

УДК 539.234

І.М. Черненко, К.В. Часовський, В.Ф. Катков
**Одержання плівок оксиду вісмуту напилюванням
у магнетронній системі**

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

Плівки α -, β -, δ - і аморфної модифікацій одержували при фіксованих значеннях парціального тиску кисню, струмі магнетрона і температурі підкладки. Товщину плівок визначали інтерференційним методом. Структура і переважна орієнтація отриманих плівок визначена рентгено фазовим аналізом на установці ДРОН-2.0 у $Co K_{\alpha}$ випромінюванні.

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

Стаття поступила до редакції 17.05.2001; прийнята до друку 3.11.2001

Поліморфізм оксиду вісмуту сполуки Bi_2O_3 неодноразово був раніше вивчений як за допомогою різних методів високотемпературного структурного аналізу, так і при вимірі його температурної залежності провідності [1]. В даний час відомі α -, β -, χ - і δ -модифікації оксиду вісмуту Bi_2O_3 [2,3]. Моноклінна α -модифікація стабільна й існує аж до температури $729^{\circ}C$. При цій температурі відбувається фазовий перехід у кубічну

грані центровану δ - модифікацію, що існує аж до температури плавлення $824^{\circ}C$. Метастабільні модифікації утворюються при охолодженні з розплаву. Тетрагональна β -модифікація утворюється при охолодженні при $650^{\circ}C$. Кубічна χ -модифікація виходить при охолодженні при $639^{\circ}C$. Звичайно при довільній температурі в області $650-490^{\circ}C$ відбувається фазовий перехід метастабільних модифікацій у

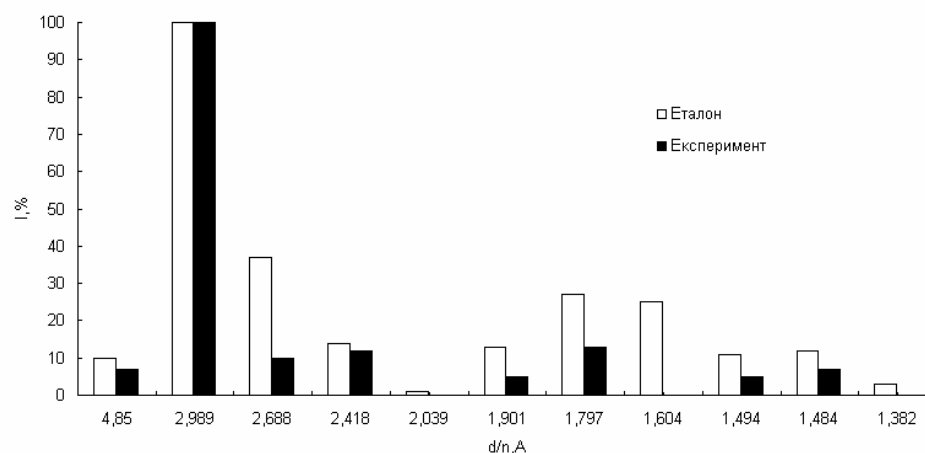


Рис. 1. Дифрактограма для плівок β - Bi_2O_3 .

стабільну α -фазу.

У роботі [4] спостерігали електронну провідність р-типу в α - Bi_2O_3 . При утворенні високотемпературної δ -модифікації виявляється збільшення провідності на три порядки, що зв'язано з її високою іонною провідністю. β - і χ - модифікації також іоннопровідні, однак їхня провідність на кілька порядків нижче високотемпературної δ -модифікації.

Зараз знову повертається інтерес до оксиду вісмуту сполуки Bi_2O_3 . Зв'язане це, у першу чергу, з його участю в утворенні матеріалів з високотемпературною надпровідністю [5], його складними магнітними властивостями [6], рекордною суперіонною провідністю [7], а також його 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 макро структур.

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 фазових сполук. Найбільш прийнятними для одержання плівок оксиду вісмуту виявилися методи

реактивного іонноплазменого розпилення, активованого реактивного розпилення. 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 підкладку, що не нагрівається. Ці плівки були жовтого відтінку. При максимальній швидкості осадження в 20 мА, температурі підкладки 450 К и парціальному тиску кисню 0,8 Па стабільно одержували безбарвні плівки α - модифікації оксиду вісмуту. Плівки β - Bi_2O_3 одержували при тій же температурі підкладки 450 К, але інших ня 5 Å/с і парціальному тиску кисню 0,27 Па, були матові і мали жовтий відтінок. Плівки δ - Bi_2O_3 завжди одержували при швидкостях осадження в 15 Å/с і парціальному тиску кисню 0,8 Па. Ці плівки мали коричневий відтінок.

Для всіх отриманих плівок точно збіглися значення кутів, при яких спостерігали максимуми інтенсивностей розсіювання й обчислені для них меж площинні відстані. Це свідчить про те, що отримані плівки мають структуру α -, β - і δ - Bi_2O_3 . відсутність деяких максимумів говорить про існування текстури в отриманих плівках.

На рис. 1. зображена дифрактограма для плівок β - Bi_2O_3 на який зображена

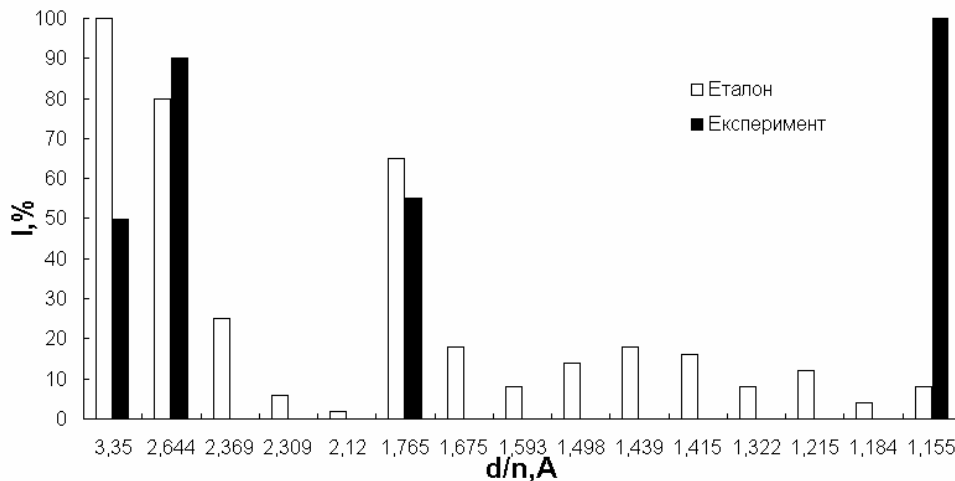
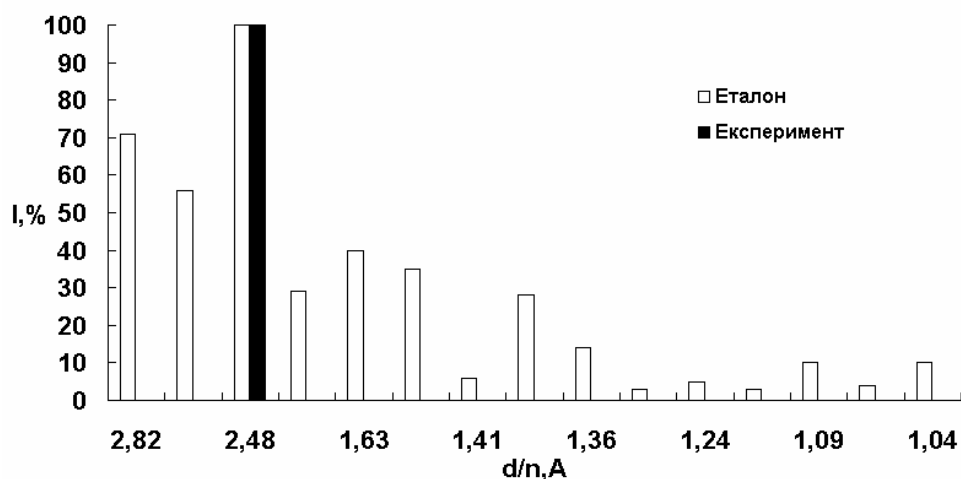


Рис. 2. Дифрактограма для плівок α - Bi_2O_3 .

Рис. 3. Дифрактограма для плівок δ - Bi_2O_3 .

залежність інтенсивності розсіювання від меж площинної відстані. При порівнянні інтенсивностей 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 полікристалічні і мають переважну орієнтацію ґрат у площині 221.

Аналогічно для плівок δ - Bi_2O_3 з рис. 3 можна побачити, що ці плівки також полікристалічні і мають переважну орієнтацію в площині 111.

Плівки аморфного, α і β оксиду вісмуту були раніше отримані методами реактивного розпилення й активованого реактивного розпилення [9,10,11,12]. А плівки δ - Bi_2O_3 одержували тільки після випалу плівок, отриманих при напилюванні на охолоджуваній азотом підкладкотримач [13]. Нами ці плівки були отримані безпосередньо при напилюванні. Очевидно, отримана безпосередньо метастабільна δ - модифікація оксиду вісмуту буде мати нові електричні й оптичні властивості, що може становити особливий інтерес, оскільки високотемпературний δ - Bi_2O_3 має високу іонну провідність.

- [1] H.A. Harwig. On the structure of bismuthsesquioxide: α , β , γ , and δ -phase. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**(2), pp. 151 (1978).
- [2] H.A. Harwig. Phase relations in bismuthsesquioxide. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**(2), pp. 166 (1978).
- [3] R. Mansfield The electrical properties of bismuth oxide. // *Proceedings Physical Society*, **62**(8), pp. 476 (1949).
- [4] Ю. А. Александров, Н. Н. Селивестров, В. В. Дроботенко, М. В. Жуков, В. М. Шекунова, А. И. Лигоньская Получение ВТСП - плёнок спрей-пиролизом. // *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. 6 Всес. Совещ. Нижний Новгород, 16-18 сент.*, сс. 170-171, (1991).
- [5] 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).
- [6] 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. // *Journal of the electrochemical society*, **130**(1), pp. 70, (1987).
- [7] Eda 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).
- [8] J. George, B. Pradeep X- ray difrection studies of Bi_2O_3 films prepared by reactive and activated reactive evaporation // *Thin Solid Films*, **148**, pp. 255, (1987).
- [9] P. B. Chapham. Preparation and properties of sputtered bismuth oxide films // *Br. Appl. Phys.* **18**, pp. 363-368, (1967).
- [10] J. George, B. Pradeep, K. S. Joseph. Oxidation of bismuth films in air and superheated steam // *Thin Solid Films*, **144**, pp. 255-258, (1986).

- [11] 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), pp. 2355-2356 (1986).
[12] M. I. Lieberman and R. C. Medrud Reactively sputtered oxide films // *Electrochem. Soc.* **116**, pp. 242-247, (1969).

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

Growth Films of Bismuth Oxygen by Evaporation on Magnetro System

Dnipropetrovsk National University, 49050 Dnipropetrovsk, 13, Naukova St.

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 instalation DRON-2,0.