

04;07

## Особенности спектров оптической эмиссии плазмы высокочастотного разряда в процессе распыления феррита висмута

© П.С. Пляка, Г.Н. Толмачев

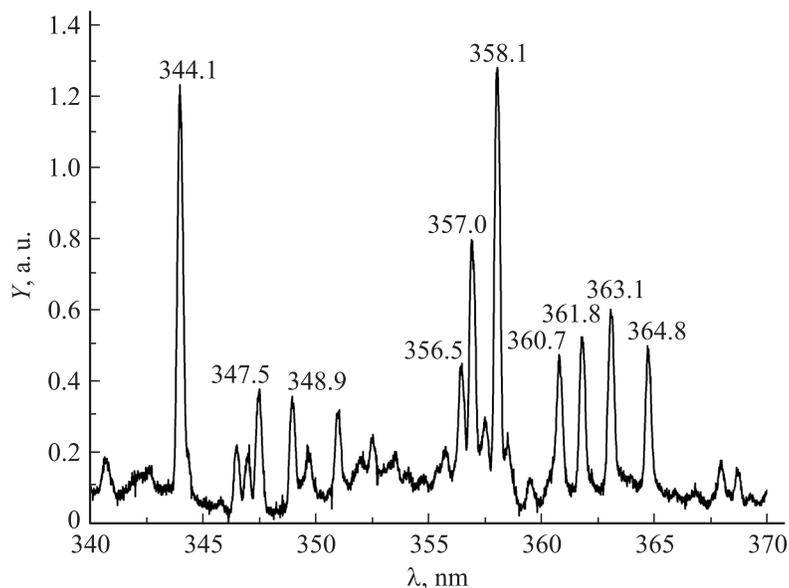
Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону  
НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону  
E-mail: pavstef@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 сентября 2009 г.

Выполнены сравнительные исследования спектров оптической эмиссии плазмы кислородного ВЧ-разряда в процессе распыления мишени из  $\text{BiFeO}_3$  и железосодержащих металлических сплавов. Обнаружены две аномально яркие линии атомов железа, характерные только для феррита висмута и слабо выраженные при использовании металлических мишеней. Получено подтверждение полного отсутствия в спектре линий висмута. Предложен механизм возбуждения аномальных линий железа 613.6 и 306.7 nm при распылении мишени из  $\text{BiFeO}_3$ .

Во всем мире активно ведутся работы по использованию феррита висмута (BFO) для создания тонкопленочных структур со свойствами мультиферроика [1,2]. Хорошие результаты получены с применением технологии газоразрядного напыления [2,3]. Вместе с тем до промышленного внедрения технологии синтеза пленок на основе BFO еще многое предстоит сделать. Хорошо известны преимущества одностадийного процесса выращивания тонких пленок сложных оксидов в кислородном ВЧ-разряде при повышенном (около 1 Torr) давлении кислорода [4]. Для устойчивого получения высококачественных пленок важен текущий технологический контроль параметров разряда. Перспективными являются методы оптической спектроскопии и пространственного распределения интенсивности эмиссионных линий компонент плазмы разряда [4,5].

Ранее сообщалось об особенностях распределения эмиссии линий железа вдоль оси разрядной камеры при распылении мишени BFO [6]. Существенно улучшенная, с повышенной чувствительностью, система регистрации спектров эмиссии с пространственным разрешением



**Рис. 1.** Участок спектра оптической эмиссии плазмы кислородного ВЧ-разряда при распылении мишени BFO. На спектре обозначены длины волн атомарных линий распыленного металла. Давление в камере 0.8 Торг, подводимая ВЧ-мощность 240 W.

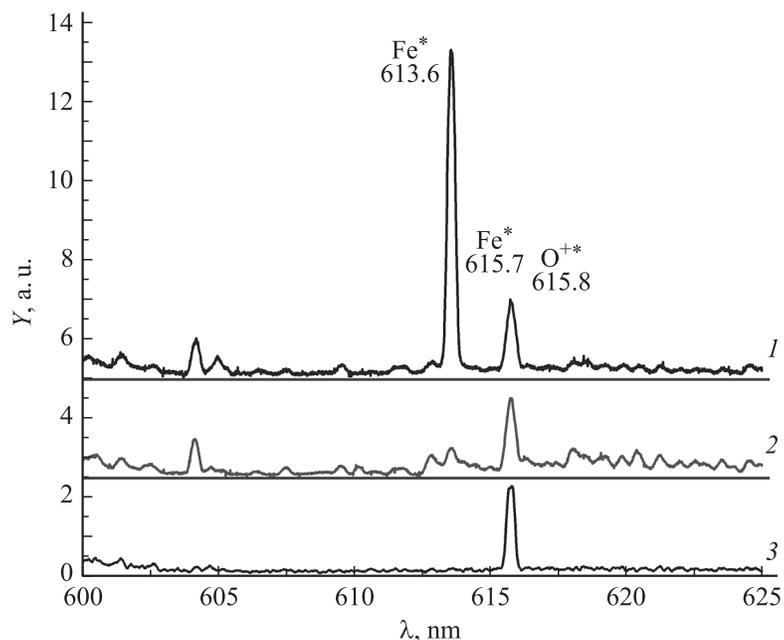
позволила получить новые результаты. Керамическая мишень состава  $\text{Bi}(0.95)\text{Nd}(0.5)\text{FeO}_3$  в виде диска диаметром около 48 mm и толщиной 3 mm распылялась в атмосфере кислорода при давлении 0.5 Торг и ВЧ-мощности 200 W на частоте 13.56 MHz. Спектры оптической эмиссии регистрировались из узкой (около 1 mm) зоны в области максимума отрицательного свечения (ОС), разрешение оптической системы по спектру составляло примерно 0.15 nm. Идентификация заметных линий проводилась по таблицам [7] и базе данных NIST [8].

В диапазоне от 200 до 900 nm было установлено полное отсутствие в спектре линий эмиссии висмута при обилии атомарных линий железа. Наиболее заметными изолированными линиями железа являются 302.0 nm, 344.1, 360.7, 419.9, 427.1, 438.3, 456.0, 497.8, 498.2, 613.6 nm. На рис. 1 показан участок спектра, соответствующий области отрицательного свечения, на котором присутствуют некоторые из них.

Даже линии  $V_i^*$  195.3 и 195.4, 206.1 nm с указанной в [7] яркостью более 4000 практически не отличались от фона, отсутствовали также и линии замещающего висмут неодима. Эти результаты хорошо согласуются с ранее полученными [4,5], при распылении мишени  $BaSeTiO_3$  в спектре плазмы разряда отсутствуют линии титана, поскольку он переносится в связанном виде. Исходя из этого наблюдавшееся нами интенсивное свечение на длине волны 306.6 nm мы считаем эмиссией атомов железа (306.72 nm), а не атомов висмута (306.77 nm).

Второй не менее важной особенностью оптических спектров при распылении феррита висмута является наличие двух аномально ярких линий атомов железа. Интенсивность линий 306.7 и 613.6 nm в несколько раз превышает интенсивность других линий железа, выше, чем у сильных линий иона кислорода 441.6 и 465.1 nm и сравнима с яркостью наиболее интенсивной в разряде тройной линии атомарного кислорода 777.1–777.5 nm. На рис. 2 (верхняя кривая) показан ультрафиолетовый участок спектра с аномально яркой 306.7 nm и другими линиями железа, одна из которых (344.1 nm) присутствует и на рис. 1. Для железа линия 306.72 nm с потенциалом возбуждения 4.95 eV считается заметной, ее яркость равна 300 [7], но ее интенсивность в нашем эксперименте значительно выше, чем у линий со сравнимой или большей справочной яркостью. Линия 613.662 nm атома железа с потенциалом возбуждения 4.47 eV и в справочной литературе [7], и в базе данных NIST [8] не отмечается как яркая и даже как заметная. Тем не менее в нашем эксперименте ее интенсивность весьма значительна, что отражается и на форме пространственного распределения [6]. На рис. 3 (верхняя кривая) показан красный участок спектра с аномально яркой линией железа.

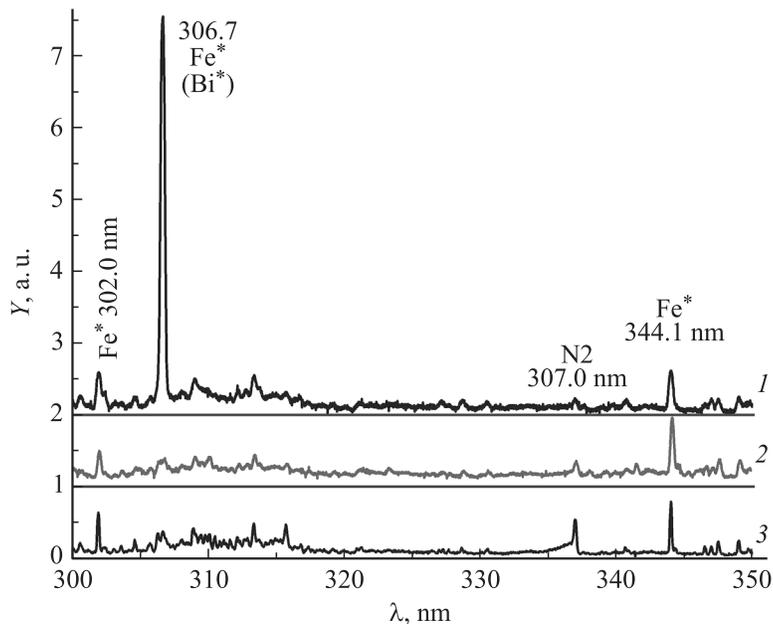
Чтобы определить, связана ли аномальная интенсивность этих линий со свойствами кислородного ВЧ-разряда или с особенностями распыления и транспортировки компонентов мишени ВФО через плазму, были проведены сравнительные исследования с использованием других железосодержащих материалов. Для этого были специально изготовлены мишени из стали, в которой кроме железа содержится углерод, и мишень из нержавеющей стали, состоящей в основном из Fe и содержащей другие металлы (Mn, Cr, W, Mo и т.д.). В процессе распыления металлических мишеней были зарегистрированы спектры оптической эмиссии в зоне ОС при тех же значениях мощности и одинаковых давлениях кислорода. Существенных отличий в интенсивности и составе ионных и атомарных линий, а также молекулярных



**Рис. 2.** Ультрафиолетовый участок спектра эмиссии плазмы кислородного ВЧ-разряда при распылении ВФО 1 и железосодержащих металлических мишеней из нержавеющей стали 2, черной стали 3. Давление в камере 0.8 Торг, подводимая ВЧ-мощность 240 W.

полос рабочего газа мы не обнаружили. Эксперименты в диапазоне давлений и мощностей подтвердили, что аномальная яркость двух линий железа является специфической особенностью феррита висмута. На рис. 3 показаны участки спектров эмиссии в зоне ОС в красной области спектра для трех типов мишеней. Спектры для наглядности смещены по ординате.

Хорошо видно, что интенсивности накладывающихся линий  $\text{Fe}^*$  615.7 nm и  $\text{O}^{+*}$  615.6 и 615.8 nm близки для всех трех мишеней. Несколько линий, отсутствующих в спектре черной стали, появляются в спектре из нержавеющей стали и ВФО. Интересующая нас линия 613.6 nm в спектре черной стали отсутствует, в спектре нержавеющей стали слабо выражена, а в спектре ВФО является очень яркой.



**Рис. 3.** Участок спектра эмиссии ОС плазмы кислородного ВЧ-разряда при распылении железосодержащих мишеней: 1 — ВФО, 2 — нержавеющая сталь, 3 — черная сталь.

Аналогичный результат получен и в диапазоне спектра 300–350 nm, экспериментальные зависимости для которого показаны на рис. 2. Отчетливо видны обособленные заметные линии железа 302.0 и 344.1 nm на всех трех зависимостях. При распылении металлических мишеней линия 306.7 nm не выражена, но является яркой с использованием мишени ВФО.

Существование anomalно ярких линий при распылении феррита висмута позволяет предположить, что соответствующие им электронные уровни накачиваются альтернативным способом. Заселение верхних уровней этих двух переходов осуществляется не прямым электронным ударом [9] в результате столкновения электронов с атомами железа, а по более сложной схеме. Селективная накачка в ВЧ-разряде происходит в результате реакции распада молекулярных или более сложных комплексов, присутствующих в плазме при распылении слож-

ных оксидов [4,5]. Атомы железа, отделяясь от кластерного образования в результате плазмохимических реакций, покидают его в возбужденном состоянии, соответствующем верхним уровням излучательного перехода. Близость осевых зависимостей интенсивности эмиссии аномально ярких и обычных линий железа свидетельствует о том, что отделение  $Fe^*$  от плазменных комплексов происходит в результате электронного удара. Поскольку соответствующие аномальным линиям переходы происходят не на основной уровень атома железа, то происходящие в плазме процессы могут быть сложнее предложенной простой модели и требуют более детального исследования.

Образование кластерных структур в плазме разряда является специфичным свойством сложных оксидов. Присутствие в плазме помимо хорошо испаряющегося металла (Fe) и кислорода третьего элемента, в данном случае Вi, существенно усложняет плазмохимические реакции и способствует существованию устойчивых многоатомных образований [4,5]. При формировании пространственного заряда в ВЧ-разряде у диэлектрического электрода, которым может быть и сложный оксид, электроны прилипают к его поверхности [10]. В этом случае избыточные электроны распределяются по керамической мишени в верхнем слое и снижают его прочность за счет кулоновского отталкивания. Поэтому создаются благоприятные условия для откалывания бомбардирующими ионами фрагментов мишени, а не отдельных атомов. В дальнейшем эти фрагменты и становятся зародышами кластеров, играющих важную роль в синтезе пленок высокого структурного совершенства [2,4,5].

Отметим, что аномально яркая эмиссия двух линий железа наблюдается не на поверхности катода, а во всем пространстве отрицательного свечения, где происходит трансформация и осаждение сложных оксидов [4,5], к которым относится и ВFO. Можно утверждать, что эмиссия линий 613.7 и 306.7 nm и ее пространственное распределение наиболее полно отражают процессы распыления и переноса феррита висмута, подобно тому, как общую структуру разряда отражают профили интенсивности эмиссии ионов рабочего газа [4,5].

## Список литературы

- [1] *Ramesh R., Spaldin N.A.* // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 21–29.
- [2] *Шерстюк Н.Э.* и др. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. В. 7. С. 1284–1286.

- [3] *Lee Y.-H.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 172901.
- [4] *Мухортов В.М.* и др. // Труды Южного научного центра Российской академии наук. Т. 2: Физика. Механика. Техника. Ростов-на-Дону, 2007. С. 224–265.
- [5] *Мухортов В.М.* и др. // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. В. 9. С. 99–103.
- [6] *Пляка П.С.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. В. 19. С. 60–66.
- [7] *Зайдель А.Н.* и др. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 784 с.
- [8] *NIST Atomic Spectra Database* // [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [9] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [10] *Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А.* Высокочастотный емкостный разряд. М.: Наука, 1995.