

чем на четыре порядка. Эти результаты дают основания полагать, что учет эффекта экранирования в данной задаче необходим. Как было показано в работе [3], наши результаты совпадают с результатами работы [2] в случае предельно больших энергий ионизации. Как следует из уравнений (11), (12) и (7), предельный переход $E \rightarrow \infty$ одновременно означает $t \rightarrow \infty$, $t' \rightarrow \infty$ и $\tilde{\xi}_d(0) \rightarrow \infty$. В рамках принятых нами предположений $\tilde{\xi}_d(r)$ не может превышать величину порядка 10^{22} см⁻³, поскольку при таких концентрациях начинают действовать межатомные силы отталкивания. Оценка по формуле (7) показывает, что в случае $N_d \sim 10^{18}$ см⁻³ это равносильно ограничению: $t < 15$. Еще более жесткое ограничение связано с условиями применимости метода эффективной массы: в материале с параметрами германия ограничение на энергию $|E| < 0,1$ эВ равносильно $t < 8,25$, если $r_0 = 3,16 \cdot 10^{-7}$ см, и $t < 5,5$, если $r_0 = 10^{-6}$ см. В работе [2] показано, что в случае предельно больших энергий оптимальное скопление имеет линейный размер, существенно меньший, чем область локализации электрона. Из наших результатов следует, что линейный размер оптимальной флуктуации может быть сравним с радиусом экранирования r_0 . Атомы примеси в скоплении распределены неравномерно; форма распределения плавно изменяется с ростом энергии ионизации. Меньшим энергиям при прочих равных условиях соответствуют более «размазанные» скопления, а большим энергиям — более сконцентрированные в центре. Изменение вида $\tilde{\xi}_d(r)$ с ростом энергии ионизации можно проследить по формуле (7), увеличивая параметр t' .

В заключение автор выражает свою глубокую благодарность В. Л. Бонч-Бруевичу за постоянное внимание и помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Лифшиц И. М. Теория флуктуационных уровней в неупорядоченных системах. — ЖЭТФ, 1967, 53, № 2 (8), с. 743—758. [2] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Глубокие хвосты плотности состояний и поглощение света в полупроводниках. — ЖЭТФ, 1970, 58, № 2, с. 657—665. [3] Бурбаева Н. В. Глубокий хвост плотности состояний в сильнолегированном вырожденном полупроводнике. — Деп. ВИНТИ, № 1167—79, от 3.04.79 г.

Поступила в редакцию
16.04.79

УДК 669.017.3

РАСПАД β -ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СПЛАВАХ Zr с Nb, Mo, Al, V

М. И. Захарова, А. А. Аминов

(кафедра физики твердого тела)

Цирконий представляет большой интерес для атомной техники благодаря малому сечению захвата тепловых нейтронов. Для получения материалов с высокой прочностью, пластичностью и антикоррозионной стойкостью цирконий легируют ниобием, алюминием, молибденом и другими элементами [1].

В данной работе проводилось исследование фазовых превращений в сплавах циркония с ниобием, алюминием, молибденом, ванадием, в которых из ОЦК β -твердого раствора выделяются фазы с различными механизмами их образования.

Сплавы изготавливались в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Для получения однородности состава по сечению слитков каждый сплав переплавлялся шесть раз. Исходными материалами служили металлы чистотой: цирконий — 99,8%, алюминий — 99,99, ниобий — 99,85, молибден — 99,7, ванадий — 98,9%. Состав исследованных сплавов приведен в табл. 1.

Исследование проводилось методами дифракции рентгеновских лучей на поли- и монокристаллах, методом дифракции электронов и электронной микроскопии. Монокристаллы для рентгеноанализа и фольги для электронной микроскопии изготавливались путем электрополировки.

Структурные превращения в ОЦК β -твердом растворе изучались в процессе изотермического отпуска при температурах 350—850°С. Для получения однофазного β -твердого раствора сплавы нагревались 1 ч при 1100°С и закаливались в масло. Нагрев и закалка, а также отпуск сплавов проводились в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

В данной работе выделение ω - и α -фаз при низких температурах отпуска определялось методом рентгеноанализа монокристаллов. Монокристаллы после каждого времени отпуска ориентировались направлениями $\langle 110 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ параллельно рентгеновскому лучу. Экспериментальные рентгенограммы сравнивались со схемами рентгенограмм, в которых положения ω и α -рефлексов были рассчитаны для

Таблица 1

Сплав	Содержание элементов, в ат. %				
	Zr	Nb	Mo	Al	V
Zr—Mo—Al	75,5	—	10,5	14,0	—
Zr—Nb—Mo—V	77,0	10,5	5,5	—	7,0

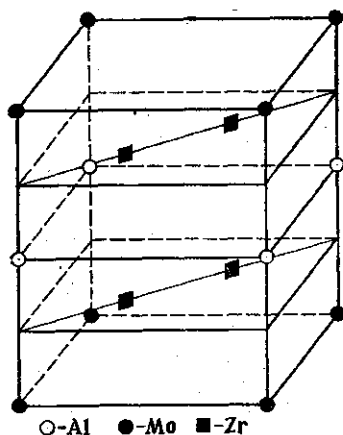


Рис. 1. Элементарная ячейка ω_2 -фазы

обеих ориентаций β -кристаллов [2]. Рентгенограммы снимались на смешанном излучении $K_{\alpha}Mo$.

Исследование структурных превращений в сплаве Zr—Mo—Al. После закалки сплава с 1100°С на дебаеграмме и рентгенограмме неподвижного монокристалла имеются отражения только неупорядоченного ОЦК β -твердого раствора. После 15 ч отпуска при 350°С на дебаеграмме обнаруживаются слабые сверхструктурные линии, свидетельствующие об упорядочении атомов в β -матрице по типу CsCl. На микроэлектроннограммах $(110)_{\beta}$ и $(131)_{\beta}$ кроме отражений β -твердого раствора имеются рефлексы гексагональной омега-фазы. Появление сверхструктурных рефлексов указывает на упорядоченность атомов в омега-фазе. Сверхструктурные рефлексы сохранились и после наклона фольги на 2—6°, что свидетельствует о том, что эти рефлексы

возникают не за счет двойной дифракции. Сверхструктурные рефлексы ω -фазы имеются и на рентгенограммах неподвижных монокристаллов. Анализ микроэлектроннограмм и рентгенограмм позволил определить, что элементарная ячейка упорядоченной ω -фазы (ω_2) содержит шесть атомов вместо трех в неупорядоченной ω -фазе и ее постоянные равны: $a=4,98 \text{ \AA}$, $c=5,96 \text{ \AA}$. На рис. 1 представлена элементарная ячейка ω_2 -фазы. На рис. 2 приведена микроэлектроннограмма $(110)_\beta$ с рефлексами β -твердого раствора и ω_2 -фазы.

Омега-фаза образуется путем сдвига атомов в β -решетке в направлениях $\langle 111 \rangle$ [3]. Формирование ω -фазы происходит в том интерва-

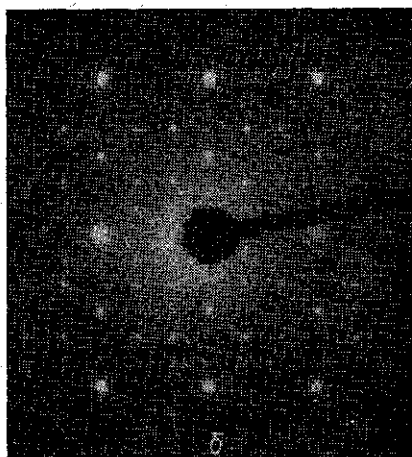
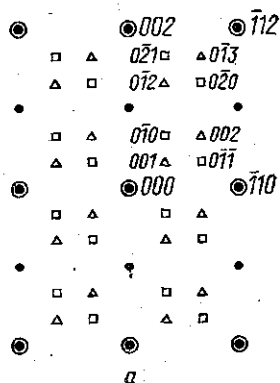


Рис. 2. Схема микроэлектроннограммы плоскости $(110)_\beta$ (а); экспериментальная микроэлектроннограмма сплава Zr—Mo—Al после 15 ч отпуска при 350°C (б)

ле температур, в котором упругая константа C' , равная $(C_{11}-C_{12})/2$, понижается. Упорядоченная ω_2 -фаза обнаружена в металлических сплавах впервые.

Интенсивность рефлексов ω_2 -фазы на рентгенограмме монокристалла возрастает с увеличением времени отпуска при 350°C до 30 и 45 ч. Отпуск 5 и 15 ч при 450°C приводит к выделению ω_2 - и α -фаз (табл. 2). Отсутствие рефлексов интерметаллических соединений после 15 ч отпуска при 450°C указывает на малую скорость их формирования. Поэтому дальнейшее исследование структурных превращений в сплаве Zr—Mo—Al проводилось при температуре отпуска 750°C .

Как видно из табл. 2, после 4 ч отпуска при 750°C из β -матрицы выделяются фазы α и ZrMo_2 , а после 25 ч и 50 ч кроме α и ZrMo_2 выделяется соединение Zr_3Al . Картина микродифракции электронов показывает, что α -фаза в фольгах sdвойникова на по плоскости $(10\bar{1}2)$ и направлению $[10\bar{1}1]$. Двойникование α -фазы в циркониевых сплавах происходит, как показано в работе [4], при электролитическом утончении фольг (рис. 3).

Более высокая кинетика выделения α -фазы в данном сплаве по сравнению с интерметаллическими соединениями ZrMo_2 и Zr_3Al определяется тем, что зародыши α -фазы, так же как и ω -фазы, образуются по сдвиговому механизму [5]. Образование зародышей соединений ZrMo_2 и Zr_3Al и их рост происходят по диффузионному механизму.

Фазовый состав сплава Zr — 10,5% Mo — 14% Al по данным рентгеноанализа моно-(PM), поликристаллов (PP) и микрофракции электронов (MЭ)

Температура отпуска, °С		Время отпуска сплава, закаленного с 1100°С														
		0	4 ч	5 ч	10 ч	15 ч	25 ч	30 ч	45 ч	50 ч						
350	β					β+ω2					β+ω2	β+ω2			PM	
	β					β+ω2					β+ω2	β+ω2			MЭ	
				β+ω2+α		β+ω2+α									PM	
450				β+ω2		β+ω2+α									MЭ	
															MЭ	
750	β	β+α+ZrMo ₂								β+α+ZrMo ₂ +Zr ₃ Al					α+ZrMo ₂ +Zr ₃ Al	PP
																MЭ
				β+α2						β+α2					α2+ZrMo ₂ +Zr ₃ Al	MЭ
850																PP
										α+ZrMo ₂ +Zr ₃ Al						MЭ
																MЭ

Температура нагрева, °С		Время нагрева сплава после кристаллизации														
		0	4 ч	9 ч	35 ч	75 ч	105 ч	150 ч	175 ч	210 ч						
550	β+Zr ₂ Al		β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al	β+α+Zr ₂ Al+Zr ₃ Al	PM
	β+Zr ₂ Al		β+Zr ₂		β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+Zr ₂ Al+ΓЦК	β+α+Zr ₂ Al+Zr ₃ Al	PM
																MЭ

Исследование при температуре отпуска 850°С показывает, что при этой температуре фазовые превращения происходят с очень большой скоростью, после 5 ч из β -матрицы выделяются фазы α , $ZrMO_2$ и Zr_3Al . Увеличение времени отпуска при 850°С до 15 ч приводит к исчезновению на дебаеграмме линий β -твердого раствора.

Исследование обратного растворения Zr_2Al при температуре 550°С. При охлаждении сплава $Zr-Mo-Al$ в процессе кристаллизации из β -матрицы выделяется соединение Zr_2Al , которое ухудшает свойства сплавов Zr с Al . Для оптимального использования сплавов Zr с Al в

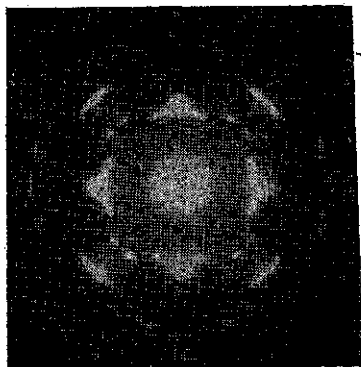


Рис. 3. Микроэлектронграмма $(001)\beta$ с рефлексами α -фазы

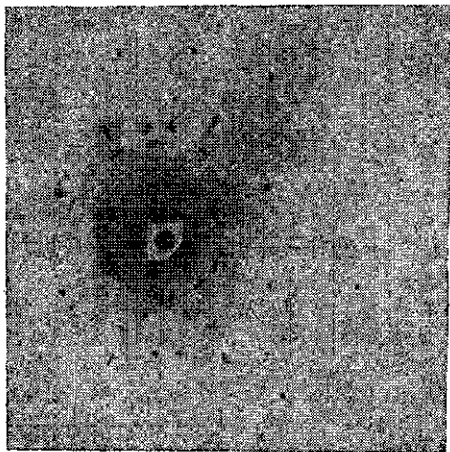


Рис. 4. Рентгенограмма монокристалла сплава $Zr-Mo-Al$ после 210 ч нагрева при 550°С. Ориентация $(011)\beta \parallel X$ -лучу

энергетических ядерных реакторах присутствие в сплаве Zr_2Al нежелательно. Поэтому представляет большой интерес исследование обратного растворения соединения Zr_2Al в β -матрице, которое проводилось после нагрева сплава при температуре 550°С.

После кристаллизации сплава на рентгенограмме монокристалла имеются рефлексы ОЦК β -твердого раствора и соединения Zr_2Al . После 4, 9, 35 и 75 ч нагрева сплава при 550°С на рентгенограмме монокристалла имеются отражения β , α и Zr_2Al (см. табл. 2). При увеличении времени нагрева до 105, 150 и 210 ч на рентгенограмме монокристалла, кроме того, появляются дебаевские кольца соединения Zr_3Al (рис. 4). Рефлексы соединения Zr_2Al не исчезают даже после 210 ч нагрева. Поэтому для растворения Zr_2Al целесообразно закалывать сплавы Zr с Al с 1000°—1100°С и затем подвергать отпуску при температуре 750°С для выделения из β -твердого раствора Zr_3Al .

Исследование структурных состояний в сплаве $Zr-Nb-Mo-V$. После кристаллизации, а также после закалки сплава с 1100°С на рентгенограмме монокристалла и на микроэлектронграмме имеются только рефлексы β -твердого раствора и диффузные дужки, которые указывают на возникновение линейных дефектов в β -матрице. Однако линейные дефекты по направлениям $\langle 111 \rangle$ не коррелированы, и поэтому в этом сплаве не образуется по сдвиговому механизму метастабильная ω -фаза. Структура сплава не изменяется после 1, 4, 5 и 8 ч отпуска при 350°С. После 15 и 25 ч отпуска из β -матрицы выделяются кристаллы α -фазы (табл. 3).

Таблица 3
 Фазовый состав сплава Zr—10,5 % Nb—5,5 % Mo—7 % V по данным рентгеноанализа моно-(РМ), поликристаллов (РП) и микродифракции электронов (МЭ)

		Время отпуска сплава, закаленного с 11000°С												
Температура отпуска, °С	0	20 мин	45 мин	1 ч	90 мин	3 ч	4 ч	5 ч	6 ч	7 ч	8 ч	15 ч	25 ч	65 ч
350	β +д.д.			β + д. д.				β + д. д.				β + α	β + α	РМ
	β +д.д.				β + д. д.						β + д. д.			МЭ
450						β + α			β + α					РМ
						β + α			β + α					β + α_2 МЭ
750		β + α + р. м.	β + α + р. м.		β + α + р. м.	β + α + р. м.	β + α + р. м.			β + α + р. м.		β + α + р. м.	β + α + р. м.	РМ
				β + α						β + α + р. м.		β + α + р. м.		МЭ
										β + α + р. м.		β + α + р. м.	β + α + р. м.	РП

Фазовый состав сплава после дополнительного отпуска при 550°С образцов, отпущенных предварительно 65 ч при 450°С

	30 ч	60 ч	120 ч	160 ч	210 ч
550	β + α	β + α +р. м.	β + α +р. м.	β + α +р. м.	β + α +р. м.
		β + α		β + α_2	МЭ

д. д. — диффузные дужки, р. м. — размытые максимумы.

Таблица 4

Температура отпуска (°C)	Время отпуска (мин, ч)	Поперечные размеры кристаллов $ZrMo_2$ (Å)
550	60 ч	22
	120 ч	27
	160 ч	27
	210 ч	36
750	20 мин	28
	45 мин	37
	3 ч	92

Эти размеры изменяются за время отпуска 60—210 ч от 22 до 36Å (табл. 4). По межплоскостным расстояниям было определено, что диффузные максимумы относятся к соединению $ZrMo_2$.

Таким образом, и при 550°С соединение $ZrMo_2$ выделяется очень медленно, и поэтому дальнейшее исследование распада матрицы производилось при температуре 750°С. После отпуска сплава в течение 20 мин на рентгенограмме монокристалла кроме интенсивных рефлексов β -матрицы и α -фазы имеются слабые размытые рефлексы $ZrMo_2$. После увеличения времени отпуска до 45 мин и 1 ч 30 мин рефлексы $ZrMo_2$ на рентгенограмме монокристалла остаются размытыми. Размеры кристаллов $ZrMo_2$ за время отпуска 20 мин — 1 ч 30 мин увеличиваются от 30 до 90 Å (табл. 4).

После 7 и 15 ч отпуска при 750°С рефлексы соединения $ZrMo_2$ на рентгенограмме монокристалла становятся более четкими. Данные дифракции электронов подтверждают результаты рентгеноанализа. Таким образом, после 15 ч отпуска при 750°С сплав $Zr-Nb-Mo-V$ находится в трехфазном состоянии $\beta + \alpha + ZrMo_2$. Дальнейшее увеличение времени отпуска при 750°С до 25 ч приводит к появлению на дебаеграмме кроме линий β , α и $ZrMo_2$ линий соединения ZrV_2 (см. табл. 3).

Заключение. Как показало данное исследование, зародыши метастабильной ω_2 - и равновесной α -фазы образуются по сдвиговому механизму, и поэтому кинетика выделений этих фаз очень высокая даже при низких температурах отпуска.

Кристаллы соединений $ZrMo_2$, Zr_3Al и ZrV_2 формируются по диффузионному механизму. Поэтому соединение $ZrMo_2$ в сплаве $Zr-Nb-Mo-V$ даже после 210 ч отпуска при 550°С имеет размеры, измеряемые только десятками ангстрем.

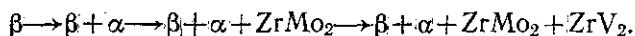
Скорость выделения $ZrMo_2$ по результатам рентгеновского исследования сплавов $Zr-Mo-Al$ и $Zr-Nb-Mo-V$ выше, чем соединений Zr_3Al , ZrV_2 . Так как механизм образования и структура всех трех соединений одинаковые (ГЦК), то различие в скорости их выделения определяется, по всей вероятности, разницей в коэффициентах диффузии молибдена, алюминия и ванадия в β -цирконии. Данные работы [6] подтверждают это предположение. Коэффициент диффузии молибдена в α -цирконии составляет $6,22 \cdot 10^{-8}$ см²/с, а для ванадия $D = 1,22 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Хотя эти данные относятся к диффузии в α -цирконии, есть основания считать, что коэффициент диффузии Mo и в β -цирконии также выше, чем ванадия.

При исследовании сплава $Zr-Mo-Al$ впервые установлено выде-

Отпуск сплава в течение 65 ч при 450°С привел к выделению из β -матрицы только α -фазы, поэтому образцы сплава $Zr-Nb-Mo-V$, отпущенные 65 ч при 450°С, подвергались последующему отпуску при 550°С. На рентгенограмме монокристалла после 60 ч отпуска при 550°С появляются размытые максимумы второй выделяющейся фазы. С увеличением времени отпуска до 120, 160 и 210 ч размытость максимумов сохраняется, что позволило вычислить поперечные размеры выделяющихся кристаллов.

ление упорядоченной $\omega 2$ -фазы с отношением осей $c/a=1,24$ из упорядоченного β -твердого раствора.

Структурный механизм превращений в сплаве $Zr-Nb-Mo-V$ следующий:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Займовский А. С. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. — Атомная энергия, 1978, 45, с. 430—433. [2] Хатанова Н. А., Захарова М. И., Киров С. А. Расчет рефлексов ω -фазы на теоретических рентгенограммах неподвижных монокристаллов титановых и циркониевых сплавов. — Заводская лаборатория, 1977, 43, с. 1083—1089. [3] Sass S. L. The structure and decomposition of zirconium and titanium BCC solid solution. — J. Less Common Metals, 1972, 28, p. 157—159. [4] Захарова М. И., Киров С. А., Хунджуа А. Г. Формирование фаз, выделяющихся из β -твердого раствора в сплавах на основе циркония. — Физ. мет. и материаловедение, 1978, 46, с. 346—353. [5] McQuillan M. Phase transformation in titanium and its alloys. — Met. Rev., 1963, 8, p. 42—46. [6] Свойства элементов. Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1976, с. 1—33.

Поступила в редакцию
20.04.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1981, т. 22, № 2

УДК 535.373.132

ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕСНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ в $BaS-Vi$ -ФОСФОРАХ

Е. П. Ефанова

(кафедра квантовой теории)

Процесс делокализации примесных возбуждений наиболее подробно изучен для щелочно-галогидных кристаллов, активированных ртутеподобными ионами. В работе [1] показано, что при возбуждении в S -полосе активаторного поглощения, соответствующей электронному переходу $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в ртутеподобном ионе, осуществляется ионизация части центров свечения. Процесс ионизации локальных центров обнаружен также для A - и S -возбуждений в CaS , активированном ртутеподобными ионами [1, 2]. В [1] подчеркивается, что во всех упомянутых случаях не имеет места прямая оптическая ионизация центров, а осуществляется термоионизация или автоионизация системы, предварительно перешедшей в A - или S -возбужденное состояние.

Делокализация обнаруживается по появлению процессов, в которых принимает участие кристаллическая решетка, таких как: рекомбинационная люминесценция, электронная и дырочная проводимость, создание электронных и дырочных центров окраски и т. д.

В настоящей работе путем рассмотрения характеристик инфракрасной стимуляции вспышки были исследованы процессы делокализации электронных возбуждений кристаллофосфоров $BaS-Vi$, проявляющиеся в образовании центров окраски.

Исследование вспышечных свойств фосфора проводилось на установке, состоящей из трех монохроматоров. Через монохроматор ДМР4 велось возбуждение, через ИКС12 — ИК-стимуляция. Свечение регистрировалось ФЭУ-79 через монохроматор ЗМР3. В качестве источника возбуждающего света использовалась ксеноновая лампа ДКсШ-1000. В качестве источника стимулирующего ИК-излучения