

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P14-84-243

А.В.Белушкин, И.Бысковеану*, К.Н.Крэчун,
И.Натканец, И.Падуреану, Г.Ротареску

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИДОВ ЦИРКОНИЯ
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ
И ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

* Центральный институт физики, Бухарест

1984

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование гидридов циркония явилось предметом большого числа теоретических и экспериментальных работ^{/1-11/}. Такой интерес связан с широким применением этих гидридов в реакторной технике. Поскольку гидрид циркония является одним из перспективных замедлителей нейтронов, необходимо определение с большой точностью его колебательного спектра. В проведенных за последнее время экспериментах обнаружен основной пик при 137-140 мэВ, соответствующий оптическим колебаниям водорода в решетке. При использовании более высоких энергий нейтронов, падающих на образец, были получены пики, частота которых кратна частоте основного пика. Грубо говоря, нейтронные исследования подтверждают предположения о том, что водородные атомы в гидридах циркония ведут себя как независимые эйнштейновские осцилляторы. Модель Эйнштейна не учитывает взаимодействий в кристалле и поэтому применима лишь к описанию оптических возбуждений. Акустика может быть описана в рамках модели Дебая. Более реалистичной моделью является метод Борна-Кармана, учитывающий межатомные взаимодействия.

Модель Эйнштейна предсказывает, что оптический пик должен иметь вид δ -функции. Однако эксперимент дает конечную ширину линии. Даже учет доплер-эффекта в результате совместного вклада акустических и оптических переходов и вклада низкоэнергетических акустических мод не позволяет объяснить этой ширины. Теоретические модели^{/1-3/} и модель реальных сил^{/4/} предсказывают возможность исследования некоторых интересных особенностей оптического пика. Для этого необходимы измерения ZrH_x для различных концентраций водорода. Такие исследования стали возможны в последнее время в связи с появлением новых высокопоточных источников нейтронов и созданием новых спектрометров для исследований НРН. Работа^{/10/}, в которой измерены спектры НРН на поликристаллических образцах $ZrH_x / x = 0,54; 1,03; 1,56; 2,00/$, вновь привлекла внимание к исследованиям гидридов циркония. В этой работе была обнаружена тонкая структура оптического пика, ранее не наблюдавшаяся. Исследования акустической части спектра для $ZrH_x / x = 1,03; 1,55; 1,84/$ недавно опубликованы^{/11/}.

В данной работе получена информация как об акустической, так и об оптической частях спектра для образцов $ZrH_x / x = 0,8; 1,2; 1,6; 2,0/$. Одновременно со спектрами НРН измерялись дифракционные спектры, что позволило определить фазовый состав исследуемых образцов.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы гидридов циркония представляли собой порошки, помещенные в алюминиевую фольгу. Толщина образцов массой около 50 г составляла 1 мм. Спектры снимались при комнатной температуре на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М^{/12/} на реакторе ИБР-2. Измерения НРН велись для углов рассеяния 80°, 100°, 120°, 140°. После вычитания фона спектры для разных углов суммировались. Все результаты /рис.1/ нормированы к одному времени измерения и с учетом разной массы образцов. Видно, что спектрометр КДСОГ-М позволяет проводить анализ спектров нейтронов в широком диапазоне длин волн, что при использовании анализатора, выделяющего нейтроны с $\lambda = 4\text{Å}$, позволяет надежно измерять передачу энергии в области от 1 до 500 мэВ. Эта область охватывает как акустические, так и оптические колебания водорода в гидридах металлов.

Спектры нейтронной дифракции /НД/ получены в этом же диапазоне длин волн нейтронов при углах рассеяния $2\theta = 30^\circ, 50^\circ, 70^\circ, 90^\circ$. Результаты нормировались на спектры нейтронов, падающих на образец, затем вычитался фон некогерентного рассеяния. На рис.2 показаны обработанные таким образом спектры НД для угла рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Идентифицированы пики, отвечающие различным фазам ZrH_x , а также пики от алюминиевой cassette. Сопоставляя полученные данные с фазовой диаграммой ZrH_x ^{/13/}, можно отметить ряд особенностей. Для $x = 0,8$ наблюдаются четкие пики, отвечающие δ - и γ -фазам, и нельзя выделить вклада α -фазы. Для $x = 1,2$ преобладает δ -фаза с небольшим количеством γ -фазы. Для $x = 1,6$, согласно литературным данным^{/13/}, ожидалось получение пиков, отвечающих только δ -фазе, однако наблюдается ϵ -фаза с несколько иными параметрами ячейки, чем приведены в^{/13/}. Сейчас трудно объяснить расхождение данных, так как независимым методом нами было определено, что концентрация водорода в этом образце действительно соответствует составу $\text{ZrH}_{1,6}$. Данные для $x = 2,0$ хорошо описываются, если принять, что элементарная ячейка отвечает ϵ -фазе и является тетрагональной объемно-центрированной с параметрами: $a = 3,522\text{Å}$, $c = 4,451\text{Å}$ ^{/14/}. Для альтернативно предложенной в этой же работе тетрагональной гранецентрированной ячейки все дифракционные пики для образца ZrH_2 идентифицировать не удается.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом большой амплитуды некогерентного рассеяния атома водорода дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов на гидридах циркония может быть приближенно записано в виде:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{K}{K_0} \frac{\kappa^2}{8\pi\omega} \sigma_H \frac{G(\omega)}{1 - \exp(-h\omega/K_B T)}$$

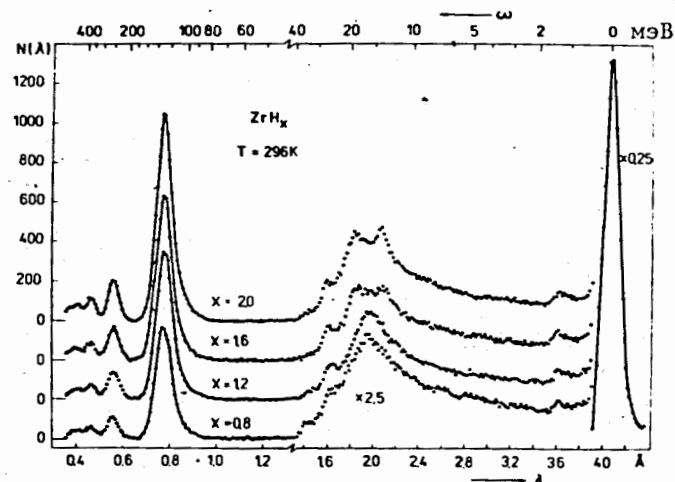


Рис.1. Экспериментальные времяпролетные спектры рассеяния нейтронов на образцах гидридов циркония.

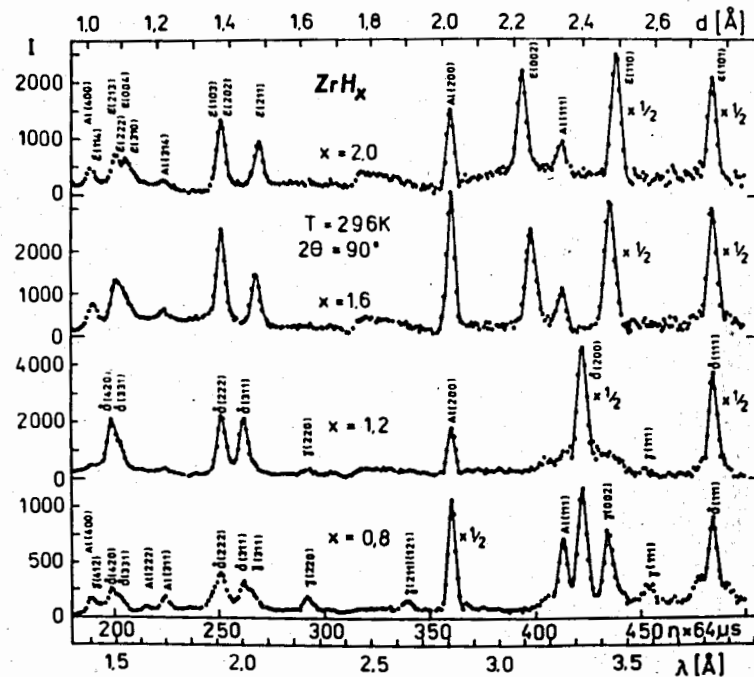


Рис.2. Спектры дифракции от образцов гидридов циркония для угла рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Индексы γ , δ , ϵ обозначают разные фазы образцов.

$$G(\omega) = \frac{g(\omega)}{3N} (|\vec{\phi}_H|^2 e^{-2W_H} + \beta |\vec{\phi}_{Zr}|^2 e^{-2W_{Zr}}).$$

Здесь $|\vec{\phi}_H|^2$ и $|\vec{\phi}_{Zr}|^2$ - средние квадраты векторов поляризации колебаний атомов H и Zr соответственно, причем $|\vec{\phi}_H|^2 + |\vec{\phi}_{Zr}|^2 = 1$. Параметр β определяется как $\beta = \sigma_{Zr} M_H / \sigma_H M_{Zr}$. В рассматриваемом случае $\beta < 10^{-3}$. Остальные обозначения общеприняты. Для ZrH_x

$|\vec{\phi}_H|^2 / |\vec{\phi}_{Zr}|^2 \approx 10^{-2}$, поэтому можно принять, что $G_H(\omega) \approx \frac{g(\omega)}{3N} |\vec{\phi}_H|^2 e^{-2W_H}$. Как было показано в^{/15/}, в области оптических частот $|\vec{\phi}_H|^2$ практически не зависит от энергии, т.е. можем записать $G_H(\omega) \sim g(\epsilon/h) e^{-2W_H}$. Фактор Дебая Валлера:

$$W_j(\kappa) = \frac{\hbar \kappa^2}{4M_j N} \int g(\omega) \frac{|\vec{\phi}_j(\omega)|^2}{\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2K_{jT}} \right) d\omega$$

зависит также от $g(\epsilon/h) |\vec{\phi}_j(\epsilon/h)|^2$. Поэтому, если считать, что основной вклад в сечение рассеяния дает водород, можно получить из эксперимента $G_H(\omega)$ и $W(\kappa)$.

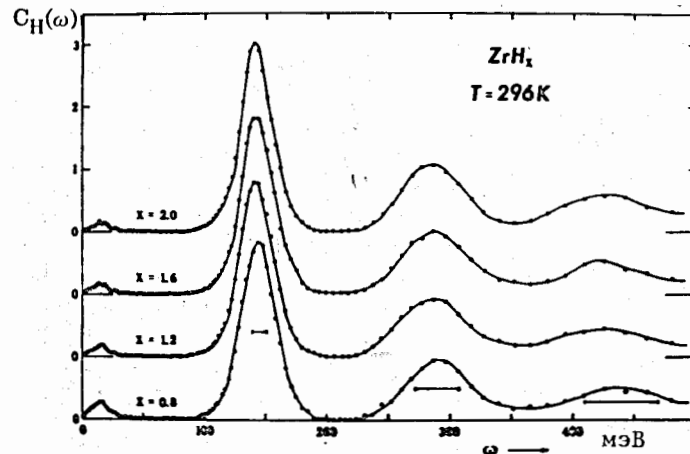


Рис.3. Обобщенный спектр частот $G_H(\omega)$ для области оптических колебаний.

На рис.3 представлена функция $G_H(\omega) = g(\omega) |\vec{\phi}_H|^2$ для различных концентраций в диапазоне оптических колебаний водорода в ZrH_x . Горизонтальные отрезки показывают разрешение спектрометра. Как и ожидалось на основе ранее полученных данных, при ~ 140 мэВ наблюдается основной оптический пик. Условия эксперимента позволили также получить пики при ~ 283 мэВ и ~ 430 мэВ. Разрешение спектрометра на ИБР-2 не позволяет обнаружить тонкую

Положения и ширины оптических пиков в ZrH_x .

x	Положение 1 пика (мэВ)	Ширина 1 пика (мэВ)	Положение 2 пика (мэВ)	Ширина 2 пика (мэВ)
0,8	144 ± 3	32 ± 2	289 ± 5	61 ± 3
1,2	143 ± 3	32 ± 2	286 ± 5	65 ± 3
1,6	143 ± 3	32 ± 2	288 ± 5	64 ± 3
2,0	142 ± 3	30 ± 2	286 ± 5	60 ± 3

структуру оптических пиков. Данные о положении и ширинах этих пиков приведены в таблице. Существенной зависимости положения и ширин пиков от концентрации не наблюдается. Наши данные не подтверждают результатов^{/10/}, где было обнаружено сужение оптического пика с ростом концентрации водорода. Возможно, недостаточное разрешение использованного нами спектрометра является причиной этого расхождения. На положение пиков и их ширину могут влиять процессы многократного и многофононного рассеяния. Однако ранее^{/16/} было показано, что и для более толстых образцов, чем использованные нами, вклад многократных процессов пренебрежимо мал. Вклад многофононных процессов достигает 20% в области первого оптического пика. Однако, согласно нашим расчетам, на положение и ширину пика он практически не влияет.

Структура оптического пика была рассмотрена в^{/4/} с учетом межатомных взаимодействий Zr-Zr, Zr-H, H-H /вторые ближайшие соседи/ и H-H /третьи ближайшие соседи/. Взаимодействия Zr-H определяют положения оптических пиков, взаимодействия H-H ответственны за их расщепление и ширину, а Zr-Zr определяют акустическую область спектра. Данная модель предсказывает, что первый оптический пик является суперпозицией трех пиков. С целью исследования структуры оптического пика проведено измерение НРН на образце ZrH_2 спектрометром КДСОГ^{/17/} с использованием бустерного режима работы реактора ИБР-30^{/18/}. На рис.4 показаны функции $G_H(\omega)$, определенные для образца ZrH_2 при разных разрешениях экспериментальных установок. Лучшее разрешение позволяет наблюдать особенности первой оптической полосы при энергиях 135, 145, 153 и 159 мэВ. Они хорошо согласуются с данными^{/10/}, где были получены такие особенности при 137, 143 и 154 мэВ. То, что мы наблюдаем более сложную структуру оптической полосы, чем рассчитано в^{/4/}, возможно, объясняется тем, что в расчетах элементарная ячейка ZrH_2 считалась гранецентрированной кубической, тогда как в действительности она тетрагональная (с/а = 0,89).

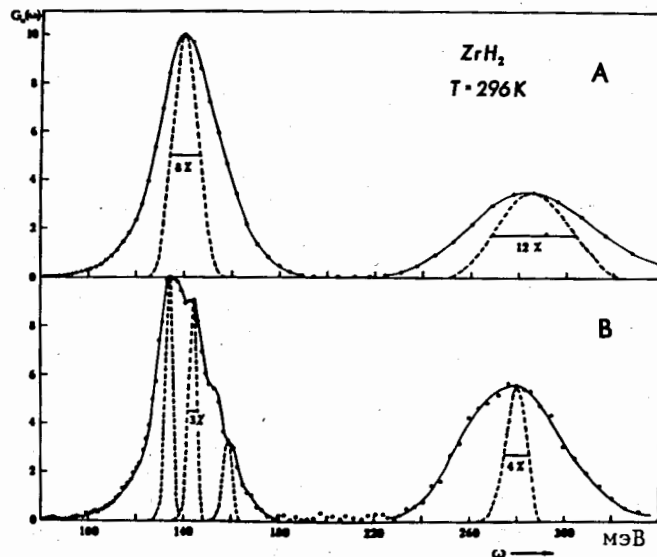


Рис.4. Обобщенный спектр частот $G_H(\omega)$ для образца ZrH_2 , полученный на спектрометрах с разной разрешающей способностью: А - спектрометр КДСОГ-М на ИБР-2, В - спектрометр КДСОГ на ИБР-30.

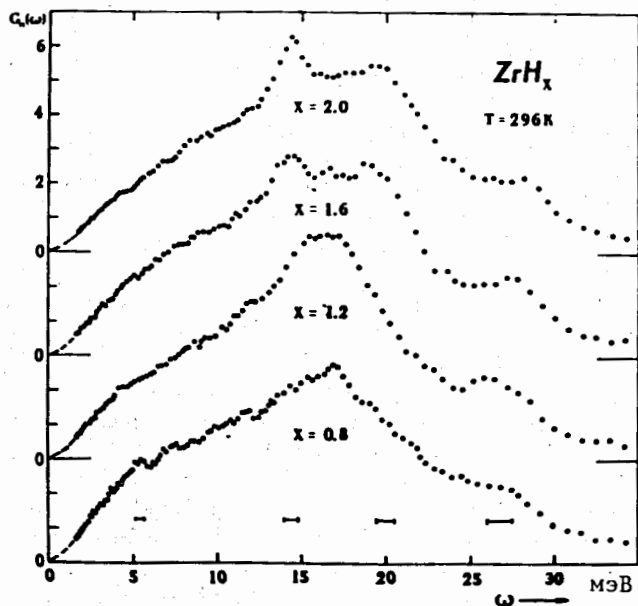


Рис.5. Обобщенный спектр частот $G_H(\omega)$ для области акустических колебаний.

На рис.5 показана акустическая часть $G_H(\omega)$. Здесь отчетливо прослеживается влияние концентрации водорода. Наши результаты для ZrH_2 и данные ^{11/} для $ZrH_{1,84}$ хорошо согласуются. Сравнение результатов для других концентраций водорода затруднительно, так как в ^{11/} не приведен обобщенный спектр частот для всех исследованных составов гидрида циркония. Наши данные также подтверждают предположение о том, что с уменьшением концентрации водорода акустическая часть спектра сглаживается. В то же время мы не наблюдаем сужения акустического спектра с уменьшением концентрации, которое должно происходить, по мнению авторов работы ^{11/}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты стимулируют дальнейшее исследование систем ZrH_x . Ясно, что в области оптических колебаний водорода необходимо иметь хорошее разрешение для исследования тонкой структуры спектра. В области акустических мод разрешение спектрометра на ИБР-2 достаточное, и можно довольно быстро получить информацию о распределении частот. Интересно было бы провести также измерения при различных температурах, как выше, так и ниже комнатной. Такие эксперименты проведены ^{19/}, однако разрешение и статистика в них оказались недостаточны для окончательных выводов. Интересные данные были также получены в измерениях полного сечения рассеяния на ZrH_x при азотной температуре ^{20/}. Эти измерения выявили особенности спектра в районе 170 мэВ. Мы надеемся, что удастся провести подобные исследования на уровне дважды дифференциальных сечений.

В заключение авторы выражают благодарность Г.Балуке, Ф.Вайдхазе, Т.Залескому за наладку электронной аппаратуры спектрометра КДСОГ-М; С.И.Брагину и В.Олеярчику - за помощь в измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pan S.S. et al. Trans.Am.Nucl.Soc., 1966, 9, p.495.
2. Young J.C. et al. Nucl.Sci.Eng., 1964, 19, p.230.
3. Koppel J.W. AEC Report No.GA-7055, USA, 1966.
4. Slaggie E.L. J.Phys.Chem.Solids, 1968, 29, p.293.
5. Pelah I. et al. Phys.Rev., 1957, 108, p.1091.
6. Andersen A. et al. Phys.Rev., 1957, 108, p.1092.
7. Whitemore W.L. In: Inelastic Scattering of Neutrons. IAEA, Vienna, 1965, vol.II, p.305; Whitemore W.L. Phys. Rev., 1959, 113, p.806.
8. Woods A.D.B. et al. In: Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. IAEA, Vienna, 1961, p.487.

9. Purohit S.M. et al. In: Inelastic Scattering of Neutrons. IAEA, Vienna, 1968, p.407.
10. Couch J.G. et al. Phys.Rev.B, 1971, 4, p.2675.
11. Семенов В.А., Лисичкин Ю.В. ФТТ, 1982, 24, с.3575.
12. Балука Г. и др. ОИЯИ, P13-84-242, Дубна, 1984.
13. Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Фазовые превращения водорода в металлах. ИАЭ, М, 1978, с.23-27.
14. Flotow H.E., Osborne D.W. J.Chem.Phys., 1961, 34, 4, p.1418.
15. Землянов М.Г. и др. Препринт ИАЭ-756, М., 1964.
16. Padureanu I. et al. Report IRNE-151-1982, Romania.
17. Belushkin A.V. et al. Physica, 1983, 122B, p.217.
18. Бунин Б.Н. и др. ОИЯИ, 13-6213, Дубна, 1972.
19. Rapeanu S. et al. Stud.Cerc.Fiz., 1983, 35, p.753.
20. Podewils P., Priemeyer H.G. In: Neutron Inelastic Scattering. IAEA, Vienna, 1977, vol.II, p.367.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 апреля 1984 года.

Белушкин А.В. и др. P14-84-243
Исследование гидридов циркония методом неупругого рассеяния и дифракции нейтронов

Сообщаются результаты одновременных измерений методом неупругого рассеяния нейтронов /НРН/ и дифракции на образцах ZrH_x с концентрацией водорода $x = 0,8; 1,2; 1,6$ и $2,0$. Обобщенные спектры частот, полученные из НРН, обсуждены на основе модели центральных сил и ранее опубликованных данных. Ширина оптического пика превышает разрешающую способность спектрометра и практически не зависит от концентрации водорода. Информация о фазовом составе образцов, использованных в эксперименте, получена из спектров дифракции.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Belushkin A.V. et al. P14-84-243
Investigation of ZrH_x Using the Neutron Inelastic Scattering and Diffraction Method

The results of simultaneous measurements of inelastic neutron scattering (INS) and neutron diffraction on ZrH_x samples ($x = 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$) hydrogen concentration are presented. Generalized frequency spectra obtained by the INS method are discussed on the basis of the centre force field model and earlier data. It is found that the width of optical peak exceeds the spectrometer resolution and practically does not depend on hydrogen concentration. The information about sample phase composition is obtained from the diffraction spectra.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984