

## Профильный анализ пленок ферритов-гранатов методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда

© А.А. Федоренко, В.Н. Бержанский, А.В. Каравайников, А.Н. Шапошников, А.Р. Прокопов

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,  
295007 Симферополь, Россия  
e-mail: shalex53@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 мая 2020 г.

В окончательной редакции 19 августа 2020 г.

Принято к публикации 21 августа 2020 г.

Представлены результаты экспериментов по применению метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда для профильного анализа вакуумно-осажденных одно- и двуслойных пленок многокомпонентных ферритов-гранатов различного состава до и после кристаллизационного отжига. Выявлено наличие внутренних и внешних переходных слоев, и исследована модификация их элементного состава при кристаллизации и различной последовательности синтеза отдельных компонент в феррит-гранатовых гетероструктурах.

**Ключевые слова:** оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда, профильный анализ, пленки ферритов-гранатов.

DOI: 10.21883/JTF.2021.02.50372.187-20

### Введение

Использование метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy — GDOES) позволяет провести определение химического состава образца, выявить распределение элементов по толщине (профиль), исследовать границы раздела между покрытием и подложкой, определить их толщину и влияние различных воздействий на распределение элементов [1,2].

Достаточно полно применение метода GDOES с демонстрацией его возможностей в плане разрешения и чувствительности представлено в ряде обзоров [3–6]. Например, профильный анализ нанокompозитных покрытий Ti–Zr–C–O–N толщиной 10 nm, нанесенных на монокристаллический кремний магнетронным распылением мишени TiZrC+ZrO<sub>2</sub>, позволил уверенно выделить три зоны размером от 2 до 3 nm с перепадом концентраций отдельных элементов [6]. Исследованы различные двуслойные нанокompозиты на основе Ti, Cr, Al, N, C [7–12]. В работе [13] представлены результаты профильного анализа последовательно нанесенных на Si-подложку 60 слоев TiN/TiAlN/.../TiAlN/TiN с толщиной каждого из слоев 3 nm. Степень обогащения медью интерфейсов анодированных пленок бинарных сплавов Al–Cu в зависимости от технологических параметров процесса исследована в [14,15]. Применение GDOES для качественного и количественного анализа состава покрытий жестких магнитных дисков описано в [16,17].

Использование добавок N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> в количестве 0.5–10.0% к рабочему газу (аргону) позволяет благодаря улучшению формы кратера увеличить разрешение по глубине [18] и достичь рекордных значений

разрешения по глубине (на уровне толщины атомных монослоев) [19].

Значительно меньше работ посвящено использованию метода GDOES для анализа диэлектрических покрытий. Характеризация поверхностей, интерфейсов и межфазных границ в таких материалах является сложной аналитической задачей. Скорости распыления в этом случае значительно снижены по сравнению с проводящими материалами (~ 2 nm/s для стекла по сравнению с 50–150 nm/s для металлов), GDOES показывает хорошее пространственное разрешение по глубине и элементную чувствительность [20]. Демонстрация возможностей GDOES при анализе диэлектрических слоев была проведена при исследовании многослойных оптических покрытий ZrO<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub> и TaO<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с толщиной каждого слоя около 100 nm [21].

Обладая схожими характеристиками с другими методами анализа поверхности [22], стоимость приборной реализации метода GDOES и затраты на его обслуживание существенно ниже, чем для других методов анализа поверхности.

Несмотря на обилие публикаций о применении метода GDOES для анализа тонких пленок и покрытий из различных материалов, в литературе отсутствует информация по анализу методом GDOES таких сложных систем, как многокомпонентные пленки ферритов-гранатов и гетероструктур на их основе. Для получения таких структур с заданными параметрами в них вводятся до семи различных элементов. В [23,24] представлены результаты исследования пленок ферритов-гранатов, использующихся в качестве магнитоактивных слоев одномерных магнитофотонных и магнитоплазмонных кристаллов, полученных методом реактивного ионно-луче-

вого распыления (Bi YIG). Особенностью конструирования таких кристаллов является наличие двух магнитоактивных слоев ферритов-гранатов, последовательно напыленных и в дальнейшем кристаллизованных при высокой температуре. При этом важно понимать, как формируются и что собой представляют внутренние и внешние интерфейсы таких структур. В связи с этим целью настоящей работы было проведение профильного анализа однослойных и двухслойных пленок многокомпонентных ферритов-гранатов, полученных реактивным ионно-лучевым распылением, до и после их кристаллизационного отжига.

## 1. Методика эксперимента

Синтез пленок ферритов-гранатов с общей формулой  $(\text{BiLuGd})_3(\text{FeAl})_5\text{O}_{12}$  проводили методом реактивного ионно-лучевого распыления в смеси инертного (аргон) и реактивного (кислород) газов [25].

Мишени для ионного распыления готовили по стандартной керамической технологии, включающей прессование исходной смеси окислов, отжиг при  $800^\circ\text{C}$ , помол и повторное прессование с последующим твердофазным синтезом в течение 12 h при температурах  $850^\circ\text{C}$  на воздухе при атмосферном давлении.

Были синтезированы мишени двух составов: висмут-замещенные ферриты-гранаты  $\text{Bi}_{1,0}\text{Lu}_{0,5}\text{Gd}_{1,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_{12}$  (Г1) и  $\text{Bi}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Fe}_{3,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_{12}$  (Г8). Микроанализ химического состава на растровом электронном микроскопе РЭМ 100 показал близость состава мишеней расчетному составу шихты с некоторым уменьшением содержания висмута после твердофазного синтеза. Рентгенофазовый анализ синтезированных мишеней показал наряду с гранатовой фазой наличие рефлексов фаз феррата висмута  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ .

Профильный анализ синтезированных пленок проводился на спектрометре Profiler 2 (Horiba Jobin Yvon S.A.S, Франция), работающем в радиочастотном (13.56 MHz) и импульсном ВЧ-режимах. Длины волн для измеренных линий составляли (nm): Bi — 306.772; Lu — 261.542; Gd — 342.264; Fe — 371.994; Al — 396.152; Ga — 294.364; O — 130.217. Однозначной идентификации элементов в эмиссионном анализе иногда мешает наложение спектральных линий отдельных элементов. Действительно, оно наблюдается для таких пар редкоземельных элементов, как Y—Gd, Sm—Gd, однако Y и Sm не входили в состав исследованных пленок. Линзы переходной оптики, формирующие изображение плазмы на входной щели спектрометра, тщательно контролировались. Профиль эмиссионного кратера измерялся на профилемере Mitutoyo SJ 410.

Исследованы аморфные и кристаллизованные однослойные пленки составов ГГГ/Г1 и ГГГ/Г8, а также двухслойные аморфные и кристаллизованные структуры ГГГ/Г1/Г8 и ГГГ/Г8/Г1, осажденные на подложки

гадолиний-галлиевого граната  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (ГГГ). Толщина слоев Г1 и Г8 составляла 100–150 nm, толщина гетероструктур ГГГ/Г1/Г8 и ГГГ/Г8/Г1 составляла около 200 nm.

## 2. Результаты исследований и их обсуждение

Свеженанпыленные (не отожженные) пленки ферритов-гранатов аморфны и не обладают магнитными свойствами. Для придания пленкам магнитных свойств их подвергали кристаллизационному отжигу в атмосфере. Динамика процессов кристаллизации исследовалась по возникновению и росту величины эффекта Фарадея, изменению параметров петли магнитного гистерезиса и данным ФМР-спектроскопии [25]. Были определены оптимальные для каждого состава температуры и время отжига: для состава с меньшим содержанием Bi (Г1) это  $700^\circ\text{C}$  и 20 min, для состава с большим содержанием Bi (Г8) —  $680^\circ\text{C}$  и 20 min.

Для удобства восприятия интенсивность линии некоторых элементов (рис. 2–5) при необходимости умножалась (или делилась) на константу (рядом с каждым элементом указан множитель). Таким образом, мы получаем профиль распределения элементов в поверхностных и глубинных слоях, включая элементы подложки.

Важным элементом проведения профильного анализа является выбор таких технологических условий, при которых реализуется максимально однородный профиль травления. На рис. 1 представлен типичный для всех исследованных образцов профиль кратера кристаллизованной пленки. Видно, что дно кратера не идеально плоское, изменение по глубине может составлять до 10%.

Результаты измерения интенсивности спектральных линий от времени ионного травления однослойных аморфных и кристаллизованных пленок составов Г1 и Г8 приведены соответственно на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что Profiler 2 уверенно фиксирует наличие всех элементов, а также их градиентное распределение на внешнем и внутреннем интерфейсах. В ряде случаев на поверхности фиксировалась линия углерода, связанная

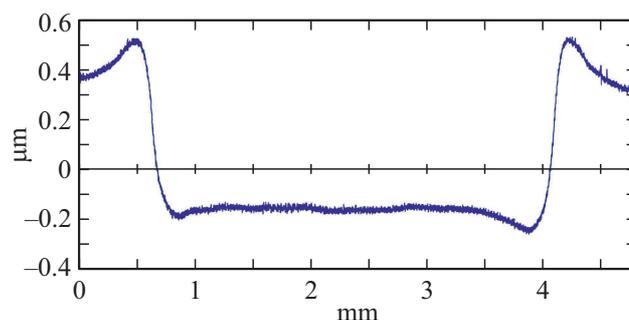
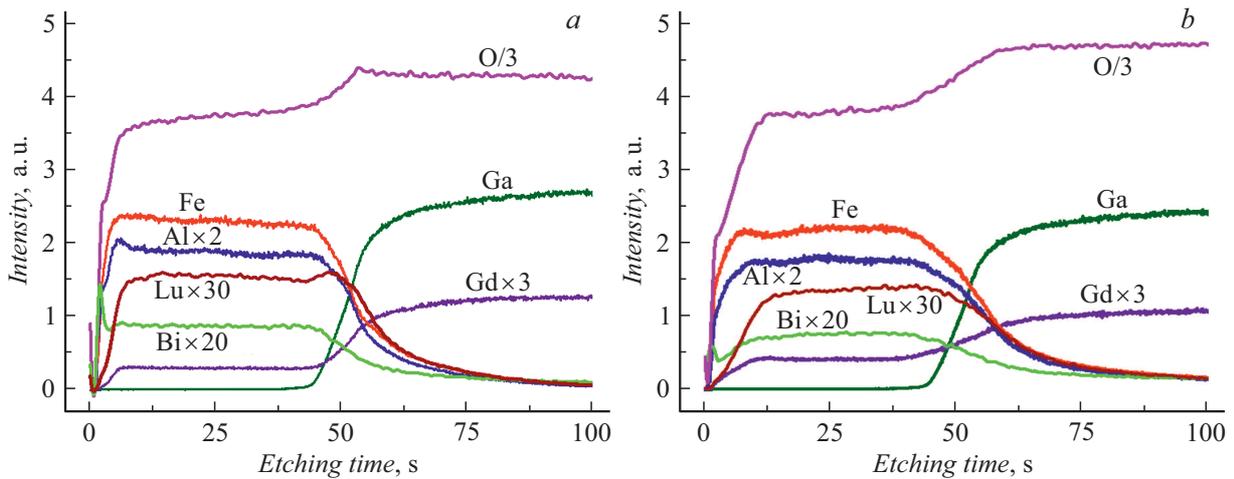
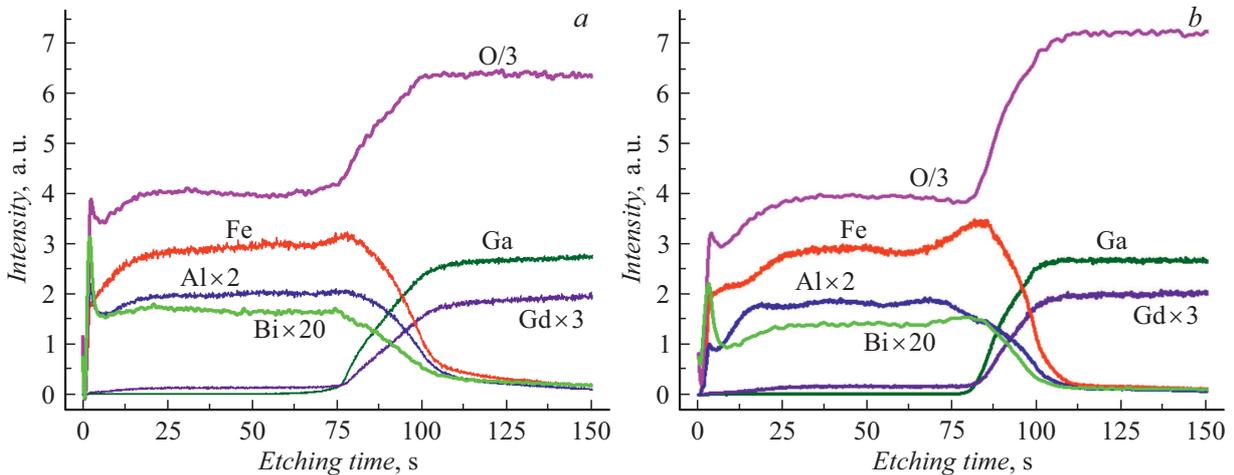


Рис. 1. Типичный для всех исследованных образцов профиль кратера кристаллизованной пленки.



**Рис. 2.** Профиль элементного состава по толщине аморфной (а) и кристаллизованной (b) при 700 °С пленок в течение 20 min в структуре Г1 на подложке ГГГ.



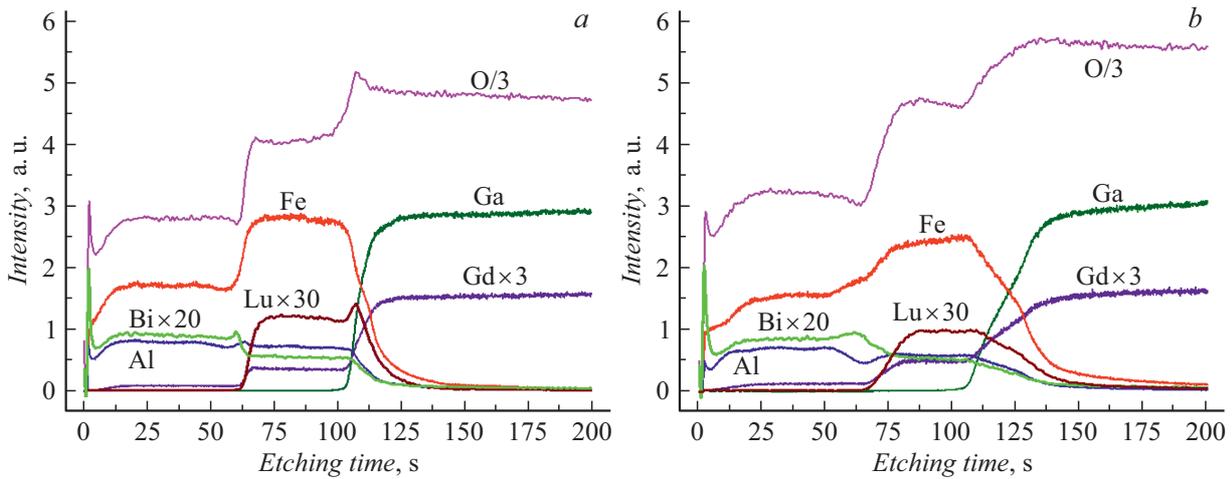
**Рис. 3.** Профиль элементного состава по толщине аморфной (а) и кристаллизованной (b) при 680 °С пленок в течение 20 min в структуре Г8 на подложке ГГГ.

с наличием поверхностных загрязнений, которая не представлена на рисунках.

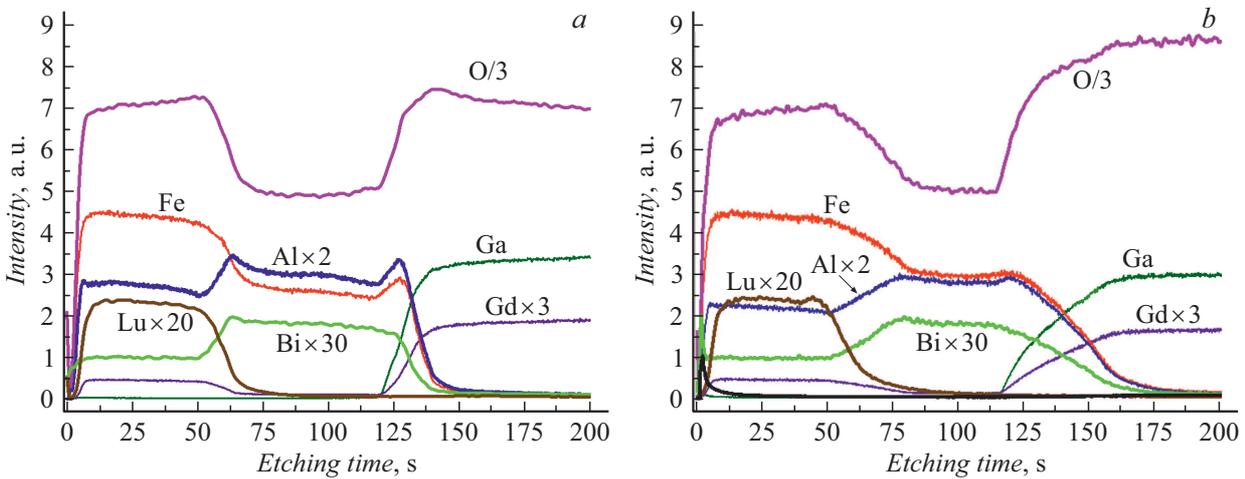
Интерфейсы пленки Г8 до и после кристаллизационного отжига (рис. 3) свидетельствует о том, что внешний интерфейс пленки обогащен атомами висмута и кислорода, причем концентрация Bi на поверхности пленки Г8 в 2.5 раза выше, чем в пленке с Г1 (рис. 2), что полностью коррелирует с его содержанием в пленках. После кристаллизационного отжига в пленке с наименьшим содержанием Bi он практически исчезает в Г1 (рис. 2, b), а в пленке Г8 уменьшается на 30% (рис. 3, b). Избыток атомов Bi и O может свидетельствовать о присутствии на внешнем интерфейсе нанометровой пленки ортоферрита висмута или оксида висмута. После отжига концентрация всех элементов в пределах 10% сохраняется. Основные изменения касаются размеров внешних (IFA) и внутренних интерфейсов

пленка—пленка (IFF) и пленка—подложка (IFS), которые уширяются после кристаллизации.

Особенностью исследуемых пленок и гетероструктур на их основе является значительное уменьшение концентрации кислорода относительно его концентрации в подложке. Так, в пленке Г1/ГГГ после кристаллизации эта разница составляет около 17% (рис. 3), а в пленке Г8/ГГГ — 43% (рис. 3). Поскольку подложка и пленки имеют одну и ту же кристаллическую структуру граната, было неясным сохраняется ли стехиометрия при синтезе гетероструктур. С этой целью был проведен синтез и исследование структур с инвертированными слоями ГГГ/Г1/Г8 и ГГГ/Г8/Г1. На рис. 4 и 5 представлен профиль таких структур до и после кристаллизации. Видно, что независимо от расположения слоев в структуре аномальное соотношение интенсивностей спектральных линий кислорода сохраняется.



**Рис. 4.** Профиль элементного состава по толщине аморфной (а) и кристаллизованной (b) пленок в течение 20 min в Г1 (700 °С) и пленок Г8 (680 °С) в структуре ГГ/Г1/Г8.



**Рис. 5.** Профиль элементного состава по толщине аморфной (а) и кристаллизованной (b) пленок в течение 20 min в Г8 (680 °С) и пленок Г1 (700 °С) в структуре ГГ/Г8/Г1.

Для определения степени стехиометричности синтезированных структур интенсивности спектральных линий каждого элемента  $I_{el}$  были пронормированы на интенсивность линий кислорода  $I_{ox}$  в каждом из составов и на формульное содержание каждого элемента этом составе. Предварительно интенсивности кислородных линий  $I_{ox}$  в каждом составе были пронормированы на интенсивности линий кислорода в подложке  $I_{ox}$  (ГГГ). В таблице представлены нормированные значения интенсивностей всех спектральных линий в отдельных компонентах гетероструктур при различной последовательности их синтеза. Видно, что нормированные интенсивности большинства элементов, включая кислород, независимо от их расположения в гетероструктуре имеют одинаковые или близкие значения. Это означает, что их интенсивность уменьшается синхронно с интенсивностью кислорода, и в основе эффекта аномального снижения интенсивности кислорода в пленках по сравнению с интенсивностью

кислорода в подложке может лежать различие в скоростях распыления монокристаллической подложки ГГГ и осажденных на него поликристаллических пленок ферритов на основе висмута. Эти данные также показывают, что в целом стехиометрия ферритовых слоев не зависит от их расположения в гетероструктуре.

Кристаллизационный отжиг приводит к уширению как внешних (IFA), так и внутренних пленка–пленка (IFF) и пленка–подложка (IFS) интерфейсов. Так, например, как видно из рис. 3, внешний интерфейс в пленках Г8/ГГГ увеличился почти на 50%. Подобным образом ведут себя внешние интерфейсы и в гетероструктурах. Значительно более сильные изменения происходят на внутренних интерфейсах. При кристаллизации структуры ГГ/Г1/Г8 среднее значение ширины для всех элементов на интерфейсах IFF и IFS увеличилось в 2 раза, а в структуре ГГ/Г8/Г1 ширина интерфейса IFS выросла в 3 раза (рис. 4 и 5). Наибольший вклад в это увеличение внесли

Относительные значения интенсивностей спектральных линий элементов гетероструктур ГГГ/ Г1/Г8 и ГГГ/ Г8/Г1

Элемент	Bi <sub>1.0</sub> Lu <sub>0.5</sub> Gd <sub>1.5</sub> Fe <sub>4.2</sub> Al <sub>0.8</sub> O <sub>12</sub> (Г1)		Bi <sub>2.5</sub> Gd <sub>0.5</sub> Fe <sub>3.8</sub> Al <sub>1.2</sub> O <sub>12</sub> (Г8)	
	Г1/Г8	Г8/Г1	Г1/Г8	Г8/Г1
O	7.22	7.32	5.11	5.22
Fe	4.34	5.41	4.13	5.23
Bi	0.22	0.23	0.21	0.21
Gd	0.73	0.44	0.62	0.41
Al	5.13	6.31	6.23	7.44
Lu	0.61	1.23	–	–

такие элементы, как Fe, Al и Bi. Отметим, что в то время как интерфейс IFF формируется только элементами феррит-гранатовых пленок, интерфейс IFS формируется в результате взаимной диффузии элементов феррита и элементов подложки ГГГ. Увеличение ширины интерфейсов при отжиге связано с взаимодиффузией гранатообразующих элементов на границах интерфейсов. Благодаря размытию внутреннего IFF интерфейса отдельные компоненты гетероструктуры являются обменно-связанными, что подтверждается отсутствием слоистости в магнитооптических петлях гистерезиса и в спектрах ферромагнитного резонанса [23,24].

## Заключение

Для всех исследованных феррит-гранатовых наноструктур можно отметить следующие особенности профильного распределения элементов. В пленках и гетероструктурах на их основе существуют несколько интерфейсных областей, распределение элементов в которых отличается от распределения в объеме. Размеры внешних интерфейсов значительно меньше внутренних, они обогащены атомами висмута, концентрация которого растет пропорционально его содержанию в составе пленок. Размеры всех интерфейсных областей в кристаллизованных пленках шире, чем в исходных пленках с аморфной структурой. Под действием кристаллизационного отжига избыток висмута существенно уменьшается. Кислород по толщине аморфных и кристаллизованных пленок и структур изменяется ступенями с шагом, соответствующим числу интерфейсов. Показано, что, несмотря на подобную аномалию, стехиометрия составов в каждом из слоев сохраняется. Это означает, что метод оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда дает адекватную картину распределения элементов и применим для послойного анализа таких сложных диэлектрических наноструктур, как структуры на основе ферритов-гранатов.

Результаты, полученные в ходе экспериментов по профильному анализу в наноразмерных структурах

ферритов-гранатов, характеризуют диффузионные процессы, происходящие в процессе кристаллизации, и могут быть использованы для корректировки технологических режимов (времени, скорости отжига и температуры) с целью получения пленок и структур с заданными характеристиками.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-20154).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T. Nelis, R. Payling. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003). DOI: 10.1039/9781847550989.
- [2] A. Bengtson. *Spectrochim. Acta*, **49B**(4), 411 (1994). DOI: 10.1016/0584-8547(94)80034-0
- [3] М. Нехин, А. Кузнецов, П. Шапон. *Аналитика*, **5**(4), 34 (2012).
- [4] Ф.В. Кирюханцев-Корнеев. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, **2**, 60 (2013). DOI: 10.17073/1997-308X-2013-2-60-70
- [5] J.M. Long. *Proc. of the 10th Asia-Pacific-Conf. on Non-Destructive Testing* (Brisbane, Australia, 2001) <http://www.ndt.net/article/apcndt01/>
- [6] D.V. Shtansky, A.V. Bondarev, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, Yu.S. Pogozhev. *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 2506 (2012). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.057
- [7] E. Levashov, M. Petrzhik, M. Tyurina, F. Kiryukhantsev-Korneev, P. Tsygankov, A. Rogachev. *Metallurgist*, **54** (9–10), 623 (2011). DOI: 10.1007/s11015-011-9350-5
- [8] R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, P. Schaaf. *Mater. Lett.*, **82**, 74 (2012). DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.055
- [9] T. Polcar, R. Martinez, T. Vítu, L. Kopecký, R. Rodriguez, A. Cavaleiro. *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 3254 (2009). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.04.005

- [10] S. Fouvry, B. Wendler, T. Liskiewicz, M. Dudek, L. Kolodziejczyk. *Wear*, **257** (7–8), 641 (2004). DOI: 10.1016/j.wear.2004.02.009
- [11] T. Nelis, J. Pallosi. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **41** (3), 227 (2006). DOI: 10.1080/05704920600620345
- [12] R. Escobar Galindo, E. Forniis, J.M. Albella. *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 1108 (2005). DOI: 10.1039/B502771C
- [13] M. Wilkeas, G. Teichert, R. Gemmab, A. Pundtb, R. Kirchheimb, H. Romanusc, P. Schaafac. *Thin Solid Films*, **520** (5), 1660 (2011). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.07.058
- [14] H. Habazaki, M. Uemura, K. Fushimi, E. Tsuji, Y. Aoki, S. Nagata. *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66** (12), 670 (2015). DOI: 10.4139/sfj.66.670
- [15] А.Е. Кудряшов, Е.И. Замулаева, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Швейко, Н.В. Швындина. *Электронная обработка материалов*, **55** (2), 10 (2019). DOI: 10.5281/zenodo.2629552
- [16] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson. *Surf. Interface Anal.*, **29** (12), 887 (2000). DOI: 10.1002/1096-9918(200012)29:12<887::AID-SIA942>3.0.CO;2-X
- [17] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood. *Surf. Interface Anal.*, **29** (2), 151 (2000). DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(200002)29:2<151::AID-SIA728>3.0.CO;2-V
- [18] K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 692 (2004). DOI: 10.1039/B400918P
- [19] B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 151 (2003). DOI: 10.1039/B211422D
- [20] P. Le Coustumer, M. Motelica-Heino, P. Chapon, H. Francois Saint-Cyr, R. Payling. *Surf. Interface Anal.*, **35** (7), 623 (2003). DOI: 10.1002/sia.1584
- [21] V.-D. Hodoroba, W.E.S. Unger, H. Jenett, V. Hoffmann, B. Hagenhoff, S. Kayser, K. Wetzig. *Appl. Surf. Sci.*, **179** (1–4), 30 (2001). DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00259-8
- [22] S. Suzuki, K. Kakita. *J. Surf. Anal.*, **12** (2), 174 (2005).
- [23] V.N. Berzhansky, T.V. Mikhailova, A.V. Karavainikov, A.R. Prokopov, A.N. Shaposhnikov, I.N. Lukienko, Yu.N. Kharchenko, O.V. Miloslavskaya, N.F. Kharchenko. *J. Magn. Soc. Jpn.*, **36** (1–2), 42 (2012). DOI: 10.3379/msjmag.1108M006
- [24] E.Yu. Semuk, V.N. Berzhansky, A.R. Prokopov, A.N. Shaposhnikov, A.V. Karavainikov, O.Yu. Salyuk, V.O. Golub. *J. Magn. Mater.*, **394**, 92 (2015). DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.06.047
- [25] A.N. Shaposhnikov, A.V. Karavainikov, A.R. Prokopov, V.N. Berzhansky, O.Y. Salyuk. *Mater. Res. Bull.*, **47**, 1407 (2012). DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.02.049