

05.3

© 1990

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ

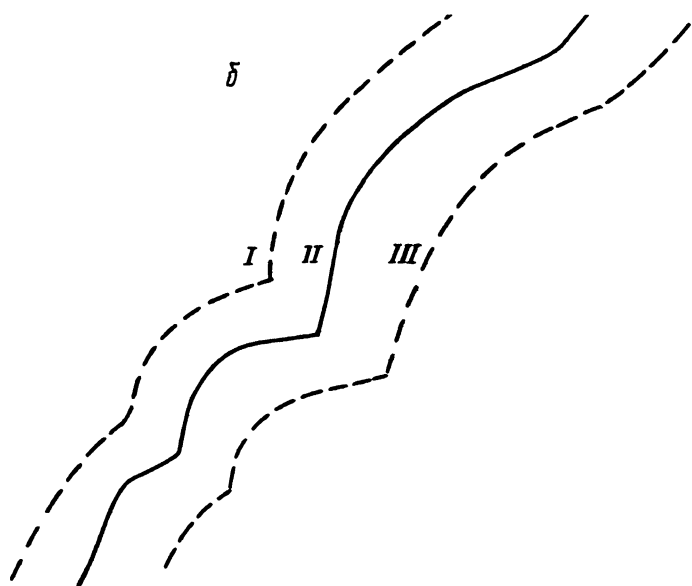
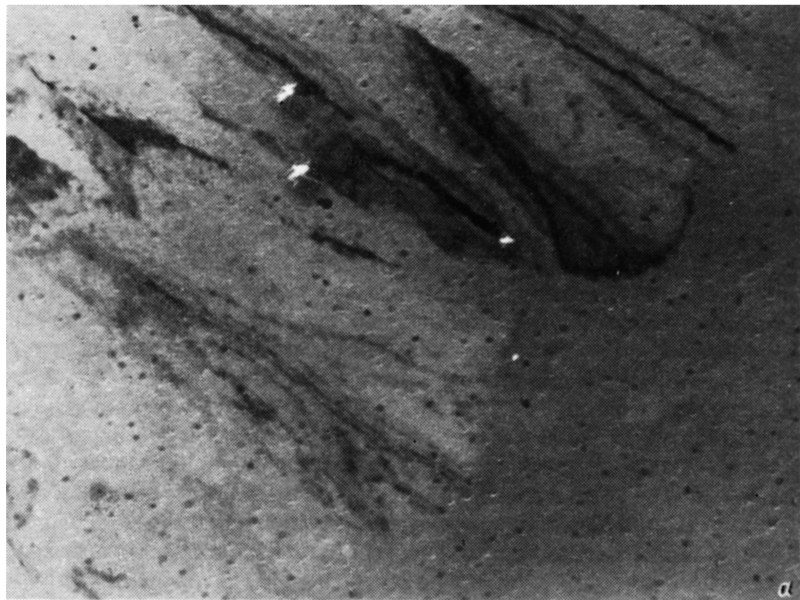
Л.М. Крюкова, О.В. Леонтьева

Воздействие концентрированных потоков энергий на аморфные материалы может существенно изменять их кристаллизацию.

Рассмотрим кристаллизацию аморфных пленок оксидов переходных металлов (Nb_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3) под действием электронного пучка. Пленки получали методом термического осаждения на медную сетку со слоем углерода в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па на вакуумной установке JEE-4X. Толщина полученных пленок составляла ~ 50 нм. Исследование и облучение проводили в ПЭМ "Tesla BS-540" с ускоряющим напряжением 120 кВ, плотность потока $(3-7) \cdot 10^{15}$ эл/см² с. Обработку результатов проводили на He-Ne лазере методом оптической дифрактометрии (ОД) [1].

Экспериментально получено, что характер протекания процесса кристаллизации исходного квазиаморфного состояния в оксидах Nb_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3 качественно одинаков. Анализ светлопольного изображения методом ОД после облучения в течение ~ 1 с показал, что начальной стадией является упорядоченное расположение блоков с последующим концентрационным расслоением по механизму спиноподобного распада на два твердых раствора и рост этих областей за счет постепенного распространения концентрационной волны. Амплитуда концентрационной волны может несколько снижаться от центра к периферии. Дальнейшее облучение приводит к формированию двух изоструктурных фаз MeO_{x_1} и MeO_{x_2} с последующим образованием одной фазы: зарождение кристаллита в центре области и быстрый его рост вдоль концентрационной волны. Рост кристаллитов заканчивается при достижении границ с соседними доменными областями или другого кристаллита. Следует отметить, что для кристаллита является характерным радиальный рост областей, несколько развернутых друг относительно друга, о чем свидетельствует наличие изгибного контура. Это создает поля напряжения в кристалле.

Как показано в работе [2] под действием потока электронов возможно образование неравновесного состояния в области вакансий. Оно приводит к смещению атома кислорода с минимальной длиной связи в другое его положение, образуя "расщепленную" вакансию и увеличивая эффективную концентрацию дефектов. Существенным фактором, влияющим на концентрацию дефектов, является скорость их генерации и время протекания процесса. Как показано в работе [3], максимальное "расщепление" дефекта происходит в



Кристаллизация аморфной пленки Nb_2O_5 под действием электронов с плотностью потока $4 \cdot 10^{15}$ эл/см² с. а - светлопольное изображение, $\times 60\,000$; б - схема кристаллизации.

точке фазового перехода, при этом ослабляется связь и скорость генерации эффективных вакансий будет достаточно велика.

Снижение плотности потока до определенного значения (в зависимости от материала и толщины пленки) уменьшает число центров кристаллизации и, в конечном счете, приводит к росту монокристаллической пленки в области облучения (рис. 1, а). Таким образом, существует предельная плотность потока, при которой возможно протекание процесса кристаллизации. Анализ светлопольного изображения фронта направленной кристаллизации (рис. 1, а) методом ОД показал, что существует упорядоченная структура в приграничной зоне как вне, так и внутри кристаллита. Достаточный размер приграничной области позволяет достоверно определить размер доменов в каждой зоне (рис. 1, б). Так, для Nb_2O_5 размер доменов в зоне 1 - 18 нм, в зоне 2 - 10 нм, в зоне 3 - 9 нм, для V_2O_5 в зоне 1 - 16 нм, в зоне 2 - 10 нм, в зоне 3 - 9 нм, для MoO_3 в зоне 1 - 13 нм, в зоне 2 - 9 нм, в зоне 3 - 8 нм. Близость размера доменов в зонах 2 и 3 свидетельствует о том, что это первичная концентрационная волна. Отличный, больший размер доменов в зоне 1, позволяет предположить, что это предварительное расслоение для протекания вторичной волны перекристаллизации. Увеличение плотности потока уменьшает расстояние между фронтом доменной структуры и кристаллитом и при достаточно большой плотности потока делает их почти не различимыми. Однако соотношение размеров доменов в зонах сохраняется. На начальных стадиях кристаллизации происходит образование правильной периодической структуры (по механизму спинодального распада) и ее направленное распределение в виде фронта с последующей кристаллизацией в этой области.

Если после начала кристаллизации резко уменьшить плотность потока, то процесс возобновляется лишь при большей плотности потока. Данный эффект может быть объяснен в рамках представленной модели. При снижении плотности потока снижается число генерируемых дефектов и температура нагрева. В этих условиях разрушается концентрационное расслоение и при повторном увеличении плотности потока необходимо заново создавать концентрационную волну. В новых условиях наблюдается рост новых центров кристаллизации и продолжается рост старых с новой концентрационной волной.

Выше мы разобрали общие черты кристаллизации указанных оксидов. Однако существуют и различия. Так, пленки Nb_2O_5 и V_2O_5 кристаллизуются в виде высших окислов, а пленки MoO_3 преимущественно в виде MoO_2 или MoO_2 и отдельных кристаллитов MoO_3 . Показано, что характер перекристаллизации, происходящий в пленках Nb_2O_5 и V_2O_5 , аналогичен процессу кристаллизации, рассмотренному выше. Он начинается в кристаллах с изгибным контуром, т.е. при наличии поля напряжений. Для индуцирования кристаллизации необходима плотность потока большая, чем для кристаллизации. Для пленок оксида молибдена перекристал-

лизация с образованием кристаллитов MoO_2 , по-видимому, протекает непосредственно после кристаллизации MoO_3 .

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет представить модель кристаллизации пленок оксидов переходных металлов под действием электронного пучка. Показано, что на начальных стадиях кристаллизации происходит образование правильной периодической структуры и ее направленное распространение в виде фронта с последующей кристаллизацией в этой области. Наиболее вероятно, что это расслоение твердого раствора по механизму спинодального распада. Приведенная модель кристаллизации позволяет объяснить „взрывной“ характер наблюдаемого процесса. Отмечается, что в случае кристаллизации высших оксидов возможна перекристаллизация по аналогичному механизму с образованием более низкого окисла. Проведенные исследования позволяют предположить, что в случае совпадения фазового перехода 1-го рода (в данном случае кристаллизация или перекристаллизация с образованием более низкого окисла) и 2-го рода (образование упорядоченной доменной структуры) может приводить к аномальным эффектам – „взрывной“ кристаллизации.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. М.Глоэра: пер. с англ. Л.: Машиностроение, 1980. 375 с.
- [2] Крюкова Л.М., Степанов В.А., Чернов В.М. Препринт ФЭИ-2090. Обнинск, 1990. 11 с.
- [3] Степанов В.А. / Моск. институт стали и сплавов. 1988. Деп. в ВИНТИ, № 8914-В88.

Московский институт стали
и сплавов

Поступило в Редакцию
30 августа 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 24
05.3

26 декабря 1990 г

© 1990

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ V_2O_5 В ПРИСУТСТВИИ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л.М. Крюкова, Е.В. Некуряших

Известно, что такие легирующие элементы (ЛЭ), как Mg и Va , способны образовывать твердые растворы внедрения в V_2O_5 и более низких оксидах [1]. В работах [2, 3] получен аномальный массоперенос ЛЭ под действием электронного и лазерного излучения. В связи с этим представляет особый интерес исследование фазообразования под действием электронов в присутствии ЛЭ. Фазообразование без ЛЭ подробно рассмотрено в работах [2, 4].