

АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В PdD

Кузовников М.А.*, Антонов В.Е., Давыдов А.И.⁽¹⁾, Федотов В.К., Гнесин Б.А.,
Иванов А.С.⁽²⁾, Колесников А.И.⁽³⁾

Институт физики твёрдого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия

⁽¹⁾ ВНИИ неорганических материалов им. А.А.Бочвара, 123098 Москва, ул. Рогова 5а, Россия

⁽²⁾ Institut Laue-Langevin, BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

⁽³⁾ Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA

*Факс: +7 (496) 52 49 701 E-mail: kuz@issp.ac.ru

Введение

Динамика решётки гидрида PdH_x и дейтерида PdD_x ($x > 0.6$) широко изучалась на протяжении последних двадцати лет. Атомы H(D) в PdH_x (PdD_x) занимают октаэдрические междоузлия в ГЦК решётке Pd. Дисперсионные фондовые кривые для PdD_x и плотности фондовых состояний для PdH_x были измерены при различных концентрациях x многими группами, см. [1,2].

Исследование текстурированной фольги стехиометрического PdH методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) продемонстрировало [3], что, несмотря на кубическую симметрию позиций атома водорода, вторая и более высокие зоны оптических колебаний H обладают сильной анизотропией.

Первая оптическая зона колебаний H в спектрах НРН для PdH оказалась изотропной [3]. Это, однако, не обязательно означает, что потенциал для атомов H в PdH изотропен при соответствующих значениях энергии, поскольку высокая симметрия первого возбуждённого состояния H делает его малочувствительным к возможной анизотропии потенциала [4].

Чтобы исследовать анизотропию потенциала для атома водорода в гидриде палладия при энергиях ниже второго возбуждённого состояния, мы использовали тот факт, что колебательные энергии атома дейтерия в том же потенциале должны быть примерно в $\sqrt{2}$ раз меньше, и изучили вторую зону оптических колебаний D в текстурированном образце дейтерида палладия.

Экспериментальная методика

Образец $PdD_{1-x}H_x$ с $x = 0.052$ был получен из такой же палладиевой фольги с кубической текстурой, что и в работах [3,4]. Мы не могли избежать загрязнения дейтерида водородом, и для того, чтобы выделить вклад от H в НРН спектр, мы дополнительно изучили порошковые образцы $PdD_{1-x}H_x$ с $x = 0.050, 0.072$ и 0.091 . Все образцы были получены в ИФТТ в атмосфере газовых смесей дейтерий/протий при $P = 50$ кбар и $T = 600$ К. Для предотвращения

потерь дейтерия образцы были закалены под давлением до 140 К и в дальнейшем хранились в жидком азоте. Изотопный состав x образцов был измерен методом масс-спектрометрии во ВНИИИМ.

НРН эксперименты проводились на спектрометре IN1-BeF в ИЛЛ в Гренобле. НРН спектры были нормированы на массу образцов и количество падающих нейтронов.

Результаты и обсуждение

Из любой пары полученных порошковых НРН спектров $S(Q, \omega)$ (рис.1) можно получить спектр S_{PdD} чистого PdD, а также спектр S_H , соответствующий примеси H в дейтериде, используя зависимость:

$$S = xS_H + (1-x)S_{PdD}, \quad (1)$$

справедливую при малых x . Как спектр S_{PdD} (рис.2), так и спектр S_H (рис.3а) получились одинаковыми для разных пар S , откуда следует применимость (1) для концентраций $x \leq 0.091$.

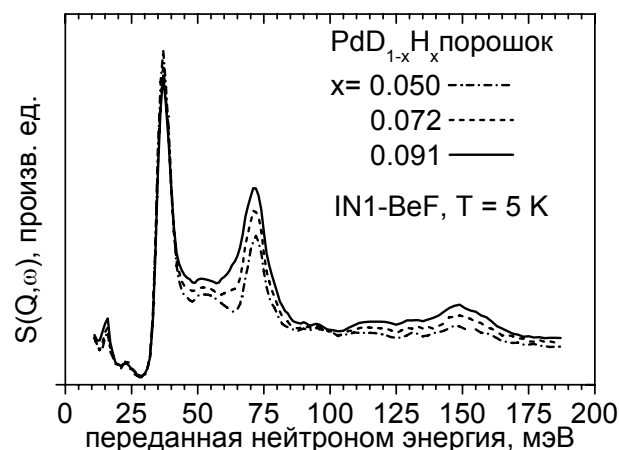


Рис.1. Спектры $S(Q, \omega)$ неупругого рассеяния нейтронов для порошковых образцов $PdD_{1-x}H_x$.

Из рис.2 видно, что спектр S_{PdD} хорошо аппроксимируется измеренным ранее НРН спектром порошкового образца PdH [3], сжатым по энергии в 1.51 раза. Отличие этого числа от $\sqrt{m_D/m_H} \approx \sqrt{2} \approx 1.41$ указывает на

несколько бóльшую величину силовых констант для атомов H в PdH, чем для атомов D в PdD.

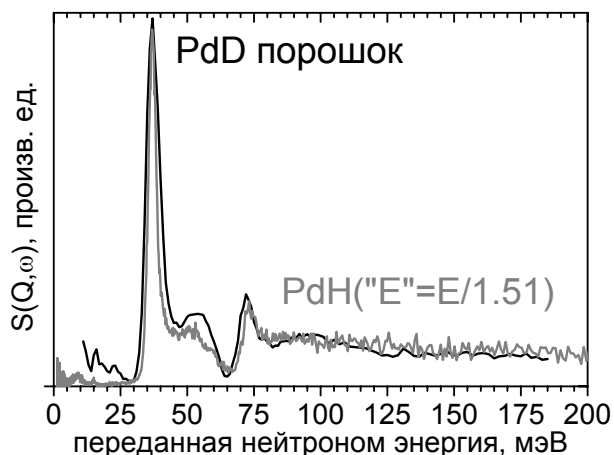


Рис.2. Спектр $S_{\text{PdD}}(Q, \omega)$ для порошка PdD (темная линия) и экспериментальный спектр PdH [3], сжатый по оси энергий в 1.51 раза (светлая линия).

Энергия пика во второй зоне оптических колебаний PdD составляет 72 мэВ, что на 2 мэВ меньше удвоенного значения энергии 37 мэВ пика в первой оптической зоне. Это говорит о том, что потенциал для атомов D ангармоничен уже при энергиях $2.5 \cdot 37 \text{ мэВ} \approx 90 \text{ мэВ}$, считая от дна ямы.

Отметим также довольно неожиданную особенность вклада S_{H} (нижняя кривая на рис.3а) в НРН спектрах образцов $\text{PdD}_{1-x}\text{H}_x$ – наличие отрицательной интенсивности при энергиях 35–40 мэВ. Оценки в рамках модели Борна-фон Кармана показали, что эта особенность обусловлена увеличением частот колебаний атомов D, расположенных вблизи примесных атомов H.

Палладиевая фольга, из которой был приготовлен образец $\text{PdD}_{1-x}\text{H}_x$ с $x = 0.052$, обладала очень сильной текстурой (001)[100], приближавшей образец к монокристаллу. Спектры, изображённые на рис. 3 (а), были измерены для двух различных ориентаций образца – при переданном нейтроном импульсе Q вдоль осей [100] и [110] текстуры. На рис. 3(б) приведены те же спектры с вычтенным изотропным вкладом S_{H} .

Как видно из рис.3(б), распределение интенсивности в первой оптической зоне у образца PdD при энергиях 35–60 мэВ зависело от направления Q . Это было вызвано когерентным рассеянием нейтронов, ибо в данном диапазоне энергий допустимые переданные нейтроном импульсы покрывали в обратном пространстве объём, меньший объёма зоны Бриллюэна. В

НРН спектрах текстурированного образца PdH [3] подобный эффект был незаметен из-за anomalously большого сечения некогерентного рассеяния нейтронов атомами H.

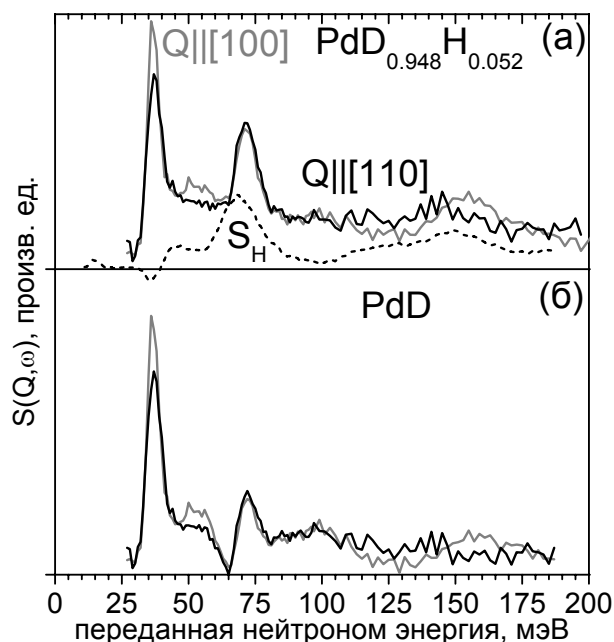


Рис.3. НРН спектры фольги $\text{PdD}_{1-x}\text{H}_x$ с $x = 0.052$, измеренные при переданном нейтроном импульсе Q , направленном вдоль оси [100] текстуры (светлая кривая) и вдоль оси [110] (темная кривая). Пунктирная кривая внизу рисунка (а) – вклад S_{H} от примеси противя.

Для второй и более высоких оптических зон в PdD условия некогерентного приближения должны были выполняться хорошо. Из рис.3(б) следует, что вторая зона оптических колебаний D в PdD была изотропна в диапазоне переданных энергий 65–110 мэВ, а при более высоких энергиях НРН спектр сильно зависел от направления Q .

Выводы

Результаты проведенного исследования показывают, что потенциал для атомов D в PdD изотропен при энергиях до 125 мэВ, считая от дна ямы, и становится сильно анизотропным при более высоких энергиях. Ранее было известно лишь, что близкий по форме потенциал для атомов H в PdH сильно анизотропен при энергиях выше 130 мэВ [3].

Литература

1. Rahman A et al. Phys Rev B 1976;14:3630.
2. Rowe JM et al. Phys Rev Lett 1974;33:1297.
3. Ross DK et al. Phys Rev B 1998;58:2591.
4. Antonov VE et al. Europhys Lett. 2000; 51(2):140–146.