

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  $\beta$ -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  $\alpha$ -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  $\beta$ -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 мА/см<sup>2</sup>, время 60 мин) на дифрактограмме были обнаружены четыре системы дифракционных линий, две из которых соответствовали  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазам сплава Pd–3,5 ат.% Sm–H, две —  $\alpha$ - и  $\beta$ -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.

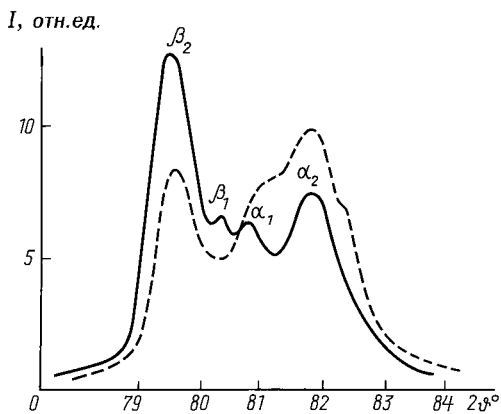


Рис. 1. Профили дифракционного максимума (311) для разного времени хранения образца после первого насыщения: сплошная линия — 1 ч, штриховая — 3 ч. Индекс «1» относится к сплаву Pd-5,5 ат.% Sm-Ni, индекс «2» — к сплаву Pd-3,5 ат.% Sm-Ni

По мере хранения образца дифракционный профиль заметно меняет свою форму. Максимум, соответствующий  $\beta$ -фазе в обедненной самарием фазе, уменьшается по интенсивности и слегка смещается в область больших углов дифракции  $2\theta$ , что связано с увеличением концентрации самария в  $\beta$ -фазе (рост угла дифракции для  $\beta$ -фазы означает рост в ней концентрации самария). Профиль, соответствующий  $\alpha$ -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  $\alpha$ -фазы рост угла дифракции, наоборот, означает уменьшение в ней концентрации самария). Сказать что-либо определенное о двух других максимумах не представляется возможным.

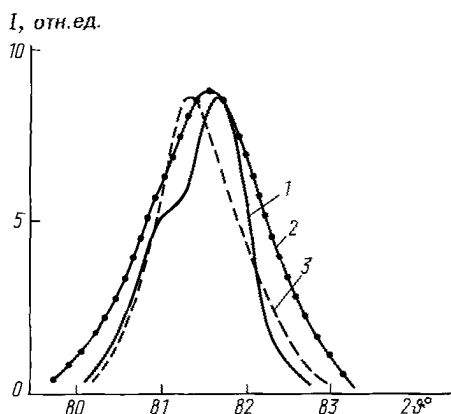


Рис. 2. Профили дифракционного максимума (311) для разных состояний образца: 1 — исходное, 2 — через 120 ч после первого насыщения, 3 — через 300 ч после второго насыщения

После 24 ч хранения образца  $\beta$ -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/см<sup>2</sup>, время 60 мин) на дифрактограмме были обнаружены две системы линий, одна из которых принадлежала  $\alpha$ -, а другая  $\beta$ -фазе. Количество  $\beta$ -фазы было близко к 100%. За 24 ч хранения образца  $\beta$ -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  $\alpha$ -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.

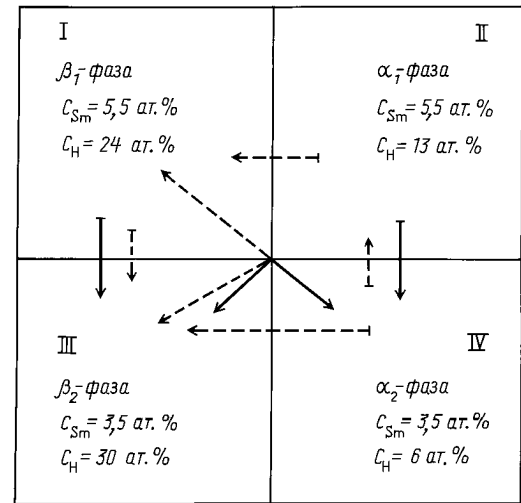
Существенное ускорение диффузии может быть связано с наличием неоднородных полей напряжений [6]. Кроме того, на процесс диффузии могут существенно влиять межатомные взаимодействия [7] (в нашем случае — водорода с самарием и палладием). В работе [1] было экспериментально показано, что появление концентрационных неоднородностей в распределении водорода, в частности образование  $\beta$ -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  $\text{SmH}_2$  [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.

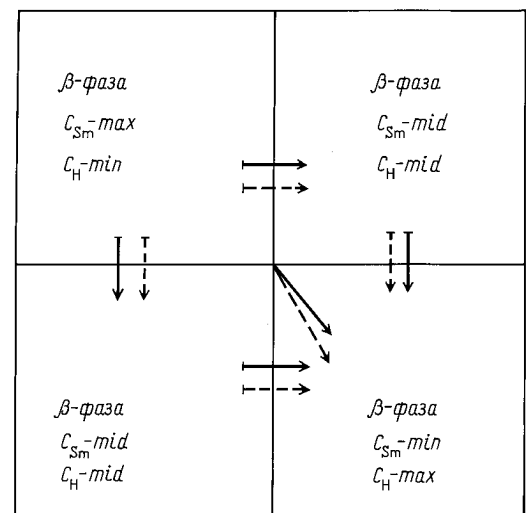
В двухфазном образце сплава Pd-Sm-H, помимо восходящей диффузии, возникающей за счет неоднородного распределения водорода (например, из-за существования областей богатой водородом  $\beta$ -фазы), должно существовать движение атомов самария, связанное с наличием градиента в распределении атомов самого 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  $C_{\text{Sm}}$  и водорода  $C_{\text{H}}$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $C_{\text{Sm}}$  становится меньше 5,5 ат.%. Оценить возрастание  $C_{\text{Sm}}$  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  $\beta$ -фазы уменьшается.

Состояние образца перед вторым насыщением можно описать как состояние расслоившегося сплава (кривая 2 на рис. 2). После второго насыщения образуется 100%  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -фазы, поскольку именно наличие  $\beta$ -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