

SUPERSTRUCTURE IN NANO-DOMAINS OF SCANDIUM DIHYDRIDE REVEALED BY ELECTRON MICROSCOPY

Antonov V.E., Bashkin I.O., Fedotov V.K.*, Nikolaichik V.I.⁽¹⁾, Natkaniec I.⁽²⁾,
Padurets L.N.⁽³⁾, Shilov A.L.⁽³⁾

Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia

⁽¹⁾ Institute of Microelectronic Technology and Ultra-Purity Materials RAS, 142432
Chernogolovka, Moscow District, Russia

⁽²⁾ Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna,
Moscow District, Russia

⁽³⁾ Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 119991 Moscow, Russia

Introduction

Dihydrides of Sc, Y, La and most lanthanoids are known to have an *fcc* metal lattice with hydrogen atoms at the centres of tetrahedral interstices (the CaF₂-type structure) [1]. The cubic symmetry of H positions suggests a very simple spectrum of optical H vibrations consisting of one peak slightly broadened due to H-H interactions in the second and farther spheres.

The spectra of this type are observed, for example, for dihydrides of group IV metals Ti, Zr and Hf [2]. However, INS experiments showed that the spectra of Sc, Y, La dihydrides are much more complex and can be represented roughly with two broad overlapping peaks, which differ in energy by as much as 10% and have the intensity ratio close to 1:2 (see Ref. 3 and references therein). The splitting of the optical H band to two peaks was attributed to the vibrational dispersion caused by extra-strong H-H interactions, but the reasons why the H-H interactions are so strong in these very materials were not given [3].

An alternative explanation of the split modes of H vibrations in Sc, Y and La dihydrides could be that the site symmetry of H positions is not cubic, but the size of crystallites is less than the minimum length ~ 500 Å of crystal coherence necessary to produce a distinct image in the case of X-ray and neutron diffraction used to establish the crystal structure of these dihydrides. That is, the highly symmetrical CaF₂-type structure might be the structure of the 'mean' lattice only. A good tool for examination of small domains is electron microscopy due to the use of well-collimated (~ 1 μm) beams of radiation with a short wavelength of ~ 0.05 Å.

In the present work, scandium dihydride was chosen for such an investigation by electron microscopy.

Results and discussion

Polycrystalline β -ScH_{1.86(1)} was prepared from 99.9% scandium metal (the main impurities being Cu, Fe and Ca) and purified hydrogen using a Sieverts-type apparatus. The dihydride was X-rayed at room temperature using a Siemens D-500 diffractometer and monochromated CuK_{α1} radiation. A profile analysis of the diffraction pattern showed that the sample was single-phase and had an *fcc* metal lattice with $a = 4.7829(3)$ Å in agreement with literature [1].

The dihydride was also studied by INS in a wide range of neutron energy transfer from 1 to 350 meV to get the vibrational spectrum of hydrogen including intervals of both lattice and optical vibrations as we had not found such a spectrum in literature. The experiment was carried out at 20 K using the time-of-flight spectrometer of the inverse geometry NERA-PR installed at the IBR 2 pulsed neutron source at JINR, Dubna. The spectrum is typical of dihydrides of group III metals and consists of the band of lattice vibrations at $E < 40$ meV, the fundamental band of optical H vibrations at $100 < E < 180$ meV and of the second optical H band at $240 < E < 310$ meV. The fundamental band can be represented roughly with two overlapping peaks with the intensity ratio of 2:1, which are centred at 110 and 120 meV. It is this very splitting of the vibrational band that could not find a plausible explanation so far.

A JEM-2000FX transmission electron microscope was used to investigate the microstructure of ScH_{1.86}. Samples were ground in an agate mortar, suspended in hexane and spread over thin carbon films shortly before the investigation.

Electron diffraction patterns were taken for about 100 crystalline particles of ScH_{1.86}. Most patterns showed a superstructure with respect to the *fcc* lattice. The superstructure was seen with different degree of clarity, but was similar in

* Fax: 7 096 524 9701 E-mail: fedotov@issp.ac.ru

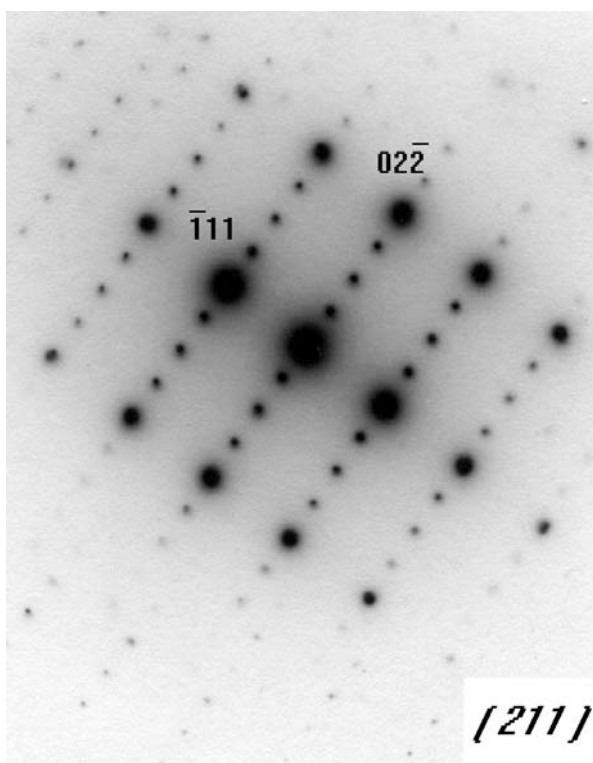
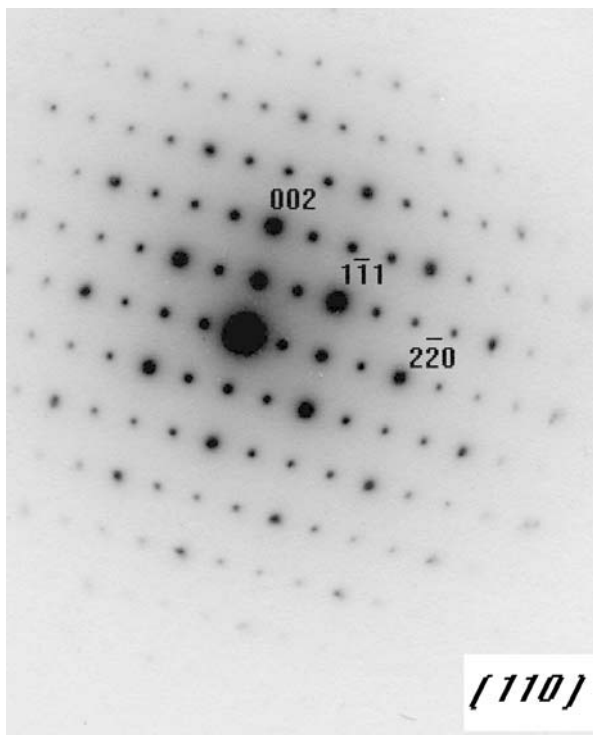


Fig. 1. Electron diffraction patterns in the [110] and [211] zones observed for one of the largest domains in the $\text{ScH}_{1.86}$ sample.

character. The brightest superstructure reflexions had integral indices of the $\{100\}$ type in contrast to the reflections of the parent *fcc* structure with $\{200\}$, $\{111\}$ and $\{220\}$ indices. Diffraction patterns of many particles also had additional superstructure reflexions with fractional indices of

the $\{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$ or $\{\frac{1}{2}01\}$ type along certain directions. The intensity of those additional reflexions was considerably smaller and faded away with decreasing size of the domain. Such an additional, step-wise ordering in hydrides is often caused by the formation of unstable antiphase domains. In fact, large domains in $\text{ScH}_{1.86}$ were very rare, they appeared to be unstable and disintegrated gradually to small domains the size of ~ 50 Å with a simple superstructure of the Cu_3Au type.

As the amplitude of electron scattering by hydrogen atoms is very small, the observed superstructures were a result of ordering in the metal lattice of the dihydride. Neither the type, nor the origin of the ordered metal structure can be specified without further studies. One can speculate, for example, that metal-hydrogen interactions induce local inhomogeneities in the system due to a competition between two different electronic states of scandium atoms. Should those states scatter electrons differently, their ordering will give a diffraction contrast.

The Cu_3Au -type ordering of the metal lattice found for stable small domains corresponds to the lowering of the local symmetry of the H potential from cubic to hexagonal. This explains the observed splitting of the fundamental band of optical hydrogen vibrations to two peaks with an intensity ratio of 1:2 for the vibrations along the hexagonal axis and in the plane perpendicular to this axis.

References

- [1] Miron NF, Shcherbak VI, Byckov VI, Levadik VA. Neutron-diffraction study of scandium dihydride. *Kristallografiya* 1971; 16(4): 822–823.
- [2] Ikeda S and Watanabe N. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987; 56: 565-569.
- [3] Udovic TJ, Rush JJ, Anderson IS. Local-mode dynamics in YH_2 and YD_2 by isotope-dilution neutron spectroscopy. *Phys. Rev. B* 1994; 50(21): 15739–15743.

СВЕРХСТРУКТУРА В НАНО-ДОМЕНАХ ДИГИДРИДА СКАНДИЯ, ВЫЯВЛЕННАЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Антонов В.Е., Башкин И.О., Федотов В.К.[†], Николайчик В.И.⁽¹⁾, Натканец И.⁽²⁾,
Падурец Л.Н.⁽³⁾, Шилов А.Л.⁽³⁾

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Россия

⁽¹⁾ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо-чистых материалов РАН,
142432 Черноголовка Московской обл., Россия

⁽²⁾ Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных
исследований, 141980 Дубна Московской обл., Россия

⁽³⁾ Институт общей и неорганической химии РАН, 11991 Москва, Россия

Введение

Известно, что дигидриды Sc, Y, La и большей части лантаноидов имеют *гцк* решетку металла с размещением атомов водорода в центре тетраэдрических позиций (структура типа CaF₂) [1]. Кубическая симметрия H позиций предполагает простой спектр оптических колебаний H, состоящий из одного пика, слабо уширенного за счет H-H взаимодействия во второй и дальних координационных сферах. Такие спектры наблюдались, например, в дигидридах металлов IV группы – Ti, Zr, Hf [2]. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов (НРН), однако, показали, что спектры дигидридов Sc, Y, La более сложные и могут быть представлены в виде двух широких перекрывающихся пиков, которые различаются по энергии примерно на 10% и имеют отношение интенсивностей, близкое к 1:2 (см. работу [3] и ссылки в ней). Расщепление оптической зоны H на два пика было отнесено за счет особого сильного H-H взаимодействия, но причины, почему H-H взаимодействие такое сильное именно в этих дигидридах, не были указаны [3].

Альтернативное объяснение расщепления колебательных мод H в дигидридах Sc, Y и La может заключаться в том, что локальная симметрия позиций H не является кубической, но размеры кристаллитов меньше минимальной длины когерентности $\sim 500 \text{ \AA}$, необходимой для получения отчетливого изображения при рентгеновской и нейтронной дифракции, использовавшейся для определения кристаллической структуры этих дигидридов. Таким образом, высокосимметричная структура типа CaF₂ могла быть всего лишь структурой “усредненной” решетки. Хорошим инструментом для изучения малых доменов является электронная микроскопия благодаря высокой

коллимации пучка электронов $\sim 1 \text{ мкм}$ и короткой длине волны излучения $\sim 0.05 \text{ \AA}$.

В настоящей работе в качестве объекта такого электрон-микроскопического исследования был выбран дигидрид скандия.

Результаты и обсуждение

Поликристаллический $\beta\text{-ScH}_{1.86(1)}$ был приготовлен из металлического скандия чистотой 99.9% (основные примеси Cu, Fe и Ca) и очищенного водорода на установке типа Сиверта. Дигидрид был исследован при $T = 25^\circ\text{C}$ на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 с использованием монохроматизированного излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Профильный анализ дифракционной картины показал, что образец однофазен и имеет *гцк* решетку металла с $a = 4.7829(3) \text{ \AA}$ в согласии с литературными данными [1].

Дигидрид был также исследован методом НРН в широкой области переданных энергий нейтронов от 1 до 350 мэВ, чтобы получить колебательный спектр водорода, включающий интервалы как решеточных, так и оптических колебаний, поскольку мы не нашли такого спектра в литературе. Эксперимент проводился на времяпролетном спектрометре обратной геометрии NERA-PR, установленном на импульсном реакторе IBR-2 в ОИЯИ, Дубна. Полученный спектр типичен для дигидридов металлов III группы и состоит из зоны решеточных колебаний при $E < 40 \text{ мэВ}$, фундаментальной зоны оптических колебаний H при $100 < E < 180 \text{ мэВ}$ и второй зоны оптических колебаний H при $240 < E < 310 \text{ мэВ}$. Фундаментальная зона может быть представлена как результат наложения двух пиков с центрами при 125 и 144 мэВ и отношением интенсивности 1:2. Именно для этого расщепления колебательной зоны, составляющего около 13 %, до сих пор не было найдено правдоподобного объяснения.

[†] Факс: 7 096 524 9701 E-mail: fedotov@issp.ac.ru

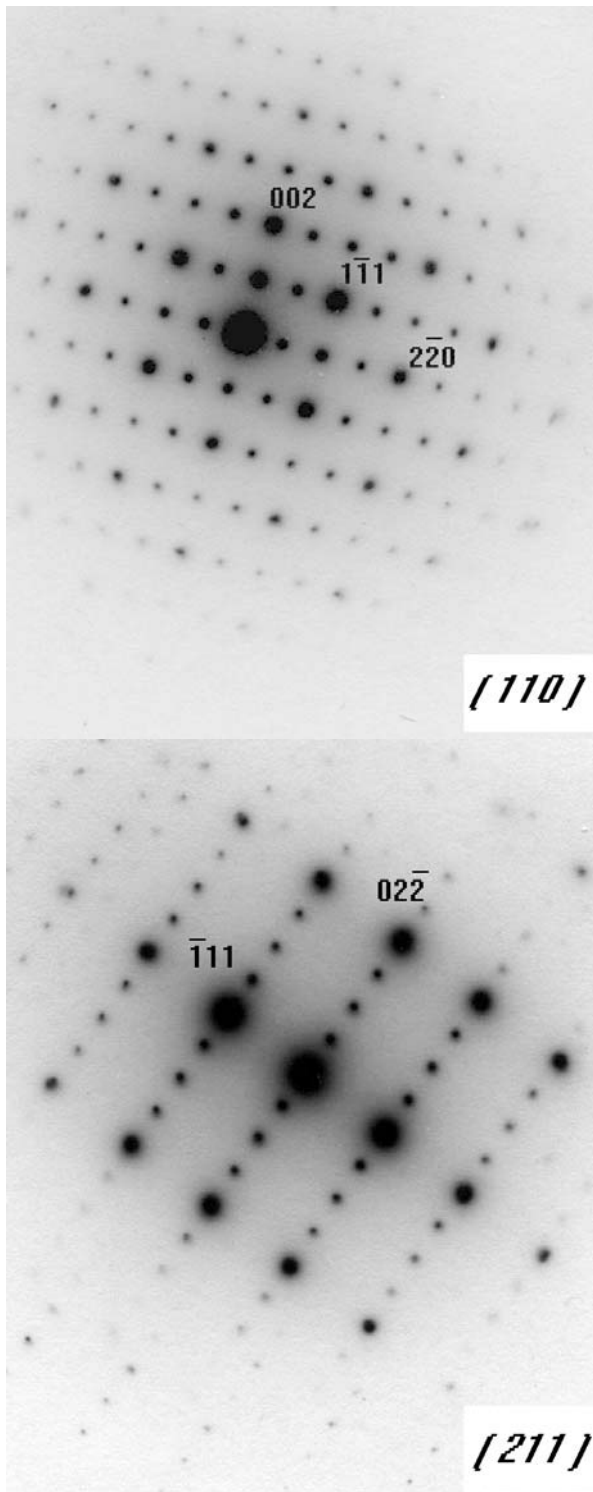


Рис. 1. Картины электронной дифракции в зонах $[110]$ и $[211]$, полученные для одного из самых больших доменов в образце $\text{ScH}_{1.86}$.

Для изучения микроструктуры $\text{ScH}_{1.86}$ использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-2000FX. Образцы измельчали в агатовой ступке и наносили в виде суспензии в гексане на тонкие углеродные пленки незадолго до исследования.

Электрон-дифракционные картины были получены для примерно 100 кристаллических частиц $\text{ScH}_{1.86}$. На большей части дифрактограмм была ясно видна сверхструктура по отношению к *гцк* решетке. Сверхструктура проявлялась с разной степенью яркости, но имела общий характер. Наиболее яркие сверхструктурные рефлексы имели целочисленные индексы типа $\{100\}$ в отличие от рефлексов основной *гцк* структуры с индексами $\{200\}$, $\{111\}$ и $\{220\}$. На дифрактограммах многих частиц имелись также дополнительные сверхструктурные рефлексы с дробными индексами типа $\{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$ или $\{\frac{1}{2}01\}$ вдоль выделенных направлений. Интенсивность этих дополнительных рефлексов была значительно слабее и падала с уменьшением размера домена. Такое дополнительное, ступенчатое упорядочение в гидридах бывает связано с возникновением неустойчивых антифазных доменов. И действительно, крупных доменов было мало, они оказались неустойчивыми и со временем распались на малые домены размером $\sim 50 \text{ \AA}$ с простой сверхструктурой типа Cu_3Au .

Поскольку для электронов рассеивающая способность атомов водорода очень низка, то наблюдаемые сверхструктуры являются результатом упорядочения в металлической подрешетке дигирида. Без дополнительных исследований пока нельзя сказать, каковы тип и природа возникновения упорядоченной структуры у металла. Возможно, взаимодействие металл-водород приводит к локальной неоднородности системы, например, из-за конкуренции разных электронных состояний атомов скандия. Если эти состояния по-разному рассеивают электроны, их упорядочение будет давать дифракционный контраст.

Упорядочение металлической подрешетки по типу Cu_3Au , обнаруженное для устойчивых мелких доменов, соответствует понижению симметрии локального потенциала H от кубической до гексагональной. Это объясняет наблюдаемое расщепление фундаментальной зоны оптических колебаний водорода на два пика с отношением интенсивностей 1:2 для колебаний вдоль гексагональной оси и в плоскости, ей перпендикулярной.

Литература

- [1] Miron NF, Shcherbak VI, Byckov VI, Levadik VA. Neutron-diffraction study of scandium dihydride. *Kristallografiya* 1971; 16(4): 822–823.
- [2] Ikeda S and Watanabe N. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987; 56: 565–569.
- [3] Udovic TJ, Rush JJ, Anderson IS. Local-mode dynamics in YH_2 and YD_2 by isotope-dilution neutron spectroscopy. *Phys. Rev. B* 1994; 50(21): 15739–15743.