

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.138:540+541.13

О МЕХАНИЗМЕ РОСТА ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ
ПРИ УМЕНЬШЕНИИ ИЗБЫТОЧНОГО ДЕФОРМАЦИОННОГО ОБЪЕМА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ РАЗВОДОРОЖЕННОЙ
СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ–ВОДОРОД

© 2021 г. Б. Ф. Ляхов¹, В. А. Котенев¹, *, А. Ю. Цивадзе¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 22.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Обнаружено уменьшение избыточного деформационного объема (своего рода “отпечатка” системы после пребывания водорода в Pd) при увеличении количества введенного в Pd водорода (начиная с $H : Pd = 0.25$), а затем удаленного (разводороженного) электрохимическим путем. Параллельно зафиксировано увеличение электропроводности разводороженных электрохимическим способом гидридов палладия по сравнению с исходными образцами чистого палладия на 12% в широком интервале температур (75–300 К). Это означает, что часть водорода в разводороженном Pd (примерно 5.3×10^{15} атомов на образец) перешла в более сжатую, высокопроводящую фазу. Установлено, что такое возрастание электропроводности по отношению к чистому Pd может осуществляться как за счет собственно формирования и распространения высокопроводящих областей гидроксида палладия, так и за счет электронного переноса (перколяция, туннелирование) между отдельными нанокластерами квазиметаллического водорода, локализуемыми в области структурных дефектов металла, а именно, в вакансионных скоплениях и внутри ядер краевых дислокаций, где достижимы наиболее высокие давления в решетке.

DOI: 10.31857/S0044185621060152

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к системам металл–водород охватывает широкий диапазон от чисто научных до прикладных проблем. Связано это с тем, что растворение в металле водорода приводит к целому ряду структурных изменений, влияющих на физико-химические и механические свойства материала. Наблюдается изменение параметра кристаллической решетки, электрического сопротивления, магнитной восприимчивости, коэффициента диффузии, прочности и пластичности [1–5].

Особый интерес сосредоточен на исследованиях сверхпроводимости в металлических материалах, богатых водородом (H), что связано с недавним открытием новых сверхпроводников, таких как гидрид серы и гидрид лантана, с температурами перехода T_c выше 200 К [6, 7]. Теоретические предсказания указывают на возможность высоких температур перехода, T_c , во многих материалах, богатых водородом, но при давлении до нескольких сотен ГПа [8]. Напротив, гидрид палладия (PdH_x) проявляет сверхпроводимость при атмосферном давлении, что позво-

ляет моделировать и изучать сверхпроводящие свойства с помощью различных измерений при атмосферном давлении. Это говорит о том, что система Pd–H является хорошим материалом для исследования роли H в возникновении сверхпроводимости в гидридных системах, что дает ключ к открытию нового гидридного сверхпроводника с высокой температурой перехода [9].

Несмотря на значительные успехи в теоретическом описании свойств металлического водорода [10–13], экспериментальные попытки его получения (при гидростатическом сжатии) только начинают приводить к надежным и воспроизводимым результатам. Между тем еще в работе Эшкрофта [10] высказывалось предположение, что в кристаллической решетке некоторых металлов такое состояние водорода может быть реализовано при гораздо более низких давлениях. Более того, Эшкрофт предположил, что гидриды группы IVa могут проявлять высокотемпературную сверхпроводимость в умеренном диапазоне внешних давлений [14]. Основное предположение в работе Эшкрофта заключается в том, что

эти гидриды находятся в форме “предварительного сжатия” из-за высокой электронной плотности внутри элементарной ячейки металла, и дополнительное внешнее давление может индуцировать металлическую фазу водорода. Электроны как из водорода, так и из элемента группы IVa могут затем, по словам Эшкрофта, участвовать в формировании сверхпроводящего состояния.

Существуют косвенные предпосылки существования квазиметаллического водорода в гидридах палладия. В частности, аномальные электрофизические свойства предельных гидридов палладия PdH_x ($x \rightarrow 1$), такие как диамагнетизм при низких температурах или наличие сверхпроводящего перехода ($T_C = 11$ К), в [15] приписывались формированию в этих образцах квазиметаллического состояния водорода.

В этом отношении большой интерес представляет изучение механизма необратимой деформации решетки Pd, анализ микродефектов и определение вклада электронов проникающего водорода в химический потенциал растворенного водорода [15] в условиях, когда наблюдается значительный рост электронной проводимости, потенциально связанный с переходом части системы в сверхпроводящее состояние.

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. Поэтому в [16] для экспериментально подтверждения существования фазы квазиметаллического состояния водорода в Pd было предложено исследовать свойства металлического Pd, содержащего малые включения (кластеры) конденсированного состояния водорода. Известно, что такие включения (кластеры) в отличие от индивидуальных атомов водорода в решетке [17] локализируются в области структурных дефектов металла, а именно, в вакансионных скоплениях или, что наиболее вероятно, внутри ядер краевых дислокаций, где достижимы наиболее высокие давления в решетке [18, 19].

В этом случае может появиться возможность регистрации увеличения электропроводности Pd в широком интервале температур: от температуры жидкого азота до комнатной [16] за счет присутствия в Pd-матрице высокопроводящих и/или сверхпроводящих включений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве образцов в экспериментах по изменению электросопротивления Pd использовались образцы, изготовленные из холоднокатанной Pd-фольги (чистотой 99.9%), отожженной в вакууме

(10^{-6} мм рт. ст.) в течении 2 ч при температуре 600°C. Образцы имели толщину 19 мкм, длину 10 см и ширину 0.3 см (количество атомов Pd в одном образце 3.8×10^{19} , рабочая площадь образца с двух сторон составила 6 см²). Насыщение образцов водородом осуществлялось с помощью электролиза (плотность тока 10 мА/см²) в 1 М растворе NaOH в H₂O. После наводороживания образцов Pd до максимальных значений, соответствующих составу PdH_{0.72} и проведения соответствующих измерений осуществлялось их анодное разводороживание в этом же электролите при той же плотности тока путем перемены полярности тока электролиза (в этой фазе разводороживания из образца PdH_{0.72} удалялось 70% растворенного в Pd водорода), остальной водород удалялся из Pd потенциостатически при потенциале 0.2 В с целью предотвращения образования PdO на поверхности Pd-электрода). Для уменьшения степени дефектности образцов PdH_x после процедуры электрохимического разводороживания осуществлялся вакуумный отжиг этих образцов в течение 1 ч при температуре 400°C.

Измерение температурных зависимостей электросопротивления образцов в интервале температур 78–300 К проводилось на постоянном токе $10^{-5} - 10^{-1}$ А четырехзондовым методом с использованием индиевых омических контактов прижимного типа. С целью повышения точности измерений применялся многофункциональный нановольтметр “KEITHLEY-181” с погрешностью в третьем знаке после запятой (мВ).

Для регистрации *in situ* изменения длины образца во время наводороживания и разводороживания использовались образцы из Pd толщиной 41 мкм с длиной рабочей части 1 см и шириной 0.5 см (количество атомов Pd в одном образце 1.4×10^{20} , рабочая площадь с двух сторон составила 20.5 см²) с такой же предварительной обработкой как и для образцов, предназначенных для измерения электросопротивления, а также для получения данных с целью расчета избыточного деформационного объема водорода, который остается в Pd (своего рода “отпечаток” после пребывания H в Pd), использовался дилатометр с электромагнитным датчиком перемещений с чувствительностью 0.025 мкм на 1 мВ выходного сигнала. Более подробно методика измерения и расчета избыточного деформационного объема описана в [20, 21].

Количество водорода в образцах Pd определяли вакуумным десорбционным методом при температуре нагрева образца 400°C и остаточным давлением 2.5×10^{-6} мм рт. ст. В тех случаях, когда водород необходимо было определять сразу после электролиза, использовался электрохимический метод, основанный на снятии хроноамперограмм при потенциале окисления водорода в Pd

$E = -350$ мВ (отн. Ag/AgCl электрода), установленный из серии вольтамперограмм, предварительно снятых в растворе 1 М NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные результаты по температурной зависимости электросопротивления, 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 комнатной температуре и составляет 12%.

Было также 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).

Содержание остаточного водорода (до удаления при высокотемпературном отжиге) в этом случае невозможно оценить вакуумными и электрохимическими методами, поскольку его количество близко к пределу чувствительности этих аналитических методик. Оно может быть рассчитано по следующей формуле [22]:

$$P_h = V_h P_3 / V_3,$$

где P_h – вес водорода в образце Pd (приведенного к нормальным условиям: давление 760 мм рт. ст., температура 273 К), V_h – объем водорода в Pd (0.0006 см³), P_3 – вес одного моля водорода (2.016 г), V_3 – объем одного моля водорода (22400 см³). Количественная оценка содержания остаточного водорода близка к пределу чувствительности аналитических установок и составляет менее 5.3×10^{15} атомов водорода на образец, то есть величина x в разводороженном гидриде PdH_x может быть оценена, приблизительно, как $x \leq 8.0 \times 10^{-4}$. Следует отметить, что пониженное электросопротивление образцов состава PdH_x по сравнению с чистым Pd при комнатной температуре сохраняется сколь угодно долго без существенных изменений. Самым простым объяснением уменьшения сопротивления образцов с остаточным водородом по сравнению с исходными могло бы явиться изменение их линейных размеров в процессе проведения многократной процедуры наводороживания – разводороживания [21]. В частности, при этом увеличивается толщина образца, что влечет

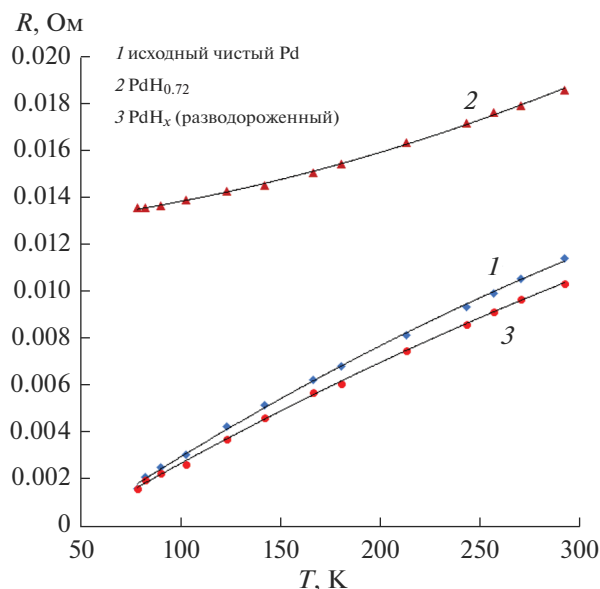


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления образцов при величине измерительного тока $I = 1$ мА: 1 – исходный чистый Pd, 2 – PdH_{0.72}, 3 – PdH_x (разводороженный гидрид).

за собой увеличение поперечного сечения Pd-образца и, соответственно, пропорциональное уменьшение электросопротивления. Однако, как показано в [20], изменение линейных размеров при одном цикле наводороживания – разводороживания имеет порядок 10^{-3} (точнее 30×10^{-4}), 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.

К тому же с помощью применяемой нами прецизионной методики измерения линейных размеров образцов был рассчитан избыточный деформационный объем ΔV_0 , который остается после ухода водорода из Pd, своего рода “отпечаток” после пребывания H в Pd. Это остаточное увеличение объема после удаления водорода электрохимическим методом связывалось в [21] с образованием малоподвижных дефектов кристаллической решетки типа микропустот, микротрещин или дислокаций, которые возникли при наводороживании и не удаляются из решетки даже во время кратковременного отжига. Однако, как показывают данные табл. 1, избыточный деформационный объем образца Pd уменьшается с увеличением “ n ” (количество водорода, введенного в образец при электрохимическом наводороживании и затем выведенном из образца при электрохимическом разводороживании), начиная с H : Pd = 0.25 (до этой концентрации водорода в

Таблица 1. Изменение избыточного деформационного объема после цикла наводороживание-разводороживание. Использовались образцы Pd толщиной 41 мкм, длиной 1 см и шириной 0.5 см, количество атомов Pd в каждом образце составляет 1.34×10^{20}

H : Pd	$\Delta V_h \times 10^3, \text{ нм}^3$	Атомов H в Pd	$\Delta V_0 \times 10^3, \text{ нм}^3$
0	0	0	0
0.25	1.65 ± 0.2	3.35×10^{19}	0.53 ± 1
0.46	1.99 ± 0.2	6.16×10^{19}	0.51 ± 1
0.61	2.52 ± 0.2	8.21×10^{19}	0.44 ± 1
0.72	2.54 ± 0.2	9.69×10^{19}	0.39 ± 1

Pd ΔV_0 растет с увеличением “*n*”, а в диапазоне H : Pd = 0.25–0.72 падает, то есть деформационный объем, связанный с уходом водорода, начинает уменьшаться. Такой ход кривых ΔV_0 – “*n*” противоречил бы здравому смыслу, если бы не параллельное увеличение электропроводности Pd.

Одновременное уменьшение деформационного объема образца и увеличение его электропроводности (рис. 1, кривые 1 и 3) вероятно приводит, начиная с H : Pd = 0.25 и выше, к сжатию оставшейся в деформационном объеме водородной среды с образованием при этом высокопроводящих кластеров гидридов и/или высокопроводящего кластерного состояния и, соответственно, уменьшению деформационного объема. При этом возрастает электропроводность системы PdH_x за счет самого образовавшегося квазиметаллического водорода, а также за счет улучшения электрического контакта между отдельными кластерами при сжатии за счет перколяции дополнительных электронов проводимости [23] между кластерами.

Необходимо отметить, что использование процедур предварительной подготовки (прокатка, “вакуумный” и окислительный отжиг) и электрохимической обработки образцов (циклы катодной и анодной обработки) предполагает индуцирование заметной остаточной концентрации дефектов в приповерхностной области Pd фольги [24]. Отсюда следует, что остаточная концентрация водорода в этом случае связана в значительной степени с приповерхностными дефектами. Использованный 4-зондовый метод измерения электропроводности с наложением тока также предполагает максимальный вклад поверхности Pd в регистрируемый сигнал электросопротивления.

Отсюда следует, что рост проводимости разводороженного Pd можно объяснить формированием высокопроводящей приповерхностной области, содержащей протяженную сетевую структуру, связывающую кластеры квазиметаллического водорода, сформированные при конденсации захваченного водорода в квазиметаллическую фазу в ядрах приповерхностных вакансий и дислока-

ций [24]. Эта фаза представляет собой металлический сплав с преобладанием водорода, в котором атомы водорода и палладия могут участвовать в формировании высокопроводящего состояния [14]. Локальная концентрация в ядре дислокации оценивается в 1–2 H/Pd [25]. Локальное давление в ядре дислокации, по оценкам, сопоставимо с локальным объемным модулем 100 ГПа для Pd [26] и выполнены условия для предварительного сжатия водорода с его частичной металлизацией.

В случае проявления высокотемпературной сверхпроводимости между сверхпроводящими кластерами может формироваться приповерхностная (в предельном случае 2-мерная) сеть случайно распределенных джозефсоновских переходов [24, 27, 28]. При этом возрастание электропроводности разводороженного Pd по отношению к чистому Pd может осуществляться как за счет формирования высокопроводящих областей PdH, так и за счет электронного переноса (перколяция, туннелирование) между отдельными нанокластерами квазиметаллического водорода.

Очевидно разработка новых методов инжектирования вакансий и дислокаций в тонкую приповерхностную область металла может быть эффективным методом для дальнейшего формирования квазиметаллических фаз захваченного водорода в металлах и сплавах. В этой связи использование окислительно-восстановительной обработки металлов в условиях поверхностной электродиффузии может обеспечить достаточно высокую скорость инжектирования вакансий в тонкую приповерхностную область металла из формируемого оксидного слоя [29].

ВЫВОДЫ

1. Измерены электропроводящие свойства наводороженного Pd (PdH_{0.72}) и затем разводороженного PdH_{0.72} электрохимическим путем. Установлено, что разводороженный Pd обладает на 12% большей электропроводностью, чем чистый ненаводороженный Pd, в диапазоне температур 78–300 К.

2. Параллельно с увеличением электропроводности разводороженного Pd было зафиксировано уменьшение размера избыточного деформационного объема (своего рода отпечаток после пребывания водорода в Pd) с увеличением количества введенного в Pd водорода (и затем удаленного из Pd электрохимическим путем), что предполагает сжатие водорода до квазиметаллического состояния и, соответственно, увеличения поверхностной электропроводности. Также имеет место улучшение электрического контакта между отдельными кластерами при их сжатии за счет перколяции (туннелирования) электронов проводимости между кластерами квазиметаллического водорода, где и располагается прокладка из смеси диэлектрических и электропроводящих частиц, осуществляющих механическую и электрическую связь между кластерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород в металлах / Под ред. Алефельда Г., Фелькля И. М.: Мир, 1981.
2. Schirber J.E., Morosin B. // Phys. Rev. 1975. V. B12. P. 117.
3. Lomovskoi V.A., Lyakhov B.F., Lomovskaya N.Yu., Belyaev E.G. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 3. P. 375.
4. Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 450.
5. Бардышев И.И., Ляхов Б.Ф., Полукаров Ю.М., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 550.
6. Drozdov A.P., Eremets M.I., Troyan I.A., Ksenofontov V., Shylin S.I. // Nature. 2015. V. 525. P. 73.
7. Somayazulu M., Ahart M., Mishra A.K., Geballe Z.M., Baldini M., Meng Y., Struzhkin V.V., Hemley R.J. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. P. 027001.
8. Liu H., Naumov I.I., Hoffmann R., Ashcroft N.W., Hemley R.J. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 114, 6990 (2017), and the references are therein.
9. Tatsuya Kawae, Yuji Inagaki, Si Wen, Souhei Hirota, Daiki Itou, Takashi Kimura // J. Physical Society of Japan. 2020. V. 89. P. 051004. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.051004>
10. Ashcroft N.W. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 11. P. 1748.
11. Бровман Е.Г., Каган Ю.А., Холас А.С. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 4. С. 1492.
12. Chachan H., Louie S.G. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 64.
13. Garcia A., Barbee T.W., Cohen M.L., Silvera I.F. // Europhys. Lett. 1990. V. 13. P. 355.
14. Ashcroft N.W. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 187002.
15. Brodowsky H. // Z. Physik. Chem. 1965. Bd 44. S. 129.
16. Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М., Кузнецов В.А. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 12. С. 2113.
17. Морозов А.Н., Сигов А.С. // УФН. 1994. Т. 164. № 3. С. 243.
18. Алефельд Г., Фелькль И. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2.
19. Subramaniam P.K. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. N.Y.: Plenum Press, 1981. V. 4. P. 411.
20. Ляхов Б.Ф., Бовенко В.Н., Данилов А.И., Урин О.В., Молодкина Е.Б., Загорский В.З., Полукаров Ю.М., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 5. С. 572–578.
21. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ануфриев Н.Г., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 492–498.
22. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Цивадзе А.Ю., Пуряева Т.П., Чернышев В.В. // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 6. С. 645–650.
23. Демисhev С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 56. № 1. С. 44.
24. Lipson A., Heuser B.J., Castano C., Miley G., Lyakhov B., Mitin A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 212507.
25. Lipson G. et al. // Phys. Lett. 2005. V. A 339. P. 414.
26. Hirth J.P., Lothe J. // Theory of Dislocations, 2nd ed. Krieger, Malabar, FL, 1982.
27. Paolo Tripodi, Daniele Di Gioacchino, Jenny Darja Vinko // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 470. P. L6–L8.
28. Grant P.M., Parkin S.S., Lee V.Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2482.
29. Kotenev V.A., Vysotskii V.V., Averin A.A., Tsivadze A.Yu. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 2016. V. 52. P. 454–461.