

Как следует из рис. 4, степень относительной неоднородности образца (отношение вариации показателя преломления к его среднему значению в пленке) составляет приблизительно 10%.

Исследование других образцов пленок циркония приводит к аналогичным результатам.

5. Заключение

Полученные в работе результаты находятся в соответствии с предположением о колончатой структуре пленочного материала.

Используя результаты численной обработки данных на конкретном примере, можно с уверенностью утверждать, что необходимо рассматривать модели, учитыва-

ющие зависимость показателя преломления покрытия как от длины волны, так и от толщины слоя. Использование введенных в настоящей работе моделей пленки позволяет оценить вклад того или иного физического свойства в совокупные волновые свойства диэлектрических пленок.

Литература

1. Pulker H. K. // Appl. Opt. 1989. **28**, № 12. P. 1969.
2. Borgogno J. P., Flory E., Roche P. et al. // Ibid. 1984. **23**, № 20. P. 3567.
3. Koppelmann G., Krebs K. // Z. f. Phys. 1961. **164**. P. 539.
4. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1986.

Поступила в редакцию
25.12.96

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 669.017.3:533.77

ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ САМАРИЯ В НАСЫЩЕННОМ ВОДОРОДОМ СПЛАВЕ ПАЛЛАДИЙ–САМАРИЙ

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

(кафедра физики твердого тела)

Изучена рентгеновская дифракционная картина для образца сплава Pd–Sm. Экспериментально установлено, что в результате насыщения водородом при комнатной температуре двухфазный образец перешел в однофазное состояние. Для этого потребовалось 10–15 сут. Скорость диффузии атомов самария в присутствии водорода возросла на 4–5 порядков.

Восходящая, т.е. направленная против градиента концентрации самария, диффузия в насыщенных водородом сплавах Pd–Sm была обнаружена в работе [1]. Причиной восходящей диффузии служит различное сродство к водороду атомов самария и палладия, а также существенная разница в размерах этих атомов ($r_{Pd} = 1,37 \text{ \AA}$ и $r_{Sm} = 1,81 \text{ \AA}$). Необходимым условием существования восходящей диффузии является неоднородное распределение водорода, которое может быть достигнуто прежде всего за счет образования богатой водородом β -фазы. В работе [1] были получены предварительные данные об увеличении коэффициента диффузии атомов самария.

Настоящая работа проведена с целью выяснить, насколько возрастает коэффициент диффузии атомов самария в сплаве Pd–Sm–H, если диффузия является восходящей. Наиболее целесообразным представлялось провести эти исследования на исходно двухфазном образце сплава Pd–Sm.

Методика эксперимента

Образец сплава Pd–4,5 ат.% Sm, находящегося в области α -твердого раствора самария в палладии [2], изготовлялся путем сплавления чистых (99,98) компонен-

тов в электродуговой печи в атмосфере аргона, затем подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 24 ч при 900°C . Однако на дифрактограмме были обнаружены две системы линий, отвечающих ГЦК решеткам с разными параметрами. Это означало, что изучаемый образец из-за сильной ликвации состоял из двух фаз сплава Pd–Sm с разным содержанием самария: 3,5 и 5,5 ат.%. Объемное содержание богатой самарием фазы составляло около 40%.

Образец электролитически насыщался водородом и затем хранился на воздухе при комнатной температуре. Согласно диаграмме состояния системы Pd–Sm–H [3] «богатая» водородом β -фаза может образовываться в обеих присутствующих в образце фазах.

Описание методики рентгендифракционных измерений можно найти в работе [4].

Результаты эксперимента

Непосредственно после первого насыщения (плотность тока 40 mA/cm^2 , время 60 мин) на дифрактограмме были обнаружены четыре системы дифракционных линий, две из которых соответствовали α - и β -фазам сплава Pd–3,5 ат.% Sm–H, две — α - и β -фазам сплава Pd–5,5 ат.% Sm–H. На рис. 1 в качестве примера приве-

дены профили дифракционной линии (311), зафиксированные через 1 ч и 3 ч после насыщения.

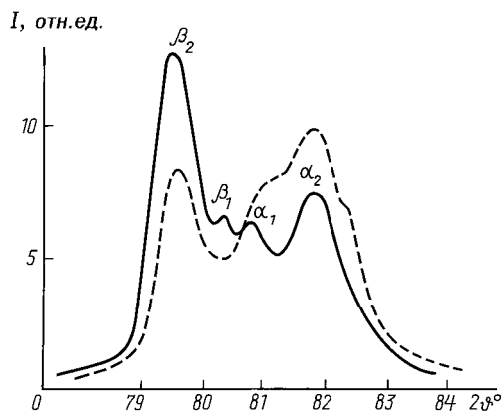


Рис. 1. Профили дифракционного максимума (311) для разного времени хранения образца после первого насыщения: сплошная линия — 1 ч, штриховая — 3 ч. Индекс «1» относится к сплаву Pd-5,5 ат.% Sm-H, индекс «2» — к сплаву Pd-3,5 ат.% Sm-H

По мере хранения образца дифракционный профиль заметно меняет свою форму. Максимум, соответствующий β -фазе в обедненной самарием фазе, уменьшается по интенсивности и слегка смещается в область больших углов дифракции 2θ , что связано с увеличением концентрации самария в β -фазе (рост угла дифракции для β -фазы означает рост в ней концентрации самария). Профиль, соответствующий α -фазам, имеет сложную форму: он как бы составлен из трех максимумов. Один из этих максимумов смещен в область больших углов дифракции, что обусловлено понижением концентрации самария в обедненной им фазе (для α -фазы рост угла дифракции, наоборот, означает уменьшение в ней концентрации самария). Сказать что-либо определенное о двух других максимумах не представляется возможным.

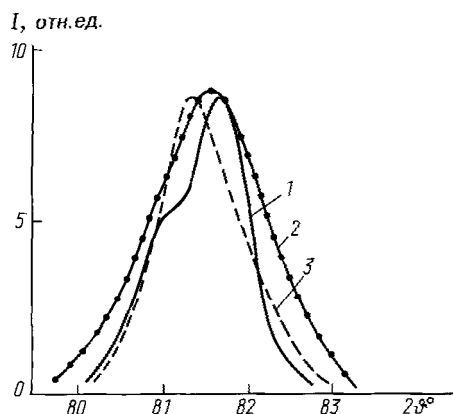


Рис. 2. Профили дифракционного максимума (311) для разных состояний образца: 1 — исходное, 2 — через 120 ч после первого насыщения, 3 — через 300 ч после второго насыщения

После 24 ч хранения образца β -фаза исчезает. Непосредственно перед вторым насыщением, когда время хранения образца составило 120 ч, линия (311) практически содержит один максимум, но ширина его теперь

больше ширины линии в исходном состоянии (кривые 2 и 1 на рис. 2). Поскольку ширина дифракционного максимума может быть сопоставлена с кривой распределения концентрации атомов самария в образце, то можно утверждать, что кривая распределения концентрации атомов самария, имевшая два четко выраженных максимума, соответствующих концентрации самария в 3,5 и 5,5 ат.%, превращается в кривую с одним, существенно более широким максимумом.

После второго насыщения (плотность тока 80 мА/см², время 60 мин) на дифрактограмме были обнаружены две системы линий, одна из которых принадлежала α -, а другая β -фазе. Количество β -фазы было близко к 100%. За 24 ч хранения образца β -фаза полностью исчезла.

На дифрактограмме, зафиксированной через 300 ч хранения образца, сохраняется одна система линий, но линии становятся более узкими (ср. кривую 2 — до насыщения и кривую 3 — через 300 ч после насыщения на рис. 2). Таким образом, после второго насыщения и 300 ч хранения образца кривая распределения концентрации самария сохраняет один максимум и становится более узкой. Если все размытие кривой 3 по сравнению с шириной одной из составляющих кривой 1 (рис. 2) отнести за счет наличия некоторого распределения концентрации самария, то оно будет лежать в пределах $\pm 0,5$ ат.%.

Обсуждение результатов

Насыщение образца водородом при комнатной температуре и последующее его хранение в нормальных условиях позволили получить из двухфазного образца однофазный. Для этого потребовалось 5–15 сут. Из полученного результата следуют два вывода. 1. Атомы самария диффундируют как внутри, так и между кристаллитами, т. е. имеет место межкристаллитная диффузия. 2. При насыщении образца водородом в нем резко возрастает коэффициент диффузии.

Гомогенизирующий отжиг в течение 24 ч при температуре 1173 К не привел к выравниванию концентрации самария, хотя при этой температуре обе существующие в образце фазы находятся в области α -твердого раствора самария в палладии [2] и в равновесии сплав должен быть однофазным. Это можно объяснить тем, что при температуре отжига сравнительно мал коэффициент диффузии и время отжига оказывается недостаточным для того, чтобы сплав достиг равновесного состояния.

Коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры ($D = D_0 \exp(-Q/RT)$, где Q — энергия активации диффузии). Следовательно, $D_{293}/D_{1173} = \exp(-1,3 \cdot 10^{-3}Q)$, где Q имеет размерность [кал/моль]. Величина Q для металлических сплавов составляет несколько десятков тысяч калорий на моль [5]. Если принять, что $Q = 10^4$ кал/моль, то коэффициент диффузии при комнатной температуре будет в $2,3 \cdot 10^{-6}$ раз меньше, чем при температуре отжига. Предположим,

что коэффициент диффузии зависит только от температуры. Тогда, используя соотношение $\langle^2\rangle = 2Dt$, можно найти, что при комнатной температуре сколько-нибудь заметное перераспределение атомов самария в образце не должно наблюдаться в течение $4 \cdot 10^5$ сут. Проведенные нами оценки относятся к диффузии, которая определяется градиентом концентрации самария. Такой градиент существует в образце до его насыщения водородом и очевидно, что наличие лишь градиента концентрации не может привести к наблюдаемому в эксперименте перемещению атомов самария. Эксперимент же показал, что за 5 сут происходит переход от двухфазного состояния к однофазному. Таким образом, по весьма заниженной оценке коэффициент диффузии при комнатной температуре возрастает на 5 порядков.

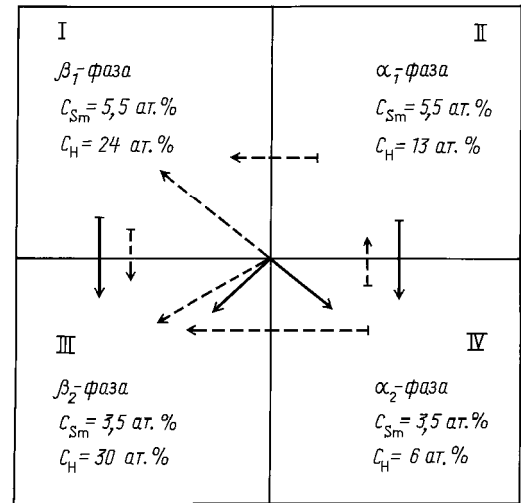
Существенное ускорение диффузии может быть связано с наличием неоднородных полей напряжений [6]. Кроме того, на процесс диффузии могут существенно влиять межатомные взаимодействия [7] (в нашем случае — водорода с самарием и палладием). В работе [1] было экспериментально показано, что появление концентрационных неоднородностей в распределении водорода, в частности образование β -фазы, приводит к восходящей диффузии атомов самария. Как отмечалось выше, это связано с тем, что атомы самария обладают большим, чем палладий, химическим сродством к водороду, о чем свидетельствует существование гидрида SmH_2 [8], и с тем, что атомы самария имеют больший атомный радиус, чем атомы палладия. Таким образом, в сплаве Pd-Sm-H оба потока восходящей диффузии атомов самария, обусловленные указанными выше причинами, имеют одинаковое направление.

Очевидно, что диффузия атомов самария, возникающая за счет неоднородностей в распределении водорода, необязательно будет восходящей, т.е. направленной против градиента концентрации самария. Это может быть и «нормальная» диффузия, т.е. атомы самария могут двигаться туда, где самария меньше, поскольку их движение определяется распределением водорода по образцу.

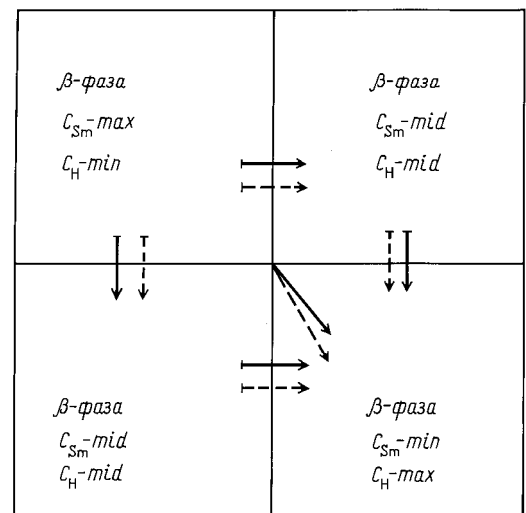
В двухфазном образце сплава Pd-Sm-H, помимо восходящей диффузии, возникающей за счет неоднородного распределения водорода (например, из-за существования областей богатой водородом β -фазы), должно существовать движение атомов самария, связанное с наличием градиента в распределении атомов самого самария. Для того чтобы разделить эти две причины диффузии, будем обозначать первый поток атомов самария как «восходящий», а второй — как градиентный.

Рассмотрим направление диффузионных потоков атомов самария. После первого насыщения образец условно можно разделить на области четырех типов. На рис. 3, изображена схема, где указаны исходные концентрации самария C_{Sm} и водорода C_{H} в α - и β -фазах (индексы фаз указаны в соответствии с рис. 1). Видно, что разница в концентрации водорода на по-

рядок выше, чем разница в концентрации самария. На рис. 3, указаны направления потоков, возникающих за счет восходящей (пунктирные стрелки) и градиентной (сплошные стрелки) диффузии. Очевидно, что чем больше градиенты концентрации, тем больше отвечающие им потоки.



а



б

Рис. 3. Схема, позволяющая определить направление диффузионных потоков атомов самария: после первого (а) и второго (б) насыщения

Чтобы объяснить тот факт, что концентрация самария становится меньше 3,5 ат.%, (что видно из рис. 1), по-видимому, необходимо предположить, что сначала потоки восходящей диффузии оказываются преимущественными. Тогда концентрация самария в областях типа IV становится заведомо меньше 3,5 ат.%, а в областях типа I — больше 5,5 ат.%. В областях типа II C_{Sm} становится меньше 5,5 ат.%. Оценить возрастание C_{Sm} в областях типа III невозможно даже качественно. Во всяком случае, очевидно, что в образце будут существовать области с тремя разными значениями концентрации самария.

Схема на рис. 3, отображает то, что происходит непосредственно после первого насыщения. В дальнейшем потоки за счет восходящей диффузии будут ослабевать, так как идет процесс $\beta \rightarrow \alpha$ превращения и количество β -фазы уменьшается.

Состояние образца перед вторым насыщением можно описать как состояние расслоившегося сплава (кривая 2 на рис. 2). После второго насыщения образуется 100% β -фазы, а поэтому распределение водорода будет более однородным, чем после первого насыщения. Для этого состояния нельзя указать точные величины C_{Sm} и C_H , но можно указать, в областях какого типа эти величины принимают максимальное и минимальное значения (рис. 3.). Если предположить, что $C_{Sm} = 2,5 \div 6,5$ ат.%, то максимальная разница в величинах C_H будет равна 10%. Из рис. 3, видно, что в данном случае направление восходящей диффузии будет совпадать с направлением градиентной, т. е. расслоение в образце должно уменьшаться. Действительно, через 24 ч хранения, когда β -фаза полностью исчезла, дифракционный максимум (311) стал более узким. Через 300 ч хранения он еще более сужается (кривая 3 на рис. 2). Следовательно, более узкой становится и кривая распределения концентрации самария. Этот факт свидетельствует о том, что идет дальнейшее перераспределение атомов. Столь заметное перераспределение атомов возможно лишь в том случае, если коэффициент градиентной диффузии атомов самария в присутствии водорода также возрастает на 4–5 порядков по сравнению с обычным коэффициентом диффузии.

Заключение

Экспериментально установлено, что насыщение водородом сплавов Pd–Sm повышает скорость диффузии атомов самария на 4–5 порядков. Одной из причин

этого является возникновение потока атомов самария, обусловленного значительным сродством самария к водороду. При этом атомы самария будут двигаться в области с повышенным содержанием водорода независимо от их распределения. Для осуществления этого процесса необходимо образование при насыщении областей β -фазы, поскольку именно наличие β -фазы обеспечивает существование стабильных областей с повышенным содержанием водорода. Другой причиной служит то, что при наличии в образце водорода резко возрастает коэффициент и нормальной градиентной диффузии атомов самария.

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

Литература

1. Ревкевич Г. П., Миткова М. К., Кацнельсон А. А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1997. № 2. С. 30. (Moscow University Phys. Bull. 1997. № 2.)
2. Sakamoto Y., Takao K., Takeda S. // J. Less-Common Met. 1989. 152, № 10. P. 127.
3. Chen F.L., Furukawa M., Sakamoto Y. // Ibid. 1989. 155, № 11. P. 173.
4. 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. № 5. P. 62.)
5. Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. М., 1978.
6. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М., 1969.
7. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М., 1981.
8. Гольдшмидт Х. Дж. Фазы внедрения. М., 1971. Т. 2.

Поступила в редакцию
07.10.96