

20. Грачева И. Е., Мошников В. А., Шилова О. А. Новые материалы с фрактальной структурой // Физика и технология микро- и наносистем: сб. науч. тр.; под общ. ред. В. В. Лучинина. СПб.: Рус. коллекция, 2011. С. 87–105.

I. E. Kononova (Gracheva)

STATE OUTLOOK FUNCTIONAL POROUS NANOMATERIALS WITH HIERARCHICAL STRUCTURE OF THE ORGANIZATION

The results of experiments on the development of functional materials with hierarchical fractal structure were summarized. New perspectives for increasing the sensitivity and selectivity of multisensor systems of electronic nose based on nanomaterials with hierarchical pore structure were shown. Opportunity of carrying out directed sol-gel synthesis of nanostructured composite materials based on nano-sized magnetic metal oxide grains distributed network structures within the silica pores with the hierarchy was established.

Hierarchical structure, porous nanomaterials, metal oxides

УДК 537.226.4:544

В. П. Афанасьев, Н. В. Мухин

КИНЕТИКА СЕГРЕГАЦИИ ОКСИДА СВИНЦА НА ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Предложена нестационарная модель, описывающая макроскопическую диффузию собственных дефектов и их локальные взаимодействия в поликристаллических пленках цирконата-титаната свинца в ходе их температурной обработки. Рассчитаны зависимости состава пленок ЦТС от температуры и времени обработки. Показана возможность концентрационного пересыщения по свинцу на поверхности кристаллитов пленок ЦТС, обладающих высокой текстурой.

Цирконат-титанат свинца, поликристаллические пленки, границы кристаллитов, сегрегация, квазихимические реакции, диффузия дефектов

Разнообразие электрофизических свойств сегнетоэлектрических пленок привело к созданию ряда устройств микро- и наноэлектроники, таких как сегнетоэлектрические элементы памяти, управляемые полем конденсаторные структуры, приемники инфракрасного излучения и т. д. [1]. Использование композитных материалов и структур помогает не только улучшить параметры существующих устройств, но и открыть для них новые сферы применения [2]. Замена однофазной пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС) в тонкопленочном сегнетоэлектрическом конденсаторе на гетерофазную пленку с кристаллитами ЦТС в инородной матрице оксида свинца открывает дорогу к различным оптоэлектронным применениям последних, например, в качестве элементов памяти с оптическим считыванием или фотовольтаических преобразователей [2].

Технология ЦТС отличается разнообразием, обусловленным поисками оптимального решения вопросов получения требуемого состава и структуры тонких пленок. Часто для получения пленок ЦТС используется двухстадийный метод – нанесение на подложку с последующей высокотемпературной обработкой. Относительно высокая миграционная способность свинца при отжиге осложняет задачу формирования пленок с требуемым со-

ставом и свойствами. Отклонения от стехиометрии ЦТС приводят к изменениям кристаллической структуры, фазового состава, природы электрически активных дефектов и, как следствие, электрофизических свойств пленок [3].

В настоящей статье представлены материалы, являющиеся продолжением исследований авторов [2], [4], [5], связанных с получением тонких пленок ЦТС, изучением их структуры, состава, электрофизических свойств в зависимости от условий формирования. Так, в результате исследования состава пленок ЦТС методом малоугловой рентгеновской дифракции было показано [4], что увеличение температуры и времени отжига приводит к появлению включений оксида свинца в пленках ЦТС, что существенным образом изменяет их электрофизические свойства. Вышеуказанные работы ориентированы на решение следующих задач: оптимизация режимов отжига пленок ЦТС, изучение возможностей управления их элементарным и фазовым составом, расширение функциональных возможностей пленок за счет контролируемого изменения соотношения сегнетоэлектрической (ЦТС) и полупроводниковой (PbO) составляющих в гетерофазной системе, повышение воспроизводимости и деградационной устойчивости свойств пленок.

В настоящей статье предлагается кинетическая модель для описания и прогнозирования процессов в пленках ЦТС [4]. На рис. 1, а представлено изображение поперечного сечения поликристаллической пленки ЦТС, полученное методом растровой электронной микроскопии (1 – пленка ЦТС, 2 – нижний структурообразующий слой Pt, 3 – подложка). Из снимка хорошо видно, что пленка ЦТС обладает столбчатой структурой. На рис. 1, б изображено модельное представление поликристаллической пленки ЦТС в виде сверхрешетки, представляющей собой чередующиеся кристаллиты ЦТС и их межкристаллитные границы. Кристаллит пленки ЦТС рассматривается в виде плоскопараллельной пластины, вдоль боковых сторон которой внешние условия однородны и градиенты концентрации отсутствуют. В такой постановке задачи диффузия собственных дефектов носит одномерный характер в направлении, перпендикулярном боковым сторонам кристаллитов, что пригодно для описания сильнотекстурированных пленок ЦТС с вытянутыми кристаллитами. Интересуясь средними характеристиками процесса сегрегации оксида свинца и усредняя по размерам кристаллитов потоки собственных дефектов, идущие на границы, авторы рассматривают кристаллит со средним размером $2L$ и границу между кристаллитами шириной $2l$ (рис. 1, б). При написании квазихимических реакций дефектов [6] в статье используется символика Крегера и Винка [7]: A_A – атом в собственном узле решетки; V_A – вакансия в подрешетке атомов сорта А; A_I – атом А в междоузлии; \bullet – положительный эффективный заряд; $'$ – отрицательный эффективный заряд; \times – нулевой заряд. В формулах использованы следующие величины: a_{PbO} – активность молекул PbO; p_{O_2} – давление кислорода; T – температура; t – время. $C_{V_{Pb}}$, C_{V_O} , $C_{V_{Pb}V_O}$, C_{Pb_I} , n , p – концентрации двукратно ионизированных вакансий по свинцу, кислороду, их нейтральных комплексов, междоузельных ионов свинца, электронов и дырок соответственно. В дальнейших соотношениях в индексах переменных использованы следующие обозначения областей локализации атомов и дефектов: v (volume) – объем кристаллита ЦТС; b (boundary) – межкристаллитная граница.

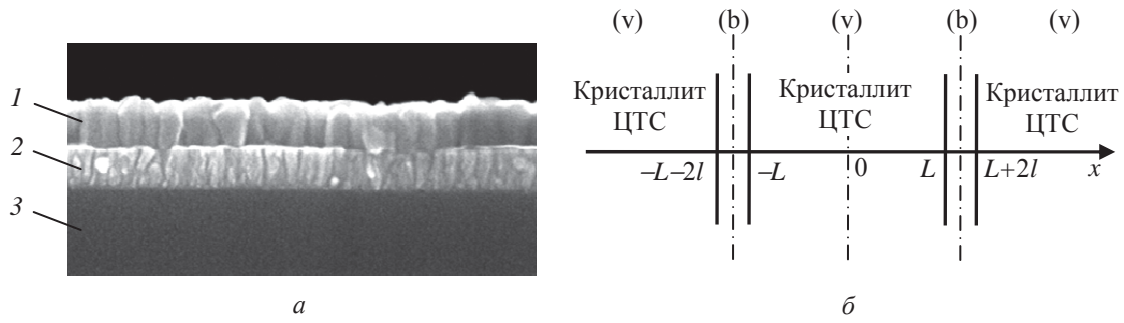


Рис. 1

Согласно [8] доминирующими типами дефектов в ЦТС являются двукратно ионизированные вакансии по свинцу и кислороду (доля нейтральных вакансий очень мала при рассматриваемых температурах), их ассоциаты, дислокации. С учетом макроскопической диффузии дефектов и их локальных взаимодействий систему кинетических уравнений для процессов в кристаллите ЦТС можно записать в виде

$$\frac{\partial C_{V_{Pb}}^v(x, t)}{\partial t} = D_{V_{Pb}}^v \frac{\partial^2 C_{V_{Pb}}^v(x, t)}{\partial x^2} + J(x, t); \quad \frac{\partial C_{V_O}^v(x, t)}{\partial t} = D_{V_O}^v \frac{\partial^2 C_{V_O}^v(x, t)}{\partial x^2} + J(x, t);$$

$$\frac{\partial C_{V_{Pb}V_O}^v(x, t)}{\partial t} = D_{V_{Pb}V_O}^v \frac{\partial^2 C_{V_{Pb}V_O}^v(x, t)}{\partial x^2} - J(x, t) - D_{V_{Pb}V_O}^v \rho_{disl} \left[C_{V_{Pb}V_O}^v(x, t) - \tilde{C}_{V_{Pb}V_O}^v \right];$$

$$J(x, t) = v_{as}^v \left[k_{as}^v C_{V_{Pb}V_O}^v(x, t) - C_{V_{Pb}}^v(x, t) C_{V_O}^v(x, t) \right],$$

где $D_{V_{Pb}}^v$, $D_{V_O}^v$, $D_{V_{Pb}V_O}^v$ – коэффициенты объемной диффузии свинцовых, кислородных вакансий и их ассоциатов; ρ_{disl} – плотность дислокаций в зерне; $\tilde{C}_{V_{Pb}V_O}^v$ – равновесная концентрация ассоциированных вакансий по свинцу и кислороду; v_{as}^v – частота, с которой вакансии объединяются в комплекс; k_{as}^v – константа равновесия реакции $V_{Pb}^{\bullet\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (V_{Pb}V_O)^{\times}$. Используя симметрию задачи, начальные и граничные условия можно записать в виде

$$C_{V_{Pb}}^v(x, t=0) = C_{V_{Pb}}^{v0}; \quad C_{V_O}^v(x, t=0) = C_{V_O}^{v0}; \quad C_{V_{Pb}V_O}^v(x, t=0) = C_{V_{Pb}V_O}^{v0};$$

$$\left. \frac{\partial C_{V_{Pb}}^v}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial C_{V_O}^v}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial C_{V_{Pb}V_O}^v}{\partial x} \right|_{x=0, L} = 0; \quad \frac{C_{V_{Pb}}^b(t)}{C_{V_{Pb}}^v(L, t)} = \alpha_{V_{Pb}}^{vb}, \quad \frac{C_{V_O}^b(t)}{C_{V_O}^v(L, t)} = \alpha_{V_O}^{vb},$$

где $\alpha_{V_{Pb}}^{vb}$, $\alpha_{V_O}^{vb}$ – коэффициенты поверхностной сегрегации [9]. Начальное распределение дефектов в кристаллите ЦТС задавалось однородным. Их начальные концентрации принимались равновесными и находились с помощью закона действующих масс:

$$C_{V_O}^{v0} \cdot n^2 \sqrt{p_{O_2}} = k_{O}^v; C_{V_{Pb}}^{v0} C_{V_O}^{v0} a_{PbO} = k_{PbO}^v; C_{V_{Pb}}^{v0} C_{V_O}^{v0} / C_{V_{Pb}V_O}^{v0} = k_{as}^v; np = k_i^v.$$

Условия при $x = 0$ соответствуют требованию экстремума из-за симметрии задачи. На границе зерна ($x = L$) потоки ассоциатов отсутствуют (модель не предусматривает учет комплексов в границе кристаллитов, так как в нем доминирующими оказываются другие типы дефектов), перераспределение же атомов свинца и кислорода (или их вакансий, что одно и то же) учтено.

Для межкристаллитных границ ЦТС можно записать систему кинетических уравнений следующих типов дефектов: двукратно ионизированных вакансий по свинцу и кислороду, междоузельных ионов свинца, учитывая взаимодействие с кислородом (термообработка пленки осуществляется в кислородсодержащей среде):

$$\left. \frac{dC_{V_{Pb}}^b(t)}{dt} = -\frac{D_{V_{Pb}}^v}{l\alpha_{V_{Pb}}^{vb}} \frac{\partial C_{V_{Pb}}^v(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} + J_{FPb}^b; \quad \frac{dC_{Pb_I}^b(t)}{dt} = J_{FPb}^b;$$

$$\left. \frac{dC_{V_O}^b(t)}{dt} = -\frac{D_{V_O}^v}{l\alpha_{V_O}^{vb}} \frac{\partial C_{V_O}^v(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} + J_O^b; \quad \frac{dn(t)}{dt} = J_O^b + J_i^b; \quad \frac{dp(t)}{dt} = J_i^b;$$

$$J_{FPb}^b = v_{FPb}^b \left[k_{FPb}^b - C_{V_{Pb}}^b C_{Pb_I}^b \right]; \quad J_i^b = v_i^b \left[k_i^b - np \right]; \quad J_O^b = v_O^b \left[k_O^b - C_{V_O}^b n^2 \sqrt{p_{O_2}} \right],$$

где k_{FPb}^b – константа равновесия по Френкелю для реакции $Pb_{Pb}^{\times} \rightleftharpoons V_{Pb}^{\bullet\bullet} + Pb_I^{\bullet\bullet}$; k_i^b – константа равновесия для процессов междоузельного электронно-дырочного разупорядочения; k_O^b – константа равновесия для реакции $O_O^{\times} \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2$; v_{FPb}^b , v_i^b , v_O^b – вероятности соответствующих процессов. Учет междоузельного свинца в границах кристаллитов ЦТС продиктован геометрическим фактором, связанным с большей неупорядоченностью поверхности по сравнению с объемом. Начальные ($t = 0$) и асимптотические ($t \rightarrow \infty$) условия определяются из термодинамических свойств ЦТС. В силу малости l и больших коэффициентов поверхностной диффузии координатное распределение дефектов по толщине межкристаллитной границы не учитывалось. Систему кинетических уравнений завершает требование электрической нейтральности пленки (в объеме ЦТС справедливо соотношение $n, p \ll C_{V_{Pb}}^v$, $C_{V_O}^v$ [8], поэтому n и p в интеграле не записаны):

$$\int_0^L \left(C_{V_{Pb}}^v - C_{V_O}^v \right) dx + l \left(C_{V_{Pb}}^b - C_{V_O}^b - C_{Pb_I}^b + \frac{n-p}{2} \right) = 0.$$

Для расчета состава ЦТС удобно ввести коэффициенты нестехиометрии γ и δ , по Приседскому [8], для $\text{Pb}_{1-\gamma}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_{1-\gamma-\delta}$ с тем существенным отличием, что в данной задаче они будут функциями не только температуры, но также времени и координаты:

$$\gamma^v(x, t, T) = \frac{1}{N^v} \left(C_{\text{V}_{\text{Pb}}}^v + C_{\text{V}_{\text{Pb}}\text{V}_{\text{O}}}^v \right); \quad \gamma^b(t, T) = \frac{1}{N^b} \left(C_{\text{V}_{\text{Pb}}}^b - C_{\text{Pb}_I}^b \right);$$

$$\delta^v(x, t, T) = \frac{1}{N^v} \left(C_{\text{V}_{\text{O}}}^v - C_{\text{V}_{\text{Pb}}}^v \right); \quad \delta^b(t, T) = \frac{1}{N^b} \left(C_{\text{V}_{\text{O}}}^b - C_{\text{V}_{\text{Pb}}}^b + C_{\text{Pb}_I}^b \right),$$

где N^v , N^b – число одноподобных узлов решетки в единице объема кристаллита ЦТС и в межкристаллитной границе соответственно.

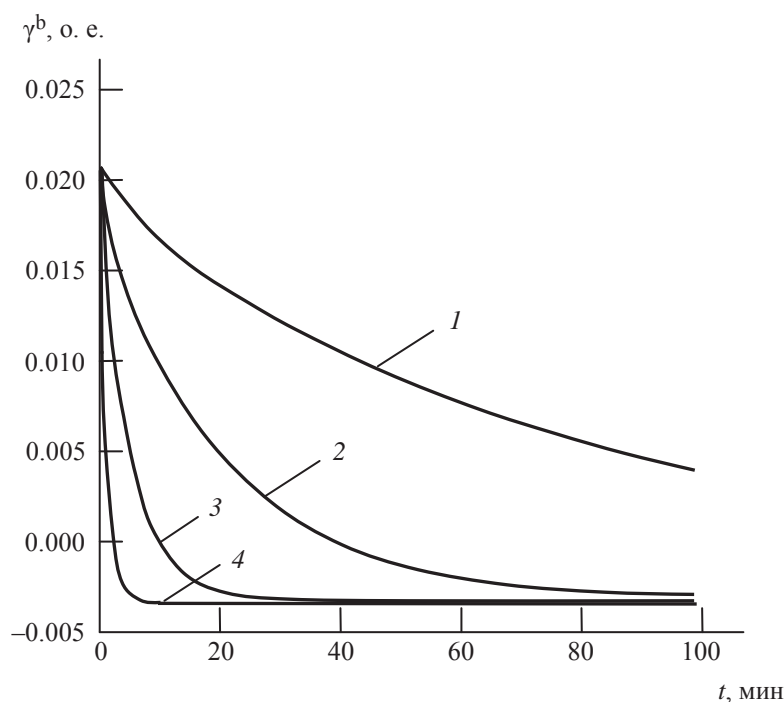


Рис. 2

Расчет системы кинетических уравнений по предложенной модели выполнялся численно. Начальные и конечные концентрации дефектов, константы и вероятности квазихимических реакций определялись из расчетов по статистическим моделям [6] с использованием данных [7], [8]. Моделирование показывает, что вне зависимости от условий термообработки (вариация по температуре осуществлялась в диапазоне от 500 до 700 °C, по давлению кислорода от 10^{-4} до 1 атм) для объема пленки ЦТС знак коэффициентов катионной и анионной нестехиометрии сохраняется: $\gamma^v > 0$, $\delta^v < 0$, т. е. объем пленки ЦТС всегда дефицитен по свинцу и имеет небольшую относительную избыточность по кислороду. Межкристаллитная граница, напротив, может быть как обеднена ($\gamma^b > 0$), так и обогащена ($\gamma^b < 0$) атомами свинца в зависимости от условий термообработки, а также времени процесса. Пример расчета изменения состава по свинцу на границах кристаллитов пленок ЦТС представлен на рис. 2. Временные зависимости состава были рассчитаны для следующих температур (рис. 2): кривая 1 – 520 °C, кривая 2 – 560 °C, кривая 3 – 600 °C, кривая 4 – 640 °C. Принималось, что $2L = 200$ нм, $2l = 5$ нм.

Из рис. 2 видно, что величина γ^b меняет знак. Это означает, что с увеличением времени и температуры обработки пленки ЦТС в ее межкристаллитных границах будет создаваться концентрационное пересыщение по свинцу, которое может инициировать выпадение инородной фазы PbO, что экспериментально наблюдалось авторами настоящей статьи ранее [7]. Вышеуказанному процессу сопутствует насыщение пленки кислородом ($\delta^b < 0$). Следует отдельно отметить, что в данной модели не учтен процесс испарения оксида свинца из пленки ЦТС, что отвечает условию пассивации поверхности пленки ЦТС (например, наличие нанесенных верхних электродов из Pt, при этом поликристаллическая платина относительно хорошо пропускает кислород). Испарение оксида свинца со свободной поверхности пленок ЦТС анализировалось авторами отдельно и опубликовано в [5].

Предложенная модель позволяет прогнозировать кинетику изменения состава поликристаллических пленок ЦТС в широких диапазонах изменения условий термообработки (температура, время, давление кислорода) с учетом размеров кристаллитов и исходной нестехиометрии пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Анна, Ж. М. Трискона; пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
2. Исследование фототока короткого замыкания в конденсаторных структурах на основе гетерофазных пленок цирконата-титаната свинца / К. А. Федоров, В. П. Афанасьев, П. В. Афанасьев, А. А. Петров // Вестн. РГРТУ. 2012. № 4, вып. 42. Ч. 2. С. 43–47.
3. Структурные особенности пленок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца / О. М. Жигалина, К. А. Воротилов, Д. Н. Хмеленин, А. С. Сигов // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 11. С. 17–22.
4. Афанасьев В. П., Мухин Н. В., Чигирев Д. А. Влияние термообработки на свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, осажденных методом высокочастотного магнетронного распыления // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2011. Вып. 6. С. 79–84.
5. Мухин Н. В. Фазовый анализ процессов получения системы оксидов циркония, титана и свинца // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2012. Вып. 5. С. 88–96.
6. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю. Р. Закис, Л. Н. Канторович, Е. А. Котомин и др. Рига: Знание, 1991. 382 с.
7. Sanjeev A., Ramesh R. Point defect chemistry of metal oxide heterostructures // Ann. rev. of materials research. 1998. Vol. 28. P. 463–499.
8. Приседский В. В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики АПВІVOЗ. Донецк: Изд-во Ноулидж, 2011. 268 с.
9. Кинетика зернограничной сегрегации примеси в поликристаллах / В. В. Слезов, Л. Н. Давыдов, О. А. Осмаев, Р. В. Шаповалов // Вопр. атомной науки и техники. 2003. № 3. С. 25–34.

V. P. Afanasjev, N. V. Mukhin

KINETICS OF LEAD OXIDE GRAIN BOUNDARY SEGREGATION IN LEAD ZIRCONATE TITANATE POLYCRYSTALLINE FILMS

A nonstationary model was proposed. The model describes macroscopic diffusion of intrinsic defects and their local interactions in lead zirconate titanate polycrystalline films during the annealing. The composition of PZT films was calculated in dependency on the temperature and the time of annealing. A possibility of the lead supersaturation was shown on crystalline surfaces of high textured PZT films.

Lead zirconate titanate, polycrystalline films, crystalline boundaries, segregation, quasichemical reactions, diffusion of defects