

ANHARMONICITY AND ANISOTROPY IN THE INELASTIC NEUTRON SCATTERING FROM $FCC PdD_{1-x}H_x$

Antonov V.E., Antonova T.E.^{*}, Fedotov V.K., Gnesin B.A., Grosse G.⁽¹⁾, Ivanov A.S.⁽²⁾,
Kolesnikov A.I., Wagner F.E.⁽¹⁾, Wordel R.⁽¹⁾

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

⁽¹⁾ Physik-Department E 15, Technische Universität München, D-85747 Garching, Germany

⁽²⁾ Institute Laue-Langevin, B.P. 156, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

Introduction

Our studies on textured foils of stoichiometric *fcc* PdH [1] and NiH [2] by inelastic neutron scattering demonstrated that, despite the cubic symmetry of octahedral hydrogen positions in these hydrides, the second and higher bands of optical H vibrations are strongly anharmonic and anisotropic due to the anisotropy of the potential well for H atoms. The first H band in both PdH and NiH was isotropic, but this did not necessarily imply that the H potential well was also approximately isotropic in the corresponding energy range, because the high symmetry of the first excitation state made it insensitive to any possible anisotropy of the potential well. To learn more about the anisotropy of the hydrogen potential well at energies below the second excitation state for H atoms, in the present work we exploited the fact that the vibrational energies of deuterium in the same well are by a factor of $\sqrt{2}$ smaller and studied the second optical D band in a sample of palladium deuteride.

Results and discussion

The deuteride was prepared of the same Pd foil with cubic texture as in Ref.1 and had the composition $PdD_{0.96}H_{0.04}$. We could not avoid contamination of the deuteride with hydrogen, and to isolate the contribution from H to the INS spectrum, we also studied $PdD_{1-x}H_x$ powder samples with $x=0.04, 0.06$ and 0.08 . All the samples were synthesised at ISSP RAS in a gaseous deuterium/hydrogen atmosphere at $P=5$ GPa and $T=600$ K.

Fig. 1 shows the measured INS spectra for the $PdD_{1-x}H_x$ powder samples. The differences " Δ " between the spectra for $x=0.06$ and 0.04 , $x=0.08$ and 0.06 , and the half-difference for $x=0.08$ and 0.04 appeared to be nearly the same. This evidenced that the contribution from H to the INS spectra is proportional to its concentration and allowed us to extract the D spectra from the experimental INS data for the powder samples (Fig. 2)

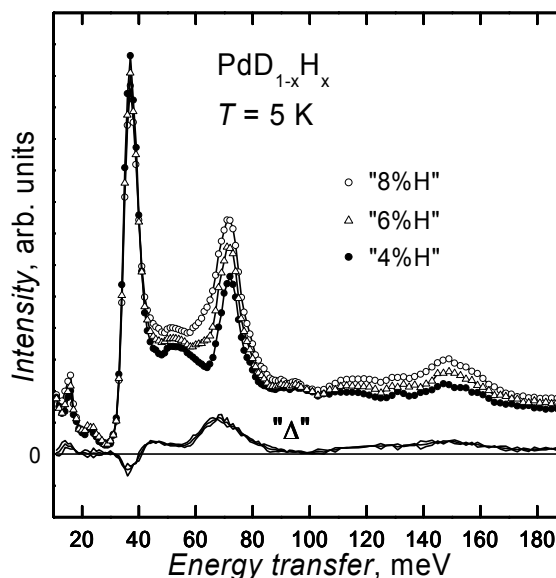


Fig. 1. INS spectra for powdered $PdD_{1-x}H_x$ samples at 5 K measured with the IN1 BeF spectrometer at ILL, Grenoble. The background from the empty sample can is subtracted. Three difference spectra " Δ ", see text, nearly coincide with each other.

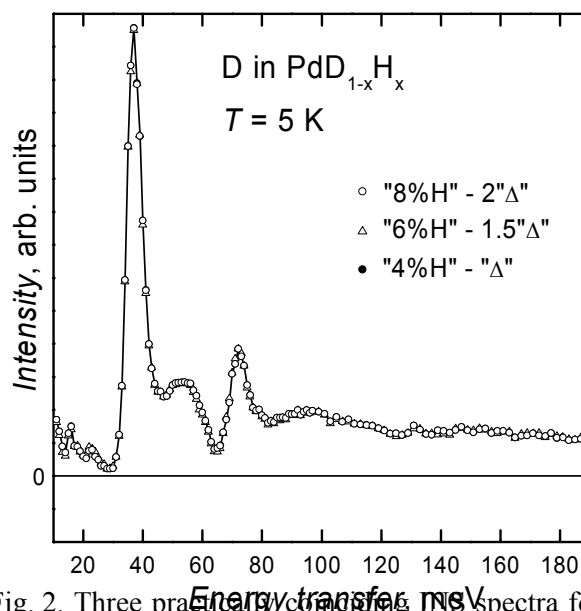


Fig. 2. Three practically coinciding INS spectra for D atoms extracted from the experimental spectra for $PdD_{1-x}H_x$ shown in Fig. 1.

^{*} Fax: 7 096 524 9701 E-mail: antonov@issp.ac.ru

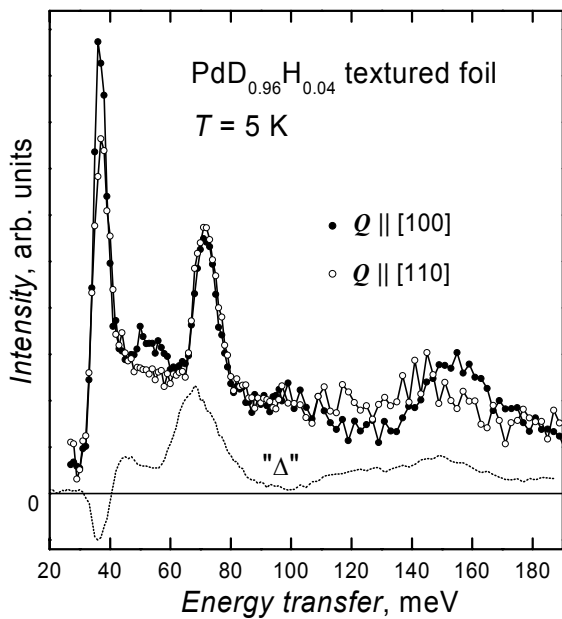


Fig. 3. INS spectra for the textured PdD_{0.96}H_{0.04} sample measured in two orientations, with the neutron momentum transfer vector \mathbf{Q} parallel to the [100] and [110] axes of the sample texture, respectively, and normalised to the monitor counts (IN1 BeF, ILL, Grenoble). The dotted curve at the bottom shows the calculated contribution from 4 at.%H.

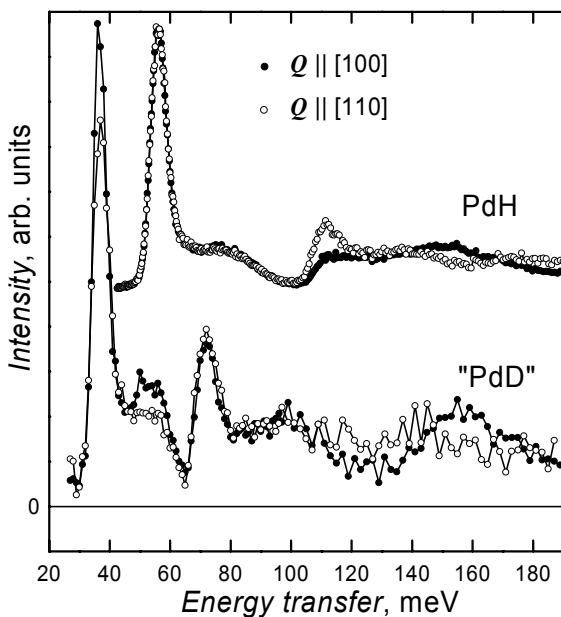


Fig. 4. The extracted INS spectra for D atoms in the textured PdD_{0.96}H_{0.04} sample (data of the present work) and the experimental INS spectra for the textured PdH sample measured in the same manner with the TFXA neutron spectrometer at Rutherford-Appleton Laboratory, UK [2] (the PdH spectra are shifted upwards). The peaks in the first and second optical bands of PdD are

positioned at $\omega_1^D \approx 37$ meV and $\omega_2^D \approx 72$ meV; those of PdH at $\omega_1^H \approx 56$ meV and $\omega_2^H \approx 112$ meV, and then for the textured PdD_{0.96}H_{0.04} sample measured in two different orientations (see Figs 3 and 4).

As one can see from Fig. 4, the peak at $\omega_2^D \approx 72$ meV in the second D band in PdD shows no anisotropy in contrast to the analogous H peak at $\omega_2^H \approx 112$ meV in PdH, which is also shown in the figure. This indicates that the potential well for H and D atoms in palladium is nearly isotropic at energies up to $5/4\omega_2^D \approx 90$ meV, counted from the bottom of the well, and becomes strongly anisotropic only at energies exceeding $5/4\omega_2^H \approx 140$ meV.

It is also seen from Fig. 4 that at energy transfers exceeding about 110 meV, the centres of gravity of the optical bands in the [100]-spectra of both PdH and PdD are shifted towards higher energies compared to their positions in the [110]-spectra. This points to a larger steepness of the potential well for H or D atoms in the $\langle 100 \rangle$ directions of the crystal structure of PdH or PdD in the corresponding energy range.

Conclusion

The potential well for hydrogen atoms occupying octahedral interstices in the *fcc* metal lattice of palladium hydride is nearly isotropic and harmonic at energies up to 90 meV, counted from the bottom of the well, and becomes strongly anisotropic at energies exceeding 140 meV. The anisotropy is due to an increase in the steepness of the well along the $\langle 100 \rangle$ directions, these being the directions of hydrogen vibrations towards the nearest metal atom neighbours.

References

1. Ross DK, Antonov VE, Bokhenkov EL, Kolesnikov AI, Ponyatovsky EG, Tomkinson J. Strong anisotropy in the inelastic neutron scattering from PdH at high energy transfer. *Phys. Rev. B* 1998; 58(5): 2591-2595.
2. Antonov VE, Fedotov VK, Gnesin BA, Grosse G, Ivanov AS, Kolesnikov AI, Wagner FE. Anisotropy in the inelastic neutron scattering from *fcc* NiH. *Europhys. Lett.* 2000; 51(2): 140-146.

АНГАРМОНИЗМ И АНИЗОТРОПИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ ГЦК PdD_{1-x}H_x

Антонов В.Е., Антонова Т.Е.[†], Федотов В.К., Гнесин Б.А., Гроссе Г.⁽¹⁾, Иванов А.С.⁽²⁾, Колесников А.И., Вагнер Ф.Э.⁽¹⁾, Вордель Р.⁽¹⁾

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

⁽¹⁾ Physik-Department E 15, Technische Universität München, D-85747 Garching, Germany

⁽²⁾ Institute Laue-Langevin, B.P. 156, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

Введение

Наши исследования текстурированных фольг стехиометрических гцк PdH [1] и NiH [2] методом неупругого рассеяния нейтронов показали, что, несмотря на кубическую симметрию октаэдрических позиций водорода в этих гидридах, вторая и более высокие зоны оптических колебаний H сильно ангармоничны и анизотропны из-за анизотропии потенциальной ямы у атомов H. Первая зона колебаний H была изотропна как в PdH, так и в NiH, но из этого не обязательно следовало, что потенциальная яма у атомов H также изотропна в соответствующем диапазоне энергий, поскольку высокая симметрия первого возбужденного колебательного состояния делала его нечувствительным к возможной анизотропии потенциальной ямы. Чтобы узнать больше об анизотропии потенциальной ямы у водорода при энергиях ниже второго возбужденного состояния атомов H, в данной работе мы использовали тот факт, что энергия колебаний дейтерия в той же потенциальной яме в $\sqrt{2}$ раз ниже, и изучили вторую зону оптических колебаний D в образце дейтерида палладия.

Результаты и обсуждение

Дейтерид был приготовлен из той же фольги Pd с кубической текстурой, что и в работе [1], и имел состав PdD_{0.96}H_{0.04}. Мы не могли избежать загрязнения дейтерида водородом и, чтобы выделить вклад от H в НРН спектр, мы также исследовали порошковые образцы PdD_{1-x}H_x с $x = 0.04, 0.06$ и 0.08 . Все образцы были синтезированы в ИФТТ РАН при $P = 5$ ГПа и $T = 600$ К в атмосфере из смеси дейтерий/водород.

Измеренные НРН спектры порошковых образцов PdD_{1-x}H_x показаны на Рис. 1. Разность "Δ" между спектрами для $x = 0.06$ и 0.04 , $x = 0.08$ и 0.06 , и полуразность для $x = 0.08$ и 0.04 оказались почти одинаковыми. Это свидетельствовало о том, что вклад от H в НРН спектры был пропорционален его концентрации, и позволило нам выделить спектры D из экспе-

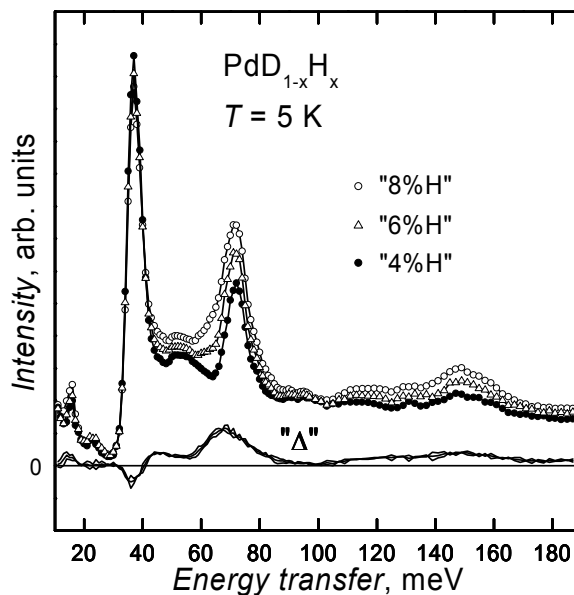


Рис. 1. НРН спектры порошковых образцов PdD_{1-x}H_x при 5 К, измеренные на спектрометре IN1 BeF в ИЛЛ, Гренобль. Фон от пустого держателя образца вычтен. Три различных спектра "Δ", см. текст, практически совпадают друг с другом.

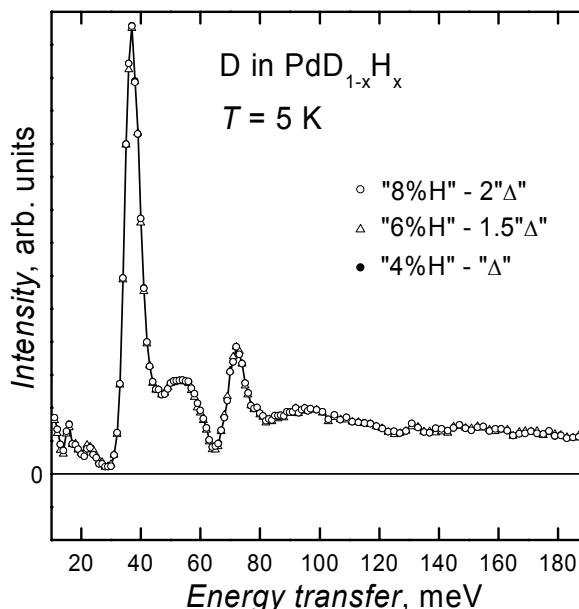


Рис. 2. Три практически совпадающих НРН спектра для атомов D, выделенные из экспериментальных спектров для PdD_{1-x}H_x, приведенных на Рис. 1.

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

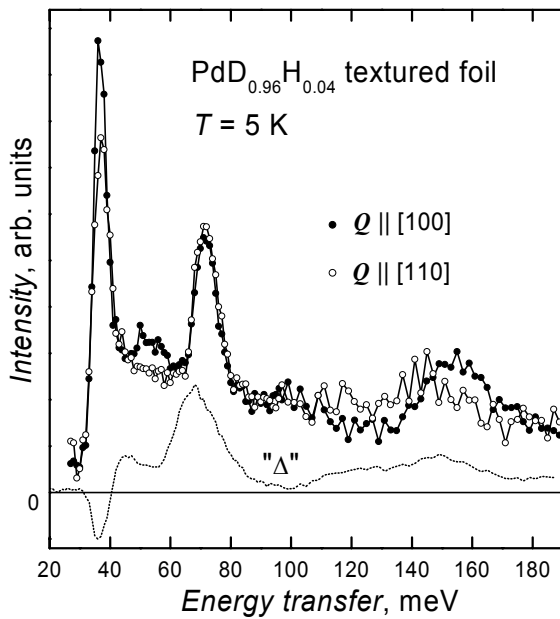


Рис. 3. НРН спектры текстурированного образца $\text{PdD}_{0.96}\text{H}_{0.04}$, промеренного в двух ориентациях – с вектором \mathbf{Q} переданного импульса нейтрона, параллельным, соответственно, оси [100] и оси [110] текстуры образца, и нормированных на счет монитора (IN1 BeF, ИЛЛ, Гренобль). Пунктиром внизу рисунка показан рассчитанный вклад от 4 ат.%Н.

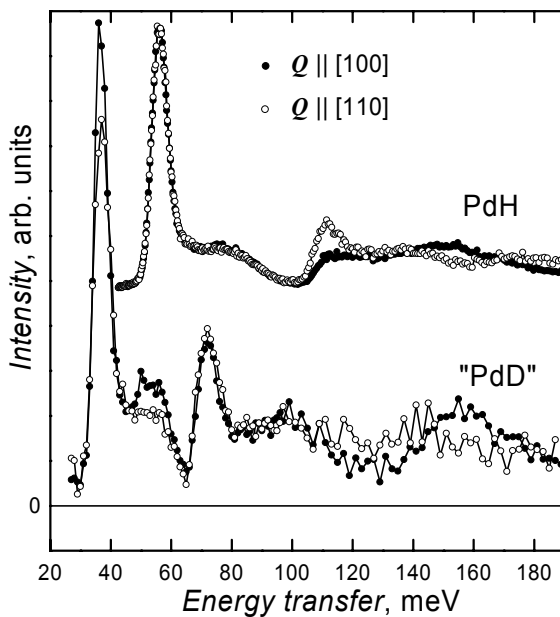


Рис. 4. Выделенные НРН спектры для атомов D в текстурированном образце $\text{PdD}_{0.96}\text{H}_{0.04}$ (данные настоящей работы) и экспериментальные НРН спектры для текстурированного образца PdH, промеренного аналогичным образом на нейтронном спектрометре TFXA в Резерфордской лаборатории, Великобритания [2] (спектры для PdH смещены по вертикали). Пики во второй и третьей оптических зонах PdD расположены при

$\omega_1^D \approx 37$ мэВ и $\omega_2^D \approx 72$ мэВ; а у PdH при $\omega_1^H \approx 56$ мэВ и $\omega_2^H \approx 112$ мэВ.

риментальных НРН спектров порошковых образцов (Рис. 2), а затем из спектров текстурированного образца $\text{PdD}_{0.96}\text{H}_{0.04}$, промеренного в двух различных ориентациях (см. Рис. 3 и 4).

Как видно из Рис. 4, у пика при $\omega_2^D \approx 72$ meV во второй зоне спектра PdD анизотропия отсутствует, в отличие от аналогичного пика при $\omega_2^H \approx 112$ meV в спектре PdH, также приведенном на рисунке. Это показывает, что потенциальная яма для атомов H и D в палладии почти изотропна при энергиях до $5/4\omega_2^D \approx 90$ мэВ, считая от дна ямы, и становится сильно анизотропной только при энергиях выше $5/4\omega_2^H \approx 140$ мэВ.

Из Рис. 4 также видно, что при переданных энергиях выше примерно 110 мэВ центры тяжести оптических зон в [100]-спектрах как PdH, так и PdD смещены в сторону более высоких энергий по сравнению с их положением в [110]-спектрах. Это показывает, что потенциальная яма для атомов H и D имеет бóльшую крутизну в направлениях $\langle 100 \rangle$ кристаллической структуры PdH и PdD в соответствующем диапазоне энергий.

Выводы

Форма потенциальной ямы для атомов водорода, занимающих октаэдрические междуузлия в *fcc* решетке металла у гидрида палладия, близка к изотропной и гармонической при энергиях до 90 мэВ, считая от дна ямы, и становится сильно анизотропной при энергиях выше 140 мэВ. Анизотропия обусловлена возрастанием крутизны ямы вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, являющихся направлениями колебаний водорода в сторону самых близких из соседних атомов металла.

Литература

1. Ross DK, Antonov VE, Bokhenkov EL, Kolesnikov AI, Ponyatovsky EG, Tomkinson J. Strong anisotropy in the inelastic neutron scattering from PdH at high energy transfer. *Phys. Rev. B* 1998; 58(5): 2591-2595.
2. Antonov VE, Fedotov VK, Gnesin BA, Grosse G, Ivanov AS, Kolesnikov AI, Wagner FE. Anisotropy in the inelastic neutron scattering from fcc NiH. *Europhys. Lett.* 2000; 51(2): 140-146.