

СИММЕТРИЯ ПОДРЕШЕТКИ ВОДОРОДА В ТРИГИДРИДЕ ИТТРИЯ

Федотов В.К.*, Антонов В.Е., Башкин И.О., Хансен Т.⁽¹⁾,
Натканец И.⁽²⁾, Заварицкая В.А.

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

⁽¹⁾ Институт Лауэ-Ланжевена, 38042 Гренобль, Франция

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

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

Введение

Исследования методом порошковой нейтронной дифракции показывают [1–3], что тригидрид иттрия изоструктурен с HoH_3 . Элементарная ячейка HoH_3 , простр. гр. $P\bar{3}c1$, является расширением $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ для ГПУ ячейки в базисной плоскости [4]. Две трети атомов Н занимают искаженные тетраэдрические (t) междоузлия. Оставшаяся треть атомов Н занимает позиции тригональной симметрии, так называемые m -позиции, расположенные в базисных металлических плоскостях и вблизи них. Междоузлия m -типа можно рассматривать как октапоры, смещенные в сторону базисных плоскостей.

Вместе с тем, недавние *ab initio* расчеты продемонстрировали, что существенные особенности электронной зонной структуры [5] и колебательного спектра [6,7] YH_3 нельзя объяснить в рамках структурной симметрии $P\bar{3}c1$. Вместо этого, в [6,7] были предложены две другие структуры, $P6_3cm$ and $P6_3$. Эти новые структуры с “нарушенной симметрией” лучше подходят для объяснения результатов НРН [8,9], а также ЯМР [10,11], Рамановских и ИК [12,13] исследований YH_3 . Все три структуры, предложенные для тригидрида иттрия, характеризуются корреляциями в расположении атомов H_t и H_m , приводящими к устроению исходной ГПУ ячейки.

Расчеты [6,7] возродили дискуссию о кристаллической структуре YH_3 . В настоящем сообщении приводятся результаты исследований YH_3 и YD_3 методами нейтронной дифракции (НД) и неупругого рассеяния нейтронов (НРН), предпринятых для выяснения двух вопросов:

- В какой степени метод порошковой нейтронной дифракции способен отличить структуры $P6_3cm$ and $P6_3$ с “нарушенной симметрией” от структуры $P\bar{3}c1$ типа HoH_3 ;
- Есть ли возможность согласовать результаты НД исследований с требованиями к симметрии структуры YH_3 , вытекающими из результатов НРН, ЯМР и других экспериментов.

Результаты и обсуждение

Порошковые образцы YH_3 и YD_3 были изучены методом НД с хорошей статистикой на светосильном дифрактометре D20 в ИЛЛ, Гренобль. Образец YH_3 был также исследован методом НРН в интервале переданных энергий нейтронов 4–300 мэВ при 20 К на времяпролетном спектрометре NERA-PR в ОИЯИ, Дубна.

На Рис. 1 показана нейтронограмма YD_3 (точки), наложенная на профиль, рассчитанный для структуры $P6_3$ (сплошная линия), а также три кривые разностей между экспериментальным спектром и профилями, рассчитанными при значениях структурных параметров из Табл. 1.

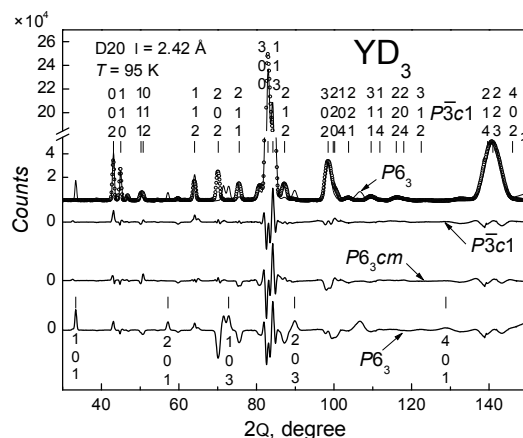


Рис. 1. Нейтронограмма образца YD_3 (точки) и результаты ее профильного анализа (линии). Значения структурных параметров даны в Табл. 1. Индексы Миллера для линий структуры $P\bar{3}c1$ указаны в верхней части рисунка, индексы дополнительных линий структуры $P6_3$ – в нижней части.

Как видно из Рис. 1, структура $P6_3$ качественно непригодна для моделирования нейтронограммы, поскольку она дает серию дополнительных и довольно интенсивных линий (101), (201), (103) и т.д., отсутствующих в эксперименте. Результаты моделирования структурой $P6_3cm$ не противоречат экспериментальным данным, но достигаемый уровень подгонки оказывается заметно ниже, чем в случае структуры $P\bar{3}c1$. Таким образом, в согласии с [1–3], наши исследования показывают,

что нейтронная дифракция допускает для YN_3 только структуру типа HoN_3 .

Таблица 1. Позиции (xyz) атомов в YN_3 , полученные при моделировании структурами $P\bar{3}c1$, $P6_3$ и $P6_3cm$, и смещения (Δ_{xyz}) этих позиций в структурах $P6_3$ и $P6_3cm$ по отношению к позициям в структуре $P\bar{3}c1$.

	$P\bar{3}c1$	$P6_3$		$P6_3cm$	
	"0"	xyz	Δ_{xyz}	xyz	Δ_{xyz}
Y	6f	6c		6c	
x	0.663	0.667	—	0.669	—
y		−0.003	—		—
z		0.250	—	0.250	—
$\text{H}_1(t)$	12g	6c		6c	
x	0.348	0.345	0.003	0.306	0.042
y	0.025	−0.015	0.040		0.025
z	0.093	0.093	—	0.091	—
$\text{H}_1(t)$		6c		6c	
x		−0.308	0.040	−0.354	−0.006
y		−0.042	−0.017		0.025
z		−0.093	—	−0.092	—
$\text{H}_1(m)$	2a	2a		2a	
x			—		—
y			—		—
z		−0.316	0.066	0.324	0.074
$\text{H}_2(m)$	4d	2b		4b	
x			—		—
y			—		—
z	0.181	0.184	0.003	0.200	0.019
$\text{H}_3(m)$		2b			
x			—		—
y			—		—
z		−0.216	0.035		—

В то же время, *ab initio* расчеты [6,7] показывают, что YN_3 со структурой HoN_3 должен быть неустойчив, и "мягкая мода" вытесняет атомы H_m из иттриевых плоскостей. Именно так образуются структуры с нарушенной симметрией (см. Табл. 1).

Это противоречие можно устранить, предположив, что локальная симметрия расположения водорода в YN_3 ниже, чем симметрия $P\bar{3}c1$ дальнего порядка, определяемая такими методами, как нейтронная дифракция. Наличие больших смещений водорода, скоррелированных на масштабе ближнего порядка, согласуется с имеющимися данными по нейтронной дифракции и объясняет аномально большие значения факторов Дебая-Валлера, получающиеся при расположении атомов водорода в структуре $P\bar{3}c1$.

Это также объясняет, почему свойства YN_3 , измеренные методами ЯМР [10,11], а также НРН [8,9], Рамановской и ИК [12,13] спектроскопии, лучше описываются в $P6_3cm$ и $P6_3$ структуре [6,7], чем в более симметричной структуре $P\bar{3}c1$: дело в том, что эти методы, в

основном, чувствительны к локальному окружению рассеивающего атома.

Более того, отсутствие дальнего порядка в расположении водорода предполагает, что такие свойства, как колебательный спектр водорода, должны лучше описываться некоторой суперпозицией спектров, рассчитанных для разнообразных структур с "нарушенной симметрией". Это иллюстрируется рисунком 2, где усреднение спектров $P6_3cm$ и $P6_3$ дает лучшее воспроизведение экспериментального спектра в окрестности 57 мэВ, чем спектр $P6_3$, а в окрестности 124 мэВ — чем спектр $P6_3cm$.

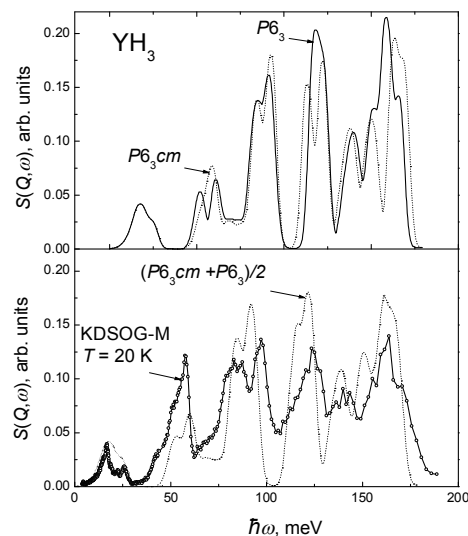


Рис. 2. Динамический структурный фактор $S(Q, \omega)$ для порошка YN_3 при $T = 20$ К как функция потери энергии $\hbar\omega$ неупруго рассеянными нейтронами (точки) и плотности фоновых состояний (пунктирные линии), рассчитанные [6,7] для структур $P6_3cm$ и $P6_3$ с нарушенной симметрией (верхняя часть рисунка), и их полусумма (нижняя часть).

Литература

- 1 N.F. Miron et al. Sov. Phys. Cryst. 1972;17:342.
- 2 T.J. Udovic et al. J. Phys. Chem. Sol. 1996;57:423.
- 3 T.J. Udovic et al. Phys. Rev B 1999;59:1852.
- 4 M. Mannsmann, W.E. Wallace, J. Phys. (Paris) 1964;25:454.
- 5 P.J. Kelly et al. Phys. Rev. Lett. 1997;78:1315.
- 6 P. van Gelderen et al. Phys. Rev. B 2001;63:100301.
- 7 P. Van Gelderen et al. Phys. Rev B 2003;68:094302.
- 8 T.J. Udovic et al., in: Hydrogen in Semiconductors and Metals, ed. by N.N. Nickel et al., MRS Symp. Proceed. No. 513 (MRS, Pittsburgh, 1998), p. 197.
- 9 T.J. Udovic et al. Phys. Rev. B 2000;61:12701.
- 10 J.J. Balbach et al. Phys. Rev. B 1998;58:14823.
- 11 O.J. Zogal et al. Phys. Rev. B 2001;64:214110.
- 12 H. Kiersey et al. Phys. Rev. B 2001;63:134109.
- 13 J. Schoenes et al. J. Alloys Comp. 2003; 356-357:211.