

начальный участок релаксации. Уменьшение β_2 с увеличением температуры наблюдалось в работе [6] при релаксации термически индуцированных метастабильных состояний, т.е. состояний, "замороженных" при быстром охлаждении пленок. В работе [6] исследовались пленки, осажденные при низких температурах ($T_s = 100$ °C) и имеющие большое количество пор. Авторы связывают аномальную зависимость $\beta(T)$ с процессами на поверхности пор. Исследованные нами пленки были выращены при высокой температуре (см. таблицу). В этих условиях пор образуется мало. Малая концентрация $(\text{SiH})_n$ связей, характеризующих количество пор, подтверждается данными ИК-спектроскопии наших пленок. Поэтому мы не связываем конечный процесс релаксации со структурными реконструкциями на поверхности пор. Мы предполагаем, что наблюдаемые немонотонные изменения темновой проводимости при освещении и соответственно немонотонная релаксация ее после освещения не связаны с процессами на поверхности [7], а обусловлены объемными свойствами пленок. Основанием для этого служат наблюдаемые закономерности эффекта: немонотонный характер изменения темновой проводимости и немонотонная релаксация ее наблюдаются как в нелегированных пленках n -типа, так и в легированных бором; наибольшая амплитуда второго процесса наблюдается в пленке большой толщины.

Возможно, что аномальное возрастание σ_d при освещении и конечная ее релаксация после освещения определяются процессами на границах микрообластей с разными свойствами в объеме пленок,

т.е. в областях структурной неоднородности или неоднородного распределения водорода и примесей. Тогда исследование релаксации σ_d после освещения пленок $\alpha\text{-Si:H}$ при высокой температуре может служить методом идентификации таких неоднородностей.

Можно также предположить, что концентрация электрически активных атомов примеси в исследованных пленках увеличивается в результате освещения их при повышенных температурах, причем примесями могут быть и неконтролируемые, присутствующие в нелегированных пленках и концентрирующиеся на границах неоднородностей. Очевидно, что для понимания природы обнаруженных эффектов необходимы дальнейшие исследования, использующие методики детального изучения структуры пленок $\alpha\text{-Si:H}$.

Настоящая работа поддержана научно-техническими программами "Университеты России" и Госкомвуза РФ в области фундаментального естествознания (грант 95-0-71-153).

Литература

1. Stabler D.L., Wronski C.R. // Appl. Phys. Lett. 1977. 31. P.292.
2. Eser E. // J. Appl. Phys. 1986. 59. P.3508.
3. Stradins P., Fritzsche H. // Phys. Rev. 1987. В 36. P.9378.
4. Street R. A. // Solar Cells. 1988. 24. P.211.
5. Jackson B., Kakalios S. // Phys. Rev. 1988. В 3. P.1020.
6. Takeda K., Hikita H., Kimura Y., Yokomichi H., Morigaki K. // J. Non-Cryst. Sol. 1996. 198-200. P.486.
7. Aker B., Fritzsche H. // J. Appl. Phys. 1983. 54. P.6628.

Поступила в редакцию
05.07.96

УДК 669.017.3:533.77

ЯВЛЕНИЕ ВОСХОДЯЩЕЙ ДИФфуЗИИ В НАСЫЩАЕМЫХ ВОДОРОДОМ СПЛАВАХ ПАЛЛАДИЙ-САМАРИЙ

Г.П.Ревкевич, М.К.Миткова, А.А.Кацнельсон

(кафедра физики твердого тела)

Изучено изменение рентгеновской дифракционной картины для сплава Pd-4,5 ат.% Sm при насыщении его водородом. Обнаружено существование восходящей диффузии атомов самария, обусловленной большим, чем для палладия, химическим сродством к водороду.

В последние годы водород все чаще рассматривается как элемент, который может быть использован для улучшения структурно-чувствительных свойств ряда металлических сплавов. В связи с этим возрастает интерес к изучению влияния водорода на атомное распределение в сплавах. Сплавы палладия в этом ряду занимают особое место, поскольку в палладии растворяется очень большое количество водорода. Очевидно, что влияние водорода на атомное распределение будет определяться особенностями взаимодействия его не только с палладием, но и со вторым компонентом сплава. Спла-

вы Pd-Sm интересны тем, что самарий и водород образуют гидрид Sm-H_2 [1]. Кроме того, сплавы Pd-Sm могут иметь широкое практическое применение в качестве диффузионных мембран, а также как катализаторы, поскольку они обладают высокой пластичностью, прочностью и водородопроницаемостью [2].

Настоящая работа была выполнена с целью выяснения влияния водорода на атомное распределение в сплавах палладий-самарий.

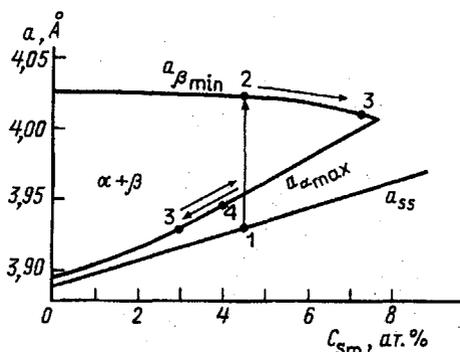


Рис. 1. Зависимость параметров решетки сплавов Pd-Sm (a_{ss}) и Pd-Sm-H ($a_{\alpha_{max}}$ и $a_{\beta_{min}}$) от атомной концентрации самария: исходное состояние (точка 1), состояние непосредственно после первого насыщения (точка 2) и через 17 ч (точки 3-3) и 50 ч (точка 4) хранения

Материалы, методика эксперимента

Объектом исследования служил образец сплава Pd-4,5 ат.% Sm, который электролитически насыщался водородом. После насыщения образец хранился на воздухе при комнатной температуре. Изучались положение, ширина и форма рентгеновских дифракционных максимумов. Подробности используемой методики рентгеновских исследований можно найти в работе [3]. Согласно диаграмме состояния системы палладий-самарий [4] сплав Pd-4,5 ат.% Sm при комнатной температуре находится вблизи границы растворимости, вероятнее всего в двухфазной области. Для исходного состояния параметр решетки $a = 3,931 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Результаты эксперимента и их анализ

На рис. 1 приведены зависимости параметров решетки α -твердых растворов Pd-Sm (a_{ss}), а также α - и β -фаз ($a_{\alpha_{max}}$ и $a_{\beta_{min}}$) для системы Pd-Sm-H от атомной концентрации самария C_{Sm} [5]. Зная разницу ($a_{ss} - a_{\alpha}$) и ($a_{ss} - a_{\beta}$), можно определить количество водорода, вошедшего в решетку α - и β - твердых растворов внедрения водорода в сплавах Pd-Sm. Согласно [6] $n_H/n_{Pd} = 4,22 \text{ da}$.

Для сплава Pd-4,5 ат.% Sm в α -твердый раствор внедрения может войти количество водорода, не превышающее $n_H/n_{Pd} = 0,11$. При этом параметр решетки возрастает на $0,025 \text{ \AA}$ и становится равным $3,955 \text{ \AA}$. Фактическое количество вошедшего водорода будет определяться при заданной плотности тока временем насыщения. Увеличивая время насыщения, можно получить смесь бедной водородом ($n_H/n_{Pd} = 0,11$) α -фазы и богатой водородом ($n_H/n_{Pd} = 0,38$) β -фазы. Параметр решетки β -фазы в двухфазной области равен $4,021 \text{ \AA}$. Если содержание β -фазы достигает 100%, а насыщение продолжается, то система переходит в область β -твердого раствора внедрения; при этом параметр решетки будет превышать $4,021 \text{ \AA}$.

Исследуемый образец насыщался водородом при плотности тока 80 mA/cm^2 в течение 120 мин. На дифрактограмме, записанной непосредственно

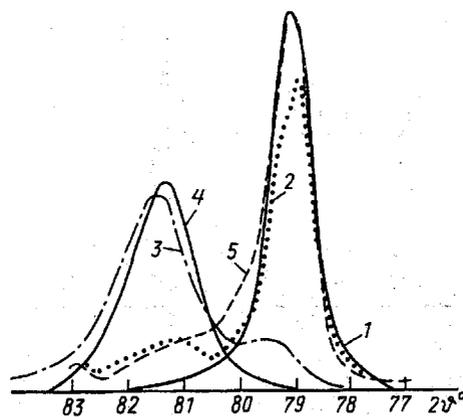


Рис. 2. Дифракционный максимум (311), зафиксированный для разных состояний образца: через 25 мин (1), 3 ч (2), 17 ч (3) и 350 ч (4) после первого насыщения, через 25 мин после второго насыщения (5)

после насыщения, видна одна система дифракционных максимумов, отвечающих ГЦК-решетке с параметром $4,024 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Это означает, что при данном времени насыщения в исследуемом сплаве образуется только β -фаза. При хранении образца на воздухе количество β -фазы уменьшается (идет $\beta \rightarrow \alpha$ превращение), и водород диффундирует из образца. При этом в образце сосуществуют α - и β -фазы. Действительно, из первоначальной линии (кривая 1 на рис. 2) начинает выделяться второй максимум (кривая 2). Вновь возникающий максимум, соответствующий α -фазе, находится под большим углом дифракции и значительно превышает по ширине максимум, соответствующий β -фазе. Параметр решетки α -фазы равен $3,928 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Этому параметру согласно рис. 1 отвечает концентрация самария около 3 ат.%. При этом параметр решетки β -фазы практически соответствует концентрации самария в 4,5 ат.%. По мере хранения образца дифракционная картина продолжает трансформироваться. Через 17 ч содержание β -фазы существенно уменьшается (в областях когерентного рассеяния (ОКР) (311), (100) и (111) ее около 15%, в ОКР (110) - 45%), причем соответствующий ей дифракционный максимум смещается в область больших углов дифракции (кривая 3 на рис. 2). Смещение максимумов β -фазы наблюдается для всех дифракционных линий. Новому положению максимумов β -фазы отвечает параметр решетки $4,010 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Подобную величину параметра для β -фазы можно получить, если насыщается водородом сплав, содержащий 7-7,5 ат.% самария.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в сплаве Pd-Sm при указанном режиме насыщения и дегазации происходит расслоение: возникает набор областей с разной концентрацией самария. Это хорошо видно из рис. 3, на котором приведен дифракционный максимум (222), зафиксированный через 30 мин и 2 ч после насыщения. Там же отмечены области углов, соответствующих дифракционным максимумам для α - и β -фаз системы Pd-Sm-H. Ширина этих областей отличается на по-

лученные данные свидетельствуют о том, что в сплаве Pd-Sm при указанном режиме насыщения и дегазации происходит расслоение: возникает набор областей с разной концентрацией самария. Это хорошо видно из рис. 3, на котором приведен дифракционный максимум (222), зафиксированный через 30 мин и 2 ч после насыщения. Там же отмечены области углов, соответствующих дифракционным максимумам для α - и β -фаз системы Pd-Sm-H. Ширина этих областей отличается на по-

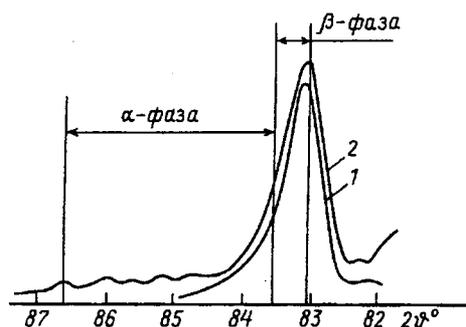


Рис. 3. Дифракционный максимум (222), зафиксированный для разных состояний образца через 30 мин (1) и 2 ч (2) после первого насыщения. Области α - и β -фаз соответствуют изменению C_{Sm} от 0 до 7,5 ат.%

рядок, что неудивительно, если учесть, что при изменении концентрации самария C_{Sm} от 0 до 7 ат.%, разница в параметрах решетки α -фазы составляет 0,115 Å, а β -фазы – всего 0,015 Å. Из этих оценок видно, что обнаружить расслоение в эксперименте возможно лишь после того, как начинают появляться линии α -фазы.

По мере хранения, пока в образце еще существует β -фаза, параметр решетки α -фазы остается практически равным $3,928 \pm 0,003$ Å. Однако ширина дифракционных максимумов растет: так, для линии (311) она в 1,8 раза больше, чем для исходного состояния. Наличие пары дифракционных максимумов (111) и (222) позволило установить, что для всех состояний размытие дифракционных линий пропорционально $\tan \theta$, т.е. хотя бы частично оно может быть обусловлено набором параметров решетки. Таким образом, рост ширины дифракционных максимумов можно связать с увеличением степени расслоения сплава.

К тому моменту, когда β -фаза практически исчезает (50 ч хранения), параметр решетки α -фазы возрастает до $3,931 \pm 0,003$ Å. Когда время хранения достигает 75 ч, параметр α -фазы увеличивается еще на 0,010 Å и достигает величины $3,941 \pm 0,003$ Å; ширина максимумов уменьшается. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что начинается процесс выравнивания концентрации самария.

Через 350 ч хранения параметр решетки становится равным $3,934 \pm 0,003$ Å. Ширина линий в среднем больше ширины в исходном состоянии всего на 20%, т.е. сплав приближается к исходному состоянию.

Для того чтобы изучить процесс расслоения сплава более подробно, образец был вновь насыщен водородом при той же плотности тока, но в течение вдвое меньшего времени. На рис. 2 приведена линия (311) по прошествии 25 мин после второго насыщения (кривая 5, для наглядности приведенная к масштабу кривой 1). Видно, что в результате насыщения происходит трансформация кривой 4, при этом возникает четкий максимум, соответствующий β -фазе. Выделить максимум на кривой 5, соответ-

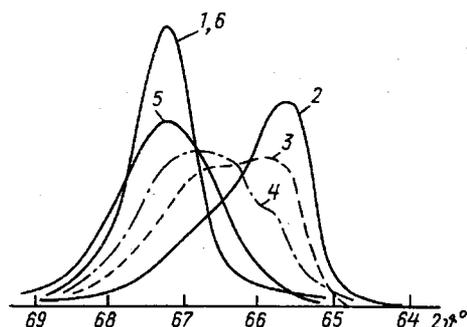


Рис. 4. Дифракционный максимум (220), зафиксированный для разных состояний образца до (1) и после второго насыщения через 20 мин (2), 2 ч 40 мин (3), 4 ч 40 мин (4), 7 ч (5) и 20 ч (6)

ствующий α -фазе, достаточно сложно, так как он сильно размыт. Однако видно, что он смещен в область меньших углов дифракции по сравнению с кривой 2. Вероятно, что параметр решетки α -фазы равен $3,955 \pm 0,003$ Å, а средняя концентрация самария равна 4,5 ат.%, т.е. для средней концентрации самария попадаем в соответствующие точки диаграммы состояния системы Pd–Sm–H.

Более наглядно расслоение видно на примере дифракционной линии (220). В ОКР этой ориентировки образовалось меньше всего β -фазы и скорость ее распада меньше, чем в областях других ориентировок. На рис. 4 приведен дифракционный максимум (220). Кривая 1 соответствует состоянию образца перед вторым насыщением. При насыщении кривая 1 трансформируется в кривую 2, на которой виден узкий максимум, отвечающий β -фазе, и размытый максимум, принадлежащий α -фазе. По мере хранения образца оба максимума сдвигаются в область больших углов (кривые 3 и 4), что указывает на уменьшение параметров решетки α - и β -фаз. Если обратиться к рис. 1, то видно, что точки, отвечающие β - и α -фазам, перемещаются в область соответственно больших и меньших концентраций самария. Таким образом, в первые часы хранения, пока в образце есть β -фаза, идет расслоение сплава. Затем начинается процесс выравнивания концентрации самария. Об этом говорит тот факт, что за 13 ч хранения образца кривая 5 трансформировалась в кривую 6, которая почти в два раза уже кривой 5.

Обсуждение результатов

Наблюдаемое в эксперименте расслоение сплава можно объяснить восходящей диффузией атомов самария из α - в β -фазу. Образование областей β -фазы создает значительные и устойчивые неоднородности концентрации водорода ($n_H/n_{Pd} = 0,11$ в α -фазе и $n_H/n_{Pd} = 0,38$ в β -фазе), и атомы самария, обладая достаточно высоким химическим сродством к водороду (о чем свидетельствует существование гидрида SmH_2), диффундируют туда, где больше концентрация водорода. Второй причиной восходящей

диффузии может быть стремление атомов самария, имеющих больший размер, чем атомы палладия, перемещаться в те области, где больше водорода, поскольку там больше параметр решетки. В итоге концентрация самария в β -фазе возрастает, а в α -фазе уменьшается. Разница в концентрации самария может достигать 5 ат. %.

Процесс расслоения приводит к тому, что возникает градиент концентрации самария, который должен вызвать встречный поток атомов самария из обогащенных им областей. Итогом этого процесса будет выравнивание концентрации самария, происходящее, когда β -фаза практически исчезает.

Заключение

Экспериментально установлено существование в сплавах Pd-Sm-H восходящей диффузии атомов самария. Причиной восходящей диффузии прежде всего является химическое сродство атомов самария к водороду, а следовательно, она обеспечивается наличием неоднородностей в распределении водорода. Максимальная степень неоднородности в распределении водорода достигается в случае образования наряду с α -фазой богатой водородом β -фазы. Для существенного перераспределения атомов самария важно, чтобы β -фаза присутствовала в образце достаточно длительное время в процессе его хранения при комнатной температуре на воздухе.

Возникший градиент концентрации самария

вызывает обратный поток атомов самария. Процесс выравнивания концентрации самария усугубляется идущим в образце $\beta \rightarrow \alpha$ превращением.

Перераспределение атомов самария происходит при комнатной температуре за сравнительно короткое время: при насыщении – за десятки минут, при дегазации – за десятки часов. Это свидетельствует о том, что введение в сплав палладий-самарий водорода существенно повышает коэффициент диффузии атомов самария.

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-17263) и программой “Университеты России” (грант 20-96-ф).

Литература

1. Гольдшмидт Х.Дж. Фазы внедрения. М., 1971. Т.2.
2. Аверцева И.Н., Роман Н.Р., Мищенко А.П. // Тр. VI Всесоюз. школы по водородной энергетике. Свердловск, 1989.
3. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. №5. С.72. (Moscow University Phys. Bull. 1994. N5. P.62).
4. Sakamoto Y., Takao K., Takeda S., Takeda T. // J. Less-Common Met. 1989. 152, N10. P.127.
5. Chen F.L., Furukawa M., Sakamoto Y. // Ibid. 155, N11. P.173.
6. Водород в металлах / Под ред. Г.Алефельда, М.Фелькля. М., 1981.

Поступила в редакцию
08.07.96

ГЕОФИЗИКА

УДК 551.446.31

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЕТРОВЫХ ВОЛН С АТМОСФЕРОЙ И ПОЛЕМ ПОВЕРХНОСТНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ

Е.П.Анисимова, В.Л.Лебедев, К.В.Показеев, А.А.Сперанская

(кафедра физики моря и вод суши)

Исследовано влияние ряда физико-химических неоднородностей морской поверхности (наличие поверхностно-активных веществ, поверхностные течения и стратификация приподнятого слоя воздуха) на характеристики ветро-волнового взаимодействия.

Граница раздела атмосфера-гидросфера привлекает к себе в последнее время все большее внимание в связи с решением фундаментальной проблемы взаимодействия в системе океан-атмосфера и с вопросами глобального экологического загрязнения.

Наиболее остро задачи экологии проявляются в районе морского шельфа, т.е. в прибрежной зоне океана. Вместе с тем процессы взаимодействия на границе вода-воздух в шельфовой зоне значительно сложнее, нежели в открытых районах Мирового океана, и, как следствие этого, менее изучены. В прибрежной зоне граница раздела вода-воздух определяется большим числом факторов, к числу

которых относятся неоднородность полей скорости ветра и течений, значительное тепловое и химическое загрязнение поверхности естественного и антропогенного происхождения, малые глубины и сложная структура рельефа дна.

Шельф относится к зонам экологических интересов человека, и антропогенное загрязнение здесь особенно велико. Основу его составляют нефть и нефтепродукты, синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), широко используемые в промышленности и в быту и поступающие в прибрежные районы моря со сточными водами. Антропогенное загрязнение океанов и морей возникает также за счет адсорбции из атмосферы эоловой