

Уменьшение эффективности рассеяния электронов проводимости на фононах решетки палладия в присутствии малых включений водорода (дейтерия)

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

Институт физической химии Российской академии наук,
117915 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 1 июля 1997 г.)

Обнаружено увеличение электропроводности разводороженных электрохимическим способом гидридов (дейтеридов) палладия по сравнению с исходными образцами чистого палладия в широком интервале температур (75–300 К). Показано, что обнаруженный эффект обусловлен подавлением рассеяния электронов проводимости на фононах решетки палладия в области $T \geq \theta$ (θ — дебаевская температура) в присутствии кластеров квазиметаллического водорода (дейтерия).

Несмотря на значительные успехи в теоретическом описании свойств металлического водорода [1–4], экспериментальные попытки его получения (при гидростатическом сжатии) не привели пока к положительному результату [5]. Между тем еще в работе [1] высказывалось предположение, что в кристаллической решетке некоторых металлов такое состояние водорода может быть реализовано при гораздо более низких давлениях. В частности, аномальные электрофизические свойства предельных гидридов палладия $\text{PdH}_{(x \rightarrow 1)}$, такие как диамагнетизм при низких температурах и наличие сверхпроводящего перехода ($T_C = 11$ К), в [6] 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 электросопротивлением по сравнению с металлическим Pd. Поэтому изучение электрофизических свойств водородной фазы в данных системах затруднено. Кроме того, существует ряд трудностей, связанных с постоянным изменением концентрации водорода в таких гидридах в процессе эксперимента, вносящих неопределенность в получаемые результаты.

Поэтому гораздо более перспективным с точки зрения экспериментального подтверждения существования фазы квазиметаллического состояния водорода в Pd явилось бы исследование свойств металлического Pd, содержащего малые включения (кластеры) конденсированного состояния водорода. Известно, что такие включения (кластеры) в отличие от индивидуальных атомов водорода в решетке (дефектонов) [7] локализуются внутри структурных дефектов металла, а именно вакансионных скоплений или, что наиболее вероятно, внутри ядер краевых дислокаций, где достижимы наиболее высокие давления в решетке [6,8]. Если водородные кластеры такого вида действительно существуют в решетке Pd, то для их удержания в квазиметаллическом состоянии должна быть затрачена часть энергии окружающей решетки металла (в виде фононов). Поскольку когезионная энергия металлического водорода (дейтерия)

велика ($E_c = 14.2$ eV/atom [2,3]), затрачиваемая на удержание кластеров часть энергии решетки может быть весьма значительной, что влечет за собой существенное отличие рассматриваемого случая от случаев любых других примесей внедрения в Pd. Кроме того, в случае присутствия в Pd-матрице включений металлического водорода возможно проявление их сверхпроводимости (СП), что могло бы сказаться на характере токовой зависимости электросопротивления образцов $\text{PdH}(\text{D})_x$ при достаточно низких температурах. Уменьшение эффективной энергии решетки вблизи водородного кластера может привести к частичному подавлению процесса рассеяния носителей Pd-металлической матрицы на фононах решетки, определяющего электросопротивление металла при $T \geq \theta$. Как показано далее, в этом случае появляется возможность наблюдения увеличения электропроводности Pd в широком интервале температур: от комнатной до температуры жидкого азота.

В качестве образцов в экспериментах по измерению электросопротивления Pd использовались холоднокатанные фольги (чистотой 99.9%), отожженные в вакууме 10^{-6} Торр в течение 2 h при температуре 650°C [9,10], толщиной $19 \mu\text{m}$ и площадью $10 \times 3 \text{ mm}^2$. Насыщение образцов водородом (дейтерием) осуществлялось с помощью электролиза (плотность тока $j = 10 \text{ mA/cm}^2$) в 1M растворе KOH в H_2O или 1M NaOD в D_2O . После цикла наводороживания образцов Pd до максимальных значений, соответствующих составу $\text{PdH}(\text{D})_{0.72}$, и проведения соответствующих измерений осуществлялось их анодное разводороживание путем перемены полярности тока электролиза. С целью уменьшения степени дефектности образцов $\text{PdH}(\text{D})_x$ после процедуры электрохимического разводороживания осуществлялся вакуумный отжиг этих образцов в течение 1 h при $T = 400^\circ\text{C}$. Концентрация водорода (дейтерия) в образцах $\text{PdH}(\text{D})_x$ и $\text{Pd/PdO}:\text{H}_x$ измерялась с помощью термодесорбционного метода в вакууме 10^{-6} Торр при $t > 400^\circ\text{C}$ [10]. Измерение температурных зависимостей электросопротивления образцов в интервале 4.2–300 К проводилось на постоянных токах $10^{-5} - 10^{-1}$ А четырехзондовым ме-

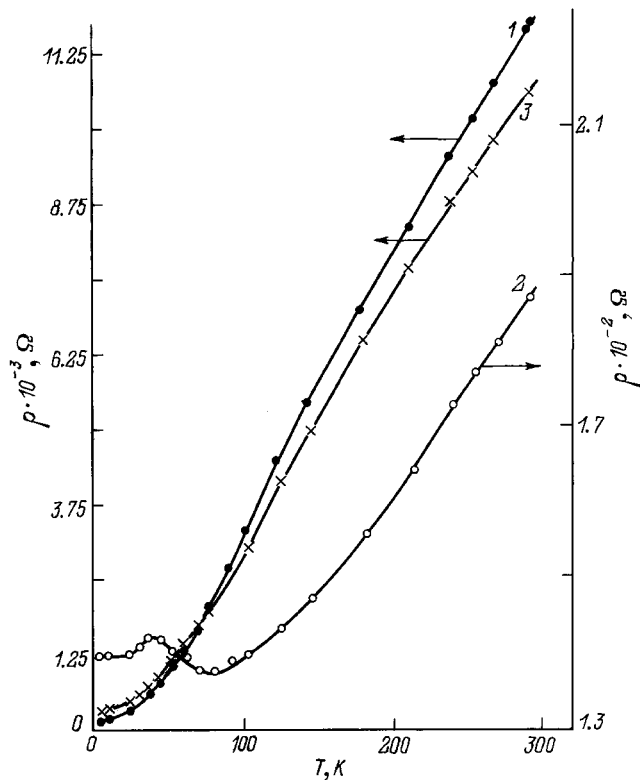


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления образцов при величине измерительного тока $I = 1$ мА. 1 — исходный Pd (чистый), 2 — PdH_{0.72}, 3 — PdH_x (разводороженный гидрид).

тодом с использованием индиевых омических контактов прижимного типа [11]. С целью повышения точности измерений применялся многофункциональный нановольтметр KEITHLEY-181 с погрешностью в третьем знаке после запятой.

Типичные результаты, полученные на одном из образцов (при $I = 1$ мА), представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, после наводороживания до предельных значений электросопротивление образца PdH_{0.72} резко возрастает (кривая 2), по сравнению с чистым Pd (кривая 1). В то же время после процедуры разводороживания сопротивление образца PdH_x в интервале температур 78–300 К (кривая 3) становится значительно меньше, чем сопротивление чистого Pd. Максимальное понижение электросопротивления наблюдается при $T > \theta$ (при комнатной температуре) и составляет 12%. Ниже $T = 75$ К скорость падения сопротивления чистого Pd превосходит аналогичную величину для разводороженного образца, так что остаточное сопротивление металла (при $T = 4.2$ К) оказывается в 2.5 раза ниже, чем ρ для разводороженного гидрида PdH_x. Было установлено, что после отжига при $T < 800^\circ\text{C}$ электрофизические свойства разводороженных образцов PdH_x не меняются. Лишь после длительного прогрева при $T > 800^\circ\text{C}$ их сопротивление при $T = 300$ К 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 $N_{\text{H}} \leq 7.0 \cdot 10^{16}$ атомов водорода на образец. Таким образом, величина x в разводороженном гидриде PdH_x оценивается как $x \leq 6.5 \cdot 10^{-4}$. Отметим, что пониженное электросопротивление состава PdH_x по сравнению с чистым Pd при комнатной температуре сохраняется сколько угодно долго без существенных изменений. Аналогичное поведение в данном температурном интервале демонстрируют также и образцы PdD_x, подвергнутые процедуре анодной поляризации с целью удаления дейтерия. При этом понижение электросопротивления для образцов PdD_x по сравнению с образцами чистого палладия составляет величину порядка 10%.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемого эффекта увеличения в интервале температур 300–78 К электропроводности металлического палладия, легированного малыми добавками водорода. 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 [12,13]. В частности, при этом увеличивается толщина образца, что влечет за собой увеличение поперечного сечения Pd-ленты и соответственно пропорциональное уменьшение электросопротивления. Однако, как показано в [12], изменение линейных размеров при одном цикле наводороживания–разводороживания имеет порядок 10^{-3} , тогда как уменьшение электросопротивления составляет 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 с ним других примесей внедрения.

Известно [7], что малые добавки атомарного водорода (дейтерия) в металлах ($x \sim 10^{-3}$), равномерно распределенного 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 либо лежать 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 К) ниже, чем у чистого Pd. Поэтому по аналогии с [10] следует предположить,

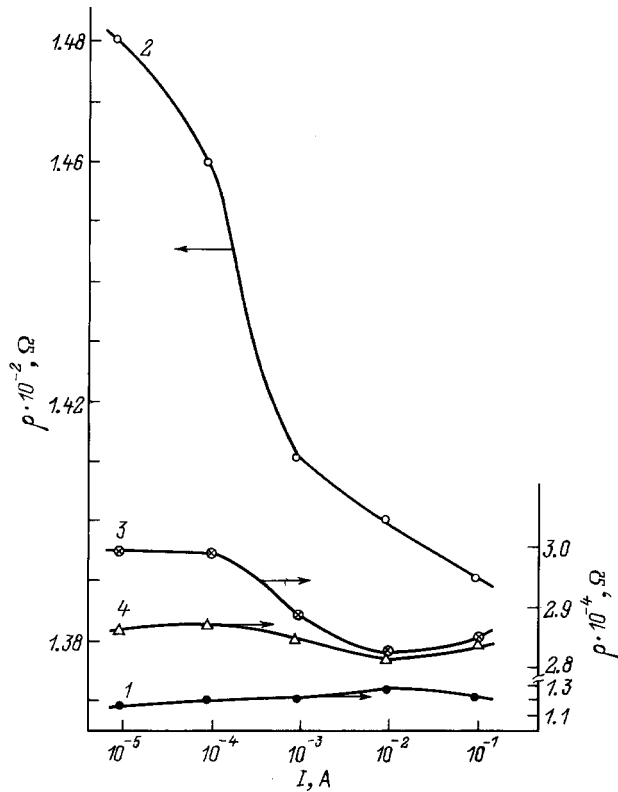


Рис. 2. Зависимость электросопротивления при $T = 4.2$ К от величины измерительного тока для различных образцов. 1 — чистый Pd, 2 — гидрид $\text{PdH}_{0.72}$, 3 — PdH_x (один цикл наводороживания–разводороживания), 4 — PdH_x (три цикла наводороживания–разводороживания).

что малые добавки остаточного водорода (дейтерия) в решетке палладия существуют не в виде отдельных атомов, а в виде квазиметаллических кластеров. Подобные кластеры, как указывалось нами ранее [12–16], образуются в ядрах краевых дислокаций, внутри вакансионных скоплений (тетраэдрических пустот [9]), на границах зерен и т.п., генерируемых в процессе наводороживания. Если в таких кластерах квазиметаллический водород (дейтерий) существует в высокопроводящем состоянии (возможно, в сверхпроводящем [1]), 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 $\text{PdH}(\text{D})_x$ и наводороженных $\text{PdH}_{0.72}$ систем в интервале измерительных токов $10^{-5} - 10^{-1}$ А ($T = 4.2$ К). При наличии в системе слабой сверхпроводимости, выражающейся в сверхпроводимости включений водорода, кривая $\rho(T)$ должна иметь спадающий характер с уменьшением измерительного тока [16]. В отсутствие сверхпроводимости включений при уменьшении тока будет наблюдаться либо непрерывный рост ρ (в неметаллических системах), либо отсутствие изме-

нений ρ (для металлов). Действительно (кривая 1 на рис. 2), электросопротивление чистого Pd практически не зависит от величины измерительного тока. В то же время для гидрида $\text{PdH}_{0.72}$ имеет место непрерывный рост ρ с понижением I (кривая 2 на рис. 2), поскольку гидриды с большим значением x диэлектризуют Pd [6]. Вместе с тем в случае разводороженного гидрида PdH_x (один цикл) зависимость $\rho(I)$ имеет слабо возрастающий характер с выходом на плато при $I = 10^{-4}$ А (кривая 3 на рис. 2). После трех циклов наводороживания–разводороживания, приводящих, по-видимому, к увеличению степени заполнения дефектов, зависимость $\rho(I)$ сглаживается и становится мало отличимой от аналогичной зависимости для чистого Pd (кривая 4 на рис. 2). Это указывает на квазиметаллический характер электропроводности кластеров водорода, несмотря на то что при $T = 4.2$ К диэлектризирующее влияние дефектов в разводороженном образце очень сильно. Хотя на кривой 4 и имеются участки с некоторым понижением ρ при уменьшении измерительного тока, очевидно, что токового разрушения слабых связей в системе PdH_x не происходит, поскольку характеры электропроводности в системах PdH_x и "чистый" Pd аналогичны. В этом случае вопрос о возможном влиянии сверхпроводимости кластеров квазиметаллического водорода на увеличение электропроводности металлической матрицы Pd можно полностью исключить вследствие отсутствия доказательства наличия сверхпроводимости в системе PdH_x .

Вместе с тем система PdD_x демонстрирует совершенно иное поведение (кривая 2 на рис. 3). В этом случае зависимость $\rho(I)$ действительно носит спадающий характер, так что перепад электросопротивления $\Delta\rho$, соответствующий крайним точкам кривой ($I = 10^{-1}$ и 10^{-5} А), составляет порядка 15%. Наличие данной зависимости указывает на возможность слабой сверх-

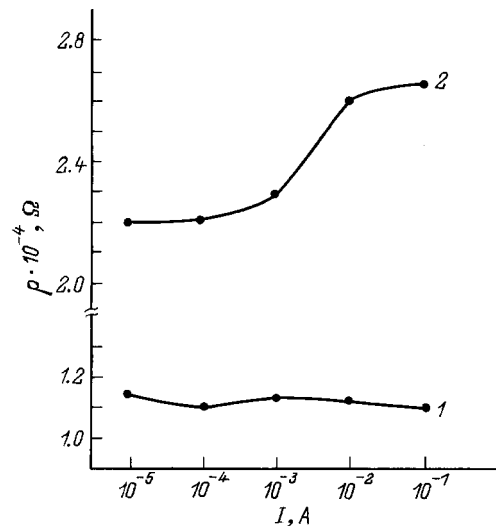


Рис. 3. Зависимость электросопротивления при $T = 4.2$ К от величины измерительного тока для различных образцов. 1 — чистый Pd, 2 — PdD_x (два цикла дейтерирования–раздейтерирования).

проводимости в металлическом палладии, содержащем остаточные включения дейтерия, не наблюдаемой в системе PdH_x . Очевидно, что слабая сверхпроводимость в системе PdD_x и ее отсутствие в PdH_x в первую очередь связаны с большей устойчивостью металлического дейтерия по сравнению с металлическим водородом, как и следует из теории [1,2].

Несмотря на полученные указания на возможность слабой сверхпроводимости в палладии, содержащем включения металлического дейтерия ($T = 4.2 \text{ K}$), наличие слабых связей в системе фактически ставит запрет для снижения электросопротивления образцов при $T > 75 \text{ K}$, поскольку в этом случае перколяция не может быть достигнута [16]. Поэтому можно предположить, что снижение электросопротивления в интервале температур $78\text{--}300 \text{ K}$ в системе PdH(D)_x по сравнению с чистым Pd однозначно является следствием подавления рассеяния электронов проводимости Pd на фонах решетки в присутствии 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 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 $T_{\text{eff}} = 267 \text{ K}$. 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 процесс приводит к соответствующему понижению электросопротивления $\text{PdH}_{x < 10^{-3}}$ 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 величины $T < \theta$ вклад величины ΔE_{ph} уменьшается 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 (локализованными в них кластерами водорода). Поэтому вклад процесса рассеяния электронов на дефектах в PdH_x начинает 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, концентрация которых в PdH_x гораздо выше, чем в чистом образце Pd.

Отметим, что аналогичный эффект уменьшения электросопротивления палладия наблюдается при приложении к образцам внешнего гидростатического давления, равного 71 kbar [17,18] (понижение ρ на величину 12% при $T = 300 \text{ K}$ [18]). 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. Данная аналогия позволяет провести независимую оценку когезионной энергии U_0 водородных кластеров в предположении о том, что они локализованы в ядрах краевых дислокаций [10,13]. Полагая в этом случае объем кластера $v_c = 5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ [12] при плотности дислокаций $N_d = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [19], что соответствует $N_H \sim 130$ атомов водорода на кластер, можно определить упругую энергию, сосредоточенную в данном кластере ($U_c = U_0 N_H$). Поскольку под действием внутренних напряжений изменяются только линейные размеры образца, а изменение объема не происходит, компенсация внутренней энергии кластеров в объеме образца осуществляется за счет изменения плотности его поверхностной энергии (натяжения). При этом плотность поверхностной энергии образца будет эквивалентной внешнему давлению $P_0 = 71 \text{ kbar}$, приложение которого приводит к уменьшению электросопротивления образца на 12%, как и в присутствии кластеров. Поверхностная энергия образца $W_S = P_0 V_R$, где V_R — объем слоя на поверхности образца, толщина которого определяется средним расстоянием между кластерами водорода ($R_c = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ [13]). Учитывая, что суммарная упругая энергия кластеров водорода сосредоточена в образце, $U \simeq U_c N_D^{3/2} V_{\text{sp}}$ (где V_{sp} — объем образца), найдем в предположении $W_S = U$, что $U_0 = 12 \text{ eV/atom H}$ в среднем внутри каждого кластера. Это значение удовлетворительно соответствует величине $E_c = 14.2 \text{ eV/atom H}$, характерной для металлического водорода, что в свою очередь свидетельствует о правильности предположений, взятых за основу при объяснении характера электропроводности палладия в присутствии малых включений водорода.

Авторы благодарны Ю.А. Денискину (ИФП РАН) за помощь в проведении измерений.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (94-02-04895 и 95-03-08014).

Список литературы

- [1] N.W. Ashcroft. Phys. Rev. Lett. **11**, 1748 (1968).
- [2] Е.Г. Бровман, Ю.А. Каган, А.С. Холас. ЖЭТФ **62**, 4, 1492 (1972).
- [3] H. Chachan, S.G. Louie. Phys. Rev. Lett. **66**, 64 (1991).
- [4] A. Garcia, T.W. Barbee, M.L. Cohen, I.F. Silvera. Europhys. Lett. **13**, 355 (1990).
- [5] R.J. Hemly, Z.G. Soos, M. Hanfland, H.K. Mao. Nature **369**, 384 (1994).
- [6] Г. Алефельд, И. Фелькль. Водород в металлах. Мир, М. (1981). Т. 2.
- [7] А.Н. Морозов, А.С. Сигов. УФН **164**, 3, 243 (1994).
- [8] P.K. Subramaniam. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Plenum Press, N.Y. (1981). V. 4. P. 411.
- [9] E. Yamaguchi, T. Nishioka. Jap. J. Appl. Phys. **29**, L666 (1990).
- [10] А.Г. Липсон, Б.Ф. Ляхов, Д.М. Саков, Б.В. Дерягин. ФГТ **36**, 12, 3607 (1994).
- [11] А.Г. Липсон, Д.М. Саков, В.В. Громов. Письма в ЖЭТФ **55**, 7, 402 (1992).
- [12] Б.Ф. Ляхов, А.Г. Липсон, Д.М. Саков, А.А. Явич. ЖФХ **67**, 3, 545 (1993).
- [13] А.Г. Липсон, Б.Ф. Ляхов, Б.В. Дерягин, Д.М. Саков. ДАН **331**, 1, 39 (1993).
- [14] Б.Ф. Ляхов, А.Г. Липсон, Д.М. Саков, А.А. Явич. ЖФХ **67**, 3, 545 (1993).
- [15] А.Г. Липсон, Б.Ф. Ляхов, Б.В. Дерягин, Д.М. Саков. ДАН **331**, 1, 39 (1993).
- [16] С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, А.С. Ляпин и др. Письма в ЖЭТФ **56**, 1, 44 (1993).
- [17] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). С. 443.
- [18] Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. (1959). II Bd. 6 Teil. 6 Auflage.
- [19] А.Г. Липсон, Б.Ф. Ляхов, В.А. Кузнецов. ЖФХ **69**, 11, 1989 (1995).