

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].

Исследования проводились в ПЭМ „Tesla BS-540“ с ускоряющим напряжением 120 кВ в режиме 1 и П. Режим I – плотность потока электронов варьировалась от  $0.6 \cdot 10^{15}$  до  $2.0 \times 10^{15}$   $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Режим П – от  $3 \cdot 10^{15}$  до  $7 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Для исследования процессов взаимодействия примесей внедрения с  $V_2O_5$  дополнительно на сетки с монокристаллами  $V_2O_5$  напылялись пленки  $MgCl_2$  или  $BaCl_2$  толщиной до 30 нм в вакуумной установке JEE-4X. Обработку результатов проводили на He-Ne лазере методом оптической дифрактометрии (ОД) [5].

В наших предыдущих работах [2, 4] было показано, что в кристаллах  $V_2O_5$  под действием электронов происходят фазовые переходы в последовательности  $V_2O_5 \rightarrow V_4O_9 \rightarrow V_6O_{13}$ . В данной работе экспериментально получено, что в узком диапазоне плотностей потока на дифракционной картине появляются тужи в направлении [100] (соответствующие образованию тонких прослоек толщиной  $< 1$  нм), а затем все рефлексы, запрещенные законом погасания – условно сверхструктура I, или только в четных рядах – сверхструктура П. На светлопольном изображении наблюдаются длинные полосы, вытянутые в направлении [100] – сверхструктура I, в ряде случаев – в направлении [010] – сверхструктура П. После образования сверхструктуры фазы  $V_4O_9$  не наблюдается. Присутствие ЛЭ не приводит к изменению последовательности фазообразования. Однако инкубационный период увеличивается, время образования фазы  $V_6O_{13}$  сокращается, сужается область существования сверхструктуры, описанной выше. Удлинение инкубационного периода объясняется тем, что напыленный сверху слой, во-первых, поглощает часть электронов, т.е. уменьшает плотность потока, во-вторых, снижает число дефектов, т.к. не происходит образования дефектов по Шоттки и стока межузельных атомов к поверхности.

Рассмотрим роль ЛЭ в образовании сверхструктуры. Основным элементом структуры  $V_2O_5$  является сильно искаженный кислородный октаэдр с атомом  $V$  в центре ( $V-O^{(1)} = 0.1585$  нм,  $V-O^{(2)*} = 0.279$  нм,  $V-O^{(2)} = 0.177$  нм,  $V-O^{(3)} = 0.188$  нм,  $0.188$  нм,  $0.202$  нм). Теоретический расчет электронограмм показал, что рефлексы сверхструктуры могут возникать при удалении любого кислорода, кроме  $O^{(2)}$ . Удаление  $O^{(2)}$  приводит к появлению сверхструктуры П. Оценки интенсивности дифракционных максимумов основных и дополнительных рефлексов показали, что в большинстве случаев концентрация вакансий должна превышать область гомогенности  $V_2O_5-x$ .

Как показано в работе [6], вблизи точки фазового перехода, а также под воздействием лазерного или электронного излучения, возможно смещение атома кислорода с созданием „расщепленного“ дефекта. Учитывая большее поле деформации вокруг „расщепленных“ вакансий, можно предположить одномерное концентрационное расслоение с последующим образованием тонких прослоек в плоскостях (010) и (100). Высказанное предположение подтверж-

данными ОД: стадии образования сверхструктуры предшествует образование областей с довольно правильной системой доменов размером 2.5–4.5 нм. Эффективная концентрация вакансий  $V_{эфф}$  может быть записана в виде  $V_{эфф} = \sum V_i k_i$ , где  $V_i$  – концентрация вакансий с „расщеплением“ длиной  $k_i$ .  $\sum V_i$  – истинная концентрация вакансий может быть значительно ниже эффективной. При дальнейшем увеличении плотности потока наблюдается исчезновение рефлексов сверхструктуры. Объясняется это тем, что меньшей истинной концентрации вакансий оказывается достаточно для образования плоских дефектов (за счет увеличения размера „расщепления“), но недостаточно для появления сверхструктурных рефлексов. Методом ОД экспериментально показано наличие концентрационного расслоения на два твердых раствора по механизму спинодального распада в присутствии как  $Va$ , так и  $Mg$ . Проникновение ЛЭ вглубь на этой стадии подтверждается уменьшением периода решетки в направлении  $[100]$ . Поля напряжений, создаваемые ЛЭ, кислородом и вакансией, а также их зарядовое состояние, будут приводить к взаимодействию и образованию комплексов в виде диполей. Таким образом, присутствие ЛЭ внедрения в решетке  $V_2O_5$  изменяет стабильность вакансий и может создавать его „расщепление“. Это согласуется с экспериментальными данными о том, что присутствие ЛЭ ( $Va$  и  $Mg$ ) сужает область существования сверхструктуры и ускоряет фазообразование  $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$ . Стимулирование фазовых переходов путем введения ЛЭ непосредственно в процессе облучения, по-видимому, и инициирует проникновение примеси на аномально большие глубины.

Таким образом, экспериментально показано, что присутствие ЛЭ не меняет последовательности фазообразования, но ускоряет концентрационное расслоение на два твердых раствора по механизму спинодального распада, что экспериментально подтверждено прямым методом ОД. Определен диапазон плотности потока, соответствующий образованию так называемой сверхструктуры  $[(1.5-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}]$ , предполагается структура и механизм ее образования. Экспериментально доказана возможность удаления кислорода  $O^{(2)}$  при облучении электронами с энергией 120 кэВ в направлении  $[100]$ . Показано, что присутствие ЛЭ увеличивает эффективную концентрацию вакансий и усиливает ее неравновесное состояние.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ф о т и е в А.А., В о л к о в В.А., К а п у с т к и н В.К. . Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 176 с.
- [2] К р ю к о в а Л.М. // Московский институт стали и сплавов. 1990. Деп. в ВИНТИ, № 3643–В90.
- [3] С т е п а н о в В.А. // Московский институт стали и сплавов. 1988. Деп. в ВИНТИ, № 8914–В88.
- [4] М а н у х и н А.В., К р ю к о в а Л.М., Н е к у р я щ и х Е.В. // ФХОМ. 1989. № 4. С. 20–23.

[5] Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. Одри М. Глоэра: пер. с англ. Л.: Машиностроение, 1980. 375 с.

[6] Крюкова Л.М., Степанов В.А., Чернов В.М./ Препринт ФЭИ-2090. Обнинск, 1990. С. 1-11.

Московский институт стали  
и сплавов

Поступило в Редакцию  
1 сентября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 24

26 декабря 1990 г.

03

© 1990

## О МОДЕЛИ СТИМУЛИРОВАНИЯ КОНДЕНСАЦИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А.В. Богданов, А.Л. Иткин,  
Е.Г. Колесниченко

Процессы конденсации широко встречаются в таких практически важных областях, как образование аэрозолей, порошковая металлургия, молекулярная эпитаксия, теплоэнергетика, а в последнее время даже в микронанотехнологии. В силу этого становится актуальной задача управления этими процессами. Как экспериментально показано в [1] и теоретически обосновано в [2], замедления скорости гомогенной конденсации при определенных условиях можно добиться добавлением несущего газа к конденсирующемуся пару. Что касается ее ускорения, то единственным известным на сегодня авторам экспериментально установленным способом такого воздействия является облучение конденсирующегося пара УФ светом, приводящее к фотонуклеации [3, 4].

Обилие разнородных экспериментальных данных, полученных для ряда веществ в различных условиях и установках, наводит на мысль о существовании нескольких возможных механизмов этого явления. В данной работе предлагается один из таких механизмов, не привлекающий представлений о фотостимулированных химических реакциях и призванный объяснить экспериментальные результаты по фотонуклеации  $CS_2$ ,  $H_2O$  и ряда альдегидов в термодиффузионных камерах (ТДК) [5-7].

В указанных экспериментах выяснилось, что при фиксированном пересыщении  $S$  и интенсивности монохроматического излучения  $I$  зависимость скорости нуклеации  $J$  от длины волны излучения  $\lambda$  совпадает со спектром поглощения в области электронных переходов мономеров; при  $S = const$  и  $\lambda = const$   $J \approx I^n$ ,