

05.3; 10; 11

© 1993

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ХАРАКТЕР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

Л.М. Крюкова, О.В. Леонтьева,
В.А. Степанов

Начальные стадии фазовых переходов, связанных с изменением состава твердых растворов, могут протекать либо по механизму зарождения и роста, либо по механизму спинодального распада [1]. Однако связь внешних условий с характером протекания таких фазовых переходов не достаточно изучена. В данной работе исследовалось взаимное влияние двух структурных фазовых переходов, один из которых связан с изменением концентрации твердого раствора.

Покажем, что в области структурного фазового перехода в метастабильной фазе однородное состояние твердого раствора может быть абсолютно термодинамически неустойчиво. Изменение свободной энергии твердого раствора по отношению к свободной энергии однородного состояния, обусловленное концентрационными неоднородностями $\delta C(r)$ [1]:

$$\Delta F = \frac{1}{2} \int \left[\frac{d^2 f(C)}{dC^2} \delta^2 C(r) + \beta(C) (\nabla \delta C(r))^2 \right] dV, \quad (1)$$

где $f(C)$ – плотность свободной энергии, $\beta(C)$ – некоторая функция состава. При $\frac{d^2 f}{dC^2} < 0$ однородный твердый раствор абсолютно неустойчив относительно образования концентрационных неоднородностей. Найдем значение $\frac{d^2 f}{dC^2}$ в предположении, что свободная энергия зависит также от структурного параметра порядка η . То есть будем рассматривать $f(C, \eta)$ как неравновесный термодинамический потенциал, считая при этом C изменяющимся параметром. Если система находится в структурно устойчивом состоянии, то равновесное значение параметра порядка η находится из условий

$$\frac{\partial f(C, \eta)}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 f(C, \eta)}{\partial \eta^2} > 0. \quad (2)$$

При изменении концентрации твердого раствора C меняется равновесное значение η . Для выполнения условия (2) необходимо, чтобы при изменении $C \rightarrow C + dC$ равновесное значение параметра порядка изменялось на величину

$$d\eta = - \frac{\partial^2 f}{\partial c \partial \eta} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right)^{-1} dc. \quad (3)$$

Выражение для второй производной свободной энергии по концентрации

$$\frac{d^2 f(c, \eta)}{dc^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial c \partial \eta} \cdot \frac{d\eta}{dc} + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \frac{d\eta^2}{dc^2}$$

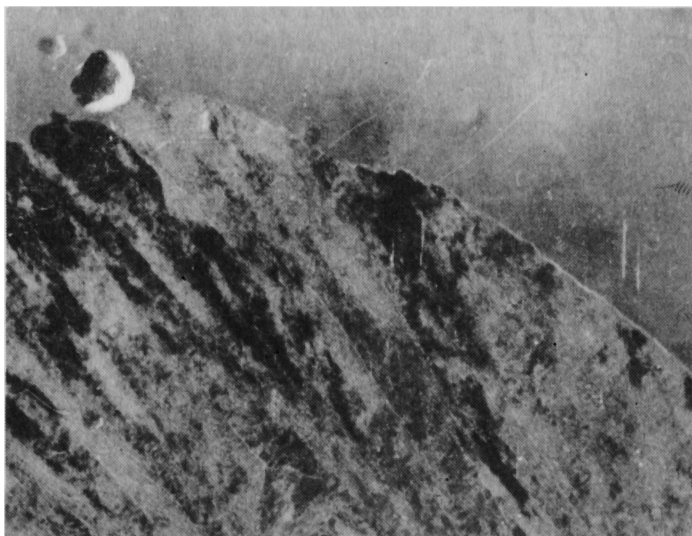
с учетом (3)

$$\frac{d^2 f(c, \eta)}{dc^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c \partial \eta} \right)^2 / \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2}. \quad (4)$$

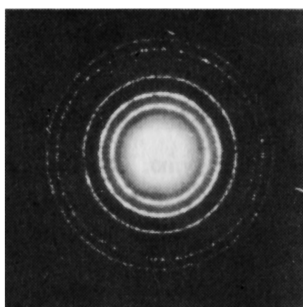
Поскольку $\frac{\partial^2 f}{\partial c \partial \eta}$ не нулевая величина (имеется некоторая зависимость параметров структуры от концентрации), выражение (4) обращается в ноль и становится отрицательным (при $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} > 0$) вблизи фазового перехода второго рода или метастабильном состоянии при структурном фазовом переходе первого рода, когда $\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2}$ положительна и стремится к нулю. Спинодальный распад может наблюдаться, если диффузионные процессы протекают быстрее, чем структурный переход из метастабильного состояния.

Такие условия реализуются при кристаллизации квазиаморфных пленок оксидов V_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 в вакууме под действием потока электронов в колонне микроскопа. Квазиаморфные пленки оксидов переходных металлов представляют собой метастабильную фазу относительно кристаллического состояния. Они также могут испытывать значительные вариации по содержанию кислорода, так что их можно рассматривать как твердый раствор вакансий по кислороду. Эффективное образование и диффузия вакансий по кислороду в этих оксидах происходит под действием электронов допороговых энергий [2]. При этом быстрое изменение концентрации кислорода связано с радиационным стимулированием и малой диффузионной длиной в тонких пленках.

Исследование и облучение оксидных пленок проводили в электронном микроскопе „Tesla“ BS -540“ с ускоряющим напряжением 120 кэВ. Плотность потока изменялась в диапазоне $(2-7) \cdot 10^{15}$ эл. см⁻² с⁻¹ при максимально возможном термическом разогреве ~500 К. Пленки получали методом термического осаждения на медную сетку со слоем коллодия и напыленным слоем углерода в вакууме 10^{-4} Па на установке „JEE-4X“. Толщина пленок составила ~100 нм. Электронно-микроскопическое исследование



а



б

Рис. 1. Кристаллизация пленки Nb_2O_5 под действием потока электронов с энергией $4 \cdot 10^{15}$ эл.см⁻² с⁻¹. а - светлопольное изображение, $\times 45000$; б - микродифракция.

показало, что в исходном состоянии пленки Nb_2O_5 , MoO_3 и V_2O_5 квазиаморфны, о чем

свидетельствовало наличие широкого гало на электронограмме. Контраст на светлопольном изображении отсутствовал. Область когерентного рассеяния составила ~ 1.2 нм.

Облучение с плотностью потока ($\sim 2 \cdot 10^{15}$ эл.см⁻².с⁻¹) приводило к изменению фонового контраста на светлопольном изображении и образованию отдельных областей с пространственной периодичностью контраста. Период модуляции составлял ~ 100 нм и ~ 10 нм. При этом на электронограмме наблюдался четкий дифракционный максимум без изменения его ширины. Это свидетельствовало о концентрированном расслоении на два твердых раствора.

Облучение с большей плотностью потока $\sim (3-4) \cdot 10^{15}$ эл.см⁻².с⁻¹ приводит к зарождению и росту отдельного монокристалла с ориентировкой (001), либо (010) (рис. 1). Анализ светлопольного изображения показал, что на границе фронта распространения направленной кристаллизации существует область с правильной пространственной периодичностью контраста. Период модуляции в зоне 2 совпадает с периодом модуляции в отдельных областях в зоне 3 (для пленок Nb_2O_5 - ~ 9 нм, для MoO_3 - ~ 8 нм, для V_2O_5 -

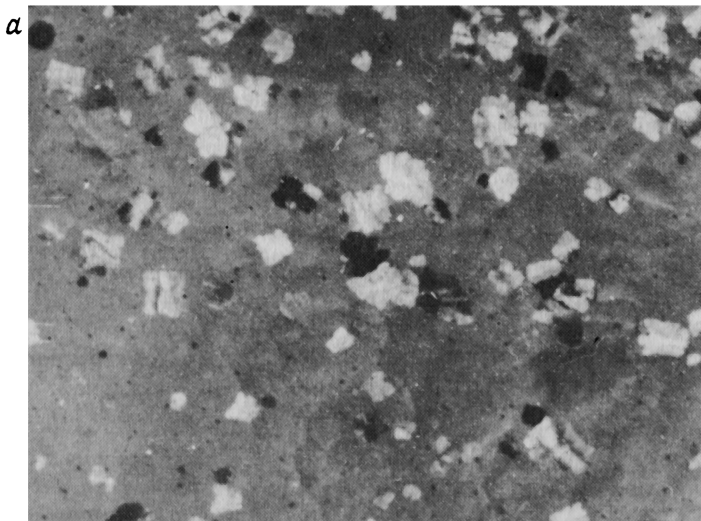
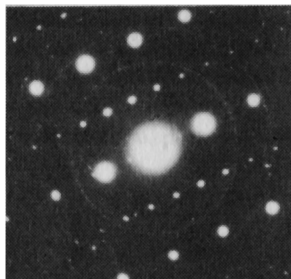


Рис. 2. Кристаллизация пленки Nb_2O_5 под действием потока электронов с энергией $6 \cdot 10^{15}$ эл.см⁻².с⁻¹. а - светлпольное изображение, х 45000; б - микродифракция.



~ 10 нм). В зоне приграничной области монокристалла период модуляции составлял для Nb_2O_5 ~ 18 нм, для MoO_3 ~ 13 нм, для V_2O_5 ~ 12 нм. Внутри кристалла (зона 1) пространственная периодичность контраста отсутствовала. Дифракционная картина в зоне 1 (рис. 1, б) соответствовала промежуточной фазе оксида с преимущественной ориентацией (001) и (100). Дальнейшее увеличение плотности потока приводит к увеличению центров кристаллизации и росту нескольких крупных кристаллов промежуточного оксида.

Облучение при плотностях потока выше $5 \cdot 10^{15}$ эл.см⁻².с⁻¹ приводило к кристаллизации в высший оксид по механизму зародышеобразования, и формировалась поликристаллическая структура (рис. 2).

Таким образом, если в условиях облучения электронами метастабильного квазиаморфного состояния инициируется совместное протекание двух фазовых переходов: формирование новой фазы (более низшего оксида) за счет изменения концентрации твердого раствора и кристаллизация, то образование новой фазы протекает по механизму спинодального распада. При этом направленное распространение фронта формирования новой фазы предшествует распро-

странению фронта кристаллизации (зона 2). В случае, если кристаллизация опережает процесс образования новой фазы, связанной с изменением содержания твердого раствора, последний подавляется и наблюдается образование поликристалла исходной фазы по механизму зарождения и роста.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Х а ч а т у р я н А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука. 1974. 384 с.
- [2] К р ю к о в а Л.М., С т е п а н о в В.А., Ч е р - н о в В.М. Фазовые переходы под действием электронного пучка в оксидах переходных металлов. // Тр. междунар. конф. по радиационному материаловедению. Харьков, 1991. Т. 7. С. 27-37.

Поступило в Редакцию
25 ноября 1992 г.