

- 17. Fedotov A.B., Giammanco F., Naumov A.N. et al. // Laser Phys. 2001. **11** (in press).
- 18. Marcatili E.A.J., Schmeltzer R.A. // Bell Syst. Tech. J. 1964. **43**. P. 1783.
- 19. Naumov A.N., Zheltikov A.M., Fedotov A.B. et al. // J. Opt. Soc. Am. B (in press).

- 20. Шен И.П. Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989.

Поступила в редакцию
15.11.00

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.261

**КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА
 Pd_3Lu_2**

А. С. Илюшин, Н. А. Хатанова, Е. А. Рыкова, Е. В. Силонова

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: asi@phys.msu.su

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в сплавах палладия с содержанием лутеция 44.5 и 45.7 ат.% после отжига при 500°C формируется интерметаллид Pd_3Lu_2 с моноклинной решеткой ($a = 7.78 \text{ \AA}$, $b = 8.90 \text{ \AA}$, $c = 12.21 \text{ \AA}$, $\beta = 117^\circ$). Формированию Pd_3Lu_2 предшествует образование метастабильной фазы с гексагональной решеткой бертоллидного типа.

Установлено, что сплавы палладия с редкоземельными металлами, такими, как Sm, Gd, Ho, Dy, Yd и Er, имеют однотипные фазовые диаграммы равновесных состояний с изоморфными интерметаллидами [1]. На рис. 1 приведена одна из таких диаграмм для системы

Pd-Er. Все подобные диаграммы состояний показывают, что в интервале концентраций 25÷50 ат.% редкоземельных металлов R образуются пять изоморфных интерметаллидов: Pd_3R , $Pd_{21}R_{10}$, Pd_3R_2 , Pd_4R_3 , PdR. Можно предположить, что система Pd-Lu будет

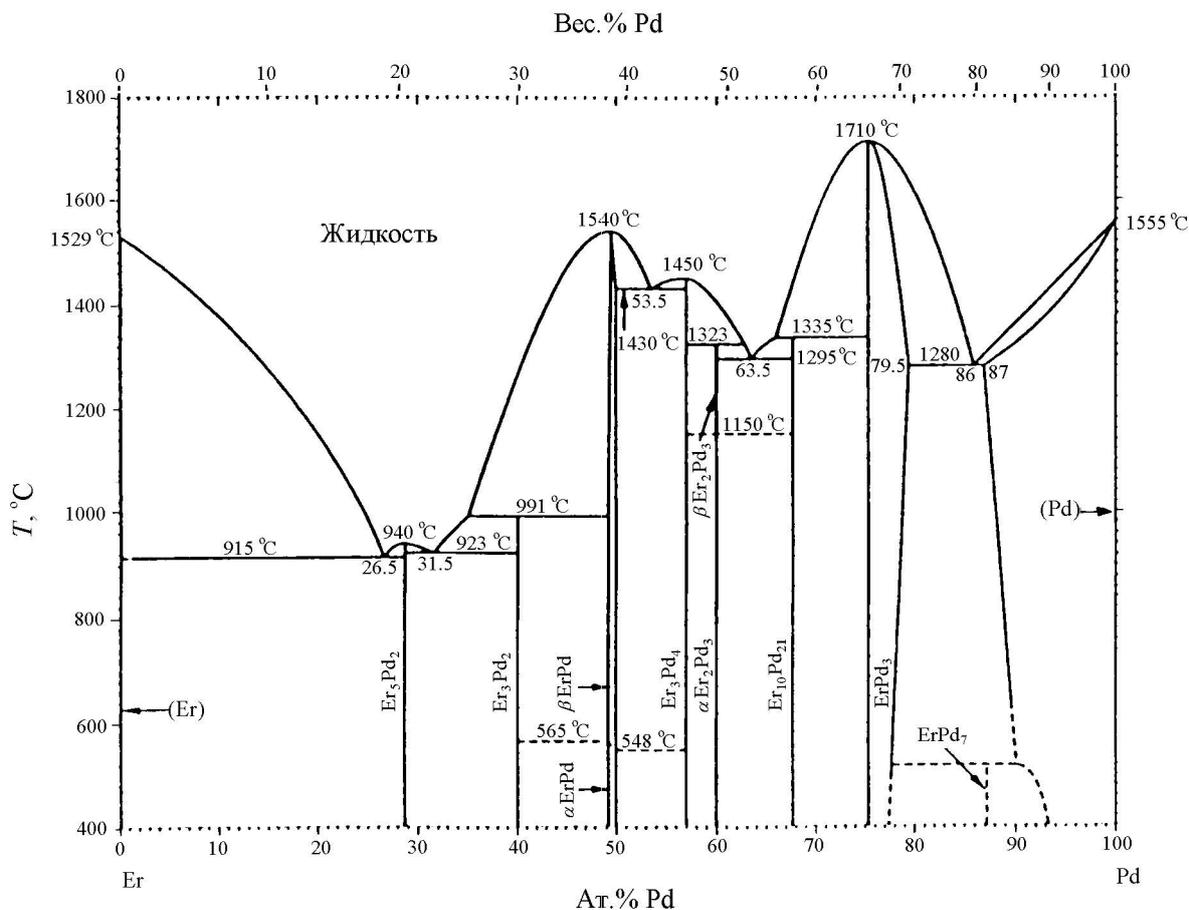


Рис. 1. Диаграмма равновесных состояний системы Er-Pd

описываться таким же типом диаграмм, так как в этой системе тоже были обнаружены интерметаллиды Pd_3Lu и PdLu . Структуры четырех интерметаллидов известны [2–5]. Нерасшифрованным остался один интерметаллид Pd_3R_2 .

Кристаллизация перечисленных интерметаллидов происходит в разных условиях. Интерметаллиды Pd_3Lu , Pd_4Lu_3 , PdLu плавятся конгруэнтно и кристаллизуются непосредственно из расплава и поэтому легко могут быть получены в литых сплавах при медленном охлаждении из жидкого состояния. Такие же интерметаллиды, как $\text{Pd}_{21}\text{Lu}_{10}$ и Pd_3Lu_2 , плавятся инконгруэнтно и кристаллизуются в результате перитектической реакции из двухфазных областей расплав + А, где А соответственно Pd_3Lu или Pd_4Lu_3 . При охлаждении из расплава сплавов со стехиометрией 21:10 и 3:2 между кристаллами А и расплавом происходит медленная перитектическая реакция, приводящая к кристаллизации легко возникающих неравновесных фаз.

В работе [6] было показано, что в сплавах Pd–Lu в области концентраций 30 ÷ 45.7 ат.% Lu образуется такая неравновесная фаза с гексагональной решеткой и переменными параметрами, а следовательно, с переменным составом, что позволило отнести эту фазу к интерметаллическим соединениям, называемым, по Н.С. Курнакову, бертоллидами [7]. Параметры решеток бертоллидов очень чувствительны к химическому составу сплавов и к их термообработке. Образование бертоллидов свидетельствует о метастабильности состояния сплавов, так как для каждой системы существует определенная критическая температура, ниже которой отжиг приводит к фазовому превращению бертоллидов — переходу их в равновесные дальтониды, т. е. в интерметаллиды со строго стехиометрическим составом.

Целью данной работы было зафиксировать фазовое превращение бертоллидов в дальтониды в сплавах Pd–Lu.

Для исследования были приготовлены сплавы палладия с содержанием лютеция 44.5 и 45.7 ат.%. Использовался палладий чистотой 99.95 мас.%. Для очистки лютеция применялась двойная вакуумная дистилляция, в результате чего содержание 40 примесей составило 10^{-4} – 10^{-5} ат.% и 8 примесей — 10^{-2} ат.%. Сплавы были изготовлены в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном поду в атмосфере очищенного аргона. Для обеспечения равномерности состава использовалась многократная переплавка. Порошки сплавов отжигались в откачанных до высокого вакуума и отпаянных кварцевых ампулах.

Рентгеноструктурный анализ порошков проводился на автоматизированном дифрактометре ДРОН-1,5, сопряженном с компьютером, на фильтрованном Co-K_α излучении. Монокристалл сплава ориентировался по методу Лауэ в камере РКВ-86, рентгенограммы вращения были получены на плоской пленке на Mo-K_α излучении.

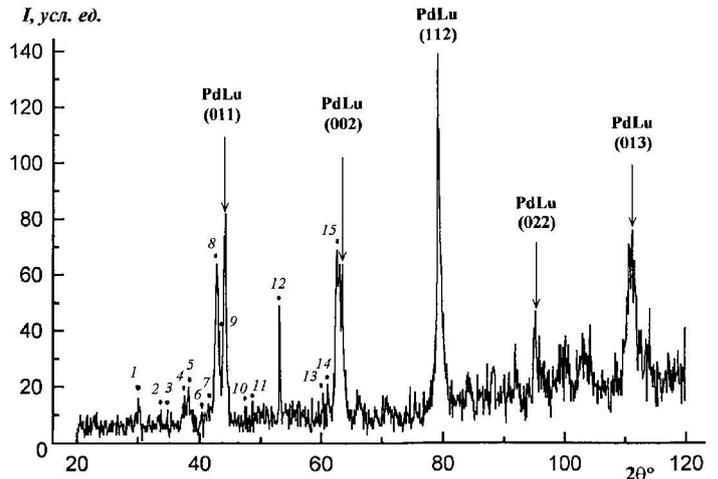


Рис. 2. Дифрактограмма литого сплава Pd—45.7 ат.% Lu (Co-K_α излучение)

Т а б л и ц а 1

Значения углов θ и межплоскостные расстояния для сплава Pd—45.7 ат.% Lu в литом состоянии (длина волны 1.789 Å)

Номер пика	Эксперимент		Расчет		
			Бертоллидная фаза, $a = 12.44$ Å, $c = 5.70$ Å		
	θ , °	d , Å	hkl	θ , °	d , Å
1	14.50	3.57	300	14.42	3.591
2	16.80	3.09	220	16.72	3.110
3	17.10	3.04	301	17.12	3.038
4	18.20	2.86	002	18.29	2.850
5	18.55	2.81	102	18.94	2.755
6	19.70	2.65	131	19.76	2.646
7	20.20	2.59	112	20.20	2.591
8	20.90	2.51	202	20.80	2.519
9	21.60	2.43	401	21.55	2.435
10	23.15	2.27	231	23.23	2.268
11	23.80	2.22	302	23.62	2.232
12	26.00	2.04	240	26.06	2.036
13	28.75	1.86	232	28.62	1.867
14	29.90	1.79	203	29.95	1.792
15	31.20	1.72	123	31.30	1.722

На дифрактограмме литого сплава с содержанием лютеция 45.7 ат.% (рис. 2) хорошо выявляются интенсивные пики от интерметаллида PdLu и пики от бертоллидной фазы (отмечены на рис. 2 точками). Параметры гексагональной решетки бертоллида определялись путем индирования пиков дифрактограммы по кривым Хэлла. Достаточная близость экспериментальных и расчетных значений углов θ и межплоскостных расстояний d (табл. 1) является критерием правильности определения параметров решетки, которые оказались следующими: $a = 12.44$ Å, $c = 5.70$ Å, $c/a = 0.46$. На дифрактограмме порошка этого же сплава, отожженного в течение 100 ч при 1000°C (рис. 3), все пики от PdLu, кроме одного, исчезли, а остальные пики принадлежат бертоллидной фазе (табл. 2) с параметрами решетки $a = 13.42$ Å,

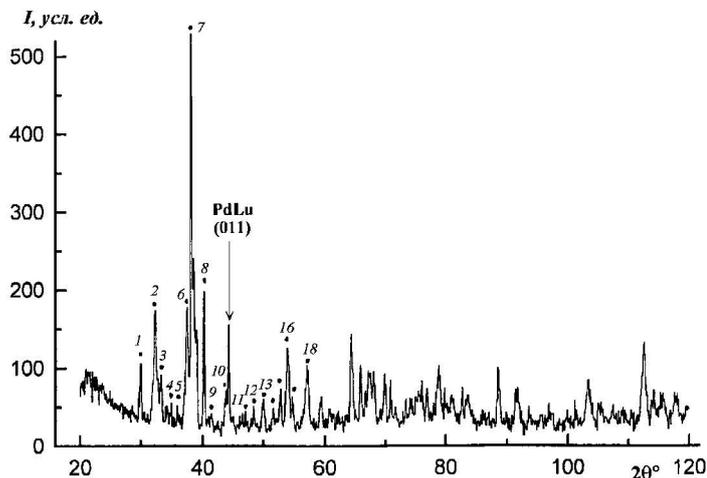


Рис. 3. Дифрактограмма порошка сплава Pd—45.7 ат.% Lu после отжига в течение 100 ч при 1000 °С (Co—K α излучение)

Таблица 2

Значения углов θ и межплоскостные расстояния для порошка сплава Pd—45.7 ат.% Lu после отжига в течение 100 ч при 1000 °С (длина волны 1.789 Å)

Номер пика	Эксперимент		Расчет		
			Бертоллидная фаза, $a = 13.42 \text{ \AA}, c = 6.43 \text{ \AA}$		
	$\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	hkl	$\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$
1	14.50	3.57	121	14.28	3.627
2	15.65	3.31	301	15.64	3.316
3	16.15	3.21	002	16.15	3.215
4	16.65	3.12	102	16.78	3.099
5	17.45	2.98	221	17.50	2.974
6	18.25	2.85	—	—	—
7	18.55	2.81	202	18.54	2.813
8	19.60	2.66	230	19.60	2.666
9	20,20	2.59	122	20,17	2.594
10	21,30	2.46	231	21,30	2.463
11	22,75	2.31	222	22,67	2.321
12	23,70	2.23	330	23,57	2.237
13	24,50	2.15	402	24,52	2.156
14	25,30	2.09	150	25,37	2.087
15	25,95	2.04	113	25,98	2.042
16	26,45	2.01	203	26,41	2.011
17	26,85	1.98	151	26,78	1.985

$c = 6.43 \text{ \AA}, c/a \approx 0.48$. (Один пик остался не идентифицированным.)

Для того чтобы произошло фазовое превращение бертоллиды—дальтонида, порошки сплавов с содержанием лютеция 44.5 и 45.7 ат.% были отожжены дополнительно в течение 100 ч при температуре 500 °С, которая оказалась ниже критической.

После отжига при 500 °С в сплаве Pd—44.5 ат.% Lu произошла рекристаллизация. С помощью бинокулярной лупы были обнаружены кристаллиты размером до 1 мм с различной цветовой окраской — золотистые, серебристые и темные. Цветовая окраска интерметаллидов в сплавах Pd—Lu отмечалась в лите-

ратуре и раньше. Так, в работе [8] указывалось, что PdLu имеет золотистый цвет, а Pd₃Lu — темно-синий. Интерметаллид с серебристой окраской ранее не наблюдали.

Нами был выделен один кристаллит серебристого цвета, который оказался хорошим монокристаллом, пригодным для рентгеноструктурного анализа.

Лауэграмма выявила ось симметрии 2-го порядка (рис. 4). На лауэграмме хорошо видна прямая горизонтальная зона, ось которой совмещена с вертикальной снимка. После поворота кристалла вокруг вертикали на 90° на лауэграмме обнаружилась плоскость симметрии m , перпендикулярная оси симметрии. Сочетание элементов симметрии $2/m$ характерно для моноклинных решеток с лауэ-классом $C_{2h} = 2/m$. В моноклинных решетках оси a, c лежат в плоскости симметрии m , а ось b перпендикулярна m .

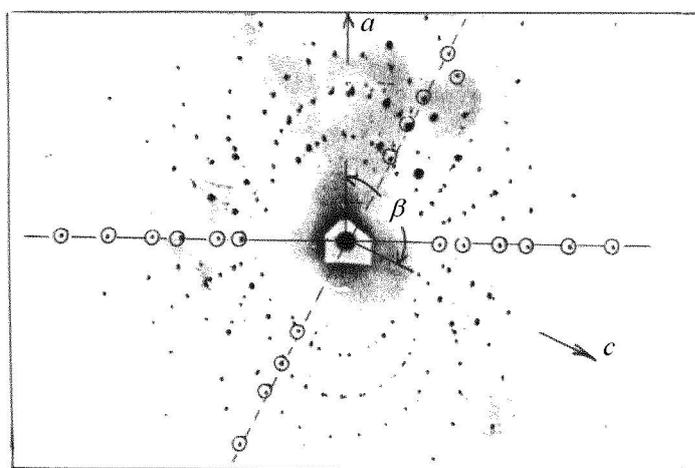


Рис. 4. Лауэграмма монокристалла сплава Pd—44.5 ат.% Lu (Mo—K α излучение). Первичный пучок направлен по оси b

Внимательное рассмотрение лауэграммы на рис. 4 показывает, что кроме горизонтальной зоны на снимке имеется и вторая, наклонная прямая зона (пунктир), ось ее составляет с вертикалью снимка угол 117°. Таким образом, выявлены две оси (a, c) моноклинной решетки, совпадающие с осями прямых зон, угол между которыми составляет $\beta = 117^\circ$.

По рентгенограммам вращения вокруг осей a, b, c были определены периоды идентичности атомов вдоль этих направлений: $a = 7.78 \text{ \AA}, b = 8.90 \text{ \AA}, c = 12.21 \text{ \AA}$. Чтобы определить пространственную группу этого кристалла, необходимо было проиндексировать одну из рентгенограмм вращения, так как в таблицах погасаний указано, что для примитивных решеток Бравэ ($C_{2h}^1 = P2/m, C_2^1 = P2, C_s^1 = Pm$) погасаний нет, а для бокоцентрированных ($C_{2h}^3 = C2/m, C_2^3 = C2, C_s^3 = Cm$) присутствуют только такие отражения (hkl), для которых $h + k$ — четные числа, причем для ($h0l$) четное h , для ($0k0$) четное k .

Наиболее просто индексировать рентгенограмму вращения вокруг оси b . Индексы отражений на рентгенограмме вращения были определены путем

индицирования узлов обратной решетки в нулевой, первой и второй плоскостях в предположении отсутствия погасаний. В табл. 3 приведены результаты индицирования отражений на рентгенограмме вращения вокруг оси b , откуда следует, что какие-либо

Таблица 3

Индексы отражений на рентгенограмме вращения вокруг оси b монокристалла Pd_3Lu_2 (длина волны 0.71 \AA)

Эксперимент		Расчет		
$\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	hkl
<i>Нулевая слоевая линия</i>				
3.6	5.7	3.6	5.7	$10\bar{2}$
3.8	5.4	3.7	5.4	002
5.7	3.6	5.6	3.6	003
8.4	2.4	8.4	2.4	$10\bar{5}$
8.9	2.3	8.8	2.3	300
10.3	2.0	10.5	1.9	$40\bar{3}$
11.9	1.7	11.8	1.7	400
<i>Первая слоевая линия</i>				
2.9	6.9	2.9	6.4	011
4.4	4.7	4.4	4.6	012
5.5	3.7	5.5	3.7	113
<i>Вторая слоевая линия</i>				
5.0	4.1	4.9	4.1	021
5.8	3.5	5.8	3.5	122
7.2	2.8	7.2	2.8	023

погасания отсутствуют. Это, в свою очередь, означает, что исследуемый кристалл принадлежит к одной из пространственных групп — $P2/m$, $P2$ или Pm . По нашим предположениям, определенные нами параметры, тип решетки и пространственная группа относятся к интерметаллиду Pd_3Lu_2 .

В порошке сплава $\text{Pd}-45.7 \text{ ат.}\% \text{ Lu}$ после отжига в течение 100 ч при 500°C рекристаллизация не произошла, и поэтому можно было получить от него дифрактограмму (рис. 5).

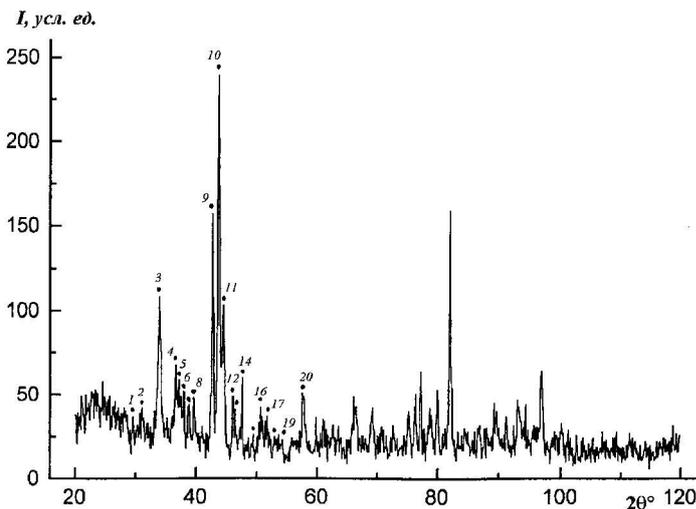


Рис. 5. Дифрактограмма порошка сплава $\text{Pd}-45.7 \text{ ат.}\% \text{ Lu}$ после отжига в течение 100 ч при 1000°C и 100 ч при 500°C (Co-K_α излучение)

Таблица 4

Значения углов θ и межплоскостные расстояния для сплава $\text{Pd}-45.7 \text{ ат.}\% \text{ Lu}$ после отжига в течение 100 ч при 1000°C + 100 ч при 500°C (длина волны 1.789 \AA)

Номер пика	Эксперимент		Расчет								
			Бертоллидная фаза, $a = 13.49 \text{ \AA}, c = 6.30 \text{ \AA}$			Pd_3Lu_2			Pd_4Lu_3		
	$\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	hkl	$\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	hkl	$\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	hkl	$\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$
1	14.05	3.68	—	—	—	113	14.02	3.692	—	—	—
2	15.05	3.44	—	—	—	022	15.05	3.444	—	—	—
3	16.45	3.15	002	16.45	3.150	—	—	—	—	—	—
4	17.85	2.92	400	17.83	2.921	—	—	—	—	—	—
5	18.10	2.88	131	18.09	2.881	114	18.09	2.881	—	—	—
6	18.50	2.81	—	—	—	023	18.55	2.811	—	—	—
7	18.90	2.76	202	18.82	2.773	—	—	—	—	—	—
8	19.25	2.71	—	—	—	—	—	—	311	19.27	2.711
9	20.80	2.51	—	—	—	124	20.85	2.513	022	20.82	2.516
10	21.30	2.46	231	21.27	2.466	—	—	—	—	—	—
11	21.70	2.41	—	—	—	105	21.76	2.412	—	—	—
12	22.50	2.33	500	22.51	2.337	—	—	—	231	22.58	2.329
13	22.65	2.32	—	—	—	024	22.66	2.321	—	—	—
14	23.30	2.26	132	23.33	2.259	—	—	—	—	—	—
15	24.15	2.18	—	—	—	321	24.20	2.182	—	—	—
16	24.80	2.13	402	24.66	2.142	—	—	—	—	—	—
17	25.30	2.09	150	25.23	2.098	—	—	—	—	—	—
18	25.95	2.04	232	25.99	2.041	—	—	—	—	—	—
19	26.60	1.99	151	26.69	1.991	—	—	—	—	—	—
20	28.15	1.89	123	28.15	1.896	—	—	—	322	28.18	1.894

Как видно из расшифровки этой дифрактограммы (табл. 4), в интервале углов $2\theta = 28.1 \div 56.3^\circ$ наблюдаются двадцать заметных дифракционных пиков. Из них восемь принадлежат интерметаллиду Pd_3Lu_2 (один из них совпадает с пиком от бертоллидной фазы), четыре — интерметаллиду Pd_4Lu_3 (один пик совпадает с пиком от Pd_3Lu_2 и два пика — с пиками от бертоллидной фазы) и двенадцать пиков — бертоллидной фазы с параметрами решетки $a = 13.49 \text{ \AA}$, $c = 6.30 \text{ \AA}$, $c/a \approx 0.47$. Наличие пиков от бертоллидной фазы указывает, что фазовое превращение бертоллиды—дальтонида прошло не до конца и сплав все еще находится в метастабильном состоянии.

Таким образом, нами установлено, что в сплавах палладия с 44.5 и 45.7 ат.% Lu после отжига в течение 100 ч при 500°C происходит образование интерметаллида Pd_3Lu_2 , который формируется в результате фазового превращения метастабильной бертоллидной фазы с гексагональной решеткой в дальтонида (Pd_3Lu_2 и Pd_4Lu_3).

Литература

1. *Loebich O.J.R., Raub E.* // J. Less-Common Met. 1973. **30**. P. 47.
2. *Бурханов Г.С., Ильошин А.С., Кольчугина Н.Б., Хатанова Н.А.* и др. // Изв. РАН, сер. Металлы. 1999. № 6. С. 111.
3. *Maria L. Fornasini, Angelo Mugnoli, Andrea Palenzona.* // Acta Crist. 1979. **B35**. P. 1950.
4. *Palenzona Landelli A.* // J. Less-Common Met. 1974. **34**. P. 121.
5. *Гладышевский Е.И., Бодак О.И.* Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Высш. школа, 1982.
6. *Ильошин А.С., Хатанова Н.А., Рыкова Е.А., Цэцэгэгийн Отгонтуул* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1999. № 4. С. 37 (Moscow University Phys. Bull. 1999. No. 4. P. 43).
7. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. Л., 1936.
8. *Галошина Е.В., Князев Ю.В., Кириллова М.М.* и др. // ФММ. 1997. **84**, № 2. С. 59.

Поступила в редакцию
22.11.00

ГЕОФИЗИКА

УДК 551.510

РОЛЬ ПЛОТНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИВОДНОГО СЛОЯ АТМОСФЕРЫ В ТЕПЛО- И МАССОБМЕНЕ МЕЖДУ АТМОСФЕРОЙ И ОКЕАНОМ

А. А. Будников^{*)}, Г. Г. Хунджуа

(кафедра физики атмосферы)

E-mail: bicab@ed.gov.ru

Проведен анализ устойчивости плотностной стратификации приводного слоя атмосферы (ПСА). Оценена зависимость энергии неустойчивости от гидрометеорологических параметров и показана роль плотностной и термической структур ПСА в процессах тепло- и массообмена океана и атмосферы.

Механизм переноса тепла и влаги в приводном слое атмосферы (ПСА) сложен. У границы раздела перенос определяется процессами молекулярной диффузии и теплопроводности, а по мере удаления от границы механизм переноса переходит в турбулентный. Развитие турбулентного режима переноса связано с плотностной стратификацией ПСА, зависящей от вертикального распределения температуры, влажности и динамических факторов [1].

Оценивать изменение плотности воздуха по высоте принято путем сравнения градиента температуры в ПСА и в однородной атмосфере ($\gamma_A = -3.42 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$) [2]: если $\gamma > \gamma_A$, плотность воздуха возрастает при увеличении высоты ($d\rho/dz > 0$); если $\gamma < \gamma_A$, — убывает ($d\rho/dz < 0$). (В однородной атмосфере $\gamma = \gamma_A$ и $d\rho/dz = 0$.)

Типичное распределение температуры и плотности воздуха в непосредственной близости от границы

раздела показано на рис. 1. На I участке (в слое инверсии температуры) градиент температуры положителен и составляет величину $\gamma = 3.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$, градиент плотности $d\rho/dz = -5 \text{ г}/\text{м}^4 < 0$, плотность убывает с высотой, т. е. стратификация устойчива. На II участке (над слоем инверсии температуры) $\gamma = -0.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$, $d\rho/dz = 1.9 \text{ г}/\text{м}^4 > 0$, плотность воздуха возрастает с высотой, т. е. стратификация неустойчива. Для сравнения на рис. 1 приведены прямые, соответствующие изменению температуры и плотности влажного воздуха в однородной атмосфере.

Более корректен другой критерий: слой атмосферы остается статически устойчивым, если величина градиента температуры превышает сухоадиабатическое значение $\gamma_a (-0.98 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}/\text{м})$. В соответствии с данным критерием слой инверсии температуры является статически устойчивым ($\gamma = 3.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$). В слое,

^{*)} Министерство образования Российской Федерации.