

УДК 537.533.9, 537.533.35

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ В КОЛОННЕ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА НА ФТОРИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (CaF_2 , SrF_2 И BaF_2)

© 2012 г. В. И. Николайчик, Б. П. Соболев*, М. А. Запорожец*, А. С. Авиллов*

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка

* Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: sobolev@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 25.01.2011 г.

Изучено влияние высокоэнергетичного (150 кэВ) электронного облучения в колонне просвечивающего электронного микроскопа на кристаллы фторидов щелочноземельных элементов: CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . В процессе электронно-дифракционного и электронно-микроскопического структурного исследований воздействие электронов вызывает в кристаллах MF_2 химические изменения: десорбцию фтора и накопление кислорода в облучаемой области с образованием оксида MO . Скорость десорбции фтора сильно возрастает при превышении плотности электронного пучка порогового значения ($\sim 2 \times 10^3$ пА/см²). В образцах BaF_2 при прекращении облучения наблюдался переход BaO в $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Возобновление облучения сопровождается обратным переходом $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в BaO . На начальной стадии облучения всех MF_2 оксидная фаза имеет монокристаллическую форму, решетка которой с высокой степенью когерентности сопряжена с матрицей MF_2 . При увеличении дозы облучения оксидная фаза переходит в поликристаллическое состояние. Газообразные продукты реакции деструкции MF_2 в форме пузырьков диаметром в несколько нанометров образуют в образце прямоугольную сетку с периодом ~ 20 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Фториды щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) со структурой флюорита (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) в практическом отношении интересны тем, что первый и последний из них являются незаменимыми материалами для оптики УФ- и ИК-диапазонов.

Простые фториды MF_2 , как материалы промышленного производства, ограничены двумя соединениями (CaF_2 , BaF_2) и имеют фиксированные свойства. Расширить ассортимент и разнообразить свойства фторидных материалов можно путем использования высокой изоморфной емкости MF_2 по отношению ко многим 2-, 3- и 4-валентным катионам. В середине 70-х гг. прошлого века в Институте кристаллографии РАН предложена и к 2000 г. реализована программа исследования T - x -фазовых диаграмм конденсированного состояния бинарных систем $\text{MF}_m - \text{RF}_n$ ($m, n \leq 4$). Главными продуктами высокотемпературных химических взаимодействий фторидов оказались гетеровалентные твердые растворы – флюоритовые нестехиометрические фазы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где R – редкоземельные элементы (РЗЭ) с широкими (до 50 мол. % RF_3) областями гомогенности [1]. Их монокристаллы, полученные из расплава, сохраняются неограниченное время в метастабильном состоянии. Это позволяет использовать их в качестве многофункциональных материалов с

улучшенными свойствами по сравнению с однокомпонентными прототипами MF_2 . Основные направления практического использования флюоритовых нестехиометрических фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ изложены в [2].

Исследования дефектного строения флюоритовых нестехиометрических кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, а также некоторых физических свойств приводят к выводу о формировании в них кластеров структурных дефектов, обогащенных РЗЭ. Кластеры имеют нанометровые размеры, что предполагает неоднородность кристаллов на нанометровом уровне. Это позволило отнести флюоритовые фазы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ к наноструктурированным кристаллам (НСК) [3].

Локальность используемых методов исследования строения кристаллов фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ не соответствует предполагаемому нанометровому масштабу неоднородности их состава. В кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ методом рентгеноструктурного анализа (РСА) фиксировалось различие дефектной структуры в кристаллитах диаметром 120–150 мк, отобранных из одной кристаллической були [4, 5]. В этих кристаллах структурная неоднородность проявляется в объемах изученных образцов ($\sim 3 \times 10^{-3}$ мм³).

Интерес к изучению дефектной структуры вызван возможностью с ее помощью управлять

свойствами кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$. Варьируя качественный (M , R) и количественный (содержание RF_3) химический составы, условия получения и термической обработки кристаллов, можно в разы и даже на порядки менять структурно-чувствительные характеристики (твердость, ионную проводимость, спайность, оптические, спектральные и многие другие характеристики). Такие возможности привлекают внимание к флюоритовым нестехиометрическим кристаллам $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ как к возможной замене однокомпонентных MF_2 (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) в тех случаях, когда свойства последних не отвечают техническим требованиям.

Информация о дефектном строении фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, полученная методом РСА и дифракции нейтронов, является усредненной по объему, намного превышающему размеры предполагаемых кластеров дефектов (одиночные кластеры имеют диаметр ~ 1 нм, их ассоциаты — несколько нанометров). Структурным подтверждением образования кластеров в разупорядоченных (нестехиометрических) кристаллах являются исследования упорядоченных фаз с производной от флюорита структурой. В них кластеры, приобретая дальний порядок в расположении, трансформируются в структурные блоки, хорошо определяемые стандартными методами РСА. Такие фазы образуются при понижении температуры в некоторых системах MF_2-RF_3 . Подавляющее большинство упорядоченных фаз формируется в твердом состоянии в виде микрокристаллов, непригодных для РСА. Ограничение по размерам кристаллов упорядоченных фаз частично может быть снято переходом на структурные исследования с применением синхротронного излучения.

Более точную информацию о кластерном строении флюоритовых НСК можно получить, используя локальные методики — электронную дифракцию и просвечивающую электронную микроскопию. Такие попытки предпринимались давно [6]. Дифракция электронов обнаруживает упорядоченные фазы в области гомогенности нестехиометрических фаз $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$, в то время как рентгенофазовый анализ регистрирует только кубическую неупорядоченную фазу. Это объясняется малыми размерами кристаллитов упорядоченных фаз.

Позже при электронно-микроскопическом исследовании (JEOL 2000FX II, 200 кВ) полученного из расплава кристалла состава $Ba_{0.8}Lu_{0.2}F_{2.2}$ [7], лежащего в области гомогенности флюоритовой кубической фазы $Ba_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.31$), одновременно с рефлексами флюоритовой решетки наблюдались размытые рефлексы меньшей интенсивности. В изображении высокого разрешения были видны неоднородности контраста. Авторы предполагают сосуществование в кристалле

двух флюоритовых фаз с разным составом и параметрами решетки.

Таким образом, имеющиеся немногочисленные данные электронно-микроскопических исследований кристаллов нестехиометрических флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Ba$) свидетельствуют о сложных фазовых соотношениях, не соответствующих равновесным фазовым диаграммам. Причинами такого несоответствия могут быть как неравновесность образцов, так и изменения их фазового состава под воздействием электронного облучения.

Использование электронной микроскопии для изучения нанометрового уровня структурной организации кристаллов флюоритовых нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ требует предварительных методических исследований взаимодействия электронов сначала с кристаллическими матрицами MF_2 (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2), а затем и с многокомпонентными кристаллами, образующимися на их основе. Основным методом для решения поставленных задач о гетерогенности НСК $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ является основным методом просвечивающая электронная микроскопия.

Данные [8, 9] указывают на то, что фториды металлов сильно чувствительны к электронному облучению, которое вызывает удаление фтора и восстановление катиона до металлического состояния. Механизм образования радиационных дефектов во фторидах является не ударным (*knock-on*), при котором электроны высокой энергии механическим импульсом выбивают ионы из их кристаллографических позиций, а электронным [10]. Для последнего легкость появления радиационных дефектов обусловлена перезарядкой ионов вследствие распада возбуждений в электронной подсистеме, которые в свою очередь легко возбуждаются падающим электронным пучком.

Высокоэнергетичное воздействие электронов на фториды ШЗЭ в колонне электронного микроскопа может сопровождаться химическими превращениями, связанными с составом остаточных паров в вакуумной колонне микроскопа. Известно, что большинство неорганических фторидов при нагреве склонны к пиролизу — взаимодействию с парами воды при высокой температуре с образованием оксофторидов или (как конечная стадия) оксидов.

Появление примеси кислорода в кристаллах фторидов, полученных при высокой температуре, связано с реакцией: $MF_2 + H_2O \rightarrow MO + 2HF$ [11, 12] и др. Ее инициирование требует подвода некоторой энергии. Для начала гидролиза фториды нагревают до $300-500^\circ C$. Считается, что такие температуры не достигаются в образцах при их электронно-микроскопических исследованиях. Однако нельзя исключать, что высокоэнергетич-

ное воздействие электронов может инициировать пиролиз гидролиз фторидов в колонне электронного микроскопа при более низких температурах.

В случае химических изменений в образце под воздействием электронов необходимо установить режимы, при которых происходят эти изменения, и характер процессов. Такая информация необходима, чтобы избежать ситуации, когда измененное под действием электронного пучка состояние образца принимается за исходное. В случае радиационной чувствительности образца его изучение надо проводить при мощности и дозе облучения, не вызывающих деградации, и использовать методы, уменьшающие влияние облучения.

Цель данной работы – изучение химических изменений в кристаллах фторидов ШЗЭ (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) при воздействии высокоэнергетичного электронного облучения (150 кэВ) в режимах просвечивающей электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы представляли собой монокристаллы, полученные из расплава методом Бриджмена. Кристаллы CaF_2 и SrF_2 получены в условиях фторирования атмосферы продуктов пиролиза тетрафторэтилена. Фторид кальция получен из природной шихты (месторождение Амдерма) с дополнительным использованием для очистки от примеси кислорода 5 мас. % PbF_2 , добавляемых в расплав. Фторид стронция приготовлен из коммерческого реактива, предварительно фторированного в расплаве до получения прозрачной кристаллической були, из которой затем выращивался монокристалл. Фторид бария представлял собой кристалл, выращенный в ГОИ им. С.И. Вавилова по вакуумной технологии с использованием в качестве «чистильщика» от кислорода PbF_2 .

Для электронно-микроскопических исследований образцы готовились размалыванием в агатовой ступке и приготовлением суспензии в гексане с помощью ультразвукового диспергирования. Частицы суспензии размером 1–5 мк осаждалась на тонкие углеродные пленки, находящиеся на поддерживающих бериллиевых сетках.

Исследования проводили при ускоряющем напряжении 150 кВ в электронном микроскопе JEM-2000FX (JEOL) с системой элементного энергодисперсионного анализа INCA (Oxford Instruments) с использованием аналитического держателя (Gatan) с бериллиевым гнездом для образца.

Просвечивающая электронная микроскопия использует следующие основные методы исследования: дифракцию с выбранного участка в стандартном стационарном режиме [13] или в режиме прецессии электронного пучка, который активно разрабатывается в последнее время [14];

дифракцию в сходящемся пучке [15] и метод высокого разрешения [16].

В разных методиках просвечивающей микроскопии различна интенсивность облучения, которую образец испытывает при наблюдении дифракции в сходящемся пучке, так как все падающее облучение концентрируется в ограниченном объеме. В методе высокого разрешения для наблюдения атомной структуры при больших увеличениях многократно возрастает локальная интенсивность (по сравнению с наблюдением при малых и средних увеличениях или в режиме полувидения дифракционной картины).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ. Мониторинг элементного содержания частиц MF_2 в условиях воздействия электронного пучка разной интенсивности проводился для 5–10 частиц каждого фторида. Электронный пучок фокусировался конденсорной линзой микроскопа в область размером около 1–2 мкм на тонком краю частицы. Такой размер облучаемой области практически совпадает с размером области наблюдения дифракционной картины с выбранного поля зрения при разведенном пучке (локальная дифракционная картина). Далее с помощью системы элементного анализа проводился набор спектра характеристического рентгеновского излучения. На рис. 1 приведены спектры рентгеновского характеристического излучения для кристалла SrF_2 . Поочередное наблюдение локальной дифракционной картины и рентгеновского спектра давало возможность прямого сопоставления кристаллической структуры и элементного состава на исследуемом участке образца.

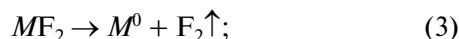
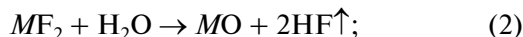
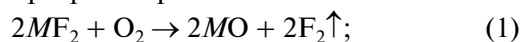
Скорость электронно-стимулированного удаления фтора из образца определяется плотностью тока в облучаемой области. При сфокусированном пучке с плотностью тока $\sim 2 \times 10^3$ пА/см², которую можно рассматривать как пороговую, скорость удаления фтора близка к нулю, и на рентгеновском спектре (рис. 1а) интенсивность линии К-серии фтора не изменяется. При увеличении плотности тока выше пороговой наблюдается уменьшение интенсивности линии фтора, что свидетельствует об обеднении этого объема образца фтором.

Одновременно с уменьшением интенсивности пика фтора в рентгеновском спектре появляется линия К-серии кислорода. В течение какого-то времени воздействия электронного пучка наблюдается совместное присутствие пиков фтора и кислорода (рис. 1б). Увеличением плотности тока и длительности воздействия облучения можно добиться полного удаления фтора из облучаемой области, при этом пик кислорода сохраняется

(рис. 1в). Таким образом, электронное облучение вызывает удаление фтора, который переходит в газовую фазу колонны микроскопа в условиях динамического вакуума 10^{-7} мм рт.ст. (10^{-2} Па).

Процессы, протекающие в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 под воздействием электронов в колонне просвечивающего микроскопа, имеют много общего. Однако для BaF_2 наблюдается некоторая особенность. Для этого фторида после образования оксида, как и в случае двух других, удалось зафиксировать дифракционные кольца Ba(OH)_2 как некоторую промежуточную стадию при прекращении облучения. Возможно, она образуется при реакции BaO с H_2O . Возобновление облучения переводит Ba(OH)_2 обратно в BaO .

Формы выделения фтора при взаимодействии MF_2 с электронами. Результаты изменений элементного состава образцов фторидов можно интерпретировать несколькими процессами, выбор между которыми требует дополнительных исследований и термодинамических расчетов. Можно предположить как минимум четыре реакции с удалением фтора из кристалла:



Две реакции дают элементарный фтор, а две – фтористый водород. Все реакции гетерогенны и формально могут рассматриваться как топотактические: $\text{A}_{\text{тв}} \rightarrow \text{B}_{\text{тв}} + \text{C}_{\text{газ}}$. В них, кроме реакции (3), участвуют газовые компоненты вакуумной среды в колонне микроскопа: кислород и пары воды. Реакция (1) – прямой обмен фтора на кислород, согласно [13], в условиях атмосферного давления и воздействия высоких температур не может протекать, и источником кислорода в MF_2 является не O_2 , а пары H_2O (пиролиз).

Газообразность фторсодержащих продуктов реакций позволяет наблюдать форму их выделения внутри облучаемого материала. Образование газовых включений в материале происходит, если выход газообразного продукта к поверхности блокируется твердофазным продуктом разложения. Такие газовые выделения представляют собой объекты, изменяющие только фазу, но не амплитуду электронной волны и не дающие контраста в условиях точного фокуса. Фазовые объекты можно наблюдать на изображениях только в условиях дефокусировки объективной линзы микроскопа.

На изображении облученной частицы CaF_2 в условиях точной фокусировки (рис. 2а) на отдельных участках заметны пятна со слабым контрастом. При дефокусировке (рис. 2б) на изображении появляются четкие пятна с сильным светлым

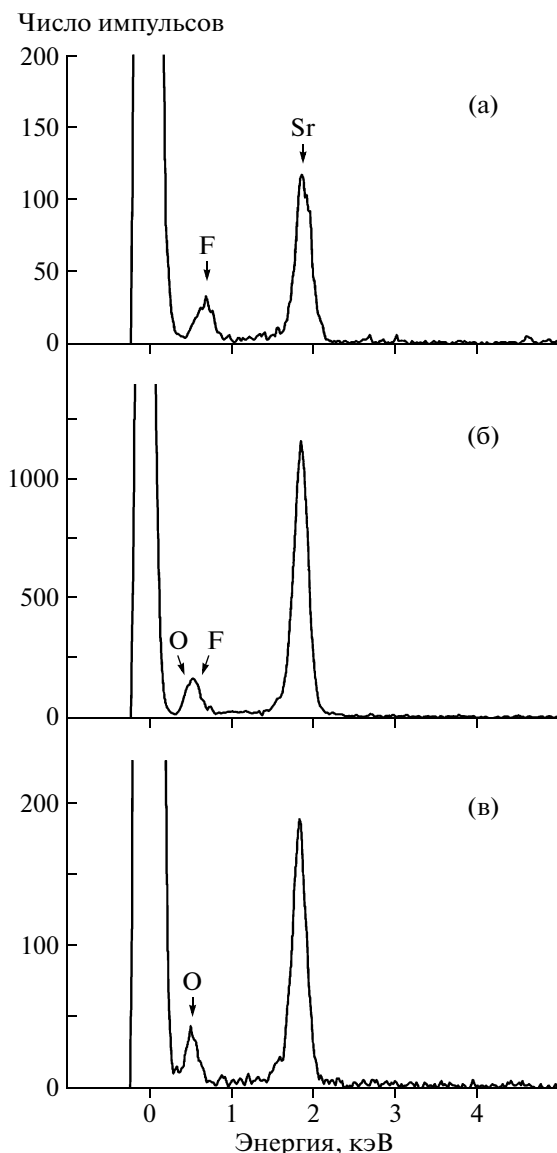


Рис. 1. Спектры характеристического рентгеновского излучения от частицы SrF_2 , снятые при разной плотности тока электронного пучка: а – малая плотность (меньше пороговой $\sim 2 \times 10^3$ пА/см²); б – увеличенная (в несколько раз выше пороговой), в – высокая плотность (в ~ 10 раз выше пороговой).

контрастом, покрывающие всю площадь образца. Диаметр пятен ~ 2 – 3 нм и практически одинаков по всему образцу. Пятна представляют собой газовые пузырьки фтора в объеме облученного электронами CaF_2 . Пузырьки расположены упорядоченно по узлам общей для всего образца регулярной квадратной сетки с шагом ~ 20 нм, образуя решетку с нанометровым периодом. Эффект самоорганизации газовых пузырьков при деструкции фторидов ШЗЭ нуждается в дальнейшем исследовании.

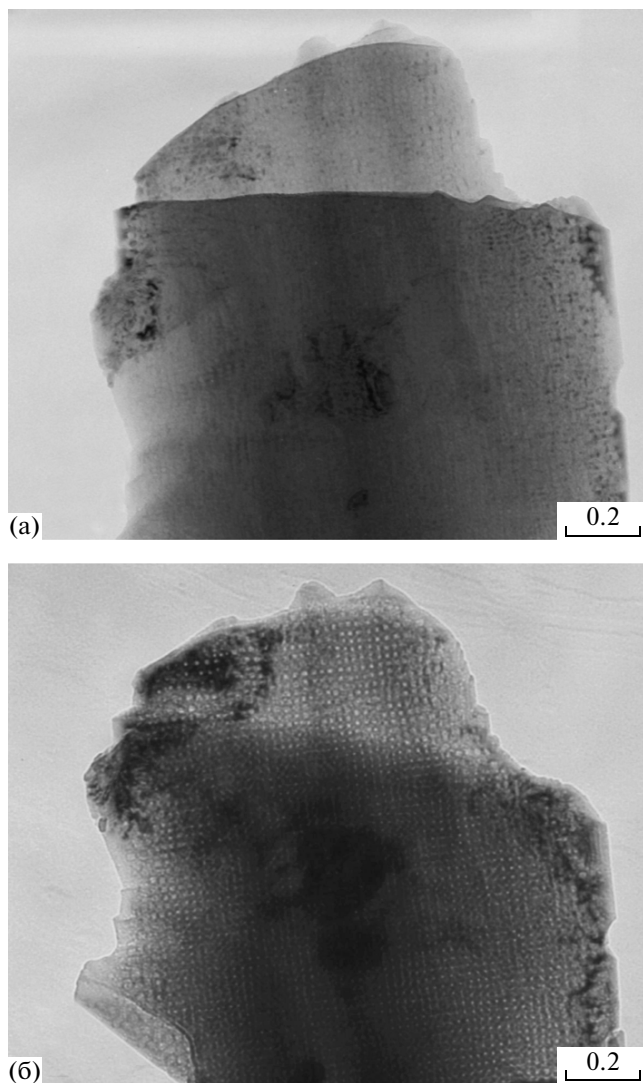


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение облученной частицы CaF_2 со сформировавшимся массивом упорядоченных газовых пузырьков: а — точный фокус; б — отрицательная дефокусировка.

Кинетика образования оксида зависит от качества вакуума в колонне микроскопа. В используемом в работе микроскопе JEM-2000FX вакуум создается магниторазрядными насосами и составляет несколько единиц на 10^{-7} мм рт.ст. (10^{-2} Па). Ранее [18] проведено изучение изменений в AlF_3 и LiF под действием электронного облучения в двух типах электронных микроскопов с разной глубиной вакуумирования: JEM-2000FX (стандартный вакуум) и сверхвысоковакуумный микроскоп NB501 Vacuum Generators ($\sim 10^{-9}$ мм рт.ст.).

Облучение LiF в микроскопе JEM-2000FX, как и в случае с MF_2 , приводит к образованию оксида лития (Li_2O). При облучении LiF в микроскопе NB501 наблюдалось образование металлического лития, фиксированного по плазмонным пикам

в спектре характеристических потерь энергий электронов. Облучение AlF_3 приводит в обоих микроскопах к образованию металлического алюминия. Активность металлического Al^0 недостаточна для реакции гидролиза, продуктами которой могли бы быть $\text{AlO}(\text{OH})$ или Al_2O_3 .

Эти наблюдения позволяют сделать выбор (применительно к LiF и AlF_3) между реакциями в сверхвысоком и стандартном вакууме: в первом — идет реакция деструкции с выделением металла: $\text{MF}_n \rightarrow \text{M}^0 + n/2 \times \text{F}_2 \uparrow$; во втором — возможны реакции гидролиза с образованием гидроксидов: $\text{MF}_n + n/2 \times \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_n + n\text{HF} \uparrow$ и оксидов (или оксофторидов): $\text{MF}_n + n/2 \times \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_{n/2} + n\text{HF} \uparrow$.

В отличие от реакций гидролиза разложение фторида на элементы — высокоэнергетичный процесс. Поэтому остается открытым вопрос — всегда ли первой стадией взаимодействия кристаллов неорганических фторидов с электронами должно быть разложение на элементы. Возможно, что оно возникает только в случае отсутствия условий для более “мягких” реакций частичного или полного гидролиза.

Механизмы химических (возможно, топотактических) изменений фторидов при высокоэнергетическом облучении электронами нуждаются в дополнительных исследованиях. Эксперименты и литературные данные свидетельствуют, что такие изменения реализуются в стандартных условиях просвечивающей электронной микроскопии, широко используемой для соединений других химических классов веществ (оксидов и др.). Это обязывает применять при исследованиях фторидов особые методические приемы, подавляющие химические превращения, провоцируемые облучением.

Способы подавления процессов разрушения фторидов. Универсальным методом торможения химических реакций является понижение температуры. Его несложно реализовать, используя специальные держатели образца с азотным или гелиевым охлаждением. Такие держатели с возможностью наклона образца по двум осям (что необходимо при дифракционных и высоко разрешающих исследованиях) производятся, но не всегда имеются в распоряжении электронно-микроскопических лабораторий.

О содержании кислорода в промышленных кристаллах CaF_2 и BaF_2 . Проблема формы нахождения примеси кислорода в оптических кристаллах названных фторидов является предметом давнего интереса. Кислород может негативно влиять на оптические характеристики фторидных оптических материалов, если он находится не в растворенном в кристалле состоянии, а содержится в виде частиц оксида, вызывающих рассеяние све-

та. Форма нахождения кислорода определяется фазовыми диаграммами систем MF_2 – MO .

При $t = 1000^\circ\text{C}$ наблюдали [19] прозрачный кристалл CaF_2 , в котором при охлаждении до 725°C появляются частицы CaO диаметром 0.5 – 1 мкм. Изучение фазовой диаграммы системы CaF_2 – CaO показало, что растворимость CaO в расплаве при эвтектической температуре составляет всего 1 – 1.5 мол. %. Растворимость понижается при понижении температуры и происходит распад твердого раствора с выделением CaO . Частицы CaO фиксируются по рассеянию света, заметному уже с таких содержаний, как 60 ppm O_2 [20]. Декорирование дислокаций в кристаллах CaF_2 частицами CaO наблюдали в [17]. Проникновение кислорода в кристаллы BaF_2 по дислокациям отмечено в [21, 22].

Наличие частиц CaO (и других MO) в кристаллах MF_2 доказано разными методами. Поскольку размеры частиц малы, основным методом их обнаружения и изучения является электронная микроскопия. В промышленных кристаллах CaF_2 и BaF_2 методами дифракции электронов наблюдались частицы соответствующих оксидов ([23, 24] и др.). При этом появление частиц MO трактовалось только как выделение их в результате распада насыщенного кислородом при высоких температурах кристалле твердого раствора $MF_{2-2x}O_x$. Таким образом, весь кислород в форме наблюдавшихся частиц MO считался собственной примесью расплава и затем кристалла.

Проведенные в данной работе исследования требуют пересмотра такой трактовки. Необходимо признать, что какая-то часть частиц MO может быть продуктами пирогидролиза и (или) деструкции MF_2 , протекающих в процессе электронно-микроскопического исследования кристаллов. Эта часть частиц не имеет отношения к содержанию кислорода в расплаве и кристалле. Таким образом, все сделанные ранее оценки содержания кислорода в промышленных кристаллах CaF_2 и BaF_2 методами электронной микроскопии без соблюдения специальных условий эксперимента следует считать завышенными.

Анализ ориентационных отношений кристаллической матрицы с продуктами реакции позволяет установить не только изменения фазового состава при взаимодействии кристаллов MF_2 с электронами, но и получить информацию о кинетике происходящих процессов.

Исследование выявило, что при нулевом угле наклона держателя образца картины электронной дифракции на всех частицах фторидов имеют ориентацию, близкую к оси зоны $[110]$. Это свидетельствует о том, что в процессе механического измельчения объемные кристаллы фторидов раскалываются по плоскостям (110) . Рисунок 3а де-

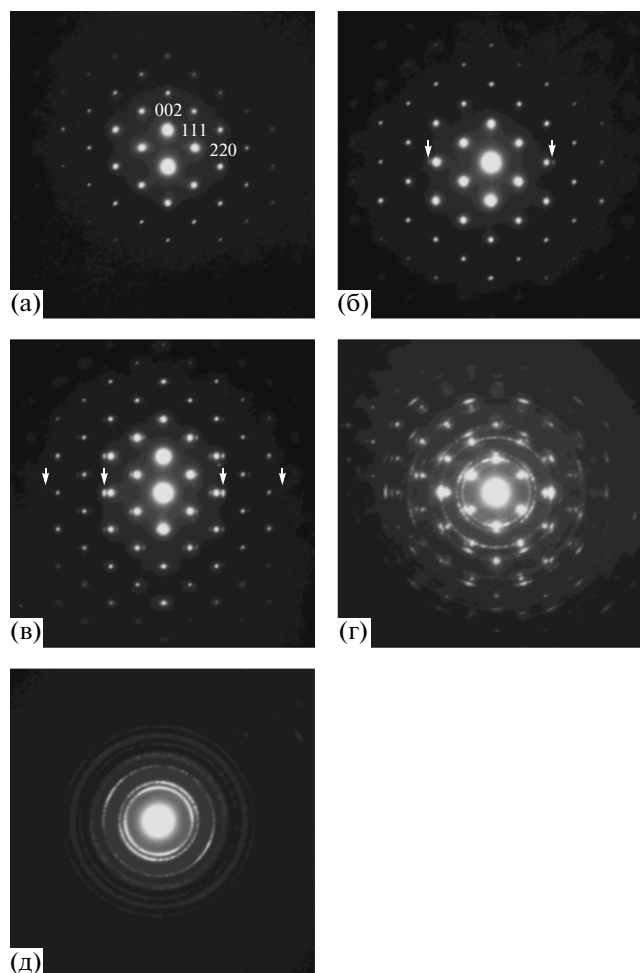


Рис. 3. Картины электронной дифракции в зоне $[110]$ от частиц: а–в – CaF_2 , г, д – SrF_2 , подвергнутых электронному облучению разной степени интенсивности; а – малая плотность тока (отражения только CaF_2); б – увеличение плотности тока: появление двух дополнительных отражений (обозначены стрелками) CaO ; в – увеличение плотности тока и времени облучения появлением семейства дополнительных отражений, стрелками обозначены отражения систематического ряда $220, 440$ CaO ; г – большая плотность тока: наличие дифракционных колец от поликристаллического SrO ; д – интенсивное и продолжительное облучение: исчезновение флюоритовой фазы, дифракционная картина состоит только из колец SrO .

монстрирует картину электронной дифракции CaF_2 в зоне $[110]$ в условиях, когда электронное облучение не вызывает изменений ни в элементарном составе, ни в структуре, которые отражаются на дифракционной картине. На рис. 3а не наблюдается отличий ожидаемой дифракционной картины от флюоритовой решетки. Наблюдение при малой плотности электронного пучка дифракционных картин в других зонах высокой симметрии $[100]$ и $[111]$ также не выявило отличий от ожидаемых картин.

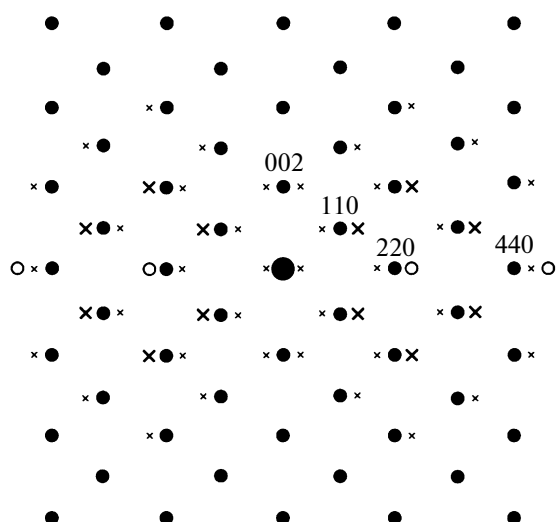


Рис. 4. Схема дифракционной картины с условными обозначениями дифракционных отражений CaF_2 (темные кружки) и CaO (светлые кружки) и отражений двойной дифракции CaO на решетке CaF_2 малой (малые крестики) и большей (большие крестики) интенсивности.

При увеличении интенсивности электронного облучения выше пороговой, вызывающей уменьшение пика фтора на рентгеновском спектре (рис. 1б), на картине электронной дифракции всех фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 в зоне $[110]$ появляется пара дополнительных отражений, обозначенных стрелками на рис. 3б. Они расположены около отражений с индексами 220 , $\bar{2}\bar{2}0$ по направлениям соответственно $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ в сторону от центрального пятна. Расчет межплоскостных расстояний соответствующих этой паре дополнительных отражений выявил, что они равны межплоскостному расстоянию d_{220} в решетке оксида соответствующего металла (CaO , SrO , BaO), имеющего структуру каменной соли NaCl . На дифракционных картинах не обнаружено отражений, указывающих на фтор-дефицитные состояния, имеющие упорядоченную структуру.

При дальнейшем усилении облучения (в несколько раз превышающего пороговую плотность тока) на дифракционной картине появляется целое семейство дополнительных отражений (рис. 3в). Они наблюдаются в виде парных отражений вокруг почти всех отражений решетки флюорита. Пары отражений направлены по-прежнему вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Наблюдается сильная асимметрия интенсивности в каждой паре: значительно большую интенсивность имеет отражение, ориентированное по направлению к периферии дифракционной картины, чем отражение, находящееся по ту сторону от дифракционного пятна решетки флюорита, кото-

рое направлено в центральную область. Около дифракционных пятен 440 и $\bar{4}\bar{4}0$ наблюдаются три дополнительных отражения: два по направлению к периферии дифракционной картины и одно по направлению к центральному пятну. Из вида дифракционных картин на рис. 3б следует, что образовавшаяся на начальной стадии облучения оксидная фаза имеет монокристаллическую форму, и ее решетка когерентно связана с решеткой фторидной матрицы.

Сопоставление дополнительных отражений с межплоскостными расстояниями в структурах CaO , SrO , BaO показало, что только отражения, отмеченные стрелками на рис. 3б, 3в, имеют соответствие с существующими в оксидах межплоскостными расстояниями. Ближнее и дальнее от нулевого узла отражения являются соответственно 220 и 440 отражениями решетки оксида. Симметричное расположение дополнительных отражений на рис. 3в относительно отражений флюорита позволяет сделать вывод, что их существование обусловлено вторичной дифракцией отражения 220 оксида на кристаллической решетке фторида.

Дальнейшее увеличение плотности тока (в десятки раз выше пороговой) приводит к появлению дифракционных колец MO (рис. 3г), что свидетельствует об образовании большого количества разориентированных кристаллитов этой фазы и потере когерентного сопряжения решеток оксида и фторида. При интенсивном и продолжительном облучении образца MF_2 в условиях совместно протекающих процессов удаления фтора и окисления металла весь фторид (на толщине в несколько сотен нм) может быть превращен в оксид. Это подтверждается дифракционной картиной на рис. 3д с рефлексами только оксидной фазы.

Схема дифракционной картины с условными обозначениями дифракционных отражений фторида и оксида кальция и отражений двойной дифракции (которая соответствует экспериментальной картине на рис. 3в) представлена на рис. 4. Позиции дополнительных отражений на дифракционной картине определяются суммой вектора отражения 220 оксида и векторов отражений фторида. В рамках процесса последовательной дифракции находит объяснение асимметрия интенсивности дополнительных отражений, расположенных по разные стороны от пятен решетки фторида. Существование отражений, расположенных в сторону периферии дифракционной картины, обусловлено процессом однократного рассеяния отражения 220 оксида на решетке фторида. Существование парного к нему дополнительного отражения, расположенного по другую сторону от узла обратной решетки фторида по направлению к центральной части дифракционной

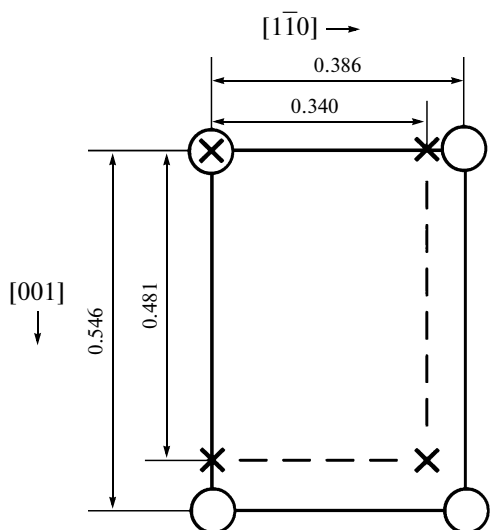


Рис. 5. Схема расположения ионов кальция в CaF_2 (кружки) и CaO (крестики) в прямоугольной ячейке на поверхности с ориентацией (110) . Расстояния в нанометрах.

картины, требует еще одного акта рассеяния на решетке фторида, что существенно снижает интенсивность этого отражения.

Аналогично объясняется значительно меньшая интенсивность пары дополнительных отражений, расположенных около пятен 200 решетки флюорита, в сравнении с интенсивностью пары дополнительных отражений около пятен 111. Обе пары обусловлены процессами последовательного рассеяния. Однако для генерации пары около пятен 111 требуется однократный процесс с участием одного отражения 111, а для пары около отражения 200 требуется либо двукратный процесс с участием 111 отражения, либо однократный с участием отражения 222 с вдвое большей длиной вектора обратной решетки, что и обуславливает малую интенсивность дополнительных отражений около пятен 200 фторида.

Модель сопряжения матричной флюоритовой решетки и выделений оксида. Из картины электронной дифракции на рис. 3в следует, что фторидная фаза находится по отношению к падающему пучку в точной ориентации зоны $[110]$, а оксидная разориентирована относительно этой же ориентации так, что возбуждаются лишь отражения систематического ряда 220, 440 и т.д. Существование такой разориентировки решетки образовавшегося оксида диктуется необходимостью достижения максимального когерентного сопряжения оксида с поверхностью фторидной фазы, имеющей ориентацию (110) . Модель сопряжения рассматривается на примере пары CaF_2 – CaO . Поверхность CaF_2 с ориентацией (110) образована прямоугольной сеткой ионов Ca (кружки,

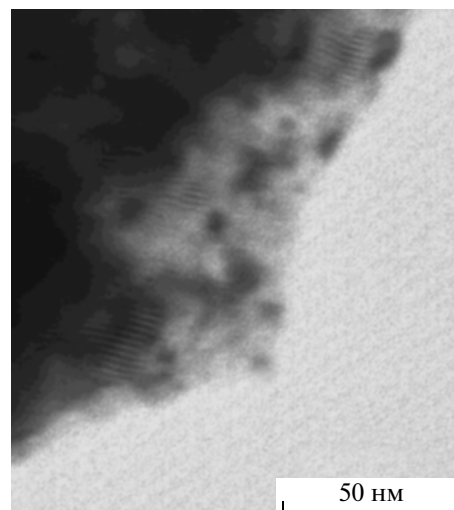


Рис. 6. Муаровый контраст на выделениях BaO в облученном BaF_2 .

рис. 5) и F по направлениям $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Ее периоды составляют $a\sqrt{2}/2 = 0.386$ и 0.546 нм соответственно, где a — параметр кристаллической ячейки CaF_2 . Поверхность (110) CaO состоит из прямоугольной сетки ионов Ca (крестики, рис. 5) и O с периодами 0.340 и 0.481 нм. Так как сопряжение решеток CaF_2 и CaO происходит по ионам Ca , оно достигается наиболее эффективно, если решетки сопрягаются по направлению $[1\bar{1}0]$. В этом направлении достигается минимальная абсолютная разница 0.386 нм (CaF_2) и 0.340 нм (CaO). При ориентировании дифракционной картины CaF_2 в точную ось зоны $[110]$ автоматически будут возбуждаться отражения систематического ряда 220, 440 и т.д. решетки CaO , которые далее испытывают отражения на решетке CaF_2 . Для сопряжения решеток по размерам с большей абсолютной разницей (0.546 нм для CaF_2 и 0.481 нм для CaO) по направлению $[001]$ требуется значительная плотность дислокаций несоответствия. Они вызывают разворот решетки CaO относительно оси $[110]$ на несколько градусов. В результате разворота для всех отражений CaO , кроме отражений систематического ряда 220, 440 и т.д., не будут реализовываться дифракционные условия для возбуждения, что и наблюдается на рис. 3в.

Вид дифракционных картин на рис. 3б, 3в свидетельствует о монокристаллической форме образующейся на начальной стадии облучения оксидной фазы. Высокая степень когерентности кристаллических решеток фторида и оксида подтверждается наблюдениями муарового контраста на выделениях оксидной фазы (рис. 6). Измерение периода осцилляций полос контраста на электронно-микроскопическом изображении на

выделениях ВаО в облученном образце ВаF₂ (рис. 6) дает величину ~2 нм. Это значение хорошо совпадает с теоретическим значением периода осцилляции $d \sim 1.9$ нм муарового контраста, возникающего из-за различия параметров решеток ВаF₂ и ВаО, вычисляемого по формуле $d = d_1 d_2 / (d_1 - d_2)$, где $d_1 = d_{220}(\text{ВаF}_2)$, $d_2 = d_{220}(\text{ВаО})$.

ВЫВОДЫ

Изучено влияние высокоэнергетичного электронного облучения (150 кэВ) в колонне просвечивающего электронного микроскопа на фториды ЩЗЭ СаF₂, SrF₂ и ВаF₂ методами элементного и дифракционного анализов. В результате исследований:

– оценена пороговая плотность электронного пучка ($\sim 2 \times 10^3$ пА/см²), выше которой наблюдается деструкция всех трех фторидов ЩЗЭ;

– обнаружено, что газообразные продукты реакции деструкции MF₂ (фтор или HF) могут скапливаться в облучаемом образце в форме пузырьков диаметром в несколько нанометров, расположенных по прямоугольной сетке с периодом ~ 20 нм;

– выделяющиеся при деструкции металлические ЩЗЭ реагируют с кислородом и парами воды остаточного вакуума, переходя в оксиды (гидроксиды);

– для ВаF₂ при прекращении облучения образовавшийся ВаО переходит в Ва(ОН)₂. Возобновление облучения переводит Ва(ОН)₂ обратно в ВаО;

– на начальной стадии облучения всех MF₂ оксидная фаза имеет монокристаллическую форму, решетка которой с высокой степенью когерентности сопряжена с решеткой матрицы MF₂. Это объясняет муаровый контраст на выделениях ВаО с периодом осцилляций для ~2 нм, отвечающим расчетному из параметров решетки ВаF₂ и ВаО (~1.9 нм);

– при дальнейшем увеличении дозы облучения монокристаллическая оксидная фаза переходит в поликристаллическое состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of Rare Earth Trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000. 520 p.
2. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Fluoride Crystals, Barcelona: Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2001. 460 p.
3. Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.
4. Сульянова Е.А., Щербаков А.П., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 235.
5. Максимов Б.А., Губина Ю.Б., Белоконева Е.Л. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 3. С. 417.
6. Greis O., Haschke J.M. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths/ Eds. Gscheidner K.A., Eyring L.R., Amsterdam; New-York; Oxford: North-Holland Publishing Company, 1982. V. 5. Ch. 45. P. 387.
7. Munos R., Rojas R., Sobolev B.P., Herrero P. // 29-th Reunion bienal Soc. Espanola de Microscopia, Murcia, Spain, Proc. / Eds. Sanchez-Pina M.A. et al. 1999. P. 317.
8. Muray A., Isaacson M., Adesida I. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 4. P. 589.
9. Sherer A., Craighead H.G. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1987. V. 5. P. 374.
10. Knotek M.L., Fielbelman P.J. // Surf. Sci. 1979. V. 90. P. 78.
11. Warf J.C., Cline W.D., Tevebaugh R.D. // Anal. Chem. 1954. V. 26. № 2. P. 2342.
12. Sobolev B.P. // Crystallography Reports. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. 63.
13. Хурш П., Хови А., Николсон П. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов / Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 574 с.
14. Avilov A., Kuligin K., Nicolopoulos S. et al. // Ultramicroscopy. 2007. V. 107. P. 431.
15. Morniroli J.-P. Large-Angle Convergent-Beam Electron Diffraction. Paris: Société Française des Microscopies, 2002. 432 p.
16. Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения: Пер. с англ. М.: Наука, 1986. 320 с.
17. Bontinck W. // Phil. Mag. 1957. V. 2. № 16. P. 561.
18. Nikolaichik V.I. // Phil. Mag. 1993. V. 68. P. 227.
19. Phillips W.L., Hanlon J.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1963. V. 46. № 9. P. 447.
20. Bardsley W., Green G.W. // Brit. J. Appl. Phys. 1965. V. 16. № 6. P. 911.
21. Aronova A.M., Berezikova G.V. // Kristal und Technik. 1979. B. 14. № 2. S. 173.
22. Aronova A.M., Berezikova G.V. // Kristal und Technik. 1980. B. 15. № 5. S. K39.
23. Максимов С.К., Авиллов Ф.С., Соболев Б.П., Эрреро П. // Тез. докл. IX Рос. конф. по электронной микроскопии, Черногловка 28–31 мая 2002. С. 162.
24. Максимов С.К., Авиллов А.С., Соболев Б.П., Эрреро П. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2004. Т. 69. № 10. С. 24.