

Управление свойствами твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ посредством внешних воздействий

© И.А. Аверин, Р.М. Печерская

Пензенский государственный университет,
440026 Пенза, Россия

E-mail: micro@diamond.stup.ac.ru

Исследовано воздействие рентгеновского излучения поглощенной дозой $D = (0.5-12) \cdot 10^8$ rad на свойства твердых растворов сегнетокерамики $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ в области составов, близких к морфотропной фазовой границе. Выявлено различное воздействие рентгеновского излучения на электропроводность сегнетокерамики с x от 0.42 до 0.60. На основе эмпирических уравнений и численного метода для твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ установлена количественная взаимосвязь между следующими величинами: состав–поглощенная доза облучения–электропроводность.

PACS: 61.80.Cb, 61.82.-d, 72.20.-i, 81.40.Rs

1. Введение

В связи с интенсивным развитием микро- и нанотехнологий актуальной становится задача исследования электропроводности объемных, пленочных активных диэлектриков и связанных с ней явлений деградации и электрического пробоя.

Особый интерес представляет область вблизи морфотропной фазовой границы, где в равновесии находятся различные фазы [1].

Проведение качественного и количественного анализа сегнетокерамики является важной задачей с точки зрения определения ее структурной модификации, что существенно для выявления свойств и применения сегнетокерамики в элементах функциональной электроники.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между составом твердых растворов сегнетокерамики $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ в области фазового перехода, дозой рентгеновского излучения и электрофизическими свойствами.

2. Методика проведения эксперимента

Качественный и количественный анализ состава твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ проводился на микроанализаторе фирмы „Jeol“. Как показали результаты исследований, состав твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ при комнатной температуре изменялся в диапазоне от $x = 0.42$ до 0.60.

Облучение образцов осуществлялось на установке рентгеновского флуоресцентного анализа ФРА-20Р производства „Carl Zeiss Jena“ с использованием жесткого рентгеновского излучения от трубки с вольфрамовым анодом. Воздействие рентгеновских лучей оценивалось по величине поглощенной дозы излучения в интервале $D = (0.5-12) \cdot 10^8$ rad.

Электропроводность твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ измерялась при постоянном напряжении и контролировалась величиной тока сквозной проводимости.

Для корректной оценки тока сквозной проводимости необходимо учитывать другие составляющие электрического тока, протекающего в различные моменты времени, после приложения постоянного электрического поля. Для многих диэлектриков ток сквозной проводимости устанавливается за время, приблизительно равное 1 min. Поэтому измерения тока сквозной проводимости, протекающего через сегнетокерамические образцы, осуществлялись через 3–5 min.

Ток сквозной проводимости оценивался по величине сопротивления изоляции сегнетокерамики, измеряемого тераомметром. Затем рассчитывалась электропроводность σ (исходя из геометрических размеров образца).

3. Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Следует отметить, что несовершенство технологии получения сегнетокерамики приводит к разбросу электрофизических параметров твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$, вызванному изменением x , что влечет за собой невоспроизводимость выходных параметров приборов на их основе [2]. Поэтому возникает необходимость контролируемого управления электрофизическими свойствами сегнетокерамики, полученной по единой технологии, для стабилизации выходных параметров приборов на ее основе за счет использования внешних воздействий, в первую очередь рентгеновского излучения.

На рис. 1 представлена зависимость электропроводности твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ от состава.

Зависимость $\sigma(x)$ носит линейный характер и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\alpha x), \quad (1)$$

где $\sigma_0 = 4.296 \cdot 10^{-14} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ — электропроводность при x , стремящемся к нулю, $\alpha = 12.997$ — коэффициент, характеризующий материал.

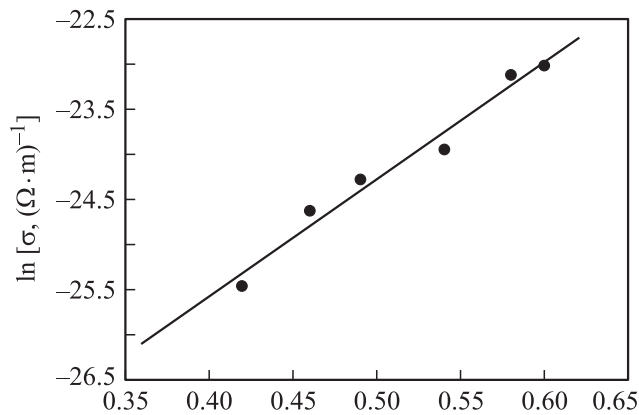
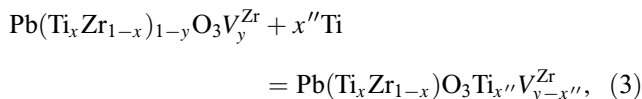
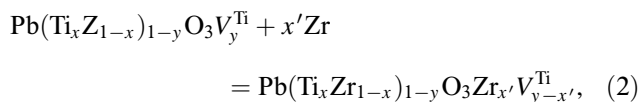


Рис. 1. Зависимость электропроводности необлученных твердых растворов $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ от состава. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошная линия — расчет по формуле (1).

Из анализа рис. 1 следует, что увеличение x в твердых растворах приводит к изменению их электропроводности почти на порядок. Эту закономерность можно объяснить реакциями замещения ионов титана ионами циркония и наоборот, которые протекают в процессе синтеза материала и описываются следующими уравнениями:



где V_y^{Ti} и V_y^{Zr} — соответственно концентрация вакансий в подрешетке титана и циркония.

Согласно (2), образующиеся вакансии в подрешетке титана заполняются ионами циркония, в результате происходит обогащение твердого раствора цирконием и, как следствие этого, уменьшается электропроводность. Заполнение вакансий в подрешетке циркония титаном (3) обуславливает увеличение x , а значит, и электропроводности.

Изменение состава твердого раствора можно выразить через параметры реакций замещения

$$x = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (4)$$

где K_0 — предэкспоненциальный множитель, ΔH — энтальпия реакций замещения, определяемые из $P-T-x$ -диаграммы $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ [3].

В качестве примера далее приведена температурная зависимость для x , соответствующего границе, разделяющей области существования ромбоэдрической и тетрагональной фаз,

$$x = 0.404 \exp\left(\frac{6.94 \cdot 10^{-22}}{kT}\right). \quad (5)$$

Таким образом, система уравнений (2), (3) и эмпирические выражения (1), (4) описывают свойства многокомпонентных сегнетоэлектрических материалов в зависимости от условий синтеза и состава.

Сегнетокерамика на основе твердых растворов $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ с x от 0,42 до 0,60 подвергалась однократному облучению рентгеновскими лучами. Как показали результаты исследования, ход зависимости $\sigma(D)$ определяется исходным составом сегнетокерамики. Существуют три характерные области. Для твердых растворов $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ с $0.52 < x < 0.60$ наблюдается уменьшение электропроводности при росте D , что связано с делением доменов на более мелкие под действием рентгеновского излучения, а следовательно, и с ростом общей высоты потенциальных барьеров, преодолеваемых свободными носителями заряда. Рост электропроводности при увеличении D присущ сегнетокерамике с $0.42 < x < 0.48$, структура которой характеризуется разрастанием доменов под действием рентгеновского излучения и как следствие уменьшением суммарной высоты потенциальных барьеров, преодолеваемых свободными носителями заряда. Стабильная конфигурация доменной структуры характерна для твердых растворов, имеющих состав, близкий к стехиометрическому ($0.48 < x < 0.52$), что обуславливает минимальное значение свободной энергии Гиббса, а следовательно, и устойчивое термодинамическое состояние, слабо подверженное воздействию внешних факторов.

Следует отметить, что отношение максимального и минимального значений электропроводности необлученных образцов составляет примерно 10, тогда как под действием рентгеновского излучения эта величина снижается в 3–7 раз в зависимости от поглощенной дозы излучения. Следовательно, однократное рентгеновское излучение приводит к уменьшению разброса данных по электропроводности сегнетокерамики.

Для описания электропроводности твердых растворов $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ используем уравнение вида

$$\sigma = AD^n \exp\left(-\frac{\varphi_{\text{sum}}}{kT}\right), \quad (6)$$

где A , n — эмпирические коэффициенты, определяющие характер воздействия рентгеновского излучения на величину электропроводности, φ_{sum} — суммарная высота потенциальных барьеров для носителей заряда, проходящих от одного электрода к другому, характеризующая электропроводность сегнетокерамики до облучения. Далее найдены уравнения, описывающие зависимости величин A , φ_{sum} , n от состава твердого раствора $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$. При этом A принимает значения в диапазоне $5.44 \cdot 10^{-6} - 8.46 \cdot 10^3 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}/\text{rad}^n$, $n = -0.06 - 0.07$, $\varphi_{\text{sum}} = 0.36 - 0.82 \text{ eV}$.

На основе экспериментальных результатов произведено моделирование электропроводности сегнетокерамики с различным x вблизи морфотропной границы в зависимости от величины поглощенной дозы излучения с использованием аналитического подхода и численного

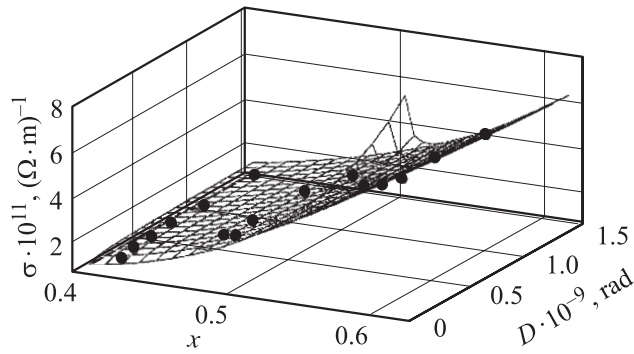


Рис. 2. Зависимость электропроводности твердых растворов сегнетокерамики $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ от состава и поглощенной дозы излучения. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по формуле (6).

метода решения задач — метода Монте-Карло. Программное обеспечение, разработанное в среде программирования Delphi 7, позволяет не только определить электропроводность образцов с различным x в зависимости от поглощенной дозы излучения, но и визуализировать структуру и распределение атомов титана и циркония в структуре исследуемой сегнетокерамики. Исходными данными при этом являются температура и состав твердых растворов сегнетокерамики.

Моделирование процесса изменения электропроводности в результате рентгеновского излучения методом Монте-Карло базируется на случайном числе доменов, образующихся из исходного под действием рентгеновского излучения. В рамках программы производится анализ каждой новой из C конфигураций системы с другим числом доменов, определяемым выражением

$$N_{\text{aft}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{bef}}} \text{Rand}(C), \quad (7)$$

где N_{bef} — число доменов до воздействия.

Суммарная высота потенциальных барьеров в сегнетокерамике с учетом новой конфигурации равна

$$\varphi_{\text{sum}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{aft}}/2} \varphi_0, \quad (8)$$

где φ_0 — высота потенциального барьера между двумя доменами.

Среднее значение электропроводности σ_i^{av} в каждый i -й момент времени из j -реализации с учетом (6) находится по формуле

$$\sigma_i^{\text{av}} = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^N \sigma_j^i. \quad (9)$$

В качестве примера на рис. 2 представлены рассчитанные значения и экспериментальные данные по электропроводности облученных твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ в зависимости от состава.

Наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными, что указывает на справедливость разработанной модели электропроводности.

4. Заключение

Исследована электропроводность облученных твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ из области морфотропной границы. Разработаны модель и программное обеспечение в среде Delphi 7, позволяющие определить значения электропроводности сегнетокерамики $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ в зависимости от поглощенной дозы излучения и состава на основе аналитического и численного методов. Программное обеспечение позволяет также моделировать структурные модификации и распределение атомов титана и циркония в них при различных технологических режимах синтеза и составах сегнетокерамики.

Это дает возможность управлять свойствами сегнетокерамики путем воздействия рентгеновским излучением и получать высококачественные микроэлектронные приборы на ее основе.

Список литературы

- [1] В.А. Исупов. ФТТ **43**, 12, 2166 (2001).
- [2] А.С. Сидоркин, А.С. Сигов, А.М. Ховив, С.О. Яценко, О.Б. Яценко. ФТТ **42**, 4, 727 (2000).
- [3] В. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, N. Y. (1971).