

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ДВУХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ТИТАНА И КОБАЛЬТА

©2019 Н. Н. Афонин¹✉, В. А. Логачева²

¹Воронежский государственный педагогический университет
ул. Ленина, 86, 394043 Воронеж, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Предложена модель, развивающая теорию Даркена взаимной диффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью, на случай реакционной взаимодиффузии в двухслойной системе, состоящей из поликристаллических фаз оксидов двух металлов и содержащей подвижные и неподвижные компоненты в каждой из фаз. В рамках модели проведён численный анализ экспериментальных концентрационных распределений титана и кобальта в тонкоплёночной системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$, полученных методом резерфордского обратного рассеяния, при отжиге в вакууме. Анализ выявил доминирующую роль диффузии подвижного кобальта в фазу TiO_{2-x} по сравнению с диффузией подвижного титана в фазу Co_{1-y}O и область локализации образования фаз сложных оксидов в окрестности межфазной границы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$.

Ключевые слова: моделирование, реакционная взаимодиффузия, эффект Киркендалла, межфазные границы, поликристаллические пленки, сложные оксиды.

ВВЕДЕНИЕ

Среди химических реакций, происходящих с участием твёрдых тел, экспериментально и теоретически наиболее исследованы два типа – реакции образования интерметаллических соединений и реакции окисления металлов [1]. Характерной особенностью твердофазных реакций является локализация диффузионной зоны на поверхности раздела границы фаз. Они объединены общей особенностью – образующееся химическое соединение, представляющее собой продукт реакции, разделяет фазы исходных реагирующих веществ. Рост промежуточной фазы продукта реакции происходит благодаря диффузии атомов к границе раздела двух материалов и реакциям, которые имеют место на границах и в объёме слоя новой фазы. Как следствие, протекание реакции на развитой стадии обусловлено диффузией реагентов через слой продукта, а кинетика реакции определяется различными механизмами массопереноса и его транспортны-

ми свойствами. Атомные механизмы реакции на границе фаз изучены мало [1, 2].

В [3, 4] исследовали взаимодиффузию и фазообразование в тонкоплёночных поликристаллических системах Fe-TiO₂ и Co-TiO₂. Предложен механизм формирования сложных оксидов металлов не путем послойного роста на межфазной границе раздела (МФГ) металл – оксид, а на границах зёрен по всей толщине плёнки TiO₂ в условиях ограниченной растворимости компонентов. Механизм предполагает глубокую реакционную взаимодиффузию металлов Fe и Co по межзёренным границам в плёнку оксида титана и позволяет описать появление титана в плёнке металлов в результате его высвобождения и обратного потока в свободной форме. Подобный подход может быть применён и к описанию взаимодействия в тонкоплёночной системе, состоящей из поликристаллических оксидов металлов.

Целью настоящей работы является моделирование процесса взаимодействия в тонкоплёночной системе, состоящей из двух поликристаллических оксидов титана и кобальта, включающего

✉ Афонин Николай Николаевич,
e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru



взаимодиффузию и распределённое по глубине системы образование фаз сложных оксидов.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассматривается двухслойная плёночная система, состоящая из оксидов двух металлов - титана (А) и кобальта (В). Полученные изначально в стехиометрическом составе при отжиге в вакууме оксиды становятся нестехиометрическими: основными дефектами в системе нестехиометрических оксидов титана и кобальта $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ будут межузельные катионы металлов Co^{2+} и Ti^{4+} . В отличие от стехиометрического состава в каждом из оксидов металл существует в двух состояниях – частью в неподвижном, связанном с кислородом в соответствующий оксид состоянии – A_t и B_s , и частью в свободном (в виде межузельных катионов) [5], способном к диффузионной миграции состоянии – A_f и B_f .

В процессе вакуумного отжига происходит взаимодиффузия межузельных катионов металлов, находящихся в нестехиометрических оксидах в свободном, способном к миграции состоянии. Если свободный межузельный катион металла В имеет большую подвижность в двухслойной системе нестехиометрических оксидов титана и кобальта, чем свободный межузельный катион металла А, то в результате взаимодиффузии плёнка оксида АО (TiO_{2-x}) будет утолщаться, а плёнка оксида ВО ($Co_{1-y}O$) – утоняться. Таким образом, положив начало системы отсчёта на внешней границе плёнки АО, имеем перемещение межфазной границы $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ вглубь от поверхности плёночной системы вследствие эффекта Киркендалла [6]. При этом структурные фрагменты обоих оксидов, содержащие металлы в иммобилизованном связанном с кислородом состоянии A_t и B_s , будут играть роль инертных меток в опыте Смигельскаса и Киркендалла [6] и эффективно перемещаться вследствие явления взаимодиффузии свободных межузельных катионов металлов A_f и B_f .

В каждой из плёночных фаз системы нестехиометрических оксидов титана и кобальта связанный с кислородом металл может быть замещен вторым металлом (в виду близости их ионных радиусов) и формально служить центром захвата для другого металла. Однако вследствие ограниченной растворимости металлов в кристаллитах [7, 8], такими центрами захвата могут служить межзёренные границы оксидов. Механизм образования сложных оксидов металлов предполагает взаимодиффузию подвижных межузельных катионов металлов A_f и B_f по

межзёренным границам системы $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$, сегрегационный захват (физическую сорбцию) на них с иммобилизацией и последующими химическими реакциями образования фаз сложных оксидов.

Эти реакции носят топохимический характер, происходят в объеме плёнок TiO_{2-x} и $Co_{1-y}O$ в результате диффузионного проникновения в него катионов B_f и A_f соответственно, локализуясь на межзёренных границах, где потери энергии на деформацию связей минимальны, и существует некоторый свободный объем, облегчающий переориентацию реагирующих частиц. При этом один металл замещает только те атомы другого металла, которые находятся на поверхности зёрен его оксида и входят в состав ловушечных центров. Захват металла на ловушки будет происходить до тех пор, пока все они не заполнятся, и, следовательно, не будет переведён в свободную форму весь имеющийся в них другой металл. Таким образом, продукт реакции – сложные оксиды металлов растёт не в виде промежуточного слоя на межфазной границе (МФГ) $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$, а в её окрестности и представляет собой оболочку кристаллитов соответствующих оксидов.

Будем полагать, что концентрация центров захвата (ловушек) на межзёренных границах оксидов прямо пропорциональна концентрации всего связанного с кислородом металла A_t и B_t в фазах TiO_{2-x} и $Co_{1-y}O$ соответственно. Процесс захвата для подвижного катиона металла необратим, происходит с вытеснением второго металла и переводом его в свободное, способное к миграции состояние.

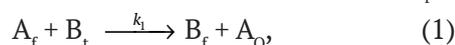
Сложные оксиды титана и кобальта образуются на границах зёрен обоих оксидов в результате противодиффузии катионов путем:

- а) проникновения свободного титана A_f в плёнку оксида кобальта $Co_{1-y}O$ с необратимым захватом на ловушки, концентрация которых прямо пропорциональна концентрации B_t связанного с кислородом неподвижного кобальта;
- б) проникновения свободного кобальта B_f в плёнку оксида титана TiO_{2-x} с необратимым захватом на ловушки, концентрация которых прямо пропорциональна концентрации A_t связанного с кислородом неподвижного титана.

В окрестности МФГ со стороны плёнки оксида титана TiO_{2-x} происходит замещение кобальтом титана на ловушках границ зёрен оксида титана TiO_{2-x} с высвобождением свободного, способного к миграции титана A_f . Аналогично, в окрестности МФГ со стороны плёнки оксида кобальта $Co_{1-y}O$ происходит замещение свобод-

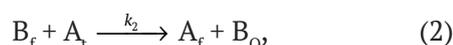
ным титаном A_f кобальта на ловушках границ зёрен оксида кобальта $Co_{1-y}O$ с высвобождением свободного, способного к миграции кобальта B_f . Образовавшиеся в этом процессе свободные катионы металлов присоединяются к подсистеме свободных катионов металлов соответствующих фаз и участвуют в процессе диффузии, в том числе и в фазу оксида другого металла.

Свободные межузельные катионы титана A_f иммобилизуются, захватываясь на зернограничные ловушки в фазе $Co_{1-y}O$. Атомы титана A_o , захваченные на ловушки в фазе $Co_{1-y}O$, способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей, в нашем случае $Co_{1-y}O$, и замене их на связи $A-O$ с замещением B и переходу его в свободные межузельные катионы кобальта B_f :



где A_o - иммобилизованный атом титана, захваченный на зернограничные ловушки в составе оксида кобальта $Co_{1-y}O$, и заменивший кобальт в его структуре, k_1 - константа скорости реакции (1).

Свободные межузельные катионы кобальта B_f иммобилизуются, захватываясь на ловушки в фазе TiO_{2-x} . Атомы кобальта B_o , захваченные на ловушки в фазе AO , способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей $A-O$, и замене их на связи $B-O$ с замещением титана и переходу его в свободные межузельные катионы титана A_f :



где B_o - иммобилизованный атом кобальта, захваченный на зернограничные ловушки в составе оксида титана TiO_{2-x} и заменивший титан в его структуре, k_2 - константа скорости реакции (2).

Необходимо отметить, что значения констант скоростей реакций k_1 и k_2 в (1) и (2) носят эффективный характер. Это обусловлено тем, что вследствие ограниченной растворимости не все связанные с кислородом атомы металла, входящие в состав оксида, будут взаимодействовать с подвижным катионом другого металла, а только выходящие на поверхность зёрен (кристаллитов) и в прилегающей к ней области.

Вступившие в химическую связь с кислородом титан A_o в фазе $Co_{1-y}O$ и кобальт B_o в фазе TiO_{2-x} дают основу для дальнейшего образования сложных оксидов титана и кобальта. Собственные замещённые катионы в фазах $Co_{1-y}O$ и TiO_{2-x} став свободными, способными к миграции, пополняют подсистемы свободных катионов металлов A_f и B_f в соответствующих фазах.

Они частично диффундируют в плёнку соседнего оксида, а оставшиеся в плёнке также служат основой для образования сложных оксидов титана и кобальта.

Как следствие, на поверхности зёрен оксидов титана и кобальта образуется оболочка из сложных оксидов Ti и Co . Образовавшиеся сложные оксиды распределены внутри довольно протяженной реакционной зоны, соизмеримой с толщиной исходной системы $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$. Большая протяженность этой зоны свидетельствует об относительно низкой скорости твердофазной реакции по сравнению со скоростью диффузии подвижных компонентов - свободных катионов A_f и B_f . Образование оксидов происходит в этом случае не путем послойного роста на границе раздела фаз, а по всей толщине плёнок TiO_{2-x} и $Co_{1-y}O$.

В задаче разделяется существование иммобилизованного металла в двух качествах (состояниях) - в составе ловушек своей фазы и в виде захваченного на ловушки в фазе оксида другого металла. Предположение о необратимости процессов захвата - связывания металлов на ловушках в соответствующих фазах предусматривает отдельное описание эффективной миграции **связанных металлов** в двух состояниях, что предполагает введение дополнительно двух уравнений.

Полная концентрация титана C_A в плёночной системе $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ складывается из концентрации свободных межузельных катионов титана C_{Af} связанного с кислородом титана C_{At} в составе ловушек на межзёренных границах его оксида TiO_{2-x} , и концентрации связанного с кислородом титана C_{Ao} захваченного на ловушки в фазе оксида кобальта $Co_{1-y}O$:

$$C_A = C_{Af} + C_{At} + C_{Ao}.$$

Полная концентрация атомов кобальта C_B в плёночной системе $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ представляет сумму концентраций кобальта C_{Bf} находящегося в свободном состоянии, связанного с кислородом кобальта C_{Bt} в составе ловушек на межзёренных границах его оксида $Co_{1-y}O$, и концентрации связанного с кислородом кобальта C_{Bo} , захваченного на ловушки в фазе оксида TiO_{2-x} :

$$C_B = C_{Bf} + C_{Bt} + C_{Bo}.$$

Процесс взаимной диффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью описан Даркеном [9], как результат решения краевой задачи для двух уравнений, содержащих один эффективный коэффициент взаимодиффузии, являющийся линейной комбинацией индиви-

дуальных коэффициентов диффузии компонентов. Основное положение теории [9] связано с отсутствием учета возможных химических превращений в процессе взаимодиффузии и предположением о неизменности мольного объема системы, связанном с изменением его состава. В нашем случае оно обосновано тем, что образование твердых растворов замещения на основе оксидов титана и кобальта происходит на границах зерен при наличии достаточного свободного объема, а также тем, что в твердофазной реакции участвуют только зернограничные атомы металлов, составляющие незначительную долю от всего связанного с кислородом металла в соответствующем оксиде. Поэтому полагаем, что в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ диффузионное перемешивание компонентов, в том числе находящихся в связанном состоянии, также может быть описано с помощью эффективного коэффициента взаимодиффузии.

Рассмотрим уравнения задачи, описывающей взаимодиффузию в плёночной системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$. Реакции (1) и (2) на границах зёрен учитываются с помощью введения кинетических (реакционных) членов.

Свободный (межузельный) титан C_{At} в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ изначально существует в нестехиометрической фазе TiO_{2-x} . Он диффундирует в фазу Co_{1-y}O и исчезает, необратимо захватываясь на ловушках со скоростью, пропорциональной концентрации ловушек V , уменьшая их концентрацию C_{Bt} . Кроме того, свободный (межузельный) титан A_{f} образуется в фазе TiO_{2-x} в результате замещения связанного титана A_{i} свободными катионами кобальта V_{f} (реакция 2) со скоростью, прямо пропорциональной концентрации свободного кобальта C_{Bf} и концентрации находящегося в ловушках связанного титана C_{At} :

$$\frac{\partial C_{\text{At}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{\text{At}}}{\partial x} \right) - k_1(C_{\text{Bt}} \cdot C_{\text{At}}) + k_2(C_{\text{Bf}} \cdot C_{\text{At}}). \quad (3)$$

Связанный с кислородом титан в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ пребывает в двух качествах: в виде части C_{At} , входящей в состав ловушек на межзёренных границах оксида TiO_{2-x} , и в виде части C_{AO} , захваченной в фазе Co_{1-y}O . Таким образом, для полной концентрации иммобилизованного кобальта имеем: $C_{\text{A}} = C_{\text{At}} + C_{\text{AO}}$.

Часть концентрации связанного титана C_{At} , входящая в состав ловушек на межзёренных границах оксида TiO_{2-x} , уменьшается в процессе захвата подходящего свободного кобальта V_{f} на ловушки в фазе TiO_{2-x} со скоростью прямо про-

порциональной концентрации свободного кобальта C_{Bf} и концентрации связанного в ловушки титана C_{At} :

$$\frac{\partial C_{\text{At}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{\text{At}}}{\partial x} \right) - k_2(C_{\text{Bf}} \cdot C_{\text{At}}). \quad (4)$$

Часть иммобилизованного титана C_{AO} , захваченная на ловушки в фазе Co_{1-y}O , увеличивается с учётом захвата титана на зернограничных ловушках в фазе Co_{1-y}O и замены кобальта в его структуре со скоростью, прямо пропорциональной концентрации ловушек C_{Bt} в Co_{1-y}O и свободного титана C_{Af} :

$$\frac{\partial C_{\text{AO}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{\text{AO}}}{\partial x} \right) + k_1(C_{\text{Bt}} \cdot C_{\text{Af}}). \quad (5)$$

Свободный кобальт C_{Bf} в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ изначально существует в нестехиометрической фазе Co_{1-y}O . Он диффундирует в фазу TiO_{2-x} и исчезает, необратимо захватываясь на ловушках со скоростью, пропорциональной концентрации самих ловушек C_{At} и концентрации свободного кобальта C_{Bf} . Кроме того, свободный кобальт C_{Bf} образуется в фазе Co_{1-y}O в результате реакции захвата свободного титана C_{Af} (1) со скоростью, прямо пропорциональной концентрации ловушек C_{Bt} (связанного с кислородом кобальта) в фазе Co_{1-y}O и подходящего к ним свободного титана C_{Af} :

$$\frac{\partial C_{\text{Bf}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{\text{Bf}}}{\partial x} \right) + k_1(C_{\text{Bt}} \cdot C_{\text{Af}}) - k_2(C_{\text{Bf}} \cdot C_{\text{At}}), \quad (6)$$

Связанный с кислородом кобальт в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ (концентрация ловушечных центров) пребывает в двух качествах: в виде иммобилизованной части кобальта V_{t} , входящей в состав ловушек на межзёренных границах оксида Co_{1-y}O и в виде иммобилизованной части кобальта V_{o} , захваченной в фазе TiO_{2-x} . Таким образом, для полной концентрации иммобилизованного кобальта имеем: $C_{\text{B}} = C_{\text{Bt}} + C_{\text{Bo}}$.

Скорость уменьшения концентрации ловушечной части C_{Bt} иммобилизованного кобальта прямо пропорциональна концентрации самих ловушек кобальта C_{Bt} и концентрации подходящего к ним свободного титана C_{A} :

$$\frac{\partial C_{\text{Bt}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{\text{Bt}}}{\partial x} \right) - k_1(C_{\text{Bt}} \cdot C_{\text{A}}). \quad (7)$$

Скорость увеличения части кобальта C_{Bo} , захваченной в фазе TiO_{2-x} , будет прямо пропорциональна концентрации ловушек C_{At} в фазе TiO_{2-x} (т. е. концентрации связанного с кислородом титана в фазе TiO_{2-x}) и концентрации свободного кобальта C_{Bf} :

$$\frac{\partial C_{\text{BO}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{\text{BO}}}{\partial x} \right) + k_2 (C_{\text{At}} \cdot C_{\text{Bf}}). \quad (8)$$

Эффективный коэффициент взаимодиффузии D^* в нашем случае имеет вид:

$$D^* = \frac{D_A C_B + D_B C_A}{C_t}, \quad (9)$$

где D_A и D_B – индивидуальные коэффициенты диффузии подвижных титана и кобальта соответственно, $C_t = C_A + C_B$ – общая концентрация компонентов системы.

На границах плёночной системы $\text{TiO}_{2-x}\text{–Co}_{1-y}\text{O}$ для концентрации C всех рассматриваемых компонентов полагалось условие отражения:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и } x = L. \quad (10)$$

Начальными условиями для уравнений (3)–(8) при моделировании перераспределения компонентов в процессе вакуумного отжига являются:

$$C_{\text{At}}(x, 0) = N_{\text{SA}}, C_{\text{Af}}(x, 0) = r_1 \cdot N_{\text{SA}}, C_{\text{Bf}}(x, 0) = 0 \text{ при } 0 \leq x \leq h, \quad (11)$$

$$C_{\text{Bt}}(x, 0) = N_{\text{SB}}, C_{\text{At}}(x, 0) = 0, C_{\text{Bf}}(x, 0) = r_2 \cdot N_{\text{SB}} \text{ при } h < x \leq L, \quad (12)$$

$$C_{\text{AO}}(x, 0) = C_{\text{BO}}(x, 0) = 0 \text{ при всех } 0 \leq x \leq L, \quad (13)$$

где h – толщина пленки TiO_{2-x} , L – толщина слоистой системы $\text{TiO}_{2-x}\text{–Co}_{1-y}\text{O}$, N_{SA} и N_{SB} – собственная концентрация атомов металла в оксиде: $N_{\text{SA}} = 3.20 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для оксида титана и $N_{\text{SB}} = 5.18 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для оксида кобальта; r_1 и r_2 – доли подвижной части металлов в оксиде титана и оксиде кобальта соответственно.

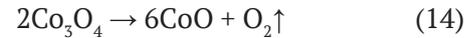
Система уравнений (3)–(8) с концентрационно зависимым эффективным коэффициентом взаимодиффузии (9) решалась численно методом факторизации с использованием консервативных неявных разностных схем [10].

Параметрами модели являлись: индивидуальные коэффициенты диффузии металлов, константы скорости реакции замещения k_1 и k_2 (1, 2), индивидуальные коэффициенты диффузии металлов D_A , D_B и доли их подвижных компонентов r_1 и r_2 .

Результаты расчета и сравнение с экспериментом

В условиях нашего эксперимента по методике, описанной в [11], на плёнку, состоящую из оксидов кобальта Co_3O_4 и CoO ($d \sim 250 \text{ nm}$), методом магнетронного распыления наносилась плёнка титана ($d \sim 50 \text{ nm}$). В процессе последующего вакуумного отжига (в интервале температур 673–873 К) кислород, образующийся в

результате диссоциации Co_3O_4 , из плёнки оксида кобальта достаточно быстро уходит в вакуум, окисляя титан:



Формируется двухслойная пленочная система $\text{TiO}_2\text{–CoO}$, время образования которой мало по сравнению со временем вакуумного отжига (30 минут). Поэтому практически в процессе всего вакуумного отжига мы рассматриваем взаимодействие не в системе металл – оксид: Ti–CoO , а в системе плёночных оксидов $\text{TiO}_2\text{–CoO}$.

В результате вакуумного отжига при $T = 673 \text{ K}$ и $P = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ образуются нестехиометрические оксиды титана и кобальта. В рутиле при давлениях, близких к атмосферному, доминируют двухзарядные кислородные вакансии, в то время как при давлении ниже атмосферного на нижнем пределе области гомогенности основными дефектами являются междоузельные ионы титана. Нестехиометрический оксид кобальта CoO (обладает структурой NaCl) имеет дефицит металла Co_{1-y}O , что соответствует образованию однозарядных катионных вакансий, которые доминируют при избытке кислорода ($y > 0$). При низких давлениях кислорода ($y < 0$) доминирующий дефект – ионы кобальта в междоузлиях [5].

Методом РФА обнаружено, что вакуумный отжиг при $T = 1073 \text{ K}$ привел к формированию сложного оксида CoTiO_3 кубической структуры без образования промежуточного слоя, разделяющего плёнки TiO_2 и CoO . Вероятным механизмом фазообразования являются зернограничная диффузия металлов и топохимические реакции на границах зёрен оксидов, так как на них потери энергии на деформацию связей минимальны, и существует некоторый свободный объём, облегчающий переориентацию реагирующих частиц [11].

На рисунке представлены расчётные распределения по глубине системы $\text{TiO}_{2-x}\text{–Co}_{1-y}\text{O}$ относительных суммарных концентраций C (1, 1'), подвижных (2, 2') и связанных с кислородом металлов (3, 3') титана (1–3) и кобальта (1'–3') в сравнении с результатами эксперимента [11]. Как видно из рисунка, расчётные суммарные концентрации титана и кобальта достаточно хорошо соответствуют экспериментальным, полученным методом резерфордского обратного рассеяния (РОР). Утолщение фазы TiO_{2-x} и продвижение МФГ $\text{TiO}_{2-x}\text{–Co}_{1-y}\text{O}$ в сторону фазы Co_{1-y}O свидетельствует о доминирующей диффузии подвижного кобальта в фазу TiO_{2-x} по срав-

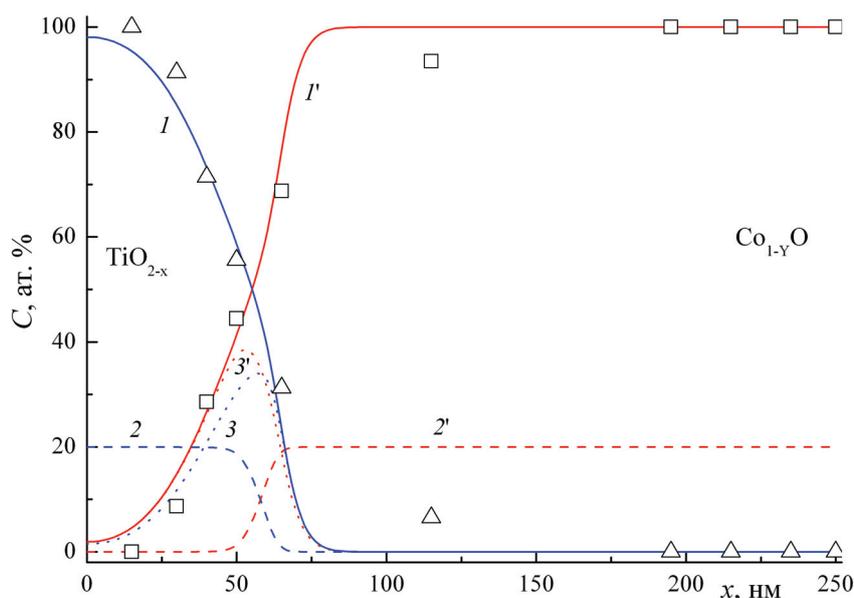


Рис. Распределения по глубине системы $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ относительных суммарных концентраций C ($1, 1'$), подвижных ($2, 2'$) и связанных с кислородом металлов ($3, 3'$): титана, захваченного на ловушки в фазе оксида кобальта Co_{1-y}O (3) и кобальта, захваченного на ловушки в фазе оксида TiO_{2-x} ($3'$). Температура отжига 500°C , время, 30 мин: Точки – эксперимент (метод РОР) [11], кривые – расчёт при $D_A = 6.0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_B = 1.4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k_1 = 1.0 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$, $k_2 = 1.0 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{s}$, $r_1 = r_2 = 0.2$

[Fig.] Distributions over the depth of the $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ system of the relative total concentrations of C ($1, 1'$), mobile ($2, 2'$) and oxygen-bound metals ($3, 3'$): titanium trapped in the phase cobalt oxide Co_{1-y}O (3) and cobalt trapped in the TiO_{2-x} ($3'$) oxide phase. Annealing temperature 500°C , time, 30 min: Points – experiment (RBS method) [11], curves – calculation at $D_A = 6.0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_B = 1.4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k_1 = 1.0 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$, $k_2 = 1.0 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{s}$, $r_1 = r_2 = 0.2$

нению с диффузией подвижного титана в фазу Co_{1-y}O . Концентрационные распределения титана, захваченного на ловушки в фазе оксида кобальта Co_{1-y}O (3) и кобальта, захваченного на ловушки в фазе оксида TiO_{2-x} ($3'$) в окрестности МФГ характеризуют область фазообразования сложных оксидов кобальта и титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель, развивающая теорию Даркена взаимной диффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью, на случай реакционной взаимодиффузии в двухслойной системе, состоящей из поликристаллических фаз оксидов двух металлов и содержащей подвижные и неподвижные компоненты в каждой из фаз.

Модель предусматривает существование иммобилизованного металла в двух состояниях – в составе ловушек своей фазы и в виде захваченного на ловушки в фазе оксида другого металла. Взаимодиффузия подвижной компоненты металлов в фазы соседних оксидов с последующим захватом на ловушечные центры, содержа-

щие окисленные атомы соответствующей фазы, служит основой для образования фаз сложных оксидов. Рассмотрена постановка краевой задачи модели.

В рамках модели проведён численный анализ экспериментальных концентрационных распределений титана и кобальта в тонкоплёночной системе $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$, полученных методом РОР. Анализ выявил доминирующую роль диффузии подвижного кобальта в фазу TiO_{2-x} по сравнению с диффузией подвижного титана в фазу Co_{1-y}O и область локализации образования фаз сложных оксидов в окрестности межфазной границы $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботин В. Н. *Физическая химия твёрдого тела*. М.: Химия, 1982, 320 с.
2. Третьяков Ю. Д. *Твердофазные реакции*. М.: Химия, 1978, 360 с.

3. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Взаимодиффузия и фазообразование в тонкопленочной системе Fe-TiO₂ // *ФТП*, 2017, т. 51(10), с. 1351–1356. DOI: 10.21883/ФТП.2017.10.45012.8531
4. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Модификация кобальтом тонких пленок рутила при магнетронном распылении и вакуумном отжиге // *ЖТФ*, 2018, т. 88(4), с. 621–627. DOI: 10.21883/ЖТФ.2018.04.45734.2436
5. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975, 396 с.
6. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc Diffusion in alpha brass // *Trans. AIME*, 1947, v. 171, pp. 130–142.
7. Chambers S. A., Thevuthasan S., Farrow R. F. C., Marks R. F., Thiele J. U., Folks L., Samant M. G., Kellock A. J., Ruzycki N., Ederer D. L., Diebold U. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO₂ anatase // *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v. 79, pp. 3467–3469. DOI: 10.1063/1.1420434
8. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma H. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide // *Science*, 2001, v. 291, pp. 854–856. DOI: 10.1126/science.1056186
9. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems // *Trans. AMIE*, 1948, v. 175, pp. 184–190.
10. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977, 656 с.
11. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Герасименко Ю. А., Долгополова Э. А., Ховив А. М. Взаимодействие кобальта и титана с тонкими плёнками их оксидов в процессе вакуумного отжига // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15(3), с. 232–237. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/902/984>

UDC 537.226

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1157

Received 17.07.2019

Accepted 15.08.2019

MODELING OF INTERDIFFUSION AND PHASE FORMATION IN THE THIN-FILM TWO-LAYER SYSTEM OF POLYCRYSTALLINE OXIDES TITANIUM AND COBALT

©2019 N. N. Afonin¹✉, V. A. Logacheva²¹Voronezh State Pedagogical University

86, Lenina str., 394043 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. A model of reactive interdiffusion in a bilayer system of polycrystalline oxides of two metals with moving and stationary components in each phase is proposed. The model develops Darken theory of interdiffusion in a binary system with unlimited solubility.

Results. The model provides for the existence of an immobilized metal in two states – in the composition of the traps of its phase and in the form of the oxide of another metal trapped in the trap in the phase. The interdiffusion of the mobile component of metals into phases of neighboring oxides with subsequent capture to trap centers serves as the basis for the formation of phases of complex oxides. The formulation of the boundary-value problem of the model is considered.

Conclusions. Within the framework of the model, a numerical analysis of the experimental concentration distributions of titanium and cobalt in the TiO_{2-x}–Co_{1-y}O thin-film system obtained by the Rutherford backscattering method was performed. The analysis revealed the dominant role of the diffusion of mobile cobalt into the TiO_{2-x} phase compared with the diffusion of mobile titanium into the Co_{1-y}O phase and the region of localization of the formation of complex oxide phases in the vicinity of the TiO_{2-x}–Co_{1-y}O interface.

Keywords: modeling, reaction interdiffusion, Kirkendall effect, interphase boundaries, polycrystalline films, complex oxides.

✉ Afonin Nikolay N., e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Chebotin V. N. *Fizicheskaya khimiya tverdogo tela* [Physical chemistry of a solid body]. M.: Khimiya Publ., 1982, 320 p. (in Russ.)
2. Tretyakov Yu. D. *Tverdofaznye reaktsii* [Solid phase reactions]. M.: Khimiya Publ., 1978, 360 p. (in Russ.)
3. Afonin N. N., Logacheva V. A. Interdiffusion and phase formation in the Fe–TiO₂ thin-film system. *Semiconductors*, 2017, v. 51(10), pp. 1300–1305. DOI: 10.1134/S1063782617100025
4. Afonin N. N., Logacheva V. A. Cobalt modification of thin rutile films magnetron-sputtered in vacuum technical. *Technical Physics*, 2018, v. 63(4), pp. 605–611. DOI: 10.1134/S1063784218040023
5. Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. Wiley-Interscience, 1972, 382 p.
6. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc Diffusion in alpha brass. *Trans. AIME*, 1947, v. 171, pp. 130–142.
7. Chambers S. A., Thevuthasan S., Farrow R. F. C., Marks R. F., Thiele J. U., Folks L., Samant M. G., Kellock A. J., Ruzycki N., Ederer D. L., Diebold U. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO₂ anatase. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v. 79, pp. 3467–3469. DOI: 10.1063/1.1420434
8. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinumaet H. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 2001, v. 291, pp. 854–856. DOI: 10.1126/science.1056186
9. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. AMIE*, 1948, v. 175, pp. 184–190.
10. Samarsky A. A. [Theory of difference schemes]. M.: Nauka Publ., 1977, 656 c. (in Russ.)
11. Afonin N. N., Logacheva V. A., Gerasimenko Yu. A., Dolgopolova E. A., Khoviv A. M. Interaction of cobalt and titanium with thin films of their oxides during vacuum annealing // [Condensed Matter and Interphase], 2013, v. 15 (3), p. 232-237. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/902/984> (in Russ.)

Афонин Николай Николаевич – д. х. н., профессор, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nafonin@vspu.ac.ru. ORCID iD 0000-0002-9163-744X.

Логачева Вера Алексеевна – к. х. н., с. н. с., Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kcmf@main.vsu.ru. ORCID iD 0000-0002-2296-8069.

Afonin Nikolay N. – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nafonin@vspu.ac.ru. ORCID iD 0000-0002-9163-744X.

Logachova Vera A. – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kcmf@main.vsu.ru. ORCID iD 0000-0002-2296-8069.