

# $^{15}\text{N}$ 原子核共振反应及 Pd 中的氢剖析<sup>1)</sup>

王 广 厚

(南京大学物理系)

1982年10月26日收到

## 提 要

用  $^{15}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + 4.43\text{MeV}$  ( $\gamma$  射线) 的共振核反应测量超导体 Pd H 中氢的浓度与深度之间关系, 是较精确的方法. 因为 1) 深度分辨率高; 2)  $\gamma$  射线能透过低温和真空系统而易于探测; 3) 反应共振能量为 6.385 MeV, 为孤立共振, 共振宽度很窄 (6keV), 易于分开; 4) 有大的反应截面 (0.45b), 灵敏度高. 本文讨论了这种方法的原理、实验装置和不同制备条件下 Pd(H) 超导体中氢分布, 并与压力荷电样品的结果相比较, 对氢在这类超导体中的行为提出一些新的不同的看法.

用核反应方法剖析物质中的氢分布, 若干年来已发展了不少类型<sup>[1]</sup>. 我们采用  $^{15}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + 4.43\text{MeV}$   $\gamma$  射线的反应<sup>[2]</sup>. 这个反应在质量中心系统的 402 keV 处有一共振, 相当于实验室坐标的 6.385 MeV, 共振窄(在 c. m. 系中为 0.4 keV, 在实验室系统中为 6keV), 有大的共振截面 (0.45b), 大约比非共振区大三个数量级, 并且同其它共振分得很开, 其临近的一个共振是 840 keV (c. m. 系). 利用这个反应来探测物质中的氢, 样品必须以  $^{15}\text{N}$  离子轰击, 然后用 NaI 探测器来记录 4.43 MeV 的特征  $\gamma$  射线产额. 由于样品表面有污染和水份, 当入射粒子  $^{15}\text{N}$  能量得到共振能量  $E_r$  时, 共振首先发生在表面. 特征  $\gamma$  射线产额正比于样品表面的含氢量. 如果提高束流能量  $E_i$ , 超过共振能量  $E_r$ , 表面上的氢就再探测不到了, 因为  $^{15}\text{N}$  离子已不再同表面上的氢发生共振反应. 但是由  $^{15}\text{N}$  离子通过样品时慢化, 故在样品内部某一深度  $x$  又可得到共振能量, 即

$$E_r = E_i - \frac{dE}{dx} x, \quad (1)$$

其中  $dE/dx$  是样品材料对  $^{15}\text{N}$  离子的阻尼能力(可查能量损失表<sup>[3]</sup> 计算得到). 如果氢存在于样品某一深度  $x$ , 那么特征  $\gamma$  射线产额正比于这个深度处氢的浓度  $\rho_H(x)$ . 因此, 改变入射  $^{15}\text{N}$  离子的能量就可以得到氢浓度同

深度之间的关系. 图 1 给出这个过程的示意图. 共振谱的形状为洛仑兹形, 其半宽度 (FWHM)  $\Gamma_{\text{lab}}$  不会因为浓度分布而改变.  $\gamma$  射线产额应为

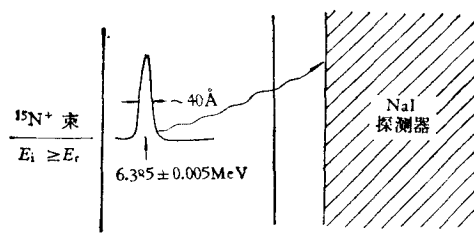


图 1  $^{15}\text{N}$  核反应共振法测量氢在物质中分布示意图以  $E_i > E_r$  的  $^{15}\text{N}$  离子轰击样品, 在某一深度  $x$  减慢到  $E = E_r$ , 特征  $\gamma$  射线的数目正比于这个深度的氢浓度  $\rho_H(x)$

1) 本文实验工作是在美国纽约州立大学(奥尔巴尼) Dynametron 加速器上进行的.

$$Y(E_i) = KQ\Gamma_{\text{lab}} \frac{\pi}{2} \frac{\rho_{\text{H}}(x)}{\frac{dE}{dx}}. \quad (2)$$

这里  $x$  和  $E_i$  通过方程(1)联系起来,  $Q$  为测量过程中在样品上累积的电荷, 其正比于入射  $^{15}\text{N}$  离子的数目,  $K$  为表征实验装置的特征常数.

$$K = \frac{\epsilon \cdot \Delta\Omega}{q} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{最大}}, \quad (3)$$

其中  $\epsilon$  和  $\Delta\Omega$  分别为探测器效率和立体角,  $q$  为入射粒子的电荷,  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{最大}}$  为共振峰的截面. 常数  $K$  一般由实验决定, 采用已知氢浓度的靶, 如我们的实验是用冰来对实验装置进行测量以决定  $K$ .

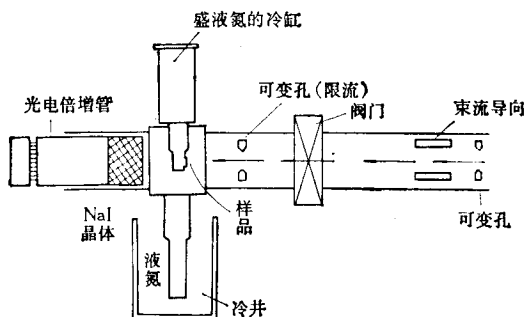


图2  $\gamma$  射线探测器直接放在靶后以得到最大的探测器立体角, 靶室内保持在液氮温度下工作

图2给出我们进行核反应氢剖析法的实验装置.  $^{15}\text{N}$  离子经准直后射到样品上, NaI  $\gamma$  射线探测器放在真空靶室后面约距样品1吋远, 样品是紧贴在圆柱形的铜架上, 与靶室外面盛有液氮的冷缸相连, 真空靶室下部还插入充满液氮的冷井, 以保持样品在液氮温度下测量, 系统的真空度为  $10^{-7}\text{Torr}$ . 从探测器

器出来的信号放大器和多道分析器记录下来, 然后进行数据处理. 经过这样的实验安排, 大约有 10% 的  $\int_0^\theta \frac{dI}{d\omega} d\theta$  光子可以被探测器接收到,  $I$  为  $\gamma$  光子强度,  $\theta$  为探测器接收角. 氢剖析的深度分辨率与共振宽度之间有如下关系:

$$\sigma = \Gamma_{\text{lab}} \left/ \frac{dE}{dx} \right. \quad (4)$$

在 Pd 中的  $^{15}\text{N}$  与氢反应,  $dE/dx = 3.35 \text{ MeV}/(\text{mg} \cdot \text{cm}^2)$ , 这相当于  $16 \text{ \AA}$ , 由于  $^{15}\text{N}$  在靶中的能量离散, 所以对于较深处, 分辨率变坏.

虽然在各种氢剖面分析的反应中,  $^{15}\text{N}$  共振反应具有较多的优点, 但是, 它要求的共振能量较高, 为  $6.385 \text{ MeV}$ , 一般小加速器不易达到. 也超过了我们所使用 Dynametron 加速器的最高能量  $4 \text{ MeV}$ . 为了利用这个反应, 我们采用了双电荷  $^{15}\text{N}^{++}$  离子的离子源. 由于离子源也产生一部分  $\text{N}_2^+$  离子同样被加速, 这需要在加速器的高能端和分析磁铁之间把  $\text{N}_2^+$  分裂成  $\text{N}$  和  $\text{N}^+$ . 那么,  $\text{N}^+$  具有的能量将是加速电压的一半, 而  $\text{N}^{++}$  为加速电压 (用  $\text{MeV}$  表示) 的两倍. 于是在分析磁铁后面加了一组直径为  $1/4$  吋、距离为  $100$  吋的两个孔径 (如图2所示). 在两孔径之间有静电偏转器并有意识地把两个孔径偏一点, 这样就把两股束流分开. 束流大小约为  $5 \mu\text{A}$ , 足以做实验又不会使样品过热.

图3示出氢在室温下电解 Pd 样品中深度剖面分析图. 样品装在真空的冷指上, 室温下电解, 然后冷却到  $77\text{K}$ . 图3(a)为  $77\text{K}$  温度下测量的, 图3(b)为加温后测量的. 其中小圆圈表示数据点取自新鲜样品且是在入射束能量逐渐增加取得的数据; 圆点则是束流照在样品上一段时间, 然后将其能量逐渐减少得到的; 曲线是拟合的结果. 在零深度附近

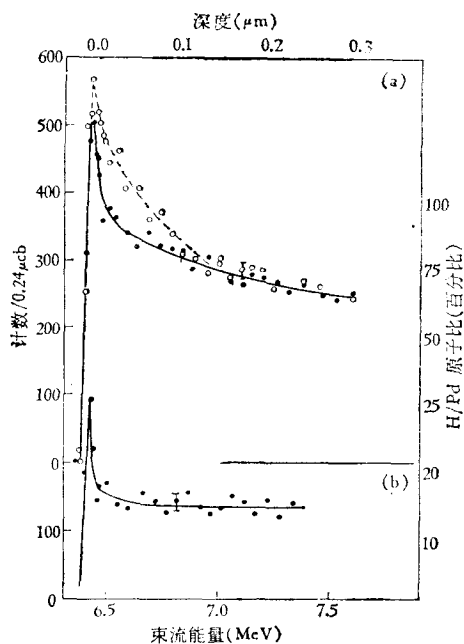


图 3

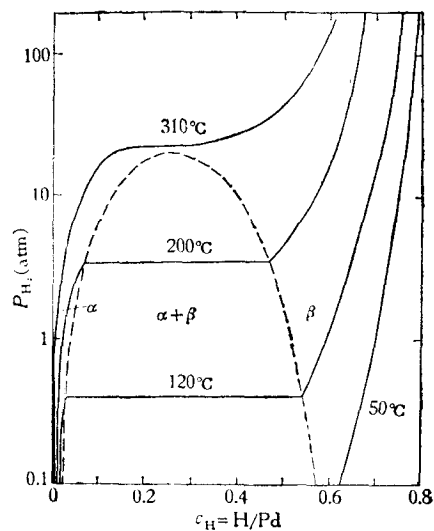


图 4

的峰值是由于样品表面存在着水份 (大约  $10 \text{ \AA}$ ), 这些数据已扣除了本底。考虑到 PdH 晶格是把 fcc Pd 主晶格各向同性地扩展了的类型, 其氢原子占据着一部分八面体位置。图 4 给出 PdH 的相图<sup>[4]</sup>, 图中示出压力-浓度等温线相边界以及混合区。 $\alpha$  相氢浓度低而  $\beta$  相氢浓度高, 中间为混杂相 ( $\alpha + \beta$ ), 把  $\alpha$  和  $\beta$  相分开, 在接近  $300^\circ\text{C}$  时, 两相混合在一起以均匀的固溶体存在着。由于 PdH 样品是在  $\beta$  相中采用室温电解制备的, 因此在分析束照射之前, 样品在室温下是相当稳定的。但是, 大多数测量工作均是在  $77\text{K}$  下进行的, 所以除了氢在靠样品表面  $0.1 \mu\text{m}$  范围内有一定消耗外, 其余部分在束流轰击下氢浓度仍然是稳定的。在样品的足够深处, 对于  $\beta_{\text{最小}} = 0.607$  的  $\beta$  相, 氢浓度有一浓度最小值。图 3(b) 为同一样品但加温到室温时测量的, 绝大多数的氢已经丧失了, 尽管这时浓度仍然大于室温下  $\alpha$  相的最大浓度  $\alpha_{\text{最大}} = 0.008$ 。

电解 Pd 样品, 再把能量为  $100 \text{ keV}$  的  $\text{H}_2^+$  注入进去, 测得结果示于图 5 中。在氢注入和剖面分析的整个过程中, 样品必须保持在液氮温度之下, 估计  $50 \text{ keV}$  氢离子的射程和射程离散度分别为  $0.17 \mu\text{m}$  和  $0.07 \mu\text{m}$ <sup>[5]</sup>。然而, 测量结果给出在预计的注入位置 (图 5 中箭头所示) 不含有氢的剖面, 表明在我们的实验条件下, 氢剖面是不稳定的。

图 6 是将氢注入到一个预荷电 Pd 样品所得到氢剖面分析图。显然, 预荷电并不会使氢均匀分布在样品中。相反, 在深度约为十分之几微米处的  $\alpha$  相和  $\beta$  相之间存在着一个相边界。在  $77\text{K}$  温度下, 能量为  $100 \text{ keV}$  的氢在直径为  $1/4$  的面积内, 以  $3.94 \times 10^{17}$  氢原子/ $\text{cm}^2$  的剂量注入样品。由文献 [5] 所提供的 Gaussian 平均射程和射程离散度 (即  $R = 0.17 \mu\text{m}$  和  $\sigma = 0.07 \mu\text{m}$ ), 计算注入氢的浓度剖面, 绘于图 6。测量是在注入位置自左至右进行的, 且剖面分析是在  $77\text{K}$  温度做的。剖面分析束流的直径为  $1/4$  吋, 并且图 6 中给出的距离标度是表示剖面分析束照射的位置距注入中心的距离, 左边为负, 右边为

正。最下面的两组数据是加温后分别在注入中心( $\pm 0.0$ )和  $-0.6\text{cm}$  处测得的。

图 6 出现了几个非常惊奇的特征。一般说来,至少在注入前把样品装上所需的时间内,就是在室温下  $\alpha$ - $\beta$  相边界显得很尖且稳定。但是,在注入区域没有呈现加入的氢。相反, $\alpha$ - $\beta$  相边界向表面移动并错开,而且注入的氢向前走动(标记为  $\pm 0.0$  剖面图中的圆圈)以及向注入区域左右移动(即标记为  $\pm 0.6\text{cm}$  的剖面),所以, $\beta$  相实际是向样品里面移动了。

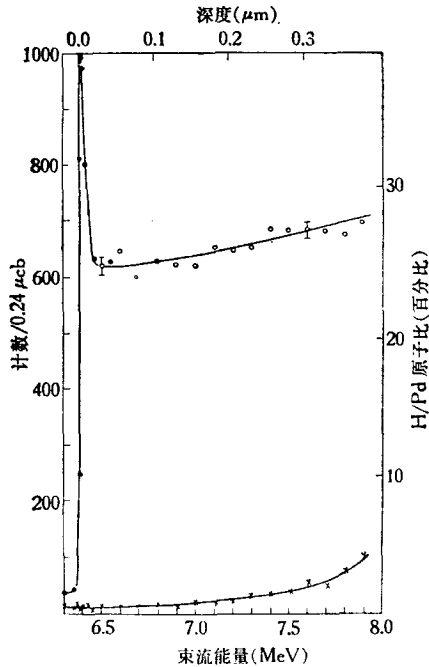


图 5 室温下电解,再在 77K 下用 100keV 的  $\text{H}^+$  注入 Pd 样品的氢剖面分析图 数据取于 77K 温度的;圆圈和叉号分别表示前本底和后本底;箭头表示氢的注入位置

在远离注入区 ( $\pm 0.8\text{cm}$  和  $-1.0\text{cm}$  处),剖面图上的这种移动就比较少。注入区前面多余的氢在剖面分析束的轰击下是不完全稳定的,仅在第一个剖面测量期间存在。同样,当温度提高到室温时大多数氢从整个样品丧失掉。

$^{15}\text{N} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + 4.43\text{ MeV}$  ( $\gamma$  射线) 的原子核共振反应是研究氢在超导体中浓度随深度变化的一个精密手段<sup>[6]</sup>。系统的深度分辨率大约为  $50\text{ \AA}$ , 深度可达几微米,灵敏度大约为千分之几。当然,深度增加时分辨率变差。我们用这种核反应方法对超

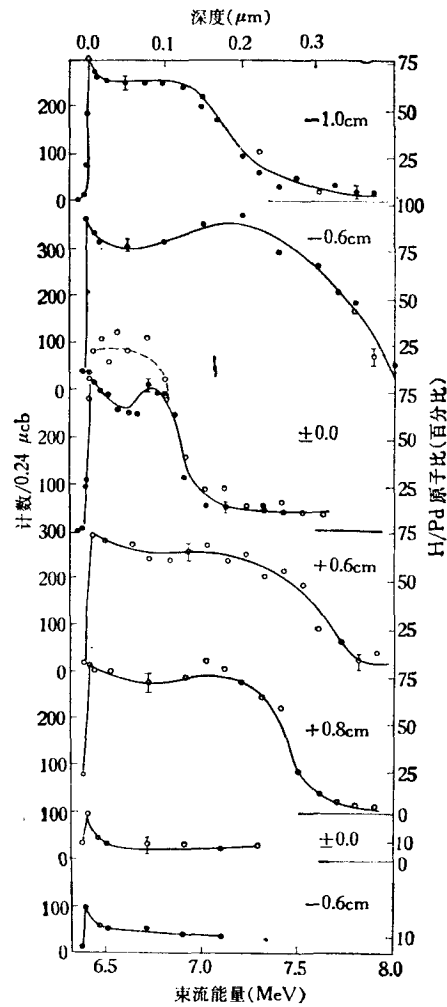


图 6

Pd 样品在室温下电解,再在 77K 下用 100keV 的  $\text{H}^+$  注入,注入位置的标记为  $\pm 0.0$ ,首先测得剖面分布,其它剖面图的测量位置自左至右,离注入位置的距离表示在图中,剖面图是由上而下,即  $-1.0\text{cm}$ ,  $-0.6\text{cm}$ ,  $\pm 0.0$ ,  $+0.6\text{cm}$ ,  $+0.8\text{cm}$ ,最下面的两个图是加温后取得的;圆圈和圆点分别表示入射束能量增加和能量减少时得到的数据

导体系 Pd-H 的上述研究发现与 Stritzker 关于压力荷电样品所观察的结果<sup>[7]</sup>有几点不同: 1) 我们的样品最初在室温下是相当稳定的, 这与他们的情况相同, 但是, 在冷却到 77K, 随后再加温到室温时, 氢几乎跑光了. 2) 在 77K 温度下注入氢不会在样品注入区增加氢的浓度(图 5 和图 6). 3) 用电解法进行预荷电的 Pd 样品, 再注入氢, 看来不会达到超导状态. 有迹象表明, 电解荷电过程中产生的  $\alpha$ - $\beta$  相混合物能穿过混杂区间, 它的行为同均匀的压力荷电相不同, 因为后者在 300°C 在 4bar 压力时可通过两相区域的顶部达到(见图 4). 这些结果与 25 年前 Castellan 等人关于 Pd(H) 体系具有两个  $\beta$  相<sup>[8]</sup>的建议相符合. 然而这个建议由于别人提出异议而被忘掉. 我们的结果是在样品从室温到液氮温度再回到室温下丧失的, 剩下的氢大约是 10—15%, 大大地超过了  $\alpha$  相的最大浓度而处于混杂区域中 20°C 的压力-浓度等温线的拐弯处<sup>[4]</sup>. 此外, 注入氢的剖面在液氮温度下不可能维持, 并且在接近于 Pd 中  $\alpha$ - $\beta$  相边界注入氢可以从  $\alpha$  相跑到注入区域.

作者特别感谢美国纽约州立大学(奥尔巴尼)物理系教授 Schulz 对实验工作的热情指导和帮助.

### 参 考 文 献

- [1] J. F. Ziegler *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods*, **149**(1978), 19.
- [2] W. A. Lanford, H. P. Trautvetter *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **28**(1976), 566.
- [3] L. C. Northcliffe and R. F. Schilling, *Nucl. Data Tables*, **A7**(1970), 233.
- [4] H. Frieske and E. Wicke, *Ber. Bunsenges, Physik. Chem.*, **77**(1973), 50.
- [5] H. H. Andersen and J. F. Ziegler, *Hydrogen Stopping Power and Ranges in all Elements* (Pergamon Press, 1977).
- [6] W. A. Landford, *Nucl. Instrum. Methods*, **149**(1978), 1.
- [7] B. Stritzker, *Z. Physik*, **268**(1974), 261.
- [8] G. W. Castellan, J. P. Hoare and S. Schuldinger, *J. Chem. Phys.*, **28**(1958), 20.

## $^{15}\text{N}$ NUCLEAR RESONANCE REACTION AND HYDROGEN PROFILE IN PALLADIUM

WANG GUANG-HOU

(Department of Physics, Nanjing University)

### ABSTRACT

The  $^{15}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + 4.43 \text{ MeV}$  ( $\gamma$ -ray) nuclear resonance reaction has been used to study the H concentration versus depth in Pd. It is a precise method because. (1) it has a high depth resolution ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ); (2)  $\gamma$ -ray can be detected easily after penetrating low temperature and vacuum systems; (3) the isolated resonance has an energy of 6.385-MeV with very narrow width (6-keV); (4) it has reaction cross section of 0.46 barn and high sensitivity. In this paper, the principle of the method, the experimental set-ups as well as hydrogen distribution in the superconducting Pd (H) prepared at different conditions are discussed. In comparison with the observations on the pressure charged sample, some new ideas about the hydrogen behavior in this kind of superconductor are given.