

05.2

©1994

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР Pd/PdO, НАСЫЩЕННЫХ ВОДОРОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ

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

В работах [1,2] было установлено, что метастабильная фаза, образованная в результате насыщения водородом гетероструктур Pd/PdO электрохимическим методом и локализованная на межфазной границе, обладает рядом интересных электрофизических свойств. В частности, образование этой фазы при электролизе образцов Pd/PdO не приводит к диэлектризации последних, что имеет место при наводороживании обычного Pd. Кроме того, дезинтеграция этой фазы в Pd/PdO проявляется в виде аномального теплового эффекта с энергией выше затраченной при электролизе. Наличие этих данных, а также учет возможности формирования в слое Pd/PdO составов PdH_x, где $x \gg 1$ [3], привело к предположению, что в образцах Pd/PdO на межфазной границе в процессе электролиза могут формироваться кластеры квазиметаллического водорода.

С целью обоснования данного предположения, а также для выяснения возможного состояния водорода (дейтерия) в гетероструктурах Pd/PdO в настоящей работе исследована температурная зависимость электропроводности образцов Pd/PdO:H(O) в интервалах 4.2–300 К.

Измерение температурной зависимости электросопротивления осуществляли на постоянном токе $I = 4$ мА четырехзондовым методом с использованием индиевых прижимных омических контактов. В качестве образцов использовали холоднокатанные Pd фольги толщиной 50 мкм, отожженные в вакууме 10^{-4} Тор в течение 2 ч при температуре 650 °С с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры [1,2]. Для получения гетероструктур Pd/PdO отожженные в вакууме образцы Pd фольги подвергались дополнительно короткому отжигу в кислородном пламени при $t = 900-1000^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением на воздухе, в результате чего на поверхности Pd происходило формирование слоя PdO толщиной 300–500 Å [2]. Насыщение образцов Pd и Pd/PdO водородом осуществлялось в процессе электролиза в IM растворе КОН в течение

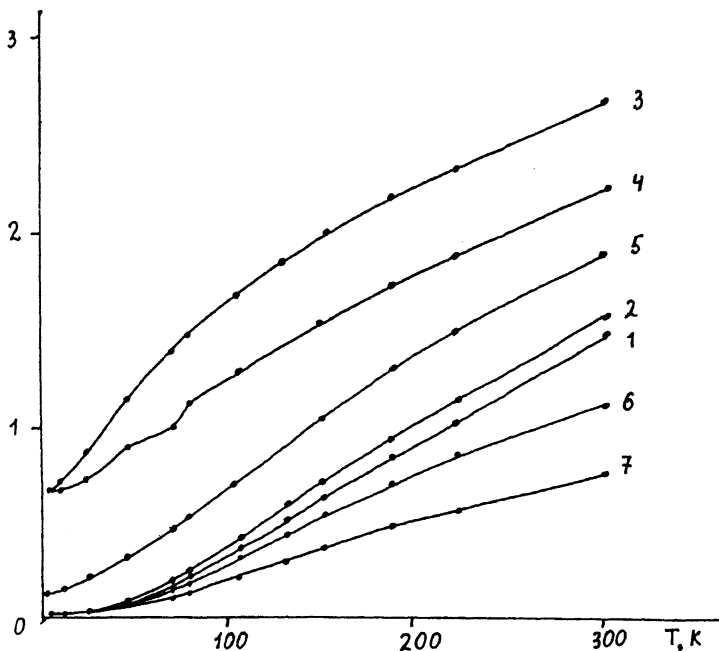


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления образцов.

1 — чистого Pd, 2 — Pd/PdO, 3 — PdH_{0.6} (Pd, наводороженный в течение 30 мин), 4 — Pd/PdO, наводороженный в течение 30 мин; 5 — Pd/PdO, наводороженный в течение 15 мин; 6 — Pd/PdO, наводороженный в течение 15 мин и разводороженный анодно в течение того же времени; 7 — Pd/PdO, наводороженный в течение 30 мин и разводороженный анодно в течение того же времени.

заданных промежутков времени. В этом случае образцы размером 10 × 5 мм использовались в качестве катода (анод Pt). Содержание водорода в образцах определяли после электрических измерений с помощью вакуумтермодесорбционного метода при температуре 400° С. Кроме того, для проведения измерений на электрически разводороженных образцах после измерений электропроводности в системах Pd/PdO:H осуществляли анодное окисление образцов.

Результаты измерения температурных зависимостей электросопротивления образцов Pd и PdO представлены на рис. 1 (кривые 1 и 2). Температурная зависимость $\rho(T)$ для чистого Pd в области 10–300 К приблизительно описываются соотношением $\rho \sim \alpha T$, где α — температурный коэффициент сопротивления Pd, т.е. носит типично металлический характер. Аналогичный вид имеет зависимость $\rho(T)$ для си-

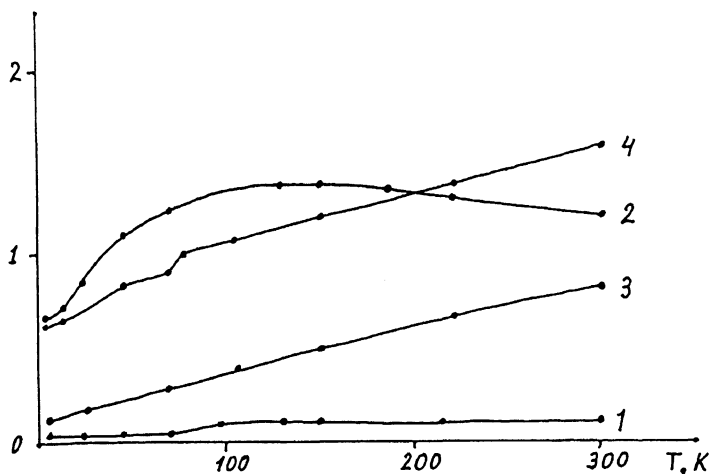
$\rho \cdot 10^3 \text{ Ом}$ 

Рис. 2. Результирующие кривые, полученные при вычитании зависимостей $\rho(T)$ на рис. 1. 1-(2-1), 2-(3-1), 3-(5-6), 4-(4-7).

стемы Pd/PdO, что обусловлено частичным шунтированием измерительного тока через Pd подложку. Истинную картину хода температурной зависимости сопротивления для PdO можно получить путем вычитания из кривой 2 кривой 1, представленных на рис. 1, (рис. 2, кривая 1).

Принимая толщину слоя Pd $\approx 500 \text{ \AA}$ ^[1] и учитывая геометрию образца и удельное сопротивление PdO при $T = 300 \text{ K}$, $\rho \approx 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ^[4], получим $R(300 \text{ K}) = 10^{-4} \text{ Ом}$, что соответствует экспериментальному значению R для PdO при $T = 300 \text{ K}$ (рис. 2, кривая 1). Как видно из рис. 2, зависимость $\rho(T)$ для PdO имеет неметаллический вид, характерный для легированных полупроводников, т.к. сопротивление слоя PdO практически не зависит от температуры.

На рис. 1 (кривая 3) представлена зависимость $\rho(T)$ для контрольных образцов Pd (без слоя окисла) электролитически насыщенных водородом в течение 30 мин и соответствующая составу PdH_{0.6} (β -фаза). Обращает на себя внимание двукратное увеличение сопротивления образца по сравнению с чистым Pd. Последнее обусловлено тем, что образование β -фазы водорода в Pd приводит к диэлектризации металлических образцов^[5]. Что касается уменьшения сопротивления образца PdH_{0.6} в области ниже 100 K (вплоть до 15 K), то данный эффект может быть отражением перестройки электронной структуры, предшествующей устано-

влению сверхпроводящего состояния, которое наблюдалось в составах PdH при $T < 11$ К [6].

Принципиально другое поведение демонстрирует зависимость $\rho(T)$ для образцов гетероструктуры Pd/PdO:H (рис. 1, кривая 4), насыщенной водородом в течение того же промежутка времени, что и контрольный образец чистого Pd (рис. 1, кривая 3). В этом случае во всем температурном интервале 4.2 – 300 К наблюдается квазиметаллическая зависимость сопротивления от температуры ($\rho \sim T^{1/4}$). Аналогичную зависимость, однако еще более резкую, наблюдали для гетероструктуры Pd/PdO, насыщенной водородом в течение 15 мин (рис. 1, кривая 5). В этом случае остаточное сопротивление образцов PdPdO:H находится достаточно близко к остаточному сопротивлению чистого Pd при $T = 4.2$ К.

Для проведения измерений по вкладу водорода в электросопротивление гетероструктур необходимо было оценить остаточное сопротивление образцов Pd/PdO после их разводороживания. С этой целью осуществлялось анодное разводороживание систем Pd/PdO, насыщенных водородом в течение 15 и 30 мин. Измерения показали, что после данной процедуры наблюдается резкое уменьшение исходного электросопротивления образцов при $T = 300$ К (примерно в 2 раза) по сравнению с образцами, не подвергавшимися наводороживанию (рис. 1, кривая 6 и 7). При этом измерительные токи перестают шунтироваться металлическим Pd. Данные результаты свидетельствуют о резком уменьшении сопротивления слоя PdO, подвергнутого процедуре наводороживания–разводороживания. После отжига в вакууме анодно разводороженных образцов при $T = 800^\circ$ С в течение 2 ч их сопротивление восстанавливается и становится практически не отличимым от сопротивления исходного Pd (рис. 1, кривая 2). Отметим, что в некоторых случаях при анодном разводороживании образцов Pd/PdO:H количество десорбированного ими водорода, было на 3–5% меньше поглощенного при наводороживании. Это свидетельствует о возможности сильного связывания водорода в гетероструктуре Pd/PdO и является, по-видимому, причиной столь резкого падения сопротивления слоя PdO. На рис. 2 представлены результаты вычитания кривых 6 и 7 из кривых 4 и 5 (кривые 3,4), а также результаты вычитания кривой 1 из кривой 3 (кривая 2). Как видно из рис. 2, кривые 1 и 2 демонстрируют (особенно в интервале 100–300 К) неметаллический характер, в то время как кривые 3 и 4 имеют ярко выраженный “квазиметаллический” ход, причем $\rho_3 \sim T^{1/2}$, $\rho_4 \sim T^{1/4}$. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Процессы наводороживания и разводороживания гетероструктуры Pd/PdO приводят к резким изменениям температурных зависимостей сопротивления слоя PdO, что свидетельствует об электронном (дырочном) легировании последнего, приводящем к его металлизации.

2. Наиболее ярко изменение электропроводности слоя PdO (т.е. его "металлизация") выражено в анодно-разводороженных образцах Pd/PdO, где падение сопротивления, по сравнению с сопротивлением исходной структуры Pd/PdO, обусловлено присутствием остаточного сильно связанного в решетке PdO водорода (рис. 1, кривые 6, 7).

3. Отличное от нуля остаточное сопротивление образцов Pd/PdO после разводороживания и некоторое отклонение хода зависимости $\rho(T)$ от металлического связаны с дефектностью, приносимой при наводороживании образцов [1].

4. Увеличение концентрации водорода в образцах Pd/PdO при увеличении времени наводороживания приводит к увеличению электросопротивления образцов (рис. 1, кривые 4, 5) в то время как при разводороживании наблюдается обратная картина (рис. 1, кривые 6, 7). Это свидетельствует о том, что слабосвязанный водород в системе, удаляемый анодно, "диэлектризует" образцы, в то время как остаточный водород приводит их к "металлизации".

5. Остаточный водород "металлизирует" также окружающие его скопления "слабосвязанного". Это утверждение следует из того, что зависимости $\rho(T)$ (рис. 2 кривые 3, 4) имеют металлический характер. Однако, если бы из кривых 4 и 5 вычитали кривую 2 на рис. 1 (бездефектный Pd), то разность [Pd/PdO:H-Pd/PdO] имела бы диэлектрический ход.

Исходя из выводов 1-5, а также учитывая энергетику тепловой вспышки на аналогичных образцах [1,2], следует предположить, что причиной аномальной электропроводности гетероструктур Pd/PdO:H является образование на межфазной границе Pd-PdO кластеров квазиметаллического водорода [7], сильно связанных с решеткой гетероструктуры и составляющего некоторую долю от всего водорода, поглощенного системой. Эти кластеры, вероятно, окружены диэлектрическими прослойками из конденсированного водорода, находящегося в слабосвязанном с решеткой Pd(PdO) состоянии и обычной β -фазой типа PdH_x.

Для оценки вклада электропроводности кластеров конденсированного состояния водорода в электропроводность гетероструктуры планируется продолжить эксперименты

на образцах различной толщины с использованием малых измерительных токов [8].

Список литературы

- [1] Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Саков Д.М., Явич А.А. // ЖФХ. 1993. Т. 67. В. 3. С. 545-550.
- [2] Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Дерягин Б.В., Саков Д.М. // ДАН. 1993. Т. 331. В. 1. С. 39-42.
- [3] Yamaguchi E., Nishioka T. In: Anomalous nuclear effects in deuterium/solid systems / Ed. by S.E. Jones et al. AIP Conf. Proc. N 228. N.Y., 1991. P. 354-373.
- [4] Rogers D.B., Shannon R.D., Gillson J.L. // J.Solid State Chem. 1971. V. 3. N 2. P. 314-317.
- [5] Гельд П.В., Рябов Р.А., Мотрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. С. 298.
- [6] Давыдов А.С. // УФЖ. 1989. Т. 34. В. 9. С. 1295-1297.
- [7] Ashcroft N.W. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. P. 1748-1750.
- [8] Демидов С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. В. 1. С. 44-48.

Поступило в Редакцию
28 октября 1993 г.
