

УДК 539.234+546.87

І.М. Черненко, К.В. Часовський, В.Ф. Катков
Стабілізація δ -фази плівок Bi_2O_3 при 300 К

*Дніпропетровський національний університет,
вул. Наукова, 6/13, м. Дніпропетровськ, 49050*

Плівки α , β , δ і аморфної модифікації одержували при фіксованих значеннях парціального тиску кисню, струмі магнетрона і температурі підкладки. Товщину плівок визначали інтерференційним методом. Структура і переважна орієнтація отриманих плівок визначена рентгенофазовим аналізом на установці ДРОН-2.0 у CoK_α випромінюванні.

Ключові слова: модифікація, мішень, магнетрон, іонно-плазмовий, розпилення, текстура.

Стаття поступила до редакції 13.06.2002; прийнята до друку 21.09.2002

Поліморфізм оксиду вісмуту сполуки Bi_2O_3 неодноразово був раніше вивчений як за допомогою методів високотемпературного структурного аналізу, так і при вимірі його температурної залежності провідності [1]. В даний час відомі α , β , γ і δ модифікації оксиду вісмуту Bi_2O_3 [2,3]. Моноклінна α -модифікація стабільна й існує аж до температури 1002 К. При цій температурі відбувається фазовий перехід у кубічну гранецентровану δ -модифікацію, що існує аж до температури плавлення 1097 К. Метастабільні модифікації утворюються при охолодженні з розплаву. Тетрагональна β -модифікація утворюється при охолодженні при 923 К. Кубічну γ -модифікацію отримують при охолодженні нижче 912 К. Звичайно при довільній температурі в області 923-663 К відбувається фазовий перехід метастабільних модифікацій у стабільну α -фазу.

Bi_2O_3 . Пов'язано це, у першу чергу, з її участю в утворенні матеріалів з високотемпературною надпровідністю [5], її складними магнітними властивостями [6], рекордною суперіонною провідністю [7], а також її важливою роллю в утворенні варисторних керамік з високим коефіцієнтом нелінійності вольт-амперної характеристики [8].

З погляду мікрофізики плівки оксиду вісмуту можуть становити особливий інтерес, оскільки оптичні й електричні властивості можуть відрізнятися для мікро- і макроструктур.

Одержання плівок оксиду вісмуту найбільш простим методом термічного напилювання досить складно здійснити через те, що розплавлений оксид вісмуту атакується практично будь-яким матеріалом тигля. Термічне окислювання плівок чистого вісмуту приводить до появи плівок із сумішшю різних

Таблиця 1

Параметри напилювання аморфної, α , β , і δ модифікацій оксиду вісмуту

| Структура | Струм магнетрона, мА | Температура підкладки, К | Парціальний тиск кисню, Па | Швидкість напилювання, Å/с | Колір |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|------------|
| аморфна | 40-90 | 300 | 0.27-1.2 | 5-15 | жовтий |
| $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ | 40 | 300 | 1.2 | 15 | коричневий |
| $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ | 80 | 450 | 0.27 | 5 | жовтий |
| $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ | 80 | 450 | 0.8 | 20 | жовтий |

У роботі [4] спостерігали електронну провідність р-типу в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При утворенні високотемпературної δ -модифікації виявляється збільшення провідності на три порядки, що зв'язано з її високою іонною провідністю. β і γ -модифікації також іоннопровідні, однак їхня провідність на кілька порядків нижче високотемпературної δ -модифікації.

Зараз знову повертається інтерес до сполуки

фазових сполук. Найбільш прийнятними для одержання плівок оксиду вісмуту виявилися методи реактивного іонно-плазмового розпилення [9,10], активованого реактивного розпилення [11]. Ці методи дозволяють одержувати плівки Bi_2O_3 різних фазових сполук.

У таблиці 1 приведені параметри напилювання аморфної, α , β , і δ модифікацій оксиду вісмуту.

Видно, що аморфний Bi_2O_3 одержували при будь-яких струмах магнетрона, у всьому діапазоні парціальних тисків кисню при осадженні на

були матові і мали жовтий відтінок. Плівки $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ завжди одержували при швидкостях осадження в $15 \text{ \AA}/\text{с}$ і парціальному тиску кисню $0,8 \text{ Па}$. Ці плівки

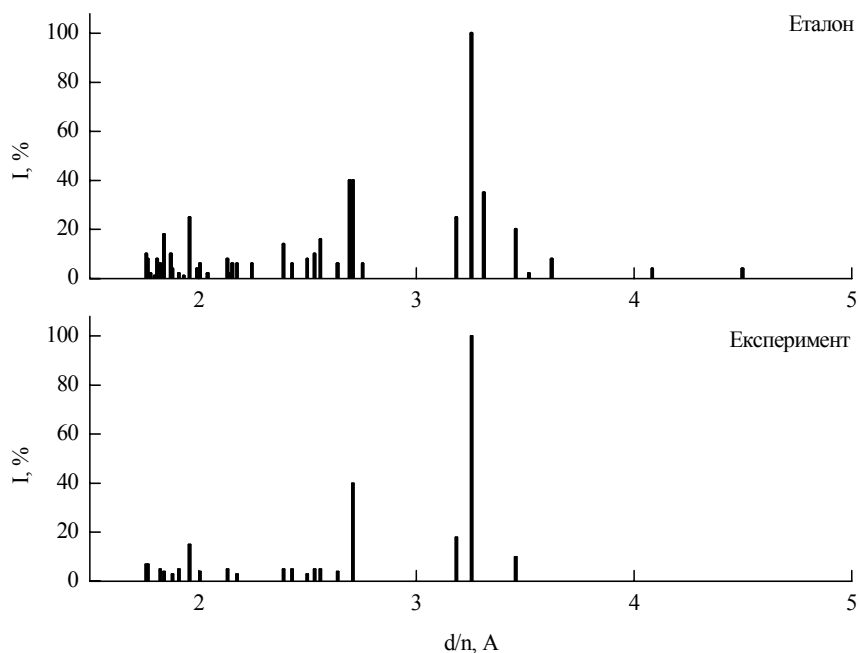


Рис. 1. Дифрактограма плівок $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

підкладку, що не нагрівається. Ці плівки були жовтого відтінку. При максимальній швидкості осадження в $20 \text{ \AA}/\text{с}$, температурі підкладки 450 К й

мали коричневий відтінок.

Для всіх отриманих плівок точно збіглися значення кутів, при яких спостерігали максимуми

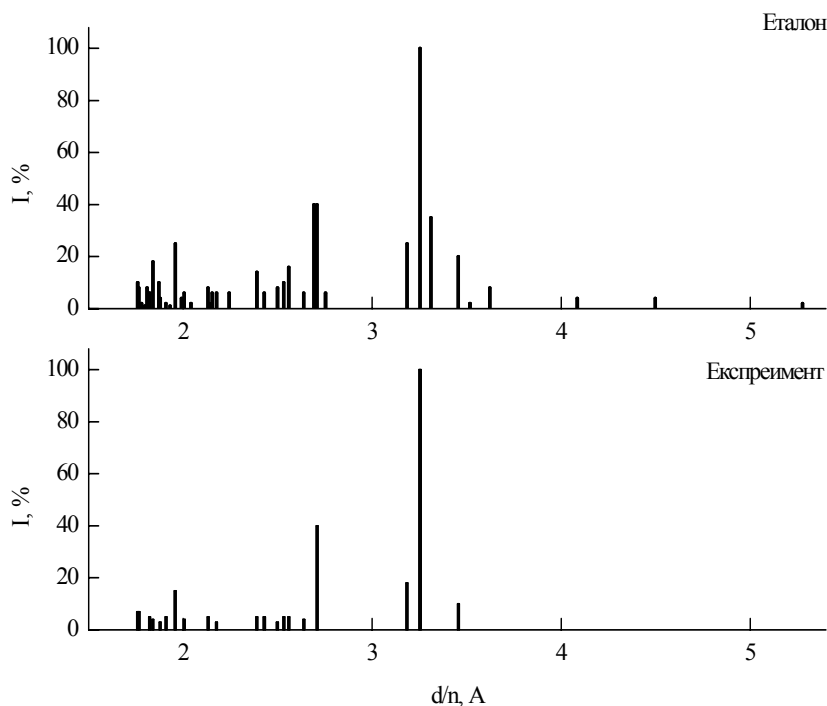


Рис. 2. Дифрактограма плівок $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

парціальному тиску кисню $0,8 \text{ Па}$ стабільно одержували безбарвні плівки α -модифікації оксиду вісмуту. Плівки $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ одержували при тій же температурі підкладки 450 К , але інших швидкостях осадження $5 \text{ \AA}/\text{с}$ і парціальному тиску кисню $0,27 \text{ Па}$,

інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання й обчислені для них міжплощинні відстані. Це свідчить про те, що отримані плівки мають структуру α , β , і $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Відсутність деяких максимумів говорить про існування текстури в

отриманих плівках.

На рис. 1 зображена дифрактограма для плівок β - Bi_2O_3 на якій зображена залежність інтенсивності розсіювання від меж площинної відстані. При порівнянні інтенсивності розсіювання від отриманих плівок з еталонними значеннями таблиць ASTM можна помітити, що плівки β - Bi_2O_3 полікристалічні і мають переважну орієнтацію в площині [201].

З дифрактограми зображеної на рис. 2 можна визначити, що отримані плівки α - Bi_2O_3 полі-

переважну орієнтацію в площині [111].

Плівки аморфного, α і β оксиду вісмуту були раніше отримані методами реактивного розпилення й активованого реактивного розпилення [9-12]. А плівки δ - Bi_2O_3 одержували тільки після випалу плівок, отриманих при напилюванні на охолоджуваний азотом підкладкотримач [13]. Нами ці плівки були отримані безпосередньо при напилюванні. Очевидно, отримана безпосередньо метастабільна δ -модифікація оксиду вісмуту буде мати нові

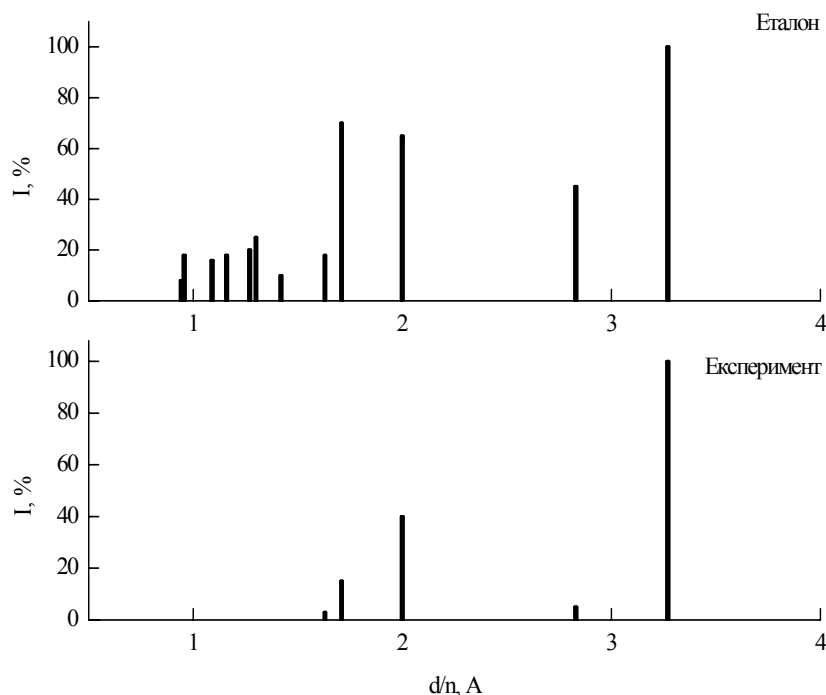


Рис. 3. Дифрактограма плівок δ - Bi_2O_3 .

кристалічні і мають переважну орієнтацію фат у площині [221].

Аналогічно для плівок δ - Bi_2O_3 рис. 3 можна побачити, що ці плівки також полікристалічні і мають

електричні й оптичні властивості, що може становити особливий інтерес, оскільки високо-температурний δ - Bi_2O_3 має високу йонну провідність.

- [1] H.A. Harwig, A.G. Gerards. Electrical properties of the α , β , γ and δ phases of bismuth sesquioxide // *Journal of state chemistry*, **26**, pp. 265 (1978).
- [2] H.A. Harwig. On the structure of bismuth sesquioxide: α , β , γ and δ phase // *Z Anorg. Allg. Chem.*, **444**(2), pp. 151 (1978).
- [3] H.A. Harwig. Phase relations in bismuthsesquioxide // *Z Anorg. Allg. Chem.*, **444**(2), pp. 166. (1978).
- [4] R. Mansfield. The electrical properties of bismuth oxide // *Proceedings Physical Society*, **62**(8), pp. 476 (1949).
- [5] Ю.А. Александров, Н.Н. Селивестров, В.В. Дроботенко, М.В. Жуков, В.М. Шекунова, А.И. Лигонская. Получение ВТСП-плёнок спрей-пиролизом // *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. 6 Всес. Совец. Нижний Новгород*, 16-18 сент., сс. 170-171 (1991).
- [6] В.Г. Орлов, А.А. Буш, С.А. Иванов, В.В. Журов. Аномалии физических свойств α -формы оксида висмута. // *Физика твёрдого тела*, **39**(5), с. 865 (1997).
- [7] M.J. Verkerk, M.W. Hammink, A.J. Burggraaf. Oxygen transfer on substituted ZrO_2 , Bi_2O_3 , and CeO_2 electrolytes with platinum electrodes // *Jotmial of the electrochemical society*, **130**(1), pp. 70 (1987).
- [8] Bda Kazuo, Eguchi Haruyuki, Okinaka Hideyuki, Matsuoka Michio. Thin-film bulk-type ZnO varistor fabricated by RF sputtering // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(1), pp. 202 (1983).
- [9] J. George, B. Prodeep. X-ray difrection studies of Bi_2O_3 films prepared by reactive and activated reactive evaporation // *Thin Solid Films*, **148**, pp. 255 (1987).

- [10] J. George B. Pradeep and K.S. Joseph. Method for the preparation of dielectric films by activated reactive evaporation using resistively heated sources // *Rev. Sci. Instr.*, **57**(9), p. 2355-2356 (1986).
- [11] M.I. Lieberman and R. C Medrud. Reactively sputtered oxide films // *Electrochem. Soc.*, **116**, p. 242-247 (1969).
- [12] P.B. Chapham. Preparation and properties of sputtered bismuth oxide films // *Br. Appl. Phys.*, **18**, pp. 363-368 (1967).
- [13] J. George, B. Pradeep, K.S. Joseph. Oxidation of bismuth films in air and superheated steam // *Thin Solid Films*, **144**, pp. 255-258 (1986).

I.M. Chernenko, K.V. Chasovskyi, V.F. Katkov

Stabilisation δ -Phase by Films Bi_2O_3 in 300 K

*Dnipropetrovs'k National University, Str. Naukova, 13 , Dnipropetrovs'k,
49050, Ukraine*

A film α , β , δ and amorphous modifications were gained at fixed values of fractional pressure of oxygen, current of a magnetron and temperature of a substrate. A thickness of films were determined by interference method. Structure and preferred orientation of obtained films determined by the X-rays analysis in Co K_α radiation on installation DRON-2.0.