

УДК 539.17

## ТОКОВЫЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ПЕРЕСЫЩЕННЫМИ ГИДРИДАМИ

Ю. М. Алиев, Н. И. Старков, В. А. Царев

*Обсуждаются некоторые эффекты неустойчивости в экспериментах по холодному синтезу с высоконасыщенными гидридами, которые могли бы проявляться в виде "избыточного" тепловыделения. Эти эффекты могут сопровождаться ядерным излучением, корреляция которого с тепловыделением зависит от условий эксперимента.*

В настоящей работе мы хотим обратить внимание на то, что ряд физических явлений в газовой и полупроводниковой плазме, обусловленных нелинейным влиянием протекающего тока на подвижность носителей, может иметь место также в "пересыщенных" фазах гидридов (дейтеридов) типа  $PdH_x$  с концентрацией  $x > 1$ ;  $TiH_x$ ,  $x > 2$  и т.п. Это могло бы в ряде случаев объяснить некоторые аномалии, обнаруженные в экспериментах по холодному ядерному синтезу (см., например, [1]): значительное "избыточное" тепловыделение, не сопровождающееся адекватной генерацией ядерных продуктов.

Для дальнейшего рассмотрения ключевым является предположение [1, 2] о возможности существования  $PdD_x$  ( $PdH_x$ ) с концентрациями  $x \geq 1$  и о переходе этих гидридов в полупроводниковое или диэлектрическое состояние. Ожидается [1, 2], что образование таких (возможно нестабильных) высших гидридных фаз может происходить в ходе неравновесного насыщения металлов водородом (дейтерием) в приповерхностном слое. Были указаны два физических явления, которые могли бы обеспечить усиление диэлектрических свойств при повышении концентрации  $H$ : а) присутствие эффективного отрицательного заряда на атомах водорода, который образуется за счет удаления некоторых электронов металлических атомов из зоны проводимости и локализации их на водородных атомах, и б) эффект Мотта [3], связанный с дилатацией решетки металла при ее насыщении водородом.

Предположение о возможности образования высших дейтеридов Pd (вероятно, PdD<sub>2</sub>) высказывалось также независимо Поулингом [4].

Возможность образования сверхнасыщенных зон у поверхности образцов была в дальнейшем изучена также в работах [5, 6], где было показано, что "пиковый" режим токовой нагрузки в гидридах с нелинейной зависимостью коэффициента диффузии от  $x$  приводит к образованию неоднородной пространственной структуры около поверхности с высокой концентрацией  $D$  на границе раздела сред.

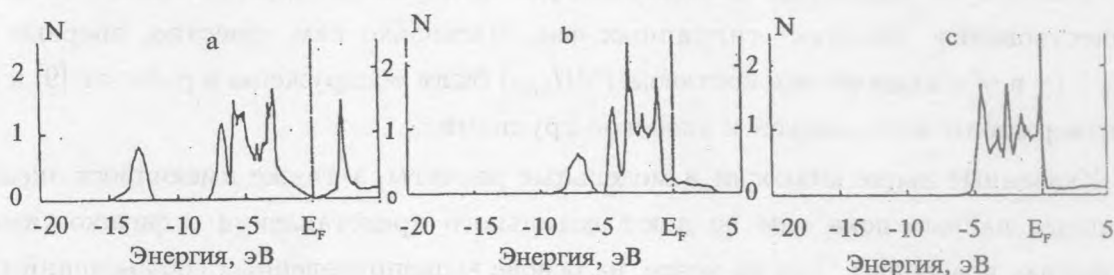


Рис. 1. Плотности состояний  $N$  гидридов PdH<sub>2</sub> (a), PdH (b) и чистого Pd (c) из работы [7].  $E_f$  - положение уровня Ферми.

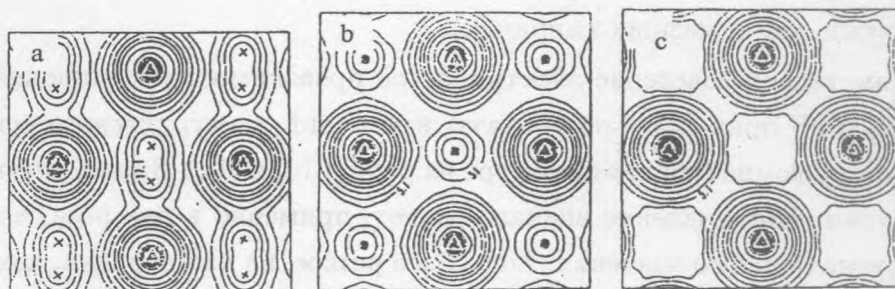


Рис. 2. Зарядовые плотности гидридов PdH<sub>2</sub> (a), PdH (b) и чистого Pd (c) из работы [7].  $\Delta$  - положение атомов Pd,  $x$  - положение атомов H.

Предположения [1, 2] о переходе в полуметаллическое состояние высших гидридов было подтверждено в работе [7] с помощью расчетов, основанных на кластерной модели

гидрида. Авторы проанализировали специальную конфигурацию  $PdH_2$ , соответствующую заполнению окта-позиций молекулой  $H_2$ , и вычислили плотность состояний такого гидрида. Показано, что при увеличении концентрации  $H$  до  $PdH_2$  между  $H$  и  $Pd$  возникает ковалентная связь. На рис. 1, 2 это иллюстрируется результатами расчетов плотности состояний  $N(E)$  и плотности заряда  $\rho(r)$  для  $PdH_2$ ,  $PdH$  и  $Pd$ , указывающих на преимущественно ковалентный характер  $H - Pd$  связей при  $x = 2$ .

Недавно к подобному же выводу о вероятном возникновении ковалентных связей между  $Pd$  и  $H$  (при  $x \geq 0,8$ ) и заполнении тетра-позиций пришел также Д. Бокрис [8].

Существует также ряд прямых экспериментов, свидетельствующих о возможности существования "высших" гидридных фаз. Насколько нам известно, впервые фазы с  $x > 1$  ( $\gamma$  и  $\gamma'$  с химическим составом  $PdH_{1,33}$ ) были обнаружены в работах [9] и позднее подтверждены итальянской и японской группами.

Указанные выше аналогии и модельные расчеты, а также имеющиеся экспериментальные данные пока еще не дают детального представления о физико-химических свойствах новых фаз. Тем не менее, на основе вышеприведенных соображений представляется разумным сформулировать следующие предположения, из которых мы будем исходить в дальнейшем:

а) Пересыщенные фазы могут возникать на поверхности (или при некоторых условиях в объеме) образцов или в тонких пленках при неравновесном насыщении.

б) Они характеризуются ковалентными или ковалентно-ионными связями (а не металлическими, как в низших гидридах).

Обсудим теперь поведение электрической проводимости соединений  $PdH_x$  и  $PdD_x$ . На рис. 3а и 3б приведены результаты измерений электрического сопротивления гидридов  $Pd$  при комнатной температуре из работ [10] и [11]. Видно, что при возрастании концентрации сопротивление вначале растет, примерно в два раза, а затем падает до почти первоначального значения. Еще более резкое, на два порядка, изменение электрического сопротивления происходит в соединении  $PdD_x$  при низкой температуре (рис. 3с [10]).

Экспериментальные данные об электрических свойствах  $PdH_x$  и  $PdD_x$  при концентрациях  $x > 1$  пока отсутствуют, однако целый ряд соображений говорит в пользу того, что проводимость в этом случае может уменьшиться на несколько порядков и гидрид  $Pd$  приобретет свойства полупроводника или даже изолятора. Часть из этих аргументов уже была изложена выше. Рассмотрим теперь еще некоторые.

На рис. 1 видно, что у верхней границы  $s$ -зоны имеется узкая энергетическая "щель",

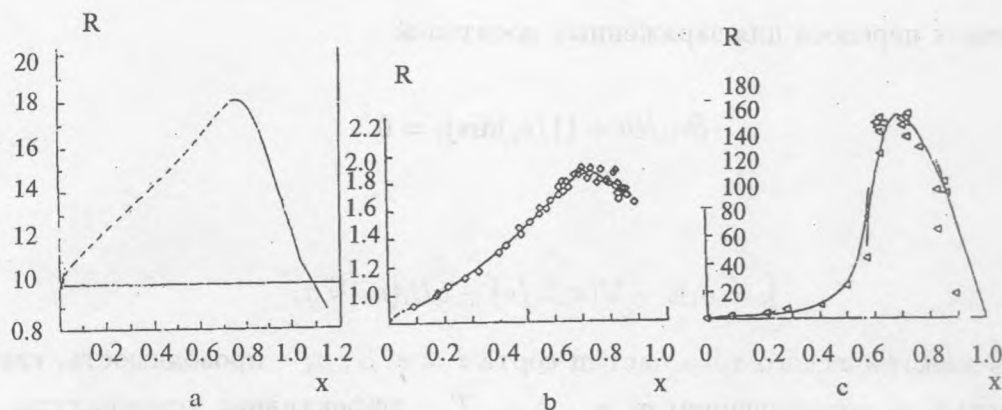


Рис. 3. Зависимость относительного сопротивления  $R = R(x)/R(0)$  от концентрации водорода  $x = H/Pd$  гидрида  $PdH_x$  из [11] при комнатной температуре (a), от концентрации дейтерия  $x = D/Pd$  дейтерида  $PdD_x$  из [10] при комнатной температуре (b) и при температуре 4,2 K (c).

причем у  $PdH_2$  энергия Ферми  $E_f$  расположена как раз в этой "щели". Как известно (см., напр., [3], [12]), в этом случае возникают условия для перехода металл-изолятор и уменьшения проводимости. В зависимости от механизма рассеяния и глубины минимума это уменьшение по численным оценкам может составлять 3 – 4 порядка.

Приведенные выше особенности процесса наводороживания показывают, что этот процесс имеет сложную динамику и существенно влияет на свойства и поведение электронной плазмы, которая в итоге определяет электрические свойства материала. Такое поведение очень напоминает ситуацию, возникающую в электронной плазме полупроводников, имеющих отрицательную дифференциальную проводимость (ОДП)  $\sigma_d$  при определенных значениях плотности тока  $\mathbf{j}$ :  $\sigma_d = d\mathbf{j}/d\mathbf{E} < 0$ . Как известно [13], ОДП приводит к возникновению неустойчивостей и перераспределению тока или напряженности поля в объеме образца.

Рассмотрим динамику движения носителей тока в гидридах, ограничиваясь для простоты одномерным случаем. Полный электрический ток  $J$ , протекающий через образец, складывается из двух составляющих: тока электронов и тока водорода (дейтерия). Величина проводимости является функцией концентрации водорода  $n_H$ , в свою очередь зависящей от пространственной координаты  $z$  и времени  $t$ .

Выпишем полную систему уравнений, описывающих динамику движения носителей тока при его наводороживании [13]:



## 1. Уравнения переноса для заряженных носителей

$$\partial n_i / \partial t + (1/e_i) \operatorname{div} \mathbf{j}_i = 0. \quad (1)$$

Здесь

$$\mathbf{j}_i = \sigma_i \mathbf{E} - \nabla(\sigma_i T_i / e) - e D_i (n_i) \nabla n_i \quad (2)$$

– плотность электрического тока частиц сорта  $i = e, H$ ;  $\sigma_i$  – проводимость, связанная с подвижностью  $\mu_i$  соотношением  $\sigma_i = n_i e_i \mu_i$ ,  $T_i$  – эффективная температура, а  $D_i$  – коэффициент диффузии.

## 2. Уравнение баланса энергии

$$(3/2) \partial(n_i T_i) / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{Q}_i + P = \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{E}. \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{Q}$  представляет собой плотность потока энергии, имеющую в пренебрежении термоэлектрическими эффектами следующий вид:

$$\mathbf{Q}_i = [(3/2) n_i T_i + p_i] \mathbf{V}_{di} - \kappa_i \nabla T_i, \quad (4)$$

где  $\mathbf{V}_{di} = \mathbf{j}_i / n_i e_i$  – дрейфовая скорость носителей,  $p_i = n_i T_i$  – тепловое давление,  $\kappa_i$  – коэффициент теплопроводности;  $P$  – удельная мощность, передаваемая фононам носителями.

## 3. Уравнение Пуассона

$$\epsilon \operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi \sum e_i n_i. \quad (5)$$

Здесь  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Рассмотрим с помощью уравнений (1 – 5) возможность генерации сильных электрических полей при прохождении тока в гидридах. Будем считать, что подвижность электронов  $\mu_e(\mathbf{r}, t)$  в данной точке и в данный момент времени является функцией плотности протонов и напряженности поля в той же точке  $\mu_e(\mathbf{r}, t) = \mu_e(E(\mathbf{r}, t), n_H(\mathbf{r}, t))$  и рассмотрим распространение малых возмущений  $\approx \exp(-i\omega t + ikz)$  в направлении внешнего тока. Пренебрежем эффектами диффузии и теплопроводности, которые приводят к стабилизации достаточно коротковолновых возмущений. В этом случае из (5) получим

$$ik\delta E(k, \omega) = 4\pi e \delta n_e(k, \omega). \quad (6)$$

При получении (6) мы пренебрегли возмущением плотности протонов, учитывая соотношение  $\mu_e \gg \mu_H$ . Возмущение электронной плотности  $\delta n_e(k, \omega)$  связано с возмущением тока электронов линеаризованным уравнением непрерывности (1):

$$e\delta n_e(k, \omega) = (k/\omega)\delta j_e(k, \omega). \quad (7)$$

Представив  $j_e$  в виде  $j_e = n_e\mu_e E$  и учитывая связь возмущений протонной плотности с возмущениями электрического поля

$$\delta n_H = (k/\omega)\delta J_H = (k/\omega)n_{H0}\mu_H\delta E,$$

получаем

$$\delta j_e = \delta n_e V_{de} + n_{e0}[\partial(\mu_e E)/\partial E + kn_{H0}(V_{dH}/\omega)\partial\mu_e/\partial n_H]\delta E. \quad (8)$$

Здесь  $V_{de} = \mu_e E_0$ . Таким образом, с учетом (7) и (8) имеем

$$\delta n_e = n_{e0}k/[\omega(1 - kV_{de}/\omega)][\partial(\mu_e E)/\partial E + kn_{H0}(V_{dH}/\omega)\partial\mu_e/\partial n_H]\delta E. \quad (9)$$

Подстановка (9) в (6) приводит к дисперсионному уравнению, определяющему связь частоты с волновым вектором  $\omega = \omega(k)$ . Мнимая часть  $\omega(k)$  определяет инкремент нарастания малых возмущений:  $\omega = kV_{de} - i(4\pi/\epsilon)\sigma_d$ . Здесь

$$\sigma_d = en_{e0}[\partial(\mu_e E)/\partial E + n_{H0}(V_{dH}/V_{de})\partial\mu_e/\partial n_H] \quad (10)$$

– дифференциальная проводимость электронов. При  $\sigma_d < 0$  длинноволновые возмущения являются неустойчивыми и экспоненциально быстро нарастают во времени. Согласно нашим предположениям подвижность электронов является убывающей функцией плотности протонов в области сверхвысокого насыщения водородом (дейтерием), т.е. слагаемое  $n_{H0}(V_{dH}/V_{de})\partial\mu_e/\partial n_H$  в (10) отрицательно и велико по абсолютной величине при  $x \geq 1 - 2$ . В настоящее время практически отсутствуют данные о зависимости подвижности электронов от напряженности поля в гидридах, но если проводимость электронов в рассматриваемой нами области  $x$  меняется на несколько порядков, то вклад в  $\sigma_d$  от второго слагаемого может быть определяющим и привести к существованию отрицательной дифференциальной проводимости.

Аналогичным образом можно рассмотреть уравнения, описывающие неустойчивости в направлении, перпендикулярном движению тока.

Отсутствие в настоящее время данных о свойствах гидридов в рассматриваемой области  $x$ , к сожалению, не позволяет сделать четкого вывода ни о типе вольт-амперной характеристики, ни даже о существовании ОДП у  $PdD$  ( $PdH$ ). Другой тип неустойчивости в плазме полупроводников, который мог бы иметь отношение к ХЯС – это эффект пинчевания тока [13], когда под действием магнитного давления протекающего тока его носители в некоторой области стягиваются в тонкий жгут. Плотность плазмы носителей при этом может меняться в 10 – 20 раз.

Если рассмотренный выше сценарий (образование "высших" гидридных фаз с полупроводниковыми свойствами и возникновением неустойчивостей) реализуется в некоторых экспериментах по ХЯС, то это могло бы объяснить отдельные особенности подобных экспериментов:

1. *Избыточное энерговыделение.* Возникновение в образце областей или доменов (стационарных или "бегущих") с повышенным сопротивлением и повышенной напряженностью поля может приводить к эффектам, имитирующим избыточное тепловыделение. Оно может иметь либо вспышечный, либо квазистационарный характер, в зависимости от условий эксперимента и методов измерения и непосредственно не связано с ядерным синтезом. Избыточное энерговыделение  $\Delta Q$  определяется разностью

$$\Delta Q = Q_{out} - Q_{in}. \quad (11)$$

Здесь  $Q_{out}$  – полное энерговыделение, измеряемое калориметром, а  $Q_{in} = j(\bar{U} - U_0)$  – подводимая энергия,  $\bar{U}$  – среднее напряжение, а  $U_0$  – часть потенциала, связанная с диссоциацией электролита.

Короткие ( $\leq 10^{-1}$  с) скачки падения напряжения  $\Delta U$  в образце, обусловленные эффектами образования и распада фазы или эффектами неустойчивости, в силу инерционности стандартных приборов, измеряющих  $U$ , не будут зарегистрированы, и  $Q_{in}$  будет вычислено по формуле (11) без учета  $\Delta U$ . Вместе с тем, калориметрическая система регистрирует выделившееся дополнительное тепло  $\Delta Q = j\Delta U$ , которое будет выглядеть в данном случае как "избыточное".

2. *Ядерные реакции за счет ускорительных процессов в образце.* Возникновение гидридных фаз с усиленными диэлектрическими свойствами могло бы создать необходимые условия [1, 2] для реализации "трещинно-ускорительного" механизма [14, 15] ускорения дейтронов электрическим полем в трещинах, возникающих при дейтерировании образца. Другой причиной появления ускоряющего поля может быть резкое изменение плотности тока в отдельных местах образца. Таким образом, возможна ситуация, когда

возникает кажущееся избыточным "энерговыведение", не связанное с ядерными реакциями, и оно либо не сопровождается ядерными продуктами (например, нейтронами), либо сопровождается. В последнем случае эти продукты не имеют прямого отношения к  $\Delta Q$  и возникают за счет "параллельного" "ускорительного эффекта".

3. *Ядерные реакции за счет сближения дейтронов.* Наиболее интригующей, хотя и весьма спекулятивной, является возможность инициирования ядерных реакций за счет увеличения плотности тока дейтронов при пинч-эффекте. Как известно, уменьшение расстояния между дейтронами примерно в 4 – 5 раз по сравнению с равновесным расстоянием в молекуле  $D_2$  способно объяснить нейтронную эмиссию на "уровне Джонса" [1]. Однако может ли возникать подобное сближение при пинч-эффекте в гидридах при низком токе – пока не ясно.

Авторы выражают благодарность Г. М. Гуро, А. Н. Лебедеву и В. А. Чечину за полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Царев В. А. УФН, **160**, 1 (1990).
- [2] Голубничий П. Н., Царев В. А., Чечин В. А., Препринт ФИАН N 149, М., 1989.
- [3] Мотт Р. Ф., Переходы металл-диэлектрик, М., Наука, 1979.
- [4] Pauling L., Nature, **339**, 105 (1989).
- [5] Барабошкин А. Н., Самгин А. Л., Цидильковский В. И. Сборник информационных материалов I Международного семинара "Металл-водород-92", Донецк, 15 – 19 сентября 1992 г., Донецк, 1992, ч. 2, с. 4; Самгин А. Л., Езин А. Н., там же, с. 34.
- [6] Tsarev V. A., Proc. ICCF3, Nagoya 1992, ed. H. Ikegami, p. 341.
- [7] Sun L., Tomaneck D. Phys. Rev. Lett., **63**, 59 (1989).
- [8] Voskris J. et al., Proc. ICCF5, Honolulu, ed. T. Possel and M. Kubre, 1994, v. 2, p. 1.
- [9] Семилетов С. А., Баранова Р. В., Ходырев Ю. П. и др., Кристаллография, **25**, 1162; 1290 (1980).
- [10] Bambakidis G., Smith R. J., Otterson D. A., Phys. Rev., **177**, 1044 (1969).



- [11] Водород в металлах, под ред. Г. Алефельда и И. Фекля, М., Мир, 1981, т. 2, с. 190;  
Szafranski A. W., Вагановски В., Phys. Stat. Sol. (a), **19**, 435 (1972).
- [12] Абрикосов А. А., Основы теории металлов, М., Наука, 1987; Фистуль  
В. И., Введение в физику полупроводников, М., Высшая школа, 1975.
- [13] Волков А. Ф., УФН, **96**, 631 (1968);  
Стил М., Вюраль Б., Взаимодействие волн в плазме твердого тела, М.,  
Атомиздат, 1973;  
Владимиров В. В., Плазма полупроводников, М., Атомиздат, 1979;  
Пожела Ю. К., Плазма и токовые неустойчивости в полупроводниках, М.,  
Наука, 1977.
- [14] Ключев В. А. и др., Письма в ЖЭТФ, **12(21)**, 1333 (1986).
- [15] Голубничий П. И. и др., ДАН, **307**, 99 (1989).

Поступила в редакцию 6 марта 1995 г.