ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 3 (2005) С. 500-504

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 3 (2005) P. 500-504

УДК 539.234+546.87

ISSN 1729-4428

І.М. Черненко, В.М. Дуда, К.В. Часовський

Температурно-частотні характеристики діелектричної проникності плівок δ-фази Bi_2O_3

Дніпропетровський національний університет, Дніпропетровськ, Україна.

Діелектричні властивості плівок δ-фази Bi_2O_3 досліджені у частотному діапазоні 5 Hz-500 kHz у температурному інтервалі 300-473 К. Діелектричні спектри ε`(ω), ε``(ω) показують три характерні види дисперсії. У високочастотному діапазоні плівки виявляють себе як діелектрик з низькими втратами. Потім прямує область частот, де виявляється досить висока наскрізна провідність. І на найнижчих частотах при високих температурах спостерігається дисперсія, що характерна для об'ємно-зарядової поляризації. Отримані результати обговорюються з урахуванням наявності в плівках δ-фази Bi_2O_3 як електронної, так і іонної (по кисню) складових електропровідності.

Ключові слова: δ-Bi_2O_3, плівки, діелектричні спектри, процеси провідності, об'ємний заряд, універсальна ємність.

Стаття поступила до редакції 01.05.2005; прийнята до друку 30.05.2005.

Вступ

З чотирьох відомих модифікацій Bi_2O_3 лише одна α-фаза є стабільною при кімнатній температурі і має чисто електронну провідність [1]. Високотемпературна δ-фаза і дві метастабільні β- та γ-фази, відповідно до робіт [2,3], у яких приведені результати досліджень структурних і електрофізичних властивостей кераміки Bi_2O_3, показують іонну (по іонах кисню) електропровідність. Однак, кубічна δ-фаза, що має дефектну флюоритну структуру, виявляє найбільшу провідність із усіх відомих твердотільних оксидних електролітів. Проте, досить висока область температур (1002-1097 К), при яких існує ця фаза, створює певні незручності її ефективного практичного використання.

У роботах [4,5] нами вже повідомлялося про одержання плівок Bi_2O_3, у яких δ-фаза існує при кімнатній температурі. Відповідність кристалічної структури плівок структурі δ-фази доведено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

У цій роботі була поставлена задача дослідження електрофізичних властивостей плівок δ-Bi_2O_3 у частотному діапазоні 5 Hz-500 kHz у температурному інтервалі 300-473 К і зіставлення їхніх властивостей із властивостями високотемпературної δ-фази кераміки Bi_2O_3.

I. Експеримент і методика обробки результатів

Плівки δ-Bi_2O_3 отримувались методом реактивного магнетронного розпиленням на установці ВУП-5М [6]. Для досліджень електрофізичних властивостей виготовлювалися зразки сандвіч структури з Pt та Ag електродами. Виміри проводилися за допомогою вимірника повного комплексного опору ВМ-507 у частотному діапазоні 5 Hz-500 kHz при деяких фіксованих температурах в інтервалі 300-473 К в циклі нагрівання.

Для з'ясування фізичних процесів, що відбуваються в діелектричних матеріалах у перемінних електричних полях, найбільш наочними є частотні характеристики діелектричної проникності, що, однак, є комплексною величиною $\varepsilon^* = \varepsilon` - j\varepsilon``$. Тому з експериментальних даних визначають дійсну ε` та уявну ε`` частини ε^*, а потім будують їхні частотні характеристики ε`(ω) і ε``(ω).

Експериментально одержуваними величинами в наших вимірах є $|R^*|$- модуль комплексного опору $R^* = R` + R``$ і φ – кут між вектором $R^*$ і дійсною віссю R`. Дійсна R` і уявна R`` частини вектора R^* знаходяться з наступних співвідношень:

$$R` = |R^*| \cdot \mathrm{Cos}\varphi , \qquad (1)$$

комплексної ємності C" - C` побудувати годографи.

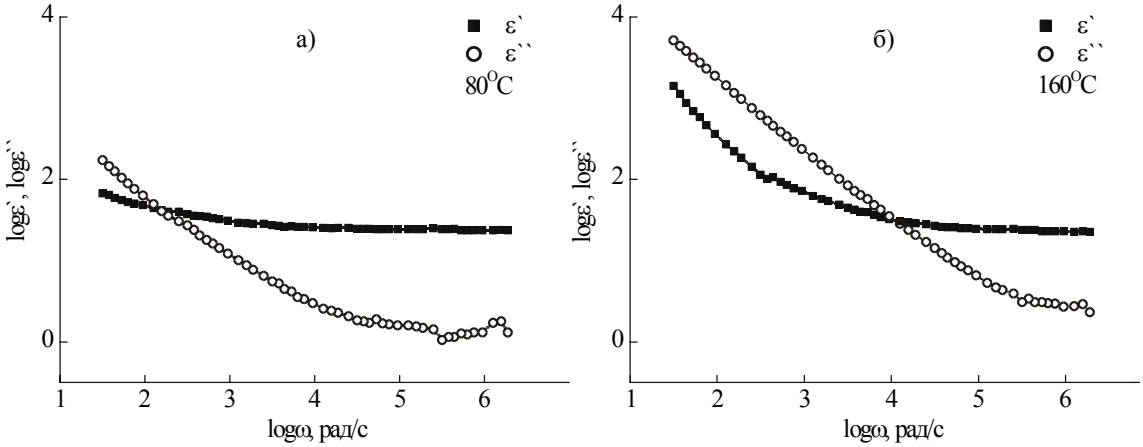

Рис. 1. Типові логарифмічні частотні характеристики ε`, ε`` плівок δ- Bi_2O_3, які отримані при нагріві при температурах: а) 80°C; б) 160°C..

$$R``=|R^*|\cdot \mathrm{Sin}\varphi\,. \qquad (2)$$

Приймаючи до уваги, що ємність є також комплексною величиною C^* і пов'язана з комплексним опором можна знайти дійсну C` та уявну C`` складові, які можуть бути визначенні за допомогою R` та R``:

$$C`=\frac{R``}{\omega(R``)^2+\omega(R`)^2}\,, \qquad (3)$$

$$C``=-\frac{R`}{\omega(R``)^2+\omega(R`)^2}\,. \qquad (4)$$

Знаючи геометричні розміри плоского конденсатора (товщину плівки, площу електродів), можна визначити дійсну ε` та уявну ε`` компоненти комплексної діелектричної проникності ε^* і побудувати їхні частотні характеристики при різних температурах.

II. Результати та їхнє обговорення

На рис. 1, як приклад, представлені в логарифмічному масштабі типові діелектричні спектри плівок δ-Bi_2O_3, які отримано у діапазоні частот 5 Hz - 0,5 MHz при температурах 80 та 160°C. На спектрах можна виділити наступні характерні ділянки. По-перше, це сама високочастотна частина спектра, де ε` та ε`` не залежать від частоти, що фізично відповідає матеріалу з низькими діелектричними втратами. За цією ділянкою прямує область спектра, де ε` практично не залежить від частоти, а ε`` має нахил - π/4 до горизонтальної осі. Такий вид дисперсії є характерним для діелектрика з високою наскрізною провідністю та його еквівалентною електричною схемою є паралельний RC-ланцюжок (R і C не залежать від частоти). У цьому випадку, використовуючи експериментальні дані відповідного діапазону частот, можна визначити величину питомої електропровідності на постійному струмі σ(0) і ε_∞ – високочастотну діелектричну проникність. Для цього необхідно в площині комплексної провідності G" - G` і в площині

На рис. 2 (а) та 2 (б) представлені результати такої побудови для деяких температур. Як можна бачити, експериментальні дані добре укладаються на прямі лінії, екстраполяція яких до перетинання з дійсною віссю G` або C` дають значення провідності на нульовій частоті G(0) і значення ємності C_∞ на високих частотах, відповідно. Знаючи геометричні параметри плоского конденсатора, можна визначити питому провідність на постійному струмі σ(0) і високочастотну діелектричну проникність ε_∞ плівок δ-Bi_2O_3 і побудувати їхні температурні залежності.

На рис 3. (а) в арреніусовських координатах ln σ(0) = f(1/T) зображена температурна залежність σ(0) плівок δ-Bi_2O_3 яка, як можна бачити, являє пряму лінію, що вказує на термоактиваційний характер провідності:

$$\sigma=\sigma_0(0)\exp\left(-\frac{\Delta E_a}{KT}\right), \qquad (5)$$

де $\sigma_0(0)$- значення питомої провідності при $T\to\infty$, $Ом^{-1}м^{-1}$; ΔE_a - енергія активації провідності; K – постійна Больцмана; T – абсолютна температура, K.

Величина ΔE_a, яка обчислена з тангенса кута нахилу прямої, складає ~ 0,58 еВ. Величина $\sigma_0(0)$ визначається шляхом екстраполяції прямої до перетинання з вертикальною віссю при $1/T\to 0$ і складає ~ 10 $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$.

З літератури [2] відомо, що для вимірювань на постійному струмі передекспонентний множник $\sigma_0(0)$ та величина енергії активації ΔE_a, для кераміки δ-Bi_2O_3 складає ~ 0,8 $Ом^{-1}м^{-1}$ та ~ 0,4 еВ відповідно, у той час як ΔE_a для δ – фази Bi_2O_3 стабілізованої різними оксидами значно більше. Наприклад, для $(Bi_2O_3)_{1-x}(WO_3)_x$, де x = 0,22-0,28, та $(Bi_2O_3)_{1-x}(Er_2O_3)_x$, де x = 0,2-0,4, енергії активації складають ≈ 0,7-0,72 еВ [7] та ≈ 1,25 еВ [8], відповідно.

Значення діелектричної проникності ε_∞ плівок δ-Bi_2O_3, як можна бачити з рис. 3 (б) практично не залежить від температури і складає ~ 35. Досить високе значення ε_∞ є характерним для сполук, що складаються з іонів, що значно поляризуються, до яких відносяться іони O^{2-} і Bi^{3+}. Для порівняння

вкажемо, що відомі з літератури величини ε_∞ для кераміки α-фази Bi_2O_3 при кімнатній температурі

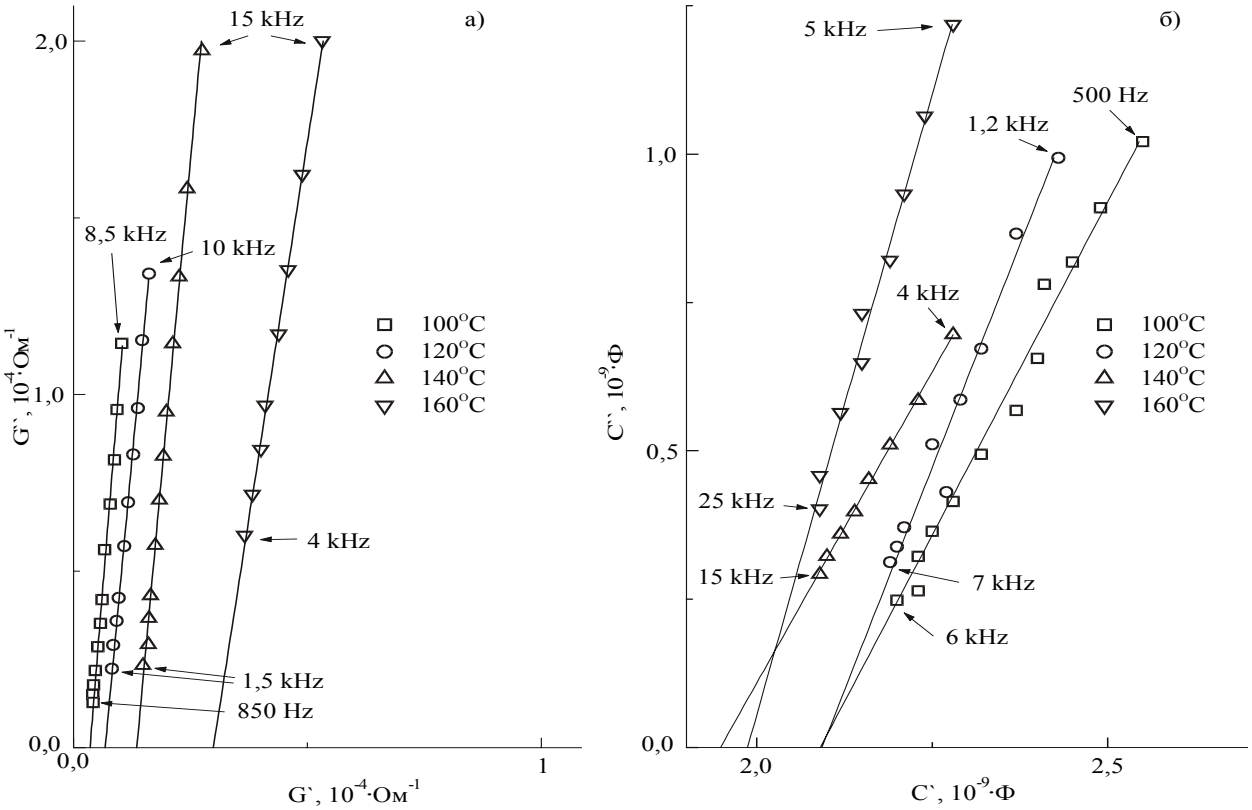

Рис. 2. Годографи в площині комплексної провідності (а) та в площині комплексної ємності (б) плівок δ-Bi_2O_3, які отримані для температур 100, 120, 140, 160°C.

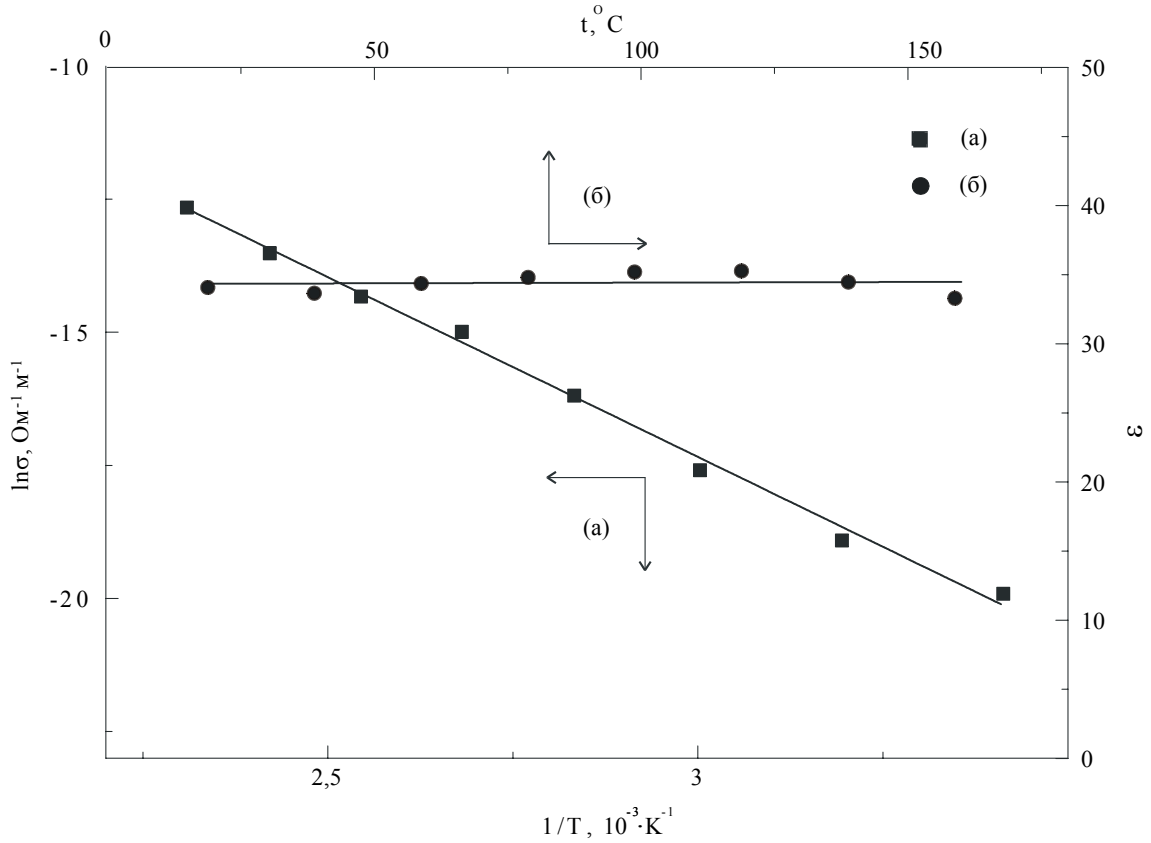

Рис. 3. Залежність логарифма питомої провідності від зворотної температури (а) і температурна залежність ε_∞ (б) для плівок δ-Bi_2O_3 у циклі нагріву.

~ 25 [3], а для аморфних плівок ~ 30 [9].

Звертає увагу той факт, що годографи на рис. 2 (а) та 2 (б) нахилені до горизонтальної осі, хоча для ідеального паралельного RC-ланцюжка вони повинні бути їй перпендикулярні. Вирішення цієї проблеми було запропоновано Джоншером [10]. Замість ідеальної ємності, що є одним з компонентів паралельного RC-ланцюжка, він запропонував так звану «універсальну» ємність $C_n(\omega)$, що є функцією комплексної частоти:

$$C_n(\omega) = B(i\omega)^{n-1}, \qquad (6)$$

де B -константа, а n – деякий безрозмірний параметр, що може змінюватися в межах 0<n<1.

Знаючи в радіанах кут нахилу α прямих на рис. 2,а, можна використовуючи формулу $\alpha = \frac{n\pi}{2}$ визначити значення параметра n і побудувати його температурну залежність.

На думку Джоншера [10], параметр n є мірою взаємодії заряджених часток, що беруть участь у процесах поляризації та електропровідності. При крайніх випадках, що фізично не реалізуються, коли n=1, взаємодія цілком відсутня, а коли $n = 0$ воно настільки велике, що не залишає можливості зарядженим часткам здійснювати свій рух в електричному полі. Отримані нами значення n ~ 0,92 слабко залежать від температури, указуючи на несуттєву взаємодію зарядів, що беруть участь у процесі електропровідності в плівках δ - Bi_2O_3 в інтервалі температур, що досліджувався.

Ще одна характерна ділянка діелектричних спектрів плівок δ-Bi_2O_3 (рис. 1), що знаходиться в діапазоні низьких частот при підвищених температурах, показує, що частотні залежності ε` та ε`` нахилені до горизонтальної осі і зближаються друг до друга із зниженням частоти. Така залежність характерна для високочастотної частини дебаевского спектра (вище максимуму діелектричних втрат ε``), а еквівалентною схемою зразка в цьому випадку може бути послідовний RC-ланцюжок. Звертає на себе увагу високі (сотні і тисячі) значення діелектричної проникності ε` у цьому діапазоні частот

Фізично такий вид спектрів можна пояснити таким чином. Оскільки високотемпературна δ-фаза кераміки Bi_2O_3 є добрим іонним провідником по кисню [11], можна вважати, що й у наших плівках δ-Bi_2O_3 також може існувати іонна складова електропровідності. Відсутність можливості іонам кисню розряджатися на границі поділу плівка-електрод створює умови для утворення об'ємного заряду поблизу електродів, за рахунок об'ємно-зарядової (міграційної) поляризації. Частотні залежності ε` і ε`` у цьому випадку не відрізняються від класичного дебаївського релаксаційного спектра [12]. Таким чином, іонна складова провідності в плівках δ- Bi_2O_3 виявляє себе у накопиченні об'ємного заряду. Унаслідок більшої інерційності іонів кисню (істотно більш низької рухливості) у порівнянні з електронними носіями, утворення об'ємного заряду спостерігається на низьких частотах і при високих температурах, у той час як електронна складова провідності виявляє себе в області високих частот.

[1] R. Mansfield. Electrical properties of bismuth oxide.// *Proc. Phys. Soc.*, **62**, pp. 476-483 (1949).

[2] H.A. Harwig, A.G. Gerards Electrical properties of the α, β, χ and δ- phases of bismuth sesquioxide. // *J. Solid State Chemistry.*, **26**, pp. 265-274 (1978).

[3] C.N.R. Rao, G.B. Subba Rao, S. Ramdas. Phase transformations and electrical properties of bismuth sesquioxide. // *J. Physical Chemistry.*, **73**(3), pp. 672-675 (1969).

[4] І.М. Черненко, К.В. Часовський, В.Ф. Катков Одержання плівок оксиду вісмуту напилюванням у магнетронній системі. // *VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.*, Івано-Франківськ, с. 226 (2001).

[5] І.М. Черненко, К.В. Часовський, В.Ф. Катков Стабілізація δ-фази плівок Bi_2O_3 при 300 К. // *Фізика і хімія твердого тіла.*, **3**(3), с. 531-534 (2002).

[6] И.М. Черненко, К.В. Часовский Вакуумная технология получения тонких диэлектрических пленок. // *Сборник докладов 4-го Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование».*, Харьков, с. 324-327 (2001).

[7] Y. Michihiro, A. Itabashi, T. Yamanishi, T. Kanashiro, Y. Kishimoto, H. Iwahara Complex impedance study in Bi_2O_3-WO_3. // *Journal of the Physical Society of Japan.*, **63**(12), pp. 4456-4462 (1994).

[8] M.J. Verkerk, M.W.J. Haamink, A.J. Burggraaf. Oxygen transfer on substituted ZrO_2, Bi_2O_3, and CeO_2 electrolytes with platinum electrodes. Electrode resistance by D-C polarization. // *J. Electrochem. Soc.*, (3), pp. 70-78 (1983).

[9] В.В. Мокроусов. Диэлектрические пленки окиси висмута, полученные катодным реактивным распылением. // *Известия высших учебных заведений*, Физика, 8, с.124-126 (1972).

[10] A.K. Jonscher, *Dielectric Reloxetion in Solids*. Chelsea Dielectric Press, London, p. 380 (1983).

[11] В.М. Чеботин. М.В. Перфильев. *Электрохимия твердых электролитов*, Химия, 312 с (1978).

[12] Ю.М. Поплавко. *Физика диэлектриков.*, Вища школа, К., 400 с (1980).

I.M. Chernenko, V.M Duda, K.V. Chasovskyi

Temperature-Frequency Descriptions of Dielectric Permeability of δ-Phase of the Bi_2O_3 Films

Dnipropetrovsk national university, Dnipropetrovsk, Ukraine

The dielectric properties of δ-Bi_2O_3 films are investigated in the frequency range 5 Hz-500 kHz in a temperature interval 300-473 K. The dielectric spectra ε` (ω), ε" (ω) show three types of a dispersion. At high-frequency range the films behave as a dielectrics with low losses. Then it follows the frequency range, where the films show high enough dc-conductivity. At low frequencies and high temperatures the dispersion due to charge volum polarization is observed. Obtained results are discussed in frames of presence in δ-Bi_2O_3 films electronic as well as ionic (oxygen) components of conductivity.