

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



СЗУдГЛ  
3-534

P14 - 11625

4466/2-78

М.Г.Землянов, Я.Майер, П.П.Паршин,  
А.Ю.Румянцев, М.Судник-Хрынкевич, К.Г.Ткач

ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА РЕШЕТКИ  
ДИГИДРИДА И ДИДЕЙТЕРИДА ТИТАНА  
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ  
НЕЙТРОНОВ

**1978**

P14 - 11625

М.Г.Землянов,\* Я.Майер, П.П.Паршин,\*  
А.Ю.Румянцев,\* М.Судник-Хрынкевич, К.Г.Ткач\*

ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА РЕШЕТКИ  
ДИГИДРИДА И ДИДЕЙТЕРИДА ТИТАНА  
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ  
НЕЙТРОНОВ



---

\* Институт атомной энергии им. И.В.Курчатова,  
Москва.

Землянов М.Г. и др.

P14 - 11625

Исследование колебательного спектра решетки дигирида  
и дидейтерида титана методом неупругого рассеяния нейтронов

Методом неупругого рассеяния нейтронов на спектрометре холодных нейтронов и спектрометре обратной геометрии в широком диапазоне температур исследована динамика решетки  $TiH_{1,98}$  и  $TiD_{1,98}$ . В пределах разрешения использовавшихся спектрометров не обнаружено температурных изменений в оптической части спектров. В области акустических колебаний замечена небольшая деформация спектрального распределения, связанная со сжатием решетки при понижении температуры образца. Показано, что, с точностью до статистической ошибки эксперимента, отсутствует заполнение октаэдрических позиций атомами водорода. Полученные результаты качественно согласуются с расчетом по модели центральных сил.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Zemlyanov M.G. et al.

P14 - 11625

Investigation of the Lattice Dynamics of  $TiH_2$   
and  $TiD_2$  by Inelastic Neutron Scattering Method

The lattice dynamics of  $TiH_{1,98}$  and  $TiD_{1,98}$  has been investigated in a wide range of temperature by inelastic neutron scattering with a spectrometer of cold neutrons and a spectrometer of inverted geometry. Within the accuracy of spectrometer resolution no changes in optical part of spectra were discovered. A small deformation of spectral distribution connected with the compression of lattice with decreasing temperature was noticed in the acoustic part of spectra. With the accuracy up to experimental errors it was shown that there is no population of octadral positions by hydrogen atoms. The obtained results are in qualitative agreement with the central force model calculations.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

## ВВЕДЕНИЕ

Среди водородсодержащих веществ, интенсивно исследуемых в последнее время методом рассеяния нейтронов, особое место занимают гидриды переходных металлов.

Гидриды металлов представляют собой простейшие двухкомпонентные системы внедрения с резко различающимися значениями атомных масс. Кроме того, гидриды обладают различными типами связи металл-водород и поэтому являются идеальной модельной системой для изучения влияния различных факторов на формирование колебательного спектра двухкомпонентной системы внедрения.

Спектр колебаний гидридов определяется не только типом связи металл-водород, но и пространственной симметрией междоузлий, занимаемых атомами водорода. Таким образом, наличие структурного фазового перехода неизбежно должно найти отражение в характере спектрального распределения колебаний решетки гидрида. Фазовым переходом такого типа обладает гидрид титана.

По данным рентгеноструктурных и нейтроноструктурных исследований<sup>1/</sup> по структуре фаз в системе Ti-H известно, что начиная с состава  $TiH_{1,47}$  атомы металла образуют ГЦК-решетку, а водород занимает в ней тетраэдрические пустоты /рис. 1/. С понижением температуры происходит тетрагональное искажение кубической решетки с превращением ее в ГЦТ-решетку.

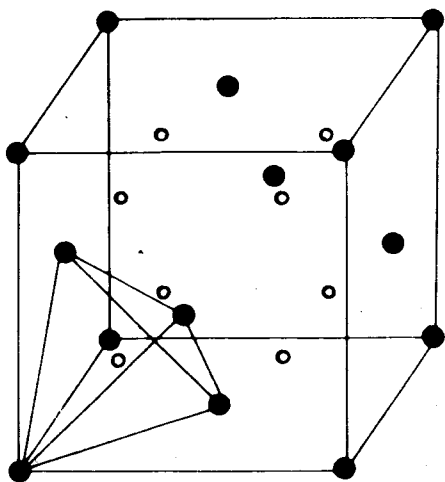


Рис. 1. Тетраэдрические междуузлия в ГЦК-решетке /● - атом металла, о - центр тетрапоры/.

Для состава  $TiH_{1,96}$  переход ГЦК  $\rightarrow$  ГЦТ имеет место при  $T = 310 \pm 4 K^{1/2}$ . С понижением температуры отношение  $c/a$  плавно уменьшается /рис. 2/ и при 79 K равно 0,945 / $a = 4,528 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,279 \text{ \AA}$ /, в кубической фазе при  $T = 315 K$   $a = 4,454 \text{ \AA}$ . Кроме того, как следует из данных, полученных методом ЯМР, изменение температуры сопровождается перераспределением атомов водорода по различным типам междуузлий кристаллической решетки. Так, если для составов с  $H/Ti > 1,6$  наблюдается частичное /~ 3%/ заполнение октаэдрических позиций уже при комнатной температуре, то с ростом температуры число заполненных октаэдрических пор увеличивается и достигает ~10%. В то же время данные нейтроноструктурных исследований решетки дейтеридов сплавов  $TiD^{3/4}$  не подтверждают такой вывод.

Нами были проведены измерения неупругого рассеяния нейтронов на гидриде и дейтериде титана с отношением  $H/Ti = 1,96$  и  $D/Ti = 1,98$  в широком диапазоне температур с целью обнаружения изменений в спектральном распределении колебательных состояний, связанных с переходом ГЦК  $\rightarrow$  ГЦТ, и возможного перерас-

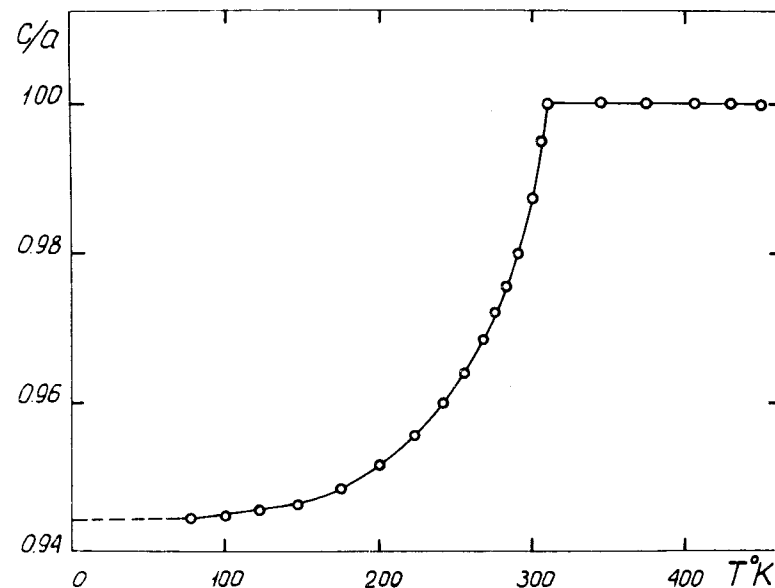


Рис. 2. Температурная зависимость отношения  $c/a$  для  $TiH_{1,96}$ .

пределения примесных атомов водорода в междуузлиях решетки металла.

### ИЗМЕРЕНИЯ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились с использованием двух типов спектрометров. На спектрометре по времени пролета с источником холодных нейтронов<sup>4/</sup>, установленном на реакторе ИРТ-М ИАЭ им. И.В.Курчатова, были измерены спектры возбуждения в образцах  $TiH_{1,96}$  при температурах 253 и 343 K и  $TiD_{1,98}$  при температурах 203 и 343 K. Относительно низкий уровень фона спектрометра холодных нейтронов способствует обнаружению слабых особенностей в спектральном распределении колебаний решетки. Кроме того, параметры этого прибора оптимальны

в области передач энергии до 40 мэВ, поэтому его использование предпочтительно для изучения акустической части колебательного спектра. В области больших передач энергии /100-150 мэВ/ разрешение спектрометра холодных нейтронов заметно ухудшается. К тому же вероятность рассеяния холодных нейтронов в значительной степени определяется фактором заселенности. В связи с этим основная часть измерений в области больших передач энергии была выполнена на спектрометре обратной геометрии КД-СОГ<sup>5</sup> в ОИЯИ, на котором проведение такого характера экспериментов возможно без существенной потери интенсивности. Спектрометр обратной геометрии обладает лучшим, по сравнению со спектрометром холодных нейтронов, энергетическим разрешением при передачах энергии 100-150 мэВ, что открывает возможности для изучения тонкой структуры спектрального распределения оптических колебаний решетки. С использованием спектрометра КД-СОГ были получены спектры неупругого рассеяния нейтронов в образце TiH<sub>1,96</sub> при температурах 80, 293, 323 и 373 К.

Образцы гидрида и дейтерида титана готовились по стандартной методике гидрирования из газовой фазы. Состав контролировался по количеству поглощенного газа, а окончательная концентрация водорода была определена методом сжигания образца. Проведенные рентгенографические и нейтронографические исследования свидетельствуют об однофазности использовавшихся образцов.

В процессе измерений порошкообразные образцы помещались в кассету из алюминия с толщиной стенок ~0,3 мм. Кассета состояла из 8 отдельных контейнеров, собранных в едином блоке. Конструкция кассеты обеспечивала необходимую жесткость и герметичность при работе в диапазоне температур от 80 до 400 К. Пропускание образцов составило ≥ 0,8 для нейтронов с энергией 5 мэВ, что практически исключало влияние процессов многократного рассеяния на результаты измерений.

Характерные времяпролетные спектры, полученные на вышеуказанных спектрометрах, представлены на рис. 3

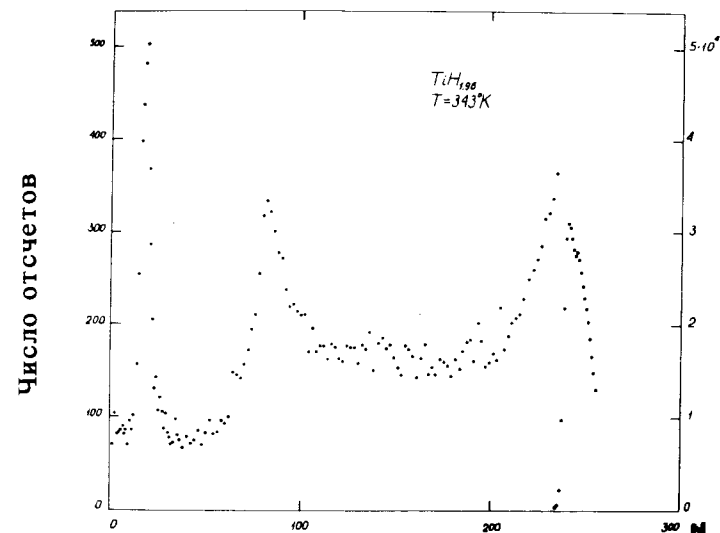


Рис. 3. Времяпролетный спектр нейтронов, рассеянных образцом TiH<sub>1,96</sub>. Измерения на спектрометре холодных нейтронов. Время измерения - 14,5 ч. N - номер канала временного анализатора.

и 4. Необходимо отметить, что в случае использования спектрометра обратной геометрии наблюдаемый спектр деформируется спектром падающих на образец нейтронов. После введения поправок на фон, на изменение спектра падающих и рассеянных нейтронов за счет поглощения в образце и на спектральное распределение падающих нейтронов измеренные спектры неупругого рассеяния нейтронов преобразовывались в дважды дифференциальное сечение рассеяния  $d^2\sigma/d\Omega d\epsilon$ . Вклад многократного и многофононного рассеяний не учитывался.

Наиболее удобно экспериментальные результаты представлять в виде величины, не зависящей от метода измерений. В случае рассеяния холодных нейтронов с приобретением энергии эта величина определяется как

$$\theta(\epsilon) = \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} \cdot \sqrt{\frac{E_0}{E}} \cdot \frac{\epsilon \cdot (e^{\epsilon/kT} - 1)}{(E - 2\sqrt{EE_0} \cos\phi + E_0)},$$

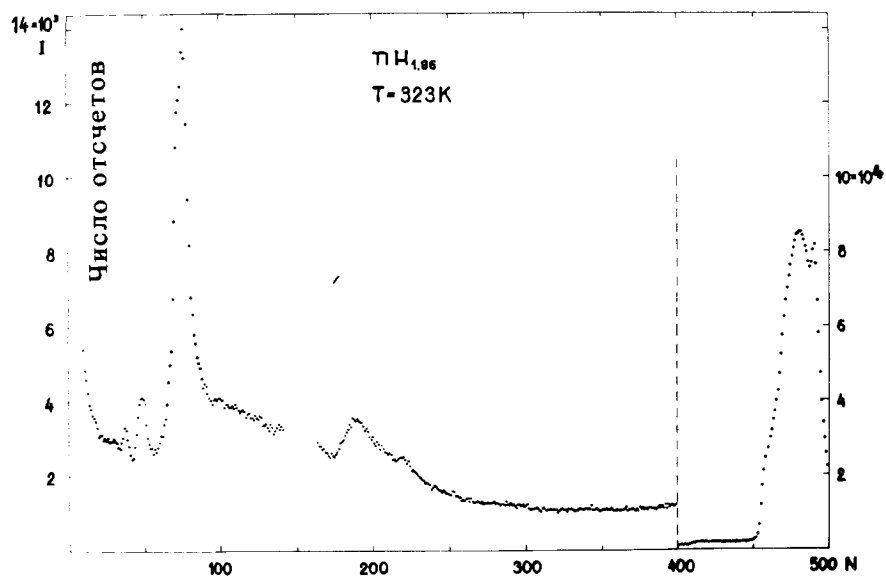


Рис. 4. Времяпролетный спектр нейтронов, рассеянных образцом  $\text{TiH}_{1,96}$ . Измерения на спектрометре обратной геометрии. Время измерения - 100 ч. N - номер канала временного анализатора.

а в случае рассеяния тепловых нейтронов с потерей энергии - как

$$\theta(\epsilon) = \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} \cdot \sqrt{\frac{E_0}{E}} \cdot \frac{\epsilon \cdot (1 + e^{-\epsilon/kT})}{(E - 2\sqrt{EE_0} \cos\phi + E_0)},$$

где  $E_0$  и  $E$  - соответственно энергия падающих и рассеянных нейтронов,  $\epsilon = |E - E_0|$ , а  $\phi$  - угол рассеяния.

В области оптических колебаний, как было показано в работе<sup>16</sup>, из-за слабой энергетической зависимости векторов поляризации, функция  $\theta(\epsilon)$  достаточно адекватно отражает спектральное распределение колебаний водорода в решетке металла.

Результаты восстановления значений  $\theta(\epsilon)$  для оптической части спектра, полученные на обоих спектро-

метрах при различных температурах образцов, приведены на рис. 5-7. Стрелками на рисунках указаны положения максимумов в спектральном распределении, а треугольниками - ширины функции разрешения использованных спектрометров.

Функция  $\theta(\epsilon)$  для акустической части спектра не адекватна функции плотности колебательных состояний  $g(\epsilon)$ . Однако для сравнительной оценки возможных изменений акустического спектра представляется оправданным использование значений  $\theta(\epsilon)$ , восстановленных по результатам измерений при различных температурах образцов. Функции  $\theta(\epsilon)$  для акустической области спек-

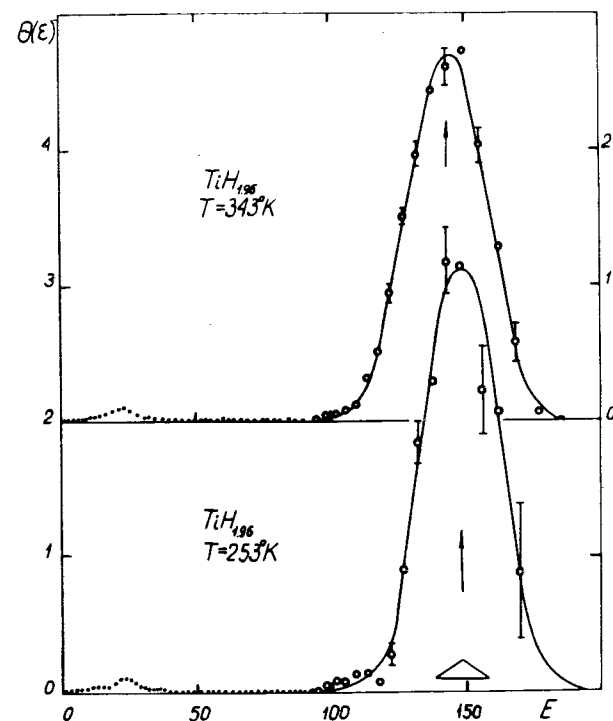


Рис. 5. Оптическая часть спектра  $\text{TiH}_{1,96}$ . Энергия  $E$  в мэВ,  $\theta(\epsilon)$  - в относительных единицах.

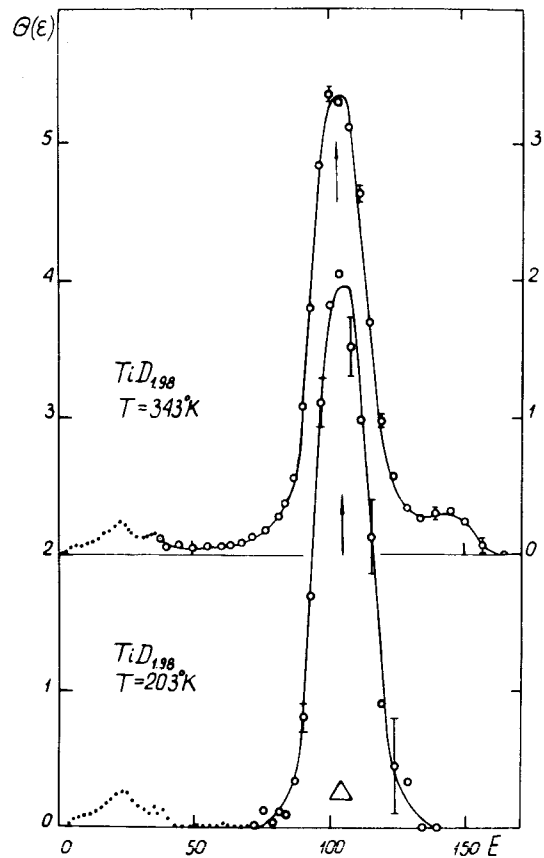


Рис. 6. Оптическая часть спектра  $TiD_{1,98}$ . Энергия  $E$  в мэВ,  $\theta(\epsilon)$  - в относительных единицах.

ров возбуждения  $TiH_{1,96}$  и  $TiD_{1,98}$  представлены на рис. 8 и 9.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Функции  $\theta(\epsilon)$  /рис. 5 и 7/, восстановленные по результатам измерений дважды дифференциального сечения рассеяния нейтронов на  $TiH_{1,96}$  при различных

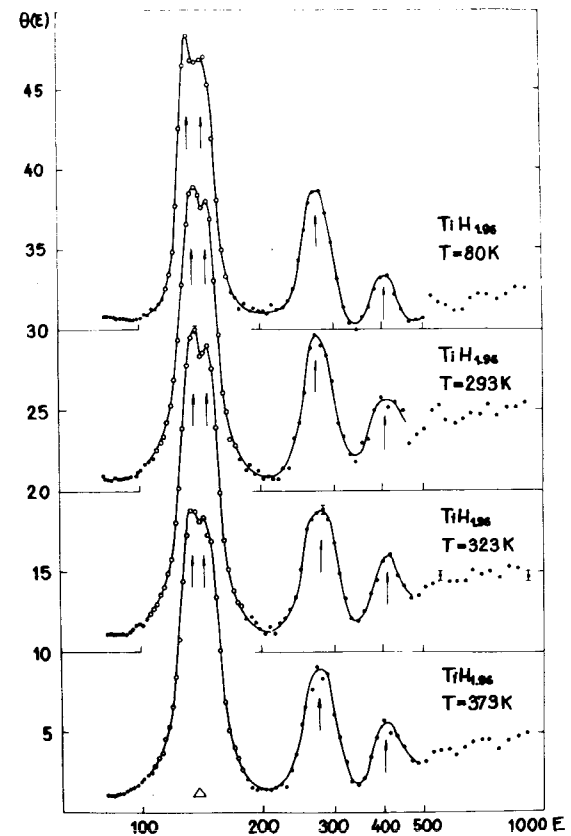


Рис. 7. Оптическая часть спектра  $TiH_{1,96}$ , измеренная на спектрометре обратной геометрии. Энергия  $E$  в мэВ,  $\theta(\epsilon)$  - в относительных единицах.

температурах образца и на разных спектрометрах, имеют широкий максимум в области энергий  $\sim 140$  мэВ, отвечающий спектральному распределению колебаний водорода в гидриде. Энергетическое положение центра оптического пика практически не зависит от температуры и составляет  $139 \pm 2$  мэВ в случае использования спектрометра обратной геометрии и  $145 \pm 5$  мэВ - спектрометра холодных нейтронов. Эти результаты находятся в полном

согласии с данными работы /7/, где впервые был измерен спектр возбуждения в системе  $TiH_{0,6}$

В образце  $TiD_{1,98}$  /рис. 6/ энергия оптических колебаний / $102 \pm 3$  мэВ/ хорошо описывается формулой:

$$E_{\text{опт}}^D = \sqrt{\frac{m_H}{m_D}} \cdot E_{\text{опт}}^H$$

где  $m_H$  и  $m_D$  - массы атомов водорода и дейтерия соответственно. Это свидетельствует о возможности применения изотопического приближения при вычислении энергетического положения оптического пика в плотности состояний. Небольшое увеличение спектральной плотности в образце  $TiD_{1,98}$  со стороны больших энергий, по-видимому, объясняется примесью атомов водорода в исходном газообразном дейтерии.

Если предположить, что величина взаимодействия  $Me-H$  зависит в основном от расстояния между атомами металла и водорода, то оказывается, что энергия колебаний легких атомов в октаэдрических междуузлиях должна быть ниже, чем в тетраэдрических. На примере работы /8/ видно, что разница этих энергий в ГЦК-решетке может быть довольно значительной. Присутствие атомов водорода в октаэдрических позициях должно проявиться в виде увеличения плотности колебательных состояний в низкоэнергетической части оптического спектра. Кроме того, с повышением температуры доля заполненных октаэдров должна увеличиваться. На экспериментальных кривых наблюдается плавный, без каких-либо особенностей, ход функции  $\theta(\epsilon)$  в низкоэнергетической части оптического пика, и такой характер зависимости не изменяется с температурой. Отсюда следует, что, с точностью до статистической ошибки эксперимента /~3%/ , нами не обнаружено заполнение октаэдрических пустот легкими атомами. Это согласуется с результатами работы /3/.

Сравнение результатов, полученных в низкоэнергетической части спектра на образцах  $TiH_{1,96}$  и  $TiD_{1,98}$  при двух температурах /рис. 8,9/, показывает отсутствие каких-либо резких изменений спектра. Некоторое смеще-

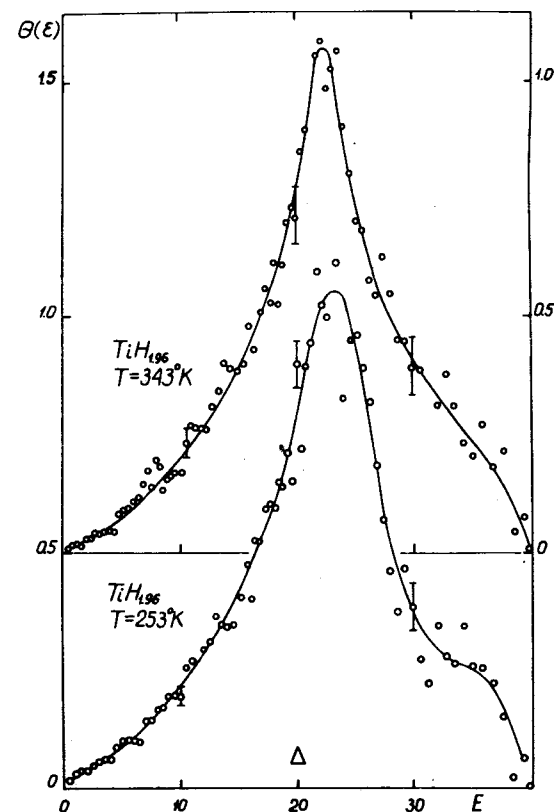


Рис. 8. Низкоэнергетическая область спектра  $TiH_{1,96}$ . Энергия  $E$  в мэВ,  $\theta(\epsilon)$  - в относительных единицах.

ние спектра в сторону больших энергий при уменьшении температуры может быть связано со сжатием решетки.

Результаты, полученные на спектрометре обратной геометрии, обладают двумя особенностями. Во-первых, в спектре рассеяния нейтронов кроме пика, соответствующего одноквантовому рассеянию нейтронов на колебаниях легких атомов, присутствуют и пики двух- и трехквантового рассеяния. Этот результат согласуется с /9/ и свидетельствует о значительной глубине потенциальной ямы,



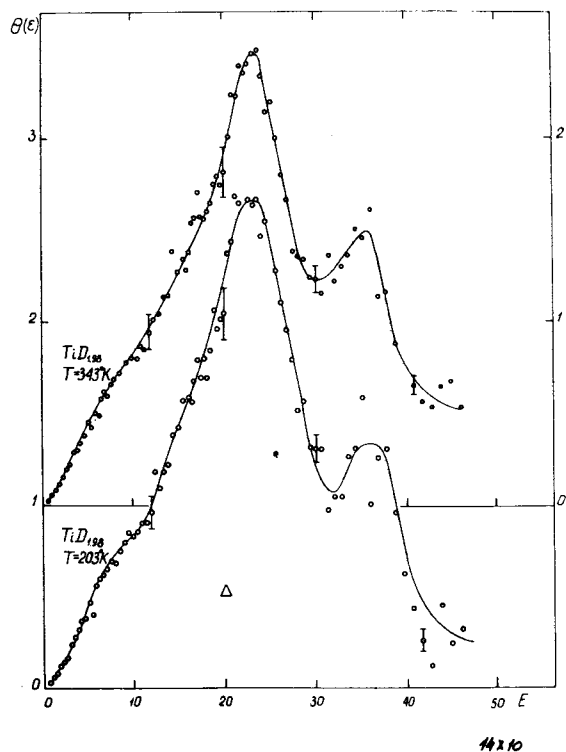


Рис. 9. Низкоэнергетическая область спектра  $TiD_{1,98}$ . Энергия  $E$  в мэВ,  $\theta(\epsilon)$  - в относительных единицах.

в которой находится атом водорода, внедренный в решетку металла.

Второй особенностью является наличие тонкой структуры в спектре оптических колебаний. Действительно, разрешение спектрометра обратной геометрии составляет  $\sim 7$  мэВ в области энергий  $\sim 140$  мэВ позволило выделить два максимума с энергиями 135 и 146 мэВ. Положение и относительная интенсивность этих максимумов практически не изменяются с температурой.

В целом оптическая область спектра колебаний решетки  $TiH_{1,96}$  сходна со спектром, полученным в работе<sup>/10/</sup> для изоструктурного соединения  $ZrH_2$ . Об-

ращает на себя внимание значительная ширина спектрального распределения колебаний атомов водорода, которая, с учетом функции разрешения, составляет  $\sim 30$  мэВ.

В работе<sup>/11/</sup> впервые показано, что причиной уширения полосы оптических частот в гидридах металлов является (H-H) - взаимодействие и, как следствие этого, значительная дисперсия оптических ветвей колебаний. Отсюда ясно, что лучшее согласие с экспериментом должно наблюдаться для моделей, в которых наряду с (Me-H) - учитывается и (H-H) - взаимодействие. В частности, в работе<sup>/12/</sup> для описания динамики решетки  $ZrH_2$  предложена модель центральных сил с учетом взаимодействия между первыми и вторыми соседними атомами водорода. Спектр частот, полученный на основе этой модели, имеет широкую оптическую полосу с тремя характерными особенностями и качественно согласуется с экспериментальными данными для  $ZrH^{/10/}$ . Следует отметить, однако, что в расчетах по модели<sup>/12/</sup> не учитывалось значительное тетрагональное искажение решетки  $ZrH_2$ , которое при комнатной температуре составляет  $\sim 12\%$ . В случае дигидрида титана в силу его слабой тетрагональности указанное ограничение в значительной мере снимается, а при температурах выше 310 К его вообще не будет. Сравнение экспериментальных результатов по динамике водорода в  $TiH_2$  с расчетом<sup>/12/</sup> для решетки  $ZrH_2$  дает качественное согласие теории с экспериментом. С использованием формализма, развитого в<sup>/12/</sup>, были вычислены значения силовых постоянных, определяющих взаимодействие Ti-H -  $0,662 \cdot 10^5$  г/с<sup>2</sup> и ближайших H-H атомов -  $0,785 \cdot 10^4$  г/с<sup>2</sup>. Для получения значений всех силовых постоянных необходим более полный расчет колебательного спектра как кубической, так и тетрагональной фаз по модели, например, аналогичной<sup>/12/</sup>.

На экспериментальных кривых /рис. 5-7/ не обнаружено каких-либо изменений спектра с температурой. Казалось бы, что при переходе гидрида титана в тетрагональную фазу должно наблюдаться расщепление оптических частот из-за частичного снятия вырождения. Однако из рассмотрения простейшей силовой модели

центрального взаимодействия атомов водорода с неподвижными тяжелыми атомами металла следует, что расщепление частот в этом случае пропорционально параметру тетрагональности:

$$\omega_1 = \omega_2 = c/a \omega_3$$

В гидриде титана параметр тетрагональности мал и слабо уменьшается с понижением температуры /рис.2/, в частности при 77 К ожидаемое расщепление частот составляет всего 7 мэВ. Такая величина расщепления, связанного с тетрагональным искажением решетки, находится на пределе энергетического разрешения спектрометра обратной геометрии.

Из сказанного ясно, что для наблюдения возможных изменений в оптической части спектра, связанных с фазовым переходом в системе  $\text{TiH}_{1,96}$ , необходимо проведение низкотемпературных (~80 К) измерений с более высоким энергетическим разрешением.

Авторы благодарят А.М.Финчина за помощь в изготовлении кассет, а также С.И.Брагина и В.А.Петрова за помощь в проведении эксперимента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sidku S.S., Heaton L., Zanberis D.D. *Acta Cryst.* 1956, v.9, p.607.
2. Yakel H.L. *Acta Cryst.*, 1958, v.11, p.46.
3. Чертков А.А. и др. В сб.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. "Наука", М., 1974, с. 18.
4. Землянов М.Г. и др. ПТЭ, 1973, 5, с.34.
5. Parlinski K. e.a. *Research Applications of Nuclear Pulsed Systems*, IAEA, Vienna, 1967, p.179.
6. Землянов М.Г. и др. Препринт ИАЭ №756, М., 1964.
7. Saunderson D.H., Cocking S.J. *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, IAEA, Vienna, 1963, v.2, p.256.
8. Каримов И. и др. ФТТ, 1967, 9, с.1740.
9. Pan S.S., Webb F.J. *Nucl.Sci.Eng.*, 1965, v.23, p.194.
10. Couch J.G., Harling O.K., C. Clune Lavern. *Phys. Rev. B.*, 1971, v.4, p.2675.
11. Каримов И. и др. ФТТ, 1967, 9, с.1991.
12. Slaggie E.L. *J.Phys.Chem.Sol.*, 1968, v.29, p.923.

Рукопись поступила в издательский отдел  
1 июня 1978 года.