

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА ВИСМУТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

К.Е.Приходько

Российский Научный Центр «Курчатовский институт», г.Москва, Россия

Показана возможность твердотельных переходов оксида висмута в результате направленных смещений атомов кислорода при взаимодействии с электронами.

Показана можливість твердотільних переходів оксиду вісмуту в результаті спрямованих зміщень атомів кисню при взаємодії з електронами.

The possibility of solid state transition of bismuth oxide as the result of directed displacements of oxygen atoms at interaction with electrons is demonstrated.

1. ВВЕДЕНИЕ

Радиационно-индуцированное преобразование свойств твердых тел под действием облучения, обусловленных изменением атомного состава материала, требует осуществления преимущественного удаления из объема атомов определенного сорта. В этом процессе важно обеспечить как селективное смещение атомов [1], так и добиться того, чтобы эти атомы удалялись преимущественно в каком-то выделенном направлении; в противном случае сложно ожидать изменения фазового состава материала даже в той ситуации, когда имеет место смещение атомов только одного сорта.

Облучение материалов *in situ* в электронном микроскопе предоставляет широкие возможности изучения как селективности, так и направленности атомных смещений в ходе облучения. Во-первых, варьированием энергии моноэнергетичного пучка можно достаточно точно контролировать максимальную передаваемую энергию, добиваясь селективности образования дефектов для различных атомов. Во-вторых, в связи с малой массой электрона и принципиально невысокими превышениями максимальной передаваемой энергии над пороговой, смещающие взаимодействия электронов с ядрами имеют место в узком интервале углов рассеяния, а это означает, что первично выбитый атом (ПВА) получает импульс также в узком угловом интервале, т.е. имеет место направленность смещения ПВА.

Поскольку ПВА получает энергию, лишь незначительно превышающую пороговую, большая ее часть расходуется для его выхода за пределы объема спонтанной рекомбинации. Остаток энергии составляет от нескольких единиц до нескольких десятков электрон-вольт, что недостаточно для сколько-нибудь существенных дальнейших перемещений в решетке. Поэтому можно считать, что ПВА перемещается на расстояние, равное радиусу сферы спонтанной рекомбинации в направлении полученного импульса.

В случае электронного облучения материала в микроскопе, где расходимость пучка мала, и, следовательно, все электроны двигаются параллельно оптической оси, выбитые атомы получают импульс вдоль направления движения электронов, и, следовательно, реализуется направленное смещение атомов вперед вдоль пучка. Поскольку длины свободного пробега используемых электронов много больше толщины образца на просвечиваемых участках, атомы смещаются по одному и равномерно по объему материала. В результате длительного облучения происходит уменьшение концентрации атомов смещаемого типа за счет постепенного перемещения вдоль пучка с последующим выходом за пределы образца на задней его поверхности. Уменьшение концентрации атомов в твердом теле инициирует протекание как структурных, так и фазовых превращений. Экспериментальное определение условий протекания фазовых переходов, обусловленных изменением атомного состава материалов в результате воздействия электронного облучения, позволяет изучить процесс направленных атомных смещений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве объекта исследования был выбран оксид висмута BiO_2 , напыленный при комнатной температуре на каменную соль, покрытую слоем аморфного углерода. Оксид висмута состоит из тяжелых атомов металла, для них максимальная передаваемая энергия для электронов мала ($T_{\text{max}} \sim 2.5$ эВ), а также из легких атомов кислорода, которым электроны могут передавать энергии, превышающие пороговые энергии смещения E_d ($T_{\text{max}} \sim 32$ эВ).

Облучение проводилось *in situ* в колонне электронного микроскопа при комнатной температуре. Энергия электронов составляла 200 кэВ, плотность электронного потока была $8.1 \cdot 10^{19}$ эл/см²с. Тонкие пленки оксида висмута BiO_2 толщиной 200 Å были облучены сначала до флюенса электронов

$1.5 \cdot 10^{23}$ эл/см², а затем до флюенса $3.5 \cdot 10^{23}$ эл/см². Состояние облучаемого участка образца фиксировалось как по картине микродифракции, так и по электронно-микроскопическим изображениям.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования показали, что в процессе облучения происходит твердотельное фазовое превращение исходного оксида висмута BiO_2 сначала в оксид висмута Bi_2O_3 , а затем, при более длительном облучении в металлический висмут. На рис. 1 показаны фотографии микроструктуры облучаемого участка образца, где видны области исходного оксида (А), и область (В), где образовался оксид с пониженным содержанием кислорода Bi_2O_3 в результате облучения до дозы $1.5 \cdot 10^{23}$ эл/см². Как следует из рис. 1, а, оксид Bi_2O_3 характеризуется более мелким размером зерна. На рис. 1, б показано темнопольное электронно-микроскопическое изображение, на котором отчетливо видно уменьшение размера зерна в модифицированном оксиде в десять и более раз. Следует отметить, что поскольку кристаллические рефлексы модифицированного и исходного оксида лежат близко друг от друга на электронограмме, не удается их полностью разделить в связи с фиксированным размером апертурной диафрагмы, поэтому некоторые зерна BiO_2 видны в темном поле совместно с зернами Bi_2O_3 .

Пусть пленка BiO_2 подвергается воздействию облучения электронами с энергией 200 кэВ непосредственно в микроскопе. Поскольку толщина пленки, составляющая несколько десятков нанометров, много меньше средней длины свободного пробега электронов данной энергии, можно считать, что радиационные повреждения в виде выбитых атомов генерируются равномерно по толщине всей облучаемой области образца. Если поток электронов характеризуется плотностью j , а сечение процесса выбивания атомов кислорода из узлов кристаллической решетки BiO_2 – σ_d , то скорость радиационно-индуцированных смещений атомов кислорода составляет $j\sigma_d$. В данной работе плотность электронного потока была $8.1 \cdot 10^{19}$ эл/см²с, сечение выбивания атомов кислорода из узлов кристаллической решетки рассчитывалось теоретически [2] $\sigma_d \sim 10$ б для значения $E_d \sim 22$ эВ, что вызывало смещение атомов кислорода в исходном оксиде со скоростью $0.8 \cdot 10^{-3}$ см/с.

Пусть при каждом смещении атом кислорода эффективно перемещается на некоторое расстояние L вдоль направления электронного пучка. Допустим, что это среднее расстояние не зависит от величины переданной ПВА энергии, а также от локального состава материала мишени. Первое допущение может считаться вполне приемлемым, поскольку при небольших превышениях максимальной передаваемой энергии над пороговой энергией смещения E_d остаток энергии ПВА после удаления за пределы объема спонтанной рекомбинации (несколько электрон-вольт) не может приводить к значимым перемещениям ПВА в решетке. Второе допущение, по-види-

мому, также достаточно точно описывает ситуацию в рассматриваемом случае, поскольку общее изменение атомного состава в результате облучения, по крайней мере, на начальном этапе невелико.

При равномерном смещении атомов по объему образца, уменьшение концентрации кислорода начинается со стороны поверхности, на которую падает электронный пучок. Это происходит потому, что любой другой элемент объема в глубине образца или вблизи задней поверхности получает в единицу времени ровно такое же количество атомов кислорода из объема, расположенного от него на расстоянии L ближе к передней поверхности образца, какое он сам теряет за счет атомных смещений под действием облучения.

Изменение концентрации n смещаемых атомов на расстоянии x от поверхности за промежуток времени dt равно:

$$dn(x, t) = j\sigma_d dt \cdot n(x - L, t) - j\sigma_d dt \cdot n(x, t), \quad (1)$$

где второй член описывает убыль концентрации атомов за счет смещений в слое с координатой x , а первый – соответствующее увеличение концентрации за счет смещений в слое с координатой $x-L$.

Разобьем образец на слои толщиной L параллельно поверхности. Тогда для самого близкого к поверхности слоя, назовем его нулевым слоем, первый член разности в выражении (1) будет равен нулю, поскольку в этот слой не поступают выбитые атомы из предыдущего слоя. Уравнение (1) становится однородным и имеет простое экспоненциальное решение:

$$n_0(t) = N_0 e^{-j\sigma_d t} = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (2)$$

где скорость генерации дефектов обозначена $\lambda = j\sigma_d$, нижний индекс у n обозначает номер слоя, а N_0 – начальная концентрация атомов кислорода в образце.

Для следующего, первого, слоя, уменьшаемое в выражении (1) не равно нулю, и значение концентрации $n(x-L, t)$ соответствует концентрации атомов в нулевом слое (2). Уравнение для концентрации в первом слое становится неоднородным:

$$\frac{dn_1}{dt} + \lambda n_1 = \lambda N_0 e^{-\lambda t}. \quad (3)$$

Уравнение Бернулли (3) имеет решение:

$$n_1(t) = N_0 e^{-\lambda t} (\lambda t + 1). \quad (4)$$

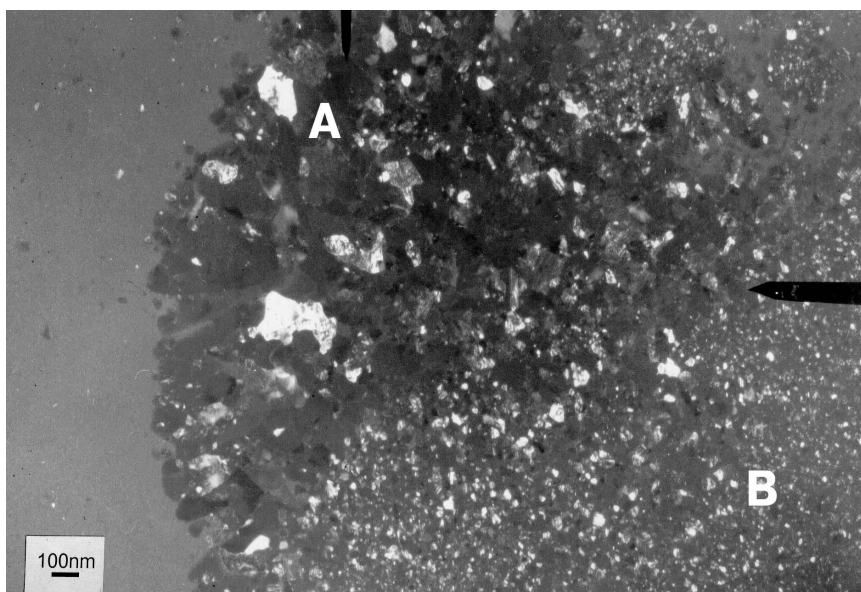
Для второго слоя дифференциальное уравнение зависимости концентрации $n_2(t)$ от времени будет выглядеть аналогично (3), но только в правой части после λ окажется функция (4), поскольку увеличе-

ние атомов кислорода во втором слое происходит за счет выбивания атомов из первого слоя.

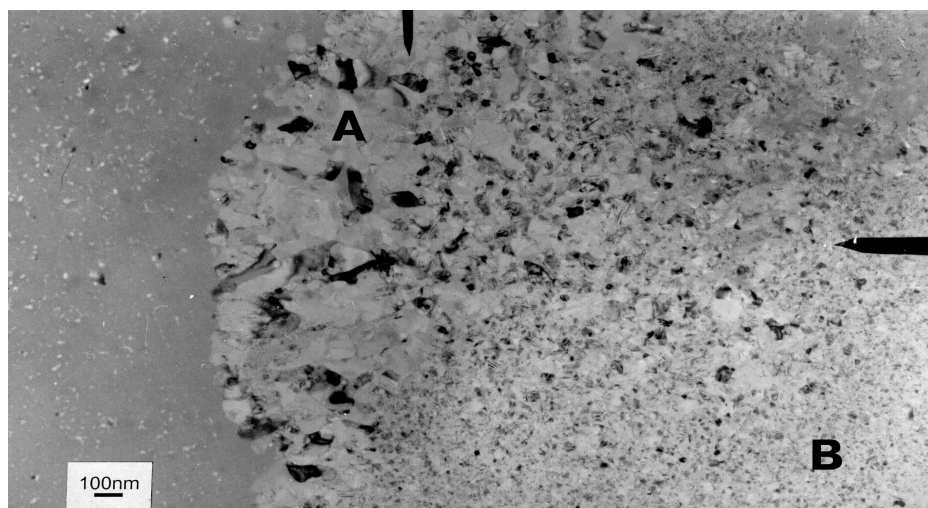
Очевидно, что в общем случае для слоя с номером i зависимость концентрации $n_i(t)$ от времени будет иметь вид:

$$n_i(t) = N_0 e^{-\lambda t} \left(\frac{(\lambda t)^i}{i!} + \dots + 1 \right). \quad (5)$$

На рис.3 представлены расчетные кривые (5), показывающие изменение концентрации атомов кислорода в различных слоях в зависимости от дозы облучения, выраженной в с.н.а.

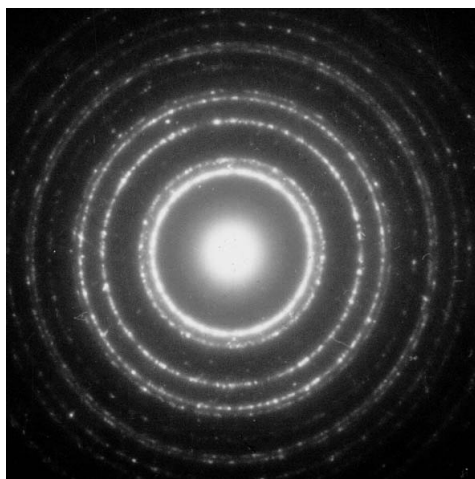


а)



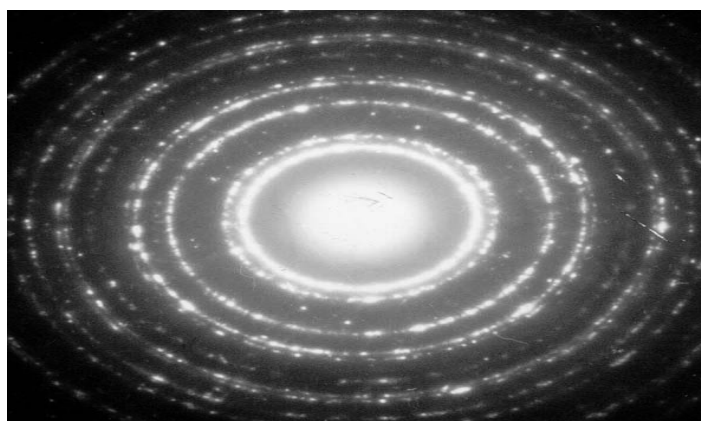
б)

Рис.1 Электронно-микроскопические изображения необлученной (А) области (Bi_2O_3) и облученной (В) области до флюенса электронов $1.5 \cdot 10^{23}$ эл/см² (Bi_2O_3): а) светлое поле; б) темное поле



а)

б)



в)

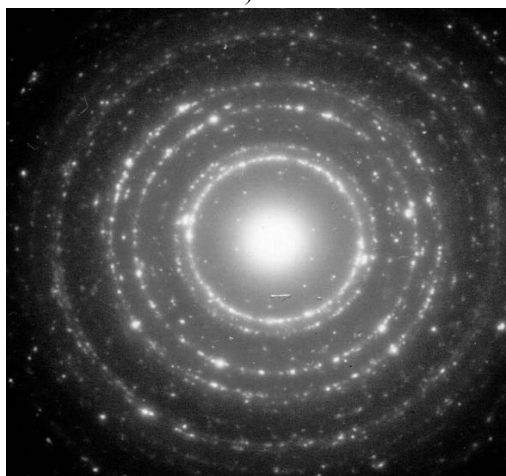
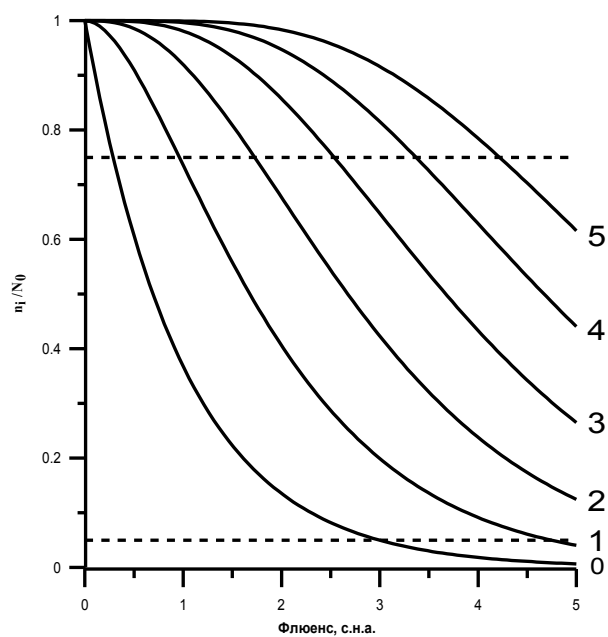


Рис.2 Картины микродифракции электронов: а) от исходного оксида Bi_2O_3 ; б) от модифицированного оксида Bi_2O_3 , флюенс электронов $1.5 \cdot 10^{23}$ эл/см²;

в) от металлического висмута, флюенс электронов $3.5 \cdot 10^{23}$ эл/см²



решетки в результате взаимодействия с электронами пучка.

Как видно из внимательного анализа рис.2,б, при флюенсе электронов $\sim 1.5 \cdot 10^{23}$ эл/см², что соответствует дозе облучения ~ 2 с.н.а., на картине микродифракции наблюдаются кристаллические линии модифицированного оксида висмута Bi_2O_3 совместно со слабыми линиями исходного оксида BiO_2 , а это свидетельствует о том, что, по крайней мере, больше половины пленки по толщине уже перешло в Bi_2O_3 . Последнему оксиду соответствует уровень уменьшения атомной концентрации кислорода 0.75 по сравнению с исходным оксидом. Это значение показано верхней пунктирной линией на рис.3. Вид-

мов кислорода по глубине образца от дозы электронного облучения. Анализ полученных данных позволил провести количественное сопоставление предложенных модельных представлений относительно механизмов удаления атомов кислорода с результатами экспериментов и получить параметры удаления единичного атома при взаимодействии с электронами. Получено, что атомы кислорода за один акт выбивания из узла решетки в среднем перемещаются на расстояние $L \approx 30 \text{ \AA}$ вдоль направ-

ления движения электронов, что может служить оценкой для величины радиуса сферы спонтанной рекомбинации в оксиде висмута.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Гурович и др.//Успехи физических наук, 2001, т.171, №1, с.105–117.
2. W.A.McKinley, H.Feshbach //Phys.Rev, 1948, v.74, p.1759.