



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

"Opór elektryczny i siła termoelektryczna

w układach Ni - H, Ni - Cu - H i Pd - H"

A - 21 - 7

H - 76

Praca doktorska

mgr Tadeusza Skośkiewicza

wykonana pod kierunkiem

prof.dr Bogdana Baranowskiego

w Zakładzie Fizykochemii

Ciała Stałego IChF PAN

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.76/70



80000000078647

Warszawa, 1969 rok

<http://rcin.org.pl>



B 76/70

## Spis treści.

	str.
Wstęp	1
I.    Przegląd literatury	2
1. Opór elektryczny i siła termoelektryczna	2
2. Własności elektronowe układu Pd - Ag	13
3. Własności elektronowe układu Pd - H	18
4. Własności elektronowe układu Ni - Cu	26
5. Własności elektronowe układu Ni - H	32
6. Własności elektronowe układu Ni - Cu - H	38
II.   Cel pracy	40
III.  Wyniki	42
1. Siła termoelektryczna układu Ni - H	42
a. Metoda pomiaru i przygotowanie próbek	42
b. Wyniki	46
2. Siła termoelektryczna i opór elektryczny układu Ni - Cu - H	59
a. Siła termoelektryczna	59
b. Opór elektryczny	71
c. Badanie oporu elektrycznego układu Ni - Cu - H w temperaturach helowych	79
3. Siła termoelektryczna i opór elektryczny układów Ni - H i Pd - H pod wysokim ciśnieniem	90

4.	Badanie anomalii oporu elektrycznego wodorku palladu	102
IV.	Dyskusja wyników i wnioski	119
	Zestawienie wyników	128
	Spis cytowanej literatury	132

## Wstęp

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej układów Ni-H, Ni-Cu-H i Pd-H.

Układy te są typowymi metalami i dlatego podane zostanie na wstępie zwięźle omówienie oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej metali.

Układy te wykazują wiele podobieństw do znacznie lepiej poznanych układów stopowych Ni-Cu i Pd-Ag. Uznano więc za celowe dokonanie zwięzłego przeglądu najważniejszych własności interpretacyjnie wiążących się z badanymi wielkościami również dla tych dwu układów.

## I. Przegląd literatury.

### 1. Opór elektryczny i siła termoelektryczna.

Opór elektryczny i siła termoelektryczna są najłatwiej mierzalnymi wielkościami fizycznymi, pozwalającymi uzyskać pewne informacje o elektronowych procesach transportowych w metalach. Jednak ścisła interpretacja teoretyczna tych własności jest bardzo trudna i sprowadza się w zasadzie do rozwiązania problemu wielu ciał. Próby takiego podejścia do procesów transportowych w ciałach stałych są podejmowane w oparciu o relacje Kubo /1/, ale znajdują się w stadium dającym bardzo małe możliwości porównania rezultatów teoretycznych z doświadczalnymi.

W chwili obecnej interpretacja wyników doświadczalnych jest praktycznie możliwa tylko w przybliżeniu jednoelektronowym w oparciu o kinetyczne równanie Boltzmana.

Opór elektryczny metali wynika z rozpraszania elektronów przewodnictwa na różnego rodzaju niedoskonałościach sieci i obcych atomach, przy czym opory wynikające z rozpraszania elektronów na różnego rodzaju centrach rozpraszających są zgodnie z regułą Mathiewseana addytywne. W pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że opór elektryczny metalu jest sumą zależnej od temperatury części fononowej, wywołanej rozpraszaniem elektronów na drgania

termicznych atomów kryształu oraz niezależnego od temperatury t.zw. oporu pozostałościowego, będącego rezultatem rozpraszania elektronów na trwałych defektach sieci i obcych atomach.

Zależność temperaturową części fononowej opisuje dobrze znana zależność Blocha-Grüneisena /2/.

$$\rho = A \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 J_5\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad (1)$$

A - wielkość stała dla danego metalu

$\theta$  - temperatura charakterystyczna, przyjmująca dla różnych metali wartości bliskie ich temperaturom Debye'a, określana mianem temperatury Debye'a - Grüneisena.

Funkcja  $J_5/x$  określona jest wzorem

$$J_5(x) = - \int_0^x \frac{y^5 dy}{(e^y - 1)(e^{-y} - 1)}$$

dla  $x \ll 1$  daje się aproksymować zależnością

$$J_5(x) = \frac{x^4}{4} \quad (2)$$

a dla  $x \gg 1$  dąży do wartości stałej

$$J_5(x) = 5! \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{5^s} \quad (3)$$

Tak więc w temperaturach niskich, zgodnie ze wzorami (1), (2), (3) opór elektryczny metali zmienia się jak  $T^5$ , a w temperaturach wyższych od temperatury Debye'a rośnie liniowo



wo wraz z temperaturą.

Obserwowane zależności temperaturowe oporu elektrycznego metali na ogół dość dobrze spełniają przedstawioną powyżej zależność. Niemniej, począwszy od roku 1930 /3/, obserwowano szereg ano malnych zależności temperaturowych oporu elektrycznego "czystych" metali w niskich temperaturach, polegających na tym, że w miarę obniżania temperatury opór elektryczny po przejściu przez minimum w temperaturze kilku lub kilkunastu stopni Kelvina zaczynał wzrastać. W niektórych wypadkach po przejściu przez maximum opór znowu malał.

Stwierdzono przy tym, że dla danego metalu względna wartość oporu w minimum i temperatura, w której opór osiąga wartość minimalną, spełniają następującą zależność

$$T_{\min} \sim \rho_{\min}^5 \quad (4)$$

Dalsze badania tego zjawiska wykazały, że towarzyszą mu anomalie innych własności fizycznych: i tak np. magnetoopór przyjmuje wartości ujemne, a siła termoelektryczna osiąga anomalnie duże wartości. Temperaturowa zależność podatności paramagnetycznej spełnia wprawdzie zależność Curie-Weiss'a, ale przy założeniu ujemnej wartości paramagnetycznej temperatury Curie. Wszystkie te zjawiska określa się mianem efektu Kondo od nazwiska ja-

pońskiego badacza, który w 1964 roku /4/ dał pierwszą uznaną powszechnie teoretyczną interpretację minimum oporu elektrycznego.

Kondo, analizując dostępny mu materiał doświadczalny, stwierdził, że minimum oporu elektrycznego występuje w tych materiałach, w których pomiary podatności paramagnetycznej albo magnetooporu wskazują na obecność zlokalizowanych momentów magnetycznych, związanych z obcymi atomami. Rozpraszanie elektronów przewodnictwa na zlokalizowanych momentach magnetycznych, t.zw. oddziaływania s-d, liczone w pierwszym przybliżeniu Borna, daje wartość oporu elektrycznego niezależną od temperatury.

Kondo policzył prawdopodobieństwo przejścia w drugim przybliżeniu Borna i otrzymał składową magnetyczną oporu elektrycznego, zależną od temperatury:

$$\rho_{\text{pim}} = c g_M \left[ 1 + \left( \frac{3z}{2} \frac{J}{E_F} \right) \ln T \right] \quad (5)$$

gdzie:  $c$  - koncentracja zlokalizowanych momentów magnetycznych

$z$  - liczba elektronów przewodnictwa na atom metalu

$J$  - całka oddziaływań wymiennych s-d, traktowana jako parametr

$E_F$  - energia Fermiego

Przy założeniu ujemnej wartości parametru  $J$ , składowa magnetyczna oporu maleje logarytmicznie ze wzrostem

temperatury. Całkowity opór elektryczny w niskich temperaturach można teraz wyrazić wzorem

$$\rho = \rho_r - c b \log T + a T^5 \quad (6)$$

Trzeci wyraz po prawej stronie tego wzoru jest przybliżoną postacią wzoru Blocha-Grüneisena dla temperaturowej zależności części fononowej oporu elektrycznego.

Z warunku na minimum powyższego wyrażenia otrzymuje się zależność

$$T_{\min} = \left( \frac{c}{5a} \right)^{2/5} c^{1/5} \quad (7)$$

Pamiętając, że składowa magnetyczna oporu elektrycznego jest proporcjonalna do koncentracji zlokalizowanych momentów magnetycznych  $c$ , można otrzymać znalezioną doświadczalnie przybliżoną zależność (4).

Od momentu opublikowania fundamentalnej pracy Kondo ukazało się na ten temat szereg prac teoretycznych. Najważniejszą z nich jest praca innego japońskiego badacza Nagaoki /5/. Stwierdził on mianowicie, że wprowadzone rezultaty teoretyczne Kondo bardzo dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi, ale posiadają pewną wadę. Poniżej pewnej temperatury krytycznej  $T_K$ , która naogół jest bliska  $T_{\min}$ , stosowany przez Kondo rachunek zaburzeń załamuje się. Nagaoka zastosował metodę pola samouzgodnionego z uwzględnieniem korelacji między zlokalizo-

wanym momentem magnetycznym a elektronem przewodnictwa i stwierdził, że poniżej temperatury krytycznej tworzą się stany związane między elektronami przewodnictwa i zlokalizowanymi momentami spinowymi. W rezultacie otrzymał dwa wyrażenia na część magnetyczną oporu elektrycznego. Dla  $T < T_K$  spin jest skomplikowaną malejącą funkcją temperatury. Przy czym w odróżnieniu od wzoru Kondo /5/ wyrażenie to dąży do skończonej wartości dla  $T \rightarrow 0$ . Natomiast dla  $T > T_K$  uzyskany wzór jest identyczny z wyrażeniem Kondo /5/.

W przypadku umieszczenia przewodnika w polu gradientu temperatury może wystąpić szereg efektów krzyżowych, będących rezultatem wzajemnych oddziaływań przepływów ładunku i ciepła. Efekty te znane są pod nazwą efektów termoelektrycznych.

Najważniejszymi z nich są efekty Seebeck'a, Peltier i Thomsona.

Pierwszy z nich - efekt Seebeck'a polega na tym, że gradient temperatury w przewodniku może wytworzyć pole elektryczne. Stosunek natężenia tego pola  $E$  do gradientu temperatury nazywa się absolutną siłą termoelektryczną  $S$ :

$$S = \frac{E}{\nabla T}$$

(8) ✓

Pomiar różnicy potencjałów możliwy jest tylko w obwodzie zamkniętym i dlatego można mierzyć tylko zsumowane różnice potencjałów, wytworzone w dwóch różnych przewodnikach. Tak więc w bezpośrednim pomiarze można uzyskać tylko różnicę absolutnych sił termoelektrycznych materiału badanego i materiału odniesienia, którym zamkamy obwód. Znajomość absolutnej siły termoelektrycznej materiału odniesienia pozwala obliczyć absolutną siłę termoelektryczną materiału badanego. W niskich temperaturach jako materiał odniesienia stosowane są nadprzewodniki, których siła termoelektryczna, można to udowodnić, musi być równa zeru. Natomiast w wyższych temperaturach najczęściej stosowany jest ołów, dla którego zależności absolutnej siły termoelektrycznej od temperatury wyznaczone z pomiaru współczynnika Thomsona, korzystając z pierwszego wzoru Kelvina /wzór 12/.

-----

x/ Jeśli przewodnik jest jednorodny, a różnica temperatur na jego końcach dostatecznie mała, aby można było przyjąć, że siła termoelektryczna jest w tym przedziale stała, to wzór (8) można przepisać w postaci

$$S = -\frac{U}{\Delta T} \quad (9)$$

gdzie  $U$  jest różnicą potencjałów na końcach przewodnika, a  $\Delta T$  różnicą temperatur.

Efekt Peltier polega na tym, że przepływowi prądu wzdłuż przewodnika towarzyszy w warunkach izotermicznych przepływ ciepła, przy czym strumień ciepła jest proporcjonalny do natężenia prądu

$$W = \tilde{\Pi} J \quad (10)$$

gdzie  $\tilde{\Pi}$  - współczynnik Peltier

Tutaj - podobnie jak w przypadku siły termoelektrycznej - pomiar możliwy jest w obwodzie zamkniętym, złożonym z dwu różnych przewodników. W wyniku przepływu prądu na jednym złączu będą wydzielane, a na drugim pochłaniane jednakowe ilości ciepła, wynikające z różnicy strumieni ciepła, wytwarzanych w jednym i drugim przewodniku.

Mianem efektu Thomsona określa się wydzielanie lub pochłanianie w sposób odwracalny ciepła przez przewodnik z prądem, umieszczony w równoległym polu gradientu temperatury. Ilość ciepła wydzielanego w jednostkowej objętości przewodnika na jednostkę czasu jest dane wzorem:

$$Q = J^2/G - \mu J \nabla T \quad (11)$$

gdzie:  $J$  - gęstość prądu elektrycznego

$G$  - przewodnictwo właściwe materiału

$\mu$  - współczynnik Thomsona

Pierwszy wyraz po prawej stronie jest poprostu

nieodwracalnym ciepłem Joule'a, natomiast drugi wyraz jest odwracalnym ciepłem Thomsona. Tutaj w odróżnieniu od omówionych poprzednio efektów termoelektrycznych możliwy jest bezpośredni pomiar bezwzględnej wartości współczynnika Thomsona dla danego materiału.

Trzy omówione współczynniki termoelektryczne: siła termoelektryczna, współczynnik Peltier i współczynnik Thomsona nie są dla danego materiału wielkościami niezależnymi. Spełniają one dwie otrzymane przez Kelvina relacje, których konsekwentny wywód możliwy był dopiero w oparciu o relacje Onsagera termodynamiki procesów nieodwracalnych:

$$\mu = T \frac{dS}{dT} ; \quad \Pi = T S \quad (12)$$

Pierwsza z tych relacji po scałkowaniu pozwala - jak już wspomniano - wyznaczyć absolutną siłę termoelektryczną materiału, mierząc jego współczynnik Thomsona.

Zależność absolutnej siły termoelektrycznej od temperatury opisuje wzór Mott'a, uzyskany w przybliżeniu czasu relaksacji z równania Boltzmana /2/.

$$S = \frac{\pi^2}{3e} k^2 T \left( \frac{\partial \ln G}{\partial E} \right)_{E_F} \quad (13)$$

gdzie:  $k$  - stała Boltzmana

$e$  - ładunek elektronu

$E$  - energia elektronów

- $E_F$  - energia elektronów na poziomie Fermiego  
 $G$  - przewodnictwo elektryczne, jakie miałyby metal,  
gdyby energia Fermiego miała wartość  $E$ .

W podanym wzorze siła termoelektryczna zależy od mechanizmu rozpraszania elektronów poprzez wielkość  $G$ . Powyższy wzór jest niestety nieprzydatny do interpretacji wyników doświadczalnych, ze względu na występującą w nim abstrakcyjną wielkość  $G$ . Dla różnych mechanizmów rozpraszania można uzyskać znacznie prostsze wzory przybliżone. W przypadku rozpraszania elektronów wyłącznie na fononach siłę termoelektryczną można wyrazić wzorem:

$$S = \frac{\pi k^2}{e E_F} T \quad (14)/2$$

a dla rozpraszania wyłącznie na domieszkach

$$S = \frac{\pi^2 k^2}{3e E_F} T \quad (15)/2$$

Liniowa zależność siły termoelektrycznej od temperatury, przewidziana mocno uproszczonymi wzorami (14),(15), jest w większości metali dobrze spełniona, natomiast obliczone wartości współczynników temperaturowych siły termoelektrycznej znacznie gorzej zgadzają się z danymi doświadczalnymi.

W przypadku jednoczesnego występowania kilku nie-



zależnych mechanizmów rozpraszania wypadkową siłę termoelektryczną /6/ można w przybliżeniu zapisać wzorem:

$$S = \sum g_i S_i / \sum g_i \quad (16)$$

gdzie:  $g_i, S_i$  - opór i siła termoelektryczna, wynikająca z mechanizmu rozpraszania oznaczonego indeksem  $i$ .

## 2. Własności elektronowe układu Pd-Ag.

Pallad i srebro tworzą całkowicie mieszalny układ stopów substytucyjnych. Oba te metale posiadają płasko centrowaną, kubiczną strukturę krystalograficzną oraz podobną pasmową strukturę elektronową; różnią się natomiast wypełnieniem pokrywających się częściowo pasm 4d i 5s. W palladzie pasma te są wypełnione częściowo: pasmo 4d zawiera ca 9,4 elektronów na atom, a pasmo 5s ca 0,6 elektronów na atom.

W srebrze pasmo 4d jest wypełnione całkowicie, a pasmo 5s w połowie, t.zn. zawiera jeden elektron na atom metalu. Własności stopów pallad - srebro dają się dobrze interpretować w oparciu o zaproponowany dla tego układu przez Mott'a /8/ model sztywnych pasm. Istotą tego modelu jest założenie, że oba metale posiadają identyczny układ pasm, a różnią się tylko ich wypełnieniem oraz <sup>ze</sup> ich stopy posiadają strukturę pasmową, niezmienną w stosunku do czystych składników. W stopach takich obsadzenie pasm, wspólnych dla obu metali, będzie takie, jakie wynika ze średniej liczby elektronów na atom stopu. Tak więc zgodnie z tym modelem dodawanie srebra do palladu nie powoduje żadnych zmian struktury pasmowej, a tylko przesuwają poziom Fermiego w stronę wyższych energii. W stopach o niecałkowicie wypełnionym paśmie 4d, t.zn. zawierających

mniej niż 60% Ag, zmiany poziomu Fermiego będą małe ze względu na dużą gęstość stanów w tym paśmie.

Własności magnetyczne układu Pd-Ag bardzo dobrze pasują do tego modelu. Pallad jest paramagnetykiem, a srebro diamagnetykiem. Dodawanie Ag do Pd powoduje /9/ liniowy ze składem zanik podatności paramagnetycznej Pd, odpowiadający zmniejszaniu się liczby dziur w paśmie d. Stopy zawierające więcej niż 60% atomowych Ag, a więc z wypełnionym pasmem d, są diamagnetykami, podobnie jak czyste srebro.

Również rezultaty pomiarów elektronowego ciepła właściwego stopów Pd-Ag bardzo silnie przemawiają za modelem sztywnych pasm.

Wysoka wartość współczynnika  $\chi$  dla Pd maleje /10/ w miarę dodawania Ag. Przy zawartości srebra ca 60% współczynnik  $\chi$  osiąga wartość bliską wartości dla czystego srebra, co oznacza, że w stopach, zawierających więcej niż 60% Ag, poziom Fermiego znajduje się już powyżej wierzchołka pasma 4d i tylko gęstość stanów w paśmie 5s decyduje o wartości współczynnika  $\chi$ .

Szczegółową analizę oporu elektrycznego tego układu, opartą na modelu Mott'a, przeprowadzili Coles i Taylor /11/.

Opór pozostałościowy układu Pd-Ag składa się z

dwóch części: jedna wynikająca z rozpraszania s - s zgodnie z regułą Nordheima jest proporcjonalna do  $c/1 - c$ , gdzie  $c$  jest koncentracją srebra; druga związana z rozpraszaniem s - d jest proporcjonalna z tym samym współczynnikiem proporcjonalności do  $c^2 / 1 - c$   $\frac{\gamma - \gamma_{0,65}}{\gamma_{0,65}}$ , gdzie  $\gamma$  i  $\gamma_{0,65}$  są współczynnikami elektrycznego ciepła właściwego, odpowiednio dla stopu danego i zawierającego 65% Ag.

Współczynniki  $\gamma$ , wzięte z danych doświadczalnych /10/, użyto jako miarę gęstości stanów na poziomie fermiego.

Zgodność tak opisanego oporu pozostałościowego z danymi eksperymentalnymi okazała się bardzo dobra. Zależność od składu części fononowej oporu elektrycznego w temperaturze 293° K opisano wzorem

$$\rho - \rho_T = (\rho - \rho_T)_{0,65} + C(\gamma - \gamma_{0,65}) - [\beta_{F(1-d)} + C(\gamma - \gamma_{0,65})] AT^2$$

gdzie: ostatni wyraz jest czynnikiem uwzględniającym silną zależność gęstości stanów od energii w paśmie d.

Wzór ten bardzo dobrze opisał silny spadek części fononowej oporu elektrycznego w miarę dodawania srebra do Pd, jak również brak zależności od składu przy stężeniach srebra większych niż 60%.

Mechanizm rozpraszania s - d pozwala również jakościowo opisać zależność siły termoelektrycznej stopów

Pd-Ag od składu. Z bardzo uproszczonego rachunku Mott'a /7/ wynika, że dla stopu zawierającego 60% Ag siła termoelektryczna powinna dążyć do minus nieskończoności, a dla stopów o wyższej koncentracji srebra powinna być bliska wartości dla czystego srebra. W rzeczywistości /8/ siła termoelektryczna osiąga ostre minimum dla stopu zawierającego ca 50% Ag, a następnie silnie wzrasta w pobliże wartości odpowiadającej czystemu Ag.

W tym przypadku nie można mówić o zgodności wyników teoretycznych z doświadczalnymi, nie mniej obliczenia Mott'a oddają charakter eksperymentalnej zależności siły termoelektrycznej od składu.

Jak widać, przedstawione powyżej własności układu Pd-Ag bardzo dobrze zgadzają się z modelem sztywnych pasm, przy założeniu ca 0,6 dziur na atom w paśmie 4d palladu. Obraz ten komplikują wyniki, uzyskane niedawno przez Vuillemin'a, Priestley'a /12/, którzy badając efekt de Hass'a - Van Alphen'a w palladzie stwierdzili, że pasmo 5 s zawiera  $0,36 \pm 0,01$  elektronów na atom. Zatem pasmo 4d musi zawierać tyle samo dziur. Próbę interpretacji własności elektronowych układu Pd-Ag, z uwzględnieniem tego rezultatu, podjęli Dugdale i Guenault /13/. Wprowadzili oni pewną modyfikację do modelu

Mott'a, a mianowicie przyjęli oni, że pasmo 5s - w miarę dodawania srebra - przesuwa się względem pasma 4d tak, że liczba elektronów w paśmie 5s, wynosząca dla palladu 0,36 elektronów na atom, osiąga dla stopu zawierającego 60% Ag wartość 0,6 elektronów na atom, przy całkowicie zapełnionym paśmie 4d.

Uzyskali oni zadawalającą zgodność z danymi doświadczalnymi dla elektronowego ciepła właściwego, oporu pozostałościowego i niskotemperaturowej siły termoelektrycznej.

### 3. Własności elektronowe układu pallad - wodór.

Niestechiometryczny związek wodoru z palladem wykazuje wiele podobieństw do układu stopowego Pd - Ag. Własności elektronowe wodorku palladu były najczęściej interpretowane w oparciu o model sztywnych pasm, zaproponowany dla tego układu również przez Mott'a /7/.

Zgodnie z tym modelem wodór znajduje się w sieci palladu w postaci zjonizowanej, nie wywierając żadnego wpływu na strukturę pasmową palladu, natomiast elektrony pochodzące od atomów wodoru przechodzą do pasma przewodnictwa palladu, powodując przesuwanie się poziomu Fermiego w stronę wyższych energii.

Przy stosunku H/Pd  $\approx$  0,6 pasmo 4d powinno być całkowicie zapełnione, a pasmo 5s powinno zawierać ok. 0,6 elektronów na atom Pd. Jak wykazały badania neutronograficzne /14/, wodór obsadza w sieci palladu wyłącznie międzywęzłowe położenia oktaedryczne w temperaturach wyższych niż 55° K, lub częściowo tetraedryczne w temperaturach niższych. Towarzyszy temu skokowy wzrost parametru sieci o około 3,4% /15/.

Najsilniejszych argumentów za stosowalnością modelu sztywnych pasm w przypadku wodorku palladu dostarczyły pomiary własności magnetycznych i elektronowego ciepła właściwego.

Badania własności magnetycznych układu pallad -

- wodór /15/ wykazały, że wprowadzanie wodoru do palladu powoduje liniowy w funkcji stosunku atomowego H/Pd zanik podatności paramagnetycznej. Przy  $H/Pd \approx 0,6$  wodorek palladu staje się diamagnetykiem.

Tak więc podobnie jak w stopach Pd-Ag wypełnianie pasma 4d powoduje zanik własności paramagnetycznych.

Pomiary elektronowego ciepła właściwego w układzie pallad - wodór /16/ wykazały, że duża wartość temperaturowego współczynnika ciepła elektronowego  $\gamma$  dla palladu maleje silnie pod wpływem nasycania palladu wodorem. Dla stosunku atomowego  $H/Pd = 0,70$  współczynnik  $\gamma$  zmalał blisko siedmiokrotnie i był tylko dwukrotnie wyższy od wartości tego współczynnika dla srebra. Dalsze zwiększanie koncentracji wodoru praktycznie nie miało wpływu na ciepło elektronowe. Rezultaty te bardzo silnie przemawiają za modelem Mott'a, ponieważ współczynnik ciepła elektronowego jest proporcjonalny do gęstości stanów na poziomie Fermiego. Duża wartość współczynnika  $\gamma$  dla czystego palladu o niskich zawartościach wodoru odpowiada dużej gęstości stanów na poziomie Fermiego przy niecałkowicie zapełnionym poziomie 4d. Natomiast mała wartość współczynnika  $\gamma$  dla stosunków atomowych  $H/Pd > 0,7$  wskazuje na to, że poziom Fermiego znajduje się już w paśmie 5s charakteryzującym się małą gęstością stanów, słabo zależną od energii.



Niemniej należy dodać, że w układzie Pd-H zgodność z modelem sztywnego pasma w cieple elektronowym jest dużo gorsza niż dla układu Pd-Ag. Szczególnie dla stosunków atomowych  $H/Pd > 0,7$  współczynnik  $\chi$  jest większy niż należałoby tego oczekiwać z całkowitego wypełnienia pasma d palladu elektronami wodoru.

Opór elektryczny układu Pd-H był wielokrotnie badany ze względu na bardzo ciekawe właściwości. Pomiaru oporu elektrycznego w temperaturze pokojowej wykazały /15/, że opór Pd rośnie proporcjonalnie do zawartości wodoru w próbce w przedziale stosunków atomowych  $H/Pd$   $0 < 0,7$ . Stosunkowi atomowemu  $H/Pd = 0,7$  odpowiada według różnych danych wzrost oporu o 60 - 80%. Ta liniowa zależność niejednokrotnie była wykorzystywana do określania stosunku atomowego  $H/Pd$ .

Jak wykazały późniejsze badania z wykorzystaniem wodorowej aparatury wysokociśnieniowej, przy wyższych zawartościach wodoru opór zaczyna maleć. Stwierdzono /17/ przy tym liniową zależność oporu elektrycznego od logarytmu aktywności wodoru gazowego, którego działaniu poddana była próbka. Przy ciśnieniu wodoru 17.000 atmosfer, co odpowiada aktywności powyżej  $10^8$  atm, opór próbki wraca do wartości odpowiadającej czystemu Pd. Przedstawione powyżej zmiany oporu elektrycznego są rezultatem przede wszystkim zmian oporu pozostałościowego,

który osiąga dość ostre maximum przy  $H/Pd \approx 0,7$  /18/, a następnie silnie maleje .

Z ekstrapolacji danych doświadczalnych powyżej  $H/Pd \approx 0,9$  wynika, że dla  $H/Pd = 1$  opór pozostałościowy wróciłby do wartości wyjściowej dla "czystego" palladu /18/. Część fononowa oporu elektrycznego znacznie słabiej zależy od koncentracji wodoru. Współczynnik temperaturowy oporu Pd-H zmierzony w temperaturze  $25^{\circ}C$  /15/ po przejściu przez małe maximum przy  $H/Pd \approx 0,1$ , maleje prawie liniowo, ze wzrostem koncentracji wodoru i przy stosunku  $H/Pd = 0,7$  jest mniej więcej dwukrotnie niższy niż dla Pd.

Wyniki te znacznie już trudniej konsekwentnie interpretować w oparciu o model Mott'a. Wprawdzie spadek wartości współczynnika temperaturowego oporu ze wzrostem koncentracji wodoru można tłumaczyć zmniejszaniem udziału mechanizmu s-d w rozpraszaniu elektronów przewodnictwa, ale zgodnie z tym modelem możnaby się spodziewać nieregularności współczynnika temperaturowego oporu elektrycznego w pobliżu składu, odpowiadającego całkowicie zapełnionemu pasmu 4d / $H/Pd \approx 0,6$ /.

Wzrost oporu pozostałościowego przy niskich zawartościach wodoru tłumaczony był tym /18/, że jony wodoru w sieci palladu są dodatkowymi centrami rozpraszającymi. Natomiast spadek oporu pozostałościowego przy dużych

zawartościach wodoru świadczyć może o tym, że dla stosunków H/Pd bliskich jedności ma miejsce wyraźna poprawa periodyczności sieci /18/.

Pomiary oporu elektrycznego wodorku palladu w niskich temperaturach /19/ pozwoliły wykryć anomalię oporu elektrycznego w pobliżu  $55^{\circ}$  K, a więc w temperaturze, w której obserwowana była anomalia ciepła właściwego /20/.

Schindler i współpracownicy stwierdzili, że przy  $H/Pd \approx 0,6$  na krzywej temperaturowej zależności oporu elektrycznego pojawia się ostre maximum w temperaturze  $43^{\circ}$  K. Przy obniżaniu zawartości wodoru w próbce maximum przesuwa się w stronę wyższych temperatur i staje się mniej wyraźne. Dla stosunku atomowego  $H/Pd = 0,48$  obserwowano już tylko lekkie załamanie krzywej w pobliżu  $80^{\circ}$  K.

Przekonywującą interpretację tej anomalii podali Ferguson i współpracownicy /14/. Badając neutronograficznie wodorek palladu stwierdzili oni, że w temperaturze ciekłego helu wodór znajduje się częściowo w lukach tetraedrycznych, podczas gdy w temperaturze ciekłego azotu i w temperaturach wyższych zajmuje on luki oktaedryczne. W związku z tym zaproponowali, że w pobliżu temperatury  $55^{\circ}$  K ma miejsce migracja atomów wodoru z położenia tetraedrycznych w oktaedryczne. Ich interpre-

tacja dobrze tłumaczy również anomalię ciepła właściwego.

Możliwa jest również inna interpretacja tych anomalii, zaproponowana przez Brodowskiego /21/, zgodnie z którą wodór w wyższych temperaturach jest rozmieszczony statystycznie, natomiast w niskich temperaturach pojawiają się wyspy Pd-H o składzie stechiometrycznym.

Interesujące wyniki dały badania oporu elektrycznego stopów pallad - srebro, nasyconych wodorem /15/. W stopach bogatych w pallad w miarę zwiększania zawartości wodoru - obserwowano, podobnie jak w palladzie, wzrost oporu w temperaturze pokojowej i obniżenie temperaturowego współczynnika oporu. Natomiast w stopach o zawartości srebra ok. 40% obserwowano pod wpływem wodoru spadek oporu w temperaturze pokojowej i wzrost temperaturowego współczynnika oporu. Rezultaty te są trudne do pogodzenia z modelem sztywnych pasm Mott'a.

Pomiary siły termoelektrycznej układu pallad - wodór dały rezultaty częściowo sprzeczne z modelem Mott'a. Heimburg /22/ mierzył w temperaturach 0 - 100°C siłę termoelektryczną wodorku palladu względem czystego palladu przy różnych zawartościach wodoru. Z rezultatów jego pomiarów wynika, że absolutna siła termoelektryczna palladu zmienia się pod wpływem wodoru w kierunku

dodatnim i po zmianie znaku osiąga przy stosunku H/Pd  $\approx$  0,6 wartości o ok.  $15 \mu\text{V}$  /stop. wyższą od wartości dla czystego palladu. Są więc to zmiany w kierunku przeciwnym niż to przewiduje model Mott'a.

Pomiary Schindlera i współpracowników /19/ siły termoelektrycznej w temperaturach niższych /10 - 110° K/ dostarczają argumentów przemawiających zarówno za hipotezą Mott'a, t.j. ostry spadek absolutnej siły termoelektrycznej w niskich temperaturach przy H/Pd  $\approx$  0,6, jak i przeciwko tej hipotezie, maximum absolutnej siły termoelektrycznej przy H/Pd  $\approx$  0,6 w temperaturach wyższych niż 95° K.

Układ Pd-H, aczkolwiek pod wieloma względami podobny do układu Pd-Ag i często w literaturze z nim porównywany, różni się od niego bardzo istotną cechą; jest nią fazowy charakter wodorku palladu. Wodór z palladem tworzą roztwór stały, t.zw. fazę  $\alpha$ , tylko przy małych koncentracjach wodoru, odpowiadających w temperaturze pokojowej stosunkom atomowym H/Pd  $<$  0,15 /15/. Przy wyższych koncentracjach wodoru, oprócz fazy  $\alpha$ , powstają obszary fazy  $\beta$  o stosunku atomowym H/Pd bliskim 0,6 /15/. W miarę zwiększania zawartości wodoru obszary fazy  $\beta$  powiększają się i jednocześnie zanikają obszary fazy  $\alpha$ . Taki mechanizm tworzenia się wodorku palladu jednoznacznie wynika z badań rentgenograficznych /15/.

Powstawaniu fazy  $\beta$  towarzyszy pojawianie się nowej linii przesuniętej względem linii odpowiadającej czystemu palladowi. W miarę zwiększania zawartości wodoru w próbce nowa linia staje się bardziej intensywna, a linia odpowiadająca fazie  $\alpha$  zanika. Charakter fazowy wodorku palladu powoduje, że interpretacje oparte na modelu Mott'a, zakładającym stopniowe wypełnianie pasma 4d, nie są konsekwentne, gdyż mamy w tym układzie do czynienia z obszarami z całkowicie wypełnionym pasmem 4d i obszarami, w których pasmo d jest wypełnione prawie w takim samym stopniu jak w palladzie.

#### 4. Własności elektronowe układu nikiel - miedź.

Do niedawna uważano, że nikiel i miedź tworzą - podobnie jak pallad i srebro - całkowicie mieszalny układ stopów substytucyjnych.

Ostatnio ukazało się szereg prac /23, 24, 25, 26, 27, 28/, sugerujących pewną skłonność do segregacji w tym układzie. Raap i Maak /28/, badając termodynamiczne własności stopów Ni-Cu, stwierdzili w tym układzie dodatnie ciepło mieszania i niewielką ujemną entropię nadmiarową mieszania. Na podstawie otrzymanych rezultatów autorzy ci doszli do wniosku, że w układzie Ni-Cu poniżej temperatury  $300^{\circ}$  C powinna wystąpić przerwa mieszalności, podobna do obserwowanej w układzie Ni-Au.

Zarówno nikiel jak i miedź krystalizują w układzie f.c.c. Posiadają one również bardzo podobną strukturę pasmową z pasmami 3d i 4s, zachodzącymi na siebie częściowo. W niklu poziom Fermiego znajduje się poniżej wierzchołka pasma 3d, charakteryzującego się dużą gęstością stanów i silną jej zależnością od energii. Natomiast w miedzi poziom Fermiego znajduje się w paśmie 4s, powyżej wierzchołka pasma 3d. Gęstość stanów w paśmie 4s jest mała i słabo zależy od energii.

Również i dla tego układu z powodzeniem stosowany

był model sztywnych pasm, chociaż spełnienie tego modelu było w tym układzie znacznie mniejsze niż w układzie Pd-Ag.

Próbie interpretacji pewnych własności stopów Ni-Cu, w oparciu o inny model, podjęli Lang i Ehrenreich /29/. Przyjęli oni, że nikiel i miedź w stopach nie tworzą wspólnego układu pasm, t.zn.dziury z pasma 3d niklu w stopach o niskich koncentracjach miedzi nie przechodzą na atomy miedzi. Obliczone przy tym modelu zmiany temperatury Curie pod wpływem ciśnienia dały lepszą zgodność z doświadczeniem niż w przypadku modelu sztywnych pasm. Również krzywa gęstości stanów na poziomie Fermiego, w funkcji składu stopu, obliczona w oparciu o krzywą gęstości stanów obliczoną przez Hodges /30/ dla Ni, wykazuje w tym modelu lepszą zgodność ze zmierzonym współczynnikiem ciepła elektronowego stopów Ni-Cu, niż w modelu sztywnych pasm.

Za tym modelem przemawiają również wyniki pomiarów fotoemisji i odbicia /30a/ stopów bogatych w miedź. Wynika z nich, że w stopach zawierających 10 i 23% Ni odległość poziomu Fermiego od wierzchołka pasma 3d jest taka sama jak w miedzi, natomiast obecność niklu powoduje pojawienie się stanów związanych między wierzchołkiem pasma 3d a poziomem Fermiego.



Własności magnetyczne układu nikiel - miedź dają się stosunkowo dobrze interpretować w modelu sztywnych pasm. Nikiel jest metalem ferromagnetycznym o temperaturze Curie  $631^{\circ}\text{K}$ . Średni moment magnetyczny niklu wynosi  $0,6\mu_B$  na atom. W stopach Ni-Cu bogatych w Ni średni moment magnetyczny maleje liniowo ze wzrostem zawartości miedzi i dla stopu zawierającego ok. 60% at. Cu staje się równy zero /9/. Odpowiada to stopniowemu zmniejszeniu liczby dziur we wspólnym paśmie 3d. Tak więc stopy o zawartości miedzi większej niż 60% powinny być diamagnetykami.

Z danych doświadczalnych jednak wiadomo, że stopy te są paramagnetykami i dopiero stopy, zawierające więcej niż 95% Cu /9/ wykazują własności diamagnetyczne.

Nie jest wykluczone, że ta niezgodność z teorią jest spowodowana pewną skłonnością stopów Ni-Cu do segregacji /9/. Również temperatura Curie ferromagnetycznych stopów Ni-Cu maleje liniowo ze wzrostem zawartości Cu i staje się równa zero dla stopu zawierającego 60% atomowych Cu /9/.

Elektryczny opór właściwy stopów Ni-Cu jest trudno analizować ze względu na ferromagnetyzm, występujący w niklu i bogatych w nikiel stopach nikiel - miedź. Opór pozostałościowy tych stopów uzyskany z ekstrapolacji do temperatury  $0^{\circ}\text{K}$  /31/, wyników Krupkowskiego i de Haasa

/32/ /19/ zmienia się w funkcji składu, podobnie jak opór pozostałościowy całkowicie mieszalnych stopów metali "zwykłych". Zarówno w stopach bogatych w miedź jak i bogatych w nikiel, spełniona jest liniowa zależność oporu pozostałościowego od koncentracji drugiego składnika w dużym przedziale stężeń, dając w rezultacie ostre maximum dla stopu, zawierającego ok. 55% wagowych miedzi.

Brak jest widocznego wpływu rozpraszania s-d jak i ferromagnetyzmu na opór pozostałościowy tych stopów. W przypadku części temperaturowej oporu elektrycznego, wyrażonej jako różnica oporów w temperaturze  $273^{\circ}$  i  $0^{\circ}$  K/31, 32/, wpływ ten jest bardzo wyraźny. W stopach bogatych w miedź część temperaturowa oporu elektrycznego prawie się nie zmienia i jest tego samego rzędu, co dla miedzi, natomiast w stopach zawierających mniej niż 60% miedzi, t.j. w stopach o niecałkowicie wypełnionym paśmie 3d, wzrasta ona silnie przy obniżeniu koncentracji miedzi i po przejściu przez ostre maximum dla stopu zawierającego ok. 30% miedzi spada do wartości dla czystego niklu, kilkakrotnie wyższej od wartości dla czystej miedzi. Na część temperaturową oporu elektrycznego stopów bogatych w nikiel ma wpływ rozpraszanie s-d, powodujące jej wzrost w stopach bogatych w nikiel, jak również uporządkowanie momentów magnetycznych, dające obniżenie części fononowej oporu.

elektrycznego w stopach o temperaturze Curie wyższej od  $273^{\circ}$  K.

Rezultaty pomiarów elektronowego ciepła właściwego stopów nikiel - miedź, jak już wspomniano, nie dają dobrej zgodności z modelem Mott'a. K. Shimizu i współpracownicy /33/ obliczyli na podstawie wyników pomiarów ciepła elektronowego /34/ gęstość stanów na poziomie Fermiego dla kilku stopów, uwzględniając niejednakowe wypełnienie obu połówek pasma  $3d$  w stopach ferromagnetycznych. Z ich rezultatów wynika, że w stopie zawierającym 60% Cu gęstość stanów na poziomie Fermiego jest jeszcze kilkakrotnie wyższa od gęstości stanów w czystej miedzi, co wskazywałoby na to, że w stopie tym pasmo  $3d$  jest jeszcze niecałkowicie wypełnione.

Gęstość stanów tego samego rzędu co dla miedzi posiadają dopiero stopy zawierające ponad 70% Cu.

Wcześniej wspomniany model zaproponowany przez Lang'a i Ehrenreich'a /29/ daje znacznie lepszą zgodność z doświadczeniem.

Siła termoelektryczna stopów nikiel - miedź wykazuje tylko jakościową zgodność z modelem Mott'a. Temperaturowa zależność siły termoelektrycznej czystego niklu w pobliżu temperatury Curie, wyprowadzona przez Mott'a /35/ w oparciu o model rozpraszania  $s-d$ , z uwzględnieniem ferromagnetyzmu poniżej temperatury Curie, dobrze zgadza

się z danymi doświadczalnymi /36/.

W stopach nikiel - miedź ze wzrostem zawartości miedzi siła termoelektryczna początkowo /37/ /23/ staje się coraz bardziej ujemna w zgodzie z modelem Lott'a i po przejściu przez rozmyte minimum dla stopu zawierającego ok. 60% wzrasta, by osiągnąć dla miedzi niewielką dodatnią wartość. Kształt tej zależności próbował opisać w oparciu o model rozpraszania s-d Kołonojce /38/. Użył on w zgodzie z doświadczeniem minimum dla stopu zawierającego 60 Cu; również wartość siły termoelektrycznej tego stopu w temperaturze pokojowej zgodza się dobrze z doświadczeniem

Kołonojce w swych obliczeniach nie uwzględnił wpływu uporządkowania magnetycznego na siłę termoelektryczną stopów bogatych w nikiel.

5. Własności elektronowe układu nikiel - wodór.

Wodór z niklem, podobnie jak z palladem może tworzyć niestechiometryczną fazę /39/: wodorek niklu. Otrzymać go można zarówno drogą katodowego nasycania niklu /39/, jak i przez bezpośrednie działanie gazowego wodoru pod wysokim ciśnieniem /powyżej 7.000 atm/ na nikiel /40/. Wodorek niklu został odkryty dopiero w 1959 roku /39/ i dlatego jest on znacznie mniej zbadany niż wodorek palladu. Z dotychczasowych badań wiadomo, że wodór zajmuje luki oktaedryczne /41/ w płaskocentrowanej sieci kubicznej niklu. Powoduje to skokowy wzrost parametru sieci o ok. 6% /42, 43/.

Własności magnetyczne tego układu były kilkakrotnie badane /44, 45, 46/. Z pomiarów tych wynika, że średni moment magnetyczny niklu maleje liniowo ze wzrostem koncentracji wodoru i staje się równy zeru dla stosunków atomowych  $H/Ni = 0,6 + 0,2$ . Wyniki te są podobne do uzyskanych dla układu Ni - Cu i zgodne są z modelem Mottá. Inaczej natomiast niż w układzie stopowym zależy temperatura Curie w układzie Ni - H od wypełnienia pasma 3d. Z pomiarów Bauera i Ruczki /47/ wynika, że przy koncentracji wodoru, dającej obniżenie magnetyzacji nasycenia o ok. 80%, temperatura Curie jest ciągle wyższa od 300° K. W układzie Ni - Cu wypełnieniu pasma 3d w 80% towarzyszy

obniżenie temperatury Curie do ok.  $130^{\circ}$  K /9/.

Pomiary elektronowego ciepła właściwego układu Ni - H, prowadzone przez Wolfa i Baranowskiego /48/, dały wyniki sprzeczne z modelem sztywnych pasm. Mianowicie stwierdzono, że współczynnik ciepła elektronowego  $\chi$  wodoru nikielu, o stosunku atomowym H/Ni = 0,68, jest wyższy o przeszło 50% od współczynnika  $\chi$  dla czystego nikielu.

Obniżanie zawartości wodoru w próbce obniżało wartość współczynnika  $\chi$ . Tak więc zamiast oczekiwanego po nasyceniu wodorem silnego obniżenia wartości współczynnika  $\chi$ , obserwowano wyraźny wzrost.

Autorzy zaproponowali następującą interpretację otrzymanych wyników: Nikiel pod wpływem wodoru przechodzi w odmianę paramagnetyczną o gęstości stanów na poziomie Fermiego wyższej niż w nikielu ferromagnetycznym. Wzrost zawartości odmiany paramagnetycznej powoduje stopniowe podwyższanie wartości współczynnika  $\chi$ .

Opór elektryczny układu nikiel - wodór był wielokrotnie badany, nie mniej nie ma w tej chwili jasnego obrazu tej własności.

Pomiary Baranowskiego, przeprowadzone na próbkach nasycanych elektrolitycznie /49/, wykazały, że część fononowa oporu elektrycznego nikielu ulega zmniejszeniu pod wpływem wodoru, natomiast wzrasta opór pozostałościowy.

Zmniejszenie części fononowej było tłumaczone częściowym wypełnieniem pasma  $\beta$ d, co powodowało ograniczenie mechanizmu rozpraszania s-d. Całkowite wypełnienie pasma  $\beta$ d powinno jednak dawać znacznie silniejsze obniżenie części fononowej, niż było obserwowane w próbkach o stosunku atomowym H/Ni większym od 0,6. Wzrost oporu pozostałościowego tłumaczony był pojawieniem się dodatkowych centrów rozpraszających. Pomiaru oporu elektrycznego próbek nasyconych elektrolitycznie w trakcie desorpcji wodoru /50, 51/ wykazały, istnienie maximum na krzywej oporu w funkcji czasu. Jak wynika z pomiarów Bauera /51/, maximum to jest związane z maximum oporu pozostałościowego. Zmiany oporu pozostałościowego tłumaczone były pojawieniem się defektów sieci i zmianami granic ziaren w trakcie desorpcji wodoru. Tego samego typu pomiary przeprowadzone na pastylkach poddanych jednowymiarowemu ścisłaniu /do  $14.000 \text{ kg/cm}^2$ / /52/ dały bardzo podobne rezultaty, co wskazuje na to, że zmiany granic ziaren nie mogą być odpowiedzialne za maximum oporu pozostałościowego. Badania oporu elektrycznego układu nikiel - wodór pod wysokimi ciśnieniami wodoru /53/ wykazały, że w trakcie desorpcji pod hydrostatycznym ciśnieniem ok. 2,500 atm. opór elektryczny również przechodzi przez maximum, osiągając wartość wyższą od wartości końcowej o ok. 30%. Pomiaru war-

tości stałojarnych oporu elektrycznego przy różnych ciśnieniach wykazały, że również w tych warunkach opór osiąga maximum w obrębie ciśnień, przy których zaczyna się tworzyć faza  $\beta$ , jednak wartość tego maximum jest o rząd niższa i wynosi ok. 2%.

Ciekawą anomalię oporu elektrycznego wodorku niklu zaobserwowali Baranowski i Szymaszek /54/. Badając opór elektryczny próbek o dużym stężeniu wodoru / H/Ni = 0,9/ w temperaturach helowych, stwierdzili wyraźne minimum oporu elektrycznego w pobliżu 20° K. Położenie tego minimum zależało w pewnym stopniu od koncentracji wodoru. Podano dwie możliwe interpretacje tego zjawiska. Jedna z nich traktuje obserwowane minimum jako fragment anomalii tego typu, co obserwowana w wodorku palladu /19/, związanej z przemieszczaniem się atomów wodoru w sieci niklu. Według drugiej interpretacji wodorek niklu, posiadając strukturę elektronową podobną do miedzi, może pod wpływem niezidentyfikowanych domieszek metali przejściowych wykazywać anomalię oporu elektrycznego tego samego typu, co anomalie obserwowane głównie w metalach szlachetnych pod wpływem niewielkich ilości domieszek metali przejściowych /55/. Ten typ anomalii określa się obecnie jako efekt Kondo.

Bardzo skąpe informacje znaleziono w literaturze na temat siły termoelektrycznej układu nikiel - wodór.



Z wstępnych pomiarów przeprowadzonych na tym układzie przez Baranowskiego /56/ wynika, że absolutna siła termoelektryczna niklu pod wpływem wodoru zmienia się w kierunku dodatnim, podczas gdy model Mott'a przewiduje zmiany w kierunku ujemnym. Ponadto nie stwierdzono żadnej nieregularności siły termoelektrycznej w pobliżu  $H/Ni = 0,6$ . Autor wyraził przypuszczenie, że może to być rezultatem niecałkowitego wypełnienia pasma  $3d$  przy stosunkach  $H/Ni$  wyraźnie przekraczających wartość  $0,6$ .

Podobieństwa między układem nikiel - wodór a układem stopowym nikiel - miedź ograniczone są - podobnie jak w przypadku palladu - tym, że w układzie nikiel - wodór przy dużych stężeniach wodoru tworzy się odrębna faza wodorowa. Badania elektrochemiczne /57/ i termodynamiczne /53/ z jednej strony oraz badania rentgenowskie /42, 43/ i efektu Mössbauera /58/ z drugiej strony zgodnie wskazują na to, że układ nikiel - wodór w dużym zakresie stosunków  $H/Ni$  jest układem dwufazowym. Stwierdzono mianowicie, że przy niskich koncentracjach wodoru  $H/Ni < 0,03$  mamy do czynienia z roztworem wodoru w niklu, t.zw. fazą  $\alpha$ . Powyżej tego stosunku, obok fazy  $\alpha$ , pojawiają się obszary fazy  $\beta$  o zwiększonym parametrze sieci /42,43/. Rezultaty pomiarów efektu Mössbauera /58/ potwierdziły ponadto, że jest

to faza niemagnetyczna.

Rentgenowskie badania krawędzi absorbcji K w układzie nikiel - wodór /59/ wskazują na to, że w fazie wodorkowej poziom Fermiego jest wyższy niż w niklu i że pasmo  $3d$  jest całkowicie zapełnione.

## 6. Własności elektronowe układu Ni - Cu

W ostatnich latach ukazało się w literaturze kilka prac dotyczących układu nikiel - miedź - wodor. Do interesujące sowanie takim układem potrójnym wzięto za fakt, że miedź i miedź, zgodnie z modelem Mott'a, posiadałyby podobną do wodoru strukturę elektronowej nikiel.

Własności magnetyczne układu Ni - Cu - H badano w ze współpracownikami [24, 60]. Badania te dotyczyły przede wszystkim wodoru stopów bogatych w nikiel. Wyniki te są podobne do jak dla niklu - zanik własności ferromagnetycznych w przypadku niklu zanik wypadkowego momentu magnetycznego był w przybliżeniu liniową funkcją ilości wodoru, o tyle w stopach Ni - Cu obserwowano odchYLENIA od liniowości, zwiększające się z wartościami miedzi w stopie. Rezultaty te należy oparciu o model Mott'a.

Badania oporu elektrycznego stopów Ni - Cu ferromagnetycznego [61] wykazały, że analogicznie wodoru przesuwanie anomalii ferromagnetycznej w niższych temperatur. Przy dostatecznie dużym wodoru w stopie, anomalia ferromagnetyczna przechodziła zanikowi średniego momentu magnetycznego.

Nie znaleziono w literaturze żadnych danych dotyczących oporu pozostałościowego w układach Ni - Cu - H.

Badania rentgenowskie /24, 62/ układu Ni - Cu - H wykazały w obszarze stopów bogatych w nikiel istnienie fazy wodorkowej.

W stopach tych obserwowano linię wodorkowa, odpowiadającą zwiększonemu parametrowi sieci. Przyrost parametru sieci, wynoszący dla niklu 6%, w stopach Ni - Cu maleje liniowo ze wzrostem zawartości miedzi i staje się w temperaturze pokojowej równy zero dla stopu zawierającego 60% Cu według jednych danych /62/ lub dla stopu zawierające 40% Cu, według innych danych /24/.

Badania stopów bogatych w miedź /62/ wykazały brak wyraźnej zmiany parametru sieci pod wpływem wodoru.

## II. Cel pracy.

Celem niniejszej pracy było uzyskanie szerszego materiału doświadczalnego, który pozwoliłby zweryfikować tezę, według której wodór w niklu pod względem elektronowym spełni tę samą rolę co miedź w stopach niklu z miedzią, t.zn. elektrony walencyjne atomów wodoru przechodzą do pasma przewodnictwa niklu, obsadzając niewypełnione stany w paśmie  $\delta$ .

Punktem wyjścia w niniejszej pracy było przeprowadzenie systematycznych badań w zakresie temperatur azotowych siły termoelektrycznej w układzie nikiel - wodór i porównanie ich ze znanymi własnościami termoelektrycznymi układu nikiel - miedź.

Następnie badano siłę termoelektryczną i opór elektryczny wybranych stopów nikiel - miedź, nasyconych elektrolitycznie wodorem w zakresie temperatur azotowych.

Uzyskanie dostępu do ciekłego helu pozwoliło rozszerzyć zakres badań oporu elektrycznego układu Ni - Cu - H na niskie temperatury, szczególnie interesujące ze względu na możliwość pojawienia się pod wpływem wodoru niskotemperaturowych anomalii oporu, podobnych do obserwowanych już w przypadku układu nikiel - wodór /51/.

Znaczny postęp dokonany w ostatnich latach w technice uzyskiwania wodoru pod wysokimi ciśnieniami pozwolił na przeprowadzenie pomiarów siły termoelektrycznej układów nikiel - wodór, nikiel - miedź - wodór oraz pallad - wodór, przy wysokich zawartościach wodoru, umożliwiając jednocześnie rozszerzenie zakresu temperatur na temperatury pokojowe niedostępne poprzednio ze względu na nietrwałość badanych układów pod normalnym ciśnieniem w tych temperaturach.

Możliwość otrzymywania wodorku palladu o dużych zawartościach wodoru z fazy gazowej była zachętą również do przeprowadzenia badań anomalii oporu w układzie Pd - H przy dużych zawartościach wodoru.

### III. Wyniki.

#### 1. Siła termoelektryczna układu nikiel - wodór.

##### a. Metoda pomiaru i przygotowania próbek.

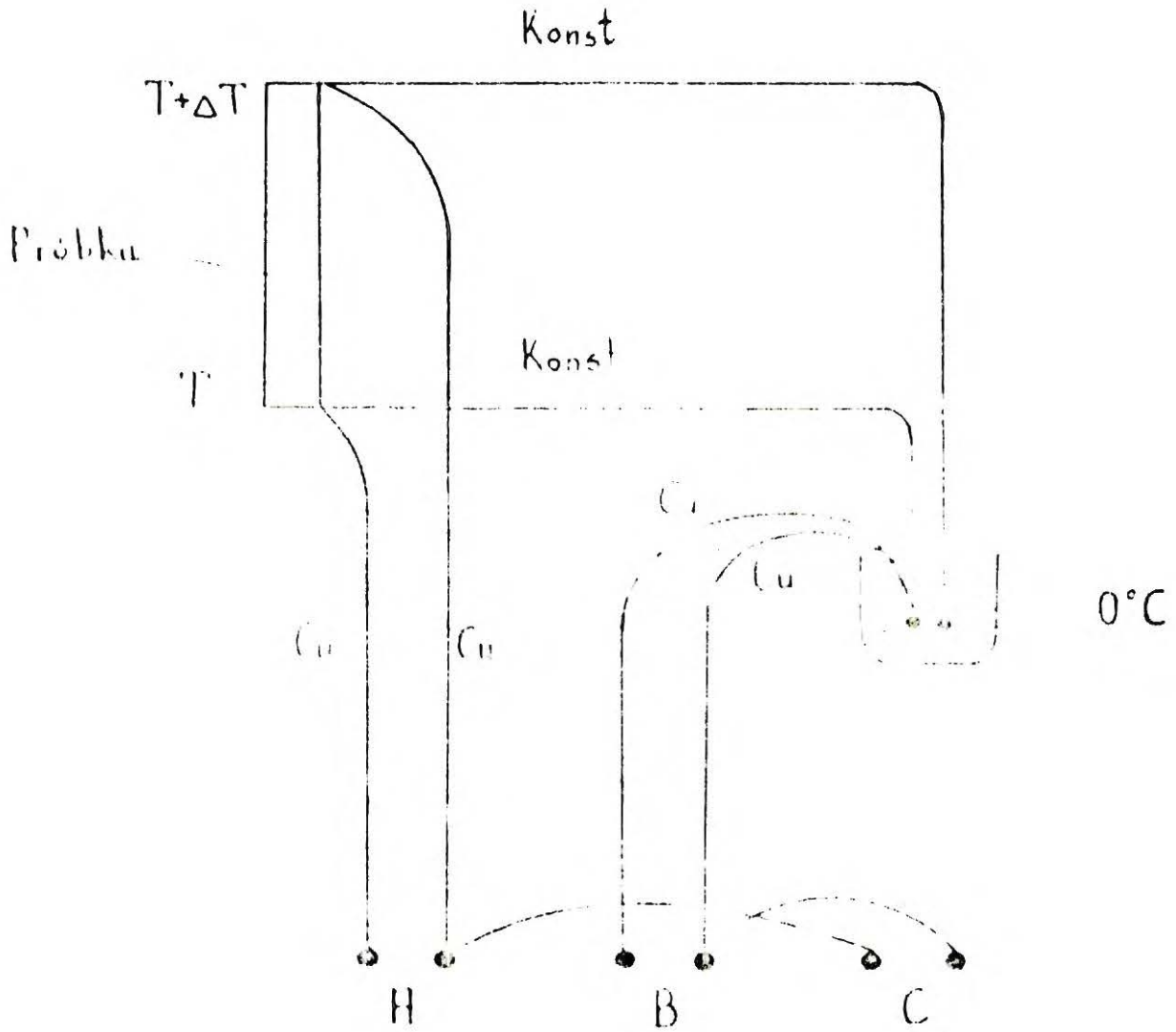
Do pomiarów siły termoelektrycznej użyto folii /10 w/ niklowej, produkcji Vacuumschmelze Hanau. Próbki o wymiarach 25 x 3 mm nasycane były elektrolitycznie /39/ przez 48 godzin przy zwiększającej się gęstości prądu. Maksymalna gęstość prądu wynosiła 20 mA/cm<sup>2</sup>. Osiągano przy takim nasyceniu wodorek nikielu o stosunku atomowym H/Ni ok. 0,9. Niższe koncentracje wodoru uzyskiwano przez kontrolowaną desorbcję wodoru z próbki. Ilości zdesorbowanego wodoru mierzono przy pomocy spektrometru masowego. Zastosowana technika pomiaru ilości zdesorbowanego wodoru przy użyciu spektrometru masowego pozwalała mierzyć z dokładnością ok. 1,5% ilości wodoru, zajmujące /65/ w warunkach normalnych  $5 \times 10^{-3} + 2 \times 10^{-1}$  cm<sup>3</sup>. Dzięki temu można było wykonać na jednej próbce kilka pomiarów temperaturowej zależności siły termoelektrycznej przy różnych koncentracjach wodoru. Do końców próbki przed nasycaniem lutowano cyną złącza dwóch termopar miedź - konstantan. Złącza te były izolowane tak, by zabezpieczyć je przed działaniem elektrolitu w trak-

cie nasycania. Końce próbki umieszczane były w osłonach miedzianych dla zmniejszenia gradientów temperatury w pobliżu złącz. Miało to na celu redukcję dodatkowych sił termoelektrycznych, wynikających z niejednorodności materiału w tych obszarach. Pomiaru prowadzone były w przedziale temperatur  $77 \pm 250^{\circ}$  K przy zmieniającej się w sposób ciągły temperaturze próbki. Z wyższych temperatur trzeba było zrezygnować ze względu na wzrost kinetyki desorpcji wodoru z niklu w tych temperaturach, co zmieniłoby znacznie stężenie wodoru.

W trakcie pomiaru próbka zawieszona była w naczyniu Dewara  $\varnothing 50 \times 750$ . Mechaniczne wznoszenie próbki ruchem jednostajnym zapewniało monotoniczne zmiany średniej temperatury próbki w funkcji czasu. Wielkość próbki i gradient temperatury tak były dobrane, że różnica temperatur na złączach próbki wynosiła kilkanaście stopni.

Schemat zastosowanej metody pomiaru pokazano na Rys. 1. Pomiaru wykonywano na kompensatorze firmy PYE, Nr. kat. 7600, o czułości  $0,1 \mu\text{V}$ . Na zaciskach A mierzono siłę termoelektryczną  $E_{\text{Cu}}$  próbki względem miedzi, na zaciskach B siłę termoelektryczną  $E_{\text{Ni}}$  próbki względem konstantanu i na zaciskach C temperaturę





Rys. 1. Schemat zastosowanej metody pomiaru siły termoelektrycznej.

górnego, cieplejszego złącza  $E_{\pi y}$ . Ze względu na techniczne trudności związane z jednoczesnym pomiarem tych trzech wielkości, mierzono kolejno te wielkości w funkcji czasu, a następnie z interpolacji liniowej otrzymywano wartości  $E_{xk}$  i  $E_{\pi y}$  dla tych czasów, w których mierzono wartość  $E_{xcu}$ . Z tych trzech wielkości można przy pomocy wzoru /63/ (18) określić siłę termoelektryczną próbki względem miedzi i średnią temperaturę próbki przy znanej zależności siły termoelektrycznej termopary miedź - konstantan.

$$S_{xcu} = \frac{E_{xcu}}{E_{xk} - E_{xcu}} S_{cuK} \quad (18)$$

Zależność siły termoelektrycznej konstantanu względem miedzi  $S_{cuK}$  od temperatury wzięto z tablic /64/, z uwzględnieniem poprawek, wynikających z cechowania posiadanych termopar w temperaturach ciekłego azotu i ciekłego tlenu. Różnica wielkości  $E_{xk}$  i  $E_{xcu}$  pozwalała określić różnicę temperatur na złączach próbki.

Podstawową zaletą zastosowanej metody pomiaru jest to, że wszystkie złącza pomiarowe mogły być przyłutowane bezpośrednio do próbki, co w warunkach pomiaru dynamicznego było sprawą pierwszej wagi. Kłopotliwe

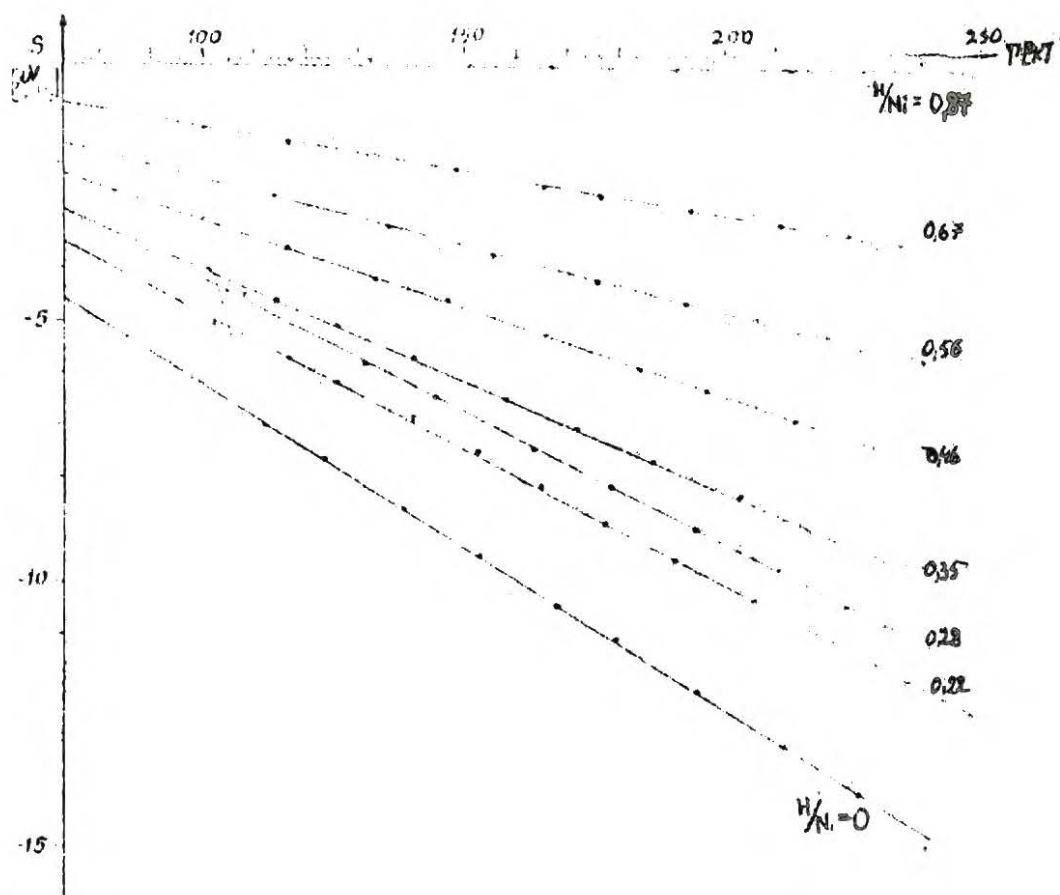
w tej metodzie było bardzo czasochłonne opracowywanie wyników pomiarów. Większość wyników opracowana była na maszynie matematycznej ZAM-41 w Instytucie Maszyn Matematycznych w Warszawie.

Absolutną siłę termoelektryczną próbek uzyskiwano przez odjęcie od  $S_{Cu}$  absolutnej siły termoelektrycznej miedzi, wziętej z tablic Landolt - Berstein /31/. Błąd popełniany przy przejściu do skali absolutnych sił termoelektrycznych, wynikający z ograniczonej czystości posiadanych drutów miedzianych, nie był duży ze względu na bardzo małą wartość absolutnej siły termoelektrycznej miedzi. W przedziale temperatur  $77 \pm 250^{\circ}\text{K}$  jej wartość nie przekracza  $1,5 \mu\text{V/stop.}$

Błąd wyników uzyskanych tą metodą nie powinien przekraczać  $\Delta S_x^0 = \pm 0,5 \mu\text{V/stop.}$ , niezależnie od wielkości mierzonej siły termoelektrycznej.

#### b. Wyniki.

Na Rys. 2 przedstawiono temperaturową zależność absolutnej siły termoelektrycznej jednej z próbek, przy różnych koncentracjach wodoru. Zwraca uwagę liniowa zależność absolutnej siły termoelektrycznej od temperatury przy wszystkich koncentracjach wodoru. Przy maksymalnym nasyceniu próbki wodorem /  $\text{H/Ni} = 0,87$  / absolutna siła termoelektryczna jest bliska zeru w



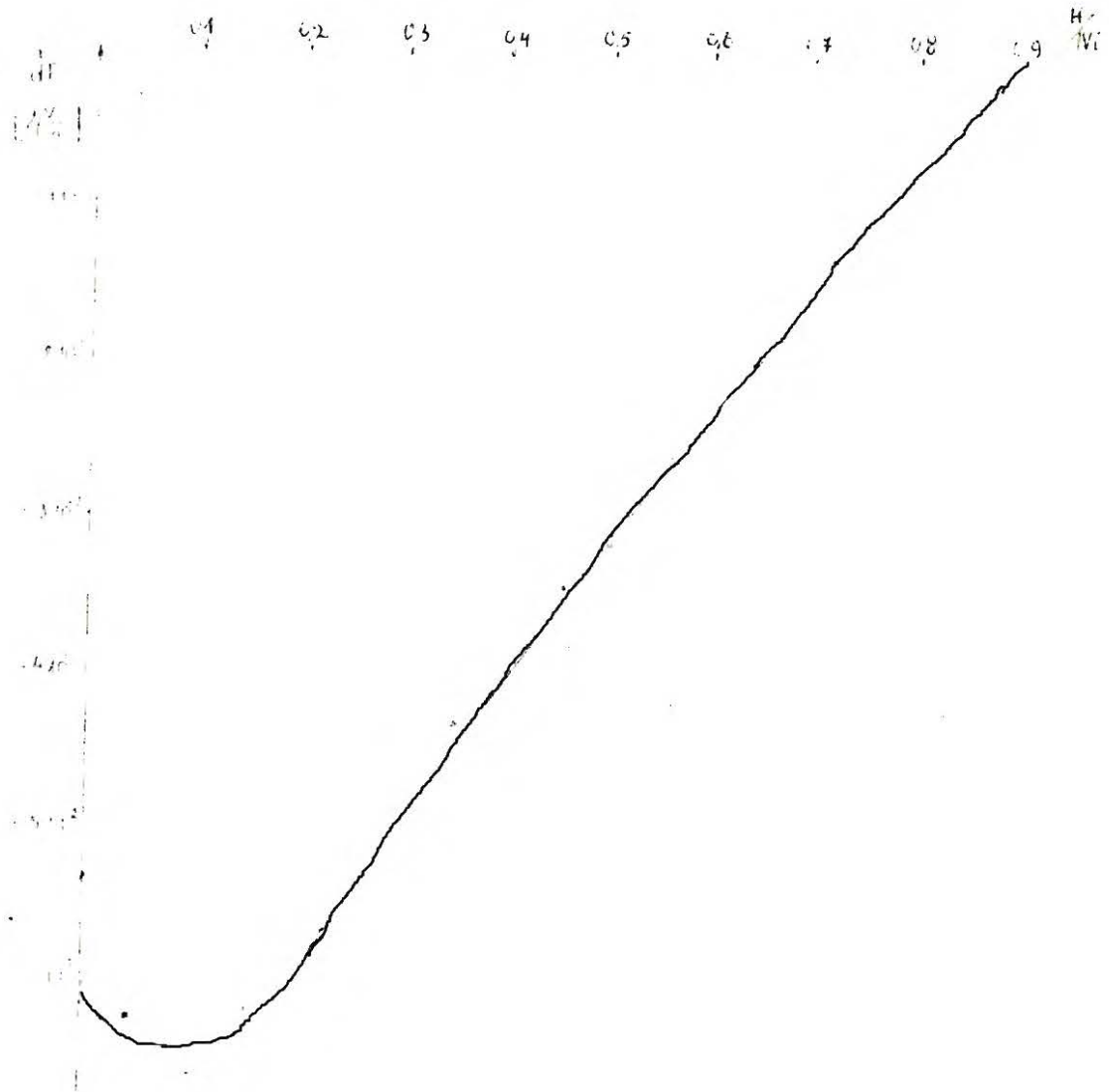
Rys. 2. Temperaturowa zależność absolutnej siły termoelektrycznej niklu przy różnych zawartościach wodoru.

całym przedziale temperatur. Zmierzone wartości absolutnej siły termoelektrycznej są mniejsze od błędu pomiarowego. Obniżanie zawartości wodoru w próbce powoduje zmiany jej siły termoelektrycznej w kierunku ujemnym. Po całkowitej desorbcji siła termoelektryczna próbki wraca praktycznie do wartości sprzed nasycania. Nie zostało to wprawdzie pokazane na Rys. 9, ale dla innych próbek wystąpiło zupełnie wyraźnie.

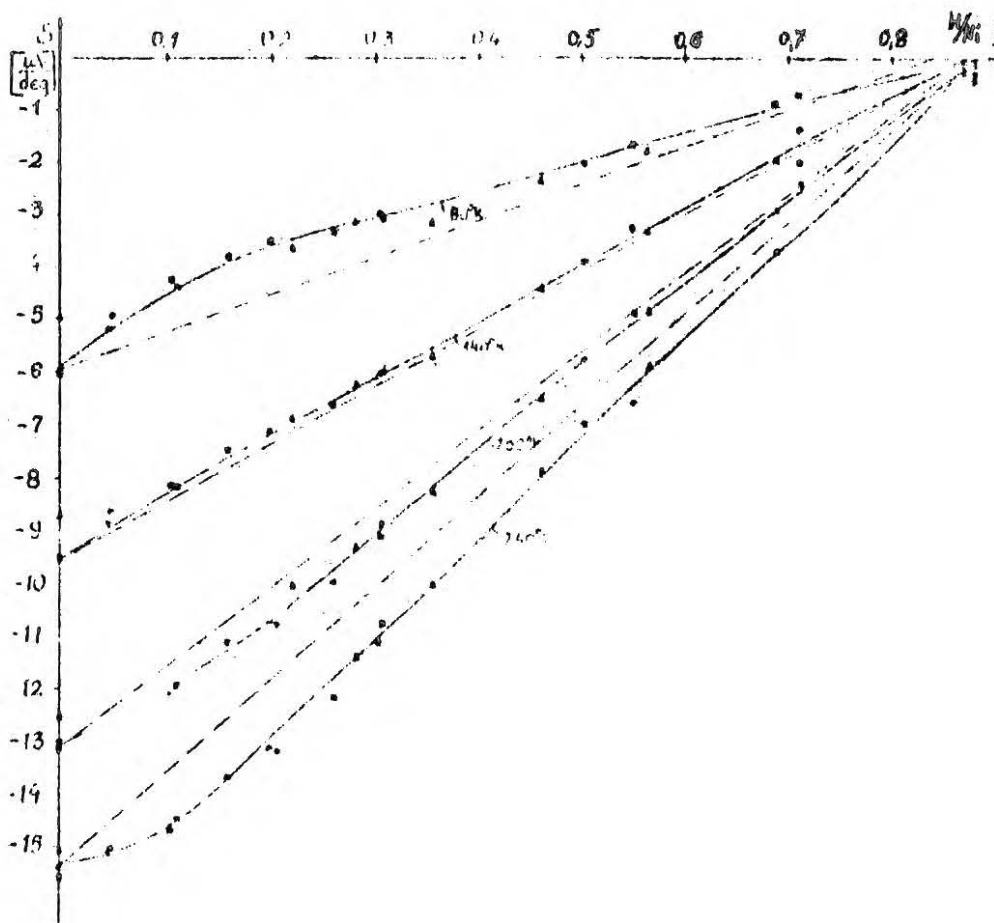
Zależność współczynnika temperaturowego absolutnej siły termoelektrycznej od stosunku atomowego H/Ni podano na Rys. 3. Na rysunku zaznaczono rezultaty uzyskane na trzech różnych próbkach. Dla wartości H/Ni > 0,15 współczynnik ten liniowo dąży do zera i staje się równy zeru dla H/Ni = 0,9.

Odchylenie od liniowości przy małych koncentracjach wodoru można przypuszczalnie wiązać z procesem tworzenia się obszarów fazy  $\beta$ .

Zależność absolutnej siły termoelektrycznej od stosunku H/Ni przedstawiono na Rys. 4 dla czterech temperatur 80, 140, 200, i 240° K. Różnymi punktami oznaczono wyniki uzyskane dla trzech różnych próbek. W przedziale stosunków H/Ni = 0,2 + 0,9 uzyskano liniowe zależności siły termoelektrycznej od koncentracji wodoru. Odchylenia od liniowości przy niskich koncentracjach wodoru, jak już wspomiano, mogą być rezulta-



Rys. 3. Zależność współczynnika temperaturowego absolutnej siły termoelektrycznej od stosunku atomowego H/Ni.



Rys. 4. Absolutna siła termoelektryczna układu Ni - H, jako funkcja stosunku atomowego H/Ni przy czterech różnych temperaturach.

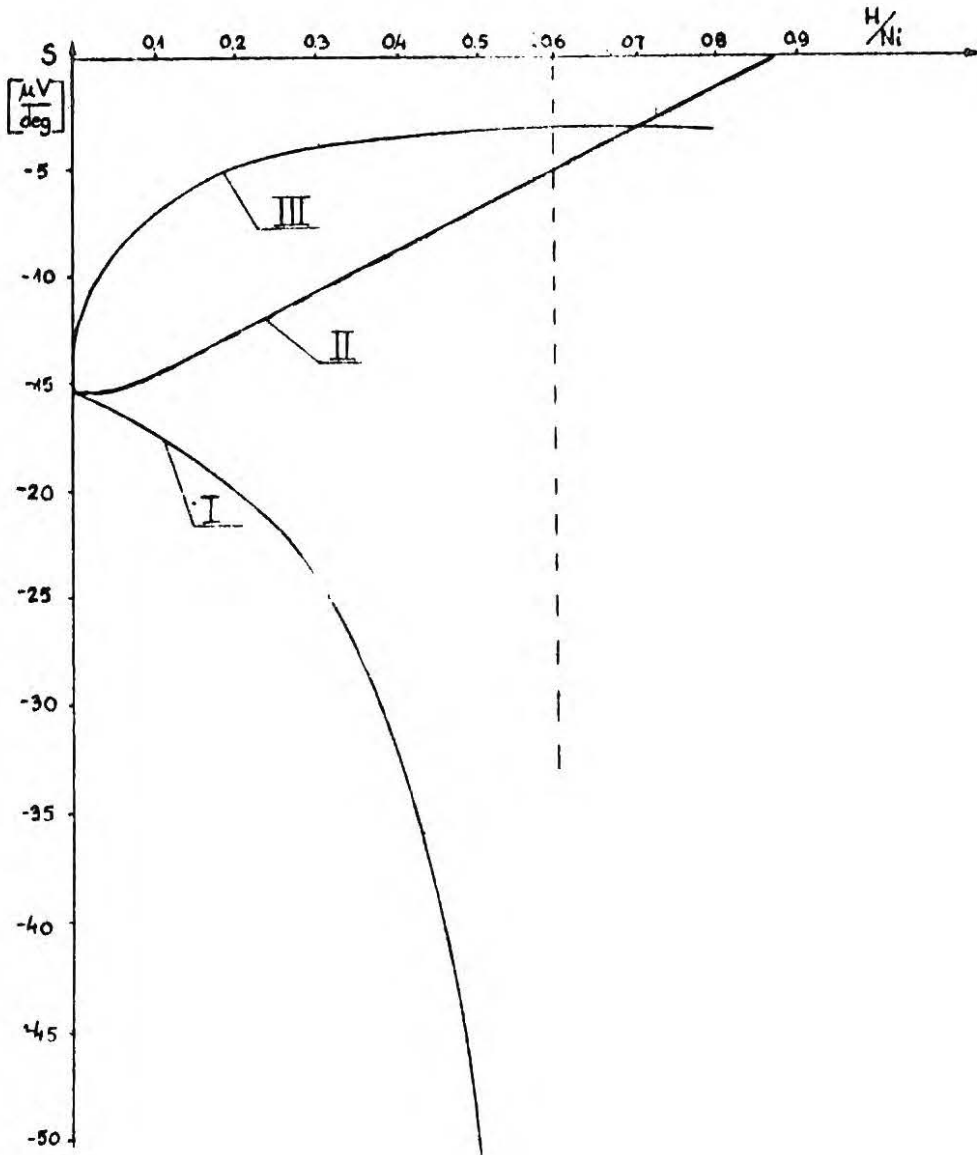
tem przejście od fazy  $\alpha$  do układu dwufazowego /fazy  $\alpha$  i  $\beta$ /. W pobliżu stosunku  $H/Ni = 0,9$  absolutna siła termoelektryczna układu Ni - H staje się równa zero, w całym przedziale temperatur.

Jak wynika z przedstawionych powyżej rezultatów, w przypadku siły termoelektrycznej nie ma żadnego podobieństwa między układami nikiel - miedź i nikiel - wodór.

Obliczenia teoretyczne siły termoelektrycznej układu nikiel - wodór, oparte na hipotezie stopniowego wypełniania pasma d, prowadzą do wyników sprzecznych z doświadczeniem. Po pierwsze w modelu tym zwiększenie wypełnienia pasma  $3d$  powinno dawać zmiany siły termoelektrycznej w kierunku ujemnym - krzywa I na Rys. 5, podczas gdy w miarę wzrostu zawartości wodoru w niklu siła termoelektryczna zmienia się w kierunku dodatnim - krzywa II na Rys. 5. Po drugie przy stosunkach  $H/Ni > 0,6$ , odpowiadających całkowicie wypełnionemu pasmu  $3d$ , zgodnie z modelem, siła termoelektryczna powinna po przejściu przez minimum silnie wzrastać, podczas gdy rezultaty pomiarów nie wykazują żadnej nieregularności w zachowaniu się siły termoelektrycznej aż do stosunku  $H/Ni = 0,9$ .

Przeprowadzono również obliczenia zmian siły termoelektrycznej układu Ni - H, wynikających z zaniku





Rys. 5. Absolutna siła termoelektryczna w temperaturze  $240^{\circ}\text{K}$ , jako funkcja stosunku atomowego  $H/Ni$ .

I - krzywa otrzymana teoretycznie na podstawie modelu Mott'a;

II - krzywa doświadczalna;

III - krzywa obliczona na podstawie zmian magnetyzacji nasycenia przy założeniu stałej liczby dziur w paśmie  $3d$ .

własności ferromagnetyczn<sup>ych</sup> przy wzrastającej zawartości wodoru. W obliczeniach tych założono, że wprowadzenie wodoru do niklu powoduje tylko zanik ferromagnetyzmu, natomiast liczba dziur w paśmie 3d pozostaje nie zmieniona. Korzystano przy tym ze wzoru wyprowadzonego przez Mott'a /35/, który opisuje zależność siły termoelektrycznej niklu od obsadzenia połówek pasma 3d o różnych kierunkach spinu. Rozkład dziur w paśmie 3d przy różnych zawartościach wodoru określano na podstawie zmierzonej przez Bauera /47/ temperaturowej zależności magnetyzacji nasycenia przy różnych zawartościach wodoru.

Rezultaty tych obliczeń przedstawia krzywa III na rys. 5. Tutaj wprawdzie kierunek zmian jest zgodny z obserwowanym, ale nie uzyskano nawet jakościowej zgodności z danymi doświadczalnymi. Tak więc żaden z przedstawionych mechanizmów nie może być odpowiedzialny za obserwowane zmiany siły termoelektrycznej w układzie nikiel - wadór.

Żadna z przedstawionych powyżej interpretacji nie uwzględniała fazowego charakteru układu Ni-H, który powoduje, że w obszarze współistnienia faz mamy do czynienia z materiałem niejednorodnym. Materiał taki będzie składał się z obszarów fazy  $\alpha$ , niewiele różniących

się pod względem własności elektronowych od czystego niklu i obszarów fazy  $\beta$  o istotnie zmienionej strukturze elektronowej. Obszary fazy  $\alpha$  będą miały dość dużą ujemną siłę termoelektryczną, a obszary fazy  $\beta$ , jak wynika z opisanych poniżej pomiarów STE pod wysokimi ciśnieniami wodoru, niewielką dodatnią. Nie ma niestety prostej formuły, pozwalającej określić wypadkową siłę termoelektryczną takiego materiału.

Rozpatrzmy dwa graniczne przypadki, gdy próbka takiego dwufazowego materiału składa się z dwóch jednorodnych obszarów fazy  $\alpha$  i  $\beta$ , raz łączonych ze sobą równolegle - Rys. 6, a, i raz szeregowo - Rys. 6, b.

W przypadku równoległego złączenia obszarów wypadkową siłą termoelektryczną opisana jest wzorem

$$S_x = \frac{G_\alpha S_\alpha}{G_\alpha + G_\beta} + \frac{G_\beta S_\beta}{G_\alpha + G_\beta} \quad (19) \quad /6/$$

gdzie:  $S_\alpha$  i  $S_\beta$  - siły termoelektryczne fazy  $\alpha$  i  $\beta$

$G_\alpha, G_\beta$  - przewodnictwa elektryczne obszarów zajmowanych przez fazy  $\alpha$  i  $\beta$

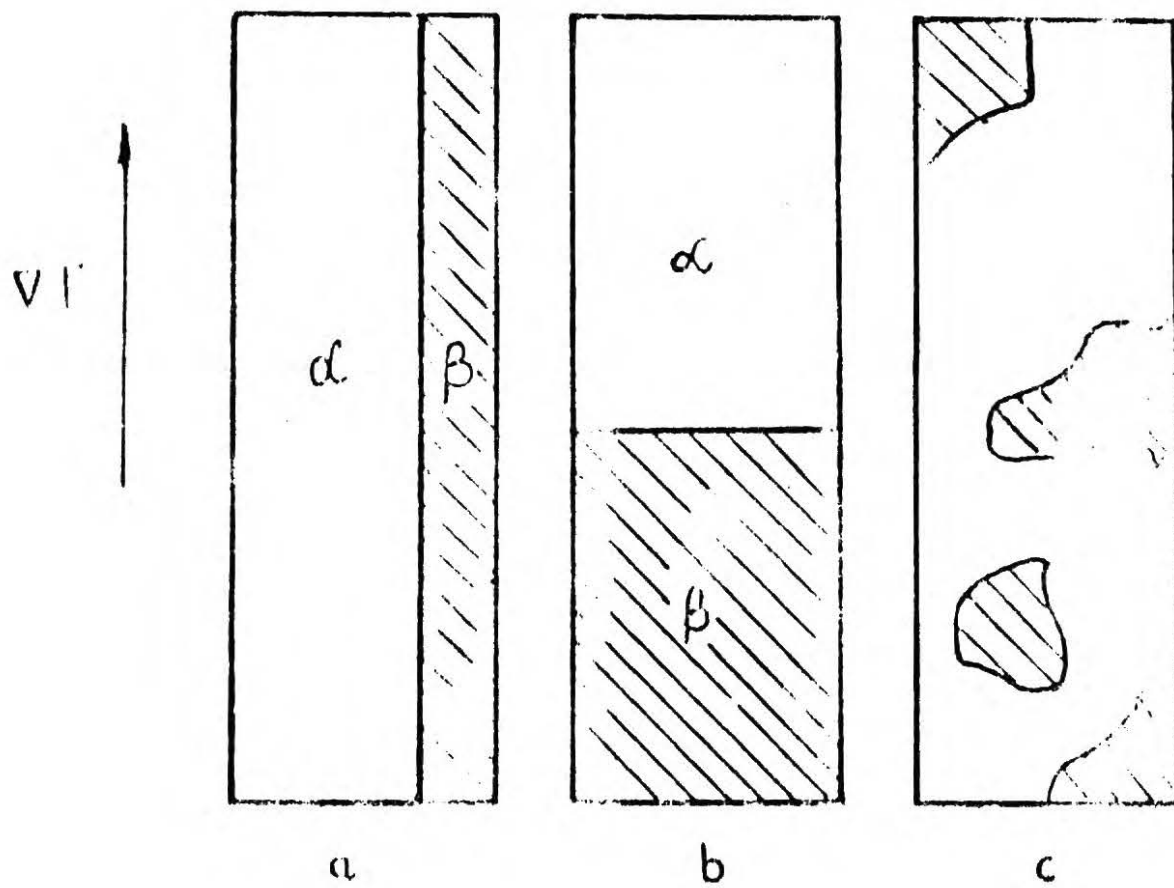
$$G_{\alpha,\beta} = \frac{1}{\rho_{\alpha,\beta}} \frac{d}{l} \alpha_{\alpha,\beta}$$

gdzie:  $d$  - grubość próbki

$l$  - długość próbki

$\alpha_{\alpha,\beta}$  - szerokość obszarów zajmowanych przez obie fazy

$\rho_{\alpha,\beta}$  - oporności właściwe fazy  $\alpha$  i  $\beta$



Rys. 6.

Szerokości  $a_{\alpha, \beta}$  obszarów zajmowanych przez fazy  $\alpha$  i  $\beta$  są proporcjonalne do średniej koncentracji każdej z faz w próbce. Jeśli przyjąć, że opory właściwe obu faz są jednakowe lub różnią się nie wiele, to wyrażenie na wypadkową siłę termoelektryczną przyjmie postać

$$S_x = S_\alpha X_\alpha + S_\beta X_\beta \quad (20)$$

gdzie:  $x_{\alpha, \beta}$  - średnie koncentracje faz  $\alpha$  i  $\beta$  w próbce.

Dla przypadku przedstawionego na rys. 6, b, kiedy obszary zajmowane przez dwie fazy złączone są szeregowo, wypadkowa siła termoelektryczna opisana jest wzorem:

$$S_x = \frac{W_\alpha S_\alpha}{W_\alpha + W_\beta} + \frac{W_\beta S_\beta}{W_\alpha + W_\beta} \quad (21) \quad /6/$$

gdzie:  $W_{\alpha, \beta}$  - opory cieplne obszarów zajmowanych przez fazy  $\alpha$  i  $\beta$

$$W_{\alpha, \beta} = w_{\alpha, \beta} \frac{l_{\alpha, \beta}}{a d}$$

gdzie:  $l_{\alpha, \beta}$  - długości obszarów zajmowanych przez fazy  $\alpha$  i  $\beta$

$w_{\alpha, \beta}$  - cieplne opory właściwe faz  $\alpha$  i  $\beta$

$a$  - szerokość próbki.

Znowu przy założeniu, że cieplne opory właściwe faz  $\alpha$  i  $\beta$  są jednakowe lub różnią się nie wiele, można dla wypadkowej siły termoelektrycznej napisać

$$S_x = S_\alpha X_\alpha + S_\beta X_\beta \quad (20)$$

W układzie nikiel - wodór elektryczny opór właściwy nie zmienia się drastycznie przy przejściu od fazy  $\alpha$  do  $\beta$

. Nie ma wprawdzie żadnych danych, dotyczących przewodnictwa cieplnego fazy  $\beta$ , ale też nie ma podstaw przypuszczać, żeby różniło się ono w sposób istotny od przewodnictwa fazy  $\alpha$ . Tak więc dla tego układu wyrażenie na wypadkową siłę termoelektryczną

$$S_x = S_\alpha X_\alpha + S_\beta X_\beta \quad (20)$$

wydaje się być dobrym przybliżeniem w obu rozpatrywanych powyżej przypadkach granicznych. W realnym materiale rozmieszczenie obszarów faz  $\alpha$  i  $\beta$  jest wprawdzie przypadkowe - Rys. 6,c, ale nie jest ono niczym innym, jak skomplikowanym układem połączeń równoległych i szeregowych. To też i w takim przypadku wzór (20) zachowa słuszość.

Z rezultatów, przedstawionych na Rys. 4 wynika, że czystej fazy  $\beta$  można się spodziewać dopiero przy stosunku atomowym  $H/Ni > 0,9$ . Jeśli przyjmiemy teraz, że czysta faza  $\beta$  odpowiada stosunkowi  $H/Ni = 1$  oraz że jej siła termoelektryczna równa jest sile termoelektrycznej miedzi /za takimi założeniami przemawiają wspomniane wcześniej wyniki pomiarów wyskociśnieniowych/, to zależność siły termoelektrycznej układu od stosunku  $H/Ni$  obliczona przy tych założeniach ze wzoru (20) całkiem dobrze zgadza się z obserwowaną doświadczalnie. Na rys. 4 linią przerywaną przedstawiono teoretyczny przebieg siły termo-

elektrycznej. Odchylenia krzywych doświadczalnych od liniowości mogą wynikać z faktu, że elektryczny opór właściwy fazy  $\beta$  różni się jednak od oporu właściwego fazy  $\alpha$ . Liniowa zależność siły termoelektrycznej od stosunku H/Ni najlepiej spełniona jest w przedziale temperatur  $140 \pm 200^\circ \text{K}$ .

Z pomiarów oporu elektrycznego układu Ni - H, przeprowadzonych przez Baranowskiego /49/, wynika, że opory elektryczne czystego niklu i fazy  $\beta$  są sobie równe w temperaturze  $180^\circ \text{K}$ , a więc niemal pośrodku przedziału temperatur, w którym zależność absolutnej siły termoelektrycznej od stosunku atomowego H/Ni jest najbliższa liniowości.

Część przedstawionych w tym rozdziale wyników była publikowana w czasopiśmie *Acta Physica Polonica* /66/.

## 2. Siła termoelektryczna i opór elektryczny układu Ni - Cu - H.

### a. Siła termoelektryczna.

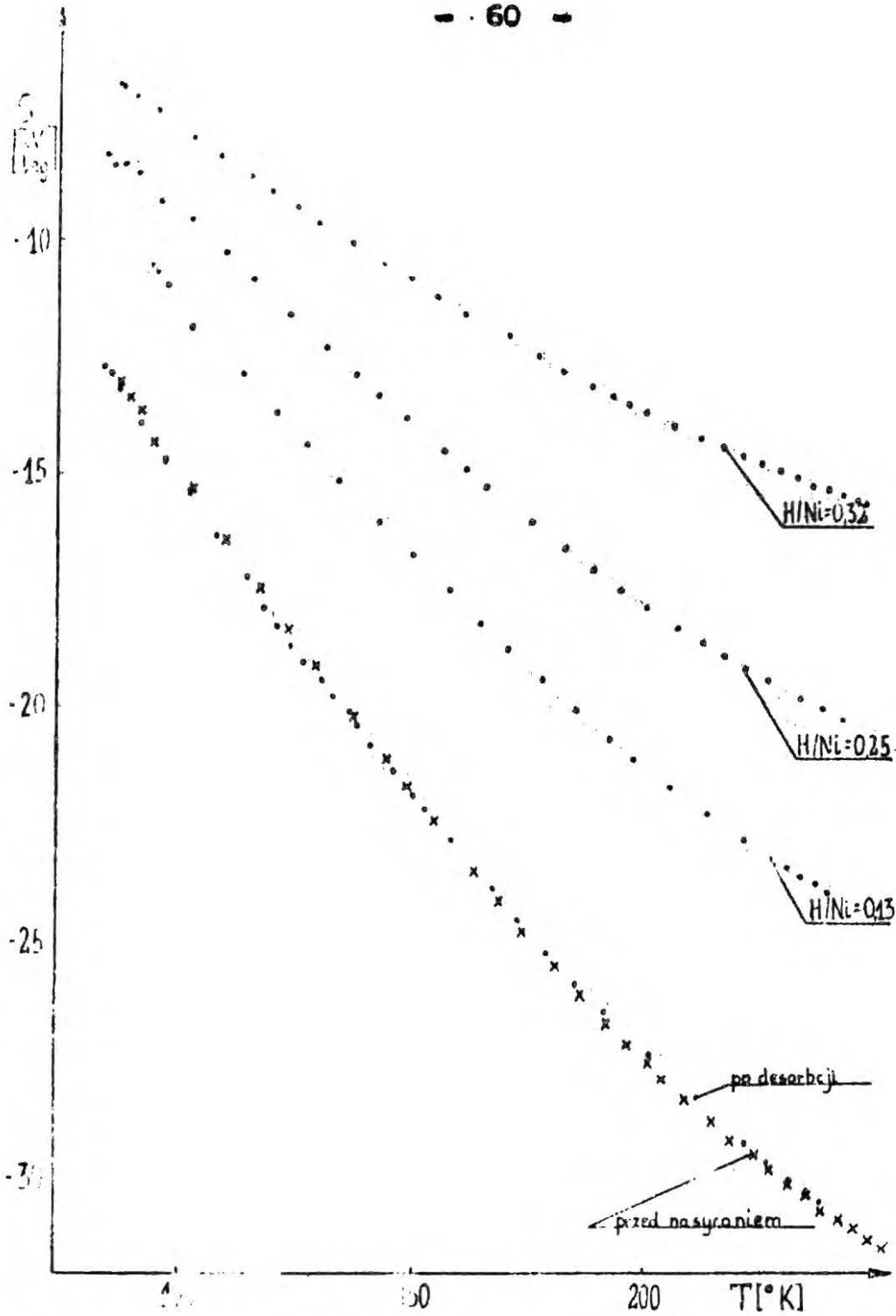
Pomiary siły termoelektrycznej układu Ni - Cu - H przeprowadzono na stopach hutniczych, wykonanych w Politechnice Warszawskiej. Po przewalcowaniu do grubości 20  $\mu$  stopy te były wygrzewane przez 1 godz. w 400° C. Próbkę nasycane były elektrolitycznie, zgodnie z metodyką stosowaną dla niklu.

Czasy nasycania dobierano dla każdego stopu ze względu na to, że stopy z obszaru ferromagnetycznego stawały się po kilku godzinach nasycania bardzo kruche. Metodykę pomiaru zastosowano taką samą, jak dla układu nikiel - wodór. Badano następujące stopy: Ni<sub>0,75</sub> Cu<sub>0,25</sub>, Ni<sub>0,50</sub> Cu<sub>0,50</sub>, i Ni<sub>0,33</sub> Cu<sub>0,67</sub>. Pierwsze dwa są stopami o własnościach ferromagnetycznych, a trzeci jest paramagnetykiem.

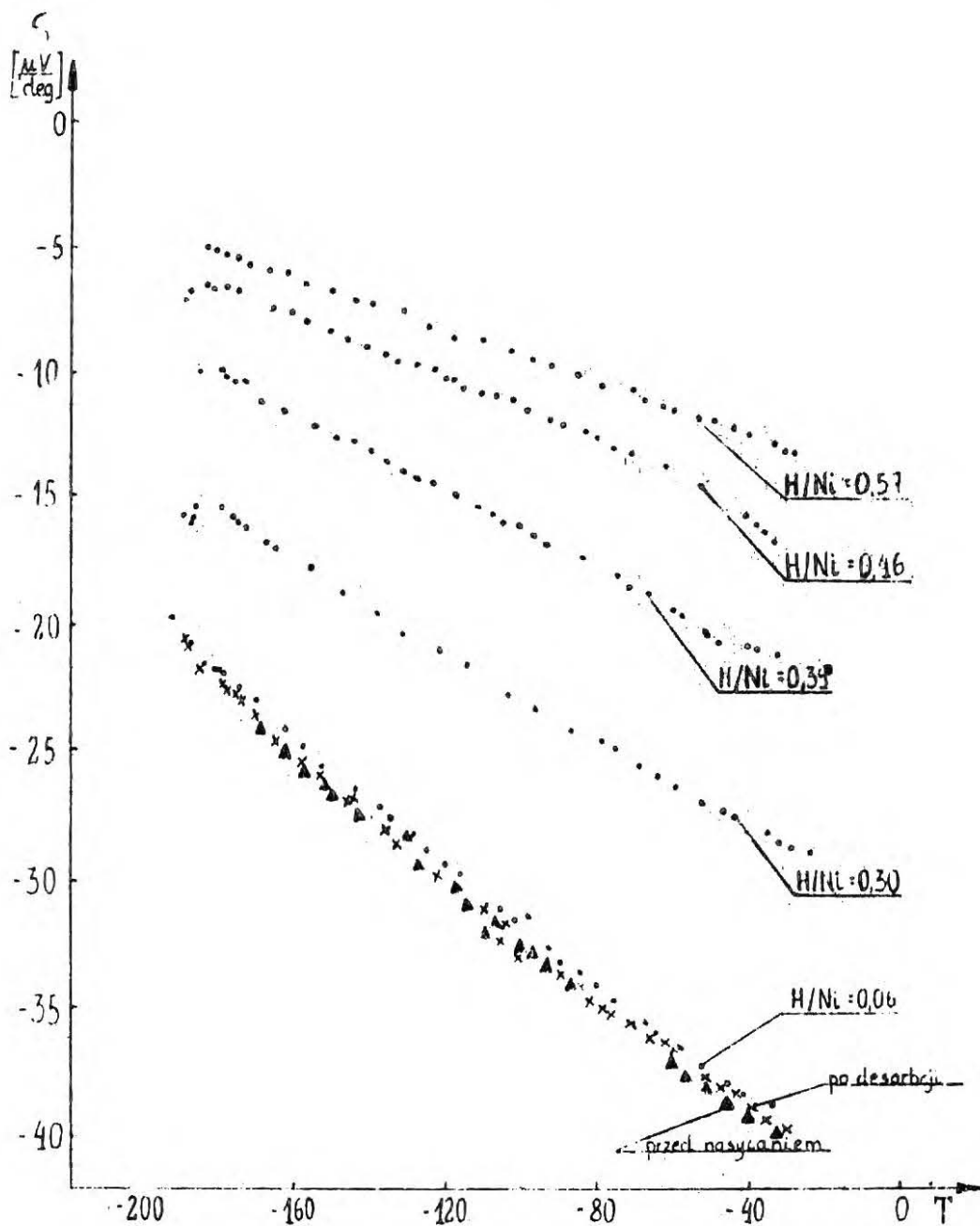
Na rysunkach 7, 8 i 9 przedstawiono temperaturową zależność absolutnej siły termoelektrycznej tych stopów przy różnych zawartościach wodoru.

Ilość wodoru w próbkach podawana jest w stosunkach liczby atomów wodoru na atom niklu. We wszystkich tych stopach pod wpływem wodoru obserwuje się zmiany absolutnej siły termoelektrycznej w kierunku dodatnim, podobnie jak dla układu nikiel - wodór. Po całkowitej desorbcji

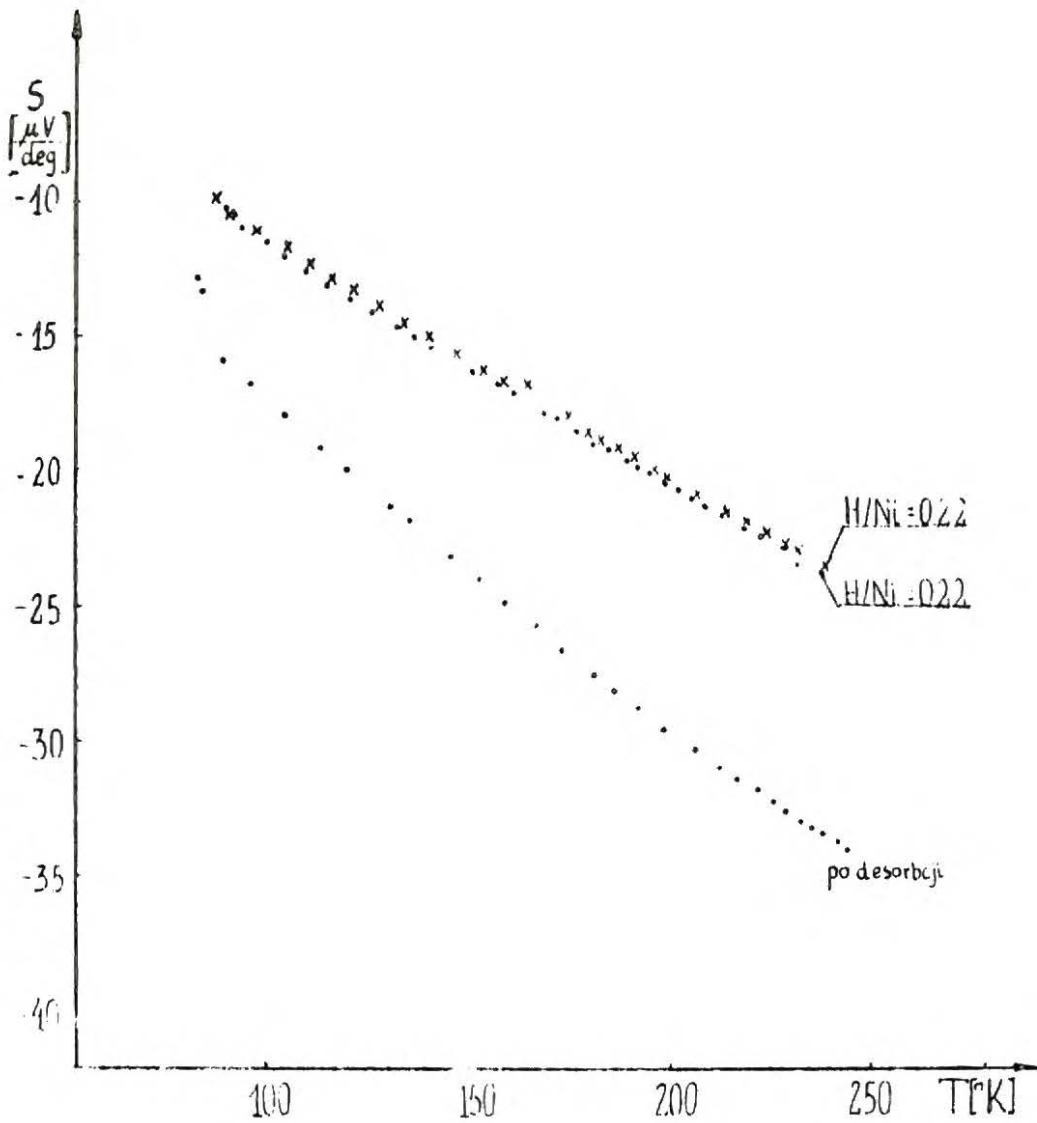




Rys. 7. Temperaturowa zależność absolutnej siły termoelektrycznej stopu  $\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}$  przy różnych zawartościach wodoru.



Rys. 8. Temperaturowa zależność absolutnej siły termoelektrycznej stopu  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  przy różnych zawartościach wodoru.



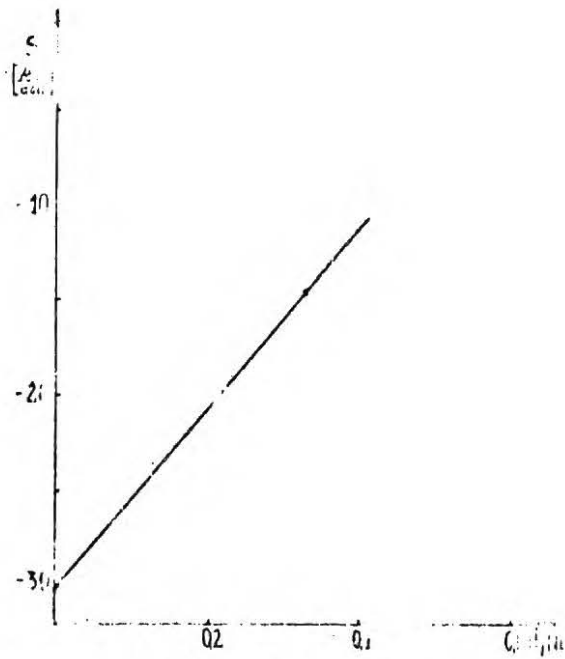
Rys. 9. Temperaturowa zależność absolutnej siły termoelektrycznej stopu  $\text{Ni}_{0,33}\text{Cu}_{0,67}$  przy różnych zawartościach wodoru:

wodoru siła termoelektryczna próbek wracała do wartości właściwych dla czystych stopów w obszarze błędu doświadczalnego.

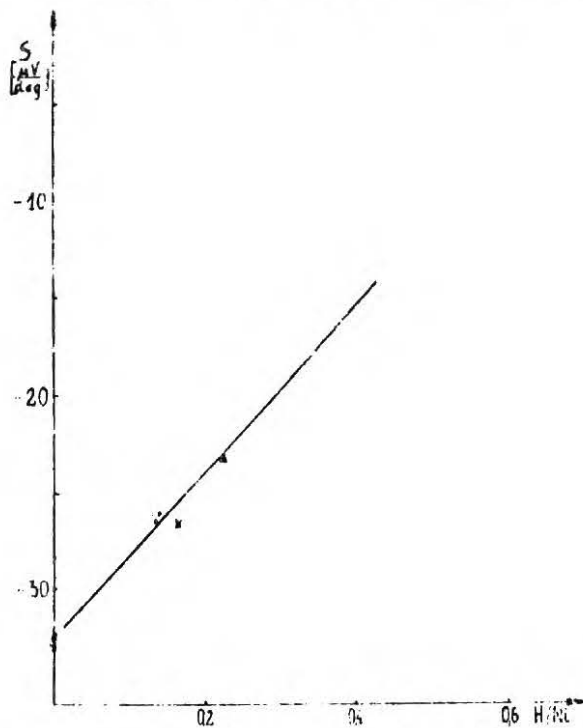
Próbki nasyconego stopu  $\text{Ni}_{0,50} \text{Cu}_{0,50}$ , po częściowej desorbcji wodoru, wykazywały wyraźną nieregularność siły termoelektrycznej w pobliżu temperatury ciekłego azotu, objawiającą się nagłym wzrostem bezwzględnej wartości absolutnej siły termoelektrycznej w tym obszarze temperatur. Nieregularność ta nie występowała w próbkach niezawierających wodoru jak i bezpośrednio po nasyceniu próbek wodorem. Pochodzenie tych anomalii nie zostało wyjaśnione. Nie jest wykluczone, że są one rezultatem błędów pomiarowych, związanych z niekontrolowanymi zmianami temperatury w momencie wynurzania się próbki z kąpielii azotowej. Zbadanie tego zjawiska wymagałoby budowy dość kłopotliwej aparatury, pozwalającej rozszerzyć zakres badanych temperatur w stronę niższych temperatur.

Na rysunkach 10 i 11 pokazano zależności absolutnej siły termoelektrycznej stopów  $\text{Ni}_{0,75} \text{Cu}_{0,25}$  i  $\text{Ni}_{0,33} \text{Cu}_{0,67}$  od stosunku atomowego H/Ni w temperaturze  $240^\circ \text{K}$ .

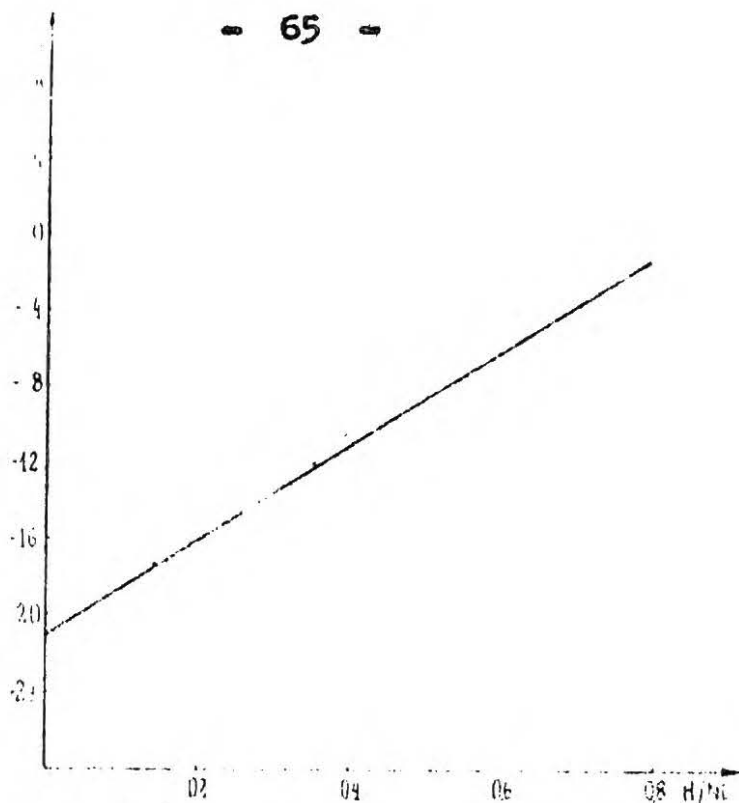
Rysunki 12, 13, 14 i 15 przedstawiają zależność absolutnej siły termoelektrycznej stopu  $\text{Ni}_{0,50} \text{Cu}_{0,50}$  od stosunku atomowego H/Ni odpowiednio w temperaturach  $100, 140, 200$  i  $240^\circ \text{K}$ .



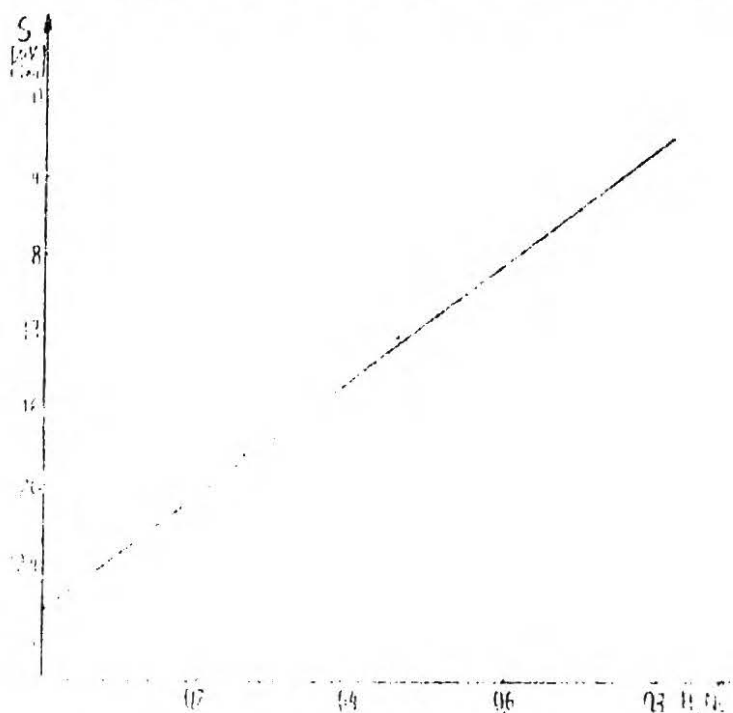
Rys. 10. Absolutna siła termoelektryczna stopu  $\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}$  w temperaturze  $240^\circ\text{K}$ , jako funkcja stosunku atomowego H/Ni.



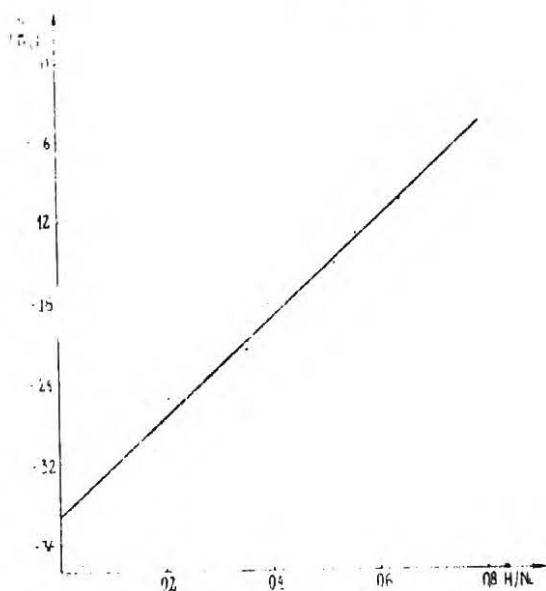
Rys. 11. Absolutna siła termoelektryczna stopu  $\text{Ni}_{0,33}\text{Cu}_{0,67}$  w temperaturze  $240^\circ\text{K}$ , jako funkcja stosunku atomowego H/Ni.



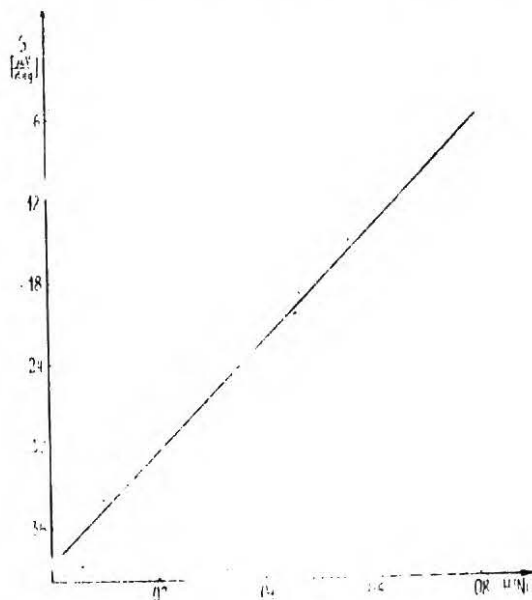
Rys. 12. Absolutna siła termoelektryczna stopu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$  w temperaturze  $100^\circ\text{K}$ , jako funkcja stosunku atomowego H/Ni.



Rys. 13. Absolutna siła termoelektryczna stopu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$  w temperaturze  $140^\circ\text{K}$ , jako funkcja stosunku atomowego H/Ni.



Rys. 14. Absolutna siła termoelektryczna stopu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$  w temperaturze  $200^\circ\text{K}$ , jako funkcja stosunku atomowego H/Ni.



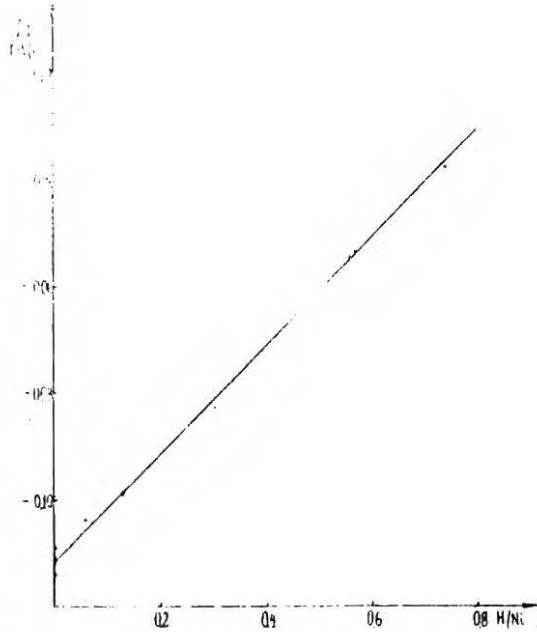
Rys. 15. Absolutna siła termoelektryczna stopu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$  w temperaturze  $240^\circ\text{K}$ , jako funkcja stosunku atomowego H/Ni.

Wykresy te przedstawiają wyniki uzyskane na kilkunastu próbkach. Rozrzut wyników jest wprawdzie znaczny, ale we wszystkich czterech przypadkach proste, policzone metodą najmniejszych kwadratów, dają siłę termoelektryczną równą zero w przedziale stosunków atomowych  $H/Ni = 0,85 + 0,95$ , a więc w pobliżu stosunku atomowego  $H/Ni = 0,9$ , przy którym staje się równa zero absolutna siła termoelektryczna w układzie nikiel - wodór.

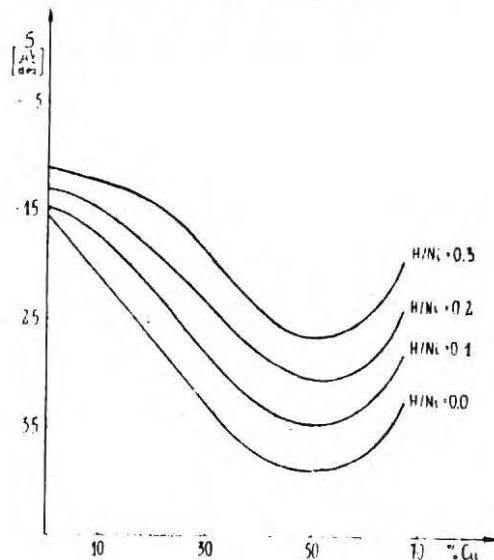
Warto jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że uzyskiwane dla tego stopu stosunki atomowe  $H/Ni$  znacznie przewyższają stosunki atomowe, otrzymywane w innych stopach, w tym również o mniejszej zawartości miedzi /62/ i są porównywalne ze stosunkami atomowymi, uzyskiwanymi w niklu.

Rysunek 16 przedstawia zależność współczynnika temperaturowego absolutnej siły termoelektrycznej stopu  $Ni_{0,50} Cu_{0,50}$  w temperaturze  $240^{\circ} K$ , od stosunku atomowego  $H/Ni$ . Zależność ta jest bardzo podobna do obserwowanej w układzie  $Ni - H$  /Rys. 3/. Wartość bezwzględna tego współczynnika maleje w przybliżeniu liniowo ze wzrostem stosunku atomowego  $H/Ni$ . Z extrapolacji tych danych do wyższych wartości stosunku  $H/Ni$  wynika, że przy stosunku  $H/Ni = 1$  współczynnik temperaturowy byłby równy zero. Stosunkowo duży rozrzut punktów doświadczalnych nie pozwala rozstrzygnąć, czy współczynnik temperaturo-





Rys. 16. Współczynnik temperaruruowy absolutnej siły termoelektrycznej stopu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$  w temperaturze  $240^\circ\text{K}$ , jako funkcji stosunku atomowego H/Ni.



Rys. 17. Absolutna siła termoelektryczna układu Ni - Cu - H w temperaturze  $240^\circ\text{K}$ , jako funkcja koncentracji miedzi przy różnych stosunkach atomowych H/Ni.

wy nie osiąga minimum przy małych H/Ni, jak to miało miejsce w układzie Ni - H.

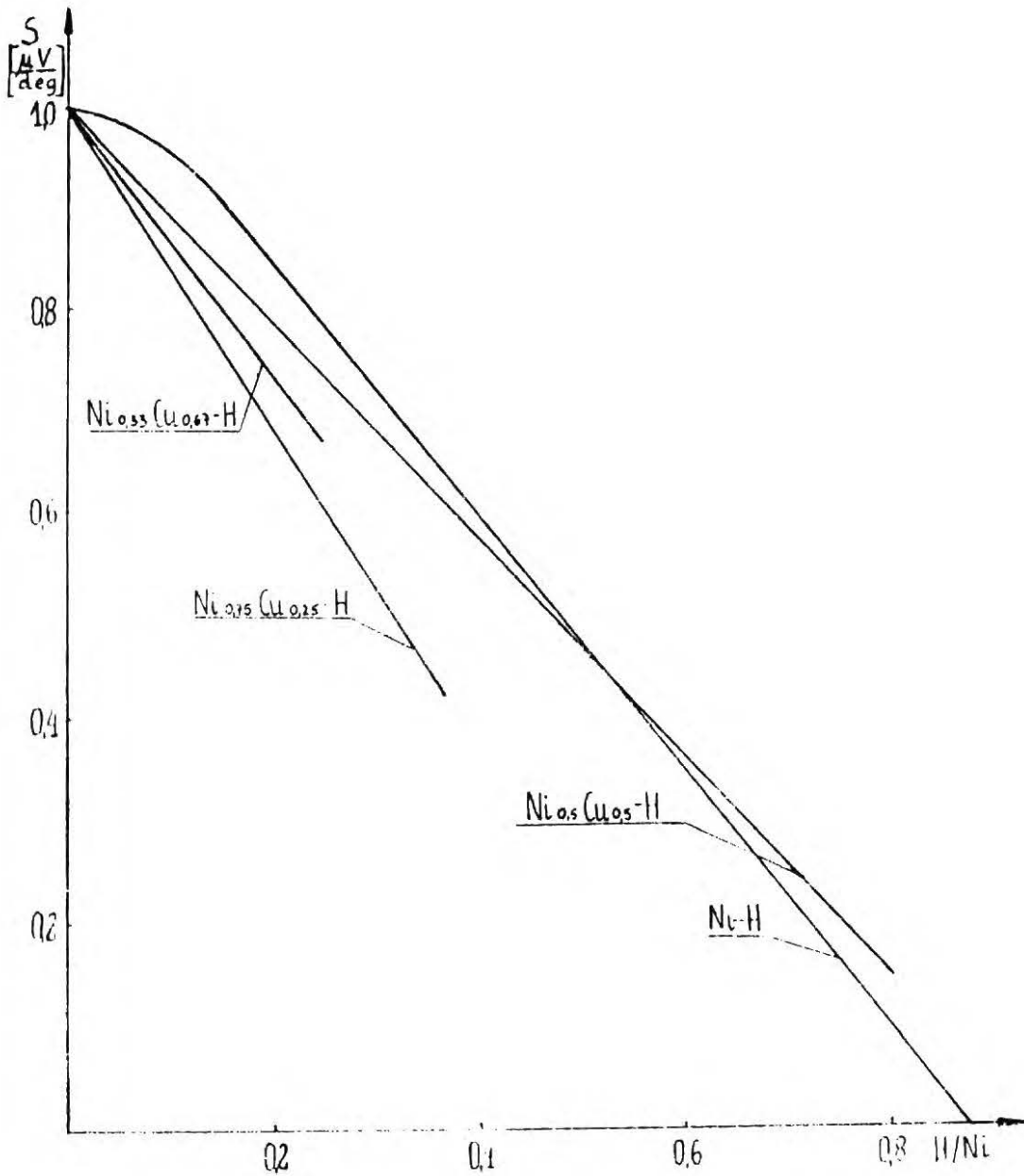
Na rysunku 17 pokazano zależność absolutnej siły termoelektrycznej układu Ni - Cu - H w temperaturze 240° K od procentowej zawartości miedzi. Krzywe otrzymane dla różnych wartości stosunku atomowego H/Ni mają w zasadzie ten sam charakter, co krzywa dla stopów nienasyconych wodorem.

Na rysunku 18 pokazano, jak zmienia się względna siła termoelektryczna  $S/S_0$  /gdzie  $S_0$  - absolutna siła termoelektryczna materiału nienasyconego wodorem/ niklu i stopów Ni - Cu w funkcji stosunku atomowego H/Ni. Jak widać, zanik względnej siły termoelektrycznej w stopach przebiega bardzo podobnie jak w niklu.

W tabeli I podano nachylenia tych prostych, przy czym dla niklu podano nachylenie odcinka prostoliniowego.

Tabela I.

% Cu	0	25	50	67
$\frac{1}{S_0} \frac{dS}{d(H/Ni)}$	- 1,25	- 1,56	- 1,09	- 1,32



**Rys. 18.** Względna siła termoelektryczna niklu i stopów nikiel - miedź, jako funkcja stosunku atomowego H/Ni.

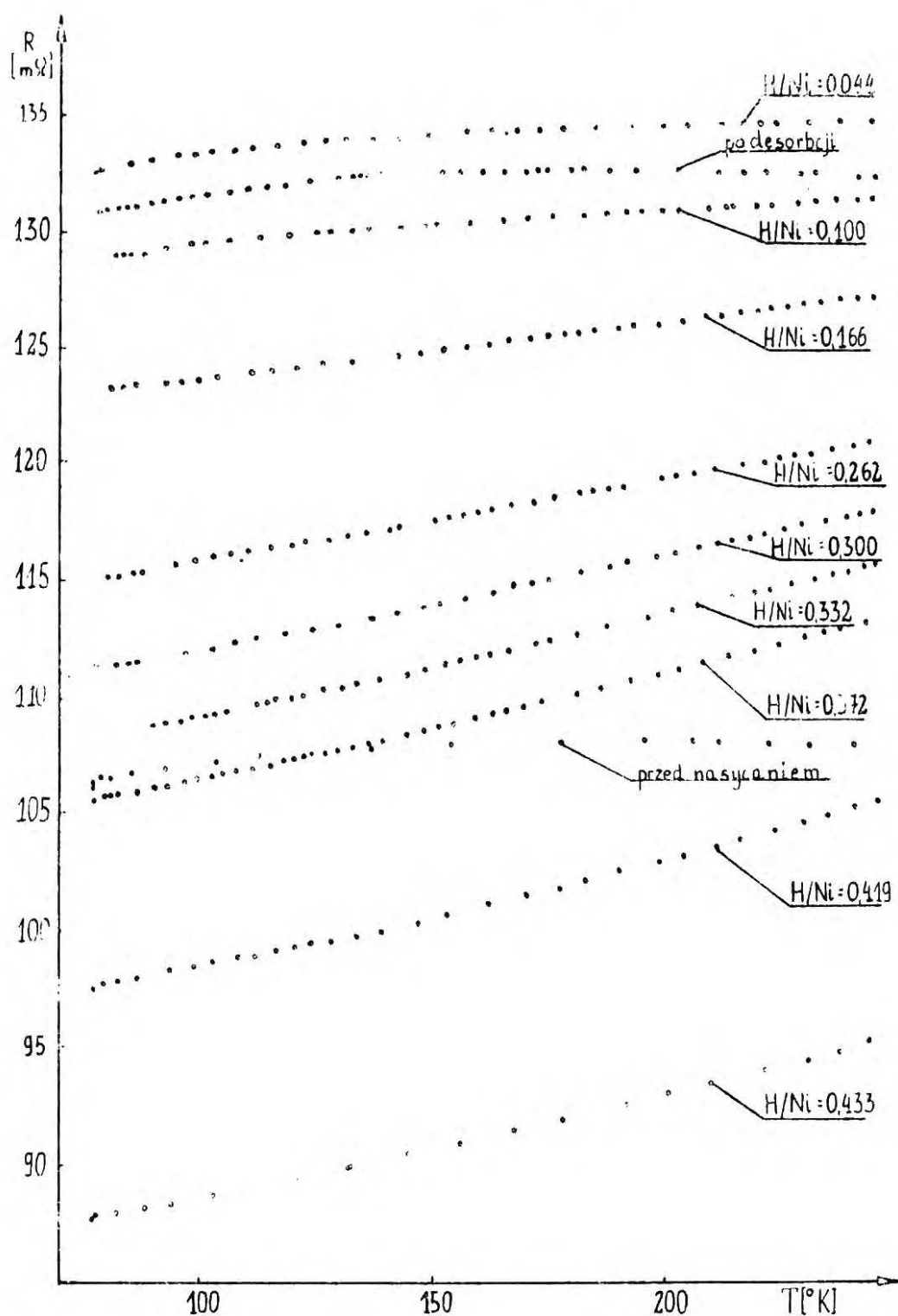
b. Opór elektryczny.

Badania oporu elektrycznego układu Ni - Cu - H prowadzono na próbkach przygotowanych tak samo jak do pomiarów siły termoelektrycznej.

Pomiary wykonywane były czterosondową metodą kompensacyjną w przedziale temperatur  $77 + 250^{\circ}$  K przy zmieniającej się w sposób ciągły temperaturze próbek.

Próbki dla zapewnienia jednorodności temperatury umieszczane były w cylindrycznym naczyniu miedzianym o grubości 1 mm, które z kolei wstawiano do większego, również cylindrycznego, naczynia miedzianego o grubości ścianek 5 mm. Naczynie to zawieszono było ponad powierzchnią ciekłego azotu w wysokim naczyniu Dewara. Grzejnik elektryczny nawinięty na tym naczyniu zapewniał dowolny, względnie równomierny, wzrost temperatury /około  $1,5^{\circ}$  K na minutę/. Równocześnie z pomiarem oporu mierzono aktualną temperaturę próbki przy pomocy termopary miedź - konstantan, której jedno złącze umieszczone było w pobliżu próbki. Systematyczne pomiary oporu elektrycznego przeprowadzono na dwóch stopach:  $\text{Ni}_{0,50} \text{Cu}_{0,50}$  i  $\text{Ni}_{0,33} \text{Cu}_{0,67}$ .

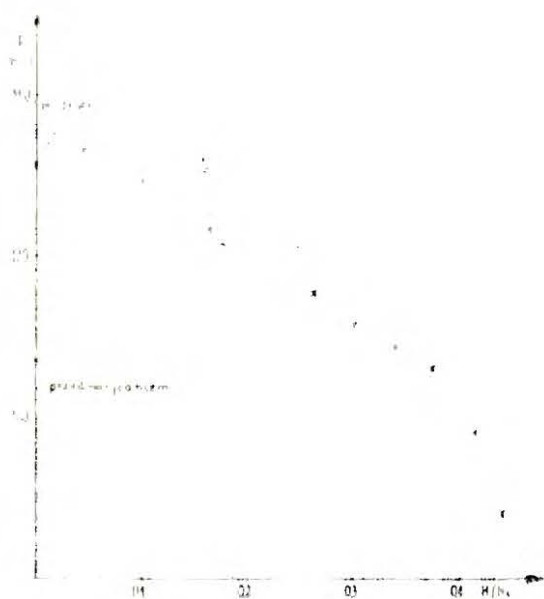
Na rysunku 19 pokazano temperaturową zależność oporu próbki stopu  $\text{Ni}_{0,50} \text{Cu}_{0,50}$  przy różnych zawartościach wodoru, uzyskiwanych przez stopniową kontrolowaną



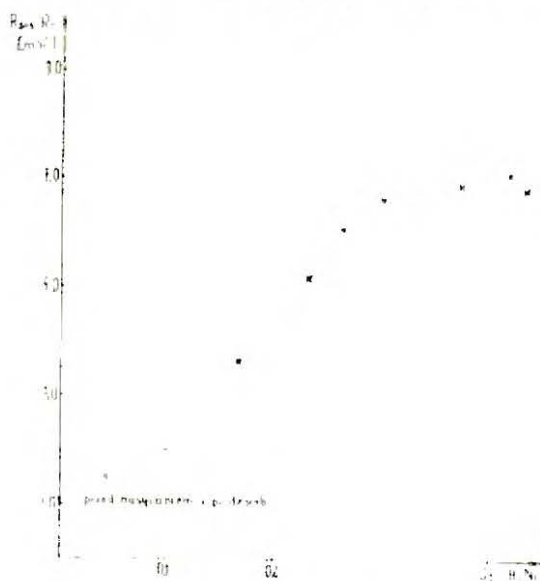
Rys. 19. Temperaturowa zależność oporu elektrycznego próbki stopu  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  przy różnych zawartościach wodoru.

desorbcję wodoru z próbki. Próbka przed nasyceniem wykazywała słabą zależność temperaturową, przy czym opór elektryczny przechodził przez rozmyte maximum w pobliżu  $180^{\circ}$  K. Po nasyceniu opór w temperaturze ciekłego azotu zmalał o około 20%, natomiast silnie zwiększyła się temperaturowa zależność oporu. W miarę obniżania zawartości wodoru w próbce wzrastał opór w temperaturze  $77^{\circ}$  K i malała jego zależność od temperatury. Krzywa, przedstawiająca zależność temperaturową próbki po całkowitej desorbcji wodoru, ma identyczny kształt, jak dla tej samej próbki przed nasyceniem, ale jest równolegle przesunięta w stronę wyższych wartości oporu. Zawartość wodoru w próbce podano na rysunku w stosunkach atomowych H/Ni.

Na rysunku 20 przedstawiono zależność oporu próbki w temperaturze  $93^{\circ}$  K od stężenia wodoru w próbce po kolejnych desorbcjach. Na osi odciętych podano zawartości wodoru w próbce, wyrażone w stosunkach atomowych H/Ni. Opór próbki w temperaturze  $93^{\circ}$  K na początku desorbcji silnie wzrastał, następnie, począwszy od stosunku  $H/Ni \approx 0,4$ , wzrastał wolniej, liniowo wraz z ilością zdesorbowanego wodoru. Lekki spadek oporu pod koniec desorbcji mógł być rezultatem wygrzewania próbki do temperatury  $150 + 200^{\circ}$  C w celu usunięcia resztek wodoru z próbki.



Rys. 20. Opór elektryczny próbki stopu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$  w temperaturze  $93^\circ\text{K}$ , jako funkcja stosunku atomowego  $\text{H}/\text{Ni}$ .



Rys. 21. Różnica oporów elektrycznych w temperaturach  $243^\circ\text{K}$  i  $93^\circ\text{K}$  próbki  $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$  jako funkcja stosunku atomowego  $\text{H}/\text{Ni}$ .

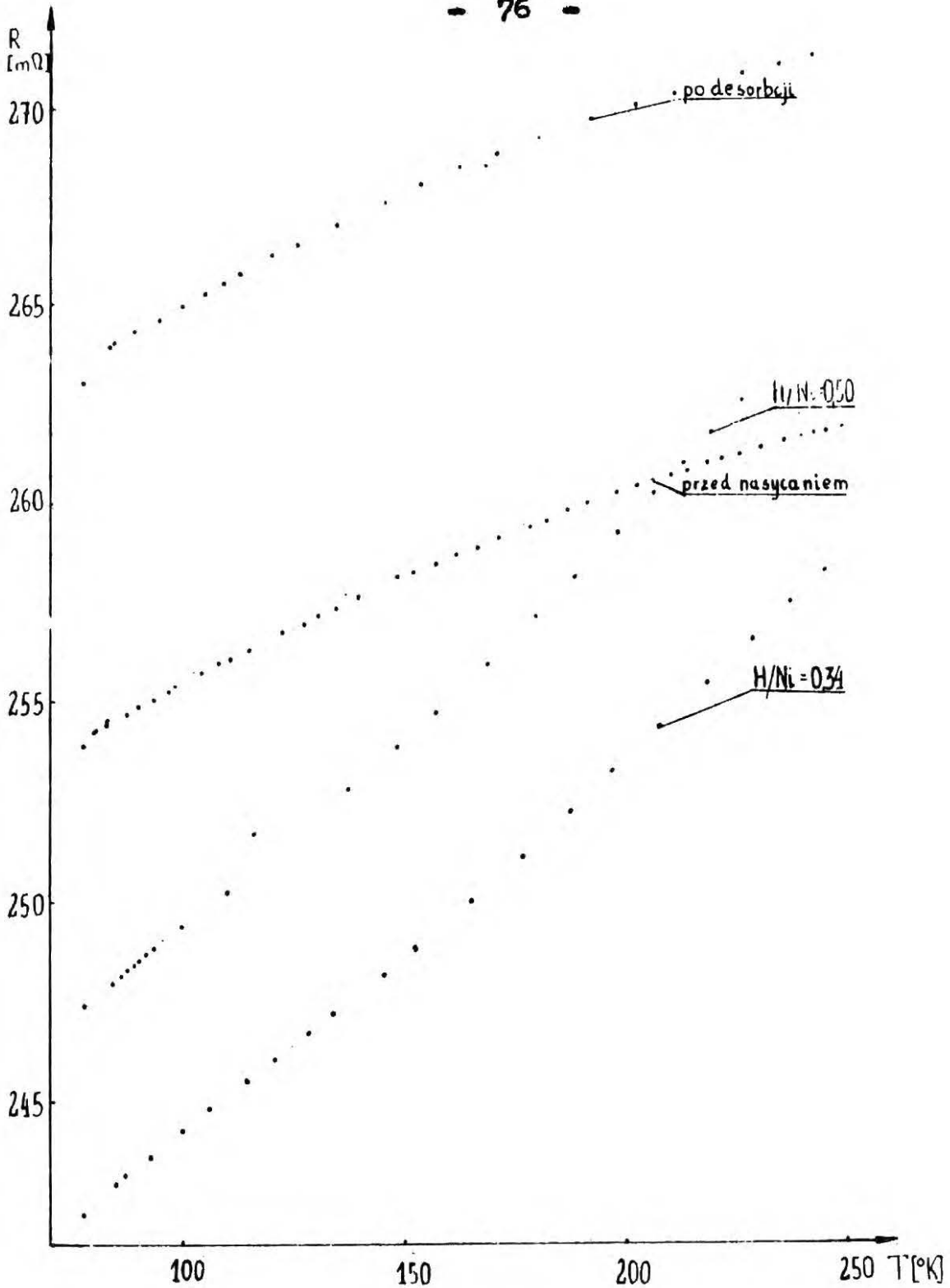
W innych temperaturach badanego zakresu temperatur zależność przedstawiona na rysunku 20 będzie miała bardzo podobny charakter ze względu na to, że badany układ wykazuje znacznie słabszą zależność oporu elektrycznego od temperatury niż od stosunku H/Ni.

Krzywa na rysunku 21 przedstawia zależność różnicy oporów próbki w temperaturach  $243^{\circ}$  i  $93^{\circ}$  K, będącej miarą temperaturowej zależności oporu elektrycznego od stosunku atomowego H/Ni. Wielkość ta przy dużych stężeniach wodoru jest w przybliżeniu stała, a począwszy od stosunku atomowego H/Ni = 0,35 - maleje liniowo w miarę obniżania zawartości wodoru w próbce.

Po całkowitej desorbcji różnica oporów wraca do wartości zmierzonej dla próbki nienasyconej. Z rezultatów przedstawionych na rysunkach 20 i 21 wynika, że trwałe zmiany zachodzące w próbkach w trakcie procesów nasycania i desorbcji nie mają wpływu na część temperaturową oporu elektrycznego, natomiast powodują wyraźny wzrost oporu pozostałościowego. Zatem na zależność oporu w temperaturze  $93^{\circ}$  K od stosunku H/Ni przedstawioną na rysunku 20 składają się zmiany wywołane obecnością wodoru w próbce i zmiany, wynikające z samych procesów nasycania i desorbcji.

Na rysunku 22 pokazano temperaturowe zależności oporu elektrycznego stopu  $\text{Ni}_{0,33}\text{Cu}_{0,67}$  przy różnych





Rys. 22. Temperaturowa zależność oporu elektrycznego próbki stopu  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  przy różnych stosunkach atomowych H/Ni.

zawartościach wodoru. Również dla tego stopu obserwowano po nasyceniu próbki wodorem obniżenie oporu elektrycznego w temperaturze ciekłego azotu i zwiększenie temperaturowej zależności oporu. Po częściowej desorbcji opór w temperaturze ciekłego azotu zmalał jeszcze bardziej, natomiast nachylenie krzywej nieco zmalało. Całkowita desorbcja wodoru spowodowała silny wzrost  $R_{77^{\circ}K}$ , powyżej wartości dla próbki nienasyconej i powrót zależności temperaturowej do kształtu, odpowiadającego próbce nienasyconej.

Przedstawione rezultaty pomiarów oporu elektrycznego w układzie Ni - Cu - H wskazują na to, że wprowadzenie wodoru do badanych stopów powoduje obniżenie oporu pozostałościowego i jednocześnie wzrost części fononowej oporu. O ile obniżenie oporu pozostałościowego w stopie  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  można tłumaczyć zanikiem mechanizmu rozpraszania s - d w wyniku uzupełnienia pasma 3d elektronami wodoru, to wzrost części fononowej stoi w sprzeczności w tą interpretacją. Zanik mechanizmu rozpraszania s - d powinien uwidocznic się przede wszystkim obniżeniem części fononowej. Interpretacji tej nie można oczywiście zastosować do stopu  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$ , który zgodnie z modelem Mott'a posiada całkowicie zapełnione pasmo 3d. Po całkowitej desorbcji wodoru część fononowa oporu

elektrycznego wraca do wartości sprzed nasycania, natomiast opór pozostałościowy przyjmuje wartości wyraźnie wyższe. Może to być rezultatem zwiększenia liczby defektów sieci w trakcie procesów nasycania i desorpcji.

Warto tu dodać, że w badanym układzie Ni - Cu - H spełniona jest regularność, zaobserwowana wcześniej dla układu Pd - Ag - H /15/. Obniżaniu pod wpływem wodoru oporu elektrycznego w danej temperaturze towarzyszy wzrost współczynnika temperaturowego oporu.

c. Badanie oporu elektrycznego układu Ni - Cu - H w temperaturach helowych.

Badania oporu elektrycznego układu Ni - Cu - H w temperaturach helowych pozwoliły na wykrycie nie obserwowanego dotychczas w stopach Ni - Cu efektu Kondo. Zachętą do tych badań było wykrycie przez Baranowskiego i Szymaszka /54/ minimum oporu elektrycznego wodorku niklu w temperaturze ok. 18° K. Istnienie tej anomalii, według interpretacji autorów, mogło wskazywać na występowanie efektu Kondo w wodorku niklu.

Pomiary przeprowadzono na pięciu stopach nikiel - miedź: Ni<sub>0,50</sub>Cu<sub>0,50</sub>, Ni<sub>0,33</sub>Cu<sub>0,67</sub>, Ni<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>, Ni<sub>0,14</sub>Cu<sub>0,89</sub> i Ni<sub>0,11</sub>Cu<sub>0,89</sub>. W przypadku dwóch nienasyconych wodorem stopów Ni<sub>0,33</sub>Cu<sub>0,67</sub> i Ni<sub>0,11</sub>Cu<sub>0,89</sub> obserwowano wyraźne minimum oporu elektrycznego. Stop Ni<sub>0,50</sub>Cu<sub>0,50</sub> jest poniżej temperatury ca 50° K ferromagnetykiem i w stopie tym minimum oporu elektrycznego wystąpiło dopiero po nasyceniu wodorem. W pozostałych dwóch stopach obserwowano normalną zależność oporu elektrycznego od temperatury.

Do pomiarów użyto szklanego kriostatu helowego z płaszczem azotowym. Próbki umieszczane były w cylindrycznym bloku miedzianym / $\varnothing$  45, h 70/, zawieszonym nad powierzchnią ciekłego helu. W bloku tym wywiercone były specjalne otwory na próbki i na termometr oporowy. Temperaturę próbek można było zmieniać przez podnoszenie lub obniżanie bloku miedziane-

go. Aktualną temperaturę próbek mierzono oporowym termometrem indowym, umieszczonym również w bloku miedzianym.

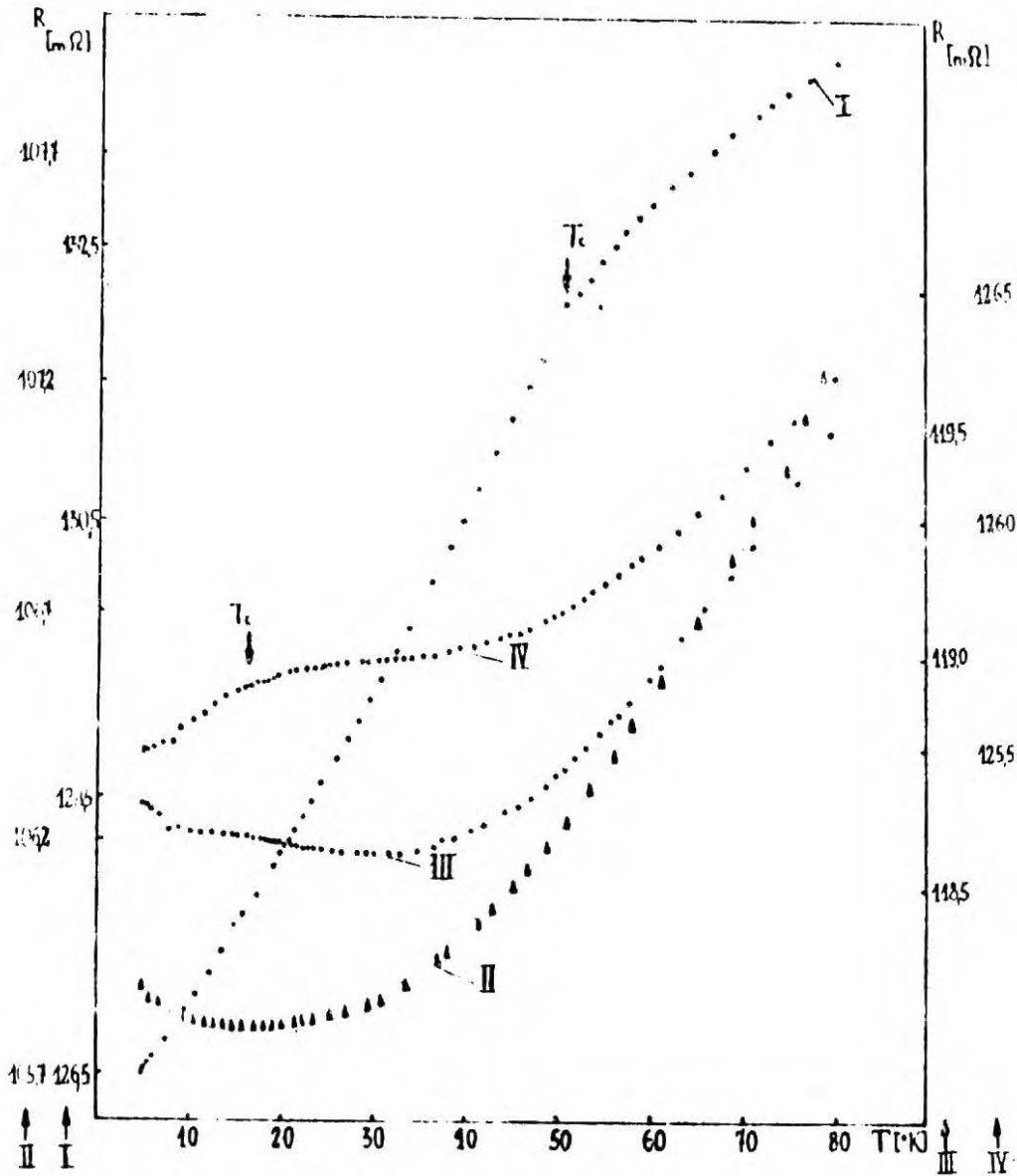
Na rysunku 23 pokazano temperaturową zależność oporu elektrycznego próbki stopu  $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$  przy różnych zawartościach wodoru. Opór próbki, niezawierającej wodoru, reprezentuje krzywa I. Załamanie krzywej w pobliżu  $50^{\circ}\text{K}$  odpowiada przejściu stopu ze stanu ferromagnetycznego w stan paramagnetyczny.

Po nasyceniu próbki wodorem /krzywa II/ znika anomalia ferromagnetyczna i pojawia się wyraźne minimum oporu elektrycznego w pobliżu  $18^{\circ}\text{K}$ . Częściowa desorbcja wodoru z próbki spowodowała przesunięcie minimum w pobliże temperatury  $30^{\circ}\text{K}$  /krzywa III/. Następna częściowa desorbcja powoduje pojawienie się anomalii ferromagnetycznej poniżej temperatury  $20^{\circ}\text{K}$  /krzywa IV/ i zanik minimum oporu.

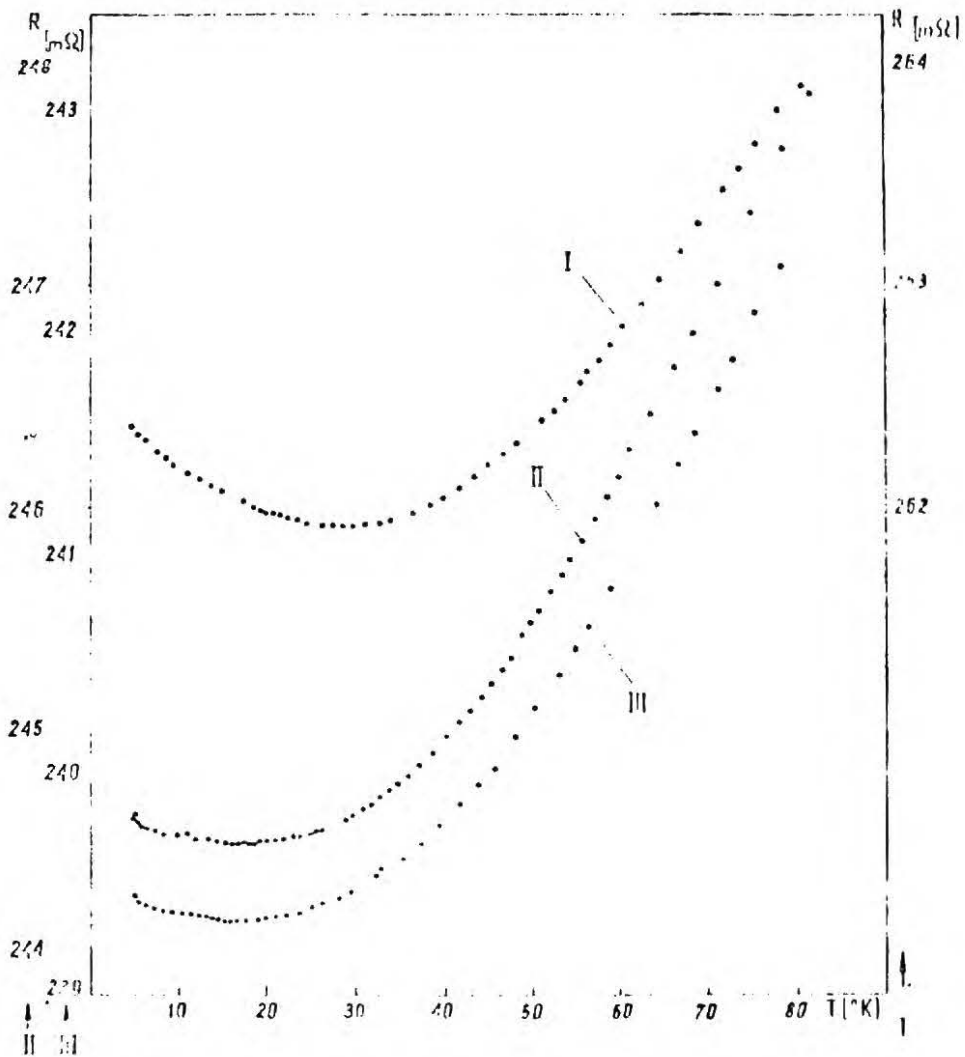
Rysunek 24 przedstawia wyniki pomiarów dla stopu z obszaru paramagnetycznego  $\text{Ni}_{0,33}\text{Cu}_{0,67}$ . Krzywa I reprezentuje zależność temperaturową oporu elektrycznego próbki niezawierającej wodoru. Widoczne jest bardzo wyraźne minimum oporu elektrycznego w pobliżu temperatury  $30^{\circ}\text{K}$ .

Po nasyceniu próbki wodorem /krzywa II/ minimum stało się płytsze i przesunęło się w stronę niższych temperatur. Częściowa desorbcja /krzywa III/ nie zmieniła ani głębokości ani położenia minimum.

Wyniki pomiarów, przedstawione na rysunkach 23 i 24,



Rys. 23. Temperaturowa zależność oporu elektrycznego próbki stopu  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  przy różnych stosunkach atomowych II/Ni.



Rys. 24. Temperaturowa zależność oporu elektrycznego próbki stopu  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  przy różnych stosunkach atomowych H/Ni.

potwierdzają jednocześnie wnioski wyciągnięte z pomiarów oporu elektrycznego w zakresie temperatur azotowych, a mianowicie nasycenie tych stopów wodorem powoduje obniżenie ich oporu pozostałościowego i zwiększenie części temperaturowej.

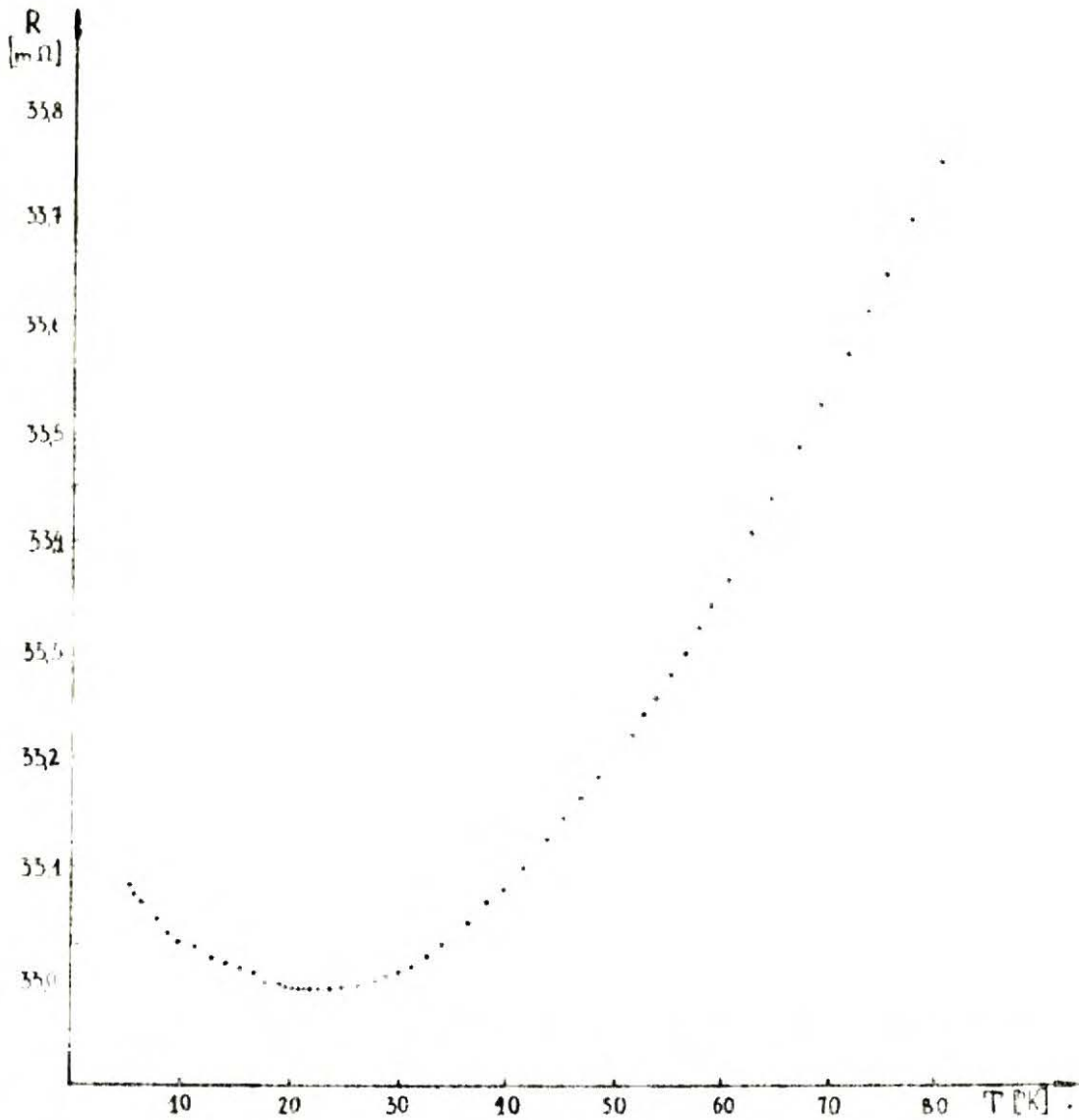
Zależność temperaturowa oporu elektrycznego stopu  $\text{Ni}_{0,11}\text{Cu}_{0,89}$  pokazana jest na rysunku 25. Również i ten stop wykazuje wyraźne minimum oporu elektrycznego w stanie nienasyconym w pobliżu temperatury  $23^{\circ}\text{K}$ .

Z przedstawionych powyżej wyników, jak również z faktu, że podobne minimum było obserwowane w wodorku niklu /54/, można wysnuć wniosek, że warunkiem pojawienia się minimum jest zanik ferromagnetyzmu. W niklu i stopach nikiel - miedź, zawierających mniej niż 60% miedzi, zanik ferromagnetyzmu można uzyskać przez nasycanie wodorem /44, 45, 46/ i w materiałach tych minimum pojawia się dopiero w takim stanie. Stopy Ni - Cu, zawierające więcej niż 60% Cu, nie wykazują własności ferromagnetycznych i w stopach tych minima występowały już przed nasyceniem wodorem.

Obserwowane minima mogą być spowodowane obecnością zlokalizowanych momentów magnetycznych. Mogą to być momenty związane z atomami niklu rozpuszczonymi w fazie wodorkowej, albo momenty związane z małymi domieszkami takich pierwiastków, jak Fe, Co, Mn.

Pierwszy przypadek jest mniej prawdopodobny z dwóch





Rys. 25. Temperaturowa zależność oporu elektrycznego próbki stopu  $Ni_{0,11}Cu_{0,89}$  nienasyconego wodorem.

względów: po pierwsze nikiel nie powoduje anomalii oporu elektrycznego w miedzi /55/, a po drugie wstępne badania nie wykazały takiej anomalii w wodorku niklu, utworzonym z bardzo czystego niklu.

Dla rozstrzygnięcia, czy drugi przypadek jest słuszny, konieczne są bardzo dokładne analizy badanych materiałów, pozwalające ustalić rodzaj i koncentrację domieszek, których ilości mogą nie przekraczać kilku ppm. Autor nie posiadał takich możliwości analitycznych.

Jeśli obserwowane anomalie związane są z obecnością zlokalizowanych momentów magnetycznych, to magnetyczna część oporu elektrycznego powinna spełniać przewidzianą przez Kondo /4/ logarytmiczną zależność od temperatury. Charakter tej zależności sprawdzono w dwóch przypadkach: dla nienasyconego stopu  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  na podstawie pomiarów własnych i dla wodorku niklu na podstawie wyników pomiarów Baranowskiego i Szymaszka /54/. W obu przypadkach poważnym utrudnieniem był brak możliwości przeprowadzenia pomiarów na materiałach czystych, w których nie występowałaby składowa magnetyczna oporu elektrycznego. W takiej sytuacji, w celu wydzielenia tej składowej, trzeba było zastosować następującą procedurę:

Opór całkowity w niskich temperaturach składa się z trzech części

$$R = R_M + R_r + R_{\pi}$$

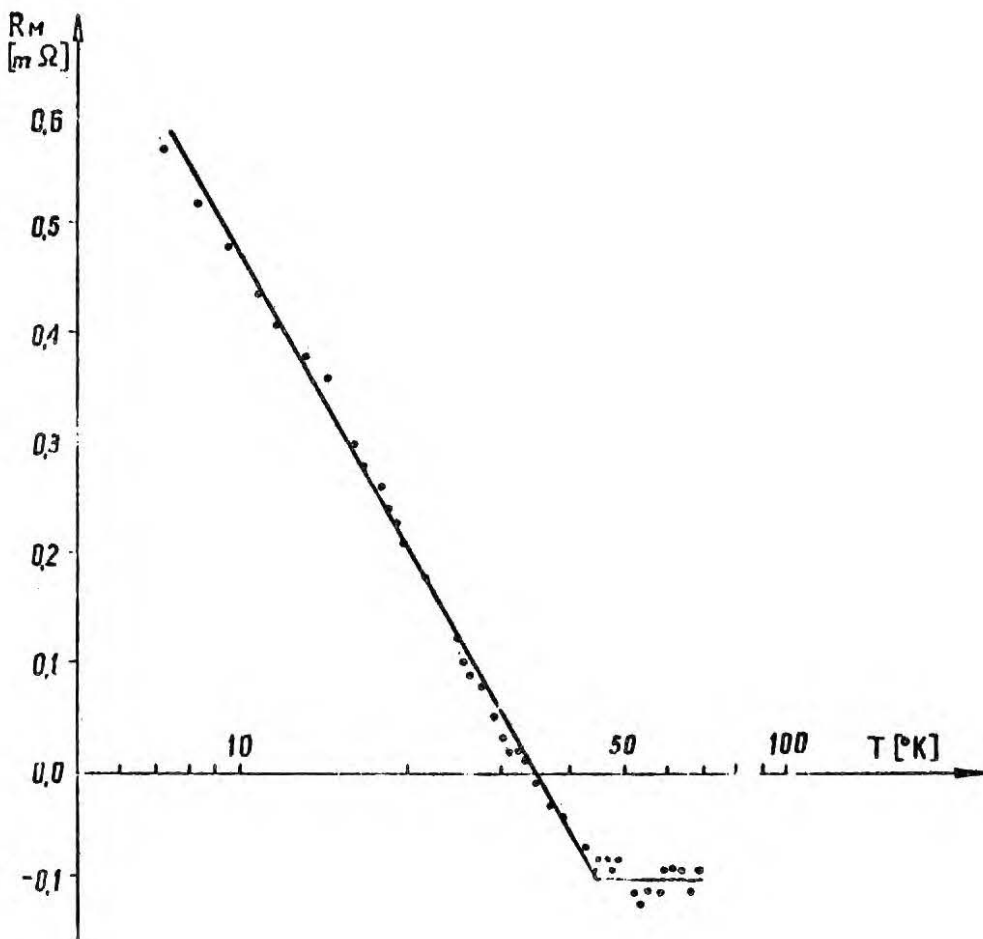
gdzie:  $R_M$  - składowa magnetyczna oporu

$R_T$  - opór pozostałościowy

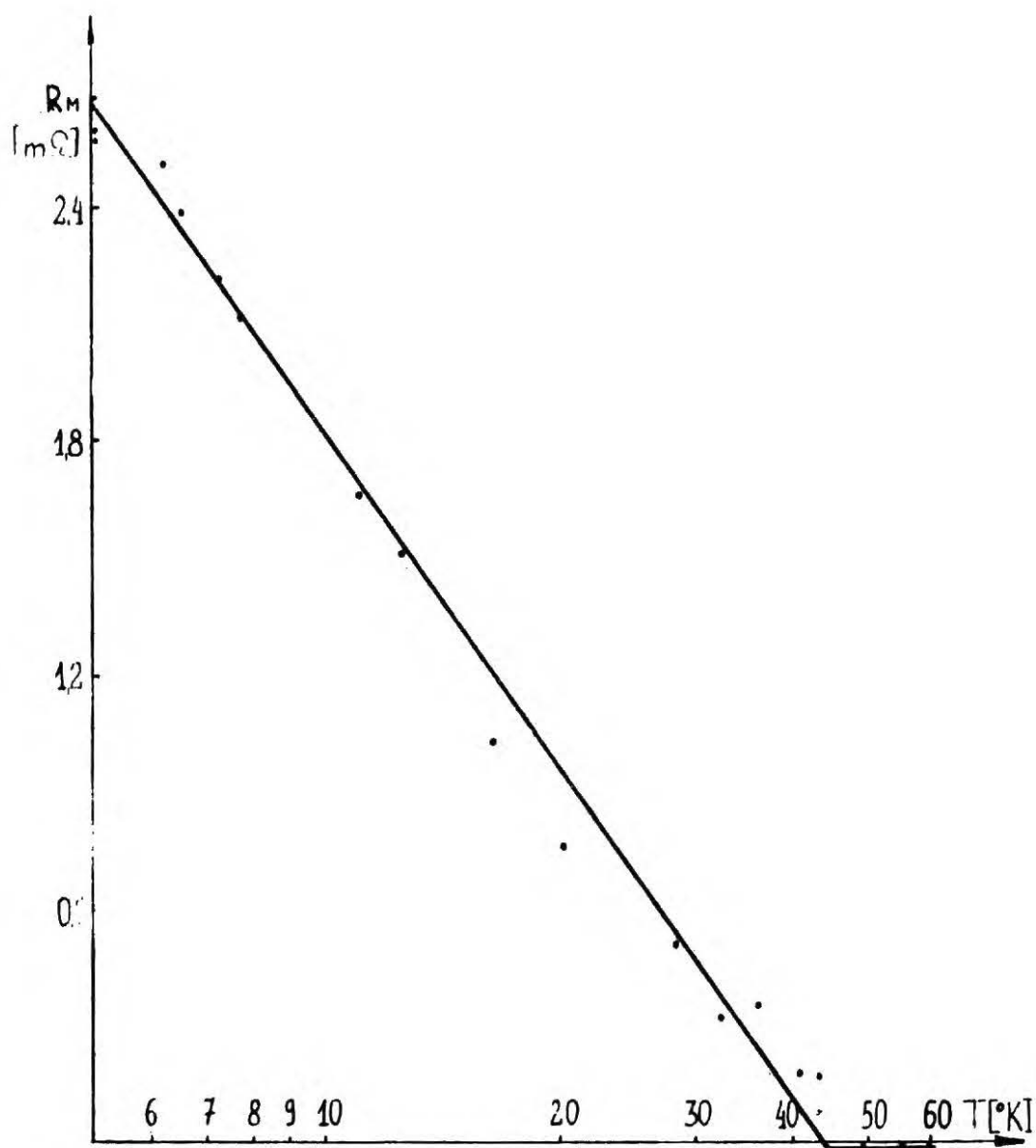
$R_T$  - część fononowa oporu, opisana wzorem (1).

Z uzyskanej doświadczalnie zależności temperaturowej oporu elektrycznego w wyższych temperaturach, gdzie składowa magnetyczna jest zaniedbywalna, można metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć opór pozostałościowy  $R_T$  i stałą  $A$  we wzorze (1). Wartość funkcji  $J_5\left(\frac{\Theta}{T}\right)$  w tym wzorze wzięto z tabeli /67/. Dla stopu  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  zrobiono to w przedziale temperatur  $70 + 150^\circ K$ , przyjmując  $\Theta = 295^\circ K$ , natomiast dla wodorku niklu w przedziale  $60 + 80^\circ K$ , przyjmując  $\Theta = 280^\circ K$  t.zn. takie, jak dla niklu. Założenie to jest o tyle uzasadnione, że temperatura Debye'a wodorku niklu obliczona na podstawie pomiarów ciepła właściwego w niskich temperaturach jest praktycznie taka sama, jak dla czystego niklu /48/. Mając w ten sposób wyznaczone opór pozostałościowy i część fononową, można z danych doświadczalnych dla niższych temperatur łatwo wyznaczyć składową magnetyczną  $R_M$ .

Na rys. 26 i 27 przedstawiono wyliczone w ten sposób składowe magnetyczne oporu w funkcji logarytmu temperatury dla nienasyconego stopu  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  i dla wodorku niklu. Składowa magnetyczna  $R_M$  oporu elektrycznego staje się równa zero w pobliżu  $45^\circ K$  zarówno dla stopu  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  jak i dla wodorku niklu. Ujemne wartości  $R_M$  na rys. 26 wynikają najprawdopodobniej z błędu, popełnionego przy ekstrapolacji



Rys. 26. Składowa magnetyczna oporu elektrycznego próbki stopu  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  jako funkcja logarytmu temperatury.



Rys. 27. Składowa magnetyczna oporu elektrycznego próbki wodorku niklu, badanej przez Baranowskiego i Szymaszka /54/ jako funkcja logarytmu temperatury.

oporu pozostałościowego. W obu przypadkach logarytmiczna zależność jest całkiem dobrze spełniona, a zatem obserwowane anomalie oporu elektrycznego mogą być traktowane jako efekt Kondo. Brak znajomości koncentracji zlokalizowanych momentów magnetycznych uniemożliwił bardziej szczegółową interpretację wyników przedstawionych na rysunkach 26 i 27. Znajomość domieszek odpowiedzialnych za ten efekt i ich koncentracji pozwoliłaby wyznaczyć charakterystyczną temperaturę Kondo i wartość całki oddziaływań wymiennych s-d.

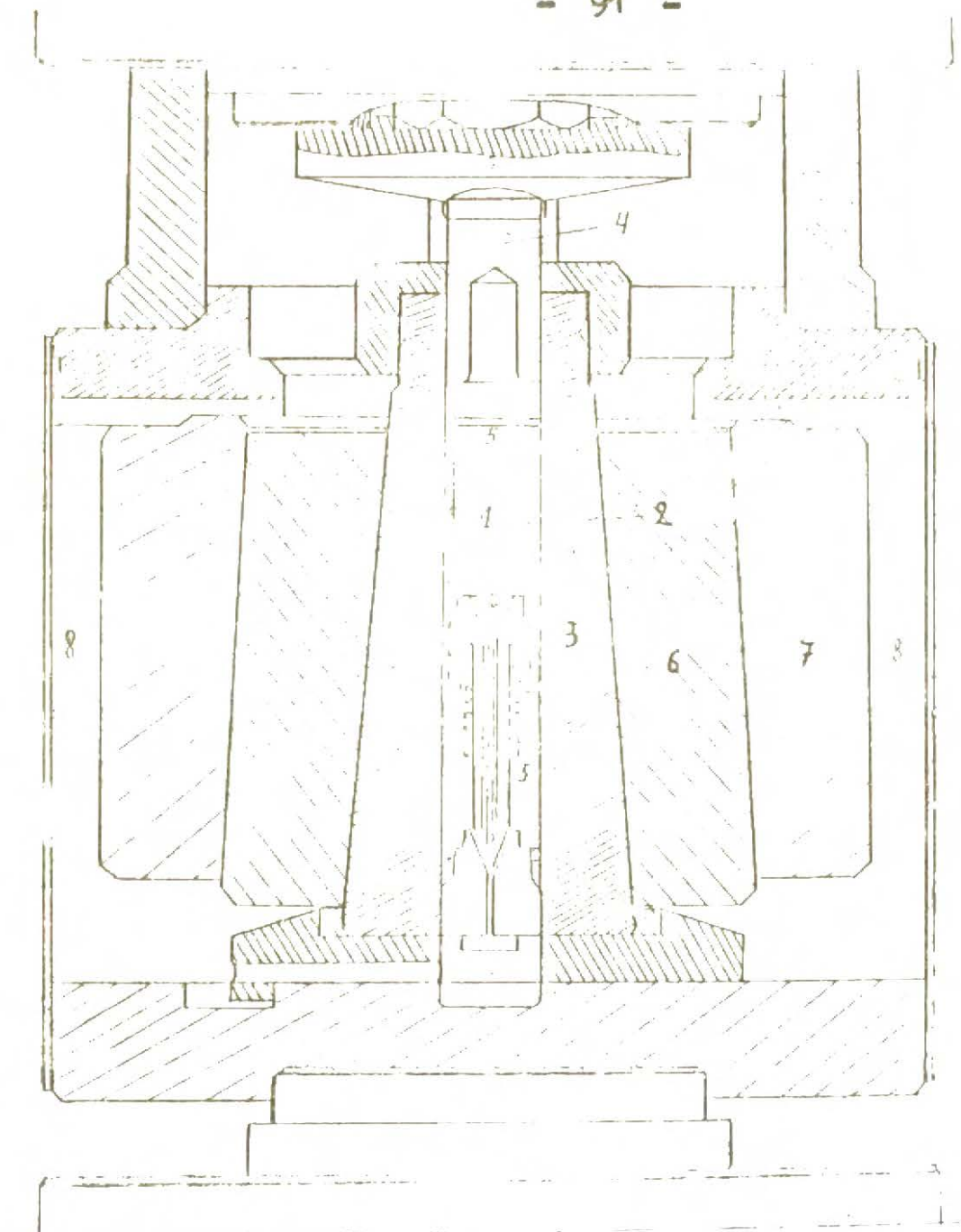
Część wyników, dotyczących efektu Kondo w układzie Ni - Cu - H , była opublikowana w Solid State Communications /68/.

3. Siła termoelektryczna i opór elektryczny układów Ni-H i Pd-H pod wysokimi ciśnieniami.

Jedyną możliwością pomiaru w warunkach stacjonarnych siły termoelektrycznej wodorku niklu w temperaturze pokojowej są pomiary pod wysokimi ciśnieniami gazowego wodoru. Pod normalnym ciśnieniem w tych temperaturach wodorek niklu jest nie trwały /57/. Pomiary takie wydawały się interesującą kontynuacją pomiarów siły termoelektrycznej w temperaturach niższych, wodorku niklu otrzymywanego elektrolitycznie. Intensywny w ostatnich latach rozwój techniki otrzymywania wodoru pod wysokimi ciśnieniami /40/ dał możliwość przeprowadzenia takich pomiarów pod ciśnieniami wodoru, sięgającymi 25.000 atm.

Na rysunku 28 pokazany jest schemat jednej z komór wysokociśnieniowych /69/, pozwalających sprężyć wodór do tak wysokich ciśnień. Pomiary w takich warunkach wymagają daleko posuniętej miniaturyzacji układu pomiarowego.

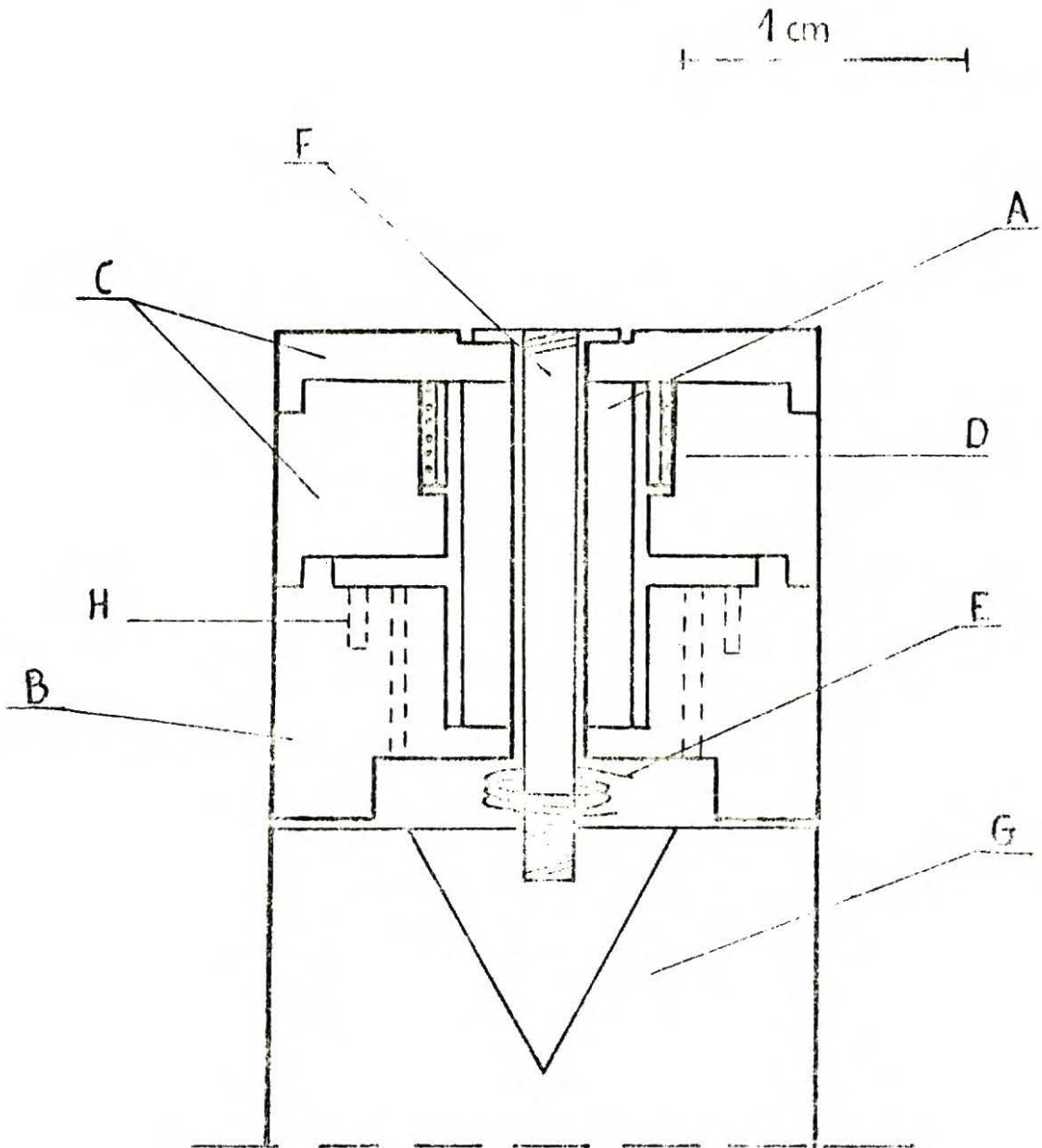
W przedstawionej aparaturze objętość wodoru przy ciśnieniu 25.000 atm. nie przekracza  $1 \text{ cm}^3$ . W takiej objętości należało umieścić próbki i grzejnik, pozwalający wytworzyć na końcach próbek różnicę temperatur rzędu  $10^{\circ} \text{C}$  przy poborze prądu silnie ograniczonym grubością przepustów elektrycznych w elektrodzie, zamykającej komorę. Na rysunku 29 pokazano schematycznie układ, pozwalający mie-



Rys. 28. Schemat komory wysokociśnieniowej.

1 - robocza objętość wodoru; 2 - naczynko wodorowe; 3 - komora; 4 - tłok; 5 - ciecz organiczna transmitująca ciśnienie; 6 - I pierścień wzmacniający; 7 - II pierścień wzmacniający; 8 - ciecz termostatu-  
jąca.





Rys. 29. Układ pozwalający mierzyć siłę termo-  
elektryczną w komorze wysokociśnienio-  
wej.

rzyć siłę termoelektryczną w takich warunkach. Próbki naklejane były na cylinder z pleksiglasu oznaczony na rysunku literą A. Blok miedziany oznaczony literą B zapewniał dolnym złączom próbek temperaturę równą temperaturze komory wysokociśnieniowej, która była termostatowana w temperaturze  $25,0 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ . Literą C oznaczono osłony termiczne, wykonane z teflonu, zmniejszające straty ciepłe grzejnika. Grzejnik manganinowy nawinięty na cylindrze miedzianym D, umieszczony był wewnątrz tych osłon. Do pomiarów ciśnienia używano cewki manganinowej E. Całość przy pomocy słupka montażowego F umocowana była na wykonanej z brązu aluminiowego elektrodzie G, zamykającej naczynko, zawierające wodór. Na zewnątrz naczynka umieszczona była druga cewka manganinowa, zanurzona w cieczy transmitującej ciśnienie. W niektórych doświadczeniach pomiar ciśnienia przy pomocy tych dwóch cewek dawał wyniki rozbieżne. Opierano się wtedy na wskazaniach cewki zanurzonej w cieczy organicznej.

Pomiary prowadzono metodą zastosowaną przy pomiarach siły termoelektrycznej w temperaturach azotowych. Siłę termoelektryczną próbki mierzono względem miedzi i platyny. Przewody platynowe nie nadawały się do wklejania w elektrody i trzeba było zastosować przejście na przewody miedziane. Złącza platyna - miedź, w celu zapewnienia im jednakowej temperatury, umieszczane były w otworach H wywierconych w bloku miedzianym.

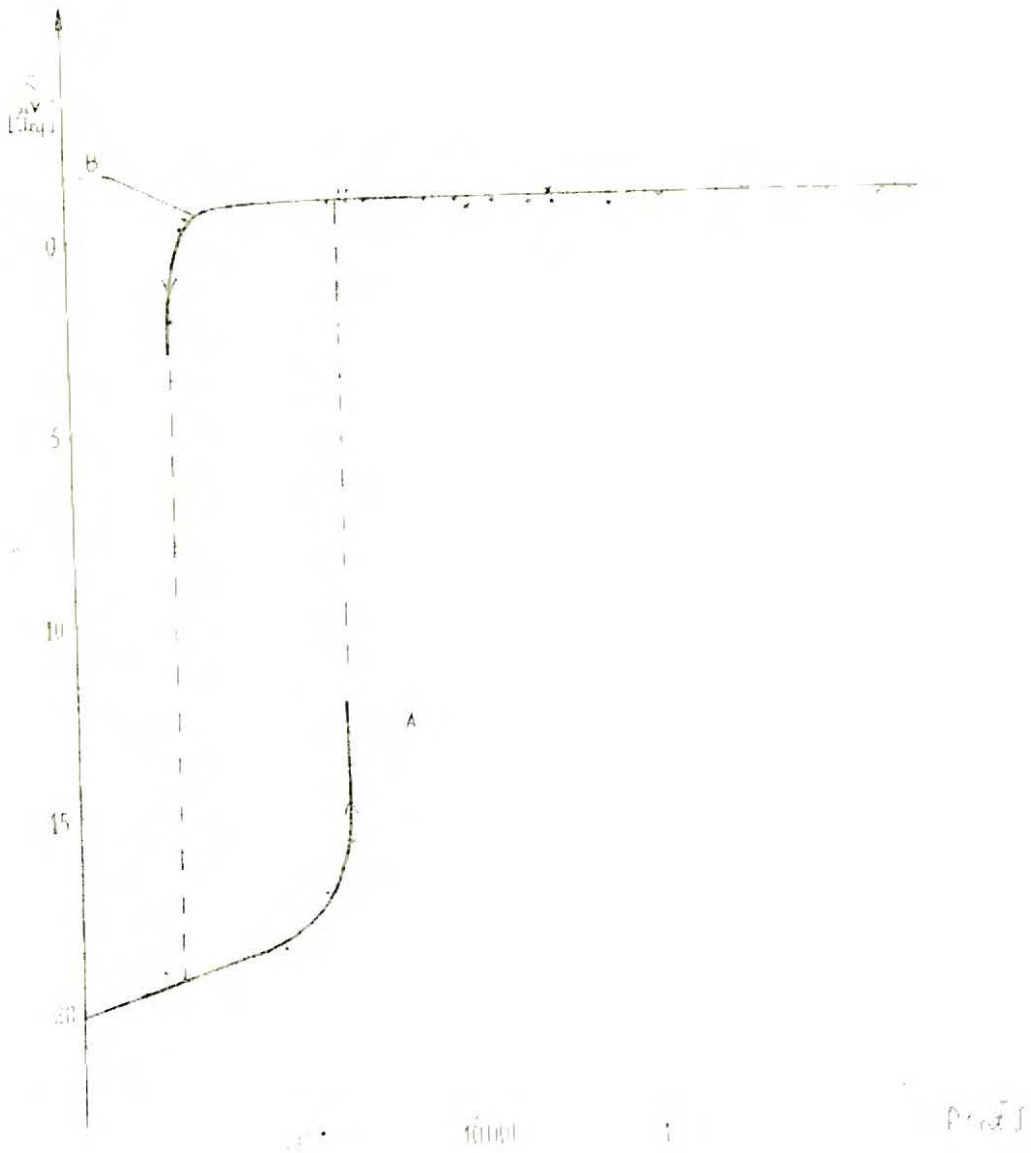
Pomiary przeprowadzono na 10  $\mu$  folii niklowej /Hannau Vacuumschmelze/ oraz 8 i 30  $\mu$  folii palladowej. Przy tym samym ciśnieniu mierzono siłę termoelektryczną próbek i po wyłączeniu grzania opór elektryczny, używając sond platynowych jako przewody prądowe.

Na rysunku 30 pokazano zależność absolutnej siły termoelektrycznej niklu od ciśnienia wodoru. Różnymi punktami oznaczono wyniki uzyskane na różnych próbkach.

Przy ciśnieniach niższych niż konieczne do utworzenia fazy wodorkowej /53/ siła termoelektryczna zmienia się nie wiele. W pobliżu ciśnienia 7.000 atm następuje /krzywa A/ gwałtowny wzrost siły termoelektrycznej do niewielkich dodatnich wartości /ok. + 1  $\mu$ V/stop/. Dalszy wzrost ciśnienia do 22.000 atm nie powoduje mierzalnych zmian siły termoelektrycznej. Na rysunku pokazano również wartości zmierzone przy obniżaniu ciśnienia po utworzeniu fazy wodorkowej /krzywa B/. Teraz siła termoelektryczna pozostaje prawie nie zmieniana aż do ciśnienia 3.000 atm.

Poniżej tego ciśnienia obserwowano wyraźną zmianę siły termoelektrycznej w kierunku ujemnym, co wskazuje zapoczątkowanie procesu desorpcji.

Wartości siły termoelektrycznej przedstawione na rysunku 30 zmierzone były w warunkach stacjonarnych. Uzyskanie warunków stacjonarnych wymagało niekiedy przetrzymywania próbki pod danym ciśnieniem przez 48 godzin.



Rys. 30. Absolutna siła termoelektryczna niklu  
w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$  jako funkcja ciś-  
nienia gazowego wodoru.

Przy wyższych ciśnieniach dojście do stanu stacjonarnego trwało naogół krócej.

Osiągnięcie stanu stacjonarnego kontrolowane było przez pomiar oporu próbki ze względu na większą czułość pomiarów oporu, niż pomiarów siły termoelektrycznej.

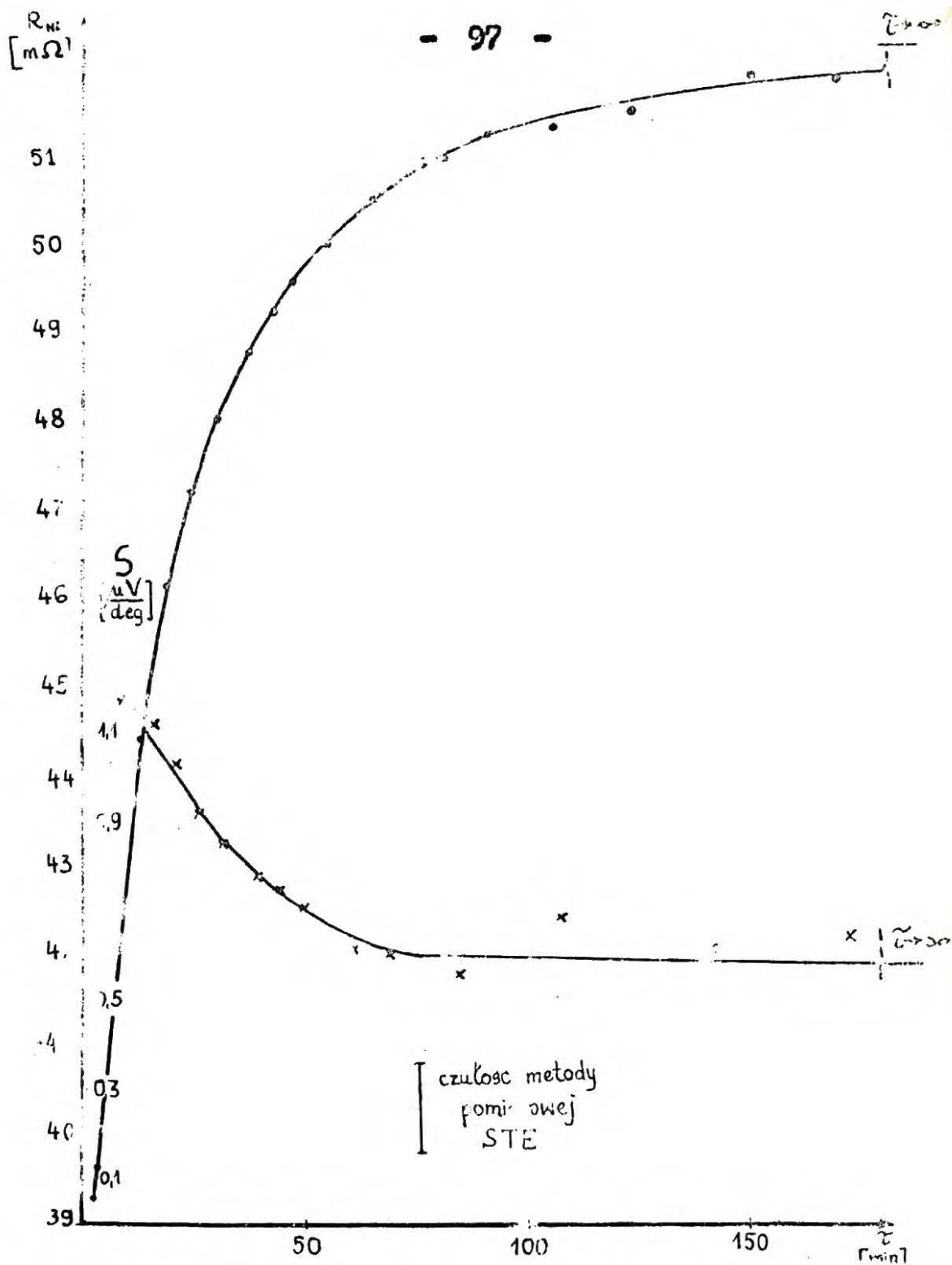
Na rysunku 31 pokazano przykładowo zmiany oporu i siły termoelektrycznej próbki w funkcji czasu po obniżeniu ciśnienia wodoru z 12.000 atm na 3.600 atm.

Po trzech godzinach można było uznać, że próbka znajduje się w stanie stacjonarnym. Po tym czasie zarówno opór elektryczny jak i siła termoelektryczna osiągnęły wartości bliskie tym, jakie następnie zmierzono po 17 godzinach.

Wartości siły termoelektrycznej po tym czasie wskazują na to, że przy ciśnieniu 3.600 atm rozkład fazy wodorokowej nie został jeszcze zapoczątkowany mimo, że opór elektryczny wykazywał bardzo duże zmiany.

Na rysunku 32 pokazano zależność absolutnej siły termoelektrycznej wodoru palladu

Faza wodorokowa w palladzie, jak wiadomo, tworzy się przy bardzo niskich ciśnieniach wodoru /ok. 10 mm Hg, 30°C/ /15/, to też przedstawione na tym rysunku dane uzyskano na utworzonej już fazie wodorokowej. Otrzymano liniowy ze wzrostem logarytmu lotności spadek siły termoelektrycznej. Liniowość ta zachowuje się przy aktywnościach wodoru wyższych niż  $10^8$  atm, co odpowiada ciśnieniu 17.000 atm /70/.



Rys. 31. Opór elektryczny i siła termoelektryczna próbki niklowej w temperaturze  $30^{\circ}C$  jako funkcja czasu po obniżeniu ciśnienia z 12.000 atm do 3.600 atm.



Rys. 32. Absolutna siła termoelektryczna wodoroku palladu w temperaturze  $30^{\circ}$  jako funkcja logarytmu lotności gazowego wodoru.

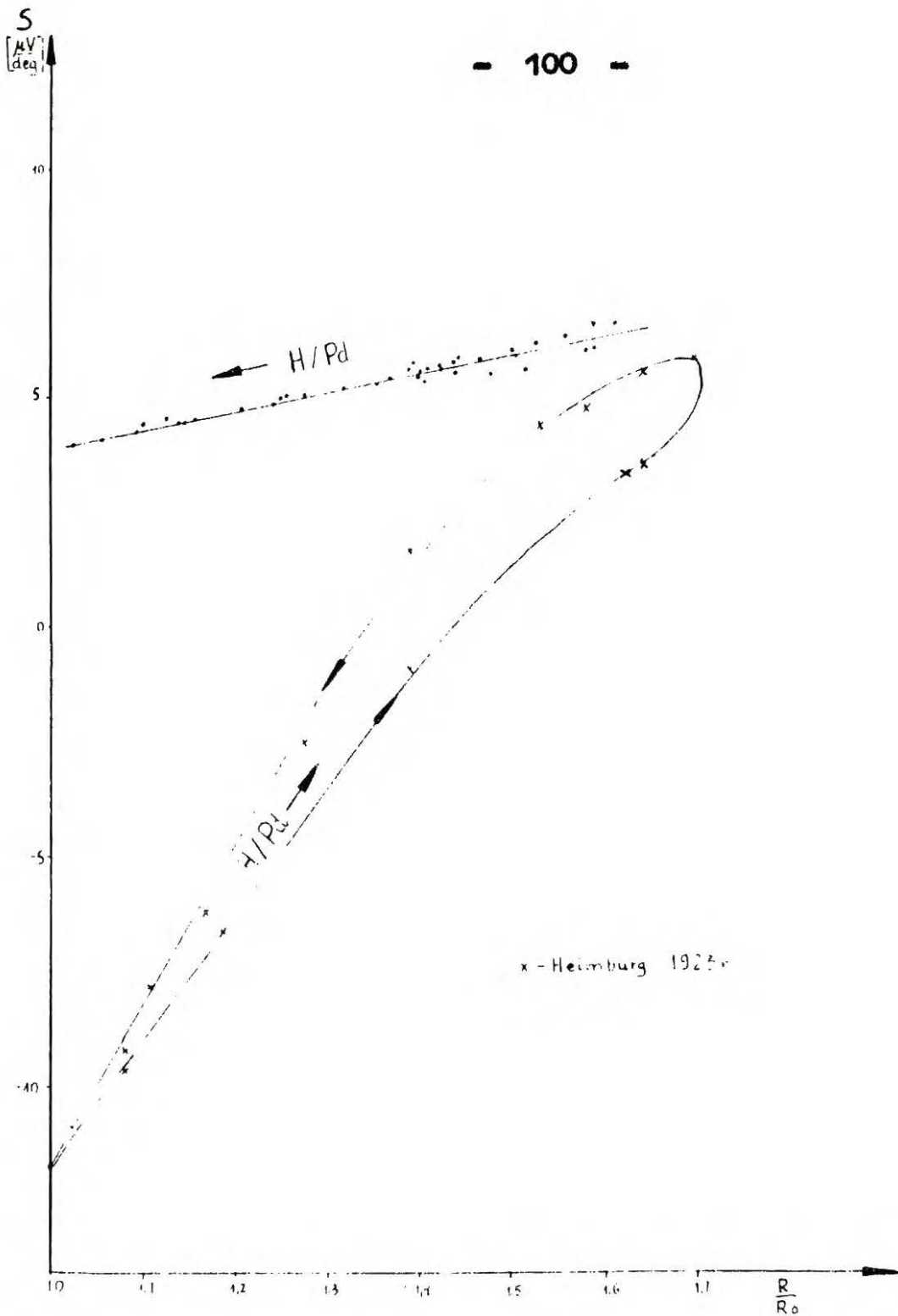
Najnowsze badania oporu elektrycznego wodoru palladu pod wysokimi ciśnieniami /71/ wykazały, że liniowa zależność oporu elektrycznego od logarytmu aktywności wodoru złamuje się przy aktywnościach wyższych niż  $10^8$  atm, co w przybliżeniu odpowiada ciśnieniu 17.000 atm.

Zmierzoną zależność siły termoelektrycznej wodoru palladu od względnego oporu elektrycznego przedstawiono na rysunku 33. Krzyżykami przedstawiono rezultaty uzyskane przez Heimbürg'a /22/ dla obszaru dwu fazowego. W obszarze tym wzrostowi stosunku atomowego, jak wiadomo, odpowiada wzrost oporu próbki /15/ i zmiany absolutnej siły termoelektrycznej w kierunku dodatnim. Przy dalszym wzroście zawartości wodoru w czystej fazie wodorowej względny opór próbki zaczyna maleć. Absolutna siła termoelektryczna również maleje liniowo ze względnym oporem próbki.

Rezultaty uzyskane na próbce niklowej, przedstawione na rysunku 30, prowadzą do bardzo interesujących wniosków. Wartość absolutnej siły termoelektrycznej, jaką wykazuje próbka po utworzeniu się fazy wodorowej przy ciśnieniu ok. 7.000 atm, wskazuje na to, że skład powstającej przy tym ciśnieniu fazy jest bliski składu stechiometrycznego.

Ekstrapolując do wyższych stosunków H/Ni i wyższych temperatur, dane uzyskane na elektrolitycznie nasycanych próbkach w przedziale stosunków atomowych  $H/Ni = 0 \div 0,9$





**Rys. 33. Absolutna siła termoelektryczna wodoru palladu w temperaturze 30° C jako funkcja względnego oporu elektrycznego.**

i w przedziale temperatur  $77 \pm 250^\circ$  K stwierdzono, że absolutna siła termoelektryczna wodorku niklu powinna osiągać wartość  $+ 1 \mu\text{V/stop}$  przy stosunku atomowym H/Ni wyższym od 0,95.

Przebieg siły termoelektrycznej przy wyższych ciśnieniach wydaje się wskazywać na to, że skład fazy wodorkowej ulega już tylko minimalnym zmianom. Analiza składu próbki zamrożonej przy ciśnieniu ok. 14.000 atm dała stosunek atomowy  $\text{H/Ni} = 1,03 \pm 0,03$ .

Przedstawione w tym rozdziale wyniki wskazują na to, że siła termoelektryczna może być bardzo wygodną wielkością w termodynamicznych badaniach przemian fazowych w układach metal - wodór pod wysokimi ciśnieniami wodoru.

4. Badanie anomalii oporu elektrycznego wodorku palladu.

Możliwość uzyskiwania wodoru o wysokich aktywnościach, rzędu  $10^5$  atm., pozwoliła wykryć interesujące anomalie oporu elektrycznego w niskich temperaturach w wodorkach niklu i bogatych w nikiel stopów nikiel - miedź.

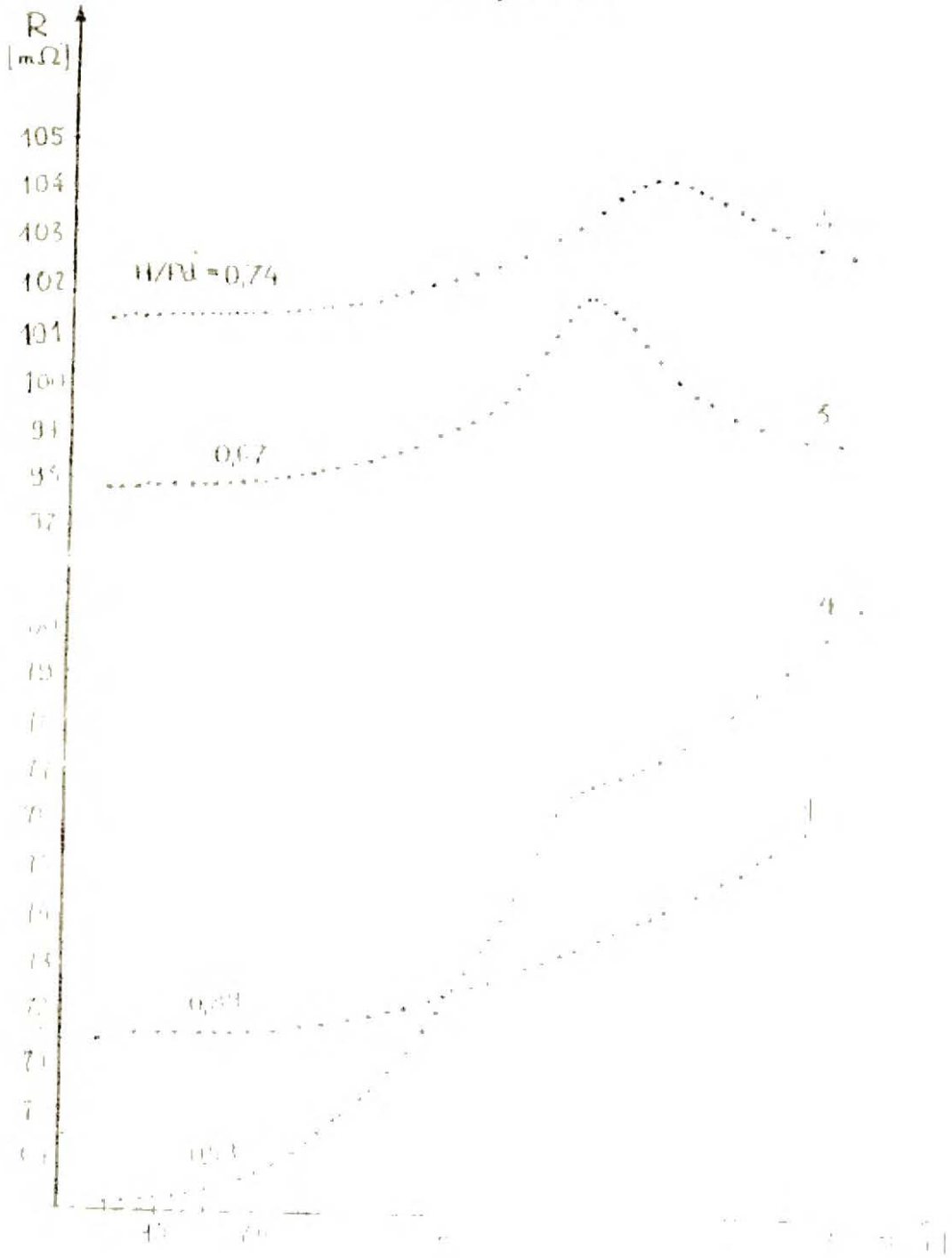
Z tego względu wydały się interesujące niskotemperaturowe pomiary oporu elektrycznego układu pallad - wodór, podobnego pod względem fizycznym i termodynamicznym do wspomnianych układów. W układzie tym - jak to już w przyglądzie literatury omówiono - znana jest anomalia oporu elektrycznego w niskich temperaturach. W dotychczasowych pracach badana ona była wyłącznie przy stosunkowo niskich aktywnościach wodoru w palladzie.

W niniejszych badaniach poddano próbki palladowe działaniu gazowego wodoru o ciśnieniach przekraczających 10.000 atm w temperaturze pokojowej. Z komory wysokociśnieniowej próbki wyjmowano następnie po uprzednim obniżeniu temperatury komory do około  $-30^{\circ}\text{C}$ . W trakcie obniżania ciśnienia w tej temperaturze obserwowano wzrost oporu próbki, co nie-dwuznacznie wskazuje na desorbcję wodoru z próbki. To też koncentracja wodoru w próbkach wyjętych z naczynia wysokociśnieniowego była niższa niż uzyskiwana w trakcie procesu nasycania w naczyniu wysokociśnieniowym. Opór elektryczny tak otrzymywanych próbek badano w temperaturach helowych metodą opisaną w rozdziale III.2. Dla tej samej próbki wyko-

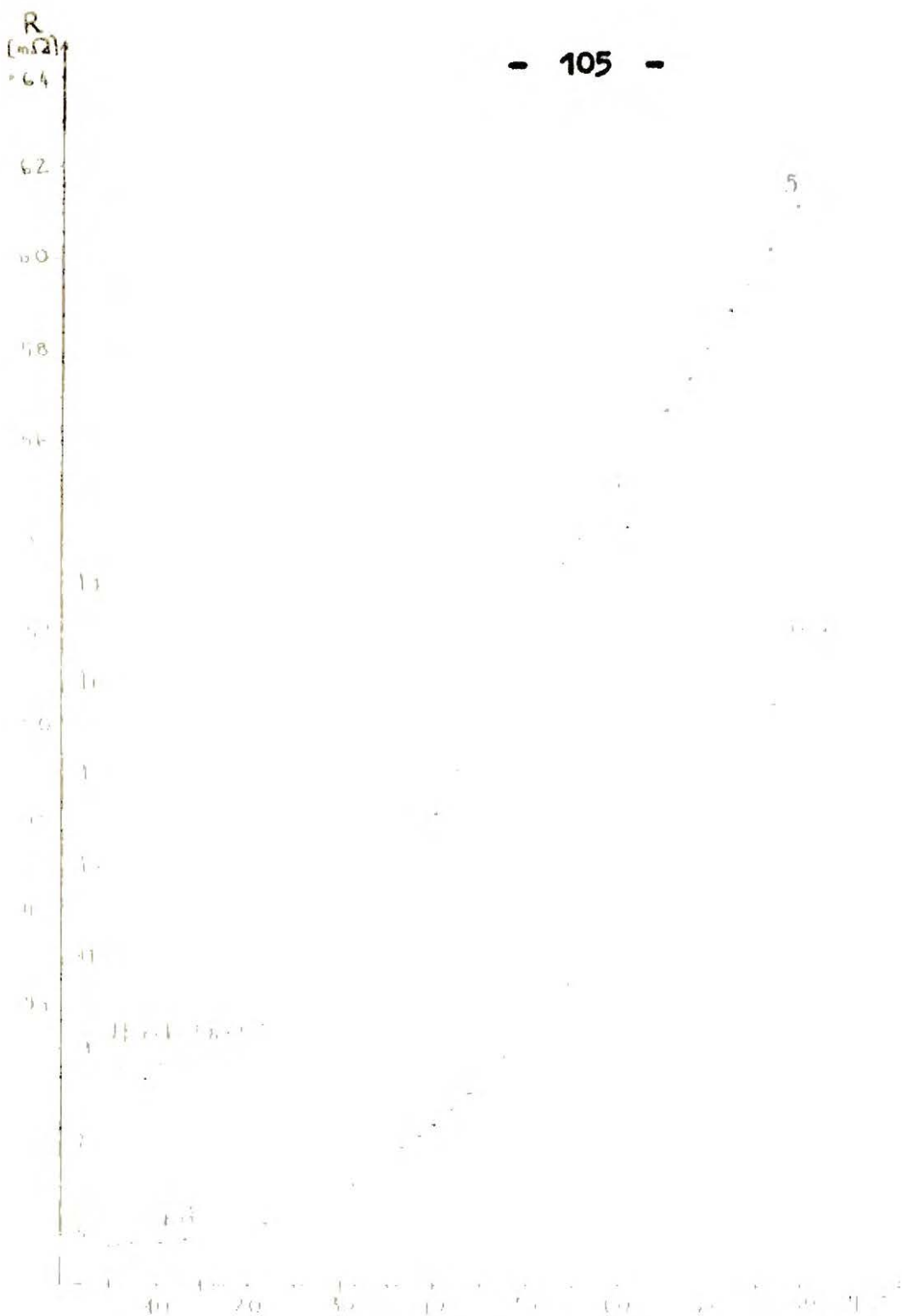
nano kilka pomiarów przy różnych zawartościach wodoru. Zastosowano tu metodę kontrolowanej desorbcji wodoru z próbki, opisaną w rozdziale III.1.

Na rysunkach 34 i 35 przedstawiono opór jednej z próbek wodoru palladu, jako funkcję temperatury przy różnych stosunkach H/Pd. Przy każdej krzywej podana jest aktualna wartość stosunku H/Pd.

Krzywą 1 na rysunku 34 uzyskano dla próbki bezpośrednio wyjętej z naczynia wysokociśnieniowego. Na krzywej tej brak jakiegokolwiek śladu anomalii. Brak anomalii przy stosunku H/Pd bliskim 0,9 potwierdzony został również na innej próbce. Po zmniejszeniu zawartości wodoru w próbce /krzywa 2/ wzrósł opór pozostałościowy i pojawiło się wyraźne maximum oporu elektrycznego w pobliżu temperatury  $60^{\circ}$  K. Dalsze obniżenie stosunku atomowego H/Pd /krzywa 3/ spowodowało, że maximum stało się ostrzejsze i przesunęło się w stronę niższych temperatur. Jednocześnie opór pozostałościowy próbki zmalał. Przy stosunku H/Pd = 0,58 /krzywa 4/ obserwowana anomalia jest już silnie zredukowana, przy czym załamanie krzywej wystąpiło w temperaturze ok.  $50^{\circ}$  K. Obserwowano również dalsze obniżenie oporu pozostałościowego. Na krzywej 5 na rysunku 35 anomalia uwidoczniła się już tylko lekkim załamaniem krzywej w pobliżu temperatury  $50^{\circ}$  K. Opór pozostałościowy uległ dalszemu obniżeniu. Po całkowitej desorbcji wodoru /krzywa 6/ próbka wykazywała normalną



Rys. 34. Opór elektryczny Pd-H jako funkcja temperatury przy różnych koncentracjach wodoru.



**Rys. 35. Opór elektryczny Pd-H i Pd po desorbcji wodoru jako funkcja temperatury.**

zależność oporu od temperatury.

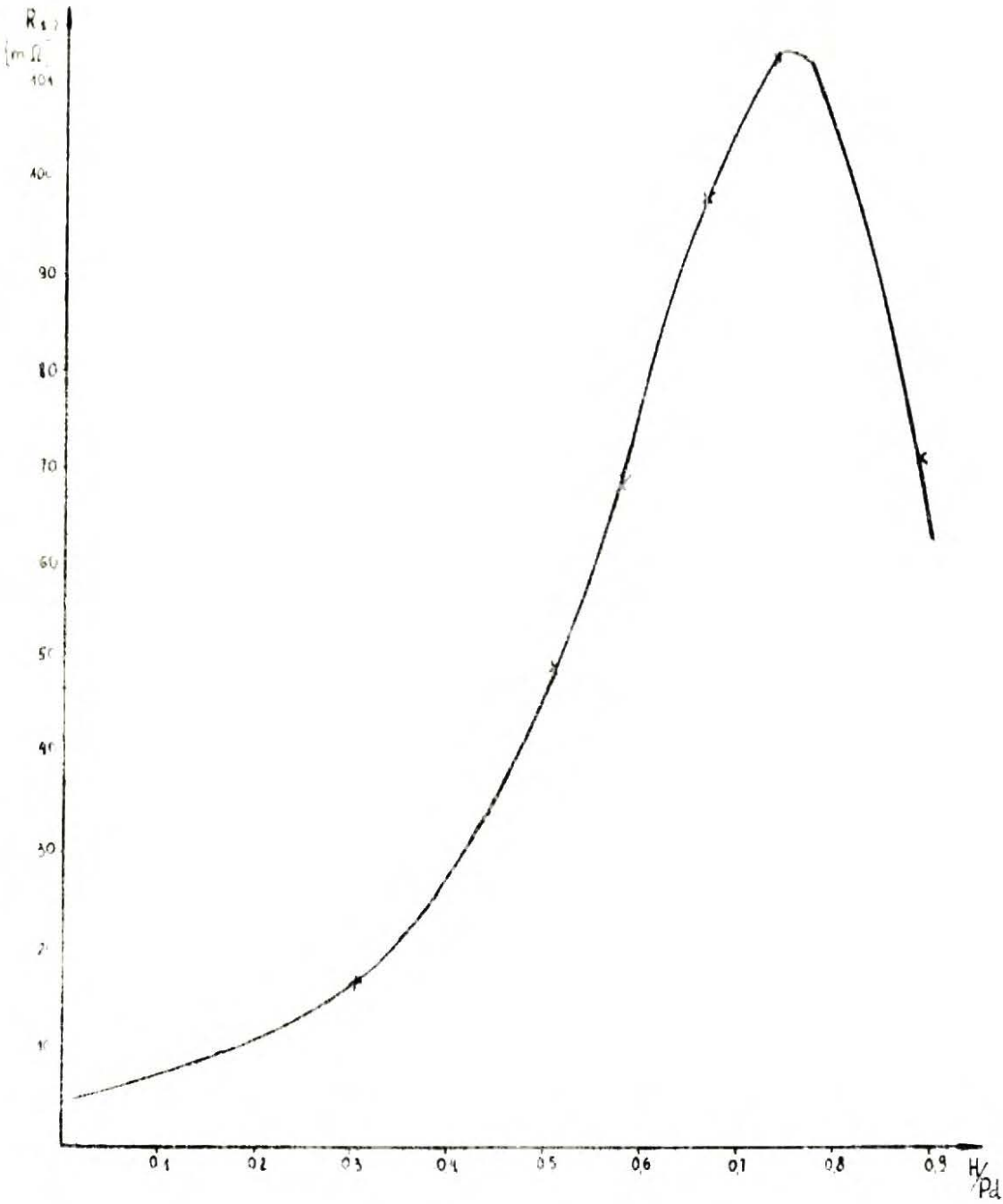
Na rysunku 36 przedstawiono zależność oporu pozostałościowego tej samej próbki od stosunku atomowego H/Pd. W przedziale stosunków atomowych  $H/Pd = 0 \div 0,4$  wzrost oporu pozostałościowego jest dosyć powolny. Przy wyższych zawartościach wodoru opór pozostałościowy silnie wzrasta i po przejściu przez maximum przy  $H/Pd = 0,75$  silnie maleje.

Jak już wspomniano, sam fakt istnienia tej anomalii i jej zaniku przy stosunkach  $H/Pd < 0,5$  był znany /19/. Natomiast nową i nieoczekiwaną informacją jest zanik anomalii przy stosunku  $H/Pd = 0,9$ ,

Nasuują się dwa tłumaczenia tego zaniku przy dużych zawartościach wodoru. W modelu zaproponowanym przez Brodowskiego /21/ anomalia związana jest z tworzeniem się w niskich temperaturach "wysp" stechiometrycznego Pd-H. Jest oczywiste, że możliwość tworzenia się takich wysp będzie malała, gdy średni stosunek atomowy H/Pd będzie się zbliżał do jedności.

Podobnie przy małym stężeniu wodoru w palladzie może nie dojść do wytwarzania takich wysp z uwagi na zbyt duże średnie odległości między atomami wodoru, czyli zbyt małe wzajemne oddziaływanie między nimi. Model Brodowskiego przypisuje omawianej anomalii charakter przejścia typu porządek- nieporządek.

W modelu zaproponowanym przez Fergusona i współpracow-



**Rys. 36. Opór pozostałościowy Pd-H jako funkcja stosunku atomowego H/Pd.**



ników /14/ anomalia jest rezultatem przejścia w niskich temperaturach części atomów wodoru z położeń aktaedracznych w tetraedryczne. W takim stanie rzeczy trudno byłoby zrozumieć, dlaczego wysokie stężenia wodoru powodują zanik anomalii. Należałoby raczej oczekiwać, że przejścia wodoru z położeń okta - w tetraedryczne powinny tutaj następować z większym prawdopodobieństwem, niż ma to miejsce w niższych stężeniach. W konsekwencji anomalia powinna występować z większą intensywnością. Konieczność taka jest natomiast zbędna, jeżeli założyć, że przy dużych aktywnościach wodoru już w temperaturach bliskich pokojowej część atomów wodoru znajduje się w położeniach tetraedrycznych, co ograniczałoby migrację wodoru w temperaturach niższych, a co za tym idzie - powodowałoby zanik anomalii oporu elektrycznego. Jeżeli to tłumaczenie jest słuszne, to badania neutronograficzne, prowadzone na próbkach o wysokim stężeniu wodoru w palladzie, winny wykazać obecność refleksów charakterystycznych dla położeń tetraedrycznych wodoru już w temperaturach pokojowych. Niestety badania takie nie były dotychczas prowadzone, między innymi z uwagi na konieczność posiadania aparatury wysokociśnieniowej do otrzymywania wodoru palladu.

Poniżej przedstawiono próbę opisu anomalii oporu elektrycznego, przeprowadzoną na przykładzie próbki reprezentowanej przez krzywą 3 na rysunku 34.

Przeprowadzona analiza prowadzi do wniosku w pewnym sensie zgodnego z modelem Astona /20/, a mianowicie, że w przemianie odpowiedzialnej za anomalie ciepła właściwego i oporu elektrycznego biorą udział cząsteczki zawierające cztery atomy wodoru. Aston w swoim modelu założył, że w wodorku palladu tworzą się cząsteczki Pd-H<sub>4</sub>, które w temperaturze 55° K przechodzą od libracji /T < 55° K/ do zahamowanej rotacji /T > 55° K/. Tą zmianą ruchu cząstek PdH<sub>4</sub> tłumaczył istnienie anomalii ciepła właściwego.

Obliczenia przeprowadzono przy następujących założeniach:

- Wodorek palladu może istnieć w dwóch odmianach, dla T < 55° K istnieje w postaci odmiany A, dla T > 55° K istnieje w postaci odmiany B.

Założenie to wydaje się uzasadnione w świetle wyników badań neutronograficznych /14/ i pomiarów ciepła właściwego /20/.

Dodatkowo założono, że w temperaturach pośrednich obie odmiany mogą istnieć w postaci roztworu stałego.

- Obie odmiany charakteryzują się jednakową temperaturą Debye'a  $\theta = 255^\circ \text{K}$ .

Założenie to ma na celu uproszczenie dość skomplikowanej procedury rachunkowej. Wydaje się ono dopuszczalne ze względu na bardzo małą różnicę temperatury Debye'a wodorku palladu i czystego palladu /16/.

Z założeń tych wynika, że część fononowa oporu elektrycznego nie ulega zmianie w trakcie przemiany  $A \rightarrow B$ , a zatem anomalia związana jest wyłącznie ze zmianami oporu pozostałościowego próbki w trakcie przemiany. Czyste odmiany A i B posiadają różne od zera i niejednakowe opory pozostałościowe  $\rho_A$  i  $\rho_B$ . Dlatego, znana dla układów stopowych reguła Nordheima, opisująca zależność oporu pozostałościowego stopu od koncentracji składników, musiała być zmodyfikowana przez wprowadzenie członu zależnego liniowo od koncentracji składników.

$$\rho_r = b X_A X_B + \rho_A X_A + \rho_B X_B \quad (22)$$

gdzie:  $X_A, X_B$  - koncentracje odmian A i B, spełniające zależność  $X_A + X_B = 1$

$b$  - wielkość stała dla danego stosunku H/Pd.

Wielkości  $\rho_A$  i  $\rho_B$  są oczywiście niezależne od temperatury, ale koncentracje  $X_A$  i  $X_B$  zależą od temperatury, tak więc i opór pozostałościowy próbki będzie funkcją temperatury. Ponieważ dla  $T \ll 55^\circ \text{K}$   $X_A \approx 1$ , to można przyjąć, że opór próbki mierzony w temperaturze ciekłego helu równy jest  $\rho_A$ . Natomiast dla  $T \gg 55^\circ \text{K}$   $X_B \approx 1$  i opór próbki można opisać wzorem

$$\rho = \rho_B + \rho_f \quad (23)$$

gdzie:  $\rho_f$  - część fononowa oporu próbki, której zależność od temperatury opisuje wzór Blocha - Grüneisen /1/.

W pierwszym przybliżeniu przyjęto, że już dla  $T > 150^\circ \text{ K}$   $X_A = 0$ . Ze zmierzonej temperaturowej zależności oporu próbki w przedziale temperatur  $150 - 250^\circ \text{ K}$  wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów stałą  $A$  we wzorze /1/ i  $\rho_B$ . Odejmując wyznaczoną w ten sposób  $\rho_f$  ( $T$ ) od wartości oporu próbki zmierzonych w przedziale temperatur  $4,2 - 150^\circ \text{ K}$ , otrzymano temperaturową zależność oporu pozostałościowego próbki  $\rho_r$ . Na rysunku 37 przedstawiono otrzymaną w ten sposób temperaturową zależność oporu pozostałościowego próbki, zmniejszonego o niezależną od temperatury wartość oporu pozostałościowego odmiany B. Wielkość ta jest w przedziale temperatur  $4,2 - 45^\circ \text{ K}$  w przybliżeniu stała. W temperaturach wyższych zaczyna wzrastać i po przejściu przez maximum maleje. Wskazuje to na to, że przemiana  $A \rightarrow B$  zaczyna się dopiero w dla  $T > 45^\circ \text{ K}$ . Tak więc dla  $T < 45^\circ \text{ K}$   $X_A = 1$ , a zatem  $\rho_r = \rho_A$ .

Znając już temperaturową zależność oporu pozostałościowego próbki  $\rho_r$ , można, korzystając ze wzoru /22/, wyznaczyć zależność  $X_A$  od temperatury. Potrzebna jest do tego znajomość stałej  $b$ , występującej we wzorze (22).

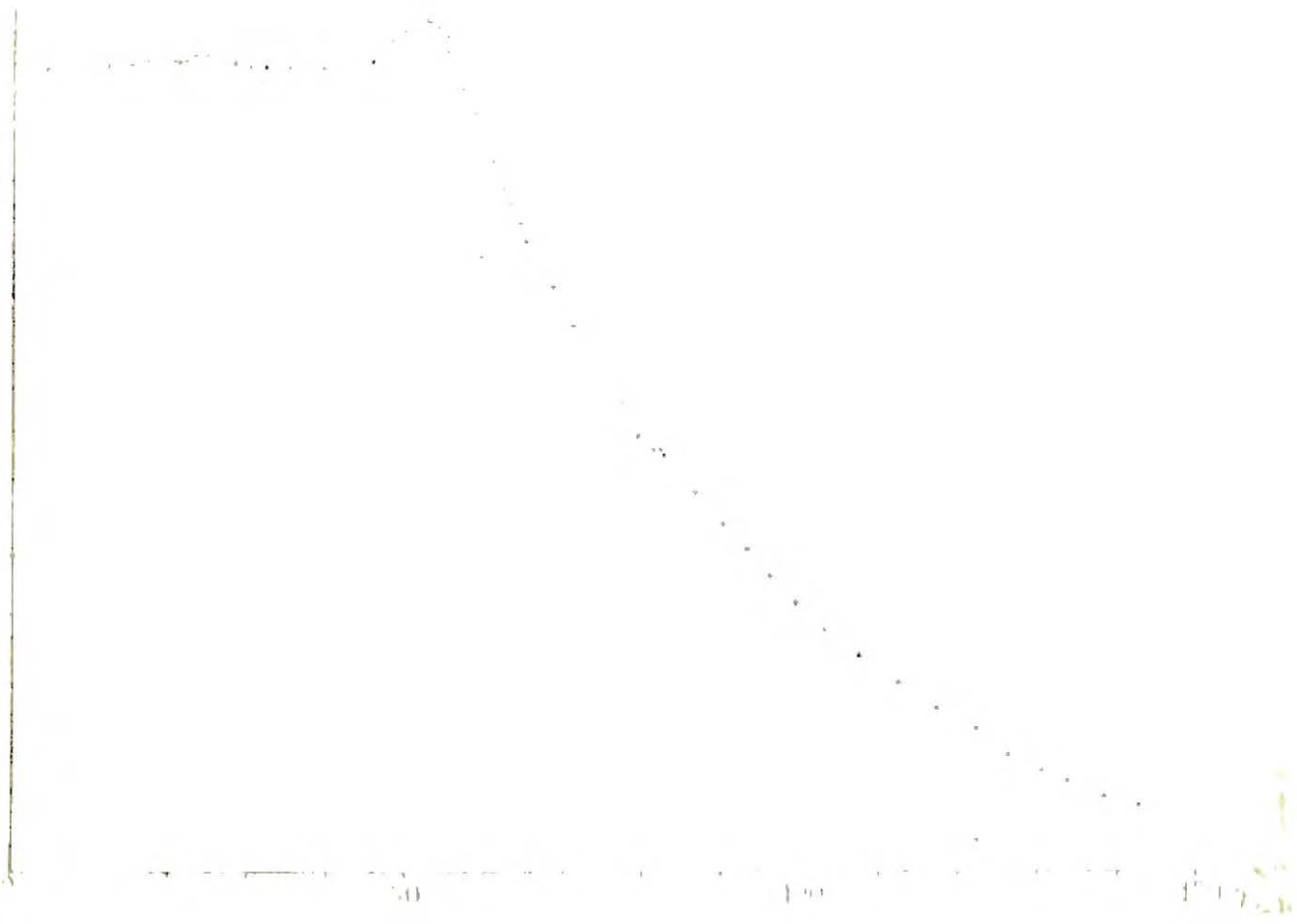
Można ją wyznaczyć z maksymalnej wartości  $\rho_r$ .

Wzór (22) można przepisać w postaci:

$$\rho_r = \rho_B + (\rho_A - \rho_B + b)X_A - bX_A^2 \quad (24)$$

Warunek na maximum  $\rho_r$ :

$$\frac{d\rho_r}{dT} = \frac{d\rho_r}{dX_A} \frac{dX_A}{dT} = 0$$



Rys. 37. Różnica oporu próbki zmierzonego i ekstrapolowanego z wysokotemperaturowej części krzywej na rysunku 34 jako funkcja temperatury.

będzie spełniony, gdy:

$$\frac{d f_r}{d X_A} = 0 \quad (25)$$

Podstawiając  $f_r$  ze wzoru (24), otrzymamy:

$$X_{A \text{ max}} = \frac{f_A - f_B + b}{2b} \quad (26)$$

Wstawiając tę wartość do wzoru (24), otrzymamy wyrażenie:

$$f_r \text{ max} = \frac{(f_A - f_B + b)^2}{4b} + f_B \quad (27)$$

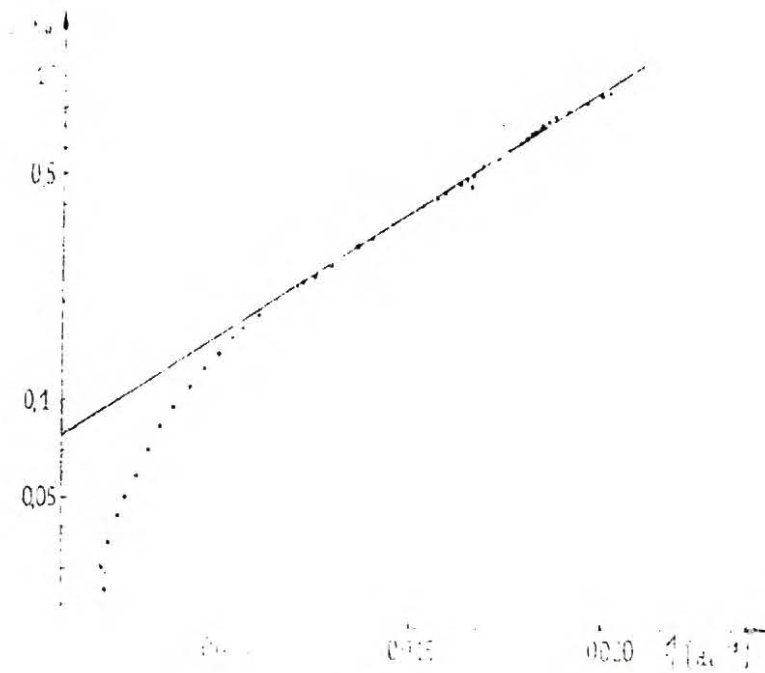
z którego można wyznaczyć stałą  $b$ .

Na rysunku 38 pokazano temperaturowa zależność  $X_A$ , otrzymaną z temperaturowej zależności  $f_r$  z wykorzystaniem wzoru (24). Na osiach odkładano logarytm koncentracji  $X_A$  i odwrotność temperatury. Otrzymano liniową zależność tych wielkości w zakresie stężeń  $X_A = 1 \div 0,2$ . Tak więc koncentracja odmiany A w dużym zakresie stężeń spełnia eksperymentalnie otrzymaną zależność

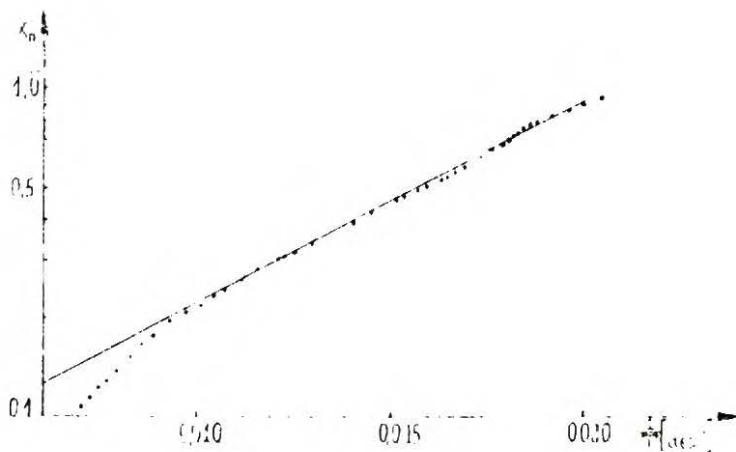
$$X_A = C e^{\frac{B}{T}} \quad (28)$$

Z zależności tej wynika, że w temperaturze  $150^\circ \text{ K}$  wodorek palladu powinien jeszcze zawierać dość znaczne ilości niskotemperaturowej odmiany A  $X_A \simeq 0,1$ . W drugim i trzecim przybliżeniu uwzględniano fakt, że w przedziale temperatur  $150 - 250^\circ \text{ K}$   $X_A \neq 0$ . Część fononową oporu wyznaczano z wyrażenia

$$\rho = \rho_r + \rho_f \quad (29)$$



**Rys. 38. Logarytm koncentracji odmiany A jako funkcja odwrotności temperatury /I przybliżenie/.**



**Rys. 39. Logarytm koncentracji odmiany A jako funkcja odwrotności temperatury /III przybliżenie/.**

zamiast wyrażenia (23).

Za  $\rho_r$  podstawiano wartości obliczone ze wzorów (24) i (28). Otrzymaną za trzecim razem temperaturową zależność  $X_A$  pokazano na rysunku 39. Na osiach, tak jak poprzednio, odkładana  $\log X_A$  i  $\frac{1}{T}$ . Tym razem odchylenia od prostej były już znacznie mniejsze.

Tak więc przy prostych stosunkowo założeniach można anomalną zależność oporu elektrycznego wodorku palladu opisać przy pomocy wzorów (29), (1), (24) i (28), jeśli występujące w nich stałe wyznaczyć w opisany powyżej sposób.

Na rysunku 40 pokazano krzywą eksperymentalną i teoretyczną, obliczoną przy następujących wartościach stałych występujących we wzorach:

$$\begin{array}{ll} A = 46,38_m\Omega \quad (1) & b = 29,59_m\Omega \quad (24) \\ \rho_A = 97,88_m\Omega \quad (24) & B = 63,1 \text{ stop.} \quad (28) \quad (30) \\ \rho_B = 77,22_m\Omega \quad (24) & C = 0,052 \quad (28) \end{array}$$

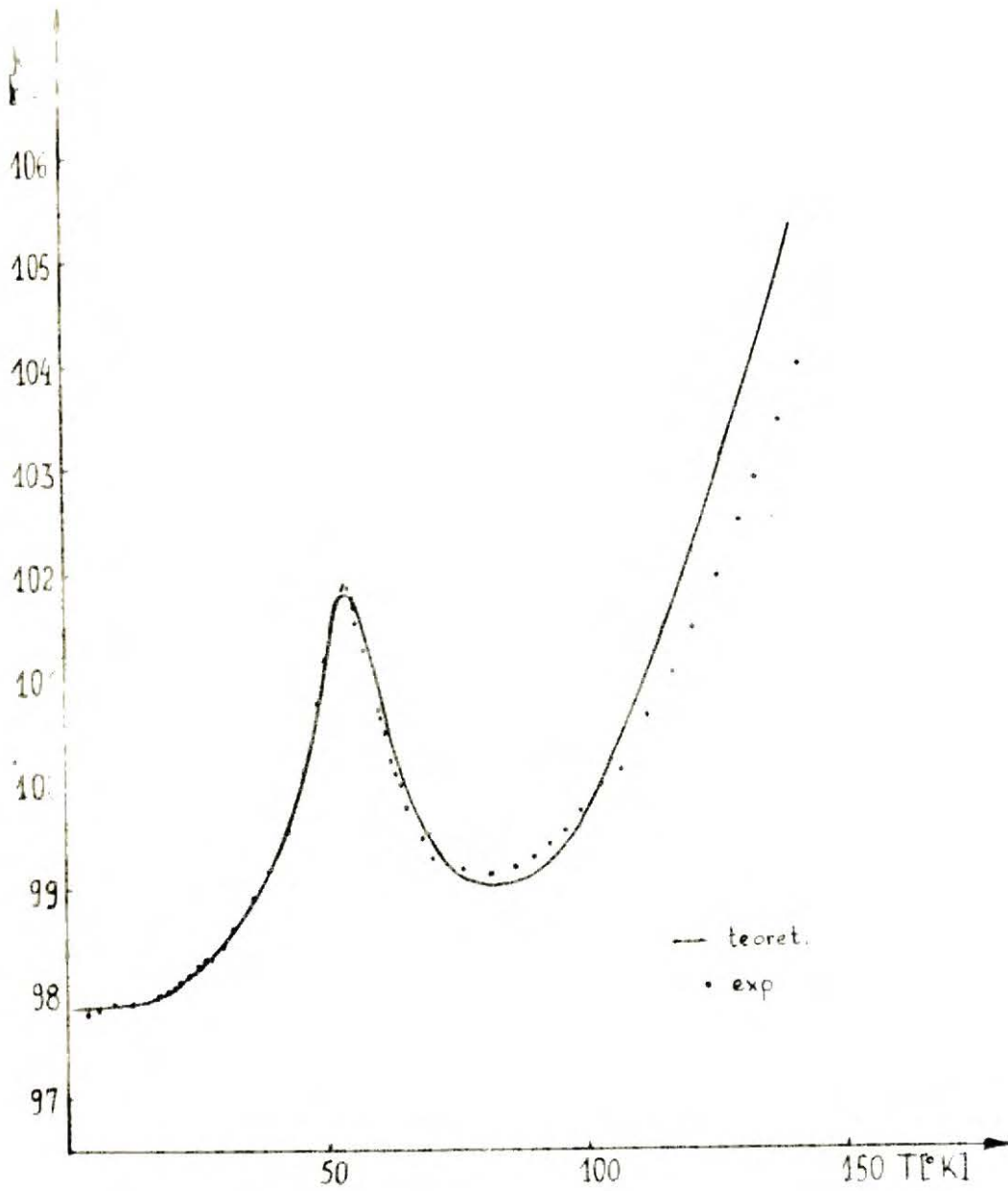
W nawiasach podano wzory, w których te stałe występują. Jak widać, krzywa teoretyczna dobrze oddaje charakter anomalii.

Do tego momentu nie było powiedziane o charakterze fizycznym przemiany  $A \rightarrow B$ . Można tę przemianę potraktować jako reakcję chemiczną, której równowaga przesuwana się przy zmianach temperatury zgodnie z równaniem Van't Hoffa:

$$K_a = D e^{-\Delta H/RT} \quad (31)$$

gdzie:  $K_a$  - stała równowagi





**Rys. 40. Zmierzona i obliczona zależność oporu analizowanej próbki od temperatury.**

$\Delta H$  - molowe ciepło reakcji

$D$  - wielkość stała dla danej reakcji.

W naszym przypadku stała równowagi równa jest

$$K_a = \frac{a_A}{a_B} \quad (32)$$

gdzie:  $a_A, a_B$  - aktywności odmian A i B.

Dla przypadku idealnego aktywności równe są koncentracjom.

W omawianym przypadku założenie idealności układu prowadzi do niespełnienia równania (31). Natomiast równanie to będzie spełnione, gdy założymy, że aktywność odmiany B jest stała, a aktywność odmiany A jest równa koncentracji  $X_A$ .

Przy takich założeniach stała B we wzorze (28) równa jest  $\frac{\Delta H}{R}$ . Tak więc z nachylenia prostej na rysunku 39 można wyznaczyć ciepło reakcji. Uzyskano następującą wartość:

$$\Delta H = 290 \pm \text{cal/mol A} \quad (33)$$

Jeżeli przyjąć w oparciu o model Astona /20/, że cząsteczka odmiany A odpowiada grupie  $\text{PdH}_4$ , to wartość  $\Delta H$  podana na mol atomowego wodoru wyniesie:

$$\Delta H = 73 \pm 4 \text{ cal/mol H}$$

Wartość tę można porównać z graficznie scałkowanym ciepłem konfiguracyjnym na podstawie pomiarów ciepła właściwego  $\text{PdH}$  /72/. Wartość uzyskana w ten sposób wynosi:

$$\Delta H = 85 \pm 9. \text{ cal/mol H}$$

Zgodność tych dwu wyników, uzyskanych z analizy zupełnie różnych wielkości fizycznych, jakimi są opór elektryczny i ciepło właściwe, wydaje się być całkiem dobra.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki były częściowo opublikowane w *Physica Status Solidi* /73/.

#### IV. Dyskusja wyników i wnioski.

Jednym z celów niniejszej pracy było sprawdzenie przydatności modelu sztywnych pasm przy interpretacji oporu i siły termoelektrycznej układu Ni-Cu-H. Model ten zaproponowany przez Mott'a /7/ przez szereg lat był z powodzeniem stosowany dla takich układów, jak Pd-Ag, Pd-H, Pd-Ag-H oraz z gorszymi nieco rezultatami do układów Ni-Cu, Ni-H i Ni-Cu-H. Podstawowym założeniem tego modelu było to, że struktura pasmowa metalu przejściowego nie ulega zmianie w stopach z takimi składnikami jak metale szlachetne czy wodór, które oddając swoje elektrony walencyjne do pasma przewodnictwa metalu przejściowego, przesuwają tylko poziom Fermiego w stronę wyższych energii. Przy dostatecznie dużych koncentracjach tych składników pasmo d metalu przejściowego stawało się wypełnione całkowicie.

W roku 1967 Lang i Ehrenreich /29/ zaproponowali dla układu Ni-Cu równie prosty model "minimum polarity". Istotą tego modelu było to, że miedź nie oddaje elektronów walencyjnych do pasma przewodnictwa w niklu, w związku z czym liczba dziur w paśmie 3d liczona na jeden atom stopu zmienia się jak  $1 - x$ , gdzie  $x$  jest atomową koncentracją miedzi, podczas gdy zgodnie z modelem sztywnych pasm powinna zmieniać się jak  $0,6 - x$  dla  $x < 0,6$  i powinna być równa zero dla  $x > 0,6$ . Ehrenreich i współpracownicy /29, 74/ wykazali, że nawet własności magnetyczne, będące najjaśniejsz-

szym argumentem za stosowalnością modelu Mott'a w układzie Ni - Cu, lepiej opisuje model "minimum polaryty".

Warto w tym miejscu wspomnieć pracę Burch'a /75/, dotyczącą absorpcji wodoru przez pallad i jego stopy. Najbardziej interesującym wnioskiem tej pracy jest to, że obok struktury elektronowej metalu ważny wpływ na absorpcję wodoru mają wielkość komórki elementarnej i właściwości sprężyste metalu.

Własności układu metal - wodór - zgodnie z proponowanym modelem - są w znacznej mierze zdeterminowane ekspansją siatki krystalicznej metalu pod wpływem zaabsorbowanego wodoru. Chociaż w pracy tej nie był dyskutowany wpływ obecności zaabsorbowanego wodoru na strukturę elektronową metalu, jest ona niewątpliwie próbą odejścia od modelu sztywnych pasm w przypadku układów metal - wodór.

Analiza otrzymanych wyników pomiarów siły termoelektrycznej układu Ni-H /rozdział III.1/ wykazała, że model sztywnych pasm, wielokrotnie stosowany przy interpretacji różnych własności fizycznych układu Ni-H /44, 47, 58, 59/, okazał się w przypadku siły termoelektrycznej zupełnie nieprzydatny /rysunek 5, krzywa I/. Prawdziwość tego modelu dla układu Ni-H była już wcześniej kwestionowana przez Baranowskiego /49/, który stwierdził, że obserwowane zmiany oporu niklu pod wpływem wodoru nie zgadzają się pod względem ilościowym z modelem Mott'a. Natomiast przeprowadzone

przez Baranowskiego wstępne pomiary siły termoelektrycznej układu Ni-H /56/ wykazały brak nawet jakościowej zgodności z modelem Mott'a. Bezpośrednich dowodów przeciwko temu modelowi dostarczyły pomiary elektronowego ciepła właściwego układu Ni-H, przeprowadzone przez Wolfa i Baranowskiego /48/. Przy wzroście zawartości wodoru aż do stosunków atomowych  $H/Ni > 0,6$  obserwowali oni wzrost współczynnika  $\gamma$ , podczas gdy należało oczekiwać gwałtownego spadku wartości tego współczynnika wskutek wypełniania pasma  $\beta$  o dużej gęstości atomów.

W rozdziale III.1 przeprowadzono również próbę interpretacji siły termoelektrycznej układu Ni-H z uwzględnieniem dwu-fazowego charakteru tego układu.

Otrzymano dość dobrą zgodność obliczonej zależności absolutnej siły termoelektrycznej od stosunku atomowego  $H/Ni$  z eksperymentalną. Interpretacja ta umożliwiła wysnuć interesujących wniosków, dotyczących struktury fazowej układu Ni-H. Mianowicie z pomiarów siły termoelektrycznej wynika, że faza  $\beta$  tworzy się przy ciśnieniu około 7.000 atm co jest wynikiem zgodnym z uzyskanym wcześniej w badaniach nad tym układem /53/ oraz, że stosunek atomowy  $H/Ni$  utworzonej przy tym ciśnieniu fazy jest równy lub bliski jedności. Jest to wynik nowy i interesujący ze względu na to, że na podstawie dotychczasowych badań /53/ i z uwagi na podobieństwo układów Ni-H i Pd-H można było oczekiwać przy

tym ciśnieniu stosunku atomowego H/Ni około 0,6. Tak wysoka wartość otrzymanego stosunku H/Ni może wynikać z dużej histerezy zależności H/Ni od ciśnienia /na krzywej absorpcji i desorpcji/ /53/.

Proponowana interpretacja nie pozwala na wyciągnięcie jakichkolwiek wniosków dotyczących struktury elektronicznej fazy  $\beta$ , poza tym, że może ona zdecydowanie różnić się od struktury elektronicznej czystego niklu.

Już w trakcie pisania pracy doktorskiej autor próbował interpretować siłę termoelektryczną układu Ni-H w oparciu o model "minimum polarity" /29/. Wstępne obliczenia dały wprawdzie znacznie lepszą zgodność z danymi doświadczalnymi niż interpretacja zaproponowana w rozdziale III.1, ale konieczna jest jeszcze szczegółowa analiza stosowalności tego modelu dla układu Ni-H.

Pomiary siły termoelektrycznej w układzie Ni-Cu-H również wskazują na nieprzydatność modelu sztywnych pasm dla tego układu. Obecność wodoru w stopach Ni-Cu powoduje zmiany siły termoelektrycznej bardzo podobne do obserwowanych w układzie Ni-H /rys. 18/. Względna siła termoelektryczna wydaje się zależeć tylko od stosunku atomowego H/Ni, a nie od składu stopu. Sugeruje to podobny mechanizm oddziaływania obecności wodoru na siłę termoelektryczną zarówno w niklu i stopach o zawartości miedzi mniejszej niż 60% jak i w stopach o zawartości miedzi większej niż 60%. Jeśli przyjąć model sztywnych pasm za słuszny dla czystych stopów

Ni - Cu, to stopy zawierające więcej niż 60% miedzi powinny mieć pasmo  $\beta$  d wypełnione całkowicie. Można zatem wyciągnąć wniosek, że obecność dziur w paśmie  $\beta$  d nie ma istotnego wpływu na proces odpowiedzialny za zmiany siły termoelektrycznej pod wpływem wodoru. Wniosek taki jest nie do pogodzenia z modelem Mott'a, zastosowanym dla układu Ni - Cu - H. Zachowanie się siły termoelektrycznej w układzie Ni-Cu-H wydaje się raczej przemawiać za modelem "minimum polarity". W modelu tym nie byłyby dziwne wysokie stosunki atomowe H/Ni /porównywalne z otrzymywanymi w układzie Ni-H/ uzyskiwane w stopie o zawartości miedzi równej zawartości niklu.

Możliwe jest jeszcze inne wyjaśnienie tych własności układu Ni - Cu - H. W ostatnich latach ukazało się szereg prac /23, 24, 25, 26, 27, 28/ sugerujących, że uważany dotychczas za całkowicie mieszalny układ Ni - Cu wykazuje pewną skłonność do segregacji na fazę o dużej zawartości miedzi i prawie czysty nikiel. Wtedy obecność miedzi wpływałaby tylko w małym stopniu na absorpcję wodoru w fazie bogatej w nikiel. Brak jest niestety bezpośrednich dowodów rentgenowskich na segregację w układzie Ni - Cu.

Przedstawione w tej pracy wyniki pomiarów siły termoelektrycznej w układzie Ni - Cu - H już teraz dają możliwość dyskusji proponowanych modeli, ale w przyszłości byłoby celowe i bardzo interesujące uzupełnić je pomiarami siły termoelektrycznej pod wysokimi ciśnieniami wodoru. Również



przygotowywane obecnie pomiary elektronowego ciepła właściwego układu Ni - Cu<sup>-H</sup> powinny dostarczyć podstawowych informacji dotyczących struktury pasmowej tego układu.

Wyniki pomiarów siły termoelektrycznej układu Pd - H pod wysokimi ciśnieniami wodoru wydają się dobrze odzwierciedlać znany /15/ charakter fazowy tego układu. Przy zawartościach wodoru wyższych od tej, przy której występuje maximum oporu elektrycznego, a więc w obrębie fazy  $\beta$ , siła termoelektryczna zmienia się przy zwiększaniu koncentracji wodoru w kierunku ujemnym, a więc przeciwnym niż w obszarze dwufazowym /22/.

Obserwowana liniowa zależność siły termoelektrycznej od logarytmu lotności wodoru, załamuje się podobnie jak w przypadku oporu elektrycznego /71/ przy ciśnieniach wyższych niż około 17.000 atm. Interesujące byłoby w tym przypadku rozszerzenie zakresu ciśnień na ciśnienia znacznie większe niż 17.000 atm.

Badania oporu elektrycznego układu Ni - Cu - H również wykazały brak zgodności z modelem sztywnych pasm. O ile obniżenie oporu pozostałościowego badanych stopów pod wpływem wodoru jest możliwe do wytłumaczenia w ramach tego modelu, to wzrost części fononowej oporu elektrycznego jest zupełnie niewytłumaczalny. Świadczy on raczej o istotnych zmianach struktury elektronowej stopów pod wpływem wodoru. Pozostałe z proponowanych modeli nie dają w tej chwili

li możliwości dyskusji oporu elektrycznego. Ponadto z przeprowadzonych pomiarów wynika, że cykl nasycanie - desorbcja powoduje pojawienie się w próbce dodatkowych defektów sieci, uwidoczniających się wzrostem oporu pozostałościowego, podczas gdy część fononowa oporu elektrycznego wraca po takim cyklu do wartości wyjściowych. Warto też chyba odnotować, że w układach Ni-H i Cu-Ni-H spełniona jest reguła znaleziona eksperymentalnie dla układów Pd-H i Pd-Ag-H; jeśli pod wpływem wodoru opór pozostałościowy maleje, to wzrasta część fononowa oporu, natomiast jeśli opór pozostałościowy wzrasta, to maleje część fononowa oporu elektrycznego /15/.

Pomiary oporu elektrycznego układu Ni-Cu-H w niskich temperaturach pozwoliły wykryć minimum oporu elektrycznego w niektórych stopach Ni-Cu oraz Ni-Cu-H. Analiza jednej z otrzymanych krzywych wykazała, że jest to niewątpliwie efekt Kondo nie obserwowany dotychczas w tych układach. Przeprowadzono również analizę minimum oporu elektrycznego zaobserwowanego wcześniej /54/ w wodorku niklu. Również i w tym przypadku stwierdzono logarytmiczną zależność części magnetycznej oporu elektrycznego od temperatury, charakterystyczną dla efektu Kondo.

Dotychczasowe badania efektu Kondo w układach stopowych na bazie niklu wskazują na to, że brak uporządkowania magnetycznego jest warunkiem koniecznym dla występo-

wania efektu Kondo. Może on być spełniony przez dodawanie do niklu miedzi lub nasycanie niklu wodorem.

Niniejsza praca obejmowała również badania niskotemperaturowej anomalii oporu elektrycznego w układzie Pd-H /19/ przy wysokich stężeniach wodoru. Stwierdzono, że anomalia ta występuje <sup>noją</sup> ostrzej przy stosunku atomowym H/Pd  $\approx$  0,6. Zarówno przy wyższych jak i przy niższych stosunkach atomowych anomalia zanika.

Zaproponowano dwie możliwe interpretacje zaniku anomalii przy wyższych stężeniach wodoru:

- zgodnie z modelem Brodowsky'ego /21/ anomalia jest rezultatem tworzenia się w niskich temperaturach wysp stechiometrycznego Pd-H. Możliwość tworzenia się takich wysp będzie malała, gdy średni stosunek atomowy H/Pd będzie się zbliżał do jedności;
- w modelu zaproponowanym przez Fergusona /14/ anomalia jest rezultatem częściowej migracji atomów z położeń oktaedrycznych w tetraedryczne. Być może przy dużych stężeniach wodoru już w temperaturach bliskich pokojowej część atomów wodoru znajduje się w położeniach tetraedrycznych, co oczywiście ograniczałoby migrację wodoru w temperaturach niższych.

Autor próbował opisać anomalne zmiany oporu w funkcji temperatury jako rezultat przesuwania się równowagi chemicznej między nisko i wysokotemperaturową odmianą wodoru

palladu.

Przy zgodnym z modelem Astona /20/ założeniu, że jedna "cząsteczka" niskotemperaturowej odmiany zawiera cztery atomy wodoru, obliczone zgodnie z proponowanym modelem ciepło reakcji dobrze zgadza się z ciepłem konfiguracyjnym, otrzymanym przez graficzne całkowanie anomalii ciepła właściwego /72/, występującej w tym samym przedziale temperatur. Teoretyczna krzywa zależności oporu elektrycznego od temperatury bardzo dobrze opisuje zależność otrzymaną eksperymentalnie.

Zestawienie wyników.

Najważniejsze wyniki niniejszej pracy można zestawić w następujących punktach:

1. Z zakresu metodyki doświadczalnej opracowano układ pozwalający mierzyć siłę termoelektryczną bezpośrednio w komorze wysokociśnieniowej, w atmosferze gazowego wodoru, przy roboczej objętości, nie przekraczającej  $1 \text{ cm}^3$ .

rozd. III.3, rys. 29.

2. Siła termoelektryczna układu Ni - H:

- 2.1. Mierzono siłę termoelektryczną w zakresie temperatur  $77 - 250^\circ \text{ K}$  i w zakresie stosunków atomowych  $\text{H/Ni} = 0 + 0,9$ . Stwierdzono, że pod wpływem wodoru ujemna wartość absolutnej siły termoelektrycznej niklu dąży do zera w przybliżeniu liniowo w funkcji stosunku atomowego  $\text{H/Ni}$ . Zerową wartość absolutnej siły termoelektrycznej w badanym przedziale temperatur otrzymano dla  $\text{H/Ni} \approx 0,9$ .

rozd. III.1.b.

- 2.2. Pomiary siły termoelektrycznej układu Ni - H pod wysokimi ciśnieniami wodoru prowadzono w temperaturze  $30^\circ \text{ C}$ , w zakresie ciśnień  $300 + 21.000 \text{ atm}$ . Przy ciśnieniu  $7.000 \text{ atm}$  obserwowano skokowy wzrost absolutnej siły termoelektrycznej do wartości około

+ 1  $\mu$ V/stop.. odpowiadający tworzeniu się fazy  $\beta$  .  
Dalszy wzrost ciśnienia nie powodował mierzalnych zmian absolutnej siły termoelektrycznej. Z wartości siły termoelektrycznej fazy  $\beta$  można wnioskować, że jej stosunek atomowy H/Ni jest równy lub bliski jedności.

rozdz. III.3, rys. 30.

2.3. Wykazano niezgodność siły termoelektrycznej układu Ni-H z modelem Mott'a. Zaproponowano interpretację, uwzględniającą dwufazowy charakter układu Ni-H. Otrzymano dość dobrą zgodność obliczonej zależności absolutnej siły termoelektrycznej od stosunku H/Ni z obserwowaną doświadczalnie.

rozdz. III.1.

### 3. Siła termoelektryczna układu Ni-Cu-H;

3.1. Pomiarów prowadzono w zakresie temperatur 77 - 250° K. Stop  $Ni_{0,75}Cu_{0,25}$  badano w zakresie stosunków atomowych H/Ni = 0 + 0,37, stop  $Cu_{0,50}Ni_{0,50}$  w zakresie H/Ni = 0 + 0,8 i stop  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  w zakresie H/Ni = 0 + 0,25. Obserwowana zależność siły termoelektrycznej od stosunku H/Ni zarówno dla stopów ferro- jak i paramagnetycznych była bardzo podobna do tej, jaka występuje dla układu Ni-H.

rozdz. III.2, rys. 18.

3.2. Dyskusja otrzymanych wyników wykazała nieprzydatność modelu Mott'a. Model "minimum polaryty" wydaje się być bardziej odpowiedni.                      rozdz. III.2, b; IV

4. Opór elektryczny układu Ni - Cu - H.

4.1. Pomiaru prowadzono w zakresie temperatur 77 - 250° K. Stop  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  badano w zakresie stosunków atomowych  $H/Ni = 0 \div 0,44$ , a stop  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  w zakresie  $H/Ni = 0 \div 0,50$ . W badanych stopach obserwowano obniżenie oporu pozostałościowego i zwiększenie części fononowej oporu pod wpływem wodoru. Brak zgodności z modelem Mott'a.

rozdz. III.2, b, c.

4.2. Pomiaru w zakresie temperatur 4,1 - 80° K przeprowadzono na następujących stopach:  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$ ,  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$ ,  $Ni_{0,25}Cu_{0,75}$ ,  $Ni_{0,14}Cu_{0,86}$  i  $Ni_{0,11}Cu_{0,89}$ . Obserwowano minimum oporu elektrycznego dla paramagnetycznych stopów  $Ni_{0,33}Cu_{0,67}$  oraz  $Ni_{0,11}Cu_{0,89}$ . Dla ferromagnetycznego stopu  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  minimum wystąpiło dopiero po nasyceniu wodorem do stosunku  $H/Ni > 0,29$ . W pozostałych stopach obserwowano normalną zależność oporu elektrycznego od temperatury. Przeprowadzona analiza wykazała, że obserwowane minima związane są z efektem Kondo.

rozdz. III.2, c.

5. Sila termoelektryczna układu Pd-H pod wysokimi ciśnieniami wodoru:

5.1. Badano siłę termoelektryczną fazy  $\beta$  Pd-H w temperaturze 30° C, w zakresie ciśnień wodoru 300 - 21.000 atm. Stwierdzono, że absolutna siła termoelektryczna fazy  $\beta$  Pd-H jest dodatnia i maleje liniowo ze wzrostem logarytmu lotności wodoru. Zależność ta zakłamuje się przy ciśnieniach wyższych niż 17.000 atm.

rozd. III.3.

6. Anomalia oporu elektrycznego Pd-H.

6.1. Badano temperaturową zależność oporu elektrycznego układu Pd-H w zakresie temperatur 4,2 - 80° K i w zakresie stosunków atomowych H/Pd = 0 + 0,9. Obserwowano zanik znanej anomalii oporu w pobliżu temperatury 55° K przy wysokich stężeniach wodoru / H/Pd  $\approx$  0,9/.

rozd. III.4, rys. 34.

6.2. Zaproponowano interpretację, w której anomalia jest rezultatem przemiany niskotemperaturowej odmiany Pd-H w odmianę wysokotemperaturową. Ciepło tej przemiany otrzymane z analizy temperaturowej zależności oporu elektrycznego wynosi:  $\Delta H = 73 \pm 4$  cal/mol H, podczas gdy ciepło konfiguracyjne wyznaczone z pomiarów ciepła właściwego Pd-H wynosi:  $\Delta H = 85 \pm 9$  cal/mol H.

rozd. III.4.



Spis cytowanej literatury.

1. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12, 570 /1957/.
2. F.J. Blatt, Theory of Mobility of Electrons in Solids. Academic Press Inc. New York /1957/.
3. G.J. Van Den Berg, Progress in Low Temperature Physics IV, 194 /1964/.
4. J. Kondo, Progr. Theoret. Phys. 32, 37 /1964/.
5. Y. Nagaoka, Phys. Rev. 138 A, 1112 /1965/.
6. D.K.C. Mac Donald, Thermoelectricity, John Wiley, New York /1962/.
7. N.F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press, London /1936/.
8. N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 /1935/.
9. B.R. Coles, Proc. Phys. Soc. 65, B 221 /1952/.
10. F.E. Hoare, B. Yates, Proc. Roy. Soc. 240, A 42 /1957/
11. B.R. Coles, J.C. Taylor, Proc. Roy. Soc. 267 A 139 /1962/.
12. J.K.Vuillemin, M.G. Priestley, Phys. Rev. Letters 14 307, /1965/.
13. J.S. Dugdale, A.M. Genault, Phil. Mag. 13, 503 /1966/.
14. G.A. Ferguson, A.J. Schindler, T. Tanaka, T. Morita. Phys. Rev. 137, A2 /1965/.
15. F.A. Lewis. The Palladium Hydrogen System, Acad. Press. London /1967/.

16. C.A. Macklitt, A.J. Schindler, Phys. Rev. 146, 463 /  
/1966/.
17. B. Baranowski, T. Wiśniewski, J. Phys. Chem. Solids 22,  
1275 /1968/.
18. E. Schmidbauer, Thesis /1966/.
19. A.J. Schindler, E.W. Hamner, Proc. X Intern. Congr.  
Refrigeration, 1959, Pergamon Press, London 1, 74 /1960/.
20. G.M. Naco, J.G. Aston, J. Am. Chem. Soc. 29, 3619 /1957/
21. H. Drodowsky, 67. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-  
- Gesellschaft für Physikalische Chemie e V, Augsburg,  
May 1968.
22. F. Holnburg, Phys. Zeit., 24, 149 /1925/.
23. W.H.H. Sachtler, G.J.H. Dorgelo, J. Catalysis, 4, 664  
/1965, W.H.H. Sachtler, R. Jonckheer, J. Catalysis, 4,  
665 /1965/.
24. H.J. Bauer, G. Beininger, G. Zimmerman, Z. Naturforsch.,  
23, 2023 /1968/.
25. W. Palezowska, S. Kąjehrzak, A. Frąckiewicz, II. Internacjo-  
nalne - Polskie Kollokwium Katalityczne, Poitiers 1969).
26. F.H. Ryan, E.W. Pugh, R. Smolchowski, Phys. Rev. 116  
1106 /1959/.
27. A. Kirdon, Phys. Lett. 26, A, 593 /1968/.
28. R.A. Raop, F. Mack, Acta Met. 10, 63 /1962/.
29. N.D. Lang, H. Ehrenreich, Phys. Rev., 168, 605 /1968/.
30. L. Hodges, H. Ehrenreich, N.D. Lang, Phys. Rev. 152,  
505 /1966/.

- 30a. D.H. Seib, W.E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 20, 1441 /196<sup>8</sup>/
31. Landolt - Bernstein, Springer Verlag, Berlin, II Band  
6 Teil /1959/.
32. A. Krupkowski, W.J. de Haas, Leiden Comm. 194a, /1928/
33. M. Shimizu, T. Takahashi, A. Katsuki, J. Phys. Soc.  
Japan, 18, 801 /1963/.
34. W.H. Keesom, B. Kurrelmeyer, Physica 7, 1003 /1940/.
35. N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. 156, A 368 /1936/.
36. K.E. Grew, Phys. Rev. 41, 356 /1932/.
37. A. Krupkowski, W.J. de Haas, Leiden Comm. 194b /1928/
38. N.W. Kolomojec, Fiz. Tverd. Tela 8, 997 /1966/.
39. B. Baranowski, M. Śmiałowski, J. Phys. Chem. Solids,  
12, 206 /1959/.
40. B. Baranowski, R. Wiśniewski, Bull. Acad. Polon. Sci.  
Ser. Sci. Chim. 14, 273 /1966/.
41. E.O. Wollan, J.W. Cable, W.C. Koehler, Phys. Chem.  
Solids 24, 1441 /1963/.
42. A. Janko, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 8  
131 /1960/, Naturwiss. 47, 225 /1960/.
43. S. Majchrzak, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sc., Chim.  
15, 485 /1967/.
44. H.J. Bauer, E. Schmidbauer, Z. Phys., 164, 367 /1961/.
45. W. Andrä, Phys. Stat. Sol., 1, K 135 /1961/.
46. L. Kozłowski, S. Kubiak, Phys. Stat. Sol. 190, 10  
/1966/.

47. H.J. Bauer, O. Ruczka, Z. angew. Phys. 21, 18 /1966/.
48. G. Wolf, B. Baranowski /informacja prywatna/.
49. B. Baranowski Acta Met., 12, 322 /1964/.
50. Z. Szklarska - Śmiałowska, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 8, 305 /1960/.
51. H.J. Bauer, Z. Phys. 177, 1 /1964/.
52. B. Baranowski, A. Freilich, Roczn. Chem. 42, 1983 /1968/.
53. B. Baranowski, K. Bocheńska, S. Majchrzak, Roczn. Chem. 41, 2071 /1967/.
54. B. Baranowski, J. Szymaszek, Phys. Stat. Sol., 20, K 37 /1967/.
55. J.M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford /1960/.
56. B. Baranowski, Phys. Stat. Sol. 2, K 141 /1964/.
57. B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 7, 897 /1959/.
58. G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, J. Phys. Chem. Solids 28, 225 /1967/.
59. A. Faessler, R. Schmid, Z. Phys. 190, 10 /1966/.
60. H.J. Bauer, Z. Angew. Phys. 26, 87 /1969/.
61. H.J. Bauer, Z. Naturforsch. 22, 1468 /1967/.
62. B. Baranowski, S. Majchrzak. Roczn. Chem. 42, 1137 /1968/.
63. G. Massing, Handbuch der Metallphysik, Band I, Teil 1, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H. /1935/.
64. G.W. Kaye, T.H. Laby, Tables of Physical and Chemical Constants, Longmans Green Co, London /1959/.

65. A. Stroka, 4. Arbeitstagung über Stabile Isotope, 107, Leipzig /1965/.
66. B. Baranowski, T. Skośkiewicz, Acta Phys. Polon. 33, 349 /1968/.
67. R.R. Birss, S.K. Dey, Proc. Roy. Soc. 263, 473 /1961/
68. T. Skośkiewicz, B. Baranowski, Solid State Comm. 7, 647 /1969/.
69. R. Wiśniewski, Rev. Sci. Instrum. /1969/ /w druku/
70. W. de Graaf, Compressibility isotherms and thermodynamic functions of hydrogen and deuterium, Amsterdam /1960/
71. B. Baranowski, R. Wiśniewski, Phys. Stat. Sol. 35, 593 /1969/.
72. J.G. Aston, P. Mitacek, Jr., Adv. Chem. Sr. 39, 411 /1963/.
73. T. Skośkiewicz, B. Baranowski, Phys. Stat. Sol. 33 K 33 /1968/.
74. K. Kirkpatrick, B. Velicky, N.D. Lang, H. Ehrenreich, J. Appl. Phys. 40, 1283 /1969/
75. R. Burch /w druku/.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.76/70



80000000078647