wodoru. Ekstrapolacja do składu stechiometrycznego /PdH/ daje zerową oporność tego wodorku. Wykorzystano tutaj dane zebrane w badaniach nadprzewodnictwa układu Pd+H [138]. W stopach bogatszych w srebro zmienność oporności z zawartością wodoru jest niemonotoniczna, co potwierdziły późniejsze pomiary Bambakidisa et al. [11]. Na uwagę zasługuje fakt, że oporność stopów Pd_{0.61}Ag_{0.39}H_{0.24} jest do 15 % niższa od oporności tego samego stopu nienawodorowanego. Zazwyczaj wprowadzenie do metalu obcych atomów, równoznaczne z wprowadzeniem dodatkowych centrów rozpraszania elektronów, prowadzi do podwyższenia oporności resztkowej. Tutaj obserwuje się natomiast bardzo duże /7μΩcm/ obniżenie oporności resztkowej, co jest zjawiskiem niespotykanym.



Rys.26 Oporność strukturalna stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ w niskich /o/ i wysokich / Δ / temperaturach jako funkcja zawartości wodoru. Przerywanymi liniami zaznaczone są zależności określone niebezpośrednio /p.tekst/. Liniją kropkowaną zaznaczone uśrednione wyniki wg [39]

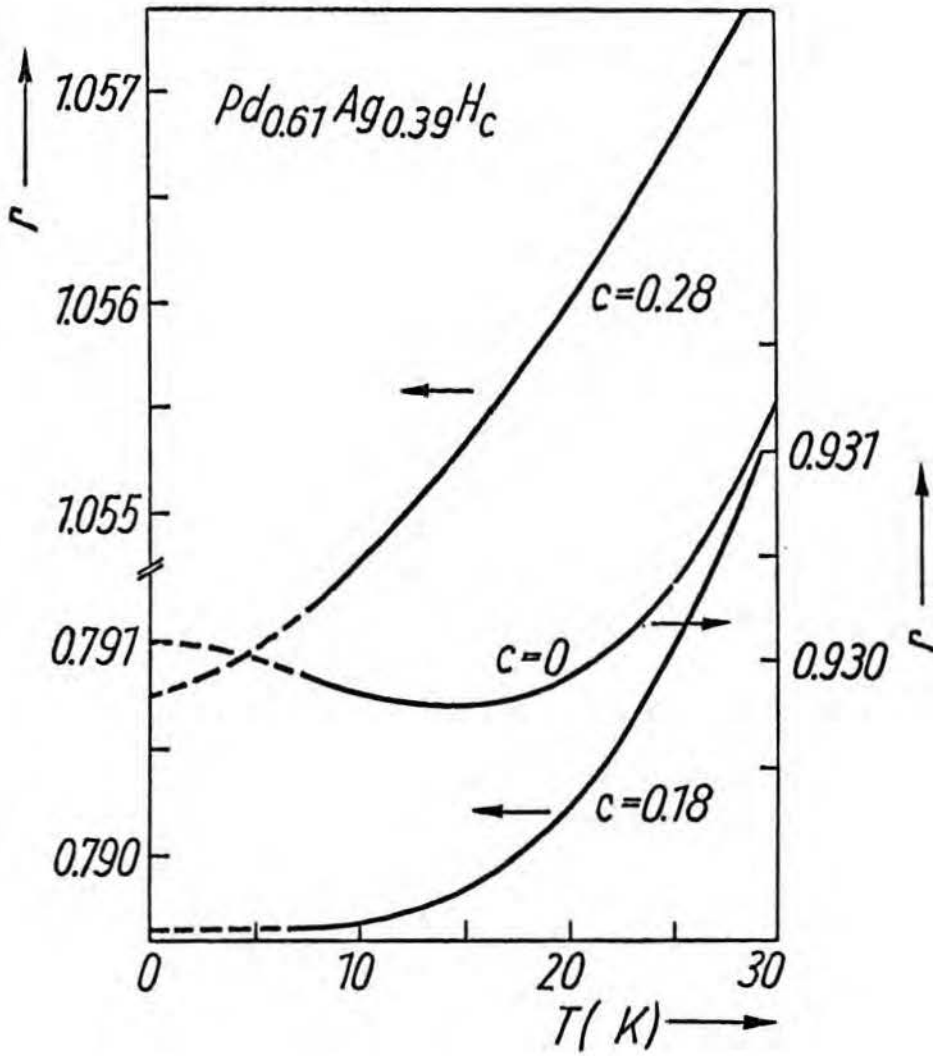
Interesująca jest temperaturowa zależność tychże stopów $\text{Pd}_{0.61}\text{Ag}_{0.39}\text{H}_c$. W stopie nie zawierającym wodoru obserwuje się płytkie minimum /o względnej głębokości $\sim 10^{-4}$ / oporu w pobliżu temperatury 15 K /vide rys.27/. W stopie nawodorowanym do wartości $c = 0.17$ minimum zostało zniesione. Dalszy wzrost zawartości wodoru prowadzi do coraz szybszego wzrostu oporu z temperaturą a wykładnik k /vide wyrażenie /17/ / osiąga wartość typową dla innych stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$, tj. $k \approx 3$. Anomalne zachowanie się oporu stopu $\text{Pd}_{0.61}\text{Ag}_{0.39}$ jest obserwowane również w wyższych temperaturach. O ile we wszystkich innych badanych stopach opór jest w przybliżeniu liniowo zmiennej z temperaturą, w zakresie $T \gtrsim 200$ K, to tutaj widoczne jest bardzo wyraźne wypłaszczenie krzywej $r /T/$, o czym zresztą świadczy bardzo niska wartość współczynnika temperaturowego oporu w temperaturze pokojowej /vide Tab.I/.

Ahmad i Grieg stwierdzili [19], że opór tego stopu przechodzi przez maksimum w temperaturze ok.380 K, a następnie przez minimum w okolicy 700 K, po czym rośnie w przybliżeniu liniowo z temperaturą jak w zwykłym metalu. Po nawodorowaniu, jak widać z obecnych pomiarów, krzywizna w zależności $r /T/$ stopów $\text{Pd}_{0.61}\text{Ag}_{0.39}\text{H}_c$ / $c \geq 0.18$ / znika i opór rośnie w przybliżeniu liniowo z temperaturą.

W wielu układach metalicznych oporności w wyższych temperaturach przybliżyć można wyrażeniem o postaci:

$$\rho_M /T/ = \rho_{M,0} + \text{const} \cdot T \quad /21/$$

gdzie $\rho_{M,0}$ reprezentuje temperaturowo-niezależną część oporności. Na ogół wielkość ta, co do wartości, zbiega się z opornością resztkową, tj. $\rho_M /0/$. Układy wodorkowe na bazie palladu



Rys.27 Opór elektryczny kilku stopów $Pd_{0.61}Ag_{0.39}H_c$ w niskich temperaturach

są przykładem stopów, gdzie takiej korelacji w ogólności nie ma, gdyż jak było widać zależność $\rho_{M+H} / T /$ jest anomalna, co można wiązać ze zmiennością oporności strukturalnej. Przez oporność strukturalną $\rho_{M+H,0}$ należy rozumieć oporność związaną z nieuporządkowaniem stopu. W niskich temperaturach oporność strukturalna jest praktycznie identyczna z opornością resztkową $\rho_{M+H,0}^{NT} = \rho_{M+H}(0)$. Można zatem przyjąć, że różnica

$$\rho_{M+H} / T / - \text{const} \cdot T \quad /22/$$

określa oporność strukturalną w wysokich temperaturach $/wT/$ t.j. $\rho_{M+H,0}^{wT}$. Na rys.26 zamieszczone są otrzymane tą drogą wartości $\rho_{M+H,0}^{wT}$ jako funkcja stężenia wodoru dla szeregu wartości x . Zależność tę ekstrapolowano do obszaru o wyższych stężeniach wodoru korzystając z oporowych danych wysokociśnieniowych /rozdz.III.1.3.B/ oraz przyjmując stałą w wyrażeniu /22/ w postaci $\text{const} = a \cdot 0 / a = 0.057 \mu\Omega \text{ cm} /$, zgodnie z wynikami tego rozdziału.

Należy zwrócić uwagę, że wartości $\rho_{M,0}^{wT}$ dla stopów nienawodrowanych bardzo dobrze zgadzają się z wartościami $\rho_{M,0}^{w.T}$ $/\cong \rho_M(0) /$, co zresztą widać także na rys.26. Porównanie wartości $\rho_{M+H,0}^{wT}$ i $\rho_{M+H,0}^{NT}$ świadczy, że oporność strukturalna w niskich temperaturach $/\rho_{M+H,0}^{NT} /$ jest wyraźnie wyższa od oporności strukturalnej w wysokich temperaturach $/\rho_{M+H,0}^{wT} /$. Jest interesujące, że maksima oporności w obu zakresach temperatur są zlokalizowane przy tym samym stężeniu wodoru t.j. $0,65 \lesssim x \lesssim 0,7$.

Metodyka doświadczalna /rozdz. III.2.1/ oraz wyniki /rozdz. III.2.2/, z wyjątkiem stopów PdH_c o najwyższych zawartościach wodoru /c>0,9/, zostały opublikowane w czasopiśmie physica status solidi pod tytułem "Electrical Resistance of the Pd_{1-x}Ag_xH_c Alloys from 4 to 300 K" [171]. Wszystkie wyniki dotyczące anomalii niskotemperaturowej, łącznie z wynikami dotyczącymi stopów PdH_c o dużej zawartości wodoru, zostały przedstawione na XII Konferencji Krajów RWPG "Fizyka i Technika Niskich Temperatur" pod tytułem "Anomalnoje povedenije elektrosoprotivlenija splavov palladij-serebro-wodorod pri niskich temperaturach" [170].

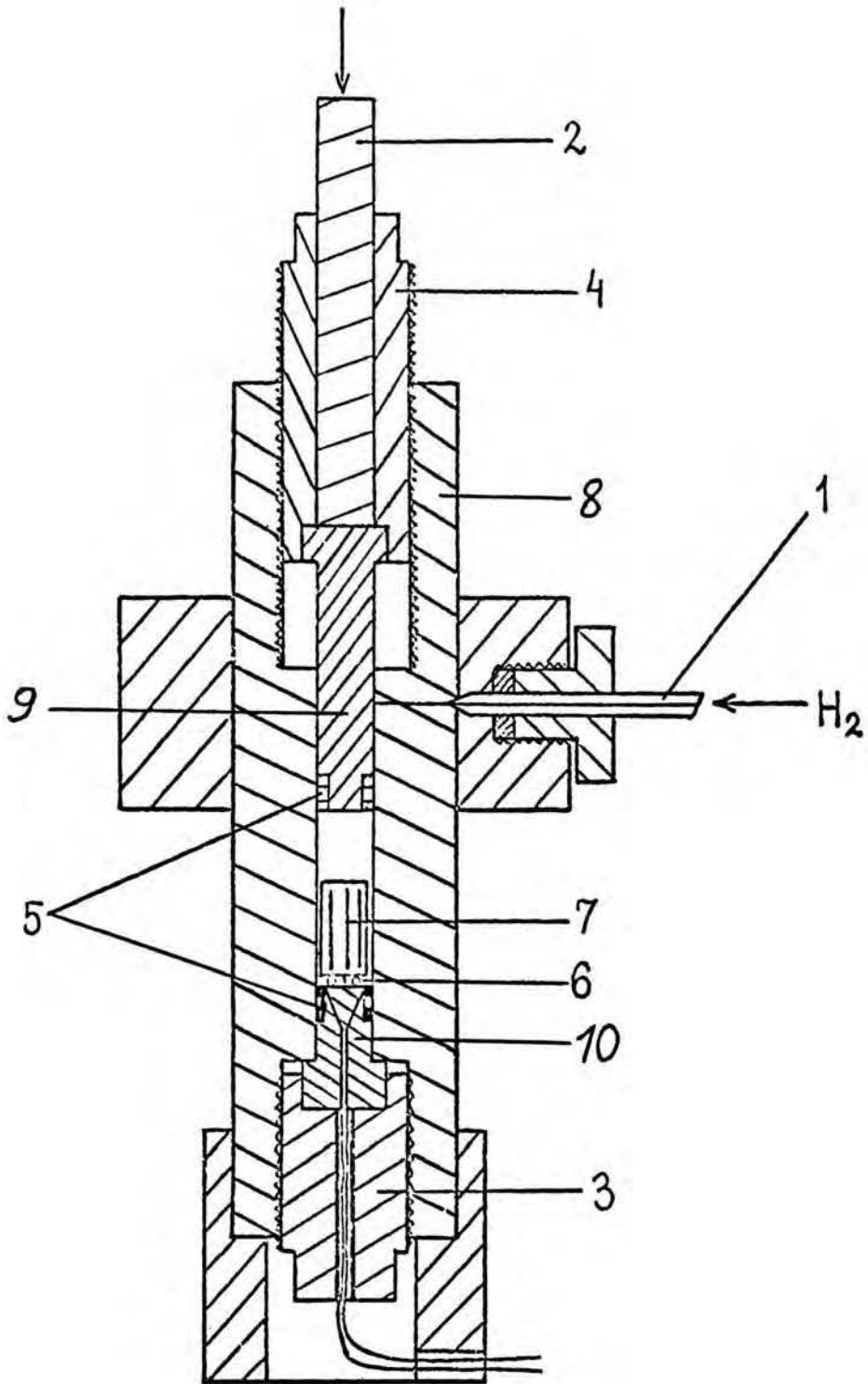
III. 3. ROZPUSZCZALNOŚĆ WODORU W STOPACH $Pd_{1-x}Au_x$ W WARUNKACH WYSOKOCIŚNIENIOWYCH, DO 10 KBAR, W TEMPERATURZE 25°C

III.3.1. METODYKA DOŚWIADCZALNA

Pomiary rozpuszczalności wodoru w stopach palladu ze złotem przeprowadzono przy użyciu komory typu "tłok-cylinder" wykonanej z brązu berylowego [39]. Jej schemat przedstawiony jest na rys. 28 .

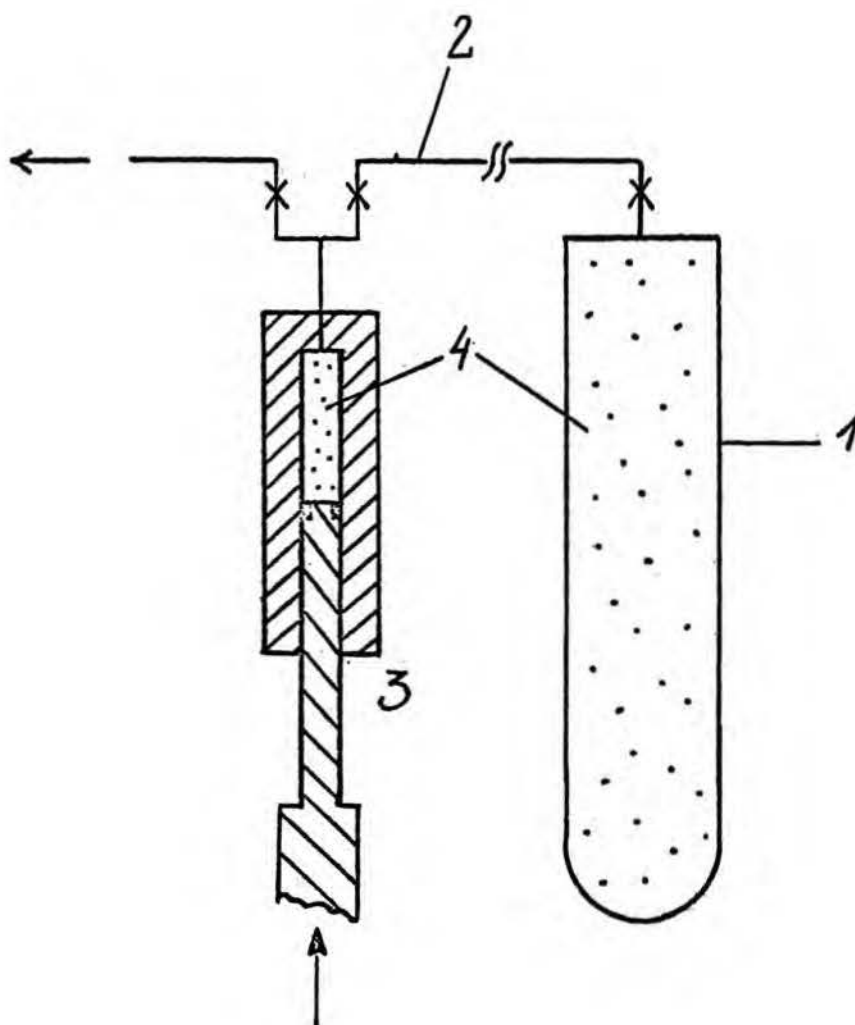
Sprężony wodór doprowadzany jest /podobnie jak w ppisanym poprzednio naczynku ciśnieniowym, vide rozdz III.1.1/ kapilarą /1/ przez mały otworek w ścianie komory. Tłok /9/ i korek /10/ przytrzymywane są śrubami /3/ i /4/. Urządzenie jest zasilane wodorem z ręcznej sprężarki przedstawionej schematycznie na rys.29 . Wodór dostarczany z butli pod ciśnieniem 50+150 bar jest tu sprężany do ciśnienia w zakresie do ok.1500 bar. Dopływ /odpływ/ wodoru do /z/ komory zostaje odcięty przez przesunięcie tłoczka /9/ wraz z uszczelkami /5/ poza boczny otworek. Żądane ciśnienie zostaje osiągnięte przez odpowiednie wciśnięcie tłoka /2/ w głąb komory i zablokowanie śrubą /4/. Pomiar ciśnienia odbywa się przy pomocy oporowego czujnika manganinowego /6/, umieszczonego bezpośrednio w wodorze, takiego samego jak stosowany w zakresie do 25 kbar /vide rozdz.III, 1.1/. Stosowany drut manganinowy o średnicy 0.03 mm jest pokryty emalią, która zabezpiecza w wystarczającym stopniu przed absorpcją wodoru. Stwierdzono to obserwując stałość oporu elektrycznego czujnika w ciągu około 1 tygodnia przy całkowitej szczelności komory.

Próbki badanych stopów umieszczano w małym pojemniczku /7/ wewnątrz komory. Po nasyceniu wodorem pod żądanym ciśnieniem



Rys.28 Komora wodorowa do 12 kbar.

- 1 - kapilara zasilająca, 2 - tłoczek pomocniczy,
3,4 - śruby kontruujące, 5 - uszczelki, 6 - czujnik
manganinowy, 7 - próbki, 8 - korpus komory, 9 - tłoczek,
10 - korek z przepustem elektrycznym



Rys.29 Układ zasilania komory wodorowej: 1 - butla z wodorem, 2 - kapilara, 3 - sprężarka hydrauliczna, 4 - wodór

/1 kbar $\lesssim p_{H_2} \lesssim 10$ kbar/ w ciągu kilku dni /potrzebny czas nasycania znany był z pomiarów oporowych, vide rozdz.III.1.3.a/ komora jest zanurzana w ciekłym azocie i w przeciągu ok.5 minut osiąga temperaturę $78^{\circ}K$ w procesie izochorycznym . Następnie w temperaturze $80+130^{\circ}K$ ciśnienie jest obniżane, wodór wypuszczany a próbki po wyjęciu z komory są przechowywane w ciekłym azocie aż do przeprowadzenia analizy zawartości wodoru.

Zakłada się, że w trakcie oziębiania komory oraz przy wypuszczaniu wodoru nie zachodzi desorpcja wodoru z próbek.

W zakresie ciśnienia $20 \text{ bar} \lesssim p_{H_2} \lesssim 600 \text{ bar}$ stosowano aparaturę ciśnieniową przedstawioną na początku rozdz.III.1.1.

Ostatnio opracowana została metodyka pomiaru "in situ" izoterm absorpcji p_{H_2} - o w fazach wodorkowych [173], której główną zaletą jest znaczne skrócenie czasu potrzebnego na wyznaczenie izotermy w całym zakresie ciśnień wodoru /do 15 kbar/. Dodatkową zaletą jest możliwość jednoczesnego pomiaru np. oporu elektrycznego. Wadą tej metody jest konieczność stosowania dużych, rzędu 10 g, próbek.

W przypadku drogich i trudno dostępnych metali jest to poważnym ograniczeniem metody. Wady tej nie ma zastosowana w tej pracy metoda, w której masa próbek może być bardzo mała, nawet rzędu kilku miligramów. Poza tym w jednym eksperymencie nasycać można jednocześnie do kilkudziesięciu różnych próbek.

III.3.2. W Y N I K I

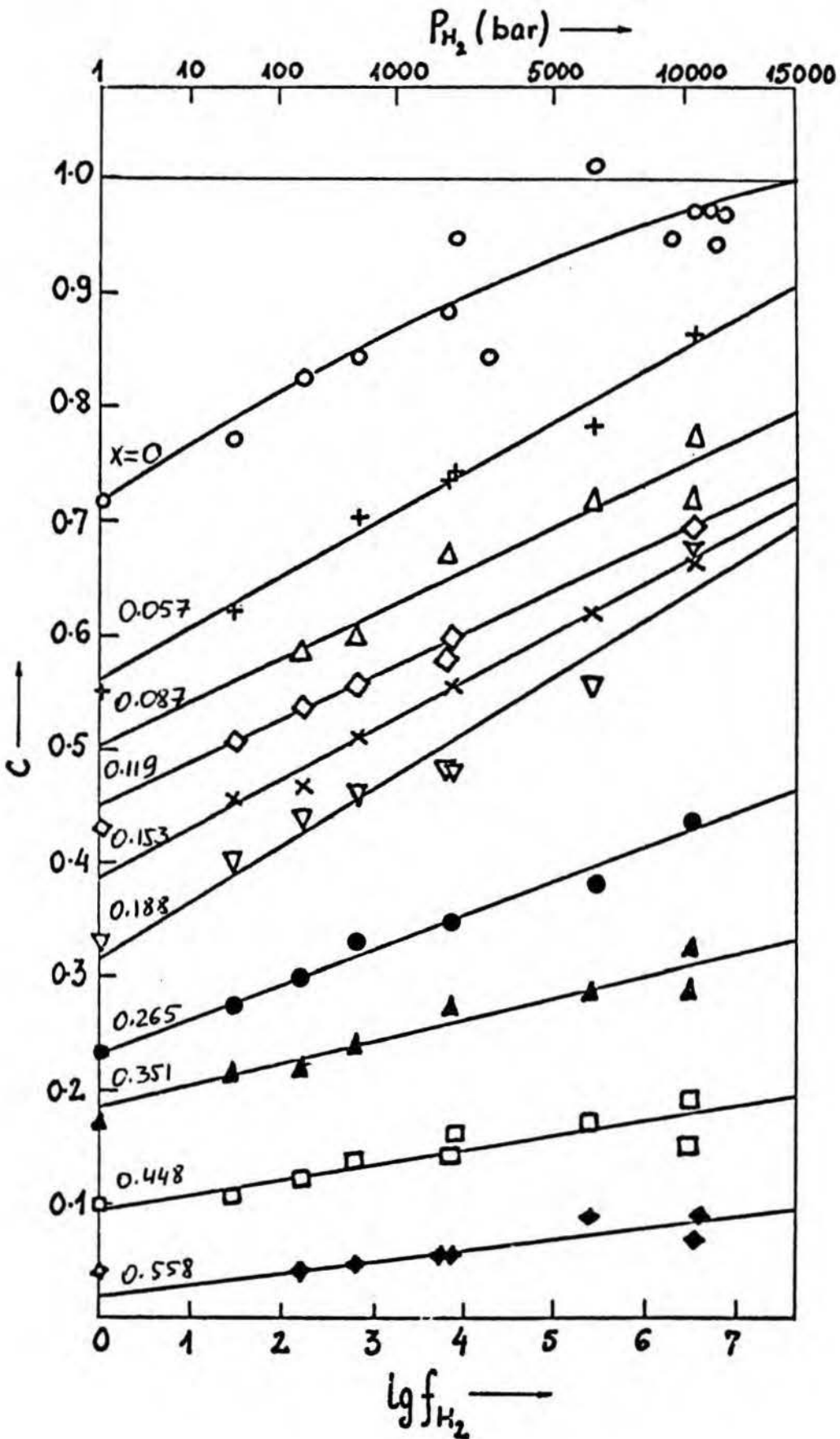
Na rysunku 30 przedstawione są izotermy /25°C/ rozpuszczalności wodoru w stopach Pd_{1-x}Au_x w zakresie od 25 do 10.000 bar. Za wyjątkiem układu Pd+H doświadczalne zależności $c / p_{H_2} /$ opisać można prostym wyrażeniem o postaci

$$c / p_{H_2} / = c_1 + a \cdot \lg f_{H_2} / p_{H_2} /, \quad /23/$$

gdzie c_1 i a są stałymi dla każdego stopu. Jedynie w przypadku układu Pd+H, gdzie zmierzone wartości c są bliskie jednościci, odstępstwo od liniowości jest wyraźne i uwzględniono jeszcze wyraz kwadratowy:

$$c / p_{H_2} / = c_1 + a \cdot \lg f_{H_2} / p_{H_2} / + b \left(\lg f_{H_2} / p_{H_2} / \right)^2 \quad /23a/$$

Wartości współczynników c_1 , a i b wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów. Ze względu na duży rozrzut punktów doświadczalnych w układzie Pd+H przyjęto $c_1 = 0.715$, zgodnie z danymi literaturowymi [36]. Rozrzut ten jest wynikiem dużego, rzędu 5%, błędu oznaczenia masy w przypadku kilku najmniejszych próbek. Wyniki są zamieszczone w tabeli IV. Dla porównania podane są także wartości rozpuszczalności wodoru pod ciśnieniem 750 ± 10 Tr z pracy Mealanda i Flanagan [46]. Zgodność tych wartości z obecnymi wartościami c_1 , reprezentującymi wartości rozpuszczalności pod ciśnieniem 1 bar / ≈ 770 Tr/ jest bardzo dobra, różnice nie przekraczają 0,02. Zamieszczone także wartości współczynników c_1 i a dla układu Pd_{1-x}Ag_x+H, wzięte z prac innych autorów [44,45,53], zinterpolowane do temperatury 25°C i odpowiedniego składu x /vide rozdz.III.1.3.6/. Obecne wyniki dla układu Pd+H są w dobrej zgodności ze wstępnymi danymi bezpośredniego pomiaru izotermy absorpcji $c / p_{H_2} /$ [139].



Rys.30 Izotermy rozpuszczalności wodoru w stopach $Pd_{1-x}Au_x$ w temperaturze $25^{\circ}C$. Punkty przy ciśnieniu 1 bar wg [46].

III.4. DYSKUSJA WYNIKÓW

Głównym celem poniższej dyskusji jest wykazanie, że przewodnictwo elektryczne układu typu pallad + metal szlachetny + wodór może być opisane prostym modelem pasmowym, w połączeniu z modelem struktury krystalicznej takiego układu.

III.4.1. MODEL

Założenia modelu są następujące:

1. Stany energetyczne tworzą dwa nakładające się pasma: d i s . Pierwsze jest prawie wypełnione i charakteryzuje się wielką gęstością stanów na poziomie Fermiego, N_d/E_F , silnie zależną od koncentracji elektronów walencyjnych. Gęstość stanów drugiego pasma, N_s/E_F , jest niska i nie zależy od tej koncentracji.
2. Ze względu na dużą średnią masę efektywną dziur d udział ich w transporcie ładunku może być zaniedbany, a istotny jest tylko przyczynek pochodzący od elektronów s .
3. Wskutek zachodzenia rozpraszania na statycznych i dynamicznych zaburzeniach periodyczności sieci, elektrony doznają przejść wewnątrzpasmych $/s \rightarrow s/$, a także międzypasmowych $/s \rightarrow d/$, o ile istnieją w danym stopie dostępne stany d .
4. Transport ładunku opisywany jest kinetycznym równaniem Boltzmann. Każdy mechanizm rozpraszania $/i/$ reprezentowany jest przez odpowiedni czas relaksacji $\tau_{/i/}$ i z każdym z nich związana jest odpowiednia oporność $\rho_{/i/}$:

$$\rho_{/i/} = \frac{m}{n_s e f e^2} \cdot \frac{1}{\tau_{/i/}} \quad /24/$$

gdzie m i e są masą i ładunkiem elektronu a $n_s e f$ jest efektywną koncentracją elektronów s . Przyjmuje się, że ta

ostatnia wielkość nie zależy od składu stopu.

5. Brane są pod uwagę następujące rodzaje zaburzeń periodyczności sieci /por.rozdział I.1.1/:

a/ nieporządek podsieci złożonej z atomów metalu, tj.statystyczne rozmieszczenie atomów palladu i metalu szlachetnego w sieci kubicznej ściennie centrowanej. Czasy relaksacji dla procesów $s \rightarrow s$ i $s \rightarrow d$ mogą być zapisane, zgodnie z wyrażeniami /6/ i /7/ na stronie 5 i 6, w postaci:

$$\left(\tau_{M,o}^{ss} \right)^{-1} = A_{M,o}^{ss} \cdot N_s / E_F \cdot x \cdot /1-x/ \quad /25/$$

$$\left(\tau_{M,o}^{sd} \right)^{-1} = A_{M,o}^{sd} \cdot N_d / E_F \cdot x^2 \cdot /1-x/ \quad /26/$$

Wielkości A tu występujące, jak również te, które wprowadzone zostaną poniżej są stałymi i zawierają m.in. uśrednione po powierzchni Fermiego elementy macierzowe potencjałów zaburzających.

b/ nieporządek podsieci wodorowych, tj.statystyczne rozmieszczenie atomów wodoru w podsieci utworzonej z luk oktaedrycznych i w podsieci utworzonej z luk tetraedrycznych. Dopuszcza się a priori możliwość częściowego obsadzenia obu rodzajów podsieci. Zgodnie z wyrażeniem /8/ na str.6 odpowiednio czasy relaksacji są dane:

$$\left(\tau_{H,o}^{ss} \right)_{okt}^{-1} = A_{H,o}^{ss} \cdot N_s / E_F \cdot \theta^{okt} \cdot /1-\theta^{okt} / = A_{H,o}^{ss} \cdot N_s / E_F \cdot c^{okt} \cdot /1-c^{okt} / \quad /27/$$

$$\begin{aligned} \left(\tau_{H,o}^{ss} \right)_{tet}^{-1} &= A_{H,o}^{ss} \cdot N_s / E_F \cdot \theta^{tet} \cdot /1-\theta^{tet} / = \\ &= A_{H,o}^{ss} \cdot N_s / E_F \cdot c^{tet} \cdot /1-\frac{1}{2}c^{tet} / \end{aligned} \quad /28/$$

gdzie c^{okt} oznacza stosunek atomowy wodoru w lukach oktaedrycznych do metalu, Analogiczne znaczenie ma c^{tet} .

Uwzględniono fakt, że liczba luk tetraedrycznych jest dwukrotnie większa niż liczba atomów metalu lub luk oktaedrycznych.

Przyjmuje się, że ze względu na znaczny stopień lokalizacji funkcji falowych typu d palladu nie zachodzą rozpraszania $s \rightarrow d$ na atomach wodoru, tzn.

$$\left(\tau_{H,o}^{sd} \right)^{-1} = 0$$

c/ drgania termiczne atomów metalu i wodoru. Wielka różnica mas obu rodzajów atomów $m_M : m_H = 10^2$ prowadzi do znacznej różnicy amplitud drgań $\approx 1:3$ [58,60] a także średniej energii fononów akustycznych i optycznych [123]. W tej sytuacji zakłada się, że można w pierwszym przybliżeniu rozpatrywać osobno rozpraszanie na drgających atomach metalu i wodoru. W wyższych temperaturach $T \gtrsim \theta_D$ odpowiednie czasy relaksacji będą dane, zgodnie z ogólnym wyrażeniem [10] na str.7, wyrażeniami:

$$\left(\tau_{M,f}^{ss} \right)^{-1} = A_{M,f} \cdot N_s / E_F \cdot T \quad /29/$$

$$\left(\tau_{M,f}^{sd} \right)^{-1} = A_{M,f} \cdot N_d / E_F \cdot T \quad /30/$$

$$\left(\tau_{H,f}^{ss} \right)^{-1} = A_{H,f} \cdot N_s / E_F \cdot T \cdot C ; \quad /31/$$

uwzględniono w tym wyrażeniu doświadczalny fakt z rozdz.III. 2.2, że oporność fononowa jest proporcjonalna do zawartości wodoru. Aby wyjaśnić zależność oporności fononowej od zawartości wodoru konieczna jest przyjęcie w tym miejscu założenia, że możliwe jest zachodzenie rozpraszania na drgających atomach wodoru:

$$\left(\tau_{H,f}^{sd}\right)^{-1} = A_{H,f} \cdot N_d / E_F / \cdot c \cdot T \quad /32/$$

6. Prawdopodobieństwa poszczególnych rodzajów rozproszeń są niezależne, co prowadzi do addytywności poszczególnych oporności /zasada Matthiessena/:

$$\rho_{M+H} = \rho_{M,0}^{ss} + \rho_{M,0}^{sd} + \rho_{H,0}^{ss} \Big]^{okt} + \rho_{H,0}^{ss} \Big]^{tet} + \rho_{M,f}^{ss} + \rho_{M,f}^{sd} + \rho_{H,f}^{ss} + \rho_{H,f}^{sd} \quad /33/$$

7. Gęstość stanów \bar{d} na poziomie Fermiego $N_d / E_F /$ szybko maleje ze wzrostem liczby elektronów walencyjnych i zeruje się, gdy $x+c = 0.6$. Świadczy o tym zmienność podatności paramagnetycznej stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ [77], $Pd_{1-x}Au_x$ [22], PdH_c [95] /w temperaturze ponadkrytycznej/ i $Pd_{1-x}Ag_xH_c$ [99] oraz ciepła elektronowego stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ [78,79]. Jednakże trudno jest wyznaczyć ilościowo eksperymentalną zależność gęstości stanów od koncentracji elektronów walencyjnych, gdyż jedynie w prostej teorii metali zarówno podatność paramagnetyczna /Pauliego/ jak i ciepło elektronowe γT są w prosty sposób związane z tą gęstością stanów:

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 \cdot k^2 \cdot N / E_F / \quad /34/$$

$$\chi = 2 \mu_B^2 \cdot N / E_F / \quad /35/$$

gdzie μ_B jest magnetonem Bohra.

W bardziej ścisłym podejściu należy w opisie podatności uwzględnić oddziaływanie wymienne, zależne a priori od składu stopu. W bardzo wielu pracach doświadczalnych wyznacza się gęstość stanów w stopie wyłącznie na podstawie eksperymentalnych wartości ciepła elektronowego [68], zaniedbując całkowicie tzw.

"mass enhancement factor λ ", związany z oddziaływaniem typu elektron-elektron, elektron-fonon, elektron-paramagnon; ściśle [15]

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 \cdot k^2 \cdot N / E_F / (1 + \lambda) \quad /36/$$

Trudności teoretycznego policzenia oddziaływania wymiennego i parametru λ jak i wyznaczenia tych wielkości na drodze doświadczalnej uniemożliwiają ściśle wyznaczenie gęstości stanów.

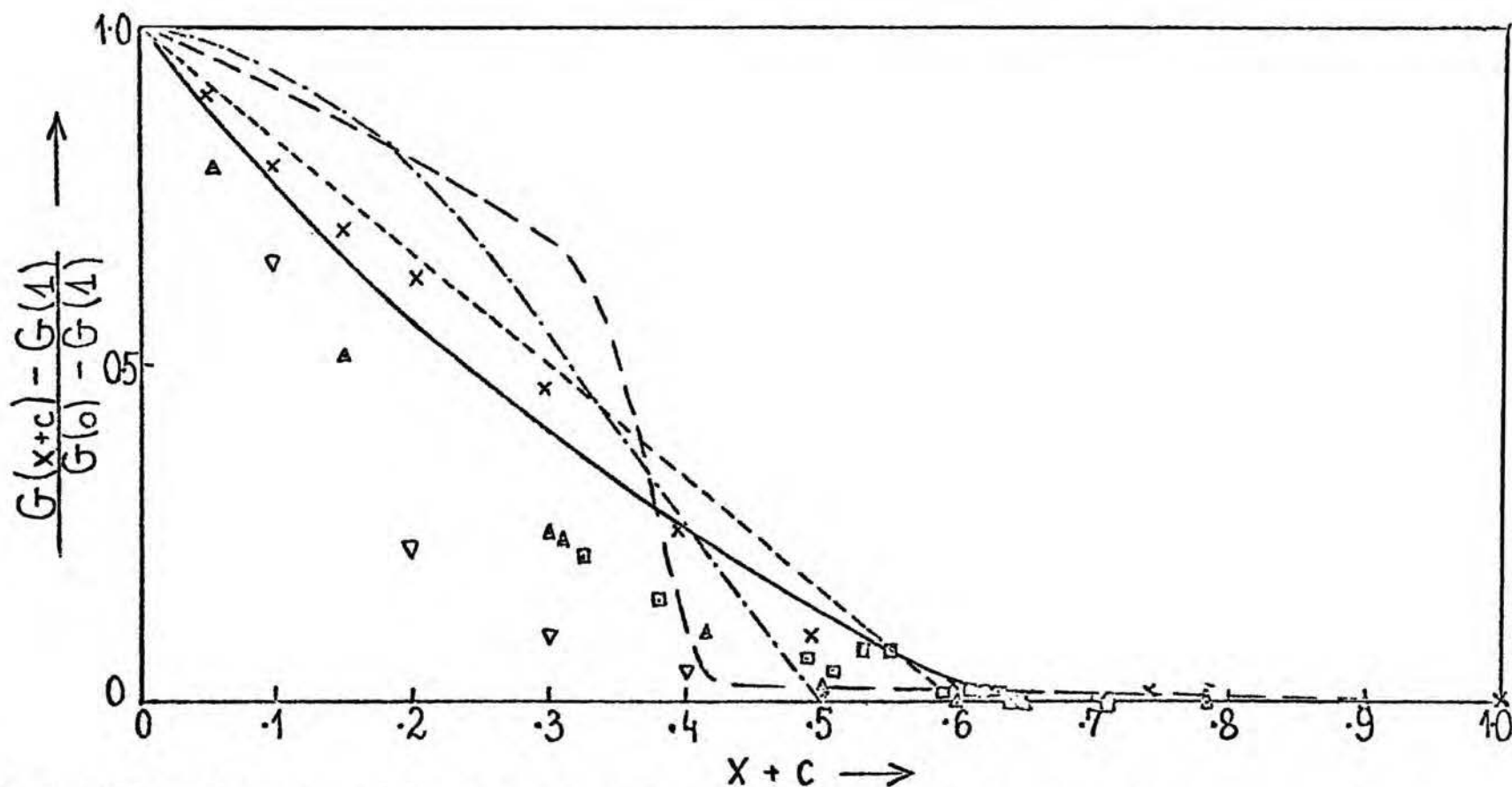
Wartości $N / E_F /$ policzone w oparciu o wyrażenie /34/ tj. z pominięciem λ są znacznie zawyżone, szczególnie w zakresie wysokich stężeń palladu, gdzie $\lambda \approx 0.8$ [15]. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi [88,65] $N / E_F /$ maleje monotonicznie ze wzrostem zawartości metalu szlachetnego w stopie z palladem i przy $x \approx 0.5$ osiąga wartość nie zmieniającą się praktycznie przy dalszym wzroście x .

Na rysunku 31 porównano zależność od liczby elektronów walencyjnych, wyrażonej jako $x+c$ a/ gęstość stanów na poziomie Fermiego policzonej na gruncie modelu C.P.A. [88] i "virtual crystal model" [65], b/ ciepła elektronowego γ , c/ podatności magnetycznej. Wszystkie trzy wielkości znormalizowano wg wyrażenia:

$$\overline{G} / x+c / = \frac{G / x+c / - G / 1 /}{G / 0 / - G / 1 /} \quad /37/$$

gdzie G oznacza $N / E_F /$, γ lub χ . $G / 0 /$ odnosi się do czystego palladu. Tak zdefiniowane wielkości $\overline{G} / x+c /$ przypisać można pasmu d, tj. odnoszą się do $N_d / E_F /$, γ_d , χ_d .

Dane doświadczalne zamieszczone na tym rysunku dotyczą stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ ($\chi(0^\circ K)$ [77]), $\gamma(0^\circ K)$ [78]), $Pd_{1-x}Au_x$ ($\chi(0^\circ K)$ [22])



Rys. 31 Znormalizowana wielkości: gęstości stanów na poziomie Fermiego, $-\cdot-$ wg CPA, $---$ wg VCM; ciepła elektronowego x i podatności magnetycznej Δ stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$; podatności magnetycznej ∇ stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ i stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ jako funkcja wielkości $x+c$.
 — podatność magnet. stopów PdH_c $\square, \square, \square$
 ---- zależność modelowa

PdH_c ($\chi/570 \text{ K}$ [95]) i $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ ($x = 0.1+0.3$, $\chi(0^\circ\text{K})$ [99]).

W przypadku układów wodorkowych zamieszczono wyłącznie dane z obszarów jednofazowych. W układzie potrójnym $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ dane doświadczalne z $c=0$ dopasowano do danych Svenssona [77] dla stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$. Widać, że charakter zależności N/E_F , γ i χ od liczby elektronów walencyjnych jest jakościowo taki sam dla wszystkich przedstawionych tu układów. Obserwuje się mianowicie monotoniczny spadek wartości tych wielkości do zera, gdy $x+c$ osiąga wartość 0.6 ± 0.05 . W proponowanym tu prostym modelu przyjmuje się, że gęstość stanów d jako funkcja stężenia metalu szlachetnego i wodoru w stopie jest dana wyrażeniem:

$$N_d / E_F / = \text{const} \cdot / 0.6 - x - c / \quad /38/$$

Zależność ta na rysunku jest reprezentowana przerywaną linią. Należy zaznaczyć, że jakkolwiek proponowany tu model ma wiele wspólnego z modelem sztywnych pasm Motta [6] czy też z modelem ruchomych pasm Dugdale'a i Guenaulta [75] to należy zwrócić uwagę, że nie ma w nim żadnych założeń co do szczegółów zmiany struktury pasmowej stopu, gdy zmienia się jego skład. Nie ważne jest jak zmienia się liczba dziur d , czy też jak przesuwają się poziomy energetyczne i poziom Fermiego, istotne jest tylko, z punktu widzenia przewodnictwa elektrycznego, jak zmienia się gęstość stanów na poziomie Fermiego. Uczy nię one odnośnie tego założenie /wyrażenie /38// jest, jak to zostało pokazane na rys.31, uzasadnione doświadczalnie.

III.4.2 OPORNOSC STRUKTURALNA STOPOW $Pd_{1-x}Ms_xH_c$

Przez oporność strukturalną należy rozumieć oporność będącą wynikiem nieporządku sieci złożonej z atomów metalu i dwóch podsieci wodorowych /okta- i tetraedrycznej/. Charakter tego nieporządku może a priori zmieniać się z temperaturą, wobec czego oporność strukturalna może być temperaturowo-zależna. Oporność strukturalna ekstrapolowana do zera bezwzględego jest identyczna z opornością resztkową.

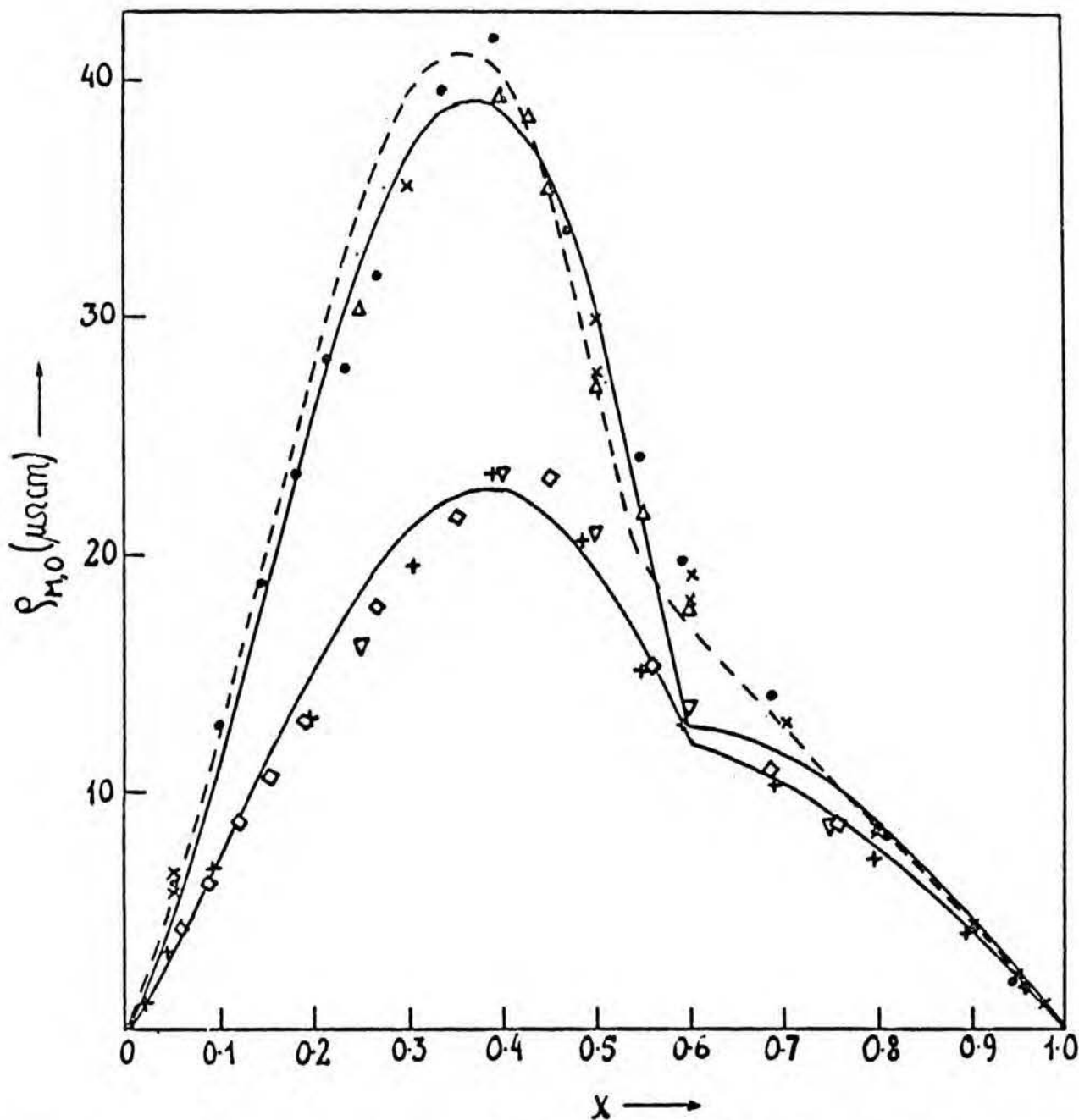
Oporność strukturalna stopów $Pd_{1-x}Ms_xH_c$, $\rho_{M+H,o}$, jest dana wyrażeniem:

$$\rho_{M+H,o} = \rho_{M,o} = A_{M,o}^{SS} x/1-x/ + A_{M,o}^{sd} /0,6-x-c/x^2/1-x/ + A_{H,o}^{SS} c^{okt} /1-c^{okt}/ + c^{tet} /1-\frac{1}{2}c^{tet}/. \quad /39/$$

W wyrażeniu tym stałe N_s/E_F oraz const /wyrażenia /25,27,29,31, 38/ w rozdziale III.4.1/ zostały włączone do parametrów A. Podobnie będzie uczynione w wyrażeniach na oporność fononową /p. rozdz. III.4.3/. Parametry A są traktowane jako parametry dopasowania. Wartości $A_{M,o}^{SS}$ i $A_{M,o}^{sd}$ wyznaczono przez dopasowanie wyrażenia o postaci:

$$\rho_{M,o} = A_{M,o}^{SS} x/1-x/ + A_{M,o}^{sd} /0,6-x/x^2/1-x/ \quad /39a/$$

do doświadczalnej krzywej oporności resztkowej stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ i $Pd_{1-x}Au_x$, nie zawierających wodoru. Dla pierwszego układu stopowego otrzymano $A_{M,o}^{SS} = 53 \mu\Omega cm$, $A_{M,o}^{sd} = 1366 \mu\Omega cm$, a dla drugiego układu, odpowiednio, $50 \mu\Omega cm$ i $560 \mu\Omega cm$. Porównanie eksperymentu i obliczeń pokazane jest na rys. 32. Przedstawiona jest także krzywa obliczona w oparciu o model Dugdale'a i Guenaulta [75] /p. rozdz. I.3.2/. Widać, że jedynie w okolicy $x=0,6$ występuje, niezbyt zresztą wielka, rozbieżność obecnie obliczonej krzywej i danych doświadczalnych.



Rys.32 Oporność resztkowa stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ jako funkcja zawartości metalu szlachetnego x .

Dane doświadczalne: $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$: \bullet , \times , Δ ; [17,25]

$\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$: \diamond , $+$ [20], ∇ [30]

--- krzywa obliczona wg modelu Dugdala'a i Guenaulta

— krzywe obliczone wg obecnego modelu

III. 4.2.A. NISKIE TEMPERATURY

Wartość parametru $A_{H,0}^{ss}$ wyznaczono przez dopasowanie wyrażenia o postaci:

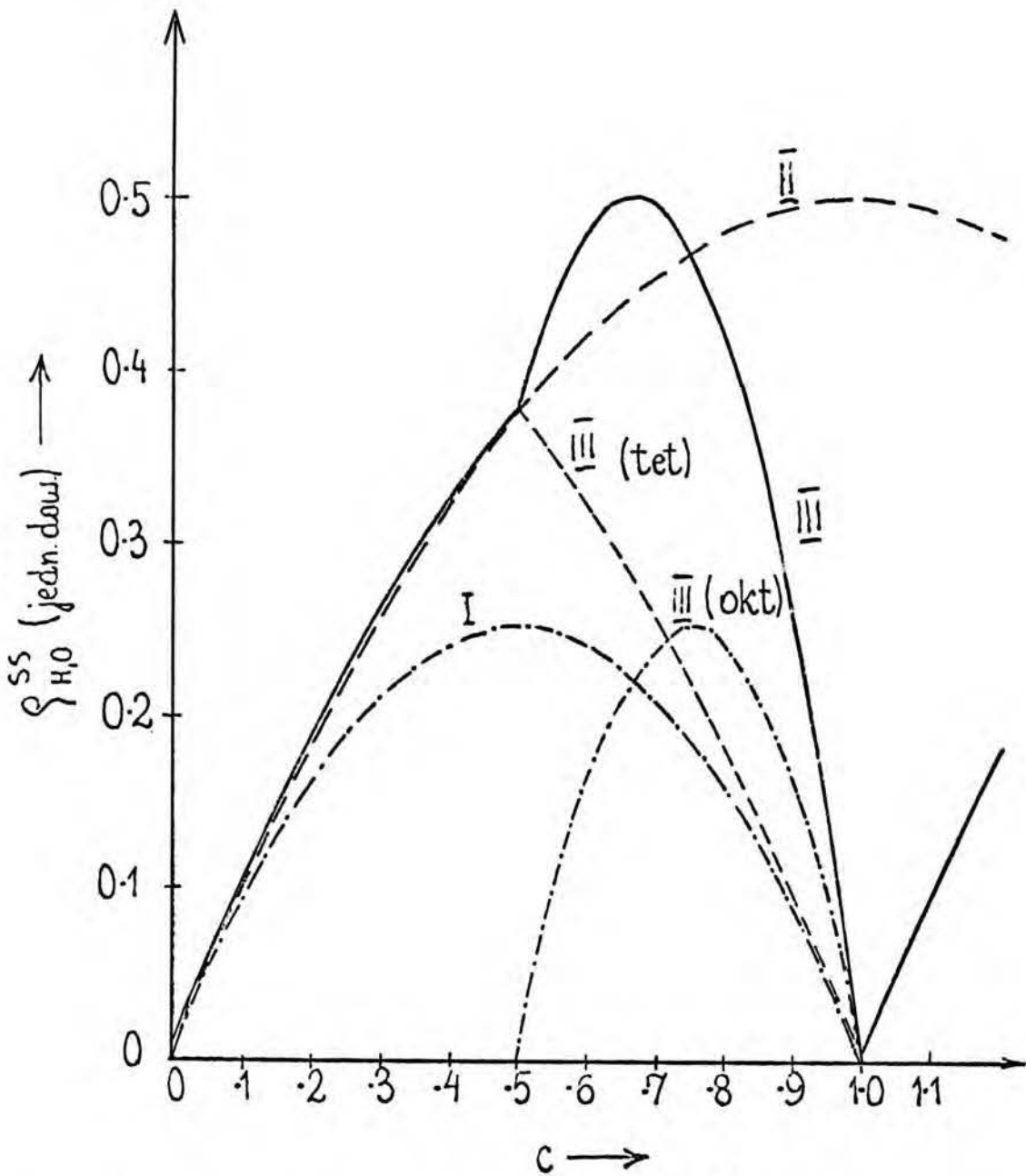
$$\rho_{H,0} = A_{H,0}^{ss} \left[c^{okt} \cdot /1-c^{okt}/ + c^{tet} \cdot /1-\frac{1}{2} c^{tet}/ \right] \quad /40/$$

do eksperymentalnej krzywej oporności resztkowej stopów PdH_c /x=0/. Na rysunku 33 przedstawiona jest obliczona zależność $\rho_{H,0} /c/$ w kilku wariantach:

- I. tylko luki oktaedryczne są obsadzane, $c = c^{okt}$;
- II. tylko luki tetraedryczne są obsadzane, $c = c^{tet}$;
- III. przy niskich stężeniach wodoru / $c < 0.5$ / obsadzane są wyłącznie luki tetraedryczne. Przy dalszym wzroście koncentracji wodoru luki tetraedryczne stopniowo opróżniają się a zapełniane są luki oktaedryczne:

$$c^{okt} /c/ = \begin{cases} 0 & \text{gdy } c \leq 0.5 \\ \varepsilon /c-0.5/ & \text{gdy } c \geq 0.5 \end{cases} \quad /41/$$

W przypadku wariantu I maksimum obliczonej krzywej $\rho_{H,0} /c/$ występuje przy $c = 0,5$. Ten wynik jest niezgodny z doświadczeniem, gdyż maksimum jest obserwowane w stopach bogatych w metal szlachetny w zakresie $c = 0,65 + 0,7$. Poza tym zgodnie z badaniami Schindlera et.al [62] część atomów wodoru obsadza w temperaturze ciekłego helu luki tetraedryczne. Interpretując wyniki swoich pomiarów neutronograficznych deuterku palladu /D/Pd = 0,57/ Entin et al. wnioskowali o obsadzenie wyłącznie luk oktaedrycznych [64]. Jednakże należy zaznaczyć, że szybkość przemiany odmiany wysokotemperaturowej w niskotemperaturową



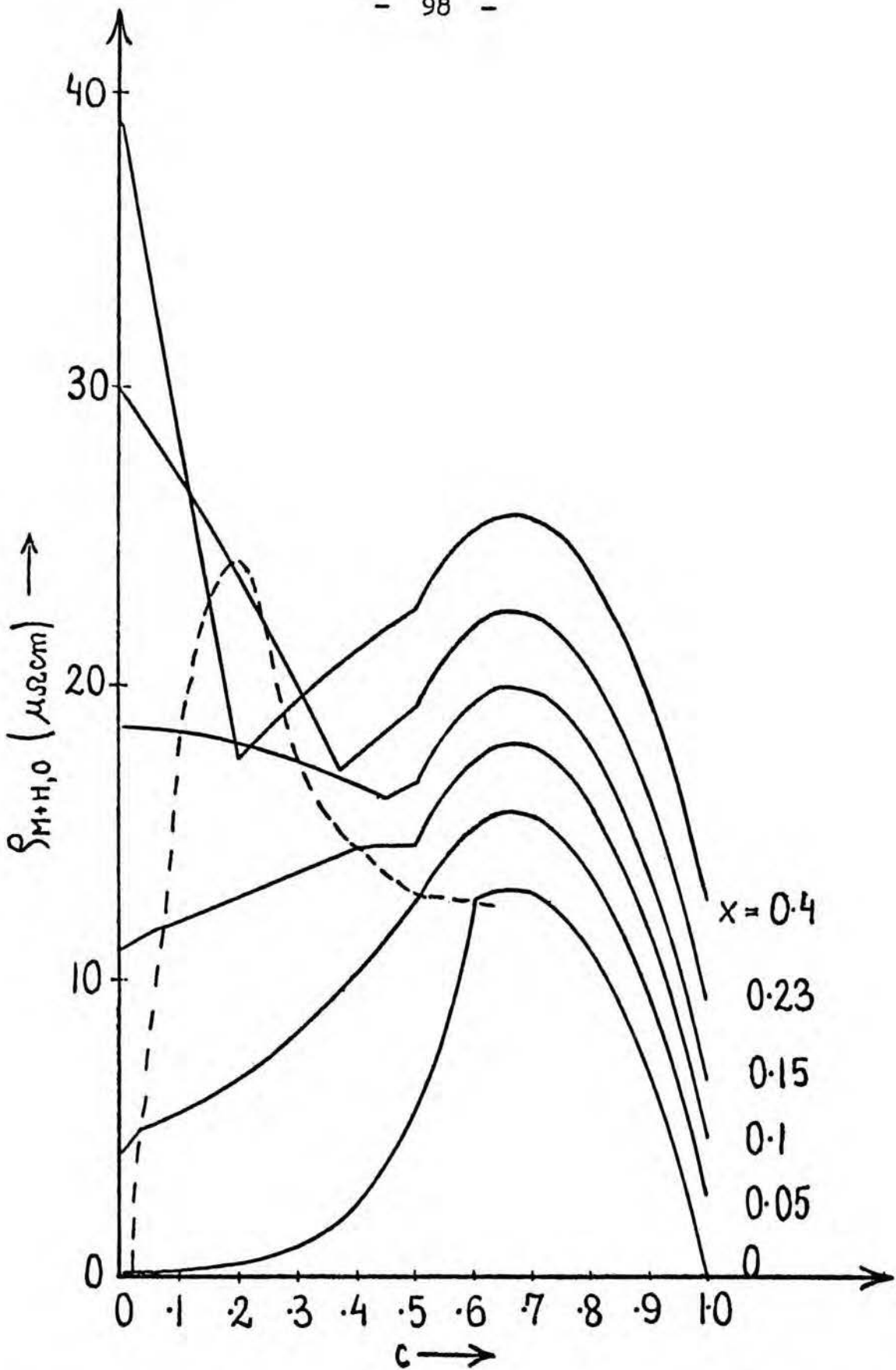
Rys.33 Obliczona oporność wodorowa $\rho_{H_2O}^{SS}$ w niskich temperaturach: I - wypełnione tylko luki oktaedryczne, II - wypełnione tylko luki tetraedryczne, III - wypełnione oba rodzaje luk, $c^{okt} = 2 / c - 0.5 /$, zaznaczony jest udział obu podsieci wodorowych w całkowitej oporności wodorowej

bardzo silnie zależy od rodzaju izotopu wodoru i w przypadku deuterku jest znacznie mniejsza niż w przypadku wodoru [103]. Bambakidis et al. sugerują, że czas potrzebny na zakończenie przemiany wynosi kilka sekund lub kilka godzin, odpowiednio dla wodoru i deuterku [111]. Entin et al./64/ niestety nie podają w ciągu jakiego czasu po oziębieniu próbek do temperatury ciekłego helu zdjęte zostały neutronogramy; jeśli w ciągu kilkunastu minut, to wnioski przez nich wyciągnięte odnosiły się de facto do "zamrożonej" odmiany wysokotemperaturowej deuterku, a nie do odmiany niskotemperaturowej.

Wariant II daje zupełnie złe wyniki, gdyż ze wzrostem zawartości wodoru w zakresie $0 \leq c \leq 1$ obliczona oporność monotonicznie wzrasta, podczas gdy eksperymentalna krzywa ostro maleje do zera, gdy $c \rightarrow 1$. Najlepszą zgodność obliczeń z eksperymentem otrzymano w przypadku wariantu III z parametrem $\varepsilon = 2$. Przy takim wyborze wartości ε maksimum obliczonej krzywej jest położone przy $c = 0,67$ a oporność stechiometrycznego wodoru /PdH/ jest zerowa, gdyż przy tym stężeniu wodoru $/c = 1/$ wszystkie luki tetraedryczne zostały opróżnione a wszystkie luki oktaedryczne zostały zapełnione, wobec czego sieć jest periodyczna, o strukturze typu NaCl. Z dopasowania wyrażenia /40/ na $\rho_{H_2O}^{ss}/c/$ wg wariantu III, do danych doświadczalnych dla stopów PdH_c otrzymano $A_{H_2O}^{ss} = 26,5 \mu\Omega\text{cm}$. Na rysunku 34 przedstawione są obliczone oporności strukturalne w niskich temperaturach stopów Pd_{1-x}Ag_xH_c. W zakresach dwufazowych zastosowano przybliżenie zaproponowane przez Fletchera et al. [156], t.j.:

$$\ln \rho(\alpha + \beta) = (1 - \delta) \cdot \ln \rho(\alpha) + \delta \cdot \ln \rho(\beta), \quad /42/$$

gdzie $\rho(\alpha)$ jest opornością fazy α przy stężeniu wodoru odpowiadającym granicy obszaru dwufazowego $\alpha | \alpha + \beta$, a $\rho(\beta)$



Rss.34 Obliczona oporność resztkowa stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$, $\rho_{M+H,0}$. Przerywaną linią zaznaczona jest granica obszarów dwufazowych

opornością fazy β przy stężeniu wodoru odpowiadającemu granicy $\alpha+\beta|\beta$. Wielkości δ i $1-\delta$ są względnymi zawartościami fazy β i α w obszarze dwufazowym. Jakościowa zgodność obliczonych /rys.34/ i doświadczalnych /rys.26/ krzywych jest bardzo dobra. W szczególności dobrze odtworzony został spadek nachylenia krzywych /tj. $d\rho_{M+H,0}/dc$ / w zakresie niskich stężeń wodoru przy przechodzeniu do stopów o coraz wyższej zawartości srebra. Przy wyższych wartościach x uzyskuje się nawet zmniejszenie się oporności strukturalnej przy wprowadzaniu niezbyt dużych ilości wodoru. Doświadczalnie zostało to zaobserwowane w stopach $Pd_{0,61}Ag_{0,39}H_c$ dla $c \lesssim 0,2$.

Niedawno /już po opublikowaniu wyników z rozdz.III.2/ Bambakidis ze współpracownikami także zmierzili oporność resztkową stopów $Pd_{1-x}Ag_xH_c$ [11]. Wyniki zinterpretowali na gruncie modelu pasmowego o podobnych założeniach jak w rozdz.III.4.1. Należy jednakże zaznaczyć istnienie istotnej różnicy w założeniach obu modeli. Autorzy ci przyjęli, że wodór zapełnia wyłącznie luki oktaedryczne. Wobec tego oporność wynikająca z nieporządku podsieci wodorowej ma postać $\rho_{H,0}^{ss} = A_{H,0}^{ss} c /1-c/$, z maksimum przy $c=0,5$ gdy $A_{H,0}^{ss} = \text{const}$. Aby uzyskać zgodność z eksperymentem, gdzie maksima są położone przy $c=0,65 + 0,7$ autorzy musieli wobec tego założyć, że współczynnik $A_{H,0}^{ss}$ zmienia się wraz ze stężeniem wodoru. Aby zgodność była nie tylko jakościowa, ale i ilościowa parametr $A_{H,0}^{ss}$ musiał zmieniać się w przedziale dwóch rzędów! Bardzo trudno jest uzasadnić tak wielkie zmiany tego parametru, zważywszy, że odnosi się on tylko do pasma s . Nie można oczekiwać, aby masa efektywna, efektywna liczba elektronów, gęstość stanów na poziomie Fermiego w pasmie s i inne wielkości tkwiące w $A_{H,0}^{ss}$ mogły zmieniać

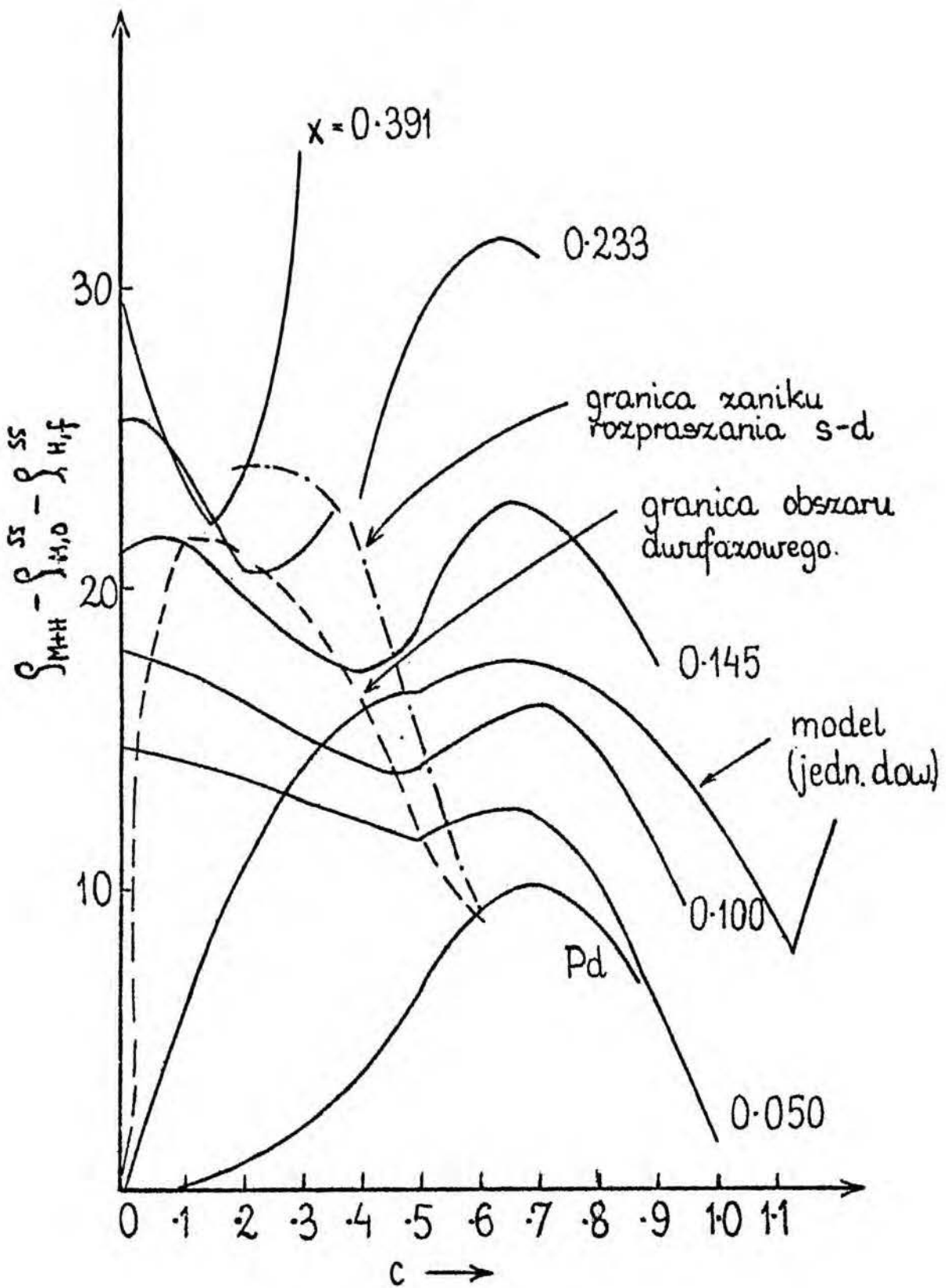
się w aż tak wielkim stopniu przy wzroście koncentracji wodoru w palladzie.

III.4.2.B. WYSOKIE TEMPERATURY

Bazując na przedstawionym modelu oraz korzystając z wyników pomiaru układów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x + \text{H}$ w temperaturze pokojowej /rozd.III.1.3.B/ oraz z temperaturowej zależności oporności w wyższych temperaturach /rozd.III.2.2/ wyznaczyć można oporność "wodorową" tj. $\rho_{\text{H},0}^{\text{ss}}$. Na rysunku 35 przedstawiona jest zależność od zawartości wodoru wielkości $\rho_{\text{M+H}} / 25^\circ\text{C} / - \rho_{\text{M},0}^{\text{ss}} - \rho_{\text{H},f}^{\text{ss}} / 25^\circ\text{C} /$. $\rho_{\text{M+H}} / 25^\circ\text{C} /$ reprezentuje tu całkowitą oporność wodorku w temperaturze 25°C , a $\rho_{\text{H},f}^{\text{ss}} = \text{a.c.T} / \text{p.rozd.III.2.2} /$. Na gruncie modelu zachodzi równość

$$\rho_{\text{M+H}}(25^\circ\text{C}) - \rho_{\text{M},0}^{\text{ss}} - \rho_{\text{H},f}^{\text{ss}}(25^\circ\text{C}) = \rho_{\text{M},0}^{\text{sd}} + \rho_{\text{H},f}^{\text{sd}}(25^\circ\text{C}) + \rho_{\text{H},0}^{\text{ss}} \quad /43/$$

przy czym, przy wyższych zawartościach wodoru, $c \geq 0.6 - x$, w wyrażeniu powyższym ^{po prawej stronie} pozostaje jedynie ostatni wyraz. A zatem w tym zakresie stężeń wodoru kształt zależności $\rho_{\text{M+H}} - \rho_{\text{M},0}^{\text{ss}} - \rho_{\text{H},f}^{\text{sd}}$ vs. c odpowiadać powinien kształtowi zależności $\rho_{\text{H},0}^{\text{ss}} / c /$. Stwierdzić należy, że obserwuje się zgodność wyników doświadczalnych z oczekiwaniem. Przy składach $c \approx 0.6 - x$ widoczna jest wyraźna zmiana charakteru przebiegu krzywych oporowych, co wiązać można z zanikiem wyrazów związanych z rozpraszaniem $s \rightarrow d$ /tj. $\rho_{\text{M},0}^{\text{sd}}$ i $\rho_{\text{H},f}^{\text{sd}}$ /. Charakterystyczną cechą "eksperymentalnej" zależności $\rho_{\text{H},0}^{\text{ss}} / c /$ jest występowanie maksimum przy składzie $c \approx 0.65$ w przypadku wszystkich stopów bogatych w pallad $/0 \leq x \leq 0.233/$. Maksimum to występuje więc praktycznie przy tym samym składzie co w niskich temperaturach.



Rys.35 Wielkość $\rho_{M+H} - \rho_{M,o}^{ss} - \rho_{H,f}^{ss}$ w funkcji zawartości wodoru

Tam istnienie maksimum w tej okolicy wiązane było z procesem opróżnienia luk tetraedrycznych z jednoczesnym zapełnianiem luk oktaedrycznych, tutaj sytuacja musi być inna, gdyż luki tetraedryczne są nieobsadzone, w każdym razie przy niezbyt wysokich zawartościach wodoru.

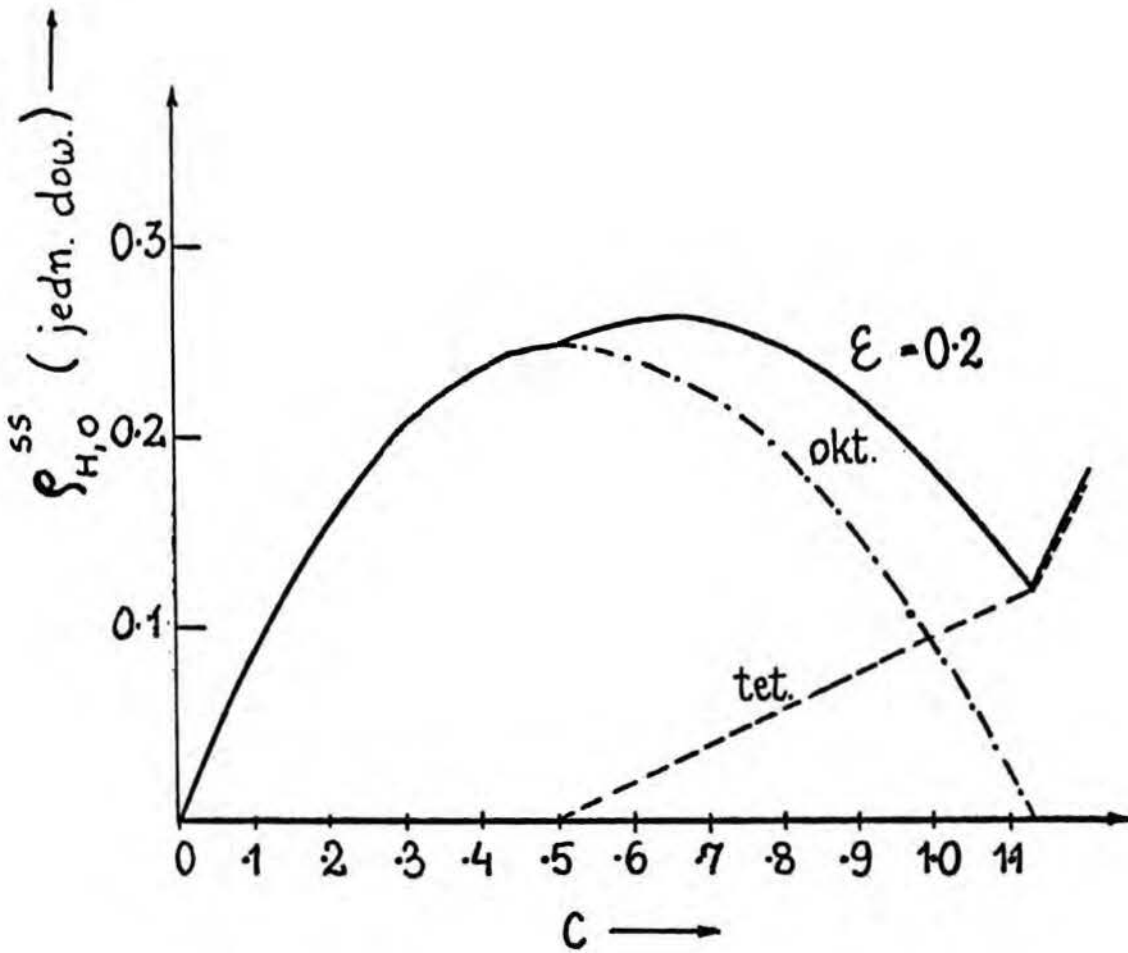
Proponowany jest następujący model obsadzenia podsieci wodorowych:

Przy zawartości wodoru niższej od $c = 0,5$ obsadzone są wyłącznie luki oktaedryczne /zgodnie z danymi doświadczalnymi/. Przy wyższych zawartościach wodoru gros atomów wodoru obsadza luki oktaedryczne, jednakże część ϵ wchodzi w luki tetraedryczne. Zatem

$$\begin{aligned} c^{\text{tet}} &= \epsilon/c - 0,5/ \text{ gdy } c > 0,5 \\ c^{\text{okt}} &= c - c^{\text{tet}} \end{aligned} \quad /44/$$

Przy tych założeniach policzono oporność "wodorową" $\rho_{H,0}^{ss} /c/$ /rys.36/. Jej kształt porównać można z kształtem "doświadczalnych" oporności wodorowych.

Wartość parametru ϵ dobrano tak, aby położenie maksimum obliczonej krzywej zgadzało się z eksperymentem $\epsilon = 0,2/$. Charakterystyczną cechą policzonej zależności $\rho_{H,0}^{ss} /c/$ jest skończona wartość tej oporności przy stechiometrycznym składzie $c=1$. Wynika to z niepełnego /90%/ obsadzenia podsieci oktaedrycznej oraz częściowego obsadzenia /5%/ luk tetraedrycznych. Dopiero przy składzie $c=1.13$ wszystkie luki oktaedryczne powinny być zapełnione. Przy tej wartości c można oczekiwać minimum oporu. Dalszy wzrost c prowadzić powinien do dalszego zapełniania luk tetraedrycznych i w konsekwencji do wzrostu oporu. Ten wzrost



Rys.36 Obliczona oporność wodorowa $\rho_{H_2O}^{ss}$ w wyższych temperaturach, zaznaczony jest udział obu podsięci wodorowych

nie był nigdy obserwowany doświadczalnie, co można tłumaczyć tym, że nie osiągnięto dostatecznie wysokiego stężenia wodoru. Neutronograficznie nie obserwowano obsadzania luk tetraedrycznych w układzie Pd+H w zakresie zwykłych temperatur. Ten fakt nie stoi jednakże w sprzeczności z proponowanym modelem, gdyż badania tego rodzaju przeprowadzano tylko dla stężeń wodoru nie przekraczających wartości $c = 0.85$.

Zgodnie z modelem, przy stężeniu powyższym w lukach tetraedrycznych stężenie wodoru powinno wynosić zaledwie $c^{tet} = 0.07$ tj. ok.10 %. Wydaje się to być zbyt małą ilością, aby mogło być wykryte tą techniką. Natomiast Beg i Ross stwierdzili [157], interpretując wyniki własnych pomiarów kwazisprężystego rozpraszania "zimnych" neutronów, że niemożliwy jest prosty opis dyfuzji wodoru w wodorku palladu i część przeskoków dyfuzyjnych musi zachodzić między lukami okta- i tetraedrycznymi. Wydają się ten wniosek potwierdzać także wysokociśnieniowe pomiary dyfuzyjne Kuballi i Baranowskięgo [151].

III.4.3. OPORNOŚĆ STOPÓW Pd_{1-x}Ms_xH_c W TEMPERATURZE POKOJOWEJ

Zgodnie z przyjętym modelem oporność stopu Pd_{1-x}Ms_xH_c może być w wyższych temperaturach zapisana w postaci:

$$\begin{aligned}
 \rho_{M+H} &= \rho_{M+H,0} + \rho_{M+H,f} \\
 &= \rho_{M+H,0} + \rho_{M,f}^{ss} + \rho_{M,f}^{sd} + \rho_{H,f}^{ss} + \rho_{H,f}^{sd} \\
 &= \rho_{M+H,0} + A_{M,f}^{ss} T + A_{M,f}^{sd} / 0.6-x-c / \cdot T + \\
 &+ A_{H,f}^{ss} \cdot c \cdot T + A_{H,f}^{sd} / 0.6-x-c / \cdot c \cdot T \quad /45/
 \end{aligned}$$

Wyraz $\rho_{M+H,f}$ reprezentuje tu oporność fononową wodorunku. Parametry $A_{M,f}^{ss}$ i $A_{M,f}^{sd}$ można wyznaczyć przez dopasowanie oporności fononowej stopu mie zawierającego wodoru:

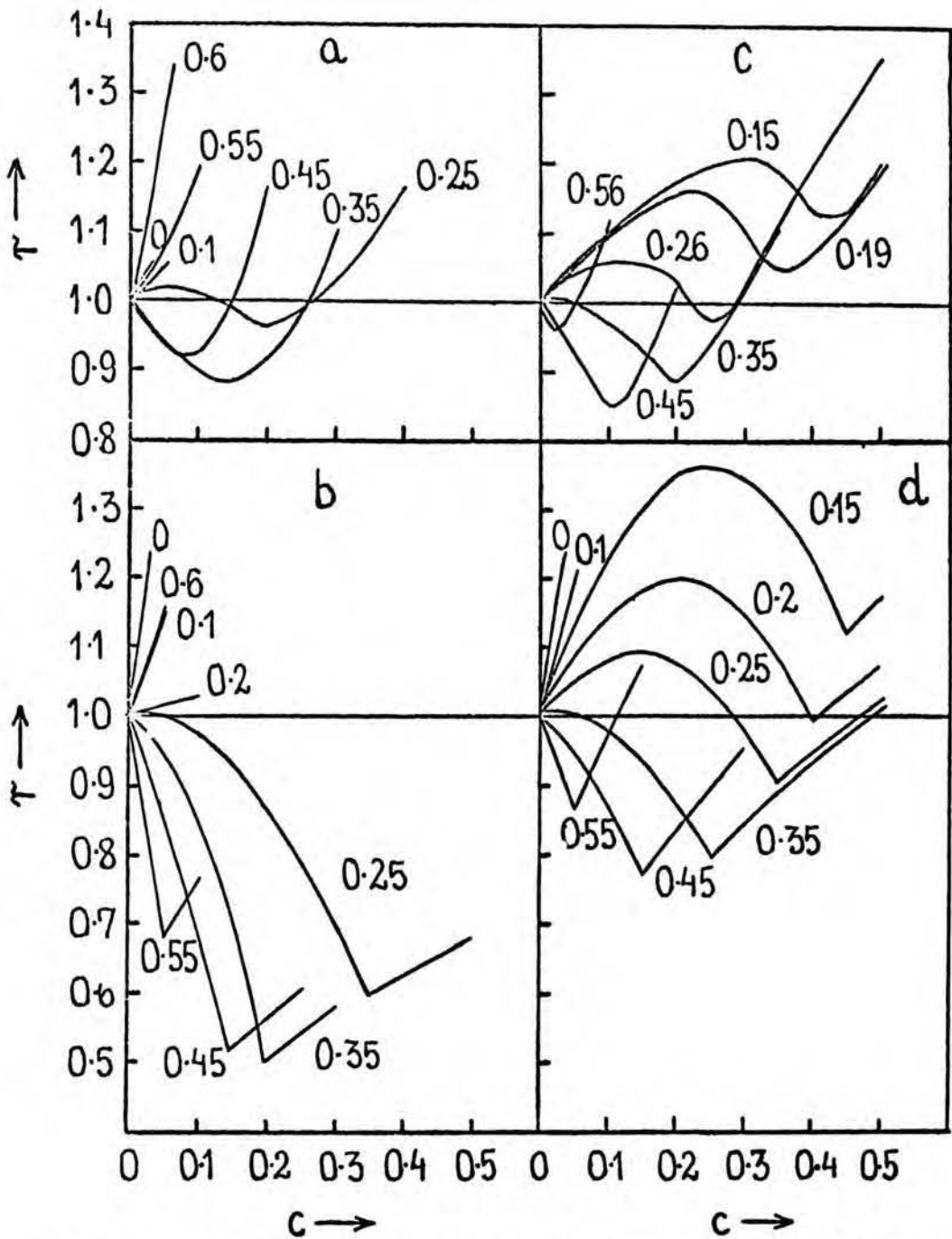
$$\rho_{M,f} = A_{M,f}^{ss} T + A_{M,f}^{sd} \cdot /0,6 - x/. T \quad /46/$$

do danych doświadczalnych układu $Pd_{1-x}Ag_x$ i $Pd_{1-x}Au_x$ /rys.37/. Doświadczalna oporność fononowa maleje w przybliżeniu liniowo ze wzrostem x w zakresie $0 < x < 0,6$ i przyjmuje zgrubsza stałą wartość, gdy $x > 0,6$. Obserwowany nieregularny przebieg w pobliżu $x = 0,4$ jest związany z temperaturową zależnością gęstości stanów pasma d [16], /p.rozdz.I.4.1 oraz III.4.6/. Widać, że założony zgodnie z wyrażeniem /46/ przebieg $\rho_{M,f}$ /x/ bardzo dobrze zgadza się z doświadczeniem, jeśli przyjąć, że $A_{M,f}^{ss} \cdot T = 1,6 \mu\Omega cm$, $A_{M,f}^{sd} \cdot T = 15,7 \mu\Omega cm$ / $T \approx 300 K$ /. Wartość parametru $A_{H,f}^{sd}$ otrzymano przez dopasowanie oporności fononowej stopów $Pd_{0.77} Ag_{0.23} H_c$ do wyrażenia:

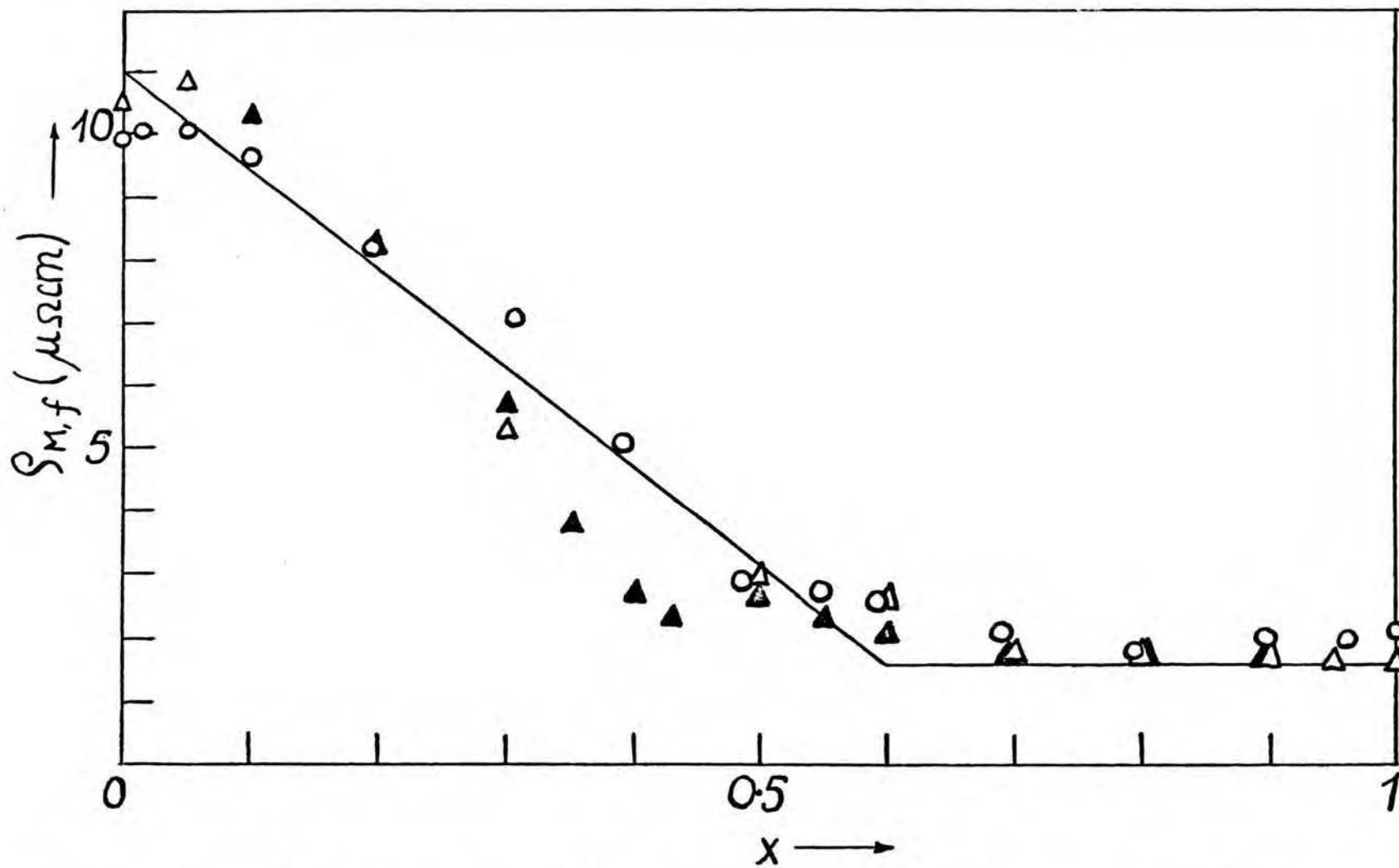
$$\rho_{M+H,f} = A_{M,f}^{ss} T + A_{M,f}^{sd} \cdot /0.6-x-c/. T + A_{H,f}^{ss} \cdot c \cdot T + A_{H,f}^{sd} \cdot /0,6 - x - c/. c \cdot T, \quad /47/$$

gdzie wartości wszystkich parametrów A z wyjątkiem $A_{H,f}^{sd}$ zostały określone wcześniej. Wybór stopów z $x = 0.23$ do tego celu był podyktowany tym, że te stopy są jednofazowe w całym zakresie stężeń wodoru. Na rysunku 25 przerywaną linią zaznaczony został obliczony przebieg oporności fononowej tych stopów. Zgodność z przebiegiem eksperymentalnym uzyskuje się bardzo dobrą, jeśli przyjąć, że $A_{H,f}^{sd} \cdot T = 91 \mu\Omega cm$.

Rysunek 38a przedstawia obliczony względny opór stopów $Pd_{1-x}Ag_xH_c$ w zakresie fazy α , a rysunek 38b odpowiednie krzywe doświadczalne. Analogiczne porównanie dla stopów $Pd_{1-x}Au_xH_c$ jest



Rys.38 Doświadczalna /a,c/ i obliczona /b,d/ zależność od zawartości wodoru oporu elektrycznego stopów odpowiednio, $Pd_{1-x}Ag_xH_c$ i $Pd_{1-x}Au_xH_c$, w zakresie fazy α w temperaturze $25^\circ C$



Rys. 37 Oporność fononowa stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$: Δ [25], \blacktriangle [16], $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$: \circ [20], — krzywa modelowa

przedstawione na rysunkach 38 c,d. W obliczeniach dla układu ze złotem użyto tych samych wartości parametrów A jak dla układu ze srebrem, z wyjątkiem $A_{M,0}^{ss}$ i $A_{M,0}^{sd}$, które zostały określone niezależnie w ten sam sposób jak w przypadku układu ze srebrem /p.rozdz.III/.

Widać, że doświadczalne zachowanie się oporu układu typu pallad + metal szlachetny + wodór / $Pd_{1-x}Ms_xH_c$ / zostało bardzo dobrze jakościowo odtworzone na gruncie zaproponowanego prostego modelu pasmowego.

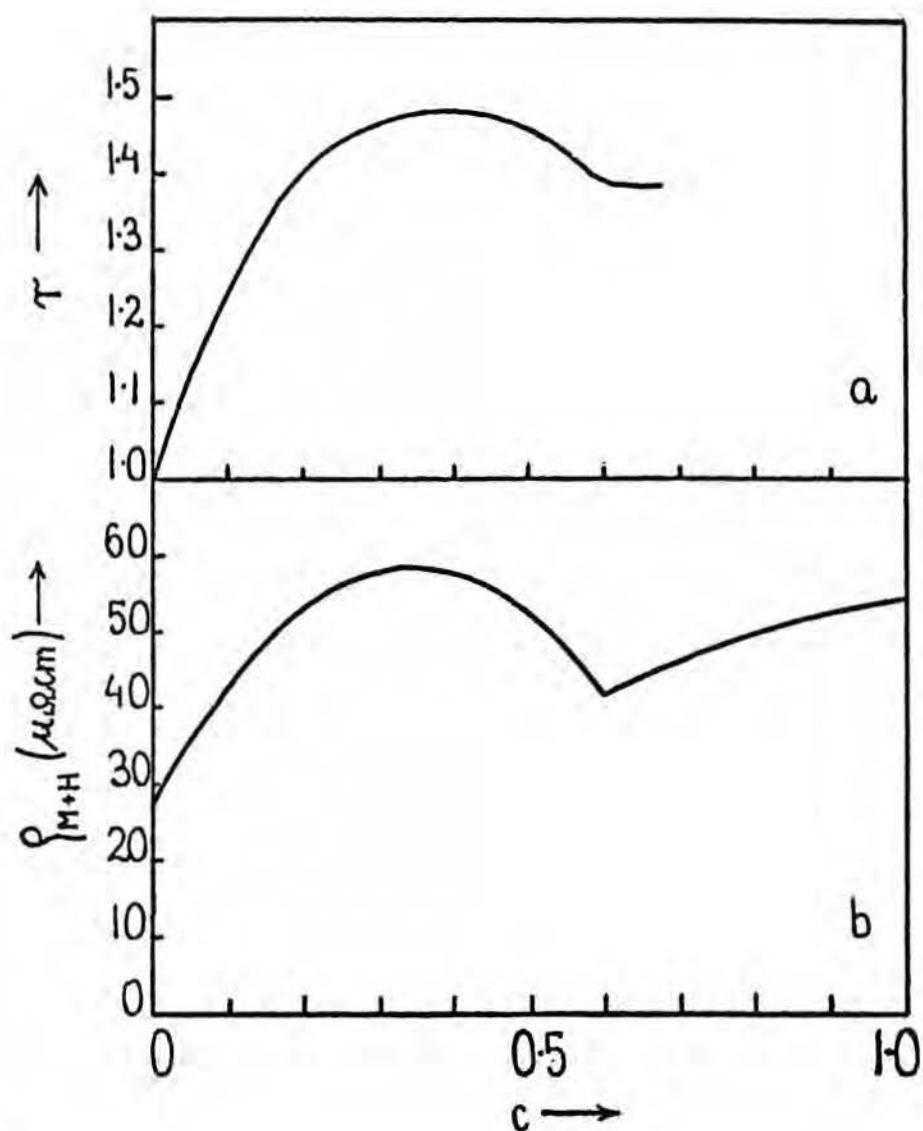
III.4.4. OPÓR STOPÓW PdH_c W TEMPERATURZE PONADKRYTYCZNEJ

Levine i Weale [133] zmierzili opór stopów PdH_c w temperaturze 730 K tj.ponadkrytycznej, w zakresie stężeń $0 \leq c \leq 0,7$ i zaobserwowali istnienie maksimum oporu przy składzie $c \approx 0,4$ /rys.39a/. Spadek oporu gdy $c > 0,4$ przypisywali rozpoczęciu procesu współprzewodzenia przez zaabsorbowany wodór. Takie zachowanie się oporu tego układu można jednakże prościej wyjaśnić na gruncie modelu pasmowego. Na rysunku 39b przedstawiona jest obliczona zależność oporności od składu w tej samej temperaturze $T = 730$ K, według wyrażenia /47/ z $x = 0$, tj.:

$$\begin{aligned} \rho_{M+H} = & A_{M,f}^{ss} T + A_{M,f}^{sd} /0,6-c/ \cdot T + A_{H,f}^{ss} cT + A_{H,f}^{sd} /0,6-c/ \cdot cT \\ & + A_{H,0}^{ss} \cdot c \cdot /1-c/ \end{aligned} \quad /48/$$

Wszystkie parametry A tkwiące w tym wyrażeniu zostały wyznaczone wcześniej.

Jakościowa zgodność obu zależności, eksperymentalnej i policzonej, jest dobra, wobec czego stwierdzić można, że maksimum oporu w okolicy $c = 0.4$ jest związane z rozpraszaniem $s \rightarrow d$



Rys.39 Opór elektryczny stopów PdH_c w temperaturze ponadkrytycznej /73⁰K/: a - eksperyment [133], b - wynik obliczeń

w zakresie stężeń wodoru $0 \leq c < 0,6$. Przy wyższych stężeniach wodoru $/c > 0,6/$ przewidywany jest ponowny wzrost oporu, co wynika z dominującego wpływu wyrazu $\rho_{H,f}^{SS}$ w wyrażeniu /48/. W tym zakresie stężeń wodoru brak jednakże danych doświadczalnych.

Należy zaznaczyć, że to maksimum nie jest obserwowane w układzie Pd+H w niższych temperaturach /poniżej temperatury krytycznej/ z uwagi na pojawienie się obszaru dwufazowego właśnie w tym zakresie wartości c .

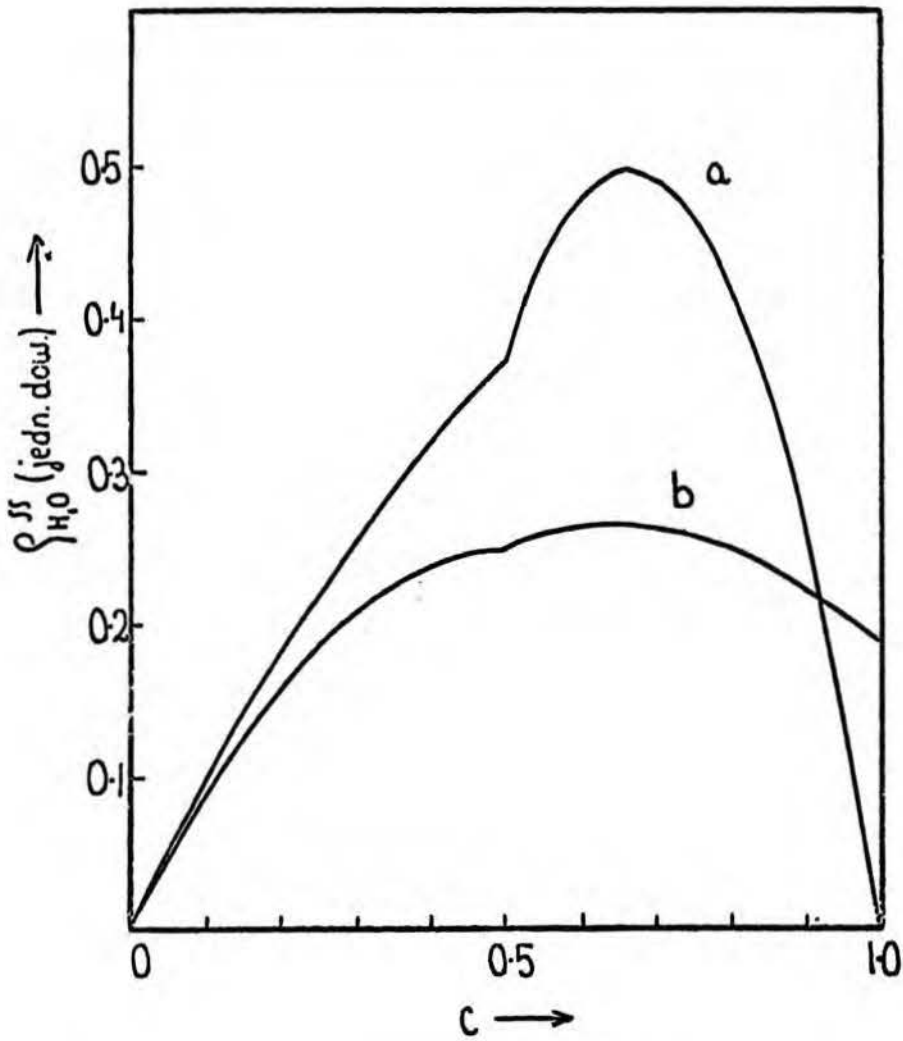
Oporność stopu dwufazowego jest pewną średnią ważoną oporności α - i β -fazy i w efekcie obserwuje się monotoniczną zmienność oporności w zakresie dwufazowym, od wartości charakterystycznej dla fazy α do wartości charakterystycznej dla fazy β .

III.4.5. ANOMALIA NISKOTEMPERATUROWA

Pomiary oporności stopów $Pd_{1-x}Ag_xH_c$ wykazały, że oporność strukturalna tych stopów w temperaturach niskich jest wyraźnie wyższa od oporności strukturalnej w temperaturach wysokich /vide rys.26/.

Na gruncie zaproponowanego modelu można to wyjaśnić różnicą obsadzenia lub okta- i tetraedrycznych w obu zakresach temperatur. W dalszej dyskusji niskotemperaturowy wodorek nazywany będzie odmianą niskotemperaturową /NT/ a wysokotemperaturowy wodorek odmianą wysokotemperaturową /WT/.

Na rysunku 40 porównane są policzone oporności wodorowe obu odmian. Widać, że różnica między nimi jest największa przy wartości wodoru $e \approx 0,65$, a zanika przy niskich oraz przy wysokich koncentracjach wodoru.



Rys.40 Obliczona zależność oporności wodorowej $\rho_{H_2O}^{ss}$ od zawartości wodoru, odmiany /a/ nisko- i /b/ wysokotemperaturowej wodoru

Obecnie postuluje się, że istnienie anomalii niskotemperaturowej oporu elektrycznego wynika ze stopniowego przejścia od odmiany NT, o dużym oporze strukturalnym do odmiany WT o niższym oporze strukturalnym. Przejście to wg Schindlera ze współpracownikami [62] a także w obecnym modelu, polega na migracji części atomów wodoru z luk tetraedrycznych w oktaedryczne i zachodzi stopniowo w zakresie temperatur azotowych tj. od ok. 50 K do ok. 100 K. Aby wykazać, że taka interpretacja jest jakościowo zgodna z wynikami doświadczalnymi zakłada się, że obsadzenie luk okta- i tetraedrycznych zmienia się liniowo z temperaturą od wartości charakterystycznych dla odmiany NT $/0 < T < 50 \text{ K}/$ do wartości charakterystycznych dla odmiany WT $/T > 100 \text{ K}/$ vide rozdz. III.4.2/:

$$\begin{aligned} c^{\text{okt}} /T/ &: & c^{\text{okt}} /NT/ &\rightarrow c^{\text{okt}} /WT/ \\ c^{\text{tet}} /T/ &: & c^{\text{tet}} /NT/ &\rightarrow c^{\text{tet}} /WT/ \end{aligned}$$

Wobec tego oporność wodorowa będzie zmieniać się z temperaturą wg wyrażenia:

$$\varrho_{H,0}^{ss} /T/ = A_{H,0}^{ss} \left[c^{\text{okt}} /T/ \left(1 - c^{\text{okt}} /T/ \right) + c^{\text{tet}} /T/ \left(1 - \frac{1}{2} c^{\text{tet}} /T/ \right) \right] /49/$$

przy czym dla danego stopu $c^{\text{okt}} /T/ + c^{\text{tet}} /T/ = \text{const} /c/$.

Rachunki przeprowadzono dla wybranych wartości stężenia wodoru c . Kilku autorów [108,158] stwierdziło, że oporność fononowa wodoru palladu o niezbyt dużym stężeniu wodoru $/c < 0.7/$ mało różni się od oporności fononowej czystego palladu w zakresie temperatur $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Potwierdzają to także dane rozdz. III.2.2. Dlatego dla ^{uprosz} wyznaczenia przyjęto w tym miejscu,

że oporność fononowa $\rho_{M+H,f}$ jest równa oporności fononowej czystego palladu $\rho_{Pd,f}$. Na rysunku 41 przedstawiona jest policzona temperaturowa zależność oporu elektrycznego stopów PdH_c :

$$\rho_{M+H} / T / = \rho_{H_2O}^{ss} / T / + \rho_{Pd,f} / T / \quad /50/$$

W przypadku stopu Pd H_{0.6} dokonano przykładowo ekstrapolacji oporu odmiany NT do wyższych temperatur oraz oporu odmiany WT do niskich temperatur. Można stwierdzić, że zgodność obliczeń z eksperymentem, biorąc pod uwagę szereg dokonanych upraszczających założeń, jest bardzo dobra.

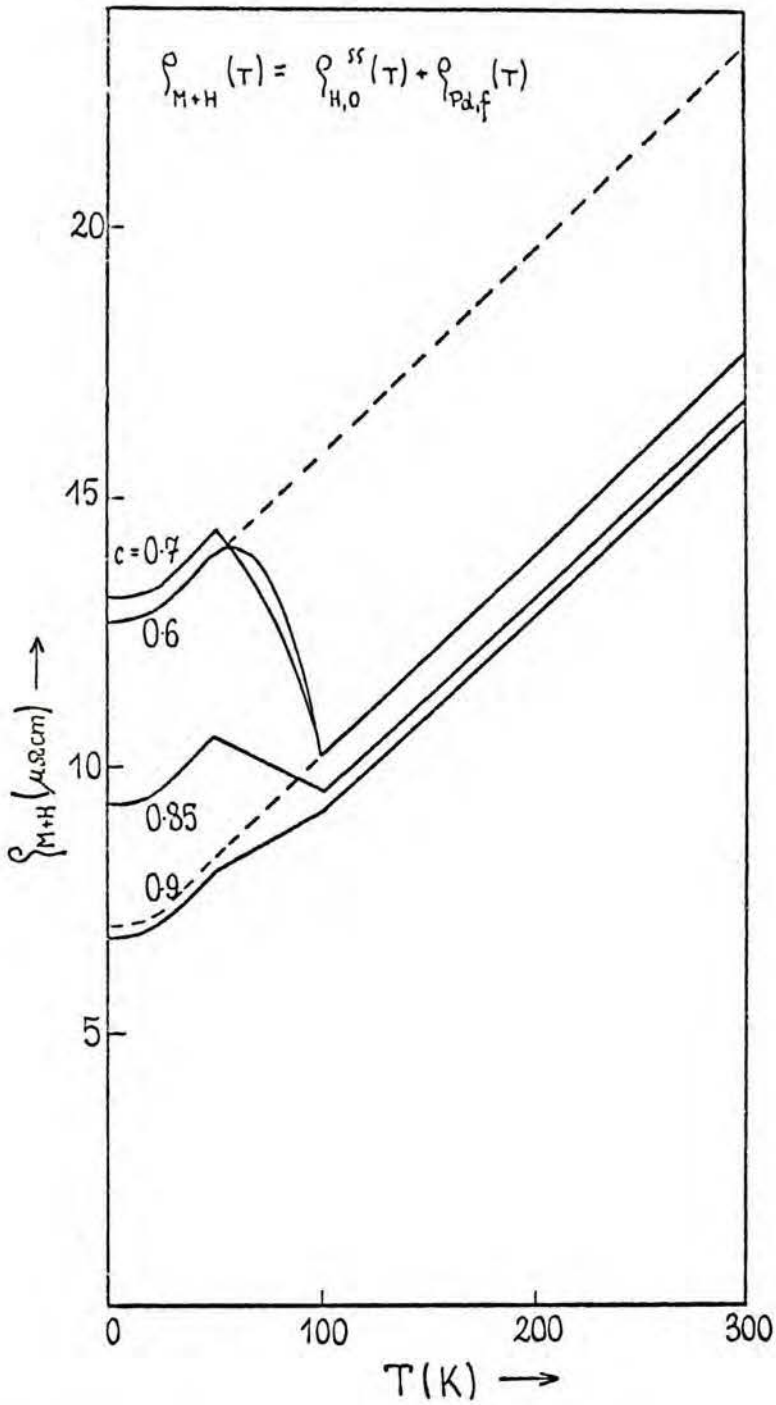
Także poprzednio opisywano ilościowo charakter tej anomalii na gruncie hipotezy istnienia dwóch odmian wodorku palladu, różniących się opornością strukturalną [108]. Nie przesądzano jednakże mikroskopowej przyczyny tej różnicy oporności. W zakresie pośrednich temperatur oporność strukturalną układu opisywano w sposób zbliżony do opisu oporu nieuporządkowanych rozтворów stałych /prawo Nordheima/ z uwzględnieniem faktu, że oporności strukturalne czystych odmian nie są zerowe /dwa ostatnie wyrazy/:

$$\rho_{/NT+WT/} = \text{const} \cdot \delta_{NT} / 1 - \delta_{NT} / + \delta_{NT} \cdot \rho_{/NT/} / 1 - \delta_{NT} / \cdot \rho_{/WT/} \quad /51/$$

gdzie δ_{NT} oznacza względną zawartość odmiany NT.

Uzyskano dość dobrą zgodność policzonej i doświadczalnej temperaturowej zależności oporu w obszarze anomalii, gdy δ_{NT} przyjęto w postaci $\delta_{NT} \sim \exp / -\frac{\text{const}}{T} /$.

Słabą stroną tego modelu było zastosowanie wymyślnego ad hoc wyrażenia na opór układu będącego, z założenia, rodzajem rozтворu stałego odmiany NT i WT.



Rys.41 Obliczony temperaturowy przebieg oporności stopów PdH_c w obszarze anomalii niskotemperaturowej

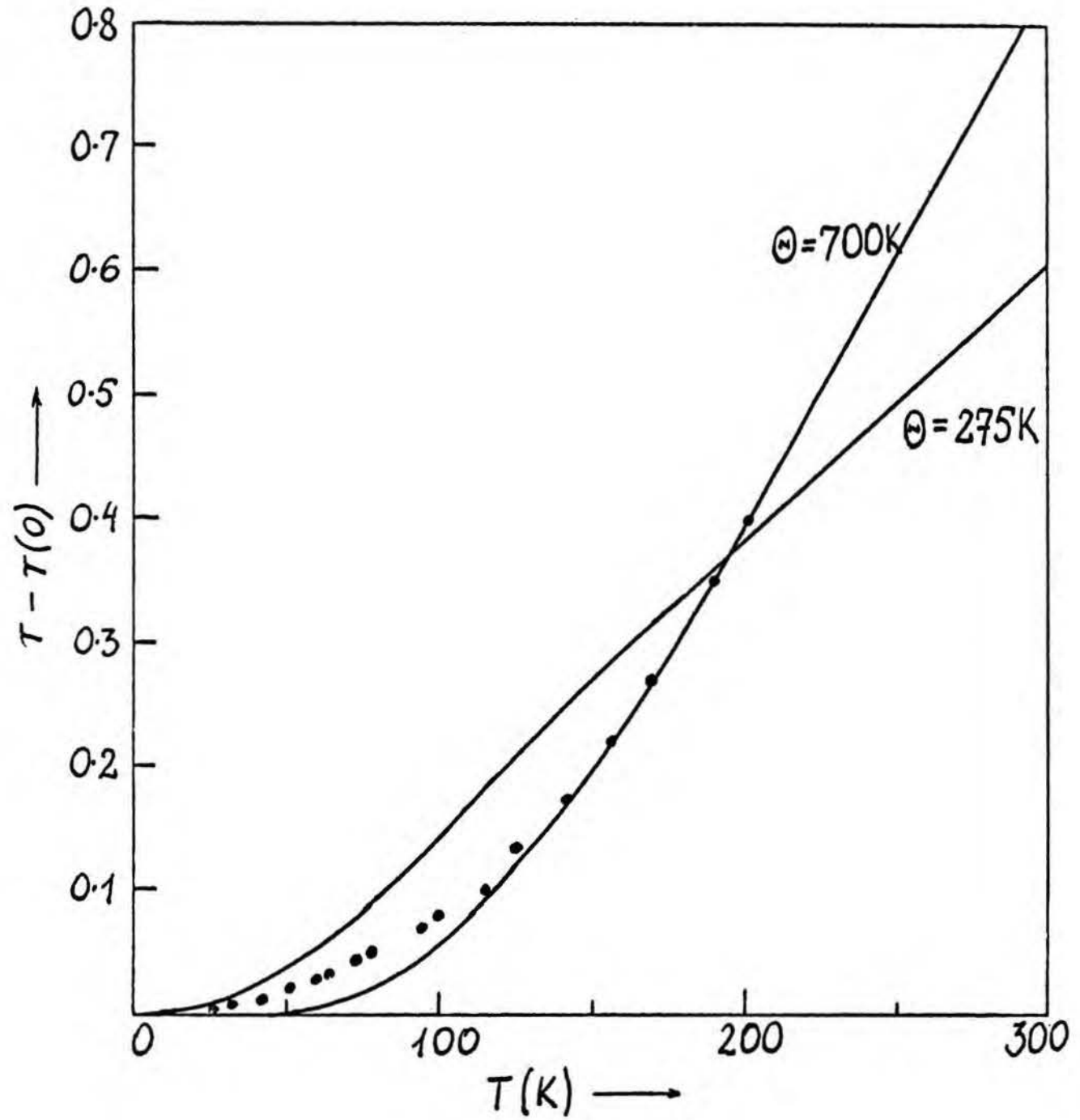
W zaproponowanym w tej pracy modelu opór jest natomiast explicité związany ze strukturą krystaliczną stopu i temperaturowe zmiany tej struktury decydują wprost o zmianie oporu strukturalnego, co w konsekwencji prowadzi do wystąpienia anomalii. Prócz tego stała się jasna przyczyna zaniku anomalii przy wysokich stężeniach wodoru. W tym zakresie stężeń wodoru zanika po prostu różnica między obu odmianami, obie charakteryzują się prawie pełnym obsadzeniem luk oktaedrycznych i niewielkim obsadzeniem luk tetraedrycznych.

Warto zaznaczyć, że niskotemperaturowa migracja wodoru w wodorku palladu jest, jak to pokazali Schindler et al. [62] odpowiedzialna także za występowanie anomalii ciepła właściwego.

III.4.6. ZALEŻNOŚĆ TEMPERATUROWA OPORU ELEKTRYCZNEGO WODORKU PALLADU Pd H_c, c > 0.9

W szerokim zakresie temperatury /20 K < T < 200 K/ temperaturowa zależna część oporu wodorku o składzie c > 0.9 jest proporcjonalna do T^{2,2} /vide rys.22/. W przypadku metali o prostej strukturze pasmowej /metale szlachetne/, a do nich zaliczyć można także, w świetle prac Switendicka, wodorek palladu, oczekiwać można było zależności danej wzorem Blocha-Grüneisena $\rho \sim \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 J_5\left(\frac{\theta}{T}\right)$. Na rys.42 przedstawiona jest doświadczalna zależność oporu od temperatury oraz dwie krzywe B-G, jedna z $\theta = 275$ K i druga z $\theta = 700$ K. Obie zostały dopasowane do wartości doświadczalnej przy T = 200 K.

Wartość $\theta = 275$ K odpowiada w przybliżeniu temperaturze Debye'a wodorku palladu otrzymanej z pomiarów ciepła właściwego. Wartość $\theta = 700$ K odpowiada natomiast zgrubsza średniej energii fononów optycznych /650 K/ w układzie Pd/H. Widać, że

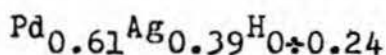


Rys.42 Eksperymentalna /•/ i teoretyczna —, $(\frac{T}{\Theta})^5 J_5(\frac{\Theta}{T})$,
a: $\Theta = 275\text{ K}$, b: $\Theta = 700\text{ K}$ temperaturowa zależność
oporu elektrycznego stopu $\text{PdH}_{0.91}$

zgodność z doświadczeniem pierwszej krzywej jest zła, natomiast drugiej krzywej jest znacznie lepsza. Poniżej $T = 150$ K zgodność ta pogarsza się, co jest oczywiste, gdyż doświadczalna zależność w tym zakresie jest typu $T^{2,2}$ natomiast krzywa B-G jest typu T^5 .

Można sądzić, że doświadczalna zależność typu $T^{2,2}$ wynika z obecności w oporze składnika proporcjonalnego do T^2 . Jak wspomniano we wstępie /rozdz.I.4.1/ w niskich temperaturach może zabudzić szereg oddziaływań prowadzących do takiej temperaturowej zależności oporu: rozpraszanie elektron-elektron, rozpraszanie elektronów na fluktuacjach spinowych. Wydaje się jednak, że żaden z tych mechanizmów nie jest odpowiedzialny za obserwowany przebieg oporu w wodorku palladu. Pierwszy mechanizm dominuje w niższych temperaturach niż tutaj, tj. w temperaturach helowych. Drugi mechanizm też jest nieistotny w układzie Pd+H gdyż, w przeciwieństwie do czystego palladu, silne fluktuacje spinowe są tu wygaszone, w związku z obecnością wodoru. Można natomiast sądzić, że decydujący w rozpatrywanym zakresie temperatur w Pd/H jest udział oporu wynikający z rozpraszania elektronów na drgających atomach wodoru. Zgodnie z teorią [31,32] obecność atomów domieszki w kryształach prowadzi do pojawienia się wyrazu proporcjonalnego /w niskich temperaturach/ do T^2 . Można mieć tylko pewne wątpliwości, czy przy tak wielkiej koncentracji atomów domieszki ta teoria jeszcze obowiązuje. Chociaż z drugiej strony teoria ta przewiduje proporcjonalność fononowej oporności, związanej z domieszką, do stężenia domieszki dla niezbyt dużych stężeń. Natomiast w obecnych badaniach okazało się, że jeśli chodzi o wodorową oporność fononową $\rho_{H,f}^{SS}$ /proporcjonalność ta obowiązuje aż do całkiem dużych koncentracji wodoru / $c \lesssim 0.8$ /.

III.4.7. ZALEŻNOŚĆ TEMPERATUROWA OPORU ELEKTRYCZNEGO STOPÓW



Wiadomo, że gęstość stanów pasma d jest w palladzie silną funkcją energii [15] /vide rozdz.I.3/. Temperaturowa rozmycie powierzchni Fermiego prowadzi w tej sytuacji do zależności gęstości stanów pasma d na poziomie Fermiego od temperatury [16]: $N_d /T/ = N_d /o/ / 1 - AT^2/$.

Wielkość A wyznaczona w oparciu o teoretyczne obliczenia struktury pasmowej palladu [15] jest rzędu 10^{-6} K^{-2} . W konsekwencji wszystkie wyrazy typu s-d składające się na oporność całkowitą stopu są zależne od temperatury. W temperaturach helowych udział rozpraszania fononowego jest mały w porównaniu z udziałem rozpraszania typu elektron-elektron, zatem w tym zakresie temperatur oporność jest dana wyrażeniem:

$$\rho_M /T/ = \rho_{M,0}^{ss} + \rho_{M,0}^{sd} /T/ + \rho_{ee} /T/ \quad /52/$$

gdzie: $\rho_{ee} /T/ = A_{ee} \cdot T^2$, zatem

$$\rho_M /T/ = \text{const} + \rho_{M,0}^{sd} /o/ (1-AT^2) + A_{ee} \cdot T^2 \quad /53/$$

Jeśli $\rho_{M,0}^{sd} /o/ > A_{ee}$ wtedy wzrost temperatury, poczynając od zera bezwzględnego spowoduje najpierw obniżanie się oporności. W nieco wyższych temperaturach rosnący udział rozpraszania fononowego prowadzi w końcu do wzrostu oporności z temperaturą, po przejściu przez płytkie minimum w temperaturze T /min/. Znamość T /min/, $\rho_{M,0}^{sd} /o/$ oraz A_{ee} /ten ostatni parametr znany

jest z pomiarów czystego palladu/ pozwala oszacować wartość parametru A. Wynik jest co do rzędu wielkości zgodny z wartością teoretyczną.

Obecność parametru A w wyrażeniu na oporność stopów na bazie palladu uwidacznia się także w wysokich temperaturach, gdzie:

$$\begin{aligned} \rho_M / T / &= \rho_{M,0}^{ss} + \rho_{M,0}^{sd} / T / + \rho_{M,f}^{ss} / T / + \rho_{M,f}^{sd} / T / = \\ &= \rho_{M,0}^{ss} + \rho_{M,0}^{sd} / 0 / (1 - AT^2) + A_{M,f}^{ss} \cdot T + A_{M,f}^{sd} T / 1 - AT^2 / \end{aligned} \quad /54/$$

Skończona wartość A jest przyczyną zakrzywiania się zależności $\rho_M / T /$ w wyższych temperaturach [6] $\frac{d^2}{dT^2} \rho_M / T / < 0 /$, a nawet spadku oporności ze wzrostem temperatury $\frac{d}{dT} \rho_M / T / < 0 /$ [19]. Bazując na wyrażeniu /54/ można oczekiwać zmiany charakteru krzywej $\rho_M / T /$ po przejściu przez minimum w pobliżu temperatury $T^* = (A)^{-1/2}$. Powyżej tej temperatury powinno się obserwować zwykły liniowy z temperaturą wzrost oporności. Dokładnie taką zależność oporności od temperatury zaobserwowali Ahmad i Grieg [19] w stopie $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$, gdzie niskotemperaturowe minimum wystąpiło w temperaturze 15 K /vide rys.27/ a wysokotemperaturowe minimum w pobliżu temperatury 700 K. Wartość A otrzymana jako $/T^*/^{-2}$ bardzo dobrze zgadzała się z wartością oszacowaną z położenia minimum niskotemperaturowego.

Przedstawiona interpretacja temperaturowej zależności stopów $Pd_{1-x}Ag_x$ o średniej zawartości srebra jest zgodna z obecnymi wynikami pomiarów stopów nawodorowanych. Istotnie, nawodorowanie prowadzi do wypełnienia pasma d i zaniku wszystkich wyrazów w wyrażeniu na oporność, które są związane z wyznaczeniem sd, a które zawierały człon $1 - AT^2$. W efekcie w stopach

nawodorowanych nie obserwuje się ani niskotemperaturowego minimum ani zakrzywienia zależności $\rho_{M+H} / T /$ w wyższych temperaturach /vide rys.21,27/. Należy jednak zaznaczyć, że istnieje inna interpretacja istnienia minimum niskotemperaturowego w stopach bogatych w pallad, Autorzy tej interpretacji [17,28+30] wiążą takie anomalne zachowanie się oporności z rozpraszaniem elektronów na fluktuacjach spinowych obecnych w nieuporządkowanym stopie na bazie palladu. Warunkiem zachodzenia tego procesu jest także istnienie pustych stanów d w stopie. Reasumując, należy stwierdzić, że wyniki obecnych pomiarów stopów nawodorowanych jako zgodne z obiema interpretacjami nie rozstrzygają, która z nich jest bliższa prawdy. Faktem jest jednak, że dane wysokotemperaturowe można opisywać jedynie na gruncie pierwszej z nich.

Model pasmowy i model struktury podsięci wodorowej w układzie pallad+srebro+wodór, w niskich i wysokich temperaturach, opisany w rozdz. III.4.1 i III.4.2, zaproponowany został w publikacji z 1972 roku [140] i w nieco zmodyfikowanej formie w roku 1973 [171]. W obu tych pracach przedyskutowano też zależność oporności tego układu od zawartości wodoru /p. rozdz. III.4.2 i III.4.3/, przyczyny istnienia i zaniku przy wyższych stężeniach wodoru anomalii niskotemperaturowej /p. rozdz. III.4.5/ oraz przyczynę zaniku minimum niskotemperaturowego oporu w stopach $Pd_{0,61}Ag_{0,39}H_0$ /p. rozdz. III.4.7/.

IV PRZEWODNICTWO CIEPLNE WODORKU PALLADU W ATMOSFERZE WODORU
DO 25 KBAR, W TEMPERATURZE 25°C

IV.1. WSTĘP. POMIAR PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO METALI

Istnieje szereg metod pomiaru przewodnictwa cieplnego metali, z których wymienić należy, jako najczęściej stosowane, metodę przepływu osiowego [159] i przepływu radialnego [160]. W obu przypadkach próbka ma kształt walca. W pierwszej metodzie ciepło generowane jest na jednym końcu próbki i płynie wzdłuż walca wytwarzając gradient temperatury, po czym jest oddawane na drugim końcu próbki. Jeśli przewodnictwo cieplne badanego metalu jest znacznie większe od przewodnictwa cieplnego otaczającego środowiska /często jest to wysoka próżnia/ wtedy praktycznie cały strumień ciepła dociera do drugiego końca walca. Znajomość tego strumienia oraz pomiar /stałego/ gradientu temperatury wzdłuż próbki umożliwia wyznaczenie jej przewodnictwa cieplnego. Metodykę tę stosował m.in. Bridgman [161] w swoich pomiarach wpływu ciśnienia hydrostatycznego na przewodnictwo cieplne metali. Próbki, których używał mogły być dostatecznie grube, aby udział przewodzenia przez ciecz transmitującą ciśnienie /eter/ był mały. Zresztą przewodnictwo cieplne eteru pod ciśnieniem zostało przez Bridgmana zmierzone niezależnie. Umożliwiło to wprowadzenie odpowiedniej poprawki w pomiarach przewodnictwa cieplnego metali i izolatorów. Natomiast, co należy podkreślić, jedyne istniejące dane dotyczące przewodnictwa cieplnego gazowego wodoru pod ciśnieniem odnoszą się do zakresu 1 + 500 bar [164].

W metodzie przepływu radialnego ciepło wytwarzane jest w osi walca i strumień płynie radialnie ku powierzchni próbki, gdzie jest przekazywane do otaczającego środowiska. Konieczne jest w tej metodzie stosowanie bardzo grubych i jednorodnych w całej objętości próbek. Metoda ta, choć z powodzeniem stosowana przez Bridgmana

[161] w pomiarach ciśnieniowych, jest nieprzydatna w badaniach faz wodorkowych w atmosferze wodoru ze względu na mały współczynnik dyfuzji wodoru w tych układach. Konsekwencją tego jest trudność osiągnięcia jednorodnego stężenia wodoru w całej objętości próbki. Nie bez znaczenia jest też także dość duża kruchość szeregu metalicznych faz wodorkowych.

Istnieje poza tym szereg dynamicznych metod pomiaru przewodnictwa cieplnego metali [162], w których moc generowana jest periodyczną funkcją czasu. Wyznaczyć można jednakże tylko tzw. przewodnictwo temperaturowe, tj. wielkość proporcjonalną do przewodnictwa cieplnego i odwrotnie proporcjonalną do ciepła właściwego. Brak danych doświadczalnych odnośnie tej ostatniej wielkości w szerokim zakresie stężenia wodoru, w temperaturze pokojowej, czyni te metody nieprzydatnymi w obecnych badaniach.

Wymienione wyżej ograniczenia materiałowe sprawiły, że obiektem pomiarów stał się jedynie układ pallad+wodór. Współczynnik dyfuzji wodoru w tym metalu jest stosunkowo duży /choć silnie maleje ze wzrostem zawartości wodoru [151]/ w związku z czym możliwe jest otrzymanie dostatecznie jednorodnie nasyconych próbek o grubości rzędu jednego milimetra.

Zwrócić należy uwagę na konieczność przeprowadzenia daleko posuniętej miniaturyzacji wewnątrznych części aparatury wysokociśnieniowej. Dostępna objętość robocza /wypełniona wodorem/ jest rzędu 10 cm^3 pod ciśnieniem niższym od ok. 500 bar i zmniejsza się do ok 1 cm^3 pod ciśnieniem rzędu 20 kbar. W tak małej przestrzeni muszą zmieścić się próbki, grzejniki, przewody elektryczne etc. Do tej pory opracowane były i zastosowane w badaniach metalicznych faz wodorkowych metodyki pomiaru następujących wielkości fizycznych: oporu elektrycznego [163], siły termoelektrycznej [130], stałej Halla [131], współczynnika dyfuzji wodoru [151] i izoterm

absorpcji-desorpcji wodoru [152].

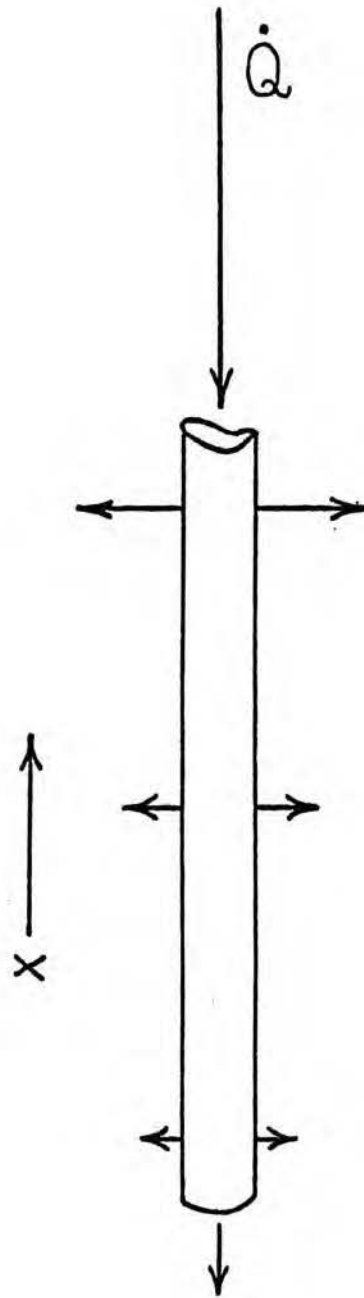
IV.2. METODYKA POMIARU

Niech ciepło Q jest generowane na jednym końcu próbki w kształcie wydłużonego walca o przekroju ω i obwodzie a i płynie wzdłuż próbki, vide rys. 43. Rozpatrywany jest stan ustalony, tj. w każdym punkcie pręta temperatura nie zmienia się w czasie. Dopuszczona jest wymiana ciepła z otoczeniem przez boczną powierzchnię próbki; jednak przy założeniu, że długość próbki jest znacznie większa od jej średnicy zaniedbać można gradient temperatury w kierunku radialnym. Zakłada się, że wymiana ciepła między elementem powierzchni próbki a otoczeniem jest proporcjonalna do różnicy temperatur tego elementu i otoczenia /prawo Newtona/. Wymiana ciepła przez promieniowanie jest, ściśle biorąc, proporcjonalna do różnicy czwartych potęg temperatury, jednakże przy małej względnej różnicy temperatur jest także proporcjonalna do różnicy temperatur w pierwszej potędze. Poza tym z oszacowania wynika, że ciepło wymieniane tą drogą jest o trzy, cztery rzędy mniejsze od ciepła wymienianego dyfuzyjnie. Wymiana ciepła drogą konwekcyjną jest proporcjonalna do różnicy temperatur w potędze $5/4$ [165], str. 21/, jednakże stwierdzono, oczym dalej, że udział wymiany ciepła tą drogą może być w obecnych pomiarach ciśnieniowych zaniedbany, jeśli zadowolić się kilkuprocentową dokładnością pomiarów.

Przy powyższych założeniach rozkład temperatury wzdłuż próbki, tj. w kierunku osi x , dany jest równaniem [165]:

$$\frac{d^2 \Theta / x /}{dx^2} = \mu^2 \Theta / x /, \quad \mu^2 = \frac{Ha}{\lambda \omega}, \quad /55/$$

gdzie $\Theta / x /$ jest różnicą temperatur między elementem próbki o współrzędnej x a otoczeniem. Wielkości H i λ są, odpowiednio, współczynnikiem wymiany ciepła między próbką a otoczeniem i współczynnikiem przewodnictwa cieplnego próbki. Rozwiązanie powyższego równania ma



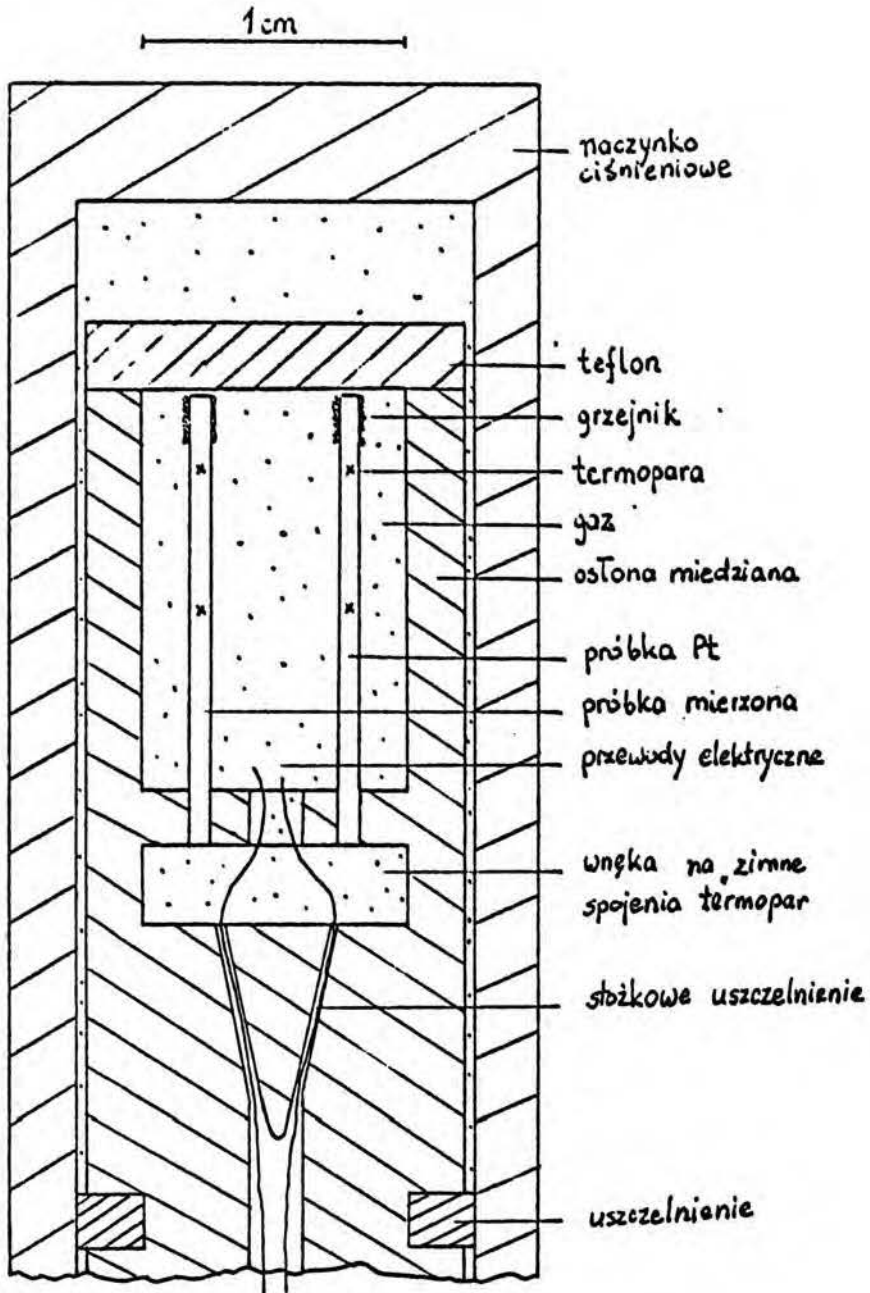
Rys.43 Transport ciepła w walcu umieszczonym w środowisku gazowym

postać:

$$\Theta /x/ = C_1 \cdot \sinh / \mu x / + C_2 \cdot \cosh / \mu x /, \quad /56/$$

gdzie C_1 i C_2 są stałymi, określonymi przez warunki brzegowe. Zastosowana została metoda porównawcza. Dwie próbki, jedna o nieznanym przewodnictwie cieplnym i druga jako wzorcowa, obie o długości ok. 15 mm i średnicy 1 mm są umieszczone symetrycznie wewnątrz miedzianej, cylindrycznej osłony /rys. 44/. Dolnymi końcami próbki są wlutowane w tę osłonę, która z kolei pozostaje w dobrym kontakcie cieplnym z komorą ciśnieniową, zewnętrznie termostatowaną / $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ /. Na górnych końcach próbek nawinięte są grzejniki elektryczne o oporze ok. 100Ω . Wykonano je z drutu manganinowego o średnicy 0,03 mm. Wydzielana w grzejnikach moc, rzędu 200 mW, wytwarza różnicę temperatur na końcach próbek rzędu $5 + 10 \text{ K}$. W każdej próbce wywiercono prostopadle do osi dwa otworki o średnicy 0,2 mm, jeden nieco poniżej grzejnika, a drugi w połowie długości próbki. W otworkach tych umieszczono "ciepłe" spojenia termopar platyna-miedź. Zastosowano drut platynowy o średnicy 0,1 mm i miedziany o średnicy 0,07 mm. "Zimne" spojenia termopar umieszczone są we wnęce miedzianej osłony, co zapewnia równość temperatury odniesienia z temperaturą osłony. W ten sposób mierzona jest względna temperatura Θ każdej próbki w dwóch punktach / x_1 i x_2 /, ponadto temperatura dolnych końców próbek, $x=0$, jest z założenia równa zero. Dokładność pomiaru termosil wynosiła $0,1 \mu\text{V}$, co odpowiada dokładności pomiaru temperatury 0,015 K i prowadzi do ok. 2% błędów w pomiarze przewodnictwa cieplnego. Dokładność pomiaru odległości spojeń termopar wynosi 0,05 mm, a średnicy próbek 0,005 mm. Te niedokładności prowadzą do systematycznego /w ramach danego eksperymentu ciśnieniowego/ błędów rzędu 10%.

Z powyższymi warunkami brzegowymi rozwiązanie równania /55/ ma postać:



Rys.44 Schemat układu do pomiaru przewodnictwa cieplnego metali w środowisku sprężonego gazu

$$\textcircled{14} \quad /x_2/ = \frac{\textcircled{14} /x_1/}{\sinh/\mu x_1/} \cdot \sinh/\mu x_2/. \quad /56/$$

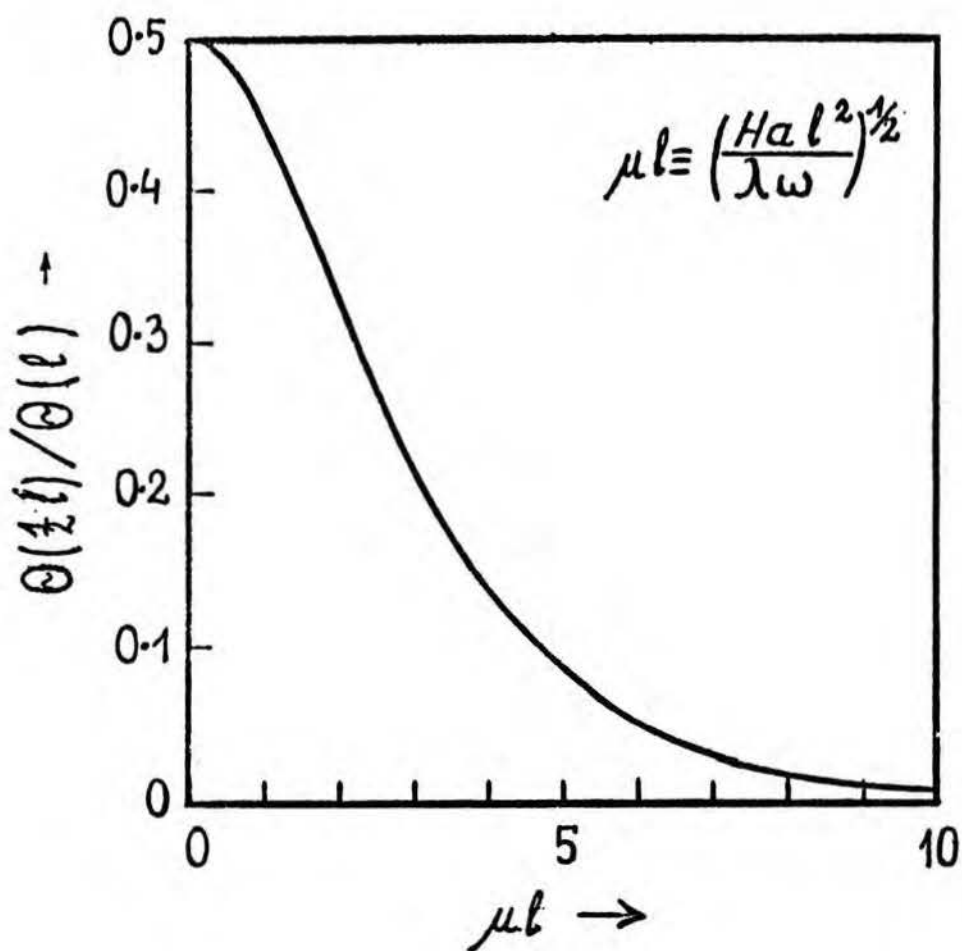
Z wyrażenia tego wyznaczyć można wielkość μ dla próbki badanej i dla wzorcowej. Okazało się, że wynik nie zależy, w granicach 2%-błędu doświadczalnego, od różnicy temperatury na końcach próbki, co potwierdza wcześniejsze założenie o spełnieniu prawa Newtona.

Na rys. 45 przedstawiona jest, w oparciu o wyrażenie /56/, zależność względnej temperatury w połowie długości próbki $/x=1/2l/$ od wartości parametru μl . Widać, że optymalne warunki pomiaru występują gdy μl mieści się w przedziale $1 \lesssim \mu l \lesssim 5$. Poza tym przedziałem względna temperatura w połowie próbki słabo zależy od wartości μl , co w konsekwencji prowadzi do dużej niedokładności wyznaczenia współczynnika przewodnictwa cieplnego λ . Ze względu na symetrię geometrii urządzenia oraz jednakowy kształt i stan powierzchni obu próbek: badanej i wzorcowej można przyjąć, że współczynnik wymiany ciepła H jest jednakowy dla obu próbek. Wobec tego współczynnik przewodnictwa cieplnego badanego metalu, λ , jest dany wyrażeniem:

$$\lambda = \lambda_{wz} \left(\frac{\mu_{wz}}{\mu} \right)^2 \cdot \frac{a}{a_{wz}}, \quad /57/$$

gdzie indeks "wz" dotyczy próbki wzorcowej. Warto zaznaczyć, że w tej metodzie, w przeciwieństwie do metod bezwzględnych, nie potrzebna jest znajomość strumienia ciepła wpływającego do próbek, co jest tu bardzo istotne, gdyż bliżej nieokreślona część tego ciepła generowanego przez grzejniki jest bezpośrednio oddawana do otoczenia i wprawdzie dokładnie można określić całkowitą moc wydzielaną przez grzejniki, jednakże nie wiadomo jaka jej część wpływa do próbki w punkcie $x=x_1$.

Jako wzorcowy metal stosowano platynę, o której wiadomo [132],



Rys.45 Względna temperatura próbki w połowie jej długości jako funkcja μl

że jest odporna na działanie wodoru w temperaturze pokojowej i zakresie ciśnień do 30 kbar. Dane co do ściśliwości [166] i wpływu ciśnienia na przewodnictwo cieplne [167] wzięto z prac Bridgmana. Aparatura ciśnieniowa stosowana w tych pomiarach została opisana w rozdz. III.1.1.

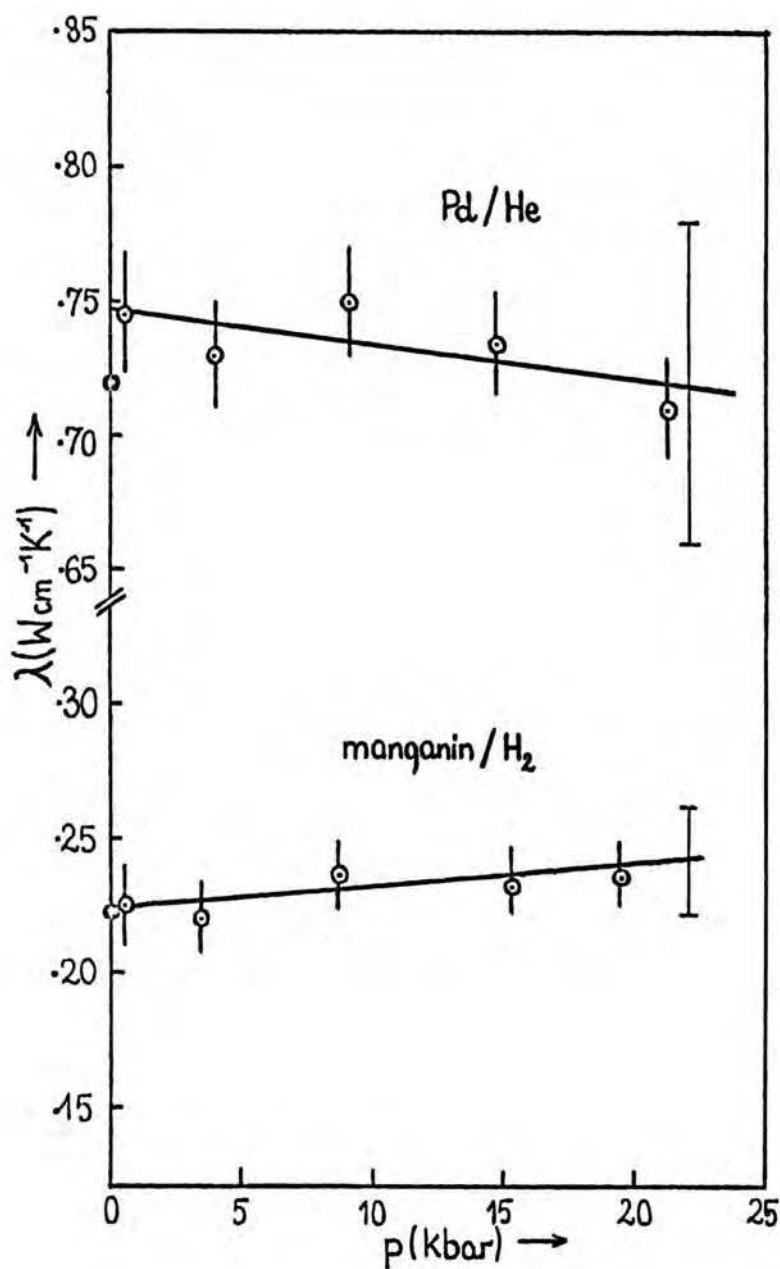
IV.3. WYNIKI I DYSKUSJA

Poprawność metody została sprawdzona poprzez pomiar przewodnictwa cieplnego dwóch metali o znanym przewodnictwie cieplnym. Jednym był manganin, który jest słabym przewodnikiem ciepła wśród metali. Rozpuszczalność wodoru w tym metalu w ciągu czasu potrzebnego na przeprowadzenie eksperymentu jest zanedbywalnie mała. Drugim metalem był pallad o nominalnej czystości 99,9%. Aby uniknąć utworzenia fazy wodorkowej zastosowano zamiast wodoru hel. Wyniki pomiaru są przedstawione na rys. 46. Doświadczalne przebiegi przybliżono zależnością liniową o postaci:

$$\lambda/p = \lambda_0 \cdot /1 + \beta_\lambda p/. \quad /58/$$

Wielkości λ_0 i β_λ są stałymi, które wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów. Wartości λ_0 odpowiadające przewodnictwu cieplnemu pod zerowym ciśnieniem wynoszą 0,747 i 0,224 $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, odpowiednio dla palladu i manganinu. Różnica między tymi wartościami a otrzymanymi przy pomocy bardziej precyzyjnych metod /odpowiednio 0,720 [168] i 0,222 [169]/ mieści się w granicy maksymalnego /10%/ błędu doświadczalnego. Współczynnik przewodnictwa cieplnego wyznaczony w tych pomiarach wynosi, odpowiednio dla Pd i manganinu, $-1,8$ i $+3,0 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$. To są typowe dla metali wartości /rzędu 10^{-6} bar^{-1} /; niestety brak w literaturze danych odnośnie tego współczynnika tych metali, wobec czego nie można zrobić żadnego porównania.

Wyniki tego testu można traktować jako świadectwo, że bezwzględne



Rys.46 Zależność ciśnieniowa przewodnictwa cieplnego czystego palladu /w helu/ i manganinu /w wodorze/ w temperaturze 25°C. Zaznaczony jest maksymalny błąd doświadczalny oraz dokładne wartości λ przy zerowym ciśnieniu

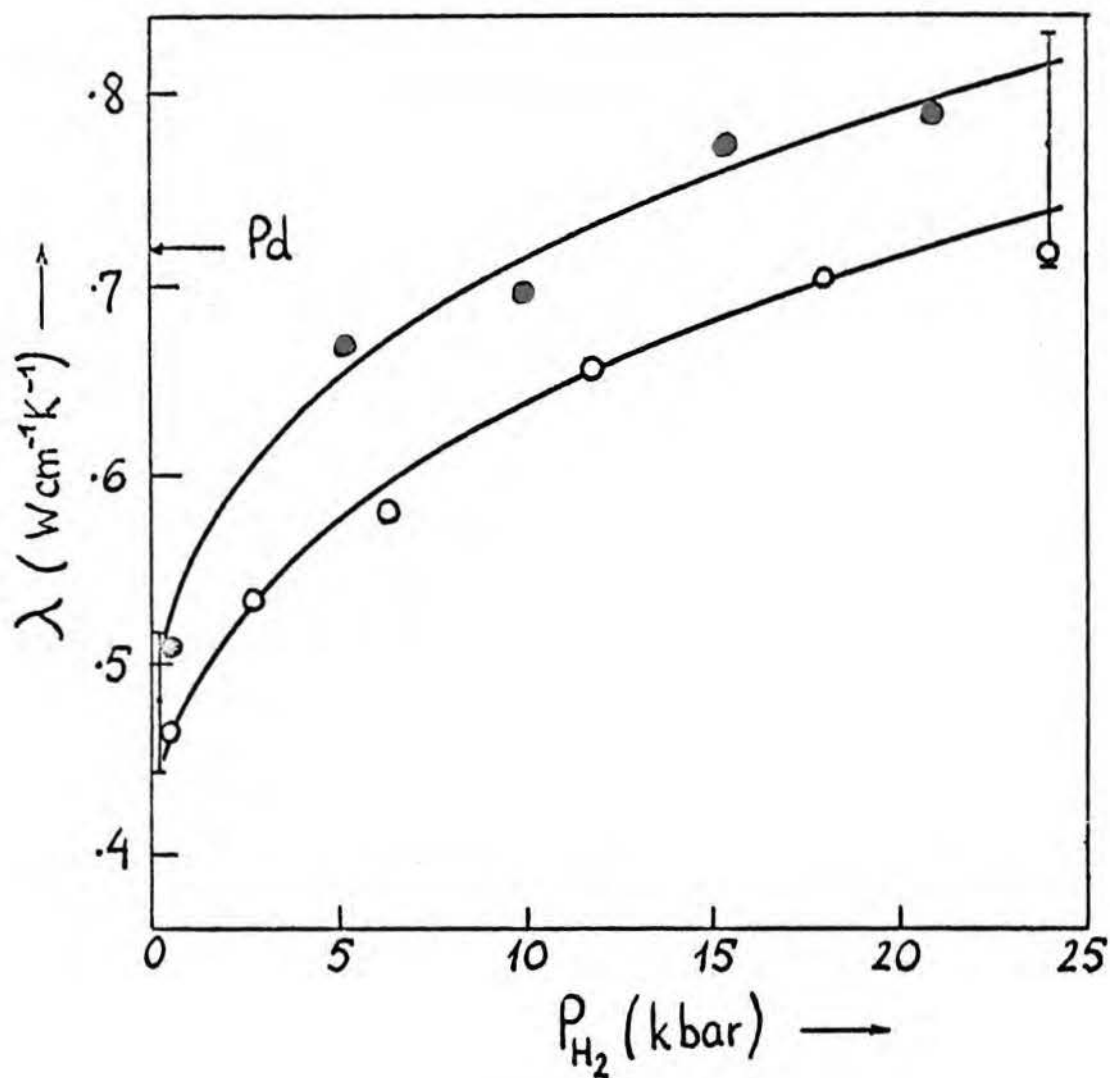
wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego, otrzymane przy pomocy zaproponowanej tu metody, są poprawne w granicach 10% błędu gdy wartości tego współczynnika leżą w przedziale od 0,2 do 0,7 $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Jednakże można stwierdzić, że błąd określenia trendu zmian przewodnictwa cieplnego pod ciśnieniem w poszczególnych eksperymentach jest mniejszy, rzędu 2%.

Wyniki pomiaru przewodnictwa cieplnego układu pallad+wodór są przedstawione na rys. 47. Wzięto pod uwagę ok. 5% wzrost wymiarów próbki palladowej w wyniku nawodorowania [41]. Proces absorpcji wodoru można było kontrolować czułym pomiarem oporu elektrycznego tej samej próbki /w tym samym eksperymencie można mierzyć przewodnictwo cieplne, opór elektryczny i siłę termoelektryczną/.

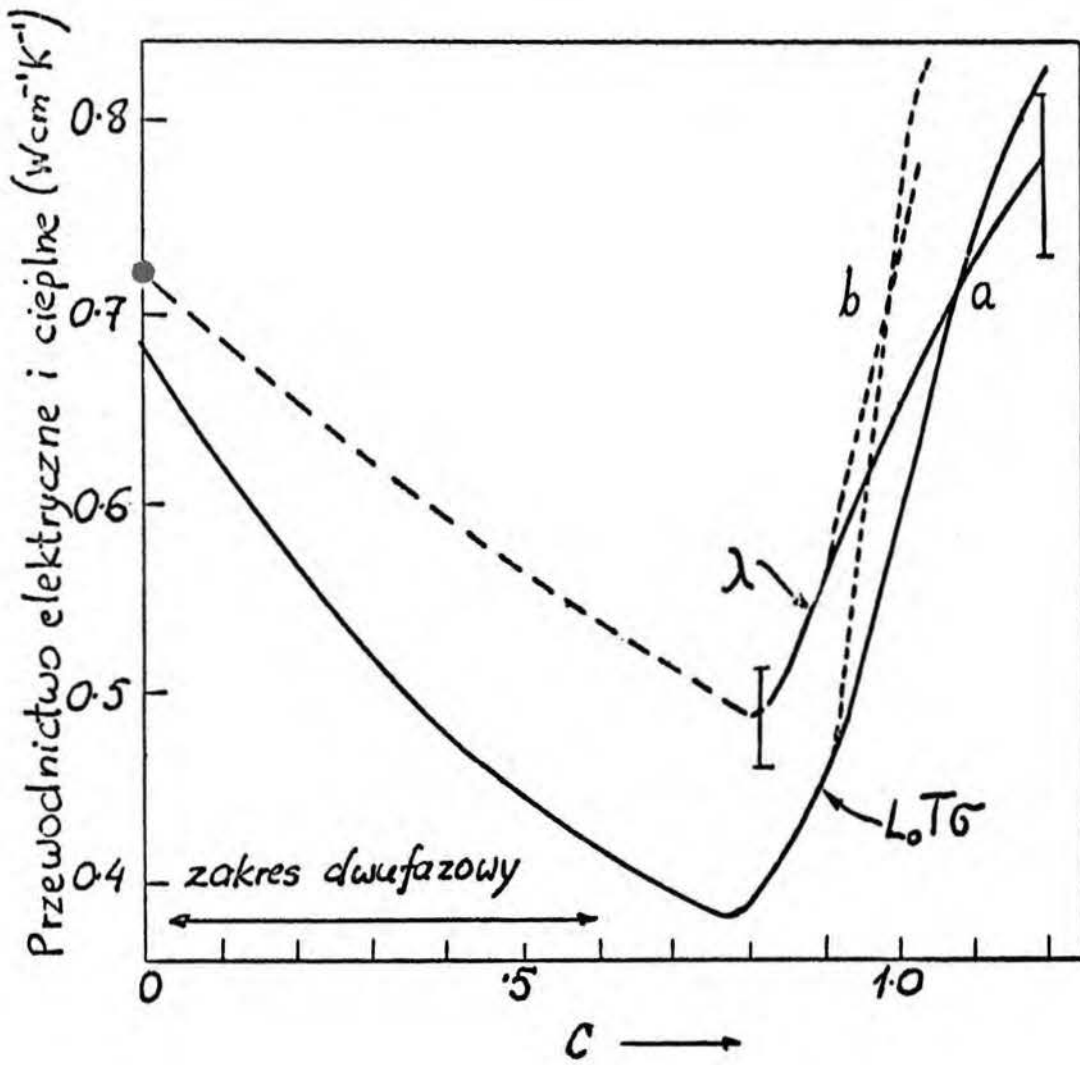
Czas potrzebny na osiągnięcie stanu stacjonarnego po kolejnej zmianie ciśnienia był rzędu kilku godzin. Różnicę między wynikami dwóch różnych pomiarów widocznych na rys. 47 przypisać należy niedokładności określenia odległości między spojeniami termopar. Maksymalny błąd doświadczalny jest na rysunku zaznaczony pionowymi odcinkami. Zaznaczono strzałką wartość λ czystego palladu w zerowym ciśnieniu, wziętą z pracy Laubitza i Matsumury [168].

Na rys. 48 przedstawiona jest wygładzona i będąca uśrednieniem obu pomiarów zależność współczynnika przewodnictwa cieplnego stopów Pd + H, PdH_c , od zawartości wodoru, c . W zakresie niskich stężeń wodoru zaznaczono hipotetyczny przebieg λ/c . Ekstrapolując zmierzoną i wygładzoną zależność stosunku Wiedemanna-Frantza $\lambda/c / \sigma/c / T$, rys. 49, do stężenia $c=0,6$ i korzystając z danych przewodnictwa elektrycznego, σ/c , /p. rozdz. III.1.3./ otrzymano zależność λ/c w przedziale $0,6 < c < 0,85$. Przez analogię do zachowania się przewodnictwa elektrycznego w obszarze dwufazowym, $0,03 \lesssim c \lesssim 0,6$ [101], założono monotoniczną zmienność λ/c w tym przedziale.

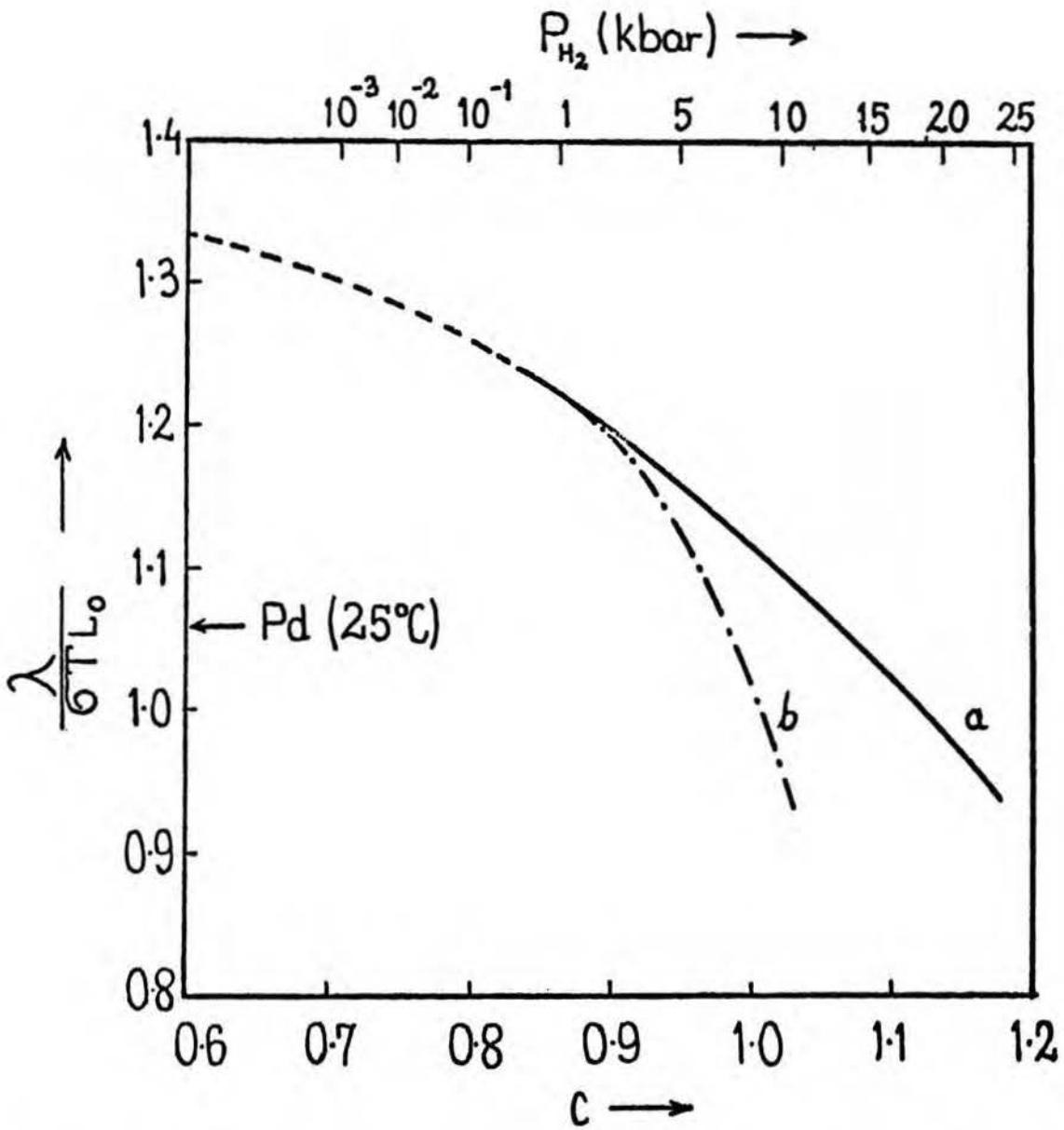
Zawartości wodoru w zakresie wysokociśnieniowym były obliczone



Rys.47 Przewodnictwo cieplne układu Pd+H w zależności od ciśnienia wodoru, w temperaturze 25°C



Rys.48 Przewodnictwo ciepłne λ i elektryczne $L_0T\sigma$ układu Pd+H jako funkcja zawartości wodoru, w temperaturze 25°C



Rys.49 Zależność stosunku Wiedemanna-Franza $\lambda/\sigma T L_0$ stopów PdH_c od zawartości wodoru, w temperaturze $25^\circ C$

przy pomocy ekstrapolacyjnej procedury opisanej w rozdz. III: krzywa a: wg wyr. /16a/, krzywa b: wg wyr. /23a/. 48 pokazano także dla porównania z przewodnictwem cieplnym na rys. 48 zależność od zawartości wodoru przewodnictwa elektrycznego, σ . Ścisłej, przedstawiono nie σ/c lecz wielkość proporcjonalną do niego: $L_0 T \sigma$, gdzie L_0 jest liczbą Lorentza. Wielkość $L_0 T \sigma$ jest klasyczną, wysokotemperaturową granicą przewodnictwa cieplnego metali. Do tej pory nie przeprowadzono żadnych pomiarów temperaturowej zależności przewodnictwa cieplnego wodoru palladu, autorowi także nie są znane żadne prace na ten temat odnośnie innych układów wodorowych. W tej sytuacji nie jest możliwe przeprowadzenie szczegółowej analizy otrzymanych wyników, tj. przede wszystkim wydzielenie elektronowego λ_e i fononowego λ_f udziału w całkowitym, mierzonym przewodnictwie cieplnym. Jeden aspekt tego zagadnienia można jednakże naświetlić.

Maksymalna dostępna energia fononów w wodoru palladu jest około dwukrotnie większa niż energia kT w temperaturze pokojowej [126]. Zatem można stwierdzić, że temperatura pokojowa jest względnie niską temperaturą z punktu widzenia PdH, podczas gdy z punktu widzenia czystego palladu temperatura ta jest temperaturą wysoką. W tym przypadku maksymalna energia fononów jest w przybliżeniu równa kT i w konsekwencji $\lambda_{Pd} \approx L_0 T \sigma_{Pd}$. Jak wspomniano we wstępie, rozdz. I.4.2., w niskich temperaturach elektrony mogą być nieelastycznie rozpraszane przez wysokoenergetyczne fonony [33], co w przypadku stopów PdH₀ w temperaturze pokojowej prowadzi do tego, że elektronywne przewodnictwo cieplne jest wyraźnie mniejsze od wysokotemperaturowej granicy $L_0 T \sigma$.

Jednakże widać na rys. 48, że w szerokim zakresie stężeń wodoru mierzone przewodnictwo cieplne λ jest większe niż $L_0 T \sigma$. Można przypuszczać, że to wynika z dużego udziału fononowego przewodnictwa cieplnego λ_f . Można przypuszczać także, że przewodnictwo fononowe λ_f jest w wodoru palladu większe w porównaniu z palladem,

gdyż, jak wiadomo, widmo fononowe sięga w wodorku palladu dwukrotnie wyższych energii w porównaniu z czystym palladem, a w wysokich temperaturach $\lambda_f \sim (h \nu)^3 / T$, tj. jest proporcjonalne do sześciangu średniej energii drgań sieci [34].

Metodyka pomiaru przewodnictwa cieplnego metali w środowisku sprężonego gazu /rozdż. IV.2/ raz wyniki doświadczalne /rozdż. IV.3/ zostały opublikowane w czasopiśmie Journal of Physics E: Scientific Instruments pod tytułem "Measurement of Heat Conductivity of Metals in an Environment of Compressed Gas. The Palladium/Hydrogen System up to 24 kbar at 25°C" [142].

V PODSUMOWANIE

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania przewodnictwa elektrycznego układów $\text{Pd}_{1-x}\text{H}_x$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x\text{H}_c$: w zakresie ciśnienia gazowego wodoru 1 bar + 25 kbar /25°C/ oraz w zakresie temperatury 4 + 300 K.

Opracowano metodykę pomiaru in situ przewodnictwa cieplnego metali w środowisku gazowym w warunkach wysokociśnieniowych. Zastosowano ją m.in. do badań palladu w wodorze.

Pomiary dostarczyły następujących danych doświadczalnych:

1. zależność oporu elektrycznego stopów typu $\text{Pd}_{1-x}\text{Ms}_x\text{H}_c$ od zawartości wodoru, c , w temperaturze pokojowej /25°C/; w szerokim zakresie wartości c /rys. 16 i 15/;
2. zależność resztkowego oporu stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ od zawartości wodoru /rys. 26/;
3. zależność temperaturową oporu stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ w zakresie od 4 do 300 K /rys. 17+24, 27/;
4. rozpuszczalność wodoru w stopach $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ w zakresie od 30 bar do 10 kbar, w temperaturze 25°C /rys. 30/;
5. zależność przewodnictwa cieplnego wodoru palladu od stężenia wodoru w temperaturze 25°C /rys. 48/;
6. wpływ ciśnienia hydrostatycznego na opór elektryczny stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ i $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ / $c \approx 0,6-x$ /, /rys. 9/;

Najważniejsze wyniki doświadczalne są następujące:

- ad 1. W temperaturze pokojowej obserwuje się maksimum oporu we wszystkich stopach w pobliżu składu $c = 0,75$. W zakresie niskich stężeń wodoru / $c < 0,5$ / kształt zależności oporu od stężenia wodoru silnie zależy od zawartości metalu szlachetnego /rys. 15 i 16/.
- ad 2. Resztkowy opór badanych stopów $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_c$ osiąga maksymalną wartość przy składzie $c \approx 0,65$ i ostro maleje przy dalszym wzroście c . Ekstrapolowany do stechiometrii / $c=1$ / opór wodoru palladu jest bardzo bliski zera. Dodanie niewielkich ilości

wodoru $/c < 0,2/$ do stopu $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ znacznie obniża jego opór resztkowy /rys. 26/.

- ad 3. W przypadku stopów o średniej zawartości wodoru $/0,5 < c < 0,9/$ obserwuje się anomalne zachowanie się oporu w zakresie temperatur $50 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ /rys. 17 + 19/. Powyżej składu $c=0,9$ anomalia zanika, jednakże temperaturowa zależność oporu nie daje się opisać wzorem Blocha - Grüneisena /rys. 42/. Anomalia jest najwyraźniejsza w stopach PdH_c , wzrost zawartości srebra stopniowo anomalię usuwa /rys. 17 + 20/. W wyższych temperaturach oporność fononowa jest proporcjonalna do temperatury oraz, powyżej składu $c \approx 0,6-x$, do stężenia wodoru /rys. 25/. Obecność wodoru powoduje zniesienie niskotemperaturowego $/\approx 15 \text{ K}/$ minimum oporu, obserwowanego w stopie $\text{Pd}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ /rys. 27/.
- ad 4. Rozpuszczalność wodoru w stopach $\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x$ w temperaturze 25°C rośnie liniowo z logarytmem lotności wodoru gdy $c \ll 1$. Wzrost zawartości złota obniża rozpuszczalność wodoru /rys. 30/. Sądząc na podstawie zmian oporu elektrycznego wodór jest w niewielkim stopniu absorbowany przez stopy $\text{Pd}_{1-x}\text{Ms}_x$ nawet gdy $x \approx 0,9$ /rys. 14/.
- ad 5. Przewodnictwo cieplne wodorku palladu $\text{PdH}_{0,85}$ jest blisko dwukrotnie niższe niż przewodnictwo czystego palladu, lecz silnie rośnie z dalszym wzrostem stężenia wodoru /rys. 48/. Stwierdzono znaczne odstępstwa od prawa Wiedemanna-Franza /rys. 49/, które przypisano zachodzeniu niesprężystych rozpraszania elektronów na fononach optycznych oraz udziałowi przewodnictwa fononowego.
- ad 6. Pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego opór wszystkich badanych stopów maleje, jednakże te zmiany są znacznie mniejsze, za wyjątkiem najuboższych w pallad stopów, od zmian wywołanych absorpcją wodoru /rys. 9/.

W celu wyjaśnienia faktów doświadczalnych wymienionych w punktach 1, 2 oraz niektórych z punktu 3, zaproponowano prosty model pasmowy, którego najbardziej podstawowe założenia są następujące:

- a. istnienie dwóch nakładających się pasm energetycznych /s i d/ różniących się znacznie gęstością stanów,
- b. gęstość stanów na poziomie Fermiego maleje ze wzrostem koncentracji elektronów walencyjnych, powyżej koncentracji 10,6 e/atom metalu, co odpowiada warunkowi $x+c \approx 0,6$, gęstość stanów jest stała,
- c. przyczynek do oporności od wszystkich mechanizmów rozpraszania jest addytywny,
- d. oporność wodoru jest sumą oporności związanych z nieporządkiem podsieci metalu, podsieci wodorowej, drgań termicznych atomów metalu i atomów wodoru.

Założono konkretny rozdział atomów wodoru pomiędzy luki okta- i tetraedryczne w niskich i wysokich temperaturach. W efekcie wypadkowa oporność stopów $Pd_{1-x}Ni_xH_c$ przyjęła postać:

$$\begin{aligned} \rho_{M+H}/c, T/ &= A_{M,0}^{ss} \cdot x/1-x/ + A_{M,0}^{sd} \cdot x^2/1-x//0,6-x-c/ + \\ &+ A_{H,0}^{ss} \cdot [c^{okt}/T/(1-c^{okt}/T/) + c^{tet}/T/(1-\frac{1}{2}c^{tet}/T/)] \\ &+ \rho_{M+H,f}/c, T/ \end{aligned} \quad 59 /$$

przy czym w wyższych temperaturach:

$$\begin{aligned} \rho_{M+H,f}/c, T/ &= A_{M,f}^{ss} \cdot T + A_{M,f}^{sd} \cdot /0,6-x-c/.T + A_{H,f}^{ss} \cdot c.T + A_{H,f}^{sd} \cdot /0,6-x-c/. \\ &\cdot c.T \end{aligned} \quad /60/$$

W powyższym wyrażeniu występuje explicité siedem parametrów dopasowania oraz jeszcze jeden $\mathcal{E}/NT/$ lub $\mathcal{E}/WT//$ w zależności $c^{okt}/c/$ /p. rozdz. III.4.2/. Wydawać by się mogło, że tak duża liczba parametrów umożliwia odtworzenie dowolnej doświadczalnej zależności

$\rho_{M+H}/c, T/$. Jednakże wbrew pozorom swoboda wyboru wartości tych parametrów była ograniczona, gdyż poszczególne parametry dobierano tak aby uzyskać zgodność z określoną partią materiału doświadczalnego. I tak: parametry $A_{M,0}^{ss}$ i $A_{M,0}^{sd}$ określono przez dopasowanie do

krzywej oporu pozostałościowego stopów $Pd_{1-x}Ms_x$ nie zawierających wodoru; $A_{H,O}^{SS}$ i $\epsilon/NT/$ przez dopasowanie do krzywej oporu pozostałościowego stopów PdH_c , a $\epsilon/WT/$ przez dopasowanie do krzywej oporu strukturalnego stopów PdH_c w odmianie wysokotemperaturowej; $A_{M,f}^{SS}$ i $A_{M,f}^{sd}$ przez dopasowanie do krzywej oporności fononowej stopów $Pd_{1-x}Ms_x$; $A_{H,f}^{SS}$ przez dopasowanie do krzywej oporności fononowej stopów $Pd_{1-x}Ag_xH_c$ w zakresie $x+c > 0,6$; i wreszcie $A_{H,f}^{sd}$ przez dopasowanie do oporności fononowej stopów $Pd_{0,77}Ag_{0,23}H_c$.

Trzeba podkreślić, że wartości tych parametrów tak wybrane zostały w niezmienionej postaci użyte do obliczeń pełnej oporności całego układu $Pd_{1-x}Ms_xH_c$.

Obliczono następujące zależności:

1. oporność wodorową w niskich i wysokich temperaturach /rys. 33 i 36/ ,
2. oporność strukturalną odmiany NT stopów $Pd_{1-x}Ms_xH_c$ /rys.34/ ,
3. oporność w temperaturze pokojowej stopów $Pd_{1-x}Ms_xH_c$ w obszarze fazy α /rys. 38/ ,
4. oporność stopów PdH_c w temperaturze ponadkrytycznej /rys. 39/ ,
5. temperaturową zależność oporności stopów PdH_c w obszarze anomalii /rys. 41/ .

Ponadto obliczenia są zgodne z doświadczalną zależnością oporności fononowej stopów $Pd_{1-x}Ms_xH_c$ w zakresie niższych stężeń wodoru /rys. 25/.

Stwierdzony fakt, że obliczone w ten sposób zależności są jakościowo zgodne z wynikami doświadczalnymi świadczyć może, że zaproponowany model nadaje się do opisu przewodnictwa elektrycznego układów typu pallad+metal szlachetny+wodór.

Wnioski wynikające ze stwierdzonej zgodności modelu z eksperymentem są następujące:

1. maksima oporności strukturalnej stopów $Pd_{1-x}Ms_xH_c$ obserwowane w zakresie $0,65 \lesssim c \lesssim 0,75$ są związane ze zmiennym zapełnieniem

luk okta- i tetraedrycznych. W niskich temperaturach /odmiana NT/ stop o stechiometrycznej zawartości wodoru, $Pd_{1-x}M_s x^H$ ma strukturę krystaliczną typu chlorku sodu, tzn. wszystkie luki oktaedryczne są zapełnione a wszystkie luki tetraedryczne puste. W wyższych temperaturach /odmiana WT/ przy tym składzie / $c=1$ / zapełniona jest mała ilość luk tetraedrycznych;

2. charakterystyczna zależność oporu elektrycznego stopów $Pd_{1-x}M_s x^H c$ od zawartości wodoru w zakresie niskich składów / $c < 0,6-x$ /, np. oscylacje oporności /rys. 15, 16/, wynika z zachodzenia szeregu rodzajów rozpraszania międzypasmowych, $s \rightarrow d$;

3. oporność fononowa jest proporcjonalna do stężenia wodoru, a względny przyczynik pochodzący od podsieci atomów metalu jest niewielki. Rozpraszanie na fononach optycznych $\frac{h}{k} v_{sr} \approx 700 \text{ K}$ w dużej mierze określa tę oporność w zakresie wyższych stężeń wodoru;

4. anomalia oporu w niskich temperaturach jest konsekwencją różnicy oporności odmiany nisko- i wysokotemperaturowej, ta z kolei wynika z różnicy struktury krystalicznej obu odmian. Przy wzroście temperatury następuje ciągłe przejście od struktury krystalicznej odmiany NT do struktury odmiany WT. Różnica tych struktur zanika przy wyższych stężeniach wodoru, co powoduje zanik anomalii.

Dodatek ⁺

Ostatnio w Bull.Am.Phys.Soc. /Ser.II, 20, 421 /1975// zamieszczone zostało kilkunastowierszowe streszczenie referatu M.H.Mueller et al., dotyczącego badań neutronograficznych wodoru palladu w zakresie wysokich stężeń wodoru $/0,6 \leq c \leq 0,92/$. Z treści tej notatki wynika, że autorzy nie zaobserwowali widocznej różnicy w strukturze krystalicznej wodoru przy przejściu od wysokich $/300\text{ K}/$ do niskich $/30\text{ K}/$ temperatur, a także wyniki, zdaniem autorów, świadczą o zupełnie nieznacznym obsadzeniu luk tetraedrycznych w całym zakresie temperatur. Konkluzje te są sprzeczne z interpretacją podobnych, lecz dawno przeprowadzonych, pomiarów Schindlera et al. [12] i podważają podstawy zaproponowanego przez autora niniejszej pracy w roku 1972 [140] i w nieco zmodyfikowanej postaci w roku 1973 [171] modelu /p. rozdz. III.4.2/, opisującego zmienność obsadzenia luk okta- i tetraedrycznych. Treść omawianej notatki wzbudza kilka wątpliwości, w związku z czym, do czasu opublikowania pełnej wersji pracy Muellera et al. trudno jest o pełniejsze ustosunkowanie się do wyników ich badań.

⁺ dołączony po napisaniu niniejszej pracy.

Literatura cytowana

- /1/ R.Kubo; J.Phys.Soc.Japan, 12, 570 /1957/,
- /2/ R.Kubo; Lect.Theor.Phys., 1, /1959/,
- /3/ H.Nakano; Progr.Theor.Phys., 15, 77 /1956/,
- /4/ A.H.Wilson; "The Theory of Metals", Cambridge Univ.Press,
London 1953,
- /5/ M.Lax; Phys.Rev., 109, 1921 /1958/,
- /6/ M.F.Mott, H.Jones; "The Theory of the Properties of Metals and
Alloys", Oxford Univ. Press, London 1936,
- /7/ N.F.Mott; Proc.Phys.Soc., 47, 571 /1935/,
- /8/ N.F.Mott; Adv.Phys., 13, 325 /1964/,
- /9/ W.F.Nemőenko; Metallofizika, 29, 125 /1970/,
- /10/ J.A.Pryde, I.S.T.Tsong; Acta Met., 19, 1333 /1971/,
- /11/ G.Bambakidis, R.J.Smith, D.A.Otterson; phys.stat.sol. /a/,
26, 53 /1974/,
- /12/ A.I.Schindler, R.J.Smith, E.W.Kammer; Proc.Xth Int.Congr.Refrig.
Copenhagen 1959,
- /13/ D.M.Nace, J.G.Aston; J.Am.Chem.Soc., 79, 3623 /1957/,
- /14/ S.Zepeda, F.D.Manchester; J.Low Temp.Phys., 4, 127 /1971/,
- /15/ F.M.Mueller, A.J.Freeman, J.O.Dimmock, A.M.Furdyna; Phys.Rev.,
B 1, 4617 /1970/,
- /16/ B.R.Coles, J.C.Taylor; Proc.Roy.Soc., 267 A, 139 /1962/,
- /17/ L.R.Edwards, C.W.Chen, S.Legvold; Sol.State Comm., 8, 1403 /1970/,
- /18/ J.A.Rowlands, D.Grieg, P.Blood; J.Phys.F, 1, L 29 /1971/,
- /19/ H.M.Ahmad, D.Grieg; Phys.Rev.Lett., 32, 833 /1974/,
- /20/ T.Rowland, N.E.Cusack; R.G.Ross; J.Phys.F, 4, 2189 /1974/,
- /21/ F.Y.Fradin; Phys.Rev.Lett., 33, 158 /1974/,
- /22/ M.J.Kim, W.F.Flanagan; Acta Met., 15, 747 /1967/,
- /23/ A.H.Wilson; Proc.Roy.Soc., A 167, 580 /1938/,
- /24/ L.Colquitt; J.Appl.Phys. 36, 2454 /1965/,

- /25/ W.R.G.Kemp, P.G.Klemens, A.K.Sreedhar, G.K.White; Proc.Roy.Soc. 233 A, 480 /1955/,
- /26/ N.V.Volkenstein, V.P.Dyakina, V.E.Starcev; phys.stat.sol. /b/, 57, 9 /1973/,
- /27/ A.I.Schindler, M.J.Rice; Phys.Rev., 164, 759 /1967/,
- /28/ A.P.Murani; Phys.Rev.Lett., 33, 91 /1974/,
- /29/ C.W.Chen, L.R.Edwards, S.Legvold; phys.stat.sol., 26, 611 /1968/,
- /30/ H.Gaertner, A.R.Harvey, S.Legvold, L.R.Edwards; Sol.State Comm. 8, 2073 /1970/,
- /31/ S.I.Masarov; Fiz.Met.Metalloved., 13, 166 /1962/,
- /32/ Y.Kagan, A.P.Žernov; Z.Eksp.Teor.Fiz., 50, 1107 /1966/,
- /33/ P.G.Klemens; w "Thermal Conductivity", wyd. R.P.Tye, Academic Press, London, New York 1969, vol.1, str. 2,
- /34/ P.G.Klemens; Solid State Physics, 7, 1 /1958/,
- /35/ F.A.Lewis; "The Palladium-Hydrogen System", Academic Press, London/New York 1967,
- /36/ E.Wicke, G.H.Nernst; Ber.Buns.phys.Chem., 68, 224 /1964/,
- /37/ F.Krüger, G.Gehm; Ann.Phys./Leipzig/, 5, 190 /1935/,
- /38/ R.J.Smith, D.A.Otterson; J.Phys.Chem.Solids, 31, 181 /1970/,
- /39/ T.Skośkiewicz, A.W.Szafański, W.Bujnowski, B.Baranowski; J.Phys.C, 7, 2670 /1974/,
- /40/ W.H.Oates, T.B.Flanagan; Nature, Phys.Sci., 231, 19a /1971/,
- /41/ B.Baranowski, S.Majchrzak, T.B.Flanagan; J.Phys.F, 1, 258 /1971/,
- /42/ L.J.Gillespie, L.S.Galstaun; J.Am.Chem.Soc., 58, 2565 /1936/,
- /43/ Y. De Ribaupierre, F.D.Manchester; J.Phys.C, 7, 2126 /1974/,
- /44/ H.Brodowsky; Z.phys.Chem.N.F., 44, 129 /1965/,
- /45/ H.Brodowsky, E.Poeschel; Z.phys.Chem.N.F., 44, 143 /1965/,
- /46/ A.Maeland, T.B.Flanagan; J.Phys.Chem., 69, 3575 /1965/,
- /47/ A.W.Carson, F.A.Lewis; Trans.Faraday Soc., 63, 1453 /1967/,
- /48/ R.Burch, R.G.Buss; Sol.State Comm., 15, 407 /1974/,
- /49/ J.A.S.Green, F.A.Lewis; Trans. Faraday Soc., 62, 971 /1966/,
- /50/ F.A.Lewis, W.D.McFall, W.C.Witherspoon; Z.phys.Chem.N.F., 84,
31 /1973/.

- /51/ T.C.Witherspoon, W.D.McFall, F.A.Lewis; Nature phys.Sci.,
242, 44 /1973/,
- /52/ A.C.Makrides; J.Phys.Chem., 68, 2160 /1964/,
- /53/ P.S.Perminov, A.A.Orlov, A.N.Frumkin; Dokl.Akad.Nauk SSSR,
84, 749 /1952/,
- /54/ A.W.Carson, F.A.Lewis, W.H.Schurter; Trans.Faraday Soc., 63,
1447 /1967/,
- /55/ J.R.Lacher; Proc.Roy.Soc., 161 A, 525 /1937/,
- /56/ R.Burch; Trans.Faraday Soc., 66, 736 /1970/,
- /57/ R.Burch; Trans.Faraday Soc., 66, 749 /1970/,
- /58/ G.Nelin; phys.stat.sol. /b/, 45, 527 /1971/,
- /59/ J.M.Rowe, J.J.Rush, L.A.De Graaf, G.A.Ferguson; Phys.Rev.Lett.
29, 1250 /1972/,
- /60/ J.E.Worsham, M.K.Wilkinson, C.G.Shull; J.Phys.Chem.Solids,
3, 303 /1957/,
- /61/ J.Bergsma, J.A.Goedkoop; Physica, 26, 744 /1960/,
- /62/ G.A.Ferguson, A.I.Schindler, T.Tanaka, T.Morita; Phys.Rev.,
137 A, 483 /1965/,
- /63/ C.A.Mackliet, A.I.Schindler; Phys.Rev., 146, 463 /1966/,
- /64/ I.R.Entin, V.A.Somenkov, J.S.Umanskij, A.A.Čertkov, S.S.Sil-
stejn; Fiz.Tv.Tela, 15, 2768 /1973/,
- /65/ P.M.Lee; J.Phys.C, 2, 2089 /1969/,
- /66/ D.L.Rogers, C.Y.Fong; Phys.Lett., 39 A, 345 /1972/,
- /67/ S.Tewari; Sol.State Comm., 11, 1157 /1972/,
- /68/ F.E.Hoare, J.C.Matthews, J.E.Walling; Proc.Roy.Soc.A, 216,
502 /1953/,
- /69/ Y.C.Yu, W.E.Spicer; Phys.Rev., 169, 497 /1968/,
- /70/ J.K.Vuillemin, M.G.Priestley; Phys.Rev.Lett., 14, 307 /1965/,
- /71/ J.J.Vuillemin; Phys.Rev., 144, 396 /1966/,
- /72/ L.R.Windmiller, J.B.Ketterson, S.Hornfeld; Phys.Rev. B, 3,
4213 /1971/,
- /73/ N.E.Alekseevskij, G.E.Karstens, V.V.Možaer; Ž.Eksp.Teor.Fiz.,
19, 1333 /1964/;

- /74/ C.R.Brown, J.P.Kalejs, F.D.Manchester, J.M.Pure; Phys.Rev.B, 4458 /1972/,
- /75/ J.S.Dugdale, A.M.Guenault; Phil.Mag. 13, 503 /1966/,
- /76/ E.H.Sondheimer; Proc.Roy.Soc. 193 A, 484 /1948/,
- /77/ B.Svensson; Ann.Phys. /Leipzig/, 14, 699 /1932/,
- /78/ F.E.Hoare, B.Yates; Proc.^Roy.Soc. 240 A, 42 /1957/,
- /79/ H.Motgomery, G.P.Pells, M.W.Wray; Proc.Roy.Soc., 301, 261/1967/
- /80/ B.F.Schmiat, D.W.Lynch; Phys.Rev., 3, 4015 /1971/,
- /81/ S.A.Nemnonov, M.F.Sorokina; Fiz.Met.Metalloved., 32, 528 /1971/
- /82/ H.P.Myers, L.Wallden, A.Karlsson; Phil.Mag., 18, 725 /1968/,
- /83/ A.Karlsson, H.P.Myers, L.Wallden; Sol.State Comm., 2, 971/1967/
- /84/ S.Hüfner, G.K.Wertheim, J.H.Wernick, A.Melera; Sol.State Comm., 11, 259 /1972/,
- /85/ C.Norris, H.P.Myers; J.Phys.F, 1, 62 /1971/,
- /86/ C.Norris, P.O.Nilsson; Sol.State Comm., 6, 649 /1968/,
- /87/ J.Hedman, M.Klasson, R.Nilsson; Phys.Scripta, 4, 195 /1971/,
- /88/ G.M.Stock, R.W.Williams, J.S.Faulkner; J.Phys.F, 3, 1688 /1973/
- /89/ B.R.Coles; Proc.Roy.Soc., 65 B, 221 /1952/,
- /90/ B.Svensson; Ann.Phys./Leipzig/, 18, 299 /1933/,
- /91/ I.R.Harris, M.Cordey-Hayes; J.Less-Common Met., 16, 223 /1968/,
- /92/ G.Longworth; J.Phys.C, Met.Phys.Suppl.No1, S 81 /1970/,
- /93/ M.F.Sorokina, S.A.Nemnonov, V.G.Zyryanov; Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Fiz., 36, 429 /1971/,
- /94/ M.Cordey-Hayes, I.R.Harris; Phys.Lett. 24 A, 80 /1967/,
- /95/ H.Frieske, E.Wicke; Ber.Buns.phys.Chem., 76, 846 /1972/,
- /96/ A.C.Switendick; Ber.Buns.phys.Chem., 76, 535 /1972/,
- /97/ A.C.Switendick; Int.J.Quant.Chem., No 5, 459 /1971/,
- /98/ J.Friedel; Nuovo Cim. Suppl. 7, 287 /1958/,
- /99/ T.Tsuchida; J.Phys.Soc.Jap., 18, 1016 /1963/,
- /100/ W.Geibel; Z.anorg.Chem., 70, 240 /1911/,
- /101/ T.B.Flanagan, F.A.Lewis; Z.phys.Chem.N.F., 27, 104 /1961/,

- /102/ T.Skośkiewicz, B.Baranowski; phys.stat.sol. 30, K 33 /1968/,
/103/ N.S.Ho, F.D.Manchester; Can.J.Phys. 46, 1341 /1968/,
/104/ C.T.Haywood, L.Verdini; Can.J.Phys. 46, 2065 /1968/,
/105/ D.M.Nace, J.G.Aston; J.Am.Chem.Soc. 79, 3627 /1957/,
/106/ H.C.Jamieson, F.D.Manchester; J.Phys.F 2, 323 /1972/,
/107/ H.Brodowsky; 67.Hauptversammlung d.Deutsch.Buns.phys.Chem.,
Augsburg 1968,
/108/ T.Skośkiewicz; praca doktorska, IChF PAN, 1969,
/109/ E.Schmidbauer; Thesis, Ludwig-Maximilians Univ., München 1966,
/110/ T.Skośkiewicz; phys.stat.sol. /b/ 59, 329 /1973/,
/111/ G.Bambakidis, R.J.Smith, D.A.Otterson; Phys.^Rev. 177, 1044/1969
/112/ J.C.Barton, F.A.Lewis, I.Woodward; Trans.Faraday Soc. 59, 1201
/1963/,
/113/ B.Baranowski, R.Wiśniewski; J.Phys.Chem.Solids 29, 1275 /1968/,
/114/ B.Baranowski, R.Wiśniewski; phys.stat.sol. 35, 593 /1969/,
/115/ G.Rosenhall; Ann.Phys./Leipzig/, 24, 297 /1935/,
/116/ T.Skośkiewicz; phys.stat.sol./a/ 11, K 123 /1972/,
/117/ T.Skośkiewicz, A.W.Szafranski, B.Baranowski; phys.stat.sol./b/
59, K 135 /1973/,
/118/ B.Stritzker; Z.Phys. 268, 261 /1974/,
/119/ B.N.Ganguly; Z.Phys. 265, 433 /1973/,
/120/ S.Auluck; Lett.Nuovo Cim. 7, 545 /1973/,
/121/ B.Baranowski, T.Skośkiewicz, A.W.Szafranski; Fiz.Nizk.Temp. 1,
616 /1975/,
/122/ S.Pal; J.Phys.F 1, 588 /1971/,
/123/ J.M.Rowe, J.J.Rush, H.G.Smith, M.Mosteller, H.E.Floto; Phys.
Rev.Lett. 33, 1297 /1974/,
/124/ A.P.Müller, B.N.Brockhouse; Phys.^Rev.Lett, 20, 798 /1968/,
/125/ I. Rayne; Phys.Rev. 118, 1545 /1960/,
/126/ M.R.Chowdhury, D.K.Ross; Sol.State Comm. 13, 229 /1973/,

- /127/ M.R.Chowdhury; J.Phys.F 4, 1657 /1974/,
- /128/ H.Buck, G.Alefeld; phys.stat.sol./b/ 49, 317 /1972/,
- /129/ H.Brodowsky, H.Husemann; Ber.Buns.phys.Chem. 70, 626 /1966/,
- /130/ T.Skośkiewicz, phys.stat.sol. /a/ 6, 29 /1971/,
- /131/ R.Wiśniewski, A.J.Rostocki; Phys.Rev.B 3, 251 /1971/,
- /132/ B.Baranowski, F.A.Lewis, S.Majchrzak, R.Wiśniewski; J.Chem. Soc.Faraday Trans. I 68, 653 /1972/,
- /133/ P.L.Levine, K.E.Weale; Trans.Faraday Soc. 56, 357 /1960/,
- /134/ G.Bohmholdt, E.Wicke; Z.phys.Chem.N.F. 56, 133 /1967/,
- /135/ J.C.Barton, F.A.Lewis; Z.phys.Chem.N.F. 33, 99 /1962/,
- /136/ N.S.Ho, F.D.Manchester; J.Chem.Phys. 51, 5437 /1969/,
- /137/ F.A.Schulze; Phys.Z. 12, 1028 /1911/,
- /138/ T.Skośkiewicz, A.W.Szafranski; dane nieopublikowane,
- /139/ B.Baranowski, M.Tkacz; będzie opublikowane,
- /140/ A.W.Szafranski, B.Baranowski; phys.stat.sol./a/ 9, 435 /1972/,
- /141/ A.J.Masland; 3rd Mat.Res.Symp.El.Dens.States, Guithenburg, /1969/,
- /142/ A.W.Szafranski, B.Baranowski; J.Phys.E: 8, 823 /1975/,
- /143/ E.M.Savickij, W.P.Polakova, M.A.Tylkina; "Splavy palladija" Izd. "Nauka" Moskva 1967,
- /144/ B.Baranowski, W.Bujnowski; Roczn.Chem. 44, 2271 /1970/,
- /145/ B.Baranowski, R.Wiśniewski; Bull.Acad.Polon.Sci. 14, 273/1966
- /146/ P.W.Bridgman; Proc.Nat.Acad.Sci.U.S. 21, 109 /1935/,
- /147/ R.S.Dadson, R.G.P.Grieg; w "High Pressure Measurements", wyd. A.A.Giardini, E.C.Lloyd, Butterworths, Washington 1964,
- /148/ A.Küssner; Z.Elektrochem. 66, 675 /1962/,
- /149/ P.W.Bridgman; Proc.Am.Acad.Arts Sci 84, 131 /1957/,
- /150/ P.W.Bridgman; Proc.Am.Acad.Arts Sci. 84, 179 /1957/,
- /151/ M.Kuballa, B.Baranowski; Ber.Buns.phys.Chem. 78, 335 /1974/,
- /152/ W.De Graaf; Thesis, Univ. Amsterdam, 1960,
- /153/ D.S.Cyklis, W.Y.Maslennikova, S.D.Gavrilov, A.N.Yegorov,

- G.V.Timofeeva; Dokl.Akad.Nauk SSSR 220, 1384 /1975/,
/154/ H.Züchner; ZNaturf. 25 a, 1490 /1970/,
/155/ B.Baranowski; Ber.Buns.phys.Chem. 76, 714 /1972/,
/156/ R.Fletcher, N.S.Ho, F.D.Manchester; J.Phys.C 2, S 59 /1970/,
/157/ M.M.Beg, D.K.Ross; J.Phys.C 2, 2487 /1970/,
/158/ G.Fisher; Thesis, München 1964,
/159/ M.J.Laubitz; w "Thermal Conductivity", vol. 1, str. 111,
/160/ D.L.Mc Elroy, J.P.Moore; w "Thermal Conductivity", vol. 1, 186,
/161/ P.W.Bridgman; Proc.Am.Acad.Arts Sci. 57, 41 /1922/,
/162/ G.C.Danielson, P.H.Sidles; w "Thermal Conductivity", vol. 2,
str. 149,
/163/ B.Baranowski, K.Bocheńska, S.Majchrzak; Roczn.Chem. 41, 2071
/1967/,
/164/ J.A.Stolarov, V.V.Ipatev, V.P.Teodorović; Ž.Fiz.Chim. 24, 166
/1950/,
/165/ H.S.Carlslaw, J.C.Jaeger; "Conduction of Heat in Solids",
Oxford 1959,
/166/ P.W.Bridgman; Proc.Am.Acad.Arts Sci. 57, 77 /1922/,
/167/ P.W.Bridgman; Proc.Nat.Acad.Sci.U.S. 8, 361 /1952/,
/168/ M.J.Laubitz, T.Matsumura; Can.J.Phys. 50, 196 /1972/,
/169/ "Handbook of Physics and Chemistry", ed. R.C.Wheast, Chemical
Rubber Co, 1970, Cleveland,
/170/ A.W.Szafrański; XII Konf.Krajów RWPG, "Fiz. Techn. Nisk. Temp.",
Szekesfehervar, 1973,
/171/ A.W.Szafrański; phys.stat.sol./a/ 19, 459 /1973/,
/172/ A.W.Szafrański, B.Baranowski; Int.Meeting "Hydrogen in Metals",
Jülich 1972, Ber.Kernf.Jülich-Conf. 6, vol. I, 160 /1972/,
/173/ B.Baranowski, M.Tkacz, W.Bujnowski; Roczn.Chem. 49, 437 /1975/.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.142/76



7000000012743