

05.3

© 1990

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $V_2O_5$ 

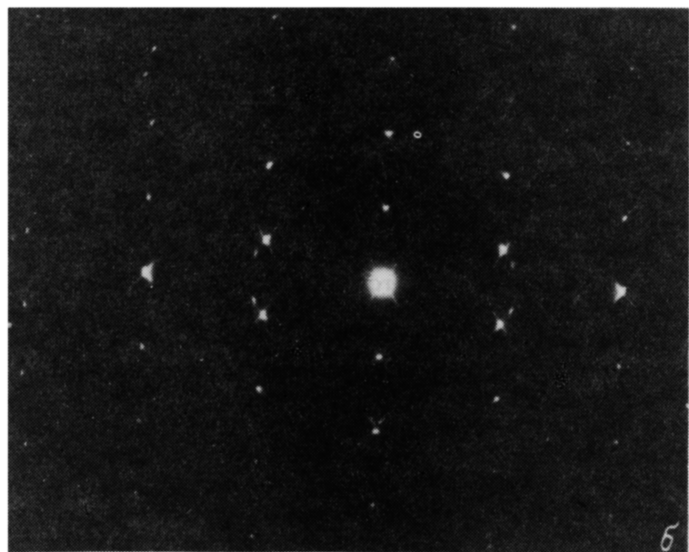
Л.М. Крюкова, Е.В. Некурящих

Кинетика протекания фазовых превращений в твердом теле может существенно изменяться в условиях различного вида внешних воздействий (электромагнитных полей, лазерного, электронного, ионного и других видов облучений). В работах [1, 2] проведено подробное электронно-микроскопическое исследование фазовых переходов под действием электронного пучка.

Исследования проводились в ПЭМ „Tesla BS-540“ с ускоряющим напряжением 120 кВ в режиме I и II. Режим I — плотность потока электронов изменяется от  $0.6 \cdot 10^{15}$  до  $2.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Режим II — от  $3 \cdot 10^{15}$  до  $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Обработку результатов проводили на He-Ne лазере методом оптической дифрактометрии (ОД) [3].

Рассмотрим начальные стадии процессов фазообразования в монокристаллах  $V_2O_5$ . Облучение в течение (0.5–1) с приводит к зарождению отдельных областей с концентрационным расслоением, что подтверждается прямым методом ОД и согласуется с [1].

Как показано в работе [4], вблизи точки фазового перехода, а также под воздействием лазерного или электронного излучения, возможно смещение атома кислорода с созданием „расщепленного“ дефекта. Существенными факторами, влияющими на концентрацию дефектов в кристалле, являются скорость их генерации и время протекания фазового перехода. Возрастание плотности потока приводит к увеличению скорости генерации вакансий и уменьшению времени протекания фазового перехода. Соотношение этих процессов определяет образование последующей фазы. Снижение плотности потока приводит к уменьшению числа центров зарождения новой фазы и, при создании определенных внешних условий, возможно формирование направленного распространения (фронта) роста этой области. Облучение тонких (< 10 нм) кристаллов в режиме I приводит к зарождению небольшого числа центров и удается фиксировать направленное распространение образования фазы. В этом случае наблюдается наиболее полный фазовый переход  $V_2O_5 \rightarrow VO$ . В достаточно толстых кристаллах (~50 нм) при облучении в режиме II наблюдается следующая последовательность фазовых переходов:  $V_2O_5 \xrightarrow{24\text{-fold}} V_4O_9 \xrightarrow{7\text{-fold}} V_8O_{13}(VO_2) \rightarrow VO$ . Экспериментально показано, что при увеличении плотности потока вероятность прямого перехода  $V_2O_5 \rightarrow VO$  уменьшается. Рассмотр-



Электронно-микроскопическое изображение кристалла  $V_2O_5$  на стадии образования  $V_4O_9$  : а - светлое поле,  $\times 40\ 000$ ; б - дифракция.

рим начальную стадию. При облучении на электронограмме наблюдается образование тяжей в направлениях  $[310]$  и  $[\bar{3}10]$  [2], а затем рефлексов, соответствующих сверхструктуре 24-fold. При этом размер домена, определенный методом ОД, соответствует 6.3 нм. Учитывая, что межплоскостное расстояние в направлении  $[310] = 0.2603$  нм, можно сказать, что структура 24-fold соответствует упорядоченному сдвигу каждой 24-й кристаллографической плоскости (КС) в направлении  $[310]$  или  $[\bar{3}10]$ . В ряде случаев наблюдается образование структуры 7-fold [2]. В этом случае предварительное образование тяжей на дифракционной картине отсутствует и можно предположить упорядочение вакансий. Однако в пределах области гомогенности твердого раствора взаимодействие вакансий недостаточно для их упорядочения [5] и оказывается возможным лишь в случае «расщепленных» вакансий за счет увеличения поля напряжения вокруг дефекта. При определенной концентрации вакансий происходит КС, приводящий к исчезновению сверхструктурных рефлексов. По-видимому, рассмотренные плоскости сдвига являются центром зарождения для  $V_4O_9$ . Образованию пакета плоскостей скольжения в направлениях  $[310]$  и  $[\bar{3}10]$  на светлопольном изображении соответствует появление на дифракционной картине рефлексов  $V_4O_9$ , двойниковым образом связанных с матрицей  $V_2O_5$  (рис. 1, а, б). При КС лишний кислород уходит частично в прилегающую область кристалла, частично покидая его. Таким образом, происходит распространение поля напряжений, приводящее к образованию плоскостей сдвига, которые, в свою очередь, приводят к выбросу все большего количества кислорода. Стадия образования пакета двойников заканчивается, когда наступает полное разрушение доменов в прилегающих областях. Такой механизм объясняет достаточную, хотя и не идеальную, периодичность образования пакетов. Рассмотрим подробнее слоистую систему  $V_2O_5 - V_4O_9$  (пакет). Дальнейшее облучение приводит к генерации и перераспределению вакансий в соответствии с градиентом концентрации. Такой процесс приводит к ускоренному обеднению областей  $V_2O_5$ , а состав  $V_4O_9$  остается примерно постоянным, о чем свидетельствует отсутствие изменения параметров решетки  $V_4O_9$ , параметры же  $V_2O_5$  увеличиваются. Потеря двойниковых границ в пакете соответствует окончательному формированию фазы  $V_4O_9$ . Для плотности потока от  $2 \cdot 10^{15}$  до  $4 \cdot 10^{15}$  это является заключительной стадией цепочки фазообразования. В узком диапазоне плотностей потока ( $3.5 \cdot 10^{15} - 4.5 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) наблюдается последовательный фазовый переход  $V_2O_5 \rightarrow V_2O_5 + V_4O_9 \rightarrow V_6O_{13}$ . Рассмотрим этот случай. Под действием электронного пучка в этой области образуются новые центры зарождения, приводящие к расслоению твердого раствора на  $V_2O_5 - x_1$  и  $V_2O_5 - x_2$  и образованию более низкого оксида. В различных кристаллах наблюдается запаздывание образования  $V_4O_9$  и более низкого оксида в области, свободной от двойников, и, следовательно, формирование фаз протекает независимо.

Увеличение плотности потока инициирует прямой фазовый переход  $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$ . Анализ литературных данных позволяет предположить наличие различных аномальных эффектов (сублимация, фазовый переход, диффузия, хим. реакция) в точке совпадения фазовых переходов I и II рода. По-видимому, совпадение структурного перехода и образования упорядоченной доменной структуры может рассматриваться как совпадение фазовых переходов I и II рода, что и приводит к значительному ускорению процесса фазообразования и возможности фазовых переходов без образования промежуточных фаз.

Таким образом, прямым методом ОД показано, что начальные стадии фазообразования под действием электронов происходят по механизму спиноподобного распада. Рассмотрены возможные механизмы образования таких фаз, как сверхструктуры *7-fold* и *24-fold*,  $V_4O_9$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $VO$ . Снижение плотности потока способствует значительному затягиванию фазовых переходов, стимулируя образование более низких окислов. Экспериментально показано, что существует минимальная плотность потока, при которой возможно протекание прямых фазовых превращений  $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$  и  $V_2O_5 \rightarrow VO$  с образованием фронта и его последующим распространением.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Крюкова Л.М. / Московский институт стали и сплавов, 1990. Деп. в ВИНТИ, № 3643-1390.
- [2] Манухин А.В., Крюкова Л.М., Некурятский Е.В. // ФХОМ. 1989. № 4. С. 20-23.
- [3] Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. Одри М. Глоэра: пер. с англ. Л.: Машиностроение, 1980. 375 с.
- [4] Крюкова Л.М., Степанов В.А., Чернов В.М. / Препринт ФЭИ-2090. Обнинск, 1990. С. 1-11.
- [5] Елютин В.П., Манухин А.В., Вомпе А.Г. и др. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. № 2. С. 380-383.

Московский институт  
стали и сплавов

Поступило в Редакцию  
1 октября 1990 г.