

05;11;12

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИМЕСНОЙ ФАЗЫ ДЕЙТЕРИЯ (ВОДОРОДА) И ЭМИССИЯ НЕЙТРОНОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ Pd/PdO

© А.Г.Липсон, Б.Ф.Ляхов, Д.М.Саков

Институт физической химии РАН,  
117915 Москва, Россия  
(Поступило в Редакцию 30 января 1995 г.)

Исследованы электрофизические свойства кластеров дейтерия (водорода) в гетероструктурах Pd/PdO:D<sub>x</sub>(H)<sub>x</sub> при  $x \sim 10^{-3}$ . С помощью методов измерения температурных зависимостей электропроводности в интервале 4.2–300 К и регистрации измерения объема образцов Pd/PdO в процессе наводороживания (разводороживания) установлено наличие на поверхности Pd металлизированных кластеров остаточного дейтерия (водорода), сильно связанных с линейными дефектами структуры на межфазной границе Pd/PdO. Обнаружена эмиссия нейтронов при механическом нагружении образцов Au/Pd/PdO, содержащих включения (кластеры) остаточного дейтерия на уровне примесей.

### Введение

Ранее в работах [1–3] нами было обнаружено, что в тонких гетероструктурах Au/Pd/PdO, насыщенных водородом (дейтерием) электрохимическим путем, происходит импульсное тепловыделение с энергией, превышающей в 2–5 раз затраты на электролиз. В случае использования образцов Au/Pd/PdO, насыщенных дейтерием, в наших работах [2,3], а также в [4,5] наблюдали эмиссию нейтронов, связанную с деформацией образцов, предшествующую тепловой вспышке и достигающую значения  $5 \cdot 10^2$  нейтр./импульс. Данные, полученные в [1–3], позволили сделать вывод о неядерной природе “избыточного” тепловыделения в гетероструктуре Au/Pd/PdO:D(H), связанного с “атомным” синтезом водорода (дейтерия) на межфазной границе Pd–PdO. В этом случае, однако, в тонком приповерхностном слое гетероструктуры Pd/PdO должны образовываться кластеры квазиметаллического водорода (дейтерия), при дезинтеграции которых и происходит тепловыделение за счет теплот атомизации протона, рекомбинации атомов

в молекулу  $H_2$  и последующего ее окисления до  $H_2O$ . В свою очередь эмиссия нейтронов, регистрируемая в образцах  $Au/Pd/PdO/D_x$ , может быть обусловлена фазовым переходом дейтерия в металлическое состояние при деформации образцов в результате значительного уменьшения расстояния между дейтеронами. Если гипотеза о реализации кластеров квазиметаллического состояния водорода (дейтерия) на межфазной границе  $Pd-PdO$  в гетероструктурах  $Au/Pd/PdO$  верна, то такие структуры должны обладать рядом необычных электрофизических свойств. Во-первых, при достаточно низких температурах образцы должны демонстрировать квазиметаллическое поведение электропроводности. Во-вторых, расстояние между протонами (дейтеронами), внедренными в кристаллическую решетку  $Pd/PdO$ , должно быть достаточно малым, так чтобы межатомное расстояние в кластерах водорода не превышало  $2r_B$  ( $r_B$  — боровский радиус водорода). В то же время вопрос о существовании металлического состояния водородной фазы в  $Pd$  до сих пор остается открытым.

В работах [6-9] высказывались предположения, что аномальные электрофизические свойства гидридов палладия состава  $PdH_x$  ( $0 < x < 1$ ) и, в частности, диамагнетизм при низких температурах и наличие сверхпроводящего перехода ( $T_0 = 11$  К) обусловлены формированием квазиметаллической фазы водорода. Однако экспериментальные подтверждения этих предположений отсутствуют, поскольку металлическая матрица в таких гидридах сама обладает высокой электропроводностью и парамагнитными свойствами, в то время как распределение водорода равномерно по всему объему образца. В отличие от обычных гидридов (дейтеридов) палладия, как показано нами в [1-3], вследствие наличия потенциального барьера на границе  $Pd-PdO$  в гетероструктурах типа  $Pd/PdO$  при наводороживании осуществляется контролируемый транспорт протонов через межфазную границу, что приводит к их накоплению в слое  $Pd-PdO$  толщиной несколько сот ангстрем. При этом в объеме металлического  $Pd$  (подложки) формирования гидридов практически не происходит. В этом случае в приповерхностном слое гетероструктуры водород (дейтерий) образует неравновесные кластеры, связанные с дислокационными перегибами-ступеньками (плотность ступенек составляет  $10^{11}$  см $^{-2}$  по данным электронной микроскопии). Как было показано в [10], такие системы в интервале температур 4.2-300 К обладают электропроводностью более высокой, чем аналогичные образцы неокисленного  $Pd$ , насыщенные водородом до той же концентрации. Вышеприведенные данные указывают на то, что наблюдение квазиметаллического состояния водорода (дейтерия) в гетероструктурах типа  $Pd/PdO$  гораздо более вероятно, чем в объемной фазе  $PdH_x$  ( $PdD_x$ ). С этой целью в работе исследованы температурные зависимости электропроводности образцов  $Pd/PdO:H(D)$  в интервале 4.2-300 К при различных концентрациях внедренного водорода (дейтерия), а также проведены точные измерения изменения длины образцов  $Pd/PdO$  в процессах наводороживания и разводороживания, позволившие оценить межатомное расстояние в кластерах водорода (дейтерия) и эмиссии нейтронов в образцах  $Au/Pd/PdO:D_x$  при  $x \sim 10^{-3}$  под нагрузкой 70 г/образец.

В качестве образцов в экспериментах по измерению электропроводности использовали Pd фольги (чистотой 99.9%) толщиной 17 мкм и площадью  $10 \times 5$  мм, отожженные в вакууме  $10^{-6}$  Тор в течение 2 ч при температуре  $600^\circ\text{C}$  и затем медленно охлажденные до комнатной температуры. В экспериментах по измерению эмиссии нейтронов и остаточного удлинения применяли образцы Pd фольги толщиной 30 мкм и размером  $40 \times 10$  мм, обработанные так же, как и тонкие образцы, и покрытые с одной стороны гальваническим Au [2]. Тонкие фольги применялись во избежание эффектов шунтирования измерительного тока металлическим Pd в экспериментах по измерению температурных зависимостей электропроводности. С целью формирования гетероструктур Pd/PdO отожженные в вакууме образцы Pd фольги подвергались дозированному окислению в воздушной атмосфере при температуре  $800^\circ\text{C}$ , в результате чего на поверхности палладия происходило формирование слоя PdO толщиной от  $200 \pm 40$  до  $1000 \pm 100 \text{ \AA}$  в зависимости от величины времени окисления. Насыщение образцов Pd/PdO водородом осуществлялось в процессе электролиза (плотность тока  $j = 10 \text{ мА/см}^2$ ) в 1 М растворе КОН в  $\text{H}_2\text{O}$ ; дейтерием в 1 М растворе NaOD в  $\text{D}_2\text{O}$  (чистотой 99.5%). При этом образцы Pd/PdO служили в качестве катода (анод Pt). После цикла наводороживания образцов до предельных значений отношения H/Pd, при котором еще не происходит формирования объемной  $\beta$ -фазы [1-3] (в нашем случае это отвечало составу Pd/PdO : H(D)<sub>0.63</sub>), и проведения соответствующих измерений осуществляли их электрохимическое разводороживание путем перемены полярности тока электролиза. Концентрация водорода (дейтерия) в образцах с высокой точностью измеряли с помощью термодесорбционного метода в вакууме  $10^{-6}$  Тор при температурах  $400^\circ\text{C}$  и выше. Измерение температурных зависимостей электросопротивления образцов в интервале 4.2-300 К осуществляли на постоянном токе  $I = 0.5 \text{ мА}$  четырехзондовым методом с использованием индиевых омических контактов прижимного типа [11]. Для регистрации in situ изменений длины (объема) образцов Pd/PdO в процессах их наводороживания и разводороживания использовали электромагнитный датчик перемещений с чувствительностью  $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ см/мВ}$ , разработанный в ИФХ РАН.

В экспериментах по регистрации нейтронов использовали образцы гетероструктуры Pd/PdO, покрытые слоем гальванического золота толщиной 0.1 мкм со стороны Pd, подвергнутые затем процедурам электрохимического дейтерирования с последующей термодесорбцией дейтерия при  $T = 400^\circ\text{C}$ . Образцы крепились на специальном штативе на расстоянии 2 см от детектора нейтронов. Для создания неравновесных условий (механических напряжений) в образце к его свободному концу подвешивался груз массой 70 г. Регистрация нейтронов осуществлялась с помощью блока из 7 пропорциональных счетчиков нейтронов NWI-62 ( $^{10}\text{BF}_3$ ), помещенных в бак с вакуумным маслом и покрытый кадмиевым листом толщиной 1 мм. Схема установки подробно описана в [1,3]. Согласно калибровочным измерениям с  $\text{Cf}^{252}$ , источником нейтронов с интенсивностью  $(3.0 \pm 0.5) \cdot 10^2 \text{ н/с}$  в 4л, по-

мешенным на место образца, эффективность детектора в данной геометрии составила  $E = 2.9 \pm 0.5\%$ . Работа проводилась с использованием вытяжной вентиляции и автономного контура заземления схемы регистрации нейтронов при фиксированной относительной влажности  $s \simeq 50\%$ . Измерения интенсивности естественного нейтронного фона осуществлялись до, в процессе и после проведения экспериментов с образцами Au/Pd/PdO:D(H). Значения естественного нейтронного фона за большие промежутки времени составили  $N_b = 0.012 \pm 0.003$  отсч./с. Флуктуации нейтронного фона за интервал  $\Delta t = 1$  ч не превышали  $2\sigma$ . В подавляющем большинстве в фоне регистрировались одиночные нейтронные события. Космический фон за большие промежутки времени хорошо описывался распределением Пуассона и поэтому не мог быть инициирован посторонними периодическими нейтроноподобными сигналами (неконтролируемым повышением активности среды, электромагнитными наводками большой амплитуды и т. п.).

### Экспериментальные результаты

Результаты измерения температурных зависимостей электросопротивления образцов Pd/PdO, Pd/PdO:H<sub>x</sub> и Pd/PdO:D<sub>x</sub> представлены на рис. 1. Зависимость  $\rho(T)$  для не содержащих водорода (дейтерия) образцов Pd/PdO с тонким оксидом  $h = 200 \text{ \AA}$  (рис. 1, кривая 1) имеет слабо спадающий с уменьшением температуры характер, что обусловлено, особенно при низких значениях температуры, влиянием металлической подложки (в данном способе измерений сопротивление гетероструктуры соответствует сопротивлению последовательно соединенных проводников Pd и PdO). В случае толстого оксида ( $h = 1000 \text{ \AA}$ ) влияние Pd подложки уменьшается, и поэтому сопротивление системы Pd/PdO при  $T \rightarrow 4.2 \text{ K}$  растет (рис. 1, кривая 6). Величина  $\rho$  при  $T = 300 \text{ K}$  для кривых 1 и 6 с учетом геометрии образцов соответствует значению удельного сопротивления  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , характерному для соединений PdO, синтезированных при  $T < 1000 \text{ K}$  [12]. Принципиально иное поведение демонстрируют зависимости  $\rho(T)$  для образцов

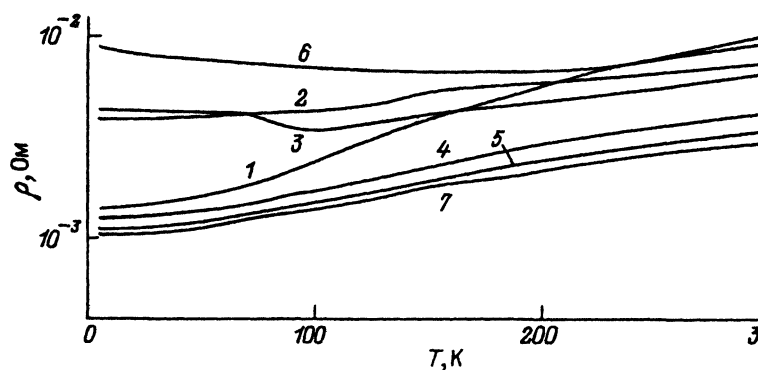


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления.

1 — Pd/PdO (толщина слоя PdO  $h = 200 \text{ \AA}$ ); 2 — Pd/PdO:H<sub>0.63</sub>; 3 — Pd/PdO:D<sub>0.63</sub> [22]; 4 — Pd/PdO:H<sub>0.63</sub> (разводороженный); 5 — Pd/PdO:D<sub>0.63</sub> (разводороженный); 6 — Pd/PdO:H<sub>0.63</sub> ( $h = 1000 \text{ \AA}$ ); 7 — Pd/PdO:D<sub>0.63</sub> (разводороженный).

Pd/PdO : H<sub>0.63</sub> и Pd/PdO : D<sub>0.63</sub> (рис. 1, кривые 2, 3). Для таких образцов в температурном интервале 70–300 К наблюдается незначительное падение сопротивления, которое прекращается ниже 70 К, так что в интервале 4.2–70 К остается практически неизменным, а для системы Pd/PdO : D даже несколько возрастает. Эти данные указывают на то, что образцы Pd/PdO с предельно насыщенной водородом (дейтерием) межфазной границей металл–оксид имеют диэлектрический характер электропроводности, особенно резко проявляющейся при низких температурах. Поэтому конденсированная фаза водорода (дейтерия), при больших концентрациях расположенная в приповерхностном слое гетероструктуры Pd/PdO, является по существу диэлектрической.

На образцах, подверженных процедуре разводороживания, наблюдается резкое уменьшение исходного электросопротивления при  $T = 300$  К по сравнению с “чистой” системой Pd/PdO, наиболее ярко выраженное для системы с толстым оксидом (рис. 1, кривые 4, 5, 7). Такие образцы демонстрируют “квазиметаллическую” зависимость электропроводности  $\rho(T) \sim aT^{1/2}$ , где  $1 < a < 2$ . Эти результаты свидетельствуют о резком понижении электросопротивления гетероструктуры Pd/PdO, подвергнутой процедуре наводороживания–разводороживания, и в принципе указывает на то, что квазиметаллическое поведение таких образцов обусловлено включениями остаточного водорода, сильно связанного с решеткой Pd на межфазной границе Pd–PdO. С целью определения концентрации остаточного водорода (дейтерия) и его устойчивости разводороженные электрохимически образцы подвергались дополнительно процедурам термодесорбции в вакууме при высоких температурах. Было установлено, что при  $T < 800^\circ\text{C}$  электрофизические свойства образцов после отжига (рис. 1, кривые 4, 5, 7) не меняются. Лишь после отжига в вакууме при  $T > 800^\circ\text{C}$  в течение не менее 2 ч их сопротивление при  $T = 300$  К и ход зависимости  $\rho(T)$  восстанавливаются и становятся практически не отличимыми от аналогичных параметров исходной гетероструктуры Pd/PdO. Количественная оценка содержания остаточного дейтерия близка к пределу чувствительности установки и составила  $N_D = 7.6 \cdot 10^{16}$  атомов D/образец, в то время как в случае водорода произвести точную оценку не удалось ( $N_H < 7.0 \cdot 10^{16}$  атомов H/образец).

В ходе экспериментов было обнаружено, что в процессе наводороживания образцов Pd/PdO наблюдается увеличение их линейного размера, достигающее значения  $\varepsilon_1 = 9 \cdot 10^{-3}$  (рис. 2) за время электролиза  $t \geq 10$  мин, при котором еще не происходит формирования объемной  $\beta$ -фазы [2]. В ходе разводороживания образцов Pd/PdO : H<sub>x</sub> их линейный размер не восстанавливается, т. е. имеет место остаточное удлинение, составляющее величину  $\varepsilon_2 \sim 3 \cdot 10^{-3}$ . Остаточное удлинение образцов также не устраняется при температурах отжига ниже  $800^\circ\text{C}$ . Эти и вышеприведенные данные позволяют утверждать, что в разводороженных гетероструктурах Pd/PdO остаются включения водорода (дейтерия) на уровне примесей, которые ответственны за остаточное удлинение образцов. В таком случае значения  $\varepsilon_2$  позволяют оценить величину  $\Delta v = \Delta V/n$ , т. е. среднее изменение объема образца Pd/PdO ( $\Delta V$ ) на один атом H, где  $n$  — число атомов H, внедренных в образец при наводороживании или соответственно выведенных из него при разводороживании.

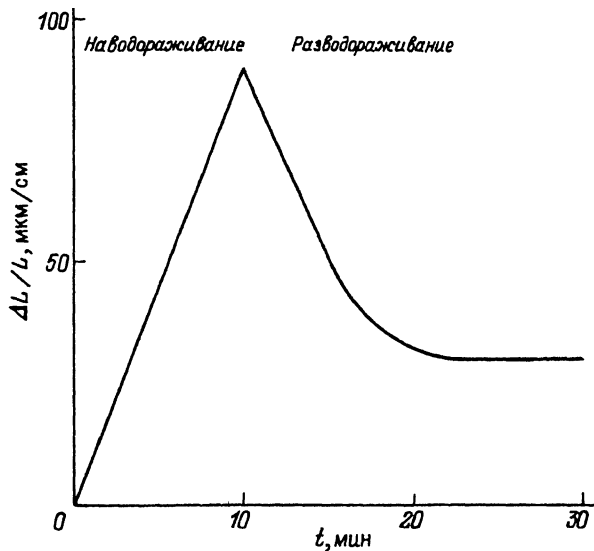


Рис. 2. Кинетика изменения длины  $\epsilon = \Delta L/L$  образца Pd/PdO:H<sub>x</sub> при наводороживании и разводороживании.

Из данных, представленных в табл. 1, полученных для образцов чистого палладия (без оксида), следует, что при наводороживании  $\langle \Delta v_1 \rangle = 2.54 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$ , в то время как для разводороживания образцов с остаточным удлинением  $\langle \Delta v_2 \rangle = 0.44 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$  (объем, приходящийся на один удаленный атом H). Полученное значение  $\langle \Delta v_1 \rangle$ , позволяет оценить минимальное расстояние Н-Н в процессе наводороживания, которое меньше расстояния Н-Н, характерного для гидридов Pd, и соответствует постоянной решетке некоторой диэлектрической конденсированной фазы промежуточного давления [13] водорода в палладии. Вследствие этого очевидно, что и предельно наводороженные образцы Pd/PdO:H<sub>x</sub> проявляют диэлектрические свойства. В то же время значение  $(\tau_H)_2$ , соответствующее величине  $\langle \Delta v_2 \rangle$ , достаточно мало, чтобы быть характерным, как будет показано ниже, для конденсированной фазы водорода высокого давления [12,13], которую можно отнести к фазе "квазиметаллического" водорода. Поэтому можно предположить, что следствием металлизации таких включений (кластеров) водорода

Таблица 1. Изменение объема образца палладия ( $\Delta V$ ) на каждый введенный или удаленный атом водорода ( $\Delta v$ )

H:Pd	Наводороживание $\Delta V_1$ , см <sup>3</sup> · 10 <sup>-3</sup>	Концентрация H $n \cdot 10^{22}$ , 1/см <sup>3</sup> Pd	$\langle \Delta v_1 \rangle$ , Å <sup>3</sup>	Разводороживание $\Delta V_2$ , см <sup>3</sup> · 10 <sup>-3</sup>	$\langle \Delta v_2 \rangle$ , Å <sup>3</sup>
0.25	9.0 ± 0.3	1.65 ± 0.05	1.65 ± 0.20	3.0 ± 0.3	0.53 ± 0.10
0.46	20.1 ± 0.2	3.10 ± 0.50	1.99 ± 0.20	5.2 ± 0.3	0.51 ± 0.10
0.63	34.1 ± 0.1	4.10 ± 0.03	2.52 ± 0.20	6.0 ± 0.3	0.44 ± 0.10
0.72	40.6 ± 0.1	4.80 ± 0.02	2.54 ± 0.20	6.2 ± 0.3	0.39 ± 0.10

**Таблица 2.** Параметры эмиссии нейтронов в дейтерированных  $[1,3]$  и под-  
вергнутых термодесорбции образцах  $Au/Pd/PdO : D_x$

Образец	$\bar{N} = \langle N_{ef} \rangle - \langle N_b \rangle,$ отсч./с.	$n = \bar{N}/E,$ н/с	$\Delta M,$ имп	$\Sigma n,$ н/образец
$Au/Pd/PdO : D_x$ ( $x = 0.70$ )	$0.038 \pm 0.004$	$0.92 \pm 0.09$	4-17	$200 \pm 20$
$Au/Pd/PdO : D_x$ ( $x = 6.7 \cdot 10^{-4}$ )	$0.005 \pm 0.001$	$0.12 \pm 0.02$	2-4	$150 \pm 30$

**П р и м е ч а н и е.**  $\langle N_{ef} \rangle$  — средняя величина эффекта;  $\langle N_b \rangle$  — сред-  
ний уровень фона;  $E$  — эффективность детектора;  $\Delta M$  — интервал мно-  
жественности неединичных нейтронных событий, наблюдавшихся в окне  
 $\Delta \tau \sim 1$  мс;  $\Sigma n$  — среднее суммарное число нейтронов, эмиттированных  
одним образцом в течение времени экспозиции после цикла дейтерирова-  
ния (термодесорбции).

является квазиметаллический характер зависимости  $\rho(T)$  для разво-  
дороженных образцов  $Pd/PdO : H(D)$  (рис. 1).

В частности, если остаточный дейтерий (водород) действительно образует квазиметаллические кластеры, то в них в существенно неравновесных условиях вследствие значительного сближения дейте-  
ронов и электронного экранирования могут возникнуть условия для туннельного слияния ( $dd$ -синтеза), в частности, с выходом нейтронов, как и в случае  $[2]$ , на электрохимически дейтерированных образцах  $Au/Pd/PdO$ , дающих тепловую вспышку. С целью проверки этого предположения нами осуществлялась регистрация нейтронов на элек-  
трохимически дейтерированных образцах  $Au/Pd/PdO : D_x$  после де-  
сорбции дейтерия из них при  $T = 400^\circ C$ . В качестве контрольных ис-  
пользовали аналогичные образцы  $Au/Pd/PdO : H_x$ , подвергнутые про-  
цедуре термодесорбции. Для создания неравновесных условий образ-  
цы подвергались механическому нагружению с помощью груза мас-  
сой  $m = 70$  г. Эксперименты показали, что в описанных условиях  
экспозиции разводороженные (раздейтерированные) образцы не дают  
сколько-нибудь значительного теплового эффекта, что и неудивитель-  
но, поскольку концентрация водорода (дейтерия) в них как минимум  
на три порядка меньше, чем в электрохимически насыщенных образ-  
цах  $[2]$ . В случае использования контрольных образцов скорость сче-  
та нейтронных событий не превышала фонового уровня и составила  
 $n_b = 0.012 \pm 0.004$  отсч./с, что свидетельствует об отсутствии эмиссии  
нейтронов в образцах  $Au/Pd/PdO$ , содержащих включения остаточно-  
го водорода. В то же время в случае образцов  $Au/Pd/PdO : D_x$  с оста-  
точным дейтерием эмиссия нейтронов имела место. Результаты по на-  
блюдению эмиссии нейтронов за первые 20 мин с момента нагружения  
на одном образце  $Au/Pd/PdO : D$  представлены в табл. 2. Там же для  
сравнения представлены аналогичные параметры эмиссии нейтронов  
для полностью дейтерированных образцов  $Au/Pd/PdO : D_{0.72}$ , получен-  
ные нами в работах  $[1,3]$ . Отметим, что эмиссия носит нестационарный  
характер и имеет длительность порядка 15-20 мин. На свежих образ-  
цах, подвергнутых одному циклу дейтерирования-десорбции, наблю-  
даются нейтронные события с множественностью от  $M = 2-4$  (при-

ход одновременно 2–4 нейтронных импульсов в окне — 1 мс), которые отсутствовали при регистрации естественного фона, а также в контрольных экспериментах. Отметим, что в полностью дейтерированных образцах Au/Pd/PdO события с высокой множественностью регистрировались примерно в два раза чаще. При этом величина  $M$  достигала значения 17–18. Воспроизводимость результатов для образцов с остаточным дейтерием составляет  $\sim 60\%$  с отличием от 90%-ной воспроизводимости эмиссии нейтронов в экспериментах с полностью дейтерированными гетероструктурами Au/Pd/PdO [1,3]. При этом средняя величина эффекта, полученная с учетом большой статистики ( $n = 0.10 \pm 0.02$  н/с), примерно в 8–10 раз ниже, чем наблюдавшаяся в [2,3] на образцах с тепловым эффектом (0.8–1.0 н/с). Следует отметить, что при большом числе циклов дейтерирования–термодесорбции и последующем механическом нагружении образцы достаточно быстро насыщаются дефектами и через 30–40 циклов перестают эмиттировать нейтроны. Одновременно при не очень высокой степени дефектности происходит сдвиг по времени (5–10 мин) начала эмиссии нейтронов от момента начала механического нагружения. В то же время обращает на себя внимание большая величина выхода  $dd$ -реакции:  $\lambda_{dd} \simeq 3 \cdot 10^{-18} \text{ с}^{-1}$  на пару дейтронов для образцов с остаточным дейтерием (или с учетом средней длительности эмиссии нейтронов  $\langle \tau \rangle \simeq 1000 \text{ с}$ ,  $\lambda_{dd} = 3 \cdot 10^{-17}$  / на пару дейтронов на образец) в сравнении с аналогичным параметром полностью дейтерированных образцов с тепловым эффектом ( $\lambda_{dd} \simeq 3 \cdot 10^{-21} \text{ с}^{-1}$  / на пару дейтронов [1,3]).

### Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные указывают на возможность металлизации кластеров остаточного водорода (дейтерия), имеющего концентрацию на три порядка ниже характерной для стехиометрической  $\beta$ -фазы в гетероструктуре Pd/PdO. Рассмотрим возможные физические причины наблюдаемых эффектов. С этой целью покажем, что в разводороженных образцах Pd/PdO действительно происходит металлизация кластеров примесной фазы водорода (дейтерия), перколяционно распределенных на границе Pd/PdO и сильно связанных с локализованными там ядрами краевых дислокаций. Для этого рассмотрим температурные зависимости электропроводностей  $\sigma(1/T)$  исходных образцов Pd/PdO ( $\sigma_M$ ), а также зависимость  $\sigma_C(1/T) = \sigma_{H(D)} - \sigma_M$ , где  $\sigma_{H(D)}$  — электропроводность разводороженных образцов (рис. 3). Как следует из рисунка, для тонких оксидов ( $h = 200 \text{ \AA}$ ) кривая электропроводности  $\sigma_M(1/T)$ , соответствующая “чистой” ненаводороженной гетероструктуре Pd/PdO при  $T \sim 100 \text{ K}$ , выходит на плато, что свидетельствует о наличии у данной системы прыжковой проводимости по локализованным состояниям, подчиняющейся закону Мотта [14,15]. Температурные значения  $\sigma$  позволяют оценить ширину переходной области  $\delta$ , определяющей дополнительную проводимость, привносимую при легировании образцов водородом (дейтерием), поскольку при  $T \rightarrow \infty$  для слабокомпенсированных полупроводников справедливо  $|\sigma|/|\sigma_{\min}| = \delta/h$  [16], где  $h$  — толщина образца (в нашем случае



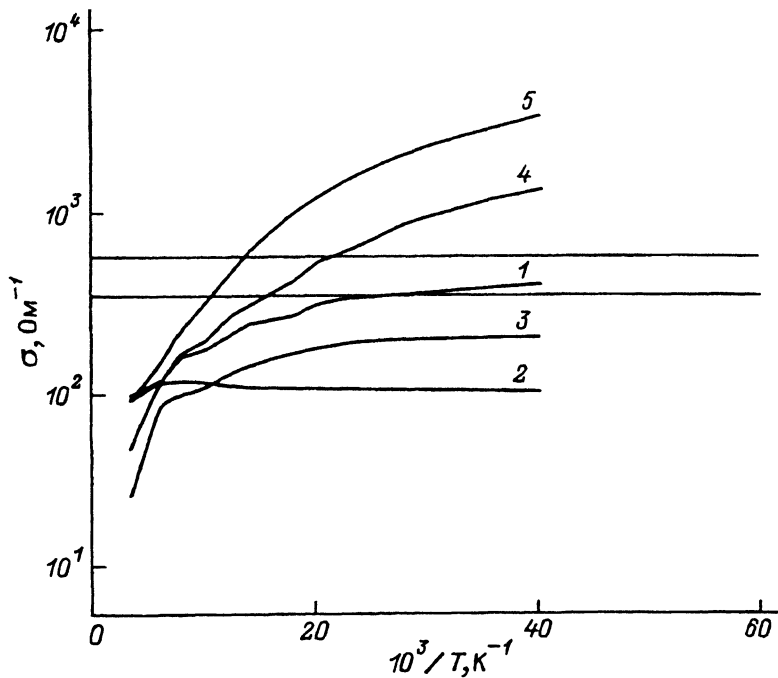


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности образцов гетероструктуры Pd/PdO.

1 —  $\sigma_M$ ,  $h = 200 \text{ \AA}$ ; 2 —  $\sigma_M$ ,  $h = 1000 \text{ \AA}$ ; 3 —  $[\sigma_H - \sigma_M]$ ,  $h = 200 \text{ \AA}$ ; 4 —  $[\sigma_D - \sigma_M]$ ,  $h = 200 \text{ \AA}$ ; 5 —  $[\sigma_H - \sigma_M]$ ,  $h = 1000 \text{ \AA}$ .

толщина оксида Pd). Для водородной примесной фазы ширина переходного слоя не зависит от толщины оксида (для случаев  $h = 20$  и  $100 \text{ \AA}$ ) и равна  $\delta_H = 180 \text{ \AA}$ . Поскольку величина  $\delta$  в легированных полупроводниках примерно соответствует расстоянию между примесными центрами, ответственными за увеличение электропроводности образцов (поверхностный канал обогащения) [14], то значение минимальной металлической проводимости будет

$$\sigma_{\min} = 0.026e^2/h\delta, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $h$  — постоянная Планка.

В данном случае значение  $\sigma_{\min}$  соответствует состоянию электронов непосредственно перед возникновением локализации [17]. При этом состояние металлизации гетероструктуры Pd/PdO:H(D) отвечает приближению уровня Ферми в переходной области шириной  $\delta$  к порогу протекания со стороны делокализованных состояний. Для случая водородного легирования  $\sigma_{\min} = 5 \text{ Ом}^{-1}/\square$  (рис. 3, кривая 5), в то время как для дейтерия  $\sigma_{\min} = 6 \text{ Ом}^{-1}/\square$  (рис. 3, кривая 4). Отсюда следует, что для случая тонкого оксида ( $h = 200 \text{ \AA}$ ) металлизация наблюдается только для примесной фазы дейтерия при  $T < 50 \text{ K}$ , тогда как примесная фаза водорода не металлизует систему Pd/PdO. В случае же толстого оксидного слоя ( $h = 1000 \text{ \AA}$ ) примесная фаза водорода

также металлизирует гетероструктуру при  $T < 75$  К. Последнее обстоятельство, очевидно, связано с тем, что  $N_H < N_D$ , поэтому среднее расстояние между водородными кластерами оказывается больше, чем между дейтериевыми, т. е.  $\delta_H > \delta_D$ . В этом случае для тонких оксидов величина  $\delta$  сопоставима с толщиной слоя PdO, в связи с чем формирование поверхностного канала обогащения затруднено. Если учесть, что при формировании кластеров примесной фазы среднее расстояние между атомами водорода не превышает  $2r_{H-H} = 1.0 \text{ \AA}$ , характерных для металлической фазы водорода [18], то следует положить, что металлизация гетероструктуры Pd/PdO происходит при пересечении квазиметаллических кластеров с уровнем Ферми в переходной области  $\delta$ , разделяющей ионизованные и нейтральные кластеры.

Поэтому в разводороженных образцах Pd/PdO, содержащих включения остаточного водорода (дейтерия), переход металл-диэлектрик указывает на металлизацию примесной фазы водорода (дейтерия), перколяционно распределенной на границе Pd/PdO.

Используя данные по электропроводности и остаточному удлинению образцов Pd/PdO, содержащих кластеры конденсированной фазы водорода (дейтерия), оценим параметры последних. Для определения возможных размеров металлических кластеров водорода (дейтерия) необходимо оценить их концентрацию в переходном слое на границе Pd/PdO. Это значение в предположении о связи кластеров с ядрами краевых дислокаций должно быть порядка величины плотности дислокаций  $N_d$  в этом слое. Поэтому (в случае дейтерия)  $N_d = 1/\pi\delta_D^2 \simeq 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует экспериментальным значениям  $N_d$ , определяемым из электронных микрофотографий поверхности Pd/PdO [2]. Объем кластера с учетом значения  $N_d$  и предположения о том, что деформационный объем образца  $\Delta V$  является линейной функцией концентрации внедренного в него водорода (дейтерия), как это следует из табл. 1, определится следующим образом:

$$V_{\text{кл}} = \Delta V \beta / 3N_d, \quad (2)$$

где  $\Delta V$  — величина деформационного объема полностью наводороженного ( $x = 0.63$ ) образца “чистого” палладия;  $\beta$  является коэффициентом пропорциональности, равным отношению концентрации остаточного водорода к максимальной концентрации ( $x = 0.63$ ), которой соответствует величина  $\Delta V$  (табл. 1).

В данном случае  $\beta = 1.4 \cdot 10^{-6}$ , откуда при подстановке значений  $\Delta V$  и  $N_d$  в (2) получим  $V_{\text{кл}} = 1.2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$ . С учетом концентрации атомов дейтерия в слое  $\delta$  и величины  $N_d$  для дейтерия получим число атомов в кластере  $N_{\text{кл}} = 2 \cdot 10^5$  атомов D/кластер радиуса  $R_D \simeq 30 \text{ \AA}$  в случае его сферичности. В реальном случае кластеры подобного типа должны образовывать сложные нитевидные структуры [15], что только облегчает реализацию перехода диэлектрик-металл в гетероструктуре Pd/PdO в связи с возможностью понижения порога протекания. Объем, приходящийся на один атом D, в кластере составит  $V_c/N_c = 4.4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , что отвечает с достаточной степенью точности изменению объема образца на каждый удаленный атом H(D) при разводороживании гетероструктуры. Используя данные по объему кла-

стера и число атомов дейтерия в нем, несложно получить минимальное расстояние D-D внутри этого кластера ( $r_0 \sim 0.5 \text{ \AA}$ ) [19], а также плотность дейтерия в нем ( $\rho_0 \sim 4.1 \text{ г/см}^3$ ). Отметим, что эти параметры близки к параметрам металлического дейтерия, рассчитанным для ядра планеты Юпитер [20], поэтому с учетом данных по электропроводности наличие металлического состояния остаточного дейтерия (водорода) в гетероструктуре Pd/PdO, локализованных в ядрах краевых дислокаций, не вызывает сомнения.

С другой стороны, как показано в [13] спектроскопическими методами, квазиметаллическое состояние водорода при высоких давлениях ( $P \geq 1 \text{ Мбар}$ ) существует в том смысле, что кластер водорода состоит из молекулярных димеров  $[\text{H}_2^+ \text{H}_2^-]$ , в которых осуществляется сильное взаимодействие между молекулами за счет переноса заряда, т.е. реализуется молекулярное перекрытие. Такое взаимодействие приводит к ориентации молекул в кластере, способствующей его металлизации [21,22]. В этой связи наблюдаемый переход диэлектрик-металл в разводороженных образцах можно рассматривать как эффективное увеличение давления при выведении слабосвязанного водорода из контура Бюргера краевой дислокации, поскольку в ее ядре достигаются максимальные давления [22]. Эти соображения позволяют трактовать эмиссию нейтронов в образцах с остаточным дейтерием как следствие фазового перехода кластеров конденсированного дейтерия в квазиметаллическое состояние в смысле сильного межмолекулярного взаимодействия с образованием димеров  $[\text{D}_2^+, \text{D}_2^-]$ . Такой переход, по-видимому, осуществляется в образцах Au/Pd/PdO с остаточным дейтерием при одноосном механическом нагружении, стимулирующем движение краевых дислокаций. При пересечении ядра такой дислокации с кластером дейтерия происходят его дожатие и переход кластера в металлическое состояние, в результате чего будет наблюдаться сближение атомов дейтерия в условиях сильного электронного экранирования и генерации многофононных возбуждений, что приводит к увеличению вероятности *dd*-слияния.

Отметим, что значения выхода *dd*-реакции  $\lambda_{dd}$  в полностью насыщенных образцах Au/Pd/PdO и в аналогичных образцах с остаточным дейтерием будут практически одинаковы и составят  $\lambda_{dd} \simeq 10^{-17}$  на пару дейтронов на образец, если в первом случае принять за единицу времени время нейтронных вспышек с большим значением  $M$ . Это указывает на то, что в полностью насыщенных дейтерием образцах эмиссия нейтронов также инициируется фазовым переходом диэлектрик-металл в кластерах дейтерия, который может осуществляться за короткое время  $\tau \leq 10^{-3} \text{ с}$  на всей поверхности образца.

Работа выполнена при поддержке гранта № РФФИ-94-02-89.

#### Список литературы

- [1] Липсон А.Г., Лятов Б.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 13. Вып. 20. С. 58–64.
- [2] Лятов Б.Ф., Липсон А.Г., Саков Д.М., Явич А.А. // ЖФХ. 1993. № 3. С. 545–550.
- [3] Липсон А.Г., Лятов Б.Ф., Дерягин Б.В., Саков Д.М. // ДАН. 1993. Т. 331. № 1. С. 39–42.
- [4] Yamaguchi E., Nushioka T. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. L666–L672.

- [5] *Yamaguchi E., Nishioka T.* // Anomalous Nuclear Effects in Deuterium/Solid Systems / Ed. by S.E. Jones et. al. AIF Conf. Proc. N 228. New York, 1991. P. 354–373.
- [6] *Маккей К.* Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 244 с.
- [7] *Альфельд Г., Фелькль И.* Водород в металлах. Т. 2. М.: Мир, 1982. 497 с.
- [8] *Гельд П.В., Рябов Р.А., Мотрачева Л.П.* Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 298 с.
- [9] *Давыдов А.С.* // УФЖ. 1989. Т. 34. № 9. С. 1295–1297.
- [10] *Липсон А.Г., Ляхов В.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 6. С. 6–11.
- [11] *Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. Вып. 7. С. 402–406.
- [12] *Rogers D.V., Shannon R.D., Gilson J.L.* // J. Sol. St. Chem. 1971. Vol. 3. N 2. P. 314–320.
- [13] *Hemley R.J., Soos Z.G., Hanfland M., Mao H.K.* // Nature. 1994. Vol. 369. P. 384–387.
- [14] *Шкловский В.И., Эфрос А.А.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 272 с.
- [15] *Ando N., Fowler A., Stern F.* // Rev. Mod. Phys. 1982. P. 437–450.
- [16] *Веденеев А.С., Гайворонский А.Г., Ждан А.Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. Вып. 10. С. 641–654.
- [17] *Элиашберг Г.М., Фон дер Лунден В.* // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. Вып. 6. С. 413–417.
- [18] *Ashcroft N.W.* // Phys. Rev. Lett. 1968. Vol. 21. P. 1748–1750.
- [19] *Броуман Е.Г., Казан Ю.А., Холас А.Г.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. Вып. 4. С. 1492–1501.
- [20] *Czajda M., Rafelski J.* // Anomalous Nuclear Effects in Deuterium/Solid Systems / Ed. by S.E. Jones et. al. AIP Conf. Proc. N 228. New York, 1991. P. 591–599.
- [21] *Garcia A., Barbee T.W., Cohen M.L., Silvera J.F.* // Europhys. Lett. 1990. Vol. 13. P. 355–360.
- [22] *Chaecham H., Louie S.G.* // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 66. P. 64–67.
-