

С. О. Воронов, *д.т.н., професор*,
s.voronov@kpi.ua

О. Т. Богорош, *д.т.н., професор*,
bogorosha@mail.ru

С. О. Муравов, *с.н.с.*,
s.muravov@kpi.ua

Н. О. Гордійко, *к.т.н., доцент*
nataly-gor2@yandex.ua

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
проспект Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНИХ РЕЖИМІВ ВИСОКОЧАСТОТНОГО РОЗРЯДУ НА ФОРМУВАННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР ПЕРОВСЬКІТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Задача розробки методів отримання гетероепітаксійних плівок складних оксидів, коли синтез і кристалізація відбуваються безпосередньо в процесі їх зростання, є актуальною. Проведено дослідження впливу електричних режимів високочастотного розряду на формування гетероструктур перовськітних матеріалів. Для дослідження високочастотного розряду було використано метод оптичної емісійної спектроскопії. Отримано вольт-амперну характеристику – одну з головних експериментальних характеристик при вивченні розрядів різного типу. Установлено режими електричного розряду та їх параметри при використанні різних матеріалів мішеней або при зміні конфігурації електродів розпилювальних пристроїв. Методом високочастотного іонно-плазмового розпилення з керамічних зразків релаксаторів титанату свинця-кальцію $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ та титанату свинця-лантану $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ на підкладці з оксиду магнію, на який нанесено шар платини (Pt/MgO), орієнтованої паралельно кристалографічній осі Z(001), були отримані гетероепітаксійні структури товщиною 100–120 нм.

Ключові слова: оптична емісійна спектроскопія, іонний розряд, вольт-амперна характеристика, іонно-плазмове розпилення.

Вступ. Сегнетоелектрики у плівковому стані останніми роками викликають особливий інтерес через перспективи їх застосування в мікросистемній техніці. Стримуючим фактором для їхнього використання є відсутність фізично обґрунтованих технологічних методик створення гетероструктур на їх основі та методик контролю особливостей сегнетоелектричного (СЕ) стану в тонких плівках, а тим більше нових явищ, властивих нанорозмірному стану.

Застосування сегнетоелектриків у мікросистемній техніці вимагає детального розуміння, контролю та керування процесом синтезу гетероепітаксійних СЕ плівок та розробки принципів їх інтеграції в існуючі технологічні процеси. Основними фундаментальними проблемами, пов'язаними з гетероепітаксією складних оксидів, є: установлення фізичних механізмів орієнтованої кристалізації при збереженні стехіометрії та керування структурною досконалістю СЕ гетероструктур; встановлення зв'язку між умовами утворення,

мірою досконалості структури та фізичними властивостями плівок при переході до нанорозмірних товщин.

При отриманні плівок діелектричних (ДЕ) матеріалів за допомогою високочастотного (ВЧ) розпилення може використовуватися асиметричний розряд. У такому розряді розпилювана мішень є одним із електродів, а другим є заземлена металева камера із загальною площею, що на два порядки перевищує площу мішені [1]. За такої асиметрії електродів розряд виникає лише у ВЧ електрода з розташованою на його поверхні мішенню. Відомо, що залежно від величини потужності, що підводиться, ВЧ ємнісний розряд може існувати в одному з двох режимів (α - та β -режим), що істотно розрізняються і за зовнішніми ознаками, і за характером процесів в приелектродних шарах [2, 3]. В роботі [2] вперше були наведені основні особливості β -розряду, які визначаються наявністю в приелектродній зоні стаціонарного електричного поля (U_0), що визначає розпилення поверхні

мішені та істотно залежить від геометрії електродів, тиску робочого газу, частоти ВЧ поля і матеріалу електродів.

Зондові методи дослідження асиметричного розряду показали, що незалежно від того, розташовані електроди всередині або поза камерою, можуть існувати два різні β -режими ВЧ розряду – слабкострумовий та сильнострумовий [4]. Об'єднує їх наявність у приелектродній області постійного потенціалу, який можна порівняти з амплітудою ВЧ напруги, що підводиться до електрода. Зони, де електрони набирають енергію від поля і де її втрачають за рахунок зіткнень, просторово рознесені. Це має привести до того, що функція розподілу електронів за енергіями дуже відрізнятиметься від максвелівської. Зондові методи дослідження не дозволяють провести детальніше вивчення цих форм розряду, тому що відбувається сильне збурення розряду вимірювальним зондом, а інтенсивне зростання ДЕ плівки на його поверхні при великих підведених потужностях виключає електричні вимірювання.

Основна ідея відомих методів *in situ* полягає у використанні низькотемпературної кисневої плазми, де окиснювальний процес при осадженні складних оксидів переважає над відновним процесом [5]. Цей підхід реалізується при лазерному розпиленні і в різних модифікаціях реактивного іонно-плазмового методу. Однак відомі нині методи *in situ* не дозволяють реалізувати шаровий механізм зростання з атомарно гладкою поверхнею. Тому розробка методів отримання гетероепітаксійних плівок складних оксидів, коли синтез і кристалізація відбуваються безпосередньо в процесі їх зростання, є **актуальною**.

Для вирішення проблеми створення гетероструктур на основі СЕ плівок, осаджених з використанням ВЧ розпилення, необхідно розробити методики і способи формування наноструктур складних оксидів типу ABO_3 , де А – рідкоземельний елемент, В – перехідний метал, О – кисень.

Постановка проблеми. Відомо, що для забезпечення переважання окиснювальних процесів над відновлювальними при отриманні плівок складних оксидів іонно-плазмовими методами необхідно використовувати як робочий газ чистий кисень при тиску, більшому 50 Па [6]. Такий високий тиск активного газу вимагав не тільки конструювання нових розпилювальних пристроїв, а й

перегляду наявних уявлень про роль плазмових процесів в осадженні плівок.

Пропонується використовувати при формуванні плівок складних діелектриків за допомогою ВЧ розпилення асиметричний розряд. У такому розряді розпилювана мішень є одним із електродів, а другим є заземлена металева камера загальною площею, на два порядки більшою площею мішені. За такої асиметрії електродів розряд виникає лише біля ВЧ електрода та розташованої на його поверхні мішені. Для дослідження ВЧ розряду пропонується використання оптичної емісійної спектроскопії (ОЕС).

Однією з головних експериментальних характеристик при вивченні розрядів різного типу є вольт-амперна характеристика (ВАХ). Проте робіт, присвячених вимірюванню ВАХ ВЧ розряду навіть для симетричного, а тим більше – для асиметричного розряду з багатоконтактними ДЕ електродами, дуже мало. Для ВЧ розряду ці вимірювання вдається провести не завжди коректно, оскільки в розряді, окрім активного струму, існує ще і струм зміщення, а загальноприйнятих критеріїв узгодження генератора з нелінійним навантаженням, яким є розряд, немає [7]. Тому при використанні ВЧ розряду для отримання тонких плівок використовують відносні одиниці, що мають бути застосовні лише для конкретної розпилювальної системи. Це не дозволяє порівняти умови експерименту, отримані різними авторами, а тим самим встановити загальні закономірності зростання плівок. Необхідно розробити методику визначення ВАХ розряду, яка знімала б наведені вище проблеми.

Метою роботи є розробка методики отримання ВАХ іонно-плазмового ВЧ розряду при використанні ОЕС, що дасть можливість вирішити зазначені проблеми.

Експериментальна частина. Експериментальна установка для дослідження ВЧ розряду методами ОЕС зображена на рис. 1.

Вакуумна камера (1) є циліндром діаметром 410 мм з нержавкої сталі, на основі якого закріплювався зовнішній ВЧ електрод. Для усунення впливу зовнішніх механічних збурень на результати вимірювань просторового розподілу інтенсивності випромінювання розрядна камера і вакуумна система відкачування закріплювалися на голографічному столі.

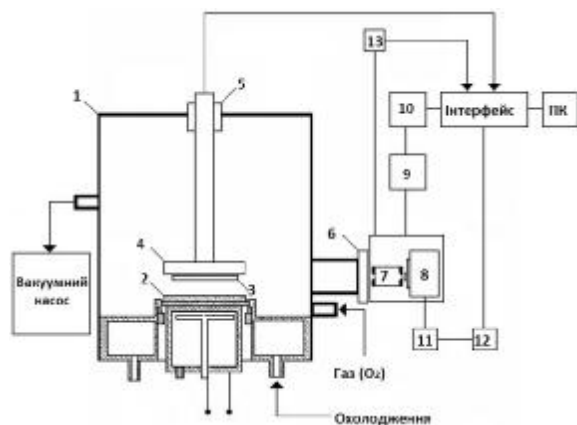


Рис. 1. Схема експериментальної установки для дослідження ВЧ розряду методами ОЕС

Вакуумна система з'єднувалася з насосами для відкачування за допомогою довгого сифона, що компенсував вібрацію насосів. Робочий газ (кисень) подавався з балона через ротаметр і прокачувався через камеру зі швидкістю 0,12 л/хв. Гарячепресована мішень (2) зі складного оксиду типу ABO_3 діаметром 45 мм і товщиною 4 мм приклеювалася до ДЕ вікна з оксиду берилію діаметром 55 мм і товщиною 5 мм. На зовнішню сторону цього ДЕ вікна приклеювався ВЧ електрод діаметром 45 мм. Підкладка (3) закріплювалася на керамічному нагрівачі (4), в який була вбудована платинова спіраль. Нагрівач рухався відносно мішені за допомогою крокового двигуна через спеціально сконструйоване вакуумне ущільнення (5). Випромінювання розряду через кварцове вікно (6) і систему оптичних щілин (7) направлялося в монохроматор (8) типу МДР-204. Переміщення монохроматора разом з оптичною системою уздовж розряду дозволяло досліджувати вузьку область розряду шириною 0,05 мм, паралельну поверхні мішені. Переміщення оптичної системи уздовж вакуумної камери здійснюється кроковим двигуном (9), керованим комп'ютером (ПК) через підсилювач (10) за допомогою пристрою, що перетворює обертальний рух двигуна в поступальний рух оптичної системи. Налаштування на необхідну довжину хвилі емісійного спектра проводилось за допомогою автоматичної системи спектрального комплексу КСВУ-23 (виробництва ЛОМО) з керуванням від ПК. Інтенсивність емісійних ліній після фотоелектричного перетворювача (11) посилювалася підсилювачем (12) з низьким рівнем шуму і через інтерфейс вводилася у ПК. Програмне забез-

печення давало змогу проводити усереднення інтенсивності за 1000 вимірами з кроком 0,01 мм по просторовій координаті. Датчик переміщення (13) здійснював зворотний зв'язок між керуючим центром і системою переміщення оптичної системи. Додатковим усередненням багаторазових (до 50) вимірювань просторового розподілу інтенсивності випромінювання вдавалося практично позбутися шумів, пов'язаних із завадами від роботи потужного ВЧ генератора. Просторовий розподіл інтенсивності розряду досліджувався в інтервалі від 0 до 30 мм з точністю до 0,03 мм шляхом жорсткої синхронізації імпульсів, що подаються на кроковий двигун (КД-4) у форсованому режимі. Динамічний діапазон вимірювання аналогового сигналу інтенсивності, що надходить з фотоелектричного підсилювача після попереднього підсилення, становив 12 двійкових розрядів (у діапазоні відліків від 0 до 4095). Центр обробки інформації дозволяв в реальному часі усувати перешкоди цифровими ВЧ та низькочастотними фільтрами; ідентифікувати спектральні лінії за заздалегідь складеною програмою; в автоматичному режимі вимірювати просторовий розподіл інтенсивності для заданих довжин хвиль. Проводилася додаткова математична обробка експериментальних залежностей: диференціювання, апроксимація та інтерполяція отриманих залежностей, перетворення у цифрову форму спектра випромінювання плазми в діапазоні довжини хвиль від 100,0 до 800,0 нм з кроком до 0,02 нм.

Використання оксидних матеріалів $Pb_{0,9}La_{0,1}TiO_3$ (PLT) та кераміки $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT) [8] як мішеней показало, що за характером світіння асиметричного ВЧ розряду в β -режимі можна виділити темний катодний простір і область негативного світіння. Вигляд спектра випромінювання при розпиленні в сильнотривовому β -розряді для матеріалів PCT і PLT, отриманий з зони негативного світіння на відстані 2 мм від мішені з вузької (0,05 мм) області розряду, паралельної поверхні мішені, зображений на рис. 2, де у спектрі випромінювання переважали емісійні лінії іона кисню.

Просторовий розподіл нормованої інтенсивності (E) випромінювання іонів кисню ($\lambda=449$ нм з потенціалом збудження 39 еВ) при різних значеннях $U_{ВЧ}$ зображений на рис. 3.

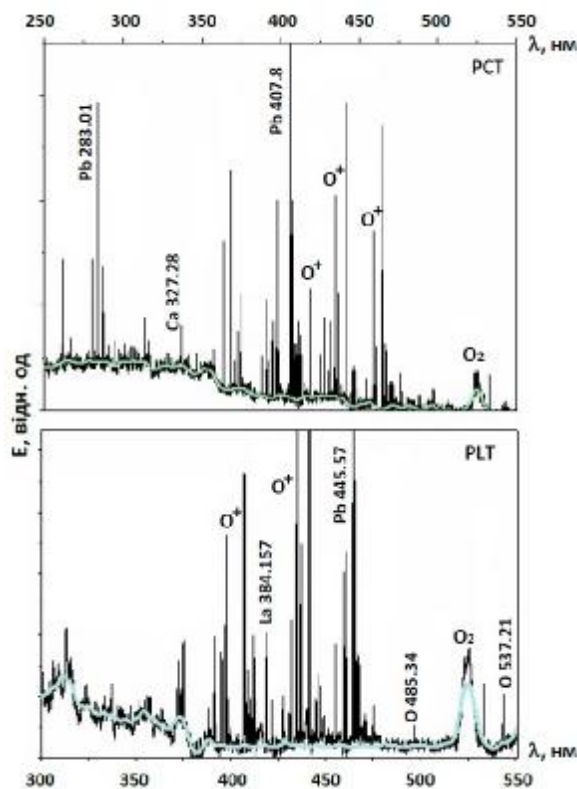


Рис. 2. Оптичний емісійний спектр випромінювання ВЧ розряду з області негативного світіння

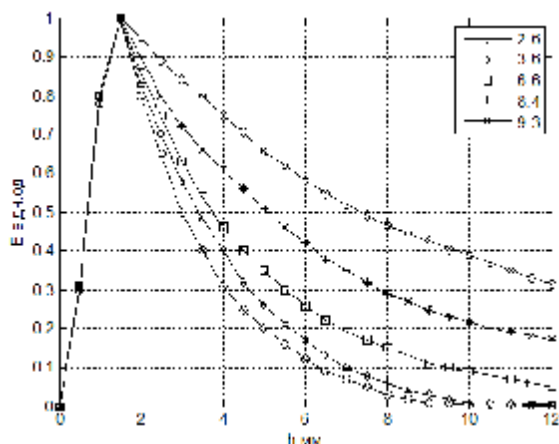


Рис. 3. Просторовий розподіл інтенсивності випромінювання іонів кисню при різних потужності ВЧ розряду

Максимум інтенсивності випромінювання зростає пропорційно прикладеній напрузі, а спад інтенсивності в негативному розряді відбувався за експоненційною залежністю $E = Ae^{-h/b}$, де b – коефіцієнт ВЧ розряду; h – висота області розряду в приелектродній зоні. Коефіцієнт b зростає зі збільшенням напруги $U_{ВЧ}$ від 2,3 при $U_{ВЧ}=420$ В до 17,3 при $U_{ВЧ}=1030$ В.

Максимум випромінювання просторо-во збігається з координатою, в якій потенціал плазми відносно мішені перестає залежати від відстані до поверхні мішені. Враховуючи, що стаціонарне поле (U_0) у приелектродній області пропорційне напрузі ВЧ розряду U_{rf} , а $b \sim U_{rf}$, то $U_0 \sim kb$, де k – постійний коефіцієнт.

Якщо кількість процесів випромінюючої плазми, що заселяють збуджений рівень, позначити як ΔN_{ik} , а кількість процесів, що руйнують, – як ΔN_{ki} , то умова стаціонарності для k -го рівня запишеться у вигляді $\sum \Delta N_{ik} + \sum \Delta N_{ki} = 0$. Підсумовування виконується з урахуванням усіх процесів, що приводять як до заселення, так і до руйнування випромінюючого рівня. Оскільки інтенсивність іонних ліній кисню пропорційна концентрації електронів n_e та концентрації атомів N_0 в основному стані, то кількість актів збудження k -го рівня в одиниці об'єму за одиницю часу можна записати як $\Delta N_{0k} = N_0 n_e(v) Q_{0k}(v)$, де $n_e(v)$ – кількість електронів в одиниці поперечного перерізу пучка; $Q_{0k}(v)$ – ефективний переріз збудження k -го рівня, що залежить від енергії збуджуючих електронів eU .

Позначимо функцію розподілу електронів за швидкостями v через $f(v)$. Тоді кількість актів прямого електронного збудження в одиниці об'єму за одиницю часу дорівнює ΔN :

$$\Delta N_{0k} = N_0 N_e \int_{v_k}^{\infty} Q_{0k}(v) f(v) v dv,$$

де N_e – кількість електронів в одиниці об'єму плазми; v_k – швидкість електронів, що відповідає порогу збудження.

У випадку прямого електронного збудження v_k , зазвичай, припадає на область, що лежить за максимумом $f(v)$, тобто збудження ліній іона кисню відбувається електронами ВЧ розряду з кінцевих значень функції розподілу $f(v)$. Тому, якщо прямий електронний удар є домінуючим процесом, емісійні лінії з великим енергетичним порогом збудження розташовуватимуться ближче до поверхні мішені, порівняно з лініями, які мають менший поріг.

Просторовий розподіл інтенсивності випромінювання іонної лінії кисню теоретично й експериментально описується в рамках моделі, базованої на домінуючому впливі

електронного пучка у формуванні негативно-го світіння несиметричного β -розряду [9, 10]. Концентрація пучкових електронів визначається ефективністю вторинної електронної емісії, обумовленої іонним бомбардуванням поверхні мішені. У полі приелектродної області ($h < h_k$) відбувається інтенсивне розмноження емісійних електронів до повної величини струму розряду, який у негативному світлі обумовлений рухом електронів. При прямому електронному збудженні інтенсивність випромінювання іонної лінії кисню на вході у від'ємне світіння пропорційна концентрації пучкових електронів, тобто буде пропорційна густині струму в негативному розряді. Слід урахувати, що за наших умов наявний диференціальний просторовий розподіл випромінювання, а струм розряду пропорційний інтегральному значенню інтенсивності. Тому для визначення струму розряду з точністю до константи необхідно виміряти функцію просторового випромінювання іонів кисню проінтегрувати від значення h , що відповідає максимуму випромінювання (положення темного катодного простору h_k), до значення, де інтенсивність дорівнює нулю. Зауважимо, що показник експоненти в апроксимації просторового розподілу інтенсивності випромінювання пропорційний величині постійного потенціалу катодної області.

ВАХ ВЧ розряду побудовані у відносних одиницях для різного тиску кисню (рис. 4). З них видно, що ВЧ розряд може існувати у трьох режимах. Перший – нормальний β -режим, коли напруга на катоді не змінюється при зростанні струму, а розряд горить не з усієї площі мішені. Прискорююче для іонів стаціонарне поле U_0 в цьому режимі відповідає пороговому, оскільки спостережуване випромінювання емісійних ліній компонент мішені в негативному світлі лише незначно вище шумів розряду. Нормальна густина струму при цій геометрії електродів реалізується тільки при тисках кисню, більших 50 Па. Ефект нормального розряду на постійному струмі добре відомий [5], а існування нормального β -режиму ВЧ розряду є новим експериментальним фактом. Катодне падіння потенціалу в нормальному режимі для розряду на постійному струмі залежить тільки від складу газу, що використовується, і матеріалу мішені. Так, для розряду в кисні з алюмінієвими електродами нормальна напруга становить 310 В. Це значення можна прийняти як

калібрування ВАХ, зображених на рис. 4 у відносних одиницях.

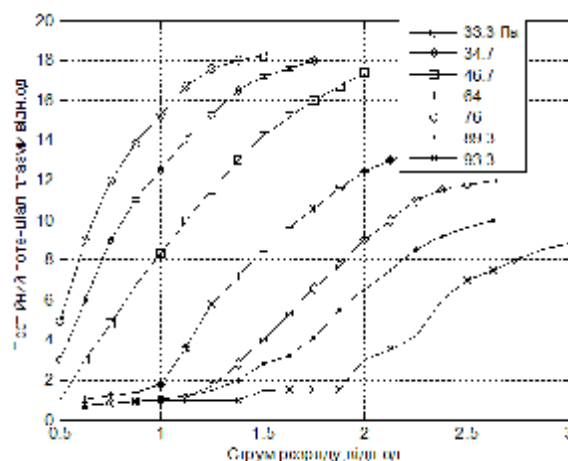


Рис. 4. ВАХ несиметричного ВЧ розряду у випадку використання керамічної мішені для різних тисків кисню в діапазоні 33,3–93,3 Па

Другим типом розряду можна вважати слабкострумовий β -розряд. Поведінку слабкострумового режиму можна пояснити лише одночасним співіснуванням α - та β -режимів ємнісного ВЧ розряду. Розпилення мішені в цьому типі розряду ефективно, а з наявності α -режиму, супутнього β -режиму, впливає, що в негативному світлі можливе додаткове збудження частинок, не пов'язане з пучковими електронами.

Третій тип розряду можна пов'язати з наявністю другого перегину на ВАХ в області великих струмів, де реалізується тільки β -режим. Інтервал змін потужності, що підводиться для цього типу розряду, досить вузький. Це пов'язано з тим, що при великих підведених потужностях починає розвиватися струмова нестійкість, формується область з підвищеною густиною розряду. Існування двох β -режимів ВЧ розряду пов'язане, ймовірно, з двома суттєво різними стаціонарними станами структури і складу поверхневого шару мішені, що формуються за рахунок різного коефіцієнта розпилення для різних компонент оксиду. Цим двом станам відповідають і два значення вторинної електронної емісії, які й визначають тип розряду.

Метод побудови ВАХ ВЧ розряду за даними ОЕС дозволяє однозначно встановлювати передбачені параметри розряду при використанні різних за складом мішеней або при зміні конфігурації електродів розпилювальних пристроїв; провести розподіл різних типів

ВЧ розряду з урахуванням внутрішніх параметрів камери та електродів; враховувати роль плазмових процесів під час зростання SE плівок при оптимізації умов їх вирощування; проводити контроль процесу напilenня безпосередньо в процесі отримання плівок.

Висновки. Наведено результати дослідження процесу розпилення складних оксидів PLT і кераміки PCT, переміщення їх компонентів через плазму ВЧ розряду для встановлення загальних закономірностей на основі даних ОЕС, отриманих безпосередньо у процесі осадження тонких плівок. Запропонований підхід дозволяє уникнути неоднозначності, що виникає при описі процесу зростання плівок у просторі зовнішніх параметрів. На прикладі дослідження емісійних спектрів випромінювання можна досліджувати механізми зростання для різних за складом і кристалічною структурою плівок і виявляти загальні закономірності синтезу складного оксиду.

Основна відмінність використовуваної методики осадження від відомих аналогів полягає у використанні сильнотривового ВЧ розряду. Підведена ВЧ потужність (75 Вт/см^2), високий тиск кисню (50 Па) і спеціальна геометрія електродів дозволяли розпорошувати оксид на кластерному рівні з подальшим утворенням у плазмі динамічно стабільних наночастинок складного оксиду як парової фази для осаджуваної плівки. Температура підкладки з оксиду магнію, орієнтованої паралельно кристалографічній осі Z(001), в процесі напилювання перовськіту PLT при епітаксійному зростанні плівки становила 623 К, а при осадженні PCT – 850 К, товщина отриманої гетероепітаксійної структури – 100–120 нм.

Перспективи подальшого розвитку проведених досліджень пов'язані із застосуванням SE оксидів в мікромеханічних системах, де цим матеріалам немає альтернативи через їх характеристики (ДЕ нелінійність, піро- та п'єзоэффект, генерація другої гармоніки тощо).

Список літератури

1. Gevorgian S. Ferroelectrics in microwave devices, circuits and systems / S. Gevorgian. – London : Springer-Verlag, 2009. – 394 p.
2. Мухортов В. М. Гетероструктури на основі наноразмерных сегнето-електрических

пленок: получение, свойства и применение / В. М. Мухортов, Ю. И. Юзюк. – Ростов н/Д. : Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.

3. Divide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric / R. S. Katiyar, A. Kumar, I. Rivera et al. // Solid State Communications. – 2009. – Vol. 149, Issue 3. – P. 172–176.
4. Correa M. Size and strain effects on relaxor ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{ScNb}_{(1-x)}/\text{Ta})\text{O}_3$ thin films and nanoceramics / M. Correa, R. S. Katiyar, A. Kumar // Integrated Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 100. – P. 297.
5. Katiyar R. S. Investigation of dielectric and electrical behavior in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.66}\text{W}_{0.33})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ thin films by impedance spectroscopy / R. S. Katiyar, A. Kumar, N. M. Murari // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 433. – P. 469.
6. Структура многослойных гетероструктур на основе феррита висмута и титаната бария-стронция / Д. В. Стрюков, О. А. Бунина, Ю. И. Головкин, В. М. Мухортов // Вестник Южного научного центра. – 2014. – Том 10, № 3. – С. 24–28.
7. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films / V. B. Shirokov, Yu. I. Yuzyuk, B. Dkhil, V. V. Lemanov // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P.144–148.
8. Microstructure and electric properties of $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ thin films prepared by rf magnetron sputtering with a seed layer / M. Fu, Q. G. Chi, X. Wang et al. // Materials Letters. – 2012. – Vol. 80. – P. 20–22.
9. Enhanced magnetization and ferroelectric switching in multiferroic BST/BNFO superstructures / M. S. Ivanov, N. E. Sherstyuk, E. D. Mishina et al. // Ferroelectrics. – 2012. – № 433. – P. 158–163.
10. Enhanced magnetization in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayers: an interface effect / H. Toupet, V. V. Shvartsman, F. Le Marrec et al. // Integrated Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 100. – P. 165–168.

References

1. Gevorgian, S. (2009) Ferroelectrics in microwave devices, circuits and systems. London: Springer-Verlag, 394 p.

2. Mukhortov, V. M. and Yuzyuk, Yu. I. (2008) Heterostructures based on nanoscale ferroelectric films: preparation, properties and applications [*Geterostruktury na osnove nanorazmernykh segnetoelektricheskikh plenok: poluchenie, svoistva i primenenie*]. Rostov-na-Donu, publ. JuNC RAN, 224 p. [in Russian].
3. Katiyar, R. S., Kumar, A., Rivera, I. et al. (2009) Divide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric. *Solid State Communications*, 149 (3), pp. 172–176.
4. Correa, M., Katiyar, R. S., and Kumar, A. (2008) Size and strain effects on relaxor ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{ScNb}_{(1-x)}/\text{Ta})\text{O}_3$ thin films and nanoceramics. *Integrated Ferroelectrics*, (100), p. 297.
5. Katiyar, R. S., Kumar, A. and Murari, N. M. (2009) Investigation of dielectric and electrical behavior in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.66}\text{W}_{0.33})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ thin films by impedance spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, (433), p. 469.
6. Stryukov, D. V., Bunina, O. A., Golovko, Yu. I. and Mukhortov, V. M. (2014) The structure of multilayer heterostructures based on bismuth ferrite and barium strontium titanate [*Struktura mnogoslownykh geterostruktur na osnove ferrita vismuta i titanata bariya-strontsiya*]. *Vestnik Yuzhnogo nauchnogo tsentra*, 10 (3), pp. 24–28 [in Russian].
7. Shirokov, V. B., Yuzyuk, Yu. I., Dkhil, B., and Lemanov, V.V. (2009) Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, (79), pp. 144–148.
8. Fu, M., Chi, Q. G., Wang, X. et al. (2012) Microstructure and electric properties of $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ thin films prepared by rf magnetron sputtering with a seed layer. *Materials Letters*, (8)0, pp. 20–22.
9. Ivanov, M. S., Sherstyuk, N. E., Mishina, E. D. et al. (2012) Enhanced magnetization and ferroelectric switching in multiferroic BST/BNFO superstructures. *Ferroelectrics*, (433), pp. 158–163.
10. Toupet, H., Shvartsman, V. V., Le Marrec, F. et al. (2008) Enhanced magnetization in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayers: an interface effect. *Integrated Ferroelectrics*, (100), pp. 165–168.

S. O. Voronov, *Dr.Tech.Sc., professor*,
s.voronov@kpi.ua

O. T. Bogorosh, *Dr.Tech.Sc., professor*,
bogorosh@mail.ru

S. O. Muravov, *senior researcher*,
s.muravov@kpi.ua

N. O. Gordiiko, *Ph.D., associate professor*
nataly-gor2@yandex.ua

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»,
 Peremohy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

EFFECT OF ELECTRIC MODES OF HIGH-FREQUENCY DISCHARGE ON THE FORMATION OF PEROVSKITE MATERIALS HETEROSTRUCTURES

In recent years ferroelectrics in film state are of particular interest because of the prospects for their use in microsystem technology. The lack of physically reasonable technological techniques for creation of heterostructures based on them, techniques for control of peculiarities of ferroelectric state in thin films and new phenomena, inherent to nanoscale state, is a constraining factor for their use.

The aim of the article is to develop a methodology to obtain current-voltage characteristics of high-frequency ion-plasma discharge using optical emission spectroscopy. This methodology allows to definitely set expected discharge parameters using targets of different composition or at the change of the configuration of spray devices' electrodes; to carry out the distribution of different types of high-frequency discharges taking into account internal parameters of the camera and electrodes; to con-

sider the role of plasma processes during the growth of ferroelectric films at optimizing the conditions of their cultivation; to control spraying process directly during the obtaining of films.

The results of the investigation of the process of complex oxides $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ and ceramics $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ spraying, moving their components through the plasma of high-frequency discharge in order to establish common patterns based on the data of optical emission spectroscopy obtained directly during thin films deposition are shown.

The proposed approach avoids ambiguity that arises in the description of the process of films growth in the space of external parameters. The main difference of the used deposition technique from the known analogues consists in the use of high-current high-frequency discharge. Connected high-frequency power ($75 W/cm^2$), high oxygen pressure (50 Pa) and a special geometry of electrodes have allowed to spray the oxide at a cluster level, followed by the formation in the plasma of dynamically stable nanoparticles of complex oxide as vapor phase for deposited film. The temperature of magnesium oxide substrate, oriented parallelly to crystallographic axis Z (001) during perovskite PLT spraying at epitaxial film growth has been 623 K, while during PST deposition – 850 K, the thickness of obtained heteroepitaxial structure – 100-120 nm.

Prospects for further development of the research are associated with the use of ferroelectric oxides in micromechanical systems.

Keywords: *optical emission spectroscopy, ion discharge, current-voltage characteristic, ion-plasma spraying.*

Статтю представляють: С. О. Воронов, д.т.н., професор,

О. Т. Богорош, д.т.н., професор