

©1994

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Pd/PdO ВКЛЮЧЕНИЯМИ ВОДОРОДА (ДЕЙТЕРИЯ), ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ НА ГРАНИЦЕ Pd-ОКСИД

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

С использованием методик измерений температурных зависимостей электропроводности и изменения объема образцов гетероструктуры Pd/PdO в процессах наводороживания (дейтерирования) и разводороживания с помощью электролиза установлена металлизация гетероструктуры Pd/PdO кластерами остаточного водорода (дейтерия), локализованными на межфазной границе Pd-оксид.

Ранее в [1,2] было высказано предположение, что аномальные электрофизические свойства гидридов палладия PdH_x и, в частности, магнетизм при низких температурах, а также наличие сверхпроводящего перехода ($T_C = 11$ К) обусловлены формированием в этих образцах металлического состояния водорода [3]. Вместе с тем экспериментальные подтверждения этих предположений полностью отсутствуют, поскольку металлическая матрица в таких гидридах обладает высокой электропроводностью и парамагнитными свойствами. Поэтому прямые измерения данных характеристик водородной фазы в PdH_x невозможны вследствие трудностей, связанных с ее равномерным распределением по объему образца и влиянием металлических свойств гидрида.

Между тем, возможность концентрирования конденсированной фазы водорода (дейтерия) в тонком приповерхностном слое на межфазной границе Pd-PdO существует. Это достигается путем наводороживания тонких (толщиной 10–50 μm) гетероструктур Pd/PdO с помощью электролиза [4,5]. В этом случае вследствие наличия потенциального барьера на границе Pd-PdO осуществляется контролируемый транспорт протонов через межфазную границу, приводящий к их накоплению в слое Pd-PdO толщиной порядка нескольких сотен Å [3–6] таким образом, что в объеме металлической Pd-подложки формирование гидрида PdH_x практически не происходит. При этом в приповерхностном слое Pd/PdO водород (дейтерий) образует неравновесные кластеры, связанные с дислокационными перегибами (плотностью ступенек $\sim 10^{11}$ см⁻² [4]). Ранее нами было показано, что такие системы обладают электропроводностью более высокой, чем аналогичные образцы неокисленного Pd, насыщенные водородом до тех же концентраций [5]. В связи с этим можно предположить, что в системе Pd/PdO формируются малые

кластеры квазиметаллической фазы водорода. Поиску подтверждений данного предположения и выяснению возможного состояния водорода (дейтерия) в гетероструктурах типа Pd/PdO и посвящается настоящая работа.

В качестве образцов использовались холоднокатаные Pd-фольги (чистотой 99.99 %) толщиной 17 μm и размером 10 \times 5 mm, отожженные в вакууме 10^{-6} тор в течение 2 часов при температуре 600° С [4,5]. Тонкие фольги применялись во избежание эффектов шунтирования измерительных токов в экспериментах по измерению электропроводности. Для формирования гетероструктур Pd/PdO отожженные в вакууме образцы Pd-фольги подвергались дозированному окислению при температуре 800° С, в результате чего на поверхности палладия происходило формирование слоя PdO толщиной от 200 ± 40 до 1000 ± 100 Å в зависимости от времени окисления. Насыщение образцов Pd/PdO водородом осуществлялось в процессе электролиза (плотность тока $j = 10$ mA/cm²) в 1M растворе кон в H₂O; дейтерием — в 1M растворе NaOD в D₂O (чистота — 99.9 %). При этом образцы Pd/PdO служили в качестве катода (анод Pt). После цикла наводороживания образцов до предельных значений, при которых еще не происходит формирование объемной β -фазы PdH_x [4,5] (в нашем случае состав Pd/PdO:H(D)_{0.63}), и проведения соответствующих измерений осуществлялось их электрохимическое разводороживание путем перемены полярности тока электролиза. Концентрация водорода (дейтерия) с высокой точностью измерялась с помощью термодесорбционного метода в вакууме 10^{-6} тор при температурах выше 400° С. Измерение температурных зависимостей электросопротивления образцов осуществлялось на постоянном токе $I = 0.5$ mA четырехзондовым методом с использованием индиевых омических контактов прижимного типа [7]. Расстояния между потенциальными контактами было фиксировано и составляло 4.5 mm. Для регистрации in situ изменений длины (объема) образцов Pd/PdO в процессе наводороживания и разводороживания использовался электромагнитный датчик перемещений, связанный с компьютером с чувствительностью $\pm 2.5 \cdot 10^{-6}$ см, разработанный в ИФХ РАН.

Зависимость $\rho(T)$ для не содержащих водорода (дейтерия) образцов Pd/PdO с тонким оксидом $h = 200$ Å (рис. 1, кривая 1) имеет слабо спадающий с уменьшением температуры характер, что обусловлено, особенно при высоких температурах, влиянием металлической подложки. В случае толстого оксида ($h = 1000$ Å) влияние Pd-подложки уменьшается и сопротивление системы Pd/PdO при $T \rightarrow 4.2$ К растет (рис. 1, кривая 6). Величина ρ при $T = 300$ К для кривых 1 и 6 с учетом геометрии образцов соответствуют значению $\rho = 10$ $\Omega \cdot \text{cm}$, характерному для соединений PdO, синтезированных при температурах ниже 900° С [8]. Принципиально иное поведение демонстрируют зависимости $\rho(T)$ для образцов Pd/PdO:H_{0.63} и Pd/Pd:D_{0.63} (рис. 1, кривые 2,3). В этом случае в температурном интервале 70–300 К наблюдается незначительное падение сопротивления, которое прекращается ниже 70 К, так что в интервале 4.2–70 К $\rho(T)$ остается практически

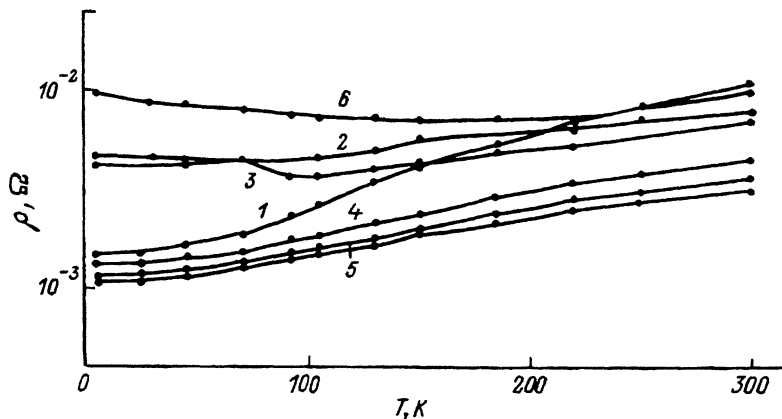


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления.

1 — Pd/PdO (толщина слоя PdO $h = 200 \text{ \AA}$), 2 — Pd/PdO:H_{0.63}, 3 — Pd/PdO:D_{0.63}, 4 — Pd/PdO:H_{0.63} (разводороженный), 5 — Pd/PdO:D_{0.63} (разводороженный), 6 — Pd/PdO:H_{0.63} ($h = 1000 \text{ \AA}$; разводороженный).

неизменным для Pd/PdO:H, а в случае Pd/PdO:D даже несколько возрастает. Это указывает на то, что образцы Pd/PdO, в которых граница металл-оксид предельно насыщена водородом (дейтерием), имеют диэлектрический характер электропроводности, особенно резко проявляющийся при низких температурах. После проведения процедуры разводороживания наблюдается резкое уменьшение электросопротивления образцов при $T = 300 \text{ K}$ по сравнению с исходным Pd/PdO, особенно ярко выраженное для системы с толстым оксидом (рис. 1, кривые 4, 5, 7). Такие образцы демонстрируют «квазиметаллическую» зависимость $\rho(T) \sim aT^{1/2}$, где $1 < a < 2$. Эти результаты могут указывать на то, что квазиметаллическое поведение гетероструктуры обусловлено остаточным водородом (дейтерием) после устранения диэлектрических прослоек β -фазы. С целью определения устойчивости остаточного водорода (дейтерия) и его концентрации разводороженные образцы подвергались дополнительно процедурам термодесорбции в вакууме при различных температурах. Было установлено, что при $T < 800^\circ \text{ C}$ электрофизические свойства образцов после отжига (рис. 1, кривые 4, 5, 7) не меняются. Лишь после отжига в вакууме при $T > 800^\circ \text{ C}$ в течение двух часов их сопротивление при $T = 300 \text{ K}$ и ход зависимости $\rho(T)$ восстанавливаются и становятся практически не отличимыми от аналогичных параметров исходной гетероструктуры Pd/PdO. Количественные оценки содержания остаточного дейтерия близки к пределу чувствительности установки и составляют $N_d \simeq 7.6 \cdot 10^6$ атомов D/образец, в то время как в случае водорода произвести такую оценку не удалось ($N_H < 7.9 \cdot 10^{16}$ атомов H/образец). В ходе экспериментов было обнаружено, что в процессе наводороживания образцов Pd/PdO наблюдается увеличение их линейного размера, достигающее значения $\varepsilon_1 = 9 \cdot 10^{-3}$ (рис. 2). В ходе разводороживания образцов Pd/PdO:H их линейный размер не восстанавливается, а остаточное удлинение составляет $\varepsilon_2 \simeq 3 \cdot 10^{-3}$. Остаточное удлинение образцов не устраняется при температурах отжига ниже 800° C . Полученные

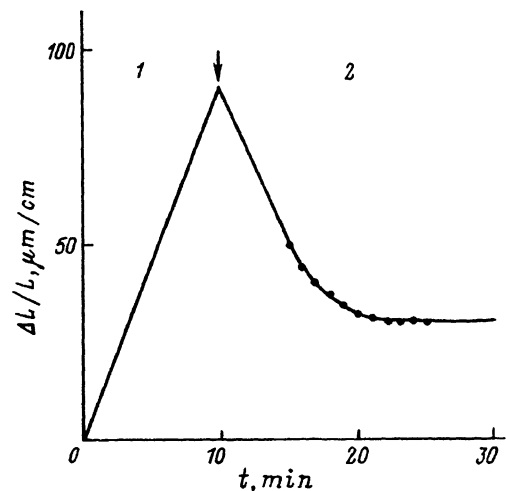


Рис. 2. Кинетика изменения длины $\epsilon = \Delta L/L$ образца Pd/PdO:H₂ при наводороживании (1) и разводороживании (2).

данные позволяют утверждать, что в разводороженных гетероструктурах Pd/PdO остается примесная фаза водорода (дейтерия), ответственная за остаточное удлинение образцов. Полученные значения ϵ позволяют оценить величину $\Delta V = \Delta \dot{V}/n$ — изменение объема образца Pd/PdO на один внедренный атом H, где n — число атомов H, внедренных при наводороживании. Для случая наводороженных образцов $\Delta V_1 = 2.62 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$, в то время как для образцов с остаточным удлинением после разводороживании $\Delta V_2 = 0.43 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$. В предположении о локализации водородной фазы на границе Pd-PdO в примитивных кубических структурах для наводороженных образцов сред-

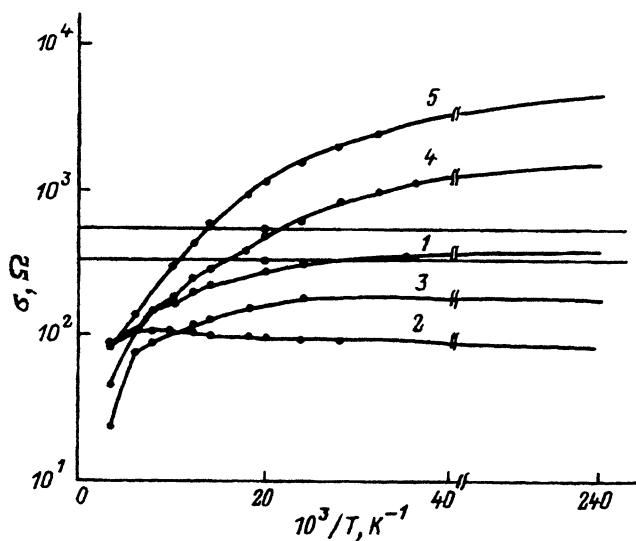


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности образцов гетероструктуры Pd/PdO.

1 — $\sigma_M(h = 200 \text{ \AA})$, 2 — $\sigma_M(h = 1000 \text{ \AA})$, 3 — $[\sigma_H - \sigma_M] (h = 200 \text{ \AA})$; 4 — $[\sigma_D - \sigma_M] (h = 200 \text{ \AA})$, 5 — $[\sigma_H - \sigma_M] (h = 1000 \text{ \AA})$.

нее расстояние между протонами $(r_H)_1 \simeq 0.9 \text{ \AA}$. Для разводороженных образцов величина $(r_H)_2 \simeq 0.49 \text{ \AA}$. Среднее межэтомное расстояние $(r_H)_1 \simeq 1.8 \text{ \AA}$ соответствует Н-Н-расстоянию диэлектрической конденсированной β -фазы водорода в Pd, вследствие чего наводороженные образцы Pd/PdO:H_x проявляют диэлектрические свойства. В то же время значение $(r_H)_2 \simeq 0.97 \text{ \AA}$ достаточно мало, чтобы быть характерным для металлической фазы водорода [9]. В этой связи понятно, почему зависимости $\rho(T)$ для разводороженных образцов Pd/PdO:H(D) могут демонстрировать «квазиметаллический» ход (рис. 1). Покажем, что в разводороженных образцах действительно происходит металлизация кластеров примесной фазы водорода (дейтерия), локализованных на границе Pd-PdO. С этой целью рассмотрим температурные зависимости электропроводностей $\sigma(1/T)$ исходных образцов Pd/PdO (σ_M), а также $\sigma_c(1/T) = \sigma_{H(D)} - \sigma_M$, где $\sigma_{H(D)}$ — электропроводность разводороженных образцов (рис. 3). Как следует из рис. 3, для тонких оксидов ($h = 200 \text{ \AA}$) кривая электропроводности σ_M , соответствующая «чистой» ненаводороженной гетероструктуре Pd/PdO, при $T > 100$ выходит на плато, что свидетельствует о наличии у данной системы прыжковой проводимости по локализованным состояниям, подчиняющейся закону Мотта [10]. Температурные зависимости σ позволяют оценить ширину переходной области σ , определяющей дополнительную проводимость, привносимую при легировании образцов водородом (дейтерием), поскольку при $T \rightarrow \infty$ для легированных слабокомпенсированных полупроводников справедливо $|\sigma_c|/\sigma_{\min} = \sigma/h$ [11], где h — толщина полупроводникового образца (в нашем случае толщина PdO). Для водородной примесной фазы ширина переходного слоя не зависит от толщины окисла (для случаев $h = 200$ и 1000 \AA) и равна $\sigma_H = 180 \text{ \AA}$ (для дейтерия $\sigma_D = 140 \text{ \AA}$). Поскольку величина σ в легированных полупроводниках примерно соответствует расстоянию между примесными центрами, ответственными за увеличение электропроводности образца (поверхностный канал обогащения) [11], то значение минимальной металлической проводимости выразится как

$$\sigma_{\min} = 0.026e^2/h\delta,$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка. В данном случае значение σ_{\min} соответствует состоянию электронов непосредственно перед возникновением локализации [12]. Для случая водородного легирования $(\sigma_{\min})_H = 5\Omega^{-1}/\square$ (рис. 3, кривые 3,5), в то время как для дейтерия $(\sigma_{\min})_D = 6\Omega^{-1}/\square$ (кривая 4). Итак, для случая тонкого слоя оксида ($h = 200 \text{ \AA}$) металлизация наблюдается только для примесной фазы дейтерия при $T < 50 \text{ K}$, в то время как примесная фаза водорода не металлизует систему Pd/PdO. Однако в случае толстого слоя оксида ($h = 1000 \text{ \AA}$) примесная фаза водорода также металлизует гетероструктуру при $T < 75 \text{ K}$. Последнее обстоятельство, очевидно, связано с тем, что $N_H < N_D$, и поэтому среднее расстояние между водородными кластерами оказывается несколько выше, чем между дейтериевыми ($\delta_H < \delta_D$). Поэтому в случае тонких оксидов величина δ

сопоставима с толщиной слоя PdO и формирование поверхностного канала обогащения затрудняется.

Если учесть, что при формировании кластеров водорода среднее расстояние, приходящееся на атом водорода, составляет 0.49 \AA , характерное для металлической фазы, то следует считать, что металлизация гетероструктуры Pd/PdO происходит именно при пересечении металлических кластеров водорода с уровнем Ферми в переходной области δ . Поэтому в разводороженных образцах Pd/PdO, содержащих включения остаточного водорода (дейтерия), переход металл-диэлектрик указывает также и на металлизацию примесной фазы водорода (дейтерия), перколяционно распределенной на границе Pd-PdO. Поскольку значение концентрации кластеров дейтерия в переходном слое в предположении об их связи с ядрами краевых дислокаций должно быть порядка величины плотности дислокаций $N_d = 1\pi\delta^2 = 2 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$, то с учетом объема, приходящегося на один атом H(D) получим $2 \cdot 10^5$ атомов D/кластеров радиуса $R_D \simeq 30 \text{ \AA}$. Очевидно, что в реальном случае кластеры подобного типа будут представлять собой сложные нитевидные структуры [9], что только облегчает реализацию перехода диэлектрик-металл в гетероструктуре Pd/PdO в связи с возможностью образования бесконечного кластера.

Работа выполнена благодаря поддержке гранта 94-02-04895 Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 244 с.
- [2] Альфред Г., Фелькль И. Водород в металлах. Т. 2, М.: Мир, 1981, 497 с.
- [3] Ashcroft N.W. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 11. P. 1748.
- [4] Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Дерягин Б.В. // ДАН. 1993. Т. 331. С. 39.
- [5] Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 6. С. 6.
- [6] Yamaguchi, Nishioka T. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. P. L666.
- [7] Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 7. С. 402.
- [8] Rogers D.B., Shannon R.D., Gilson J.L. // J. Sol. St. Chem. 1971. V. 3. N 2. P. 314.
- [9] Бровман Е.Г., Каган Ю.А., Холас А.С. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 4. С. 1492.
- [10] Ando N., Fowler A., Stern F. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 437.
- [11] Веденеев А.С., Гайворонский А.Г., Ждан А.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 10. С. 641.
- [12] Шкловский Б.И., Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 272 с.

Институт физической химии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
15 июня 1994 г.