

05;12

©1995 г.

ГЕНЕРАЦИЯ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНОГО DD СИНТЕЗА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$ В ОКРЕСТНОСТИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

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

Институт физической химии РАН,

117915, Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 12 июля 1994 г.

В окончательной редакции 23 февраля 1995 г.)

Обнаружена воспроизводимая генерация нейтронов и трития в керамических образцах высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) типа 1–2–3, насыщенных дейтерием электрохимическим способом. Эмиссия нейтронов интенсивностью $n = 0.42 \pm 0.05$ нейтрон/с (~ 30 нейтрон/переход) на образцах с концентрацией дейтерия $N_D \sim 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ наблюдается в интервале температур $\Delta T = 88-93$ К, что совпадает с положением резистивного сверхпроводящего перехода и превосходит значения естественного нейтронного фона в 2–3 раза. В температурных интервалах, лежащих вне ΔT , превышение над фоном отсутствует. Для образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$ наблюдается также образование трития, количество которого возрастает пропорционально числу циклов нагрев-охлаждение. Скорость генерации трития достигает значения $4 \cdot 10^8$ атомов Т³ на переход. Обсуждаются возможные механизмы инициирования реакций ядерного DD синтеза в дейтерированных ВТСП, связанные с а) спонтанной поляризацией при переходе через T_C ; б) экранированием дейтронов, упорядоченно расположенных в решетке ВТСП при образовании куперовских пар (биполяронов); в) ускорением дейтронов решетки в процессе ее поляризации и при растрескивании образцов.

Введение

К настоящему моменту времени наличие аномальных ядерных эффектов в дейтерийсодержащих конденсированных средах является в достаточной степени подтвержденным и обоснованным. Вместе с тем складывается впечатление, что исследования процессов холодного ядерного синтеза (ХЯС) в традиционных экспериментах, которыми являются электролиз и насыщение палладия и титана дейтерием из газовой фазы [1–4], уже не могут дать новой информации о природе эффекта, а также о путях повышения его воспроизводимости. Это

связано с отсутствием надежного контроля за параметрами исследуемых систем в процессе дейтерирования металлов. Очевидно, что в каждом эксперименте эти параметры будут меняться, вследствие чего результаты экспериментов не оправдывают ожиданий с точки зрения воспроизводимости генерации ядерных излучений.

Ранее [5,6] нами было показано, что воспроизводимых результатов по инициированию реакций ХЯС можно добиться на образцах монокристаллов DKDP с заведомо контролируруемыми параметрами в процессе фазового перехода параэлектрик-сегнетоэлектрик. Поскольку такие переходы сопровождаются ориентацией доменов и высвобождением сильных электрических полей вблизи T_C , то привязка к температуре T_C дает возможность надежно контролировать процессы ХЯС, однозначно увязывая их с фазовым переходом, чего сложно достигнуть в металлических дейтеридах [1-4].

Отметим, что дейтерий в кристаллической решетке DKDP находится изначально в упорядоченном состоянии, определяемом структурой кристалла. Это обстоятельство, на наш взгляд, является одним из важнейших отличий систем подобного типа от дейтерированных металлов, где добиться упорядочения дейтерия весьма сложно [7]. Существуют также и другие системы, в которых реализуются фазовые переходы (квазисегнетоэлектрические) при одновременной возможности упорядочения дейтерия и включения в рассмотрение мощных процессов электронного экранирования дейтронов в решетке. К таким системам относятся дейтерированные высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), обладающие комплексом уникальных свойств с точки зрения реализации процессов ХЯС. Во-первых, в ВТСП реализуется сверхпроводящий фазовый переход, приводящий к образованию куперовских пар носителей заряда и, таким образом, к экранированию дейтронов [8,9]. Во-вторых, при переходе через T_C наблюдается динамическая поляризация решетки ВТСП [10], приводящая к спонтанной макрополяризации образцов [11,12]. В-третьих, существует возможность упорядоченного расположения дейтронов в решетке ВТСП, например внутри кислородных вакансий, поскольку сами эти вакансии заведомо упорядочены [9]. И наконец, было показано [13], что сверхпроводящий переход в ВТСП может сопровождаться эмиссией заряженных частиц (электронов и положительных ионов).

Совокупность данных свойств ВТСП позволила авторам предположить, что при контролируемом дейтерировании специально подготовленных образцов 1-2-3 при прохождении T_C в них могут наблюдаться воспроизводимые процессы ХЯС.

Начало исследования ХЯС в дейтерированных образцах ВТСП следует отнести к 1990-1992 гг. [14-16]. В этих работах было обнаружено, что керамические образцы 1-2-3 в процессе термоциклирования в интервале 77-300 К генерируют нейтронные потоки малой интенсивности. Помимо плохой воспроизводимости результатов экспериментов и отсутствия надежного контроля содержания дейтерия в матрице ВТСП в [14-16] не удалось точно идентифицировать температурные положения нейтронных вспышек при охлаждении и нагреве образцов. Поэтому вопрос о связи эмиссии нейтронов со сверхпроводящим фазовым переходом не обсуждался. Кроме того, измерения кинетики на-

копления трития в дейтерированных ВТСП вообще не проводились. Поэтому вопрос о природе процессов ХЯС в ВТСП остается открытым.

В настоящей работе с целью преодоления обстоятельств, ведущих к неоднозначному толкованию экспериментов, осуществлено контролируемое насыщение образцов ВТСП дейтерием электрохимическим методом и определен ряд их электрофизических параметров. В результате, как будет показано ниже, удалось достаточно четко идентифицировать положение нейтронных вспышек вблизи T_C в зависимости от степени дейтерирования ВТСП, а также оценить скорость генерации трития в дейтерированных образцах ВТСП при их термоциклировании.

Экспериментальные методы

В работе использовали плотные ($\rho \sim 6.0 \text{ г/см}^3$) горячепрессованные при давлении $P = 5 \text{ кбар}$ (текстурированные) образцы керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{D}_\delta$ ($\delta \sim 0.1$) в виде таблеток диаметром 8.5 мм и толщиной 1 мм. Вся партия ВТСП образцов (50 штук) изготавливалась одновременно. Таблетки 1–2–3 были строго рентгенооднородными и имели $T_C = 92 \text{ К}$. С целью дозированного насыщения образцов ВТСП дейтерием и во избежании их деградации таблетки предварительно подвергались вакуумному напылению палладием (чистоты 99.99%) по всей поверхности до толщины $\sim 2000 \text{ \AA}$. Для контроля достоверности экспериментальных данных по нейтронам и тритию применяли идентичные используемым ВТСП образцы керамики, покрытые слоем Pd, предварительно отожженные в вакууме $\sim 10^{-6} \text{ Тор}$ при температуре 700 К и не обладающие сверхпроводимостью при $T > 77 \text{ К}$. Дейтерирование таблеток осуществляли с помощью электролиза (электролит — 1 М раствор NaOD в D_2O чистотой 99.9%, анод Pt) в ячейке замкнутого типа с разделенными катодным и анодным пространствами при фиксированной плотности тока $j = 5 \text{ мА/см}^2$ и $T = 300 \text{ К}$ в течение заданных промежутков времени в интервале 1–30 мин. Контактное покрытие таблеток, покрытых Pd и служивших в качестве катода с отрицательным полюсом источника тока, осуществлялось с помощью золотых омических контактов прижимного типа.

Абсолютные значения концентрации дейтерия, поглощенного образцами ВТСП, определяли с помощью вакуумно-термодесорбционного метода при температуре 400°C и остаточном давлении 10^{-6} Тор [17,18]. Резистивные характеристики образцов ВТСП в зависимости от степени их дейтерирования в интервале температур 78–300 К исследовали с помощью четырехзондового метода с использованием индиевых омических контактов после шлифовки (удаления) слоя металлического Pd. Изменение степени текстурирования таблеток ВТСП в процессах насыщения дейтерием и термоциклирования контролировали с помощью рентгенографии на дифрактометре ДРОН-2 (λ_{Cu}) по изменению интенсивностей рефлексов вида (001) на рентгенограммах образцов.

Для проведения нейтронных измерений образцы помещали в толстостенный латунный криостат, оснащенный прижимным устройством, термопарой и обогревательной спиралью [19]. После достижения $T = 78 \text{ К}$ и выдержки в течение времени $\tau = 5 \text{ мин}$ при этой температуре

образец подвергался нагреву в линейном режиме со скоростью 0.1 K/s до заданных температур. Погрешность термопары составляла $\pm 0.2 \text{ K}$. Криостат располагался в непосредственной близости (на расстоянии $2 \pm 1 \text{ см}$) от детектора нейтронов.

Для определения изменений концентрации трития в процессе многократных прохождений T_C образцами ВТСП дейтерированные таблетки при атмосферном давлении воздуха помещали в стеклянные ампулы объемом 2 см^3 , изготовленные из молибденового стекла, которые затем запаивали, не допуская нагрева образцов. Все ампулы изготавливали из одной цельной стеклянной трубки. Термоциклирование ампул, содержащих таблетки ВТСП, дейтерированные электролитически в течение $\tau = 6 \text{ мин}$ при $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ осуществляли путем замораживания их до температуры жидкого азота с последующим отогревом до комнатной температуры. Всего было проведено 3 серии термоциклов, содержащих соответственно 20, 50 и 100 процедур охлаждения-нагрев. В качестве контрольных использовали 2 вида экспериментов. В первом исследовались образцы дейтерированных ВТСП, запаиваемые в ампулы и не подвергавшиеся термоциклированию. Во втором виде контрольных экспериментов проводилось термоциклирование образцов, не обладающих сверхпроводящими свойствами при $T > 77 \text{ K}$ (100 циклов).

Регистрацию нейтронов осуществляли с помощью блока из 7 пропорциональных счетчиков нейтронов NWI-62 (B^{10}F_3), помещенных в бак с вакуумным маслом, покрытый кадмиевым листом толщиной 1 мм. Согласно калибровочным измерениям с Cf^{252} источником нейтронов интенсивностью $4.0 \pm 1.1 \cdot 10^2 \text{ н/с}$ в 4π , помещаемого на место криостата с образцом, эффективность детектора нейтронов в данной геометрии составила $2.9 \pm 0.5\%$. Детектор нейтронов и криостат с образцами были размещены внутри пассивной защиты из полиэтилена толщиной 150 мм с целью снижения уровня естественного нейтронного фона. Работа проводилась с использованием вытяжной вентиляции и автономного контура заземления системы регистрации при фиксированной относительной влажности $\sim 40\%$ в отсутствие колебаний атмосферного давления. Использовали мониторинг амплитуды и формы импульсов, поступающих на детектор при экспозиции образцов. Эти параметры сравнивали непрерывно с аналогичными параметрами импульсов от Cf^{252} источника нейтронов, которому соответствовал счет в 12–31 каналах амплитудного анализатора АИ-256-6 (амплитуда импульсов $0.2\text{--}0.4 \text{ В}$, длительность 1 мкс).

Измерения интенсивности естественного нейтронного фона осуществляли до, в процессе и после проведения экспериментов с образцами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{D}_y$. Значения естественного фона за большие промежутки времени составили $N_b = 0.012 \pm 0.003 \text{ отсч./с}$. Флуктуации нейтронного фона за время $\sim 1 \text{ ч}$ в экспозиции не превышали 2σ . Естественный нейтронный фон за промежутки времени $\Delta t = 1 \text{ ч}$ хорошо описывался Пуассоновым распределением случайных событий (см. ниже) и поэтому не мог быть инициирован посторонними периодическими "нейтронopodobными" сигналами (неконтролируемой радиоактивностью среды, электромагнитными наводками большой амплитуды и т.п.).

Для повышения достоверности измерений нейтронного потока были проведены контрольные эксперименты, включающие в себя измерение интенсивности нейтронных событий в следующих случаях: 1) пустой криостат — термоциклирование вблизи T_C ; 2) отожженные образцы ВТСП, не сверхпроводящие при $T > 77$ К и насыщенные дейтерием ($\tau = 6$ мин), — термоциклирование вблизи T_C ; 3) ВТСП образцы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$ — термоциклирование вне окрестностей T_C (для каждого значения “ y ” свое температурное положение). Для каждого вида контрольных экспериментов было проведено не менее 100 циклов нагрев-охлаждение, как и для тестируемых в окрестностях T_C ВТСП образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$.

Эксперименты по определению изменений концентрации трития в образцах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$ проводили с использованием жидкостной сцинтилляции на установке “Бета-1” с эффективностью 25% [6]. Ампулы с образцами вскрывались в специальной камере, после чего газ, содержащийся в ампуле, продувался аргоном через барботер с водой (H_2O). Стекло ампул нагревали в реакторе (при $t = 400^\circ C$ в течение 1 ч), продуваемом аргоном, который затем также продувался через барботер с водой. Палладированные образцы дейтерированных керамик 1–2–3 нагревали в реакторе до температуры $t = 450^\circ C$ в течение 1 ч. При этом выделяемый газ захватывался носителем Ag и барботировался через воду. После барботирования в пробы H_2O добавлялся сцинтиллятор ЖС-8И. Калибровку установки “Бета-1” осуществляли с помощью стандартного метрологического источника тритиевой воды T_2O .

Экспериментальные результаты

Эксперименты показали, что образцы ВТСП керамики достаточно легко насыщаются атомарным дейтерием. Заметное отклонение концентрации дейтерия в таблетках от теоретической наблюдаются лишь при больших временах дейтерирования $\tau \gg 10$ мин (рис. 1, кривые 1, 2). Данные по измерению концентрации дейтерия в образцах позволяют в первом приближении оценить кинетику уменьшения концентрации кислорода в решетке ВТСП в грубом предположении о наличии полного

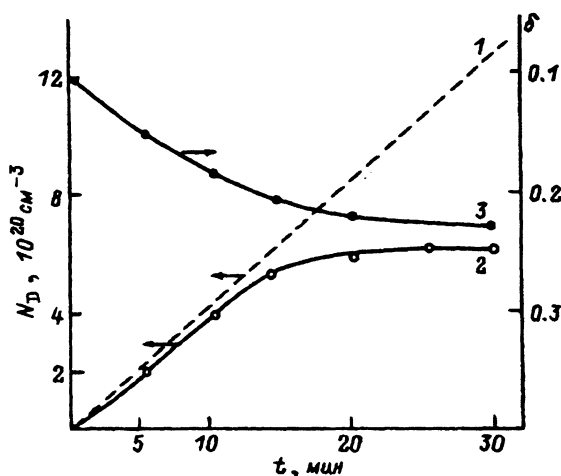
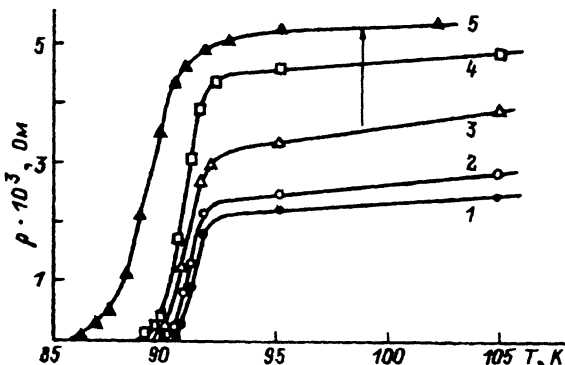


Рис. 1. Кинетические кривые дейтерирования (1, 2) и замещения кислорода дейтерием (3) в образце ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{6.9}$.

1 — концентрация атомарного дейтерия в образце, измеренная термодесорбционным методом; 2 — концентрация дейтерия в образце, оцененная по количеству перенесенного заряда в процессе электролиза за время τ ; 3 — изменение концентрации кислорода δ в образце ВТСП в процессе дейтерирования.

Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$, дейтерированных с помощью электролиза.

Время электролиза $\tau = 1$ (1), 6 (3), 8 (4); 2 — исходный (недейтерированный) образец $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$; 5 — образец, соответствующий кривой 3, после 100 циклов нагрев-охлаждение (5).



замены кислорода дейтерием [14-16]. Как видно из рис. 1 (кривая 3), уменьшение концентрации кислорода в таблетках при дейтерировании по сравнению с его исходным содержанием незначительно ($\delta \sim 0.2$). Аналогичная зависимость изменения концентрации кислорода при наводороживании керамик 1-2-3 из газовой фазы наблюдалась в работе [18]. На рис. 2 представлены температурные зависимости резистивных характеристик образцов ВТСП, дейтерированных в течение различных промежутков времени. Эти характеристики при увеличении времени дейтерирования претерпевают значительные изменения, что находит отражение в уменьшении температуры нулевого сопротивления с увеличением концентрации дейтерия N_D , а также в увеличении ширины перехода ΔT . Последнее обстоятельство, как показали данные рентгенографических исследований, связано с увеличением степени аморфизации образцов примерно пропорционально увеличению N_D (рис. 3). При больших временах электролиза происходит практически полная потеря исходной текстуры ВТСП образцов, что отражается в систематическом завышении величины рефлексов (001) на рентгенограммах образцов (рис. 3).

Эксперименты показали также, что в процессе многократных термоциклирований (после 100 циклов нагрев-охлаждение) концентрация дейтерия в образцах уменьшается в 2-3 раза, что обусловлено, по-видимому, нарушением сплошности палладиевого покрытия. Кроме того, после 100 циклов нагрев-охлаждение наблюдается резкий рост

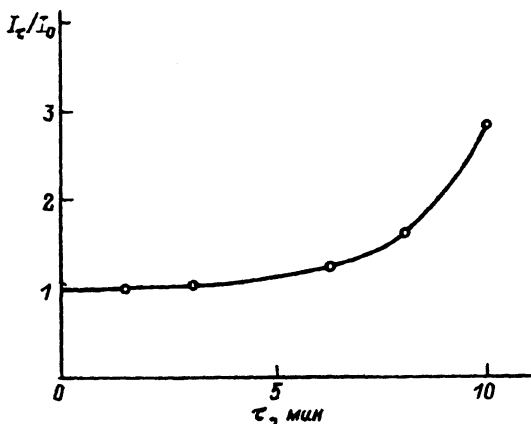


Рис. 3. Зависимость степени текстурирования от времени электролиза τ .

I_τ — средняя величина интенсивности рефлексов вида (001) в зависимости от времени электролиза τ на рентгенограммах образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$; I_0 — средняя величина интенсивности рефлексов (001) для исходных (недейтерированных) образцов ВТСП.

степени аморфизации образцов, следствием чего является сильное размывание сверхпроводящего перехода (рис. 2, кривая 5). В связи с обнаруженной потерей дейтерия и аморфизацией образцов при многократных термоциклированиях для повышения точности нейтронных измерений целесообразно стало подготавливать по 5 образцов с одним временем дейтерирования. Таким образом, для экспозиции в суммарных 100 циклах нагрев-охлаждение использовали 5 образцов, каждый из которых циклировался примерно по 20 раз без заметных потерь дейтерия.

Данные, полученные в ходе экспериментов по регистрации нейтронов, представлены в табл. 1. Отметим, что поступление нейтронных импульсов на детектор было жестко привязано к изменению температуры образца, фиксируемого термопарой. Поэтому удавалось достаточно точно выделить участки в пределах исследуемых температурных интервалов, в которых наблюдалась максимальная скорость счета интенсивности нейтронных событий. Счет нейтронов в контрольных экспериментах (1-3) в пределах статической достоверности не превышает значений естественного нейтронного фона. На рис. 4 (кривая 1) представлено распределение множественности нейтронных событий для дейтерированных в течение $\tau = 6$ мин контрольных образцов (несверхпроводящих) в интервале регистрации $\Delta t = 60$ с, соответствующих среднему времени прохождения температурной области $\Delta T = 88-93$ К. Это распределение имеет вид распределения Пуассона вида $n_i = N \mu^i e^{-\mu} / i!$, где $i = 0, 1, 2, \dots$; N — число интервалов. Таким образом, нейтронный фон в контрольных экспериментах ничем не отличается от космического. Напротив, для образцов ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$, дейтерированных также в течение 6 мин в интервале

Таблица 1. Параметры эмиссии нейтронов при переходе через T_C (100 циклов нагрев-охлаждение) в образцах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$, насыщенных дейтерием с помощью электролиза в течение различных промежутков времени τ

τ , мин	ΔT , К	$\bar{N} \cdot 10^{-2}$, отсч./с	n , н/с	$\Sigma n / \Delta T$, нейтрон	t , с (время экспозиции)
2	90-95	1.2 ± 0.4	-	-	5972
	78	1.2 ± 0.2	-	-	25721
6	88-93	2.4 ± 0.3	0.42 ± 0.05	26.2 ± 3.3	5860
	83-88	1.2 ± 0.7	-	-	5957
	93-98	1.2 ± 0.4	-	-	5856
	78	1.4 ± 0.5	0.08 ± 0.04	-	25000
8	80-85	2.6 ± 0.3	0.46 ± 0.05	31.1 ± 3.6	5950
	85-90	1.1 ± 0.3	-	-	5821
	78	1.46 ± 0.45	0.09 ± 0.03	-	25128
10	80-85	1.3 ± 0.3	-	-	5962
	78	1.5 ± 0.5	0.10 ± 0.03	-	25080
6 (не ВТСП)	88-93	1.2 ± 0.3	-	-	5958
	78	1.2 ± 0.4	-	-	25140

Примечание. $n = (\bar{N} - N) / E$, где $N = 0.012 \pm 0.003$ отсч./с — уровень фона, E — эффективность детектора.

88–93 К, наблюдается 2–3-кратное превышение над естественным фоном с достоверностью $L > 7\sigma$. В то же время в интервалах 80–85 и 95–100 К для этого же образца превышение над фоном не зарегистрировано. Амплитудный спектр нейтронов от образца 1–2–3, дейтерированного $\tau = 6$ мин в интервале 88–93 К, находится в хорошем соответствии с амплитудным спектром источника Cf^{252} (канал 131–31, максимум в канале 17). Форма и длительность импульсов, поступающих на детектор от данного образца в интервале $\Delta T = 88–93$ К, близки к аналогичным параметрам импульсов от источника, что служит еще одним доказательством реального существования генерации нейтронов в дейтерированных ВТСП образцах в окрестности T_C . На рис. 4 (кривая 2) представлена гистограмма распределения множественности нейтронных событий для образцов 1–2–3, дейтерированных в течение $\tau = 6$ мин в температурном интервале 88–93 К. Сравнение этой гистограммы с фоновым распределением (рис. 4, кривая 1) указывает на явное наличие эффекта, поскольку гистограмма ВТСП образца содержит события с множественностью ($i = 4, 5$), вероятность присутствия которых в фоне в течение времени регистрации $\Delta t = 60$ с весьма мала. Из табл. 1 также следует, что воспроизводимый эффект в температурном интервале $\Delta T = 80–85$ К ($L = 9\sigma$) наблюдается на образцах 1–2–3, дейтерированных в течение $\tau = 8$ мин. В интервале 88–93 К для этого образца превышение над фоном отсутствует. В то же время незначительный эффект был зарегистрирован для данных образцов при азотной темпе-

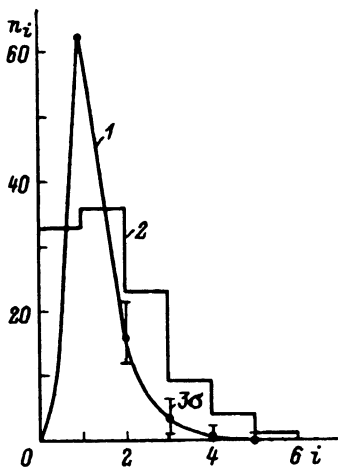


Рис. 4. Распределение числа нейтронных событий n_i в зависимости от их множественности i для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{D}_y$, соответствующее временному интервалу $\Delta t = 60$ с при переходе через T_C (88–93 К) для 100 термоциклов нагрев-охлаждение (1), и распределение Пуассона, описывающее распределение нейтронных событий в том же временном (температурном) интервале для образцов, не обладающих ВТСП свойствами (дейтерированных в течение $\tau = 6$ мин) (2).

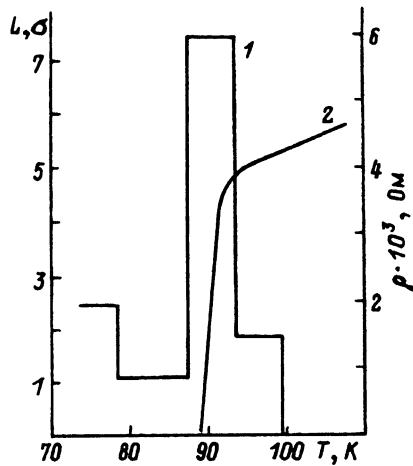


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности эмиссии нейтронов (эффект за вычетом космического нейтронного фона), значение L , уровень превышения над фоном в единицах σ для образцов ВТСП, насыщенных дейтерием в течение $\tau = 6$ мин (1), и температурная зависимость электросопротивления ВТСП образца, насыщенного дейтерием в течение $\tau = 6$ мин (2).

ратуре ($T = 78 \text{ K}$) за 100 экспозиций по 5 мин. Для образцов ВТСП со временем дейтерирования $\tau < 5$ мин эффект отсутствует в интервалах температур, соответствующих T_C . То же относится и к образцам со временем дейтерирования $\tau > 10$ мин. Однако в последнем случае при температуре $T = 78 \text{ K}$ наблюдается малое, но достоверное превышение над фоном (табл. 1).

Таким образом, в электролитически дейтерированных ВТСП керамиках, обладающих ярко выраженной текстурой, наблюдается генерация нейтронов при концентрации поглощенного в них дейтерия $N_D = 2-4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1, кривая 2). При этом для образцов с концентрацией дейтерия $N_D = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ существует ярко выраженная корреляция между сверхфоновым счетом нейтронов и температурным положением сверхпроводящего перехода (рис. 5, кривая 1, 2). В этом случае за время прохождения сверхпроводящего перехода генерируется ~ 30 нейтрон/переход, что приводит к значению выхода DD реакции $\lambda_{DD} \sim 10^{-19} \text{ с}^{-1}$ на пару дейтронов.

Данные по концентрации трития, накопленного в дейтерированных образцах ВТСП в процессе термоциклирования, а также в контрольных образцах, представлены в табл. 2. Стекло, из которого изготовлены ампулы, а также атмосфера контрольных ампул не демонстрируют превышения над фоновым счетом по тритию. В то же время в самих контрольных образцах (как циклированных, так и нециклированных) содержатся измеримые количества трития (соответственно $2.0 \pm 0.2 \cdot 10^9$ и $2.2 \pm 0.3 \cdot 10^9$ атомов $T^3/\text{г}$). В несверхпроводящих контрольных образцах, дейтерированных в течение $\tau = 6$ мин, значительных изменений концентрации трития в зависимости от числа термоциклов не наблюдается, так что содержание трития в исходных контрольных образцах и в образцах, циклированных 100 раз, практически остается одинаковым. Данные, полученные для контрольных образцов, лишний раз подтверждают отсутствие процессов ХЯС в ВТСП в отсутствие перехода через T_C , а также в образцах, не обладающих сверхпроводимостью.

В образцах, дейтерированных ВТСП ($\tau = 6$ мин), подвергавшихся термоциклированию в интервале 78–300 К, концентрация трития претерпевает значительные изменения по сравнению с исходной. При этом содержание трития в стекле и атмосфере ампул весьма мало и остается практически без изменений при возрастании числа термоциклов. Этот результат резко отличается от результатов, полученных для кристаллов DKDP [6], где основной избыток трития наблюдался

Таблица 2. Изменение концентрации 3T в образцах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_x$ (время дейтерирования $\tau = 6$ мин) при переходе через T_C в зависимости от числа циклов нагрев-охлаждение

Номер образца	Вид образца	Число циклов	$N ({}^3T^3/\text{с}) \cdot 10^9$
1	ВТСП	0	1.9 ± 0.2
2	ВТСП	20	3.7 ± 0.3
3	ВТСП	50	14.0 ± 1.2
4	ВТСП	100	45.2 ± 4.3
5	не ВТСП	100	2.0 ± 0.3

именно в стекле и атмосфере ампул. В данном случае практически все изменение концентрации трития приходится непосредственно на сами образцы дейтерированных ВТСП. Так, за 100 термоциклов концентрация трития в образцах возрастает примерно в 20 раз по сравнению с исходной. Полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что в образцах ВТСП, дейтерированных в течение $\tau = 6$ мин, наблюдается генерация трития со скоростью, достигающей $\sim 4.5 \cdot 10^8$ атомов T^3 /на цикл, стимулированная фазовым переходом системы в сверхпроводящее состояние и обратно.

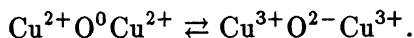
Таким образом, можно считать экспериментально доказанным наличие генерации продуктов ХЯС (нейтронов и трития) в окрестности T_C при термоциклировании ВТСП керамики 1-2-3, насыщенной дейтерием. При этом, так же как и в других экспериментах по ХЯС [19], наблюдается резкая асимметрия нейтронного и тритиевого каналов $n/T^3 \sim 10^{-7}$.

Обсуждение результатов

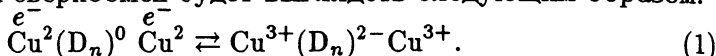
Рассмотрим возможные физические причины наблюдаемых эффектов. С этой целью прежде всего следует учесть, что метод электролитического насыщения образцов ВТСП дейтерием в отличие от насыщения их из газовой фазы под давлением [15,16] приводит к проникновению в решетку ВТСП атомарного дейтерия, а не его молекулярной формы, как это имеет место при создании газовой атмосферы. Атомарный дейтерий, обладая гораздо большей подвижностью, чем молекулярный, имеет тенденцию к частичному встраиванию в виде кластеров $(D_n)_i$ в кислородные вакансии, расположенные в аксиальных цепях базисных плоскостей ВТСП [19], образуя "соединение" $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}D_y$. В отличие от атомарного молекулярный водород стремится в первую очередь заполнить поры, границы зерен и другие макроскопические дефекты, расположенные в керамической матрице ВТСП.

Атомарный дейтерий, имплантированный в относительно небольших дозах, не препятствует ВТСП и даже может несколько увеличить значение T_C (рис. 2, кривая 1). При увеличении концентрации дейтерия в образцах ВТСП происходят значительное вытеснение кислорода из аксиальных цепей, а также сильная аморфизация кристаллической решетки и потеря текстуры керамикой. Данные изменения при увеличении концентрации дейтерия обусловлены образованием молекул D_2 , заполнением пор и конденсацией на межзеренных границах капель D_2O при соединении D_2 с кислородом, выделяющимся из решетки ВТСП. В результате при $\tau > 10$ мин кривая дейтерирования (рис. 1, кривая 2) начинает существенно отличаться от теоретической (рис. 1, кривая 1). Кроме того, такие процессы приводят к изменению стехиометрии образцов по кислороду, сильным искажениям решетки и поэтому влекут за собой изменение резистивных характеристик образцов (рис. 2), а при очень больших концентрациях дейтерия к полной потере свойств ВТСП [18]. Исходя из изложенных обстоятельств, будем считать, что при оптимальной концентрации дейтерия в ВТСП, которой соответствует значение $N_D \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^3$, его атомы могут упорядоченно располагаться в кислородных вакансиях в виде кластеров D_n , не препятствуя установлению ВТСП состояния.

Известно, что сверхпроводящий переход в перовскитоподобных ВТСП является квазисегнетоэлектрическим, т.е. связан со спонтанной макроскопической поляризацией керамики [11,12]. Этот процесс, наблюдаемый как флуктуационный [11], обусловлен переходом $\text{Cu}-\text{O}$ под решетки ВТСП в режим динамической поляризации, приводящей к появлению в ней заряженных слоев и формированию биполяронов (биэкситонов), ответственных за сверхпроводимость. С "химической" точки зрения [20] процесс перехода от режима локальных пар к режиму БКШ в ВТСП обычно связывают с передачей электронов от пары ионов Cu^{2+} на нейтральный кислород O^0 , влекущий за собой образование дырочной пары



Если в данной точке аксиальной цепи в базисной плоскости ВТСП произошло замещение O^0 на (D_n) , то в процессе сверхпроводящего перехода зарядовый сверхобмен будет выглядеть следующим образом:



При этом, как следует из выражения (1), электронная пара (биполярон) будет передана на дейтериевый микрокластер (D_n) , где $n \geq 2$. В результате должны наблюдаться мощные процессы экранирования кулоновского барьера дейтеронов, которые благоприятствуют их туннельному слиянию. Если учесть также, что на границе ВТСП и диэлектризованной фазы керамики в момент перехода значение спонтанной поляризации достигает $10^{-6}-10^{-5}$ кл./см² [11], т.е. соответствует электрическим полям 10^7-10^8 В/см, то можно положить, что относительно слабо связанные с решеткой дейтероны при термоциклировании вблизи T_C могут быть ускорены до энергий порядка нескольких десятков эВ на расстоянии, соизмеримом с параметром решетки, или до энергий в несколько кэВ при растрескивании образцов [21]. В предположении о наличии процессов экранирования при взаимодействии дейтеронов с такой энергией выход нейтронов в дейтеридах металлов оценивается как $\lambda_{\text{DD}} \sim 10^{-19}-10^{-23}$ с⁻¹ на пару дейтеронов [22]. С этой точки зрения наблюдаемый нами экспериментально выход нейтронов ($\lambda \sim 10^{-19}$ с⁻¹) можно признать вполне разумным, поскольку на сверхпроводящем переходе в ВТСП процессы экранирования выражены гораздо сильнее, чем в дейтеридах металлов.

Следует отметить, что в процессе установления режима динамической поляризации в ВТСП 1-2-3 происходит деформация решетки, сопровождающаяся увеличением расстояния Cu 1-04 и сжатием по оси Cu 2-02. В процессе таких деформаций в решетке будут возникать флуктуации упругой энергии, связанные с концентрированием энергии электрон-фононного взаимодействия [22,23] внутри отдельных кристаллитов. Эти возбуждения во многом аналогичны когерентным многофононным возбуждениям в обычных твердых телах и могут взаимодействовать с дейтеронами решетки [24]. Поскольку когерентные DD реакции протекают по "безнейтронному" каналу $d(d, T)p$, то превалирование канала наработки трития в дейтерированных ВТСП на сверхпроводящем переходе ($n/T \sim 10^{-7}$) может объясняться именно этими обстоятельствами [6].

Из приведенных данных следует, что сверхпроводящий фазовый переход в дейтерированных ВТСП можно рассматривать как "спусковой" механизм, стимулирующий инициирование DD реакций.

С увеличением значения $N_D > 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в образцах ВТСП (рис. 1) происходит увеличение дефектности, разориентация кристаллитов, аморфизация и т.п. процессы, приводящие к размыванию сверхпроводящего перехода (рис. 2) и уменьшению значения критического тока. В результате процессы эмиссии нейтронов и резистивный сверхпроводящий переход перестают коррелировать. Аналогичные эффекты наблюдались в [11,12] при аморфизации ВТСП образцов (многократном термоциклировании), когда происходят ослабление спектров спонтанной поляризации и сдвиг их в низкотемпературную область, но положение резистивного перехода T_C не меняется. Кроме того, в работах [13,25] в сильно дефектных образцах 1–2–3 глов-кривые эмиссии заряженных частиц и термолюминесценции имеют дополнительный максимум, расположенный ниже T_C ($T_{\text{max}} < 77 \text{ K}$), который свидетельствует об образовании в ВТСП дополнительной низкотемпературной сверхпроводящей фазы.

Действительно, уже для керамик со временем насыщения $\tau = 8$ мин наблюдается сильный сдвиг максимума нейтронной эмиссии в низкотемпературную область по отношению к его резистивному переходу (табл. 1; рис. 2, кривая 3). В то же время для образцов со временем насыщения $\tau > 10$ мин при $T > 78 \text{ K}$ эмиссия нейтронов отсутствует. В этих образцах наличие эмиссии нейтронов при температуре жидкого азота следует связать, очевидно, с образованием низкотемпературной ($T_C < 77 \text{ K}$) сверхпроводящей фазы [14,25], поскольку данные образцы сильно дефектны.

Для более детального выяснения механизма реакций ХЯС в дейтерированных ВТСП планируются дальнейшие исследования, в том числе с привлечением Vi -содержащих перовскитоподобных керамик и монокристаллов 1–2–3.

В заключение подчеркнем, что в настоящей работе впервые экспериментально обнаружена воспроизводимая генерация нейтронов и трития в ВТСП керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{D}_y$, дейтерированных электрохимическим методом (т.е. с контролируруемыми параметрами), наблюдаемая в процессе сверхпроводящего фазового перехода в окрестности T_C .

Авторы благодарны В.Б. Калинину за помощь в рентгенографических исследованиях, а также А.В. Стрелкову за стимулирующие дискуссии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-94-02-04895.

Список литературы

- [1] Fleischmann M., Pons S. // J. Electroanal. Chem. 1989. Vol. 262. P. 301.
- [2] Jones S.E., Palmer E.P., Czirr J.P. et al. // Nature. 1989. Vol. 338. P. 737.
- [3] De Ninno A., Frattolillo A., Lollobatista G. et al. // Europhys. Lett. 1989. Vol. 9. P. 211.
- [4] Menlove H.O., Fowler M.M., Garcia E. et al. // J. Fusion Energy. 1990. Vol. 9. P. 4.
- [5] Липсон А.Г., Саков Д.М., Калинин В.Б., Дерягин Б.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 12. С. 18–20.

- [6] *Linson A.G., Saikov D.M., Saunin E.I.* и др. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 6. С. 1241-1252.
- [7] *Альфельд Г., Фелькль И.* Водород в металлах. Т. 2. М.: Наука, 1983. С. 496.
- [8] *Bardeen J., Ginsberg D.M., Salamon M.B.* // Novel Superconductivity / Ed. S.A.Wolf, V.Z.Kresin. New York; London: Plenum Press, 1987. P. 333.
- [9] *Yang Zhongjin, Zhy Jie, Xu Yinghua* // J. Phys. C. 1987. Vol. 20. P. 843.
- [10] *Conradson S.D., Raistrick J.D.* // Science. 1989. Vol. 243. P. 1840.
- [11] *Muller V., Hucho C., De Groot K.* et al. // Sol. St. Commun. 1989. Vol. 72. P. 997.
- [12] *Линсон А.Г., Саиков Д.М., Громов В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. Вып. 7. С. 402-406.
- [13] *Линсон А.Г., Саиков Д.М., Громов В.В.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 16. С. 53-57.
- [14] *Celani F., Spallone A., Liberatori L.* et al. // Anomalous Nuclear Effects in Deuterium Solid Systems / Ed. S.E.Jones et al. AIP Conf. Proc. N 228. New York, 1991. P. 61.
- [15] *Celani F., Spallone A., Liberatori L.* et al. // II Annual Conf. on Cold Fusion. Como (Italy), 1991. P. 33.
- [16] *Линсон А.Г., Саиков Д.М., Топоров Ю.П.* и др. // ДАН СССР. 1991. Т. 321. № 5. С. 958-962.
- [17] *Линсон А.Г., Саиков Д.М., Ляхов Б.Ф., Дерягин Б.В.* // ДАН. 1993. Т. 329. № 3. С. 296-300.
- [18] *Takabatake T.* et al. // Physica C. 1989. Vol. 162. P. 9865.
- [19] *Царев В.А.* // УФН. 1991. В печати.
- [20] *Звездин А.К., Холмский Д.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 102-105.
- [21] *Линсон А.Г., Кузнецов В.А., Саиков Д.М., Громов В.В.* // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 9. С. 2501-2505.
- [22] *Takahashi H.* // Anomalous Nuclear Effects in Deuterium Solid Systems / Ed. S.E.Jones et al. AIP Conf. Proc. N 228. New York, 1991. P. 884.
- [23] *Давыдов А.С.* // УФЖ. 1989. Т. 34. № 9. С. 1295-1297.
- [24] *Hagelstein P.L.* // Anomalous Nuclear Effects in Deuterium Solid Systems / Ed. S.E.Jones et al. AIP Conf. Proc. N 228. New York, 1991. P. 734.
- [25] *Roth M., Halperin A., Katz S.* // Sol. St. Commun. 1988. Vol. 67. P. 105.
-