

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Влияние элементов легирования палладия на магнитные свойства мембранных сплавовО. В. Акимова,^{1,а} Ю. А. Овченкова,^{1,б} Р. Д. Светогоров,^{2,в} Н. Р. Рошан^{3,г}¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела и кафедра общей физики и физики конденсированного состояния, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*² *Научный исследовательский центр «Курчатовский институт», станция РСА, Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*³ *Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, Ленинский проспект, д. 49*

Поступила в редакцию 31.05.2022, после доработки 09.06.2022, принята к публикации 11.06.2022.

Методом прецизионной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения (СИ) исследовано структурно–фазовое состояние образцов сплавов на основе палладия и проведено их гидрирование из газовой фазы в режиме 300°C–16 атм. Проведены измерения намагниченности исходных и гидрированных образцов в полях до 1 Тл в интервале температур от 77 до 300 К. Обнаружено, что все составы обладают небольшим магнитным моментом, изменяющимся с температурой и магнитным полем. Установлен рост намагниченности как для негидрированных, так и гидрированных образцов во внешнем нарастающем магнитном поле, что характерно для парамагнетиков. Выявлено существенное влияние сорта легирующего палладий элемента на изменения магнитной восприимчивости мембранных сплавов.

Ключевые слова: сплавы на основе палладия, магнитная восприимчивость, водород, рентгеновская дифракция.

УДК: 538.9; 538.955; 53.09. PACS: 81.20.Rs, 60.10.Nz.

ВВЕДЕНИЕ

Получение водорода высокой степени чистоты методом диффузионной сепарации с применением плотных металлических фильтров из сплавов на основе палладия является одним из наиболее перспективных способов разделения газовых смесей [1–3]. Легирование палладия элементами периодической системы Д.И. Менделеева меняет структурно–фазовое состояние разрабатываемых с улучшенными функциональными показателями металлических систем [2–4], наследующих уникальную селективную проницаемость палладия к водороду. Последнее обеспечивает востребованность палладиевых сплавов не только в диффузионных методах получения водорода высокой степени чистоты, но и в особо чувствительных газовых сенсорах [2, 4]. Однако элементы легирования палладия, являющиеся для его кристаллической решетки центрами локальных возмущений, могут как повысить показатели водородопроницаемости путем изменения межатомного расстояния и взаимодействия, так и повлиять на стабильность структурочувствительных характеристик металлических систем, состояние подсистем дефектов и показатели чистоты получаемого водорода [2, 5, 6]. В связи с обозначенными проблемами правильное понимание особенностей влияния элементов легирования на структурно–фазовое состояние мембранных сплавов и их физические свойства имеет

весомую значимость и актуальность для водородных технологий.

Сплавы, рассмотренные в настоящей работе, имеют схожий рабочий интервал температур 300–600°C, обладают хорошей коррозионной стойкостью и высокими показателями водородопроницаемости [2, 3]. Исследование взаимосвязи добавления иттрия, индия и рутения к палладию и структурно–фазового состояния мембранных сплавов посвящено проблеме влияния легирующих палладий элементов на структурочувствительные свойства перспективных мембранных сплавов. Его задачей является установление возможного изменения магнитных свойств металлических систем при внедрении в их кристаллическую решетку водорода.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы исследования представляли собой проволоку диаметром 0.9 мм из сплава палладия с индием и рутением (рис. 1, а) и мембранную ленту толщиной 130 мкм из сплава палладия с иттрием (рис. 1, б). Сплавы были изготовлены из металлов высокой степени чистоты (99.95%), заготовки прошли трехкратную переплавку с промежуточными отжигами при 900°C для установления гомогенности по составу. На рис. 1 приведены микроэлектронные фотографии срезов образцов, выполненные в обратно рассеянных электронах на растровом микроскопе высокого разрешения Supra_MSU. Ускоряющее напряжение для электронов составило 5 кВ.

Микроэлектронные фотографии выявляют нанодисперсность сплавов и различия в степени гомогенности составов. Для обеих металлических систем характерна слоистая укладка элементов субструктуры, размеры которых составляют от 10 до 30 нм.

^а E-mail: akimova@physics.msu.ru^б E-mail: ovtchenkova@mail.ru^в E-mail: rdsvetov@gmail.com^г E-mail: roshanat@mail.ru

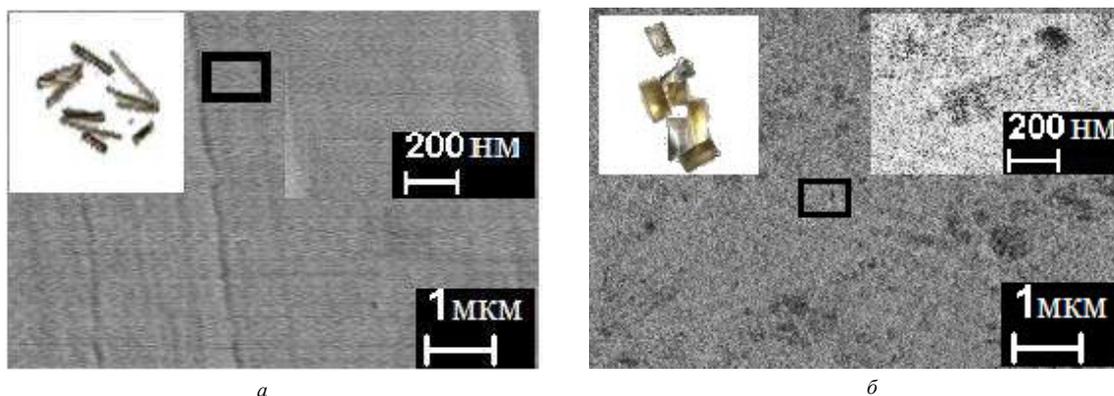


Рис. 1. Микроэлектронные фотографии срезов образцов, участвовавших в эксперименте: *а* — сплав палладия с индием и рутением, *б* — сплав палладия с иттрием

Для лучшего заполнения кювет магнетометра образцы были сегментированы по 5 мм (рис. 1, врезки). Наполнение кювет по массе составило 133.15 ± 0.2 мг для сплава палладия с индием и рутением и 157.0 ± 0.2 мг для сплава палладия с иттрием.

Фазовый состав образцов и содержание легирующих палладий элементов определены методом прецизионной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения (СИ) на станции РСА (рентгено-структурного анализа) Курчатовского научно-исследовательского центра (КНИЦ) [7].

Гидриды были синтезированы путем прямой абсорбции водорода образцами с использованием установки типа Сивертса. Абсорбция водорода проходила в течение 90 мин при температуре 300°C и давлении 16 атм.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены дифрактограммы для исходного (до гидрирования и температурного воздействия) состояния образцов.

Угловые положения отражений от областей когерентного рассеяния (ОКР) семейств кристаллографических плоскостей с индексами Миллера $\{hkl\}$ определили кубические элементарные ячейки сплавов (рис. 2).

Ввиду отсутствия в литературе диаграмм состояний для систем Pd–In–Ru и Pd–In–Ru–H мы пренебрегаем влиянием рутения на постоянную решетки сплава палладия с индием и рутением ввиду схожести параметров электроотрицательности по шкале Полинга: 2.68 (Ru) и 2.70 (Pd) [8] и близости размеров атомов — 1.34 \AA (Ru) против 1.37 \AA (Pd) [9].

В результате анализа полученных отражений методом аппроксимаций [10] (функция Гаусса наиболее точно описывала форму пиков) установлено наличие в образцах основной фазы с периодом кристаллической решетки $3.90870 \pm 0.00008 \text{ \AA}$ и дополнительной к ней с периодом $3.9812 \pm 0.0026 \text{ \AA}$ объемной доли в пределах 3–4%. Постоянная кристаллической решетки основной фазы, согласно правилу Вегарда [11], определила концентрацию индия в 5.64 ± 0.02 ат.%, а дополнительной — концентрацию индия в 27.62 ± 0.77 ат.%. Содержание атомов индия в дополнительной фазе близко к концентрации легирующего компонента для формирования областей упорядочения атомов сплава.

На дифрактограммах в малоугловой области были выявлены сверхструктурные отражения низкой интенсивности (рис. 2, *а*, врезка). Период решетки фазы, формирующей эти рефлексы, составил $16.1314 \pm 0.0044 \text{ \AA}$. Полагаем, что дифракционные отражения выявили наличие в сплаве фазы Pd₃In с четырехкратно увеличенным периодом решетки при обогащении ее вакансиями до 25 ат.%. Подобные результаты, полученные по упорядочению атомов системы Pd–In–Ru в мембранных пластинах толщиной 50 мкм, рассмотрены в [12]. Объемное содержание фазы упорядочения в настоящем случае для ОКР(100) составило 0.16% и по 0.001% для ОКР(110) и ОКР(111).

Для сплава палладий–иттрий период решетки фазы, выявленной основными структурными максимумами, составил $3.95142 \pm 0.00006 \text{ \AA}$, что определило содержание иттрия в основной фазе порядка 8.49 ± 0.01 ат.%. В малоугловой области присутствуют сверхструктурные отражения (рис. 2, *б*), свидетельствующие о доменах упорядочения в сплаве с периодом кристаллической решетки $14.1263 \pm 0.0024 \text{ \AA}$. Период кристаллической решетки областей упорядочения атомов сплава определяет наличие фазы с четырехкратным увеличением постоянной кристаллической решетки по отношению к элементарной ячейке основной фазы при обогащении упорядоченной фазы вакансиями до 0.36 долей. Предполагаем стехиометрию этой фазы по типу Pd₇Y, а именно Pd_{0.56}Y_{0.08}Vac_{0.36}. Объемная доля упорядоченных доменов в настоящем случае для ОКР(100) — 1.0%, для ОКР(110) — 0.2%, для ОКР(111) сверхструктурное отражение слабое, практически сливается с фоном и не аппроксимируется столь же однозначно, как для ОКР(100) и ОКР(110).

Описание формирования подобных областей упорядочения в литературе найдено для сплавов палладия с иттрием и церием [13–15]. Полагаем, что различия атомов палладия и легирующих элементов (см. таблицу) формируют механизмы упругой релаксации в напряженных слоях кристаллической решетки мембранных сплавов и схожую движущую силу для дальнего упорядочения атомов. Последняя реализуется как спонтанным упорядочением элементов сплавов с различиями показателей электроотрицательности (таблица), так и кинетически управля-

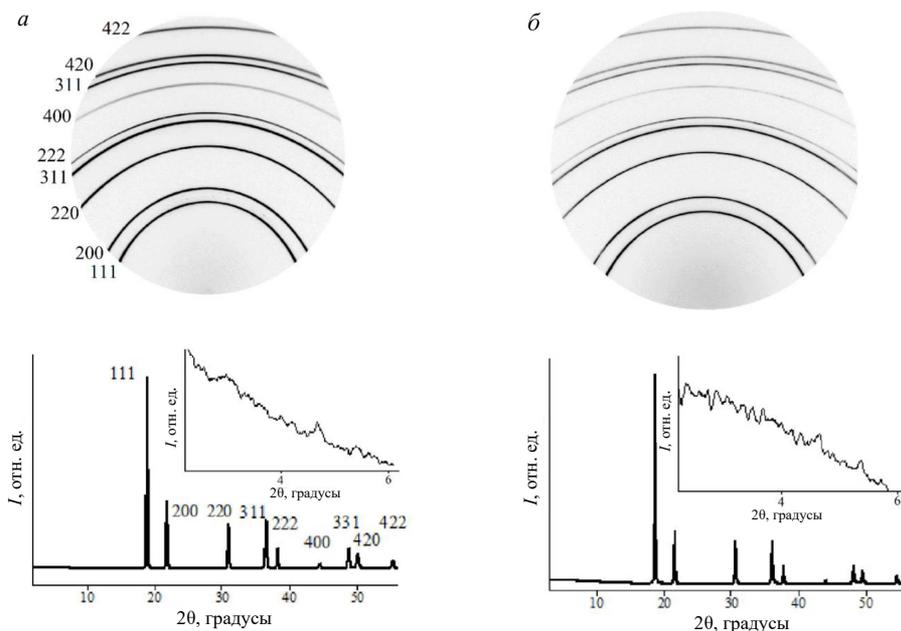


Рис. 2. а — Двумерная картина дифракции и зависимость $I(2\theta)$ для образцов металлической системы Pd–In–Ru, б — двумерная картина дифракции и зависимость $I(2\theta)$ для образцов металлической системы Pd–Y

Таблица Размеры атомов сплавов и показатели электроотрицательности

Сорт атома	Радиус атомов [9], Å	Показатель электроотрицательности по шкале Полинга [8]	Несоответствие размеров легирующих атомов с палладием (%)
Pd	1.37	2.70	-
Y	1.78	2.52	30
In	1.66	2.29	21
Ru	1.34	2.68	2

емым взаимодействием полей упругих деформаций кристаллической решетки сплавов [19, 20].

Полученный в эксперименте результат свидетельствует об анизотропном распределении областей упорядочения как при легировании палладия индием и рутением, так и иттрием. Для образцов обоих сплавов большие доли областей упорядочения характерны для ОКР(100). Вероятной причиной такого результата, полагаем, является меньший модуль Юнга для кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$ в палладиевых сплавах, что обеспечило упругую «мягкость» кристаллической решетки в этом направлении [10].

Измерения намагниченности исходных и гидрированных составов образцов проводились в полях до 1 Тл в интервале температур от 77 до 300 К. Было обнаружено, что все составы обладают небольшим магнитным моментом, изменяющимся с температурой и магнитным полем.

На рис. 3 приведены кривые намагничивания образцов до (сплошные символы) и после гидрирования (полые символы), снятые при внешней (комнатной) температуре.

Для всех составов наблюдается линейный рост намагниченности во внешнем нарастающем магнитном поле, что характерно для парамагнетиков. Величина магнитной восприимчивости, оцененная из наклона прямых $\sigma(T)$, составила $(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-6}$ для образ-

цов из сплава $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}$ и $(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ для образцов из сплава $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}$.

Образцы из сплава $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}$ показали величину магнитной восприимчивости, близкую к величине магнитной восприимчивости палладия, 5.23×10^{-6} , определенную в работах [16, 17]. Магнитная восприимчивость для образцов сплава $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}$ определена вдвое меньше магнитной восприимчивости палладия, что выявляет схожесть со случаем легирования палладия платиной [17]. Авторы работы [17] связали полученные ими результаты с тем, что добавление легирующего элемента сдвигает уровень Ферми сплава и вызывает изменение электронной структуры металла–растворителя–палладия. Этот сдвиг возрастает с увеличением содержания платины в сплаве. Замечание авторов [17] о том, что необходимы дальнейшие исследования, подтверждают и наши результаты, когда практически отсутствует уменьшение магнитной восприимчивости при добавлении к палладию индия ($E_f = 8.73$ эВ [18]) и рутения ($E_f = 10.53$ эВ [18]), но в то же время наблюдается существенное понижение этой величины при легировании палладия иттрием ($E_f = 5.39$ эВ [18]).

Гидрирование образцов до содержания водорода 0.3 долей по отношению к атомам металлов привело к заметному (порядка 50%) изменению величины намагниченности (рис. 3). Величина магнитной

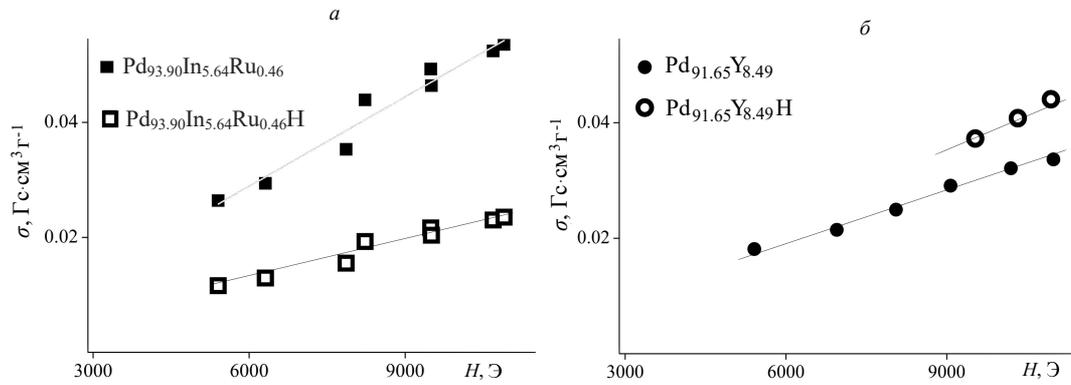


Рис. 3. Кривые намагничивания сплавов на основе палладия, полученные при комнатной температуре: *а* — состав сплава $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}$, *б* — состав сплава $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}$

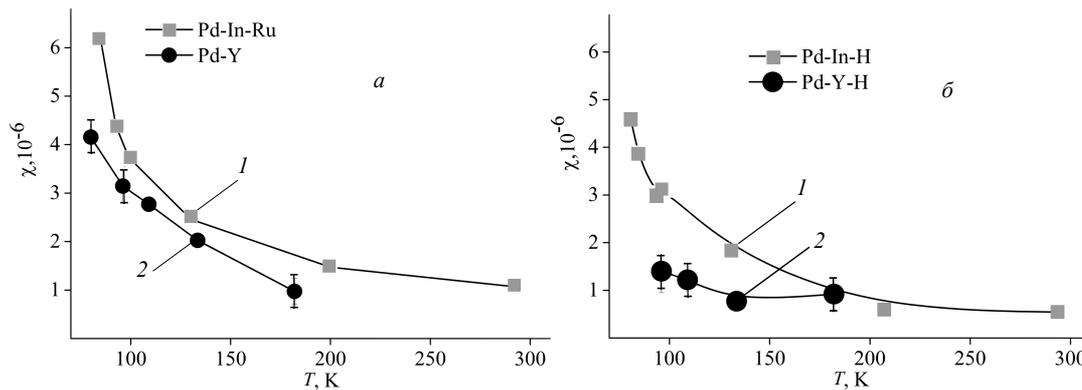


Рис. 4. *а* — Изменение модуля магнитной восприимчивости образцов во внешнем магнитном поле в 8 кЭ перед их гидрированием в зависимости от температуры: 1 — результаты для сплава $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}$, 2 — для сплава $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}$; *б* — изменение магнитной восприимчивости гидрированных мембранных сплавов в зависимости от температуры

восприимчивости сплава $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}$ в гидрированном состоянии составила $(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-6}$, для сплава $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}$ — $(4.8 \pm 0.1) \times 10^{-6}$.

Стоит отметить, что результаты, полученные по сплавам $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}\text{H}_x$ и $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}\text{H}_x$, схожи с результатами по системам Pd–H, (Pd–Pt–H) [16, 17]. Магнитная восприимчивость, определенная при 297 К, при гидрировании металлических образцов до 0.28 (0.31) долей водорода изменяется практически вдвое в сторону уменьшения по сравнению с ее величиной для негидрированных состояний Pd и Pd–Pt (погрешность измерений в работах [16, 17] не приведена). В случае $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}\text{H}_x$ уменьшение этой величины после гидрирования сплавов, по сравнению с величиной для негидрированных состояний, составило 1.2 раза, для сплава $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}\text{H}_x$ уменьшение магнитной восприимчивости более значительное — в 2 раза.

Авторы работы [17] объясняют понижение магнитной восприимчивости гидрированных систем следствием изменения электронного состояния валентной зоны палладия. Увеличение содержания водорода в палладии и палладий–платиновых сплавах вызывает повышение уровня Ферми и уменьшение плотности состояний на нем. Магнитная же восприимчивость пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми, поэтому уменьшается с увеличением содержания водорода.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}$ и $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}$ в состояниях до и после гидрирования, полученные при внешнем магнитном поле в 8 кЭ, показаны на рис. 4.

Видно, что магнитная восприимчивость, а следовательно и намагниченность сплавов обоих составов, падает с повышением температуры, но ход изменений различен. В случае сплава $\text{Pd}_{93.90}\text{In}_{5.64}\text{Ru}_{0.46}$ изменение магнитной восприимчивости с повышением температуры более близко к гиперболической зависимости, а в случае сплава $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}$ — к линейной. Учитывая, что повышение температуры является фактором разупорядочения для металлических систем, полагаем возможным заключение, что на результаты эксперимента оказали влияния различия процессов порядок–беспорядок в сплавах.

После гидрирования образцов в идентичных условиях (300°C–16 атм) измерения магнитной восприимчивости мембранных сплавов выявили более существенные различия в изменении этой величины (рис. 4). В присутствии водорода в кристаллической решетке сплавов заметно уменьшение абсолютных значений магнитной восприимчивости при схожих температурах (рис. 4, б). При этом для сплава $\text{Pd}_{91.51}\text{Y}_{8.49}$ установлены более существенные изменения.

В настоящей работе детально не рассматривается степень насыщения сплавов водородом и структур-

ные изменения при этом, так как важен иной аспект исследований, а именно изменение намагниченности образцов при гидрировании в идентичных условиях. Полагаем значимым результатом работы установление отличия кривых намагниченности сплавов Pd_{93.90}In_{5.64}Ru_{0.46} и Pd_{91.51}Y_{8.49} от аналогичных для нелегированного палладия [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведено исследование структурно-фазового состояния и магнитных свойств мембранных сплавов Pd_{91.51}Y_{8.49} и Pd_{93.90}In_{5.64}Ru_{0.46} до их гидрирования из газовой среды.

Установлено, что, в зависимости от сорта атомов легирования палладия, возможно получение как понижения магнитной восприимчивости мембранного сплава по сравнению с палладием, так и повышение этого показателя.

Выявлено влияние водорода на изменение магнитной восприимчивости мембранных сплавов в диапазоне температур 50–300 К.

Авторы выражают благодарность профессору Виктору Николаевичу Вербецкому и сотрудникам лаборатории энергоёмких и каталитически активных веществ химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C.W.* // *Platinum Metals Rev.* 1983. **27**, Is. 4. P. 157.
2. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* // *Platinum Metals Rev.* 2011. **55**, Is. 1. P. 3.
3. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2015. **47**. P. 540.
4. *Sharma B., Kim J.S.* // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2017. **42**. P. 25446.
5. *Thakur J.S., Prakasam H.E., Linfeng Zh., et. al.* // *Phys. Rev. B.* 2007. **75**. P. 075308.
6. *Peters T.A., Carvalho P.A., van Wees J.F. et. al.* // *J. Membrane Science.* 2018. **563**. P. 398.
7. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // *Crystal Research and Technologie.* 2020.
8. *Tantardini Ch., Oganov A.R.* // *Nature Communic.* 2021. **12**, Is. 1. P. 2087.
9. *Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B. et. al.* // *Pure and Applied Chem.* 2013. **85**, Is. 5. P. 1047.
10. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: изд-во МГУ, 1978.
11. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. 3: кн. 1.*
12. *Акимова О.В.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2020. № 1. С. 68.
13. *Harris I.R., Norman M.* // *J. the Less-Common Metals.* 1968. **15**. P. 285.
14. *Itakura M., Kuwano N., Oki K.* // *J. Alloys and Compounds.* 1993. **192**. P. 245.
15. *Hughes D.T., Evans J., Harris I.R.* // *J. the Less-Common Metals.* 1980. **74**. P. 255.
16. *Jamieson H.C., Manchester F.D.* // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1972. **2**. P. 323.
17. *Hara M., Sakurai J., Akamaru S., et. al.* // *Materials Transactions.* 2006. **47**. P. 2373.
18. *Papaconstantopoulos D.A.* [Handbook of the Band Structure of Elemental Solids From Z=1 To Z=112.](#) Springer New York Heidelberg Dordrecht London, Second Edition.
19. *Shchukin V.A., Bimberg D.* // *Rev. Mod. Phys.* 1999. **71**. P. 1125.
20. *Carlo Russo G., Smereka P.* // *J. Computational Physics.* 2006. **214**. P. 809.

Effect of Doping Elements on Magnetic Properties of Palladium-Based Membrane Alloys

O. V. Akimova^{1,a}, Yu. A. Ovchenkova^{1,a}, R. D. Svetogorov^{2,c}, N. R. Roshan^{3,d}

¹*Department of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow, 119991, Russia*

²*National Research Center «Kurchatov Institute». Moscow, 123182, Russia*

³*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Russian Academy of Sciences. Moscow, 119334, Russia*
E-mail: ^aakimova@physics.msu.ru, ^bovchenkova@mail.ru, ^crdsvetov@gmail.com, ^droshanat@mail.ru

The structural and phase state of palladium-based alloy samples is studied by precision X-ray diffraction using synchrotron radiation (SR). The samples are hydrogenated from the gas phase at 300°C–16 atm. The magnetization of the original and hydrogenated samples is measured in fields up to 1 T in the temperature range from 77 to 300 K. It is found that all compositions have a small magnetic moment, which varies with temperature and magnetic field. The magnetization of both unhydrogenated and hydrogenated samples in an external increasing magnetic field increases, which is typical for paramagnets. The type of palladium doping element significantly affects the changes in the magnetic susceptibility of membrane alloys.

Keywords: palladium-based alloys, hydrogen, magnetic susceptibility, X-ray diffraction.

PACS: 81.20.Rs, 60.10.Nz.

Received Received 31 May 2022.

English version: [Moscow University Physics Bulletin. 2022. 77, No. 5. Pp. 770–775.](#)

Сведения об авторах

1. Акимова Ольга Владимировна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: akimova@physics.msu.ru.
2. Овченкова Юлия Викторовна — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: ovchenkova@mail.ru.
3. Роман Дмитриевич Светогоров — инженер-исследователь; e-mail: rdsvetov@gmail.com.
4. Наталия Робертовна Рошан — ст. науч. сотрудник; тел: (499) 135-94-86; e-mail: roshanat@mail.ru.