

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ В ПРИСУТСТВИИ МАЛЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ВОДОРОДА

© А.Г.Липсон, Б.Ф.Ляхов, Д.М.Саков, В.А.Кузнецов

Институт физической химии Российской академии наук,
117915 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 30 октября 1995 г.)

В окончательной редакции 4 января 1996 г.)

Экспериментально обнаружено увеличение электропроводности разводороженных гидридов палладия по сравнению с исходными образцами чистого палладия в широком диапазоне температур (75–300 К). Анализ полученных результатов показывает, что увеличение электропроводности металлического палладия, содержащего малые включения водорода (в виде кластеров), невозможно объяснить, исходя из представлений о квантовых дефектах (дефектонах) в металлах. Показано, что обнаруженный эффект обусловлен подавлением рассеяния электронов проводимости на фононах решетки палладия, по крайней мере в области $T \geq \Theta$. Такой процесс становится возможным только в предположении о сильном взаимодействии кластеров водорода, находящихся в квазиметаллическом состоянии, с фононами окружающей их решетки палладия.

В работе [1] было высказано предположение, что в кристаллической решетке некоторых металлов металлическое состояние водорода может быть реализовано при давлениях уже порядка нескольких сотен кбар. В частности, аномальные электрофизические свойства предельных гидридов палладия PdH_x ($x \rightarrow 1$), такие как диамагнетизм при низких температурах и наличие сверхпроводящего перехода ($T = 11$ К), в [2] приписывались формированию в этих образцах квазиметаллического состояния водорода. Следует, однако, отметить, что предельные гидриды палладия в широком интервале температур проявляют диэлектрические свойства, обладая гораздо более высоким сопротивлением по сравнению с металлическим Pd. Поэтому изучение электрофизических свойств водородной фазы в таких системах затруднено вследствие невозможности отделения их от свойств металлической матрицы. Кроме того, существует ряд трудностей, связанных с постоянным изменением концентрации водорода в таких гидридах в процессе эксперимента, вносящих неопределенность в получаемые результаты. В связи с этим гораздо более перспективным с точки зрения экспериментального подтверждения существования фазы квазиметаллического состояния водорода в Pd является исследование свойств Pd, содержащего лишь малые включения (кластеры) конденсированного водорода.

В работах [3-5] нами была обнаружена металлизация тонких гетероструктур типа Pd/PdO:H(D), легированных малыми добавками водорода электрохимическим способом. Было показано, что переход диэлектрик-металл в такой системе обусловлен образованием кластеров атомарного водорода, сконцентрированных на межфазной границе Pd-PdO в квазиметаллическом состоянии [5,6]. Эффекты металлизации наблюдаются при малых (остаточных) концентрациях водорода в Pd, таких, что величина H/Pd не превышает значений $x \approx 10^{-3}$. Можно предположить, что влияние малых добавок водорода может сказаться также на повышении электропроводности не только сэндвичевых структур Pd/PdO, но и металлического Pd. С одной стороны, хорошо известно, что любые примеси в металлах могут лишь ухудшить его электропроводность или по крайней мере при очень малых концентрациях в области $T > \Theta$ (Θ — дебаевская температура) оставить ее без изменения. Это происходит потому, что равномерно распределенные примеси не могут подавить процесс рассеяния электронов на фоновых решетках, ответственных за электросопротивление в области $T \geq \Theta$. С другой стороны, если легирующие Pd добавки водорода распределены неравномерно (в виде связанных с решеткой кластеров легкой примеси [6], сильно взаимодействующих с фононами), ситуация может измениться. Поскольку когезионная энергия металлического водорода велика ($E_c = 14.2 \text{ eV/at}$ [11]), то затрачиваемая на удержание кластеров часть энергии решетки может быть весьма значительной, что влечет за собой уменьшение эффективной энергии решетки вблизи водородного кластера, т.е. подавление процесса рассеяния носителей на фононах решетки Pd. В этом случае, как будет показано далее, появляется возможность наблюдения увеличения электропроводности Pd в широком интервале температур от комнатной до температуры жидкого азота.

1. Экспериментальная часть

В качестве образцов в экспериментах по измерению электросопротивления ρ Pd использовали тонкие холоднокатаные фольги (чистотой 99.9%), отожженные в вакууме 10^{-6} Торр в течение 2h при температуре 650°C [3-5], толщиной $19 \mu\text{m}$ и размером $10 \times 3 \text{ mm}$. В качестве контрольных образцов при измерении зависимостей ρ от величины измерительного тока применялись также образцы Pd/PdO толщиной $19 \mu\text{m}$ (толщина оксида $h = 1000 \text{ \AA}$), изготовленные по технологии [7]. Насыщение образцов водородом осуществлялось с помощью электролиза (плотность тока $j = 10 \text{ mA/cm}^2$) в 1 M растворе KOH в H_2O . После цикла наводороживания образцов Pd до предельных значений, соответствующих составу $\text{PdH}_{0.72}$, и проведения соответствующих измерений осуществлялось их анодное разводороживание путем изменения полярности тока электролиза. Концентрация водорода в образцах PdH_x и Pd/PdO:H_x измерялась с помощью термодесорбционного метода в вакууме 10^{-6} Торр при $t \gg 400^\circ\text{C}$ [5]. Измерение температурных зависимостей электросопротивления образцов в интервале температур 4.2–300 K проводилось на постоянных токах 10^{-5} – 10^{-1} \AA четырехзондовым методом с использованием индиевых омических контактов прижимного типа [6]. С целью повышения точности измерений применялся многофункциональный нановольтметр KEITHLEY-181 с погрешностью в третьем знаке после запятой (в исследуемом интервале токов).

2. Результаты и их обсуждение

Типичные результаты, полученные на одном из образцов (при $I = 1 \text{ mA}$), представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, после наводороживания электросопротивление образца $\text{PdH}_{0.72}$ резко возрастает (кривая 2) по сравнению с образцом чистого Pd (кривая 1). В то же время после процедуры разводороживания сопротивление образца PdH_x в интервале температур 78–300 К становится значительно меньше, чем сопротивление чистого Pd (кривая 3). Максимальное понижение электросопротивления наблюдается при $T > \Theta$ (в области комнатной температуры) и составляет 12%. Ниже $T = 75 \text{ K}$ скорость падения сопротивления чистого Pd превосходит аналогичную величину для разводороженного образца, так что остаточное сопротивление металла (при $T = 42 \text{ K}$) оказывается в 2.5 раза ниже, чем ρ для разводо-

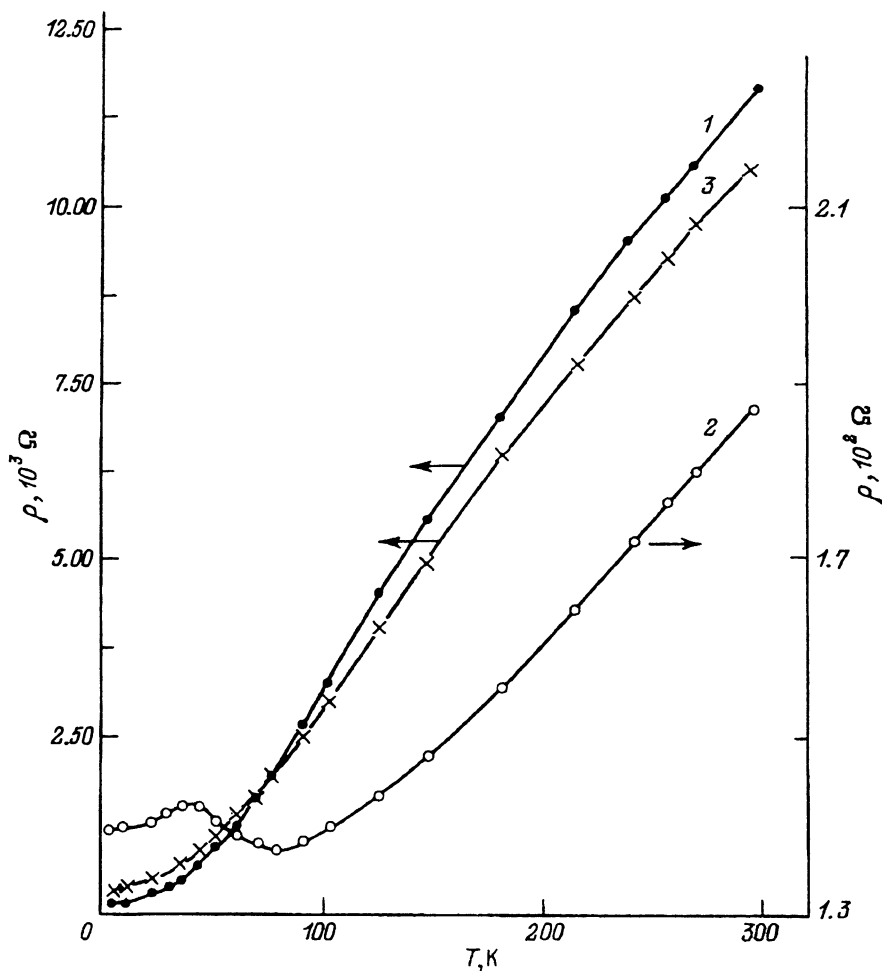


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления образцов при величине измерительного тока $I = 1 \text{ mA}$

1 — исходный Pd (чистый), 2 — $\text{PdH}_{0.72}$, 3 — PdH_x (разводороженный гидрид).

рожденного гидрида PdH_x . С целью определения концентрации остаточного водорода и его устойчивости разводороженные образцы PdH_x подвергались процедурам термодесорбции в вакууме. Было установлено, что при $T < 800^\circ\text{C}$ электрофизические свойства разводороженных образцов PdH_x после отжига не меняются. Лишь после длительного прогрева при $T > 800^\circ\text{C}$ их сопротивление при $T = 300\text{ K}$ и ход зависимости $\rho(T)$ восстанавливаются и становятся неотличимыми от исходного образца чистого Pd (кривая 1 на рис. 1). Количественная оценка содержания остаточного водорода близка к пределу чувствительности установки и составляет $N_{\text{H}} \leq 2.2 \cdot 10^{17} \text{ at} \cdot \text{H}/\text{cm}^2$, что близко к значению N_{H} для тонких гетероструктур Pd/PdO [5]. Таким образом, величина x в разводороженном гидриде PdH_x оценивается как $x \leq 6.5 \cdot 10^{-4}$. Отметим также, что пониженное электросопротивление состава PdH_x по сравнению с чистым Pd в условиях хранения образца при комнатной температуре стабильно и сохраняется сколь угодно долго без существенных изменений.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемого эффекта увеличения электропроводности металлического палладия, легированного малыми добавками водорода, в интервале температур 300–78 K. Самым тривиальным объяснением уменьшения сопротивления образцов с остаточным водородом по сравнению с исходными могло бы явиться изменение их линейных размеров в процессе проведения процедуры наводороживания–разводороживания [5]. В частности, при этом может увеличиваться толщина образца, что влекло бы за собой увеличение поперечного сечения Pd-ленты и соответственно пропорциональное уменьшение электросопротивления. Однако, как показано в [5], изменение линейных размеров при разводороживании имеет порядок 10^{-3} , тогда как уменьшение электросопротивления достигает 12%. Следовательно, геометрические факторы изменения толщины (при фиксированном в каждом опыте расположении потенциальных контактов) не могут повлиять на увеличение электропроводности образцов разводороженного Pd. Поэтому причину эффекта следует искать в природе самих водородных добавок, внедренных в кристаллическую решетку палладия, взаимодействие которых с металлом отлично от взаимодействия любых других примесей внедрения.

Известно [8], что малые добавки водорода в металлах ($x \sim 10^{-3}$), равномерно распределенные по объему, являются квантовыми дефектами (дефектонами), сохраняющими подвижность вплоть до абсолютного нуля. Однако рассеяние электронов проводимости на дефектонах аналогично рассеянию на фонах решетки, что в обоих случаях приводит только к увеличению электросопротивления. Невозможность применения представлений о дефектонах в нашем случае подтверждается характером зависимости $\rho(T)$, представленной на рис. 1 (кривая 3). В случае металлов с дефектонами в высокотемпературной области зависимость $\rho(T)$ должна лежать либо выше аналогичной кривой для чистого металла, либо совершенно не отличаться от нее, тогда как сопротивление в системе PdH_x в широком интервале температур (75–300 K) остается ниже сопротивления чистого палладия. Поэтому по аналогии с [5] можно предположить, что малые добавки остаточного водорода в решетке палладия существуют не в виде отдельных слабо связанных атомов, а в виде квазиметаллических кластеров, как

и в системе Pd/PdO, в которой они сконцентрированы в тонком слое на межфазной границе Pd-PdO. Подобные кластеры, как указывалось нами ранее [3-5], образуются в ядрах краевых дислокаций, внутри различных дефектов (вакансионных скоплений, на границах зерен и т. п.), генерируемых в процессе наводороживания.

Имеющиеся экспериментальные данные, а также результаты работы [9] позволяют оценить размеры кластеров квазиметаллического водорода в решетке Pd и расстояние между ними. Будем исходить из того, что концентрация кластеров квазиметаллического водорода определяется концентрацией краевых дислокаций в образце. Поскольку плотность краевых дислокаций в Pd составляет $N_d \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, то, принимая концентрацию остаточного водорода в образце $N_H \approx x N_{Pd} = 1.3 \cdot 10^{19} \text{ at} \cdot \text{H/cm}^3$ (где N_{Pd} — концентрация атомов Pd в образце, а $x = N_H/N_{Pd} = 6 \cdot 10^{-4}$), получим, что на один кластер приходится порядка 130 атомов водорода. Отсюда следует, что при плотности металлического водорода $d_H \approx 4.0 \text{ g/cm}^3$ [10-12] радиус кластера r_H составит $r_H \approx 3.9 \text{ \AA}$. При этом расстояние между кластерами в предположении об их равномерном распределении в решетке Pd составит величину порядка $R_H \approx 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. Если в таких кластерах квазиметаллический водород существует в высокопроводящем состоянии (возможно, в сверхпроводящем), то при наличии перколяции в системе слабо связанных кластеров может быть достигнуто понижение электропроводности металлической матрицы.

С целью проверки этого предположения нами осуществлено измерение зависимостей электропроводности разводороженных PdH_x и наводороженных систем PdH_{0.72}, а также разводороженной гетероструктуры Pd/PdO:H_x в интервале измерительных токов 10^{-5} – 10^{-1} А ($T = 4, 2 \text{ K}$). При наличии в системе слабой сверхпроводимости (СП) [12,13], выражающейся в сверхпроводимости включений водорода, кривая $\rho(I)$ должна иметь спадающий характер с уменьшением измерительного тока. В отсутствие сверхпроводимости в системе при уменьшении тока будет наблюдаться непрерывный рост ρ , связанный с увеличением вероятности рассеяния электронов металлической матрицы на примесях. Для гидрида PdH_{0.72} действительно имеет место непрерывный рост ρ с понижением I (кривая 1 на рис. 2), поскольку предельные гидриды диэлектризуют Pd [10]. При этом перепад сопротивлений $\Delta\rho$, измеренных для токов $I_1 = 100 \text{ mA}$ и $I_2 = 10 \mu\text{A}$, весьма значителен и превышает $4 \cdot 10^{-4} \Omega$. В то же время для разводороженного гидрида PdH_x характер $\rho(I)$ несколько иной (кривая 2 на рис. 2). Здесь в интервале 100 – 10 mA наблюдается небольшое снижение ρ , сопровождаемое затем скачком в области 10 mA – $100 \mu\text{A}$ с последующим выходом на плато при дальнейшем уменьшении I (перепад $\Delta\rho = 1.6 \cdot 10^{-5} \Omega$). Наиболее ярко эффект уменьшения ρ при уменьшении I выражен для разводороженного образца Pd/PdO:H_x (вставка на рис. 2), где минимум ρ наблюдается при $I = 1 \text{ mA}$, а последующий рост электросопротивления в интервале 10^{-5} – 10^{-3} А незначителен (перепад $\rho \approx 0$). Некоторое уменьшение ρ с понижением измерительного тока связывают обычно с существованием СП-включений (квазиметаллического водорода) [13,14], так как с увеличением тока джоулев разогрев среды приводит к токовому нарушению сверхпроводимости. Однако из-за отсутствия перколяции

(невозможности образования бесконечного кластера [15]) токового разрушения слабых связей в системе не происходит. При концентрировании кластеров квазиметаллического водорода в тонком приповерхностном слое эффект уменьшения ρ выражен поэтому гораздо сильнее (вставка на рис. 2) и, по-видимому, обеспечивает металлизацию гетероструктуры Pd/PdO за счет относительно малого расстояния между кластерами. В то же время в системе PdH_x эффект уменьшения сопротивления при уменьшении измерительного тока выражен очень слабо, поскольку, как следует из приведенной выше оценки, размер кластеров в металлическом Pd на порядок меньше, чем в гетероструктуре Pd/PdO, а расстояние между ними сопоставимо с длиной свободного пробега электронов в Pd при комнатной температуре ($\lambda \approx 10^{-6}$ см). Таким образом, хотя данные рис. 2 и не отрицают возможности появления СП-состояния кластеров квазиметаллического водорода, но вместе с тем они же определенно указывают на отсутствие перколяции

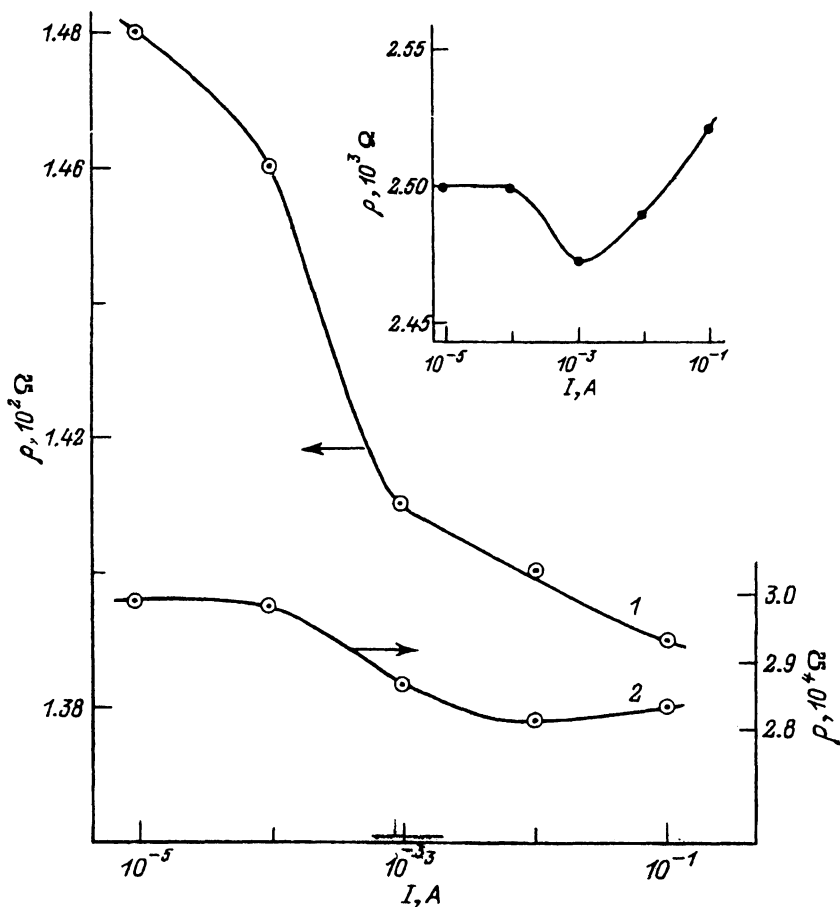


Рис. 2. Зависимость электросопротивления при $T = 4.2$ К от величины измерительного тока для образцов PdH_{0.72} (1) и PdH_x (2).

На вставке — зависимость электросопротивления при $T = 4.2$ К от величины измерительного тока для образцов Pd/PdO : H_x, $x = 7 \cdot 10^{-4}$.

в системе PdH_x , которая могла бы обеспечить снижение электросопротивления металлической матрицы.

В этой связи остается предположить, что снижение электросопротивления в интервале температур 78–300 К в системе PdH_x по сравнению с чистым Pd является следствием подавления рассеяния электронов проводимости Pd на фонах решетки в присутствии несвязанных включений квазиметаллического водорода. Действительно, на удержание кластеров водорода в квазиметаллическом состоянии кристаллическая решетка Pd затрачивает часть энергии фононной подсистемы. При допущении, что на один атом Pd приходится $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ атомов H, этот вклад может быть грубо оценен. Предположим, что на создание когезионной связи в металлическом водороде ($E_c = 14.2 \text{ eV/at}$ [10,16]) при комнатной температуре расходуется энергия фононов, генерируемых $N = 1.6 \cdot 10^3$ атомами Pd. Тогда средняя величина энергии решетки в расчете на один фонон (ΔE_{ph}), необходимая для удержания кластеров в квазиметаллическом состоянии при $T = 300 \text{ K}$, выразится как $\Delta E_{\text{ph}} = E_c/3N = 2.96 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$. При этом эффективная энергия фононов решетки Pd, на которых рассеиваются электроны проводимости, уменьшится на величину ΔE_{ph} и составит при $T = 300 \text{ K}$ $[kT - \Delta E_{\text{ph}}] = 0.023 \text{ eV}$, что соответствует некоторой эффективной температуре решетки Pd, равной $T_{\text{ef}} = 267 \text{ K}$. В этом случае в образцах Pd, содержащих кластеры квазиметаллического водорода, должно происходить уменьшение эффективной температуры решетки на величину $\Delta T \simeq 30 \text{ K}$. Описанный эффект приводит к соответствующему понижению электросопротивления PdH_x до величины, характерной для ρ чистого Pd при $T = 267 \text{ K}$, что близко к экспериментальным данным (кривые 1, 3 на рис. 1). При понижении температуры образцов до значений $T < \Theta$ вклад величины ΔE_{ph} падает в связи с возрастанием вероятности рассеяния электронов проводимости на многочисленных агрегирующих дефектах и примесях, непрерывно генерируемых в решетке Pd, окружающей кластер, вследствие различия коэффициентов объемного расширения Pd и конденсированного водорода. При этом, фактически, уменьшается длина свободного пробега электронов в Pd, поскольку сокращается расстояние между дислокациями, т.е. локализованными в них кластерами водорода. Поэтому вклад процесса рассеяния электронов на дефектах в PdH_x начнет проявляться при более высоких температурах, чем в чистом Pd. В результате разница между ρ чистого Pd и PdH_x уменьшается с понижением температуры и при $T \simeq 75 \text{ K}$ становится равной нулю. При $T < 75 \text{ K}$ уже преобладают процессы рассеяния электронов на структурных дефектах и дефектонах [8], концентрация которых в PdH_x гораздо выше, поэтому при $T = 4.2 \text{ K}$ остаточное сопротивление в системе PdH_x оказывается выше, чем в чистом Pd.

Отметим, что эффект уменьшения электросопротивления палладия наблюдается также в случае приложения к образцам внешнего гидростатического давления порядка 100 kbar, когда достигается понижение ρ на величину 12–15% [17]. Это указывает на то, что характер электрофизических процессов в образцах палладия, содержащих малые включения конденсированной фазы водорода, определяется внутренними напряжениями в кристаллической решетке, которые в отдельных микрообластях могут достигать очень большой величины.

Существенно, что с практической точки зрения применение процедуры наводороживания-разводороживания может привести к ощутимому уменьшению расхода энергии по сравнению с чистым Pd (до 25%) в токопроводящих палладиевых покрытиях.

Авторы благодарны Ю.А. Денискину (ИФП РАН им. П.Л. Капицы) за помощь в проведении измерений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-94-02-04895.

Список литературы

- [1] Ashcroft N.W. Phys. Rev. Lett. **11**, 1748 (1968).
- [2] Алефельд Г., Фелькль И. Водород в металлах. М. (1981). Т. 2. 497 с.
- [3] Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В. ДАН **331**, 3, 39 (1993).
- [4] Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В. Письма в ЖТФ **20**, 6, 6 (1994).
- [5] Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В. ФТТ **6**, 12, 3607 (1994).
- [6] Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В. Письма в ЖЭТФ **55**, 7, 402 (1992).
- [7] Yamaguchi E., Nishioka T. Jap. J. Appl. Phys. **29**, L666 (1990).
- [8] Морозов А.Н., Сигов А.С. УФН **164**, 3, 243 (1994).
- [9] Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Ляхов Б.Ф., Иванова Т.С. ЖТФ **64**, 7, 68 (1995).
- [10] Бровман Е.Г., Каган Ю.А., Холас А.С. ЖЭТФ **62**, 4, 1492 (1972).
- [11] Hemly R.J., Soos Z.G., Hanfland M., Mao H.K. Nature **369**, 384 (1994).
- [12] Chachan H., Louie S.G. Phys. Rev. Lett. **66**, 64 (1991).
- [13] Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.С., Лунц Д.Г., Случанко Н.Е. Письма в ЖЭТФ **56**, 1, 44 (1992).
- [14] Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Лунц Д.Г., Ляпин А.С. ЖЭТФ **100**, 273 (1991).
- [15] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М. (1979). 386 с.
- [16] Garcia A., Barbee T.W., Cohen M.L., Silvera I.F. Europhys. Lett. **13**, 355 (1990).
- [17] Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen. Springer-Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg (1959). Bd 2. Teil. 6. Auflage 6.