

ДИФФУЗИЯ СЕРЕБРА В ЦИРКОНАТЕ—ТИТАНАТЕ СВИНЦА

Р. Ш. Малкович, Е. А. Скорятина, В. П. Усачева, Т. А. Шаплыгина

1. Цирконат—титанат свинца (ЦТС) — сегнетоэлектрик со структурой перовскита — является одним из материалов, наиболее пригодных для получения слоистых структур, используемых в устройствах памяти [1], а также для изготовления пьезокерамических элементов [2]. При изготовлении таких структур и элементов широкое применение находит серебро [3], в связи с чем исследование диффузии серебра в ЦТС представляет несомненный интерес.

Ранее диффузия серебра в ЦТС исследовалась в работах М. В. Слинкиной и др. [4, 5] на образцах керамики $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3-1$ масс. % Nb_2O_5 , подвергавшейся после прессования спеканию при $1280^\circ C$ и имевшей плотность 95 и 99% от рентгеновской. Источником диффузии служило серебро, адсорбированное из водного раствора $AgNO_3$ [4], или серебряная паста [4, 5]. Температурный интервал исследования при диффузии из адсорбированного слоя $500-700^\circ C$, а из серебряной пасты $650-850^\circ C$. Диффузия исследовалась радиоактивным методом с применением изотопа ^{110m}Ag , профиль которого определялся путем снятия слоев и измерения остаточной активности. Было установлено, что в интервале $500-750^\circ C$ температурная зависимость коэффициента диффузии серебра описывается соотношением

$$D = 0.83 \exp(-1.29 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

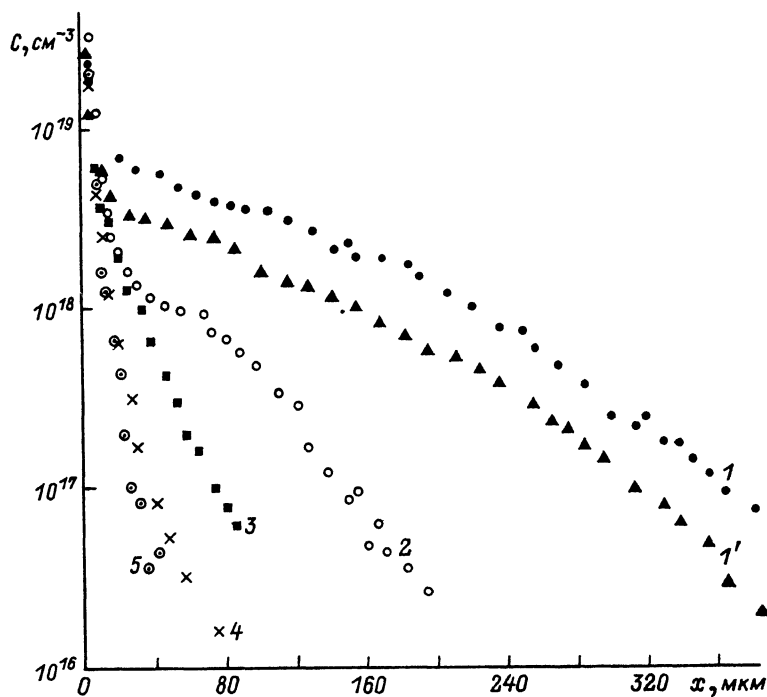


Рис. 1. Концентрационные профили серебра.

$T, ^\circ C$: 1, 1' — 700; 2 — 600; 2, 3 — 500; 4 — 405; 5 — 370. t : 1, 1' — 10 мин; 2 — 30 мин; 3 — 1 ч 10 мин; 4 — 4 ч; 5 — 4 ч 45 мин. Давление прессования (атм): 1 — 5 — 100, 1' — 150. Температура спекания $1200^\circ C$.

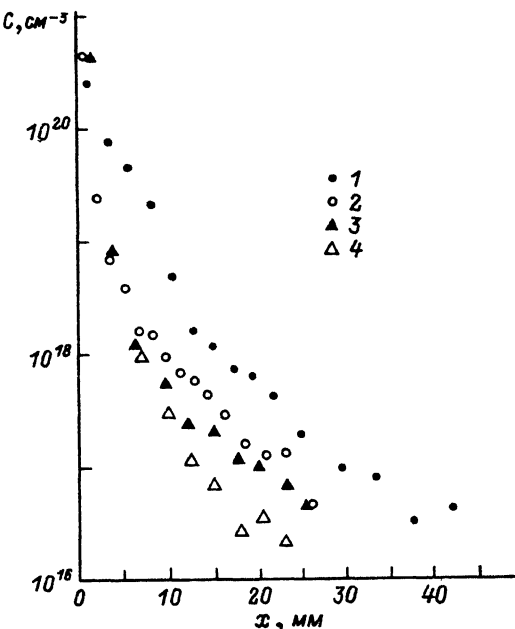


Рис. 2. Влияние добавки PbO на диффузию серебра.

1, 3 — без добавки; 2, 4 — с добавкой. T, °C: 1, 2 — 370; 3, 4 — 275. t: 1, 2 — 4 ч 45 мин; 3, 4 — 24 ч. Температура спекания 1200 °C.

Было также найдено, что предельная концентрация серебра не превышает $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В случае диффузии из адсорбированного слоя наблюдались отклонения от закона Фика, особенно по мере понижения температуры. Было сделано предположение о преимущественном переносе серебра по монокристаллитным границам.

2. Настоящая работа посвящена исследованию диффузии серебра в керамике $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$, синтезированной по обычной технологии [6]. Исходными компонентами служили тщательно гомогенизированные окислы PbO (осч), TiO_2 (осч) и ZrO_2 (хч). Стехиометрическая смесь окислов обжигалась на воздухе при 900

°C в течение 1 ч, а затем вновь растиралась. В отдельных случаях к этой смеси добавлялся окисел PbO (10 вес. %). Из смеси прессовались образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1.5—2 мм (давление прессования 100 и 150 атм). Образцы спекались на воздухе при 1200 и 1280 °C, а затем шлифовались для обеспечения плоскопараллельности торцов (± 2 мкм). Исходником диффузии служил слой металлического серебра, меченного изотопом ^{110m}Ag , напыленный в вакууме на один из торцов образца. По сравнению с работами [4, 5] интервал исследования диффузии был расширен в сторону низких температур: $T = 215 \div 700$ °C. Диффузия проводилась на воздухе в течение времени от 10 мин до 28 ч в зависимости от температуры. Профиль серебра определялся путем сошлифовывания плоскопараллельных слоев (2—10 мкм) и в отличие от [4, 5] измерения активности снятых слоев. В дополнение к указанному исследованию были выполнены также отдельные эксперименты для выяснения влияния на диффузию серебра добавки PbO (при 275 и 370 °C), давления прессования (при 700 °C) и температуры спекания.

3. Как показывают результаты (рис. 1, 2), серебро обладает высокой скоростью диффузии в керамике ЦТС и за сравнительно короткие времена проникает на глубину в несколько десятков или сотен микрон (на уровне $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$). По мере увеличения температуры глубина проникновения увеличивается. В предположении, что диффузия серебра в керамике подчиняется закону Фика, а поверхностная концентрация серебра не меняется со временем $C(0, t) = \text{const} = C_0$ мы воспользовались решением уравнения Фика $C(x, t) = C_0 \text{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$ и, сопоставив с этим решением экспериментальные профили концентрации, известными методами определили значения коэффициента диффузии D. Температурная зависимость коэффициента диффузии (рис. 3) в интервале 370—700 °C может быть описана соотношением

$$D = 0.16 \exp(-1.2 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Найденные нами значения коэффициента диффузии (рис. 3) близки к значениям, полученным в работах [4, 5]. Близки также и значения энергии активации.

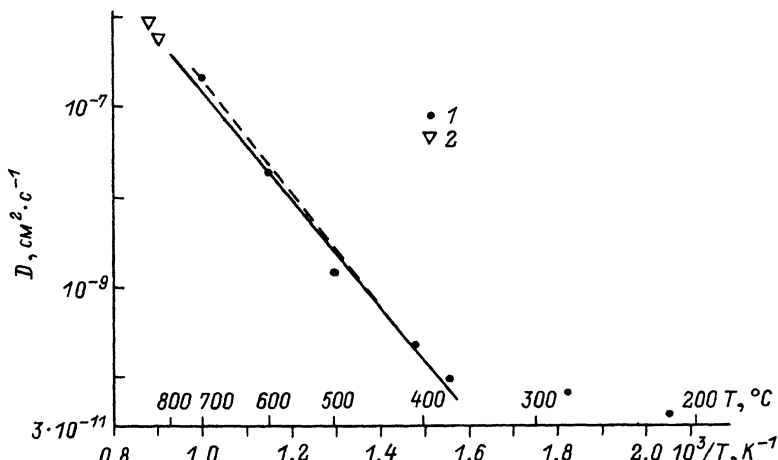


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии серебра в керамике $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$. 1 — наст. раб., 2 — обработка кривых из [4]. Штриховая линия — [5].

Отметим, что, как и в [4], по мере понижения температуры диффузии совпадение между экспериментальными профилями и кривыми erfc ухудшалось. Поверхностная концентрация серебра в исследованном интервале температур $\sim (2 \div 5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ оказалась более низкой, чем в [5] ($\ll 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Изменение стехиометрии керамики (добавление PbO) привело к уменьшению количества серебра, проникшего в объем материала (рис. 2). Увеличение давления при спекании приводит к такому же результату (рис. 1, кривые 1 и 1'). Что касается температуры спекания, то ее изменение, по нашим данным, не влияет однозначным образом на диффузию серебра.

4. Высокая скорость диффузии и сравнительно небольшая величина энергии активации диффузии свидетельствуют, по нашему мнению, о том, что серебро перемещается преимущественно по межкристаллитным прослойкам — по порам и границам зерен керамики. Аналогичное заключение было сделано в работе [5]. Результат опыта по влиянию давления при спекании на профиль концентрации, по нашему мнению, также коррелирует с таким заключением.

Отклонение экспериментальных профилей серебра от кривых erfc , заметно проявляющееся в области низких температур, отражает, на наш взгляд, сложный механизм диффузии серебра в керамике, обусловленный существованием различных диффузионных потоков (диффузия по порам, по границам зерен, по поверхностям пор, через газовую фазу внутри пор [7] и т. д.), а также обменом частиц между этими потоками и уходом серебра из межзеренного пространства в глубь зерен.

Совпадение же экспериментальных профилей серебра с кривыми erfc при высоких температурах обусловлено, по нашему мнению, тем, что в этой области между диффузионными состояниями успевает установиться локальное равновесие. Тем самым становится возможным описание результирующего процесса с помощью одного параметра — эффективного коэффициента диффузии D .

Список литературы

- [1] Lines M. E., Glass A. M. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Oxford, 1977.
- [2] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [3] Глоzman И. А. Пьезокерамика. М.: Энергия, 1972. 338 с.
- [4] Слинкина М. В., Донцов Г. И., Жуковская А. С., Головин В. А., Громов С. А. // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 2. С. 446—447.

- [5] Слинкина М. В., Жуковский В. М., Зиангирова Л. Ш., Донцов Г. И., Жуковская А. С., Кочетыгов В. В. // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 12. С. 2634—2637.
 [6] Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
 [7] Roubort J. L., Rothman S. J., Nan Chen, Mundy J. N. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 7. P. 5489—5497.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе РАН
 Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
 12 февраля 1992 г.

© Физика твердого тела, том 34, № 6, 1992
 Solid State Physics, vol. 34, N 6, 1992

РАСЧЕТ МОДУЛЕЙ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ α -МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОГО МОДЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

В. М. Силонов, О. В. Крисько

Модули всестороннего сжатия являются одной из важных характеристик металлов [1, 2]. Их значения, найденные экспериментально, приведены в [1]. В серии работ Дадженса [3–7] был предложен и апробирован резонансный модельный потенциал (РМП) для благородных металлов. В этих работах было получено удовлетворительное совпадение результатов теоретических расчетов некоторых физических свойств с экспериментальными данными. В [8–11] теория РМП была распространена на расчет ряда электронных свойств α -металлов и их сплавов.

Данная работа посвящена развитию метода РМП. В отличие от [3–7], где использовался энергонезависящий сдвиг в модельном гамилтониане переходного металла, в данной работе рассмотрен случай энергозависящего сдвига. Это позволило расширить сферу применения РМП на переходные металлы с $z_d > 6$. Развитый формализм применен для расчета модулей всестороннего сжатия этих металлов.

В соответствии с [12] модули всестороннего сжатия B могут быть представлены в виде

$$\Omega_a B = F_0 + \Omega_a B_{bs} + \Omega_a B_{es}, \quad (1)$$

где

$$\Omega_a B_{bs} = \Omega_a^2 \frac{d^2 u_{bs}^{str}}{d\Omega_a^2}, \quad (2)$$

$$\Omega_a B_{es} = \Omega_a^2 \frac{d^2 u_{es}}{d\Omega_a^2}, \quad (3)$$

$$F_0 = \lim_{q \rightarrow 0} \left[F_{bs}(q) + \frac{4\pi z_{eff}^2}{\Omega_a q^2} \right], \quad (4)$$

B_{es} и B_{bs} — вторые производные по объему электростатической и зонной энергий металла, u_{bs}^{str} — структурно-зависящая часть зонной энергии, z_{eff} — эффективный заряд. Входящие в эти выражения члены, связанные с энергией зонной структуры, рассчитывались с помощью предложенного в работе метода энергозависящего сдвига.