

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МИКРОННОЙ ТОЛЩИНЫ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА И КОНФОКАЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА ПРИМЕРЕ ПЛЕНКИ MgAl_2O_4 НА SiO_2

© 2023 г. В. А. Булатов^а, *, Ю. В. Щапова^а, Д. А. Замятин^а,
Л. Я. Сушанек^а, А. С. Каменецких^б, С. Л. Вотяков^а

^аИнститут геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

^бИнститут электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620110 Россия

*e-mail: vladislavtalica@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.2023 г.

Описаны методические приемы проведения качественного анализа структуры и количественного анализа состава прозрачных пленок сложных оксидов на диэлектрических подложках с использованием конфокального спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Horiba LabRAM HR800 и электронно-зондового микроанализатора Cameca SX100. Исследования выполнены на примере пленок магний-алюминиевой шпинели толщиной 1–3 мкм на подложке кварцевого стекла, полученных методом магнетронного распыления. Процедура определения особенностей структуры пленки состояла в регистрации 3D массивов ее спектров КРС на основе z -профилирования по глубине; показано, что пленка имеет неупорядоченную структуру шпинели с частично обращенным распределением катионов Mg и Al по окта- и тетрапозициям. Представлены операционные параметры, позволяющие определять содержания в пленке по различным рентгено-эмиссионным линиям структурно-образующих элементов Mg, Al и примесей Ti, Cr, Ca, P, Fe, Ni, Gd (оптимальное значение ускоряющего напряжения и др.); определены метрологические характеристики методики; оценены ее возможности и ограничения; представлены данные химического состава пленки.

Ключевые слова: электронно-зондовый микроанализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, тонкие пленки, MgAl_2O_4 .

DOI: 10.31857/S0044450223120034, EDN: EJCKSA

Модификация состава и структуры приповерхностных слоев материалов с помощью химических, ионно-лучевых, радиационных обработок, создание на их поверхности тонких пленок, гетероструктур, наноразмерных образований является одним из инструментов управления функциональными свойствами (см. например, [1]). В частности, тонкопленочные покрытия широко применяются при разработке устройств с необходимыми отражающими, барьерными, проводящими, диэлектрическими свойствами в микро- и нанoeлектронике, оптике, фотонике. Анализ и контроль состава и структуры пленок является неотъемлемой частью современного материаловедения, позволяя получать информацию о факторах, определяющих их физические и химические свойства. Отметим, что тонкие поверхностные слои при-

родных минералов также могут существенно отличаться от объема по составу, структуре и свойствам; анализ поверхности минеральных объектов может быть использован для реконструкции экологической и палеоэкологической обстановок [2].

Особое место среди оптически прозрачных материалов занимают пленки на основе сложных оксидов состава алюмомагниевого шпинели. Они обладают термической стойкостью [3], высокой отражающей способностью и пропусканием в ИК- и видимом диапазонах [4, 5], коррозионной стойкостью, высоким электрическим сопротивлением, отличными механическими и оптоэлектронными свойствами при комнатной и более высоких температурах [6]. Пленочное покрытие MgAl_2O_4 на субстрате SiO_2 используется в каче-

стве активного элемента в датчиках влажности, что позволяет добиться существенной миниатюризации устройств. Электропроводность пленки MgAl_2O_4 на подложке SiO_2 существенно зависит от ее структурного состояния и химического состава. Пленка может быть нанесена разной толщины и неоднородно по поверхности [7]. Актуальной и сегодня остается разработка локальных методов определения химического состава и структурного состояния пленок.

Для изучения состава, структуры и свойств поверхностных слоев применяются аналитические методики, основанные на физическом взаимодействии пучка электронов, ионов или рентгеновского, лазерного и др. излучения с поверхностью твердого тела и регистрации ее отклика в виде рентгеновского или оптического излучения, вторичных, отраженных или фотоэлектронов, выбитых атомов, ионов и др. В число подобных методик входит рентгеновская эмиссионная, фотоэлектронная, ультрамягкая с синхротронным возбуждением спектроскопия, вторичная масс-спектрометрия с возбуждением ионной бомбардировкой, масс-спектрометрия с лазерной абляцией и ионизацией в индуктивно связанной плазме, электронная спектроскопия и дифракция с возбуждением электронным пучком (электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (ЭЗМА), спектроскопия электронных потерь энергии, дифракция отраженных электронов, оже-электронная спектроскопия), оптическая и ИК-спектроскопия отражения и рассеяния, конфокальная оптическая микроскопия и спектроскопия [8, 9]. Выбор аналитического метода определяется физико-химическими свойствами пленки и решаемой задачей (основной—примесный состав, кристаллическая—аморфная структура, электронное строение—свойства, фоновые спектры, топология и пр.), в том числе глубиной анализа (последняя обычно ограничена глубиной проникновения возбуждения/глубиной выхода сигнала от единиц атомных слоев до единиц и десятков микрометров).

Одной из проблем при анализе структуры пленок и/или модифицированных тонких поверхностных слоев материалов на этапе их разработки часто является неприменимость дифракционных методов вследствие отсутствия дальнего порядка (аморфной структуры), низкой кристалличности или малого размера когерентности (низкой размерности). Поэтому важное значение для исследования строения пленок имеют методы, чувствительные к ближнему порядку, в частности спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), характеризующая распределение фононов по энергиям. Фононные спектры зависят от межатомных расстояний, масс атомов, характеристик химической связи, эффектов порядок—беспорядок в геометрическом расположении атомов. Основной

сложностью конфокального КРС-анализа тонких пленок является малый объем вещества пленки и, как правило, низкое сечение КРС вследствие неупорядоченности, что затрудняет выделение сигнала от пленки на фоне подложки. Ранее методом КРС исследованы толстые покрытия, позволяющие получить интенсивный профиль сигнала по глубине [10, 11], материалы с достаточно высоким сечением рассеяния света [12–14], например аморфные тонкие пленки кремния, углерода [14–16] и халькогенидов [17, 18]. Также использовали специальные подложки с низким фоновым сигналом КРС (например, фторидов) [19, 20]; с целью повышения анализируемого сигнала применяли эффект поверхностно усиленного КР [21, 22]; использовали методы статистического анализа массивов спектров пленка—подложка [23]. Однако и в настоящее время определение структуры пленок остается нетривиальной аналитической задачей, требующей специальной методической проработки, для случаев: (1) тонких пленок; (2) малоинтенсивного рассеяния; (3) перекрывания по энергии спектров пленки и подложки; (4) спектров, уширенных за счет беспорядка [23–25].

Среди методов количественного определения химического состава пленок и покрытий в пределах первых единиц микрометров наиболее широко применяется метод ЭЗМА, обладающий латеральным и глубинным пространственным разрешением, сопоставимым с таковым в спектроскопии КРС; метод перспективен для анализа микронных по толщине слоев. Большое число публикаций посвящено вопросу повышения пространственного разрешения ЭЗМА (см., например, [26–29]). Отметим, что глубина анализируемого слоя определяется тремя взаимосвязанными эффектами: (1) проникновением первичных электронов в образец, (2) генерацией характеристического рентгеновского излучения, (3) выходом/поглощением характеристического излучения. Глубина проникновения электронов зависит от их энергии, плотности вещества и среднего атомного номера. Область генерации различных характеристических линий рентгеновского излучения элементов различна и определяется как материалом, так и порогом возбуждения каждой рентгеновской линии. Глубина выхода рентгеновского излучения ограничивается его поглощением в образце и задается плотностью и массовым коэффициентом поглощения. Количественный ЭЗМА химического состава поверхностных слоев, пленок и покрытий, имеющих толщину порядка 1 мкм, требует выбора ускоряющего напряжения пучка электронов, соответствующих аналитических линий определяемых элементов и учета эффектов вторичной флюоресценции. Расчетные подходы для оптимизации ускоряющего напряжения с целью достижения достаточного пространственного разрешения по глубине и сохранения максимально возможной интенсив-

ности сигнала не всегда достаточно информативны и корректны, поскольку они базируются на информации о составе и плотности материала, которые могут быть неизвестны. Представляется, что применение экспрессных экспериментальных методов является более надежным подходом.

Цель настоящей работы — отработка методических приемов и выбор операционных параметров, позволяющих проводить качественный анализ структуры и количественный анализ основного и микропримесного состава прозрачных пленок сложных оксидов на диэлектрических подложках с использованием конфокального спектрометра KPC Horiba LabRAM HR800 и электронно-зондового микроанализатора Camtec SX100. Исследования выполнены на примере тестовых пленок магний-алюминиевой шпинели микронной толщины, покрывающих фрагментарно (дискретно) подложку кварцевого стекла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Покрытие наносили на подложки из SiO_2 марки КУВИ методом ВЧ-магнетронного распыления. Использовали распыляемую мишень диаметром 40 мм, изготовленную из нанопорошка MgAl_2O_4 , синтезированного из $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (содержит примеси, не более — Ba 0.002, Fe 0.0002, (K + Na) 0.01, Ca 0.01, As 0.0005, тяжелые металлы 0.0005 мас. %) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (содержит примеси, не более — Fe 0.004, (K + Na) 0.005, тяжелые металлы 0.0005 мас. %) ч. д. а. Порошок компактировали изостатическим прессованием и спекали в вакууме (10^{-5} Торр) при 1200°C . Перед нанесением покрытия подложки очищали в ультразвуковой ванне последовательно в растворе ацетона и дистиллированной воды по 20 мин, затем высушивали в потоке азота. Покрытие наносили в вакуумной камере диаметром 300 мм, расстояние между образцами и плоскостью мишени магнетрона составляло 60 мм. Камеру откачивали до предельного вакуума 10^{-5} Торр турбомолекулярным насосом. Рабочее давление аргона составляло 1×10^{-3} Торр, газ напускали в вакуумную камеру со скоростью $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ регулятором Bronkhorst El-Flow с цифровой системой контроля. Мишень MgAl_2O_4 очищали в плазме собственного разряда магнетрона мощностью 100 Вт и выводили в режим равновесного распыления, при котором соотношения элементов в потоке распыленных частиц и в объеме мишени соответствуют друг другу. В процессе очистки магнетрон был закрыт заслонкой, препятствующей осаждению распыленного материала на образцы. Покрытие наносили со скоростью $\sim 1 \text{ мкм}/\text{ч}$ при мощности разряда магнетрона 200 Вт. Температура подложек на всех этапах обработки не превышала

200°C . После нанесения покрытий образцы охлаждали в вакууме до комнатной температуры.

Для оценки толщины пленок использовали оптическую фокусировку в белом свете на поверхностных макродефектах (конфокальный микроскоп Olympus BX-FM с объективом $100\times/\text{NA} = 0.9$); толщина фрагментов покрытия на отдельных участках стекла составляет 1.0 ± 0.05 и $3.0 \pm 0.13 \text{ мкм}$ (рис. 1). Покрытия разной толщины характеризуются различным цветовым оттенком (см. рис. 1а).

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Спектры получали в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution, оснащенный конфокальным микроскопом Olympus BX-FM с объективами $100\times/\text{NA} = 0.9$ и $50\times/\text{NA} = 0.7$ и He-Ne- ($\lambda = 633 \text{ нм}$) и Ar-лазерами ($\lambda = 514.5$ и 488 нм). Регистрацию осуществляли через монохроматор Черни–Тернера с дифракционными решетками 600 и 1800 штр/мм многоканальным кремниевым электрически охлаждаемым ПЗС-детектором. Спектральное разрешение прибора зависит от операционных параметров и составляет величину от $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$. Пространственное латеральное d_s и осевое (по глубине) d_f разрешение (размеры фокальной области) могут варьировать в зависимости от длины волны λ , числовой апертуры объектива NA и величины конфокальной диафрагмы h . Оценки по соотношениям $d_f \sim 4\lambda/(\text{NA})^2$ и $d_s \sim 1.22\lambda/\text{NA}$ [24] для объектива $100\times/\text{NA} = 0.9$ дают значения соответственно 3.13 и 0.86 мкм (для $\lambda = 633 \text{ нм}$), 2.54 и 0.70 мкм ($\lambda = 514.5 \text{ нм}$), 2.41 и 0.66 мкм ($\lambda = 488 \text{ нм}$); указанные значения можно несколько уменьшить путем подбора величины конфокальной диафрагмы h .

Экспериментальную оценку пространственного разрешения по глубине d_f при различных значениях диафрагмы h проводили с использованием объектива $100\times/\text{NA} = 0.9$ с максимальной из имеющихся числовой апертурой с помощью z -сканирования образца пластины монокристаллического кремния, имеющего высокий коэффициент поглощения α в видимой области. При $\lambda = 532 \text{ нм}$ $\alpha \approx 11.2 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$, и толщина слоя L , оптически активного в КРС, определяется глубиной проникновения света $L \sim 1/\alpha \sim 900 \text{ нм}$ [30]. Сканирование по глубине z осуществлялось пошаговым (с шагом $\delta z = 0.3\text{--}0.5 \text{ мкм}$) измерением спектров КРС в области колебательной моды 520 см^{-1} при постепенном подъеме моторизованного столика (рис. 2); для повышения точности z -сканирования перед каждым измерением проводили автофокусировку в белом свете на небольших поверхностных макродефектах кристалла. В простой геометрической модели (рис. 3), не учитывающей сложную форму фокальной области, различие коэффициентов преломления граничащих сред, экспоненциальную форму края поглощения, в случае $L < d_f$ перекрывание фокальной области σ

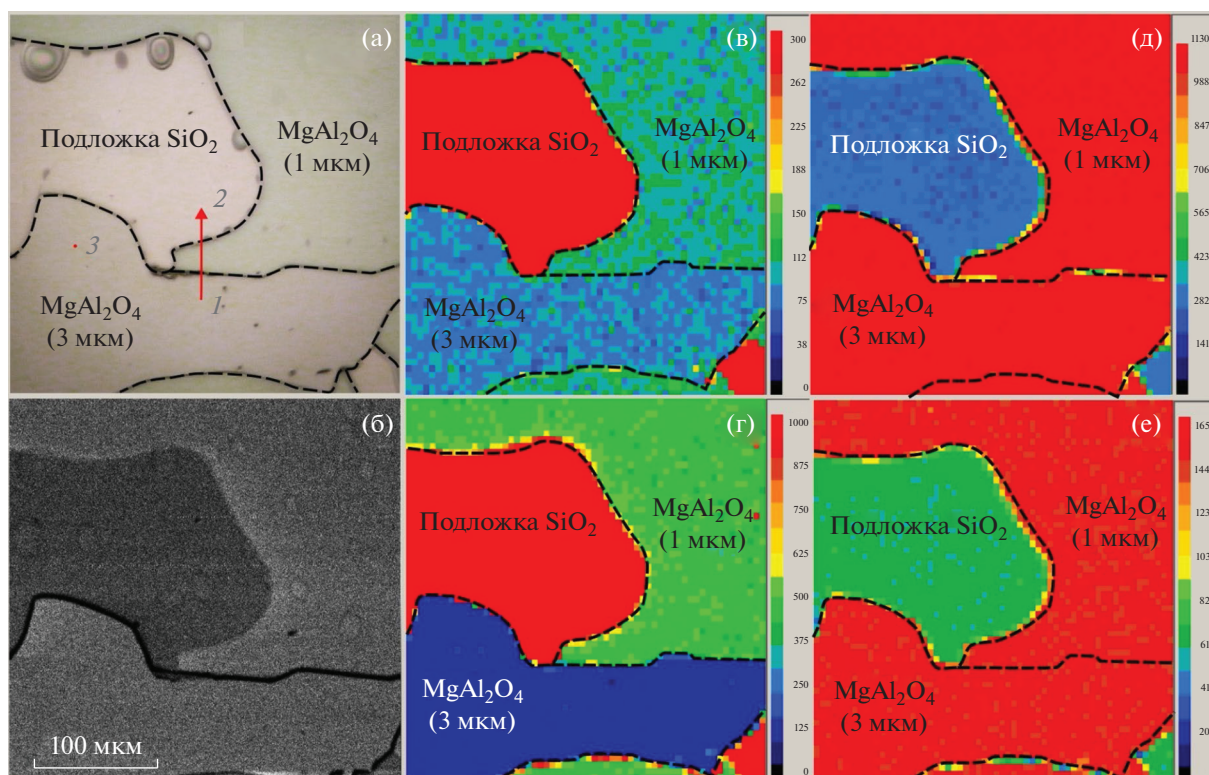


Рис. 1. Оптическое и BSE-изображения (а), (б) фрагментов пленки магний-алюминиевой шпинели на поверхности кварцевого стекла и карты распределения интенсивности линии Si K α при $U = 5$ и 7 кВ (в), (г), линий Al K α (д) и Fe L α (е) при 7 кВ. Линия 1–2 – сканирование электронного пучка на рис. 8 по границе раздела между пленкой толщиной 3, 1 мкм и кварцевым стеклом; 3 – точка регистрации спектров комбинационного рассеяния света.

с оптически активным слоем растет с ростом z от $z < 0$ (воздух над поверхностью), достигает максимального значения в диапазоне от $z = L - d_f/2$ до $z = d_f/2$, после чего уменьшается до нуля. При этом ширина максимума на половине высоты равна d_f , а диапазон z , соответствующий максимальной интенсивности, равен $(d_f - L)$. С учетом этих соображений, экспериментально найденные значения ширины распределения интенсивности моды 520 см^{-1} в кремнии в зависимости от z принимали за оценку пространственного разрешения d_f . При уменьшении конфокальной диафрагмы от 100 до 10 мкм значения d_f уменьшаются от 4.32 до 1.38 мкм при $\lambda = 514\text{ нм}$ и от 3.22 до 1.89 мкм при $\lambda = 633\text{ нм}$ (рис. 4); сильное поглощение кремния при длине волны 488 нм искажает форму зависимости интенсивности от z и не позволяет оценить d_f . Отметим, что в случае $L > d_f$, ширина максимума на половине высоты равна L , а диапазон z , соответствующий максимальной интенсивности, составляет $(L - d_f)$.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ. Использовали микроанализатор Cameca SX100 с пятью волновыми спектрометрами, метан-аргоновыми газо-проточными пропорциональными счетчиками с кристаллами-анализато-

рами TAP (при анализе линий Mg K α , Al K α , Si K α , Fe L α , Ni L α , Gd M α , Sr L α), PET (Co K α , P K α , Gd L α) и LIF (Fe K α , Ni K α , Cr K α , Ti K α , Co K α , Mn K α). Стандарты – минералы диопсид (при определении Ca), родонит (Mn), апатит (P), MgAl₂O₄ (Mg, Al), Fe₂O₃ (Fe), SrSO₄ (Sr), а также синтетические соединения SiO₂ (Si), Cr₂O₃ (Cr), TiO₂ (Ti), FeNi₂O₄ (Ni), FeNiCo (Co), алюмосиликатное легированное РЗЭ стекло (Gd). Ускоряющее напряжение составляло 5–20 кВ; ток зонда – 20–100 нА. Картирование выполняли с шагом 1 мкм при ускоряющем напряжении 5–15 кВ при полной фокусировке пучка; профилирование с шагом 1 мкм – при 5–15 кВ и токе зонда 20–100 нА. Состав определяли в модели массивного полированного образца (bulk polished sample) с использованием матричных корректировок PAP. BSE-изображения регистрировали при 7 и 15 кВ; обзорные рентгеновские эмиссионные спектры получали при 15 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика анализа структуры пленки. Выбор операционных параметров спектрометра KPC Horiba LabRam HR800. Пленка микронной толщины

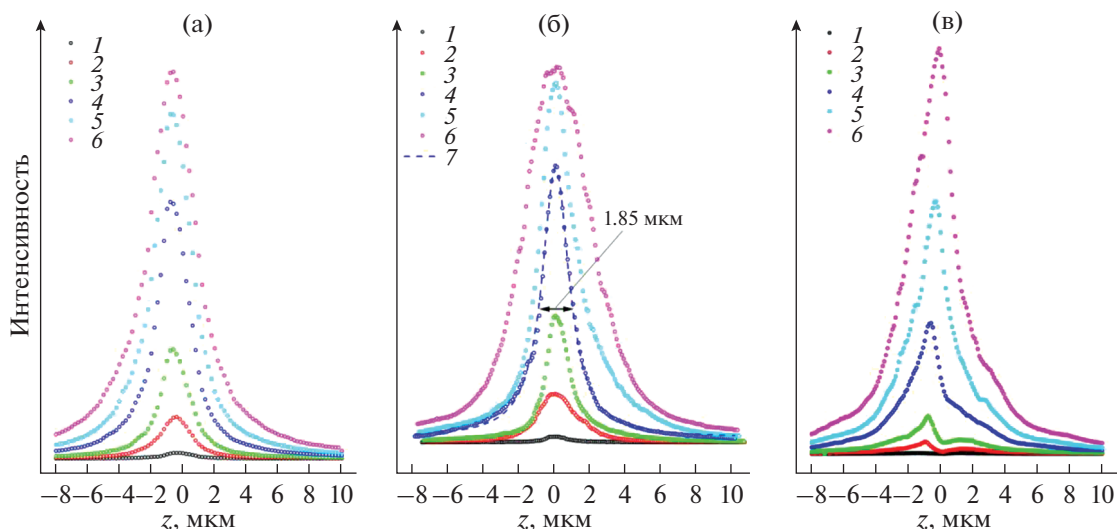


Рис. 2. Интенсивность моды $\sim 520 \text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния света монокристаллического кремния в зависимости от координаты z фокуса, измеренная при подъеме моторизованного столика с образцом при возбуждении лазерным излучением 633 (а), 514 (б) и 488 нм (в) и различном значении конфокальной диафрагмы h : 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5), 100 (6) мкм. Зависимость интенсивности моды $\sim 520 \text{ см}^{-1}$ от z при возбуждении линией 514 нм и $h = 50$ мкм аппроксимирована распределением Фойгта с шириной 1.85 мкм на половине высоты максимума (7).

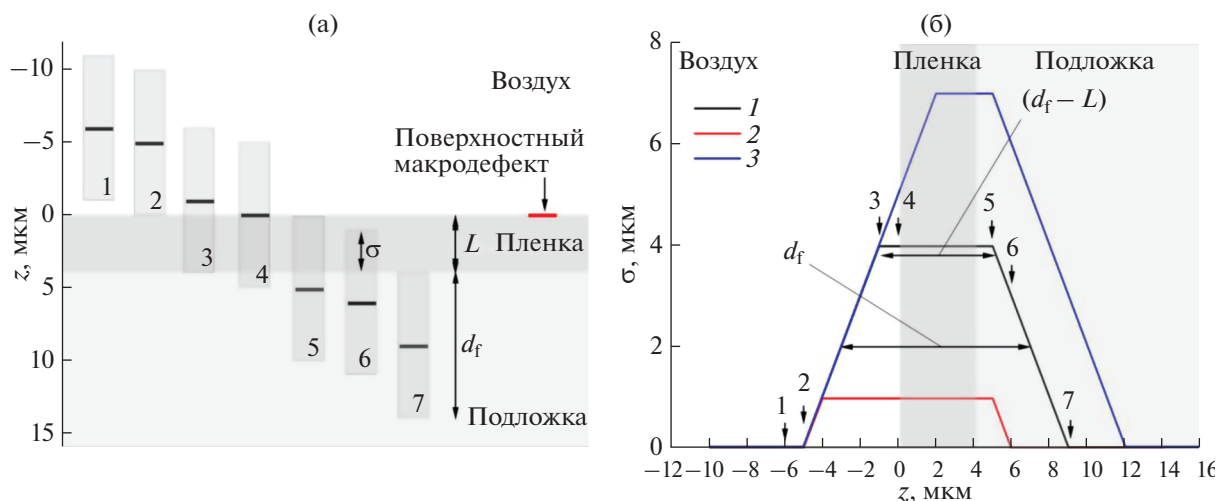


Рис. 3. Упрощенная геометрическая модель формирования отклика в процессе z -профилирования КР-активного поверхностного слоя материала (прозрачной пленки на прозрачной подложке или ограниченного оптическим пропусканием слоя сильно поглощающей среды, например кремния): (а) — изображение величины перекрытия σ фокальной области (прямоугольники высотой d_f) с пленкой толщиной L при постепенном смещении фокуса (черные горизонтальные линии) вглубь образца из положения 1 в положение 7; красная горизонтальная линия — макродефект поверхности, используемый для фокусировки в белом свете; (б) — зависимость величины перекрытия σ от координаты z фокуса при $d_f = 10$ мкм и $L = 4$ мкм (1), 1 мкм (2) и 7 мкм (3); стрелки 1–7 — координаты z фокуса; для кривой 1 указаны ширина максимума на половине высоты, равная d_f , и диапазон z , соответствующий максимальной интенсивности и равный $(d_f - L)$.

на подложке представляет собой систему двух оптически прозрачных сред, в которой толщина пленки 1–3 мкм близка по величине к оценочному значению фокальной области $d_f = 4.32\text{--}1.38$ мкм при $\lambda = 514$ нм и $d_f = 3.22\text{--}1.89$ мкм при $\lambda = 633$ нм. Регистрируемый спектр при сканировании по

глубине является суперпозицией трех спектров, обусловленных КРС в воздухе, пленке и подложке. Выбор операционных параметров спектрометра обусловлен, с одной стороны, необходимостью снижения размеров фокальной области для повышения доли сигнала пленки в суперпозиции

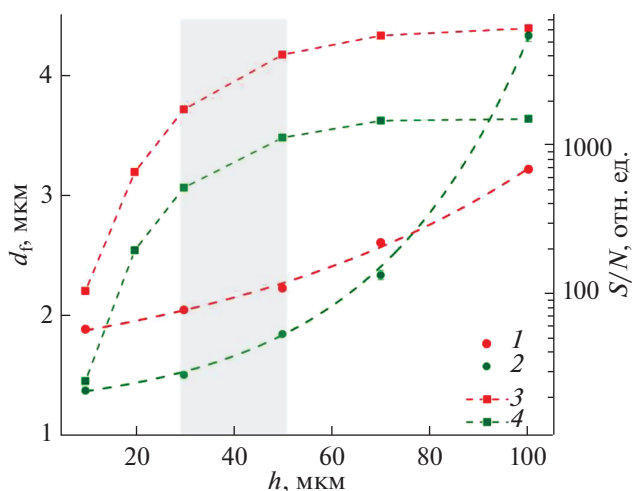


Рис. 4. Зависимость пространственного разрешения по глубине d_f (1, 2) и отношения сигнал/шум (S/N) (3, 4) от величины конфокальной диафрагмы h при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 633 (1, 3) и 514 нм (2, 4). Серое поле — значения h , оптимальные для анализа.

онном сигнале. С другой стороны, условия измерения должны обеспечивать приемлемое отношение сигнал-шум (последнее снижается с уменьшением анализируемого объема) при разумных значениях времени сбора и накопления сигнала, а также удовлетворительное спектральное разрешение (последнее ухудшается с уменьшением длины волны). Оптимальными для определения структуры пленок следует считать значения конфокальной диафрагмы 30–50 мкм (рис. 4), обеспечивающие пространственное разрешение $d_f = 1.50$ – 1.85 и 2.05 – 2.23 мкм при длине волны возбуждения 514.5 и 633 нм соответственно, и отношение сигнал/шум в тестовом образце кремния на уровне $\sim 10^3$ при времени сбора 3 с и количестве накоплений 3. Спектральное разрешение при использовании дифракционной решетки 600 штр/мм и конфокальной диафрагмы менее 100 мкм составляет не более 2.5 и 4.0 см^{-1} при возбуждении линиями 633 и 514.5 нм соответственно [31], что удовлетворительно для анализа покрытий, для которых, как правило, нехарактерны узкие линии в спектре КРС вследствие несовершенства их кристаллической структуры.

Для анализа структуры прозрачных пленок микронной толщины состава MgAl_2O_4 на прозрачной подложке SiO_2 выбрали следующие операционные параметры: длина волны возбуждения 514 нм, дифракционная решетка 600 штр/мм, объектив 100х/ $\text{NA} = 0.9$, величина конфокальной диафрагмы 30 мкм; при этом обеспечивалось пространственное разрешение по глубине ~ 1.50 мкм и спектральное разрешение ~ 4.0 см^{-1} .

Процедура определения структуры пленки на стекле состоит в регистрации 3D массива спектров КРС системы воздух + пленка + подложка при указанных выше условиях z -сканирования по глубине в диапазоне от $z = -5$ мкм (область воздуха над поверхностью пленки) до глубоких внутренних слоев кварцевого стекла ($z = 15$ мкм) с шагом 0.3 мкм и в последующем восстановлении спектра пленки и его анализе. На рис. 5 представлены 3D массив спектров системы воздух + пленка MgAl_2O_4 ($L = 3$ мкм) + подложка SiO_2 и типичные спектры массива. В приведенном примере выполняется условие $L = 3$ мкм $>$ $d_f = 1.5$ мкм, и ширина максимума сигнала пленки на половине высоты в зависимости от z соответствует 3 мкм. Учитывая низкий коэффициент поглощения кварцевого стекла при длине волны $\lambda = 514$ нм, что проявляется в неизменности сигнала при $z > \sim 7$ мкм, восстановление спектра пленки может быть найдено как разность спектра системы пленка + подложка при $z = -1$ мкм (максимальный сигнал от пленки) и спектра подложки при $z > \sim 7$ мкм (рис. 6).

Спектр КРС, представленный на рис. 6 и отвечающий пленке, может быть описан как суперпозиция широких (~ 100 см^{-1}) максимумов в области $\sim 140, 270, 380, 410, 550, 640, 730, 785$ см^{-1} . Он соответствует частично обращенной шпинели со структурной формулой $^{\text{IV}}(\text{A}_{1-\delta}\text{B}_\delta)^{\text{VI}}(\text{A}_\delta\text{B}_{2-\delta})\text{O}_4$, в которой нарушено упорядоченное распределение по октаэдрам и тетраэдрам катионов A^{2+} и B^{3+} ($\text{A}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ и др.; $\text{B}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ и др.; δ — параметр степени обращения структуры, равный доле двухвалентных катионов A^{2+} в окта-позициях [33]). Пять сильно уширенных колебательных мод близки по энергии к таковым в кристаллической нормальной шпинели (пространственная группа $Fd3m$): A_{1g} (770 см^{-1}), E_g (408 см^{-1}) и F_{2g} (311, 562, 669 см^{-1}). Дополнительные максимумы, наблюдаемые в спектре КРС пленки при $\sim 140, 270, 380, 730$ см^{-1} согласно работам [34, 35] обусловлены обращением структуры шпинели (инверсией катионов). Заметим, что катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} могут входить в структуру шпинели как в окта-, так и в тетраэдрические позиции; в соответствующих твердых растворах колебательные моды смещены относительно алюмомагнетитовой шпинели, как правило, в низкоэнергетическую область. Значительное уширение линий в спектрах КРС пленки может быть обусловлено, в частности, влиянием повышенного содержания примесных катионов Fe, Cr и др.

Таким образом, по данным КРС структура синтезированных пленок соответствует обращенному распределению катионов Mg и Al по окта- и тетра-позициям; дополнительный вклад в разупорядочение структуры могут вносить примесные катионы.

Методика анализа химического состава пленки.
Выбор операционных параметров микроанализато-

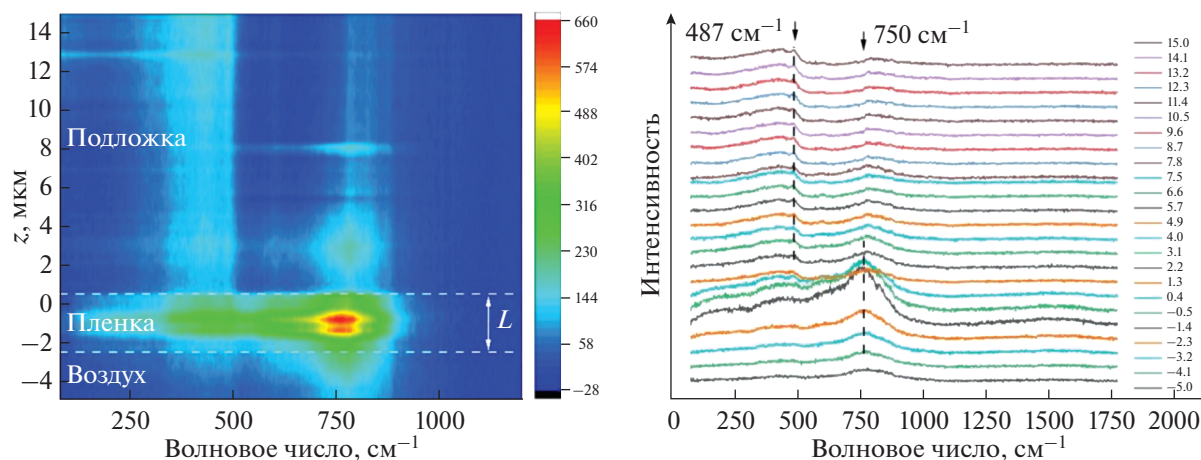


Рис. 5. 3D массив спектров комбинационного рассеяния света системы воздух + пленка ($L = 3$ мкм) + подложка, полученный z -сканированием по глубине (возбуждение 514 нм, $h = 30$ мкм) в диапазоне от $z = -5$ мкм (область воздуха над поверхностью) до глубоких внутренних слоев кварцевого стекла ($z = 15$ мкм) с шагом 0.3 мкм (а); типичные спектры массива (б). Пунктирные линии при ~ 487 и ~ 750 см^{-1} маркируют характерные сигналы подложки и пленки; числа — значения координаты z .

ра Camesa SX100. На BSE-изображении фрагмента пленки, полученном при ускоряющем напряжении $U = 7$ кВ (рис. 16), достаточно наглядно выделяется зона кварцевой подложки; напротив, участки пленки различной толщины практически не дискриминируются, что свидетельствует о близости их составов и об отсутствии влияния подложки вследствие малой (менее 1 мкм) глубины проникновения электронов. Отметим, что расчетные оценки глубины проникновения электронов для номинально чистой шпинели состава MgAl_2O_4 указывают на то, что при анализе пленки толщиной 3 мкм энергия электронов не должна превышать 20 кэВ, а при толщине 1 мкм — 10 кэВ.

На обзорных рентгено-эмиссионных спектрах пленки фиксируются линии структурно-образующих элементов Mg, Al и примесей Fe, Ti, Cr, Ni, Ca, P, Gd, Mn, Co, Sr; при этом в спектре также наблюдается линия $\text{Si } K\alpha$, связанная преимущественно с кварцевой подложкой (рис. 7). Необходимо отметить, что для самой низкоэнергетической линии $\text{Fe } L\alpha$ (0.67 кэВ) характерна максимальная область генерации, но она поглощается сильнее всех остальных линий: согласно данным [29] менее 10% ее излучения выходит из образца с глубины более 1 мкм. Вследствие этого при глубине проникновения электронов более чем на 1.5 мкм основным фактором, влияющим на локальность определения железа по $L\alpha$ -линии, является именно глубина выхода рентгеновского излучения.

В настоящей работе выбор оптимального ускоряющего напряжения U для участков пленки разной толщины выполнен на основе анализа карт распределения интенсивностей элементов Si, Al и Fe при различных U , а также профилей изменения интенсивностей линий этих элементов, по-

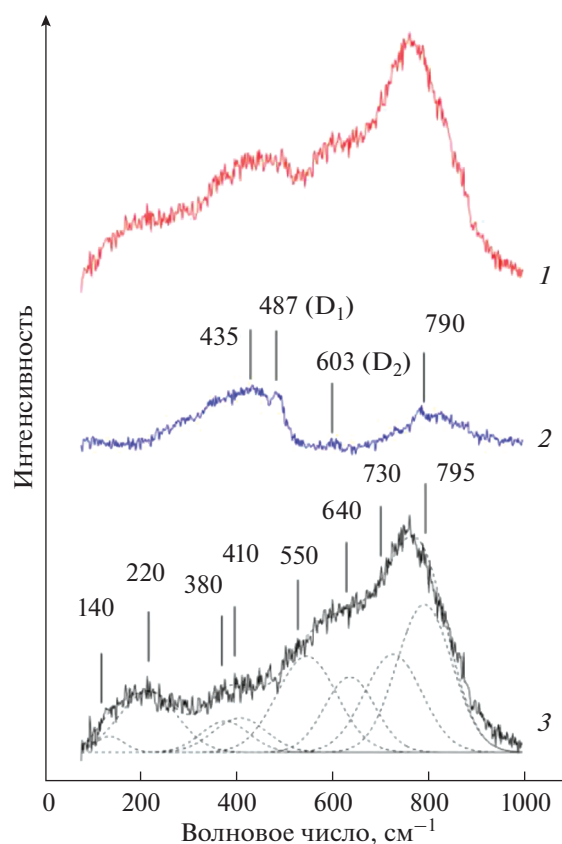


Рис. 6. Спектры координатного рассеяния света (1, 2) пленки толщиной 3 мкм, полученные при глубине фокусировки -0.5 и 8.7 мкм (1, 2), и их разностный спектр (3). Полосы спектра (2) сопоставлены колебательным модам кварцевого стекла согласно данным [32]; спектра (3) — модам MgAl_2O_4 согласно данным [33, 34].

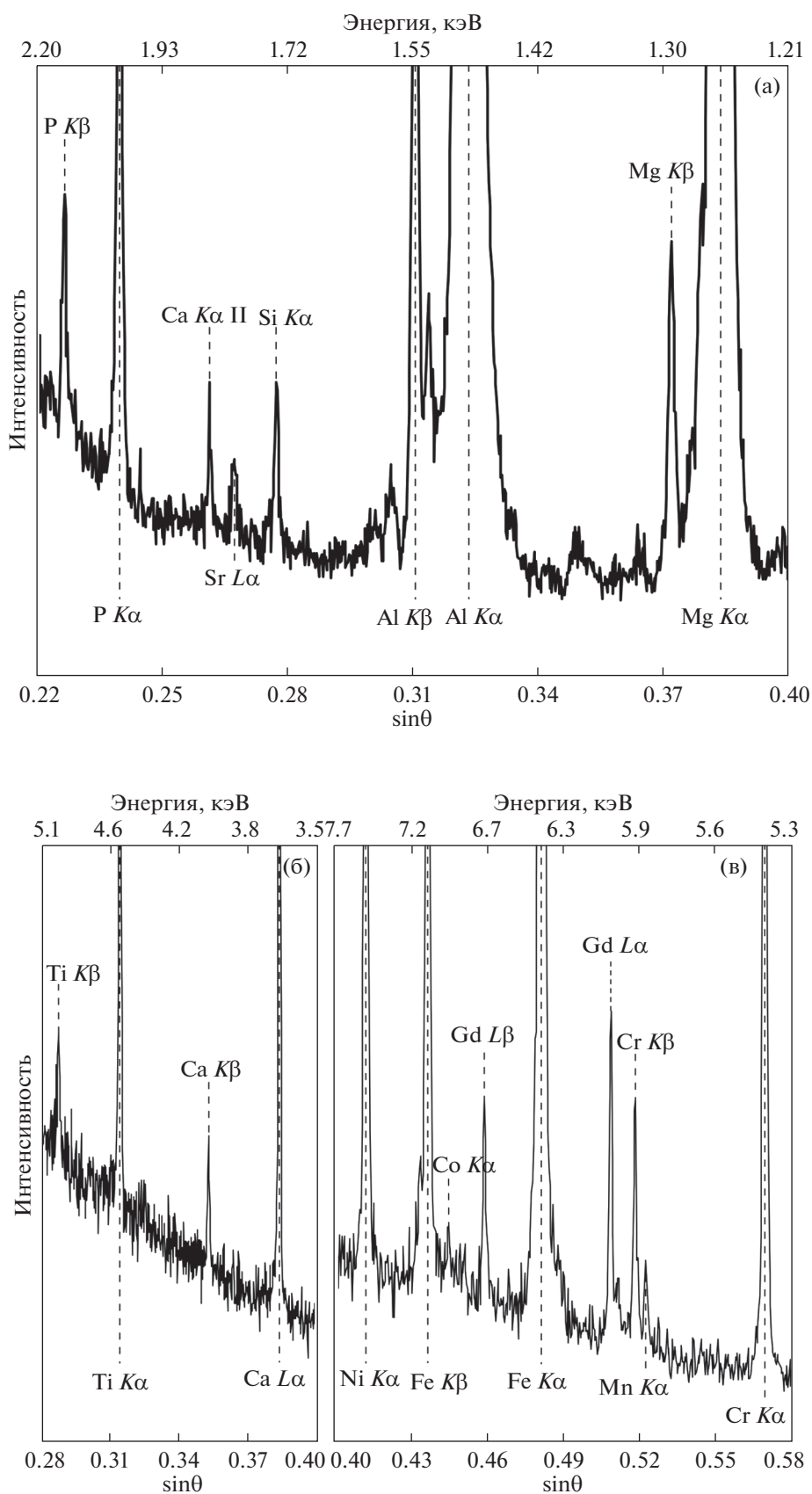


Рис. 7. Обзорные рентгено-эмиссионные спектры пленки толщиной 3 мкм, зарегистрированные на кристаллах ТАР (а), РЕТ (б) и LIF (в) при $U = 15$ кВ.

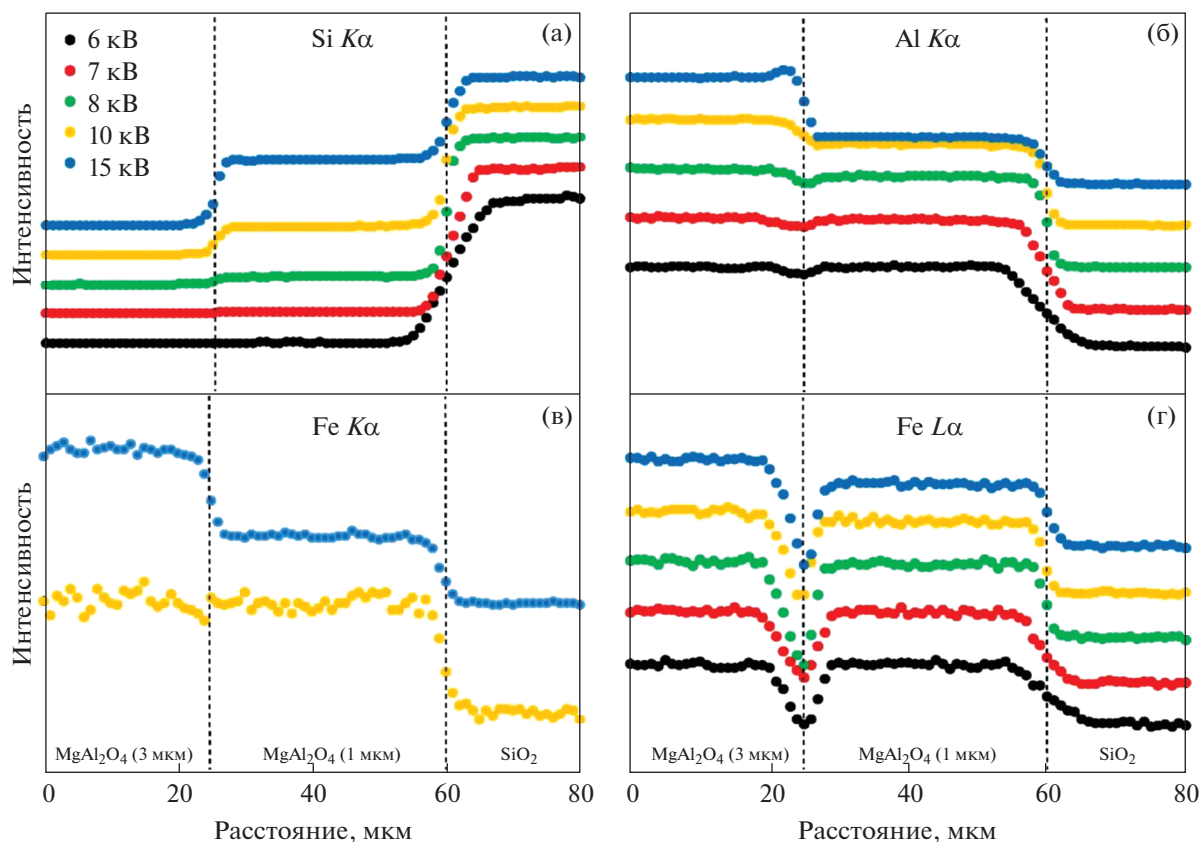


Рис. 8. Профили распределения интенсивности характеристического излучения Si Kα (а), Al Kα (б), Fe Kα (в), Fe Lα (г) при сканировании электронного пучка вдоль линии 1–2 на рис. 1а по пленке толщиной 3, 1 мкм и кварцевому стеклу при различных значениях $U = 6–15$ кВ.

лученных вдоль сечения 1–2, захватывающего как участки пленки толщиной 3 и 1 мкм, так и подложку (подобный подход возможен вследствие того, что пленка нанесена неоднородно в виде нерегулярных фрагментов различной толщины). Результаты, полученные для линий Si Kα, Al Kα, Fe Kα, Fe Lα при $U = 5–15$ эВ, представлены на рис. 1 и 8. Из карт распределения интенсивностей видно, что при $U = 5$ и 7 кВ в пленке толщиной 1 и 3 мкм линия Si Kα, связанная преимущественно с подложкой, находится практически на уровне шума. Профили изменения интенсивности Si Kα при $U = 6–7$ кВ (рис. 8а) также свидетельствуют о том, что выход характеристического рентгеновского излучения от подложки практически не фиксируется в связи с недостаточностью энергии электронов; повышение U до 8–15 кВ повышает глубину проникновения электронов и вызывает возбуждение в подложке рентгеновских фотонов линии Si Kα, статистически достаточное для регистрации детектором спектрометра. При $U = 6–7$ кВ интенсивности линий Al Kα, Fe Lα практически не изменяются при переходе от пленки толщиной 1 мкм к пленке 3 мкм (рис. 1д–1е, 8б, 8г). Профиль, полученный при 8 кВ, свидетельствует

о том, что при данной энергии электронов их существенная часть проникает сквозь слой пленки толщиной 1 мкм и возбуждает в подложке линию Si Kα; при этом интенсивности линий Al Kα и Fe Lα уменьшаются. Учитывая изложенное, при анализе состава пленки толщиной 1 мкм использовали напряжение $U = 7$ кВ, однако при этом энергия электронов недостаточна для возбуждения Kα-линий Fe, Ni и Gd, вследствие чего при определении содержания Fe и Ni использовали линии L-серии, а при анализе Gd – M-серии с меньшими значениями энергии возбуждения.

Для кристаллической шпинели состава MgAl₂O₄ расчетные оценки авторов глубины проникновения электронов меньше экспериментальных значений на 20–30%. Представляется, что это обусловлено как аморфным состоянием пленки, так и наличием в ней примесей, влияющих на плотность материала. В связи с этим профилирование по границе раздела пленка–подложка является более надежным подходом при подборе ускоряющего напряжения U . Для корректного анализа пленки толщиной 1 мкм значение U не должно быть выше 7 кВ; при этом для сохранения приемлемых значений погрешности анализа ток зонда

Таблица 1. Пределы обнаружения и погрешности определения элементов в пленке магний-алюминиевой шпинели на поверхности кварцевого стекла при различных значениях ускоряющего напряжения U для единичного определения составов, представленных в табл. 2

U , кВ	Предел обнаружения; стандартное отклонение (3σ), мас. %												
	Mg $K\alpha$	Al $K\alpha$	Si $K\alpha$	Fe		Ni		Ti $K\alpha$	Cr $K\alpha$	Ca $K\alpha$	P $K\alpha$	Gd	
				$K\alpha$	$L\alpha$	$K\alpha$	$L\alpha$					$L\alpha$	$M\alpha$
7	0.02; 0.1	0.03; 0.2	0.03; 0.04	н.о.	0.7; 1.4	н.о.	0.1; 0.2	0.1; 0.1	0.4; 0.5	0.05; 0.07	0.03; 0.06	н.о.	0.9; 0.8
10	0.02; 0.2	0.05; 0.2	0.04; 0.02	0.07; 0.2	0.7; 1.4	0.2; 0.15	0.08; 0.2	0.1; 0.1	0.2; 0.2	0.03; 0.03	0.02; 0.05	0.3; 0.2	—
15	0.03; 0.2	0.06; 0.3	0.04; 0.03	0.07; 0.2	1.2; 2.5	0.07; 0.09	0.1; 0.2	0.1; 0.1	0.1; 0.2	0.02; 0.03	0.02; 0.05	0.2; 0.1	—

Примечание: н.о. — не определено вследствие недостаточной энергии электронов для возбуждения линии.

должен составлять не менее 100 нА. С целью снижения эффекта деградации вещества под действием сильноточного пучка электронов его размер должен быть не менее 15 мкм; последнее ухудшает латеральное разрешение, но практически не влияет на разрешение по глубине. Время экспозиции при использовании K -линий составляет 10 с; для L - и M -линий — 20 с; время накопления фонового сигнала слева и справа от анализируемой линии — 5 и 10 с соответственно. При этом анализ пленки толщиной 3 мкм возможен и при пониженном значении тока зонда 20 нА, сфокусированном пучке и при значении U до 15 кВ.

Таким образом, при микрозондовом анализе состава пленки магний-алюминиевой шпинели микронной толщины рекомендуется использовать следующие параметры линий: Mg $K\alpha$ 38491 (положение центра линии $\sin\theta \times 10^5$); —900 и +900 (положение измерения фона слева и справа); Al $K\alpha$ 32476; —800, +800; Si $K\alpha$ 27738; —950, 950; Fe $K\alpha$ 48085; —500, +500; Fe $L\alpha$ 68225; —2000, +2000; Ni $K\alpha$ 41161; —500, +500; Ni $L\alpha$ 56620; —2500, 2000; Cr $K\alpha$ 56838; —500, +500; Ti $K\alpha$ 68230; —500, +500; P $K\alpha$ 70411; —900, +1100; Ca $K\alpha$ 38387; —850, +850; Gd $L\alpha$ 23393; —400, +900; Gd $M\alpha$ 40894; —800, +800; Sr $L\alpha$ 26726; —1100, +500; Co $K\alpha$ 44425; —300, +300; Mn $K\alpha$ 52189; —800, +350. В табл. 1 представлены данные по пределу обнаружения и погрешности определения элементов в пленке при различных значениях U . Пределы определения элементов согласно данным [29] в 3.33 раза превышают пределы обнаружения. Таким образом, значения пределов определения при ускоряющем напряжении 7 кВ составили, мас. %: для Mg 0.05, Al 0.1, Si 0.1, Fe ($L\alpha$) 2.4, Ni ($L\alpha$) 0.4, Ti 0.4, Cr 1.2, Ca 0.2, P 0.09, Gd ($M\alpha$) 3.2; при ускоряющем напряжении 10 кВ: Mg 0.08, Al 0.2, Si 0.1, Fe ($K\alpha$) 0.2, Fe ($L\alpha$) 2.3, Ni ($K\alpha$) 0.7, Ni ($L\alpha$) 0.3, Ti 0.5, Cr 0.8, Ca 0.1, P 0.07, Gd ($L\alpha$) 0.9; при ускоряющем напряжении 15 кВ: Mg 0.1, Al 0.2, Si 0.1, Fe ($K\alpha$) 0.2, Fe ($L\alpha$) 4.1, Ni ($K\alpha$) 0.2, Ni ($L\alpha$) 0.5, Ti 0.5, Cr 0.4, Ca 0.07, P 0.07, Gd ($L\alpha$) 0.5.

При определении содержания Fe и Ni могут быть использованы линии как K -, так и L -серии. Первая предпочтительней ввиду более высокой интенсивности и меньшего поглощения в образце. Пределы и погрешности определения Fe и Ni при использовании линий $L\alpha$ в несколько раз выше, вследствие этого их применение оправдано лишь для увеличения пространственного разрешения при достаточно высоком содержании Fe и Ni. Подобный подход корректен и при рассмотрении $L\alpha$ - и $M\alpha$ -линий Gd. Для остальных элементов могут полноценно использоваться $K\alpha$ -линии.

Химический состав пленки толщиной 1 и 3 мкм, определенный при различных значениях U , представлен в табл. 2; результаты анализов, усредненные по трем параллельным измерениям при $U = 7$ кВ, удовлетворительно (в пределах погрешностей, обозначенных в табл. 1) согласуются между собой; совпадение составов пленок толщиной 1 и 3 мкм мы рассматривали в качестве критерия корректности использованных аналитических условий. При повышенных ускоряющих напряжениях 10–15 кВ наблюдается существенное искажение значений содержания Mg, Al, Fe, Ni и Cr, причем более значимое для пленки толщиной 1 мкм.

В спектре пленки, полученном при 15 кВ, кроме рентгено-эмиссионных линий Mg, Al, Fe, Ti, Cr, Ni, Ca, P, Gd, зафиксированы также линии Sr, Mn и Co; содержание этих элементов составляет ~0.13, 0.08 и 0.07 мас. % при пределе обнаружения 550, 670 и 490 ppm соответственно; при меньших ускоряющих напряжениях пределы обнаружения указанных элементов выше их содержания, вследствие чего соответствующие данные в табл. 2 не представлены.

Из табл. 2 видно, что при определении содержания Fe и Ni в пленке по разным линиям ($K\alpha$ и $L\alpha$) фиксируется значимая разница результатов: измерение с использованием $K\alpha$ -линии приводит к занижению содержания, причем для железа более существенному вследствие меньшей энергии линии и большей области генерации по сравнению с никелем. Представляется, что при анализе мик-

Таблица 2. Содержание элементов (мас. %) в пленке магний-алюминиевой шпинели толщиной 1 и 3 мкм, определенное при различных значениях ускоряющего напряжения

<i>U</i> , кВ	Mg <i>Kα</i>	Al <i>Kα</i>	Si <i>Kα</i>	Fe		Ni		Ti <i>Kα</i>	Cr <i>Kα</i>	P <i>Kα</i>	Ca <i>Kα</i>	Gd		O*	Сумма
				<i>Kα</i>	<i>Lα</i>	<i>Kα</i>	<i>Lα</i>					<i>Lα</i>	<i>Mα</i>		
Толщина 1 мкм															
7	13.5	26.3	0.33	н.о.	13.9	н.о.	1.5	0.3	2.2	0.58	0.47	н.о.	1.2	39.38	99.66
10	11.3	20.0	9.10	7.9	—	1.2	—	0.3	1.7	0.40	0.35	0.9	—	39.97	93.12
	11.6	20.5	9.18	—	14.2	—	1.3	0.3	1.6	0.41	0.37	0.8	—	42.49	102.75
15	6.9	11.2	24.3	4.1	—	0.7	н.о.	0.2	0.9	0.21	0.19	0.5	—	44.53	93.73
	7.4	11.3	24.0	н.о.	12.9	—	1.0	0.2	0.8	0.21	0.18	0.4	—	47.14	105.53
Толщина 3 мкм															
7	13.8	26.9	0.08	н.о.	13.6	н.о.	1.5	0.3	2.4	0.62	0.50	н.о.	1.1	39.89	100.69
10	14.3	26.8	0.07	8.5	—	1.2	—	0.3	2.0	0.58	0.45	0.9	—	38.28	93.38
	14.6	26.4	0.07	—	15.2	—	1.6	0.4	2.0	0.57	0.31	0.9	—	40.15	102.20
15	14.8	27.0	0.06	8.4	—	1.4	—	0.3	2.0	0.61	0.42	1.2	—	38.88	95.07
	15.4	26.8	0.05	—	16.0	—	1.6	0.3	1.9	0.59	0.41	1.0	—	41.21	105.26

* Содержание кислорода рассчитано из стехиометрии.

ронных покрытий корректно использовать ускоряющее напряжение 7 кВ и аналитические линии с энергией не более 6 кэВ (среди использованных наибольшую энергию 5.4 кэВ имеет линия Cr *Kα*).

Существенное занижение содержания железа при использовании *Kα*-линии проявляется как в недостатке суммы элементов, так и в величине матричных корректировок содержания остальных элементов. В частности, при одинаковых ускоряющих напряжениях и толщине пленки содержания Mg и Al отличаются на величину, несколько превышающую погрешность определения элементов. Такое различие вызвано тем, что линия Mg *Kα* существенно поглощается ионами Fe, а Al *Kα* — ионами Mg и Fe, что проявляется в зависимости величины матричной корректировки интенсивностей Mg *Kα* и Al *Kα*.

В пленке толщиной 3 мкм результаты анализа при разных ускоряющих напряжениях, в том числе и при минимальном $U = 7$ кВ, свидетельствуют о присутствии кремния в пленке магний-алюминиевой шпинели в качестве изоморфной структурной примеси с содержанием 0.05–0.08 мас. %. В пленке толщиной 1 мкм содержание Si, найденное при $U = 7$ кВ, достигает 0.33 мас. %, т.е. существенно завышено за счет наложения рентгеновских фотонов Si *Kα* от подложки. Последнее может быть вызвано эффектом вторичной флуоресценции от более высокоэнергетических линий элементов P, Ca, Ti, Cr, суммарное содержание которых достигает ~3.5 мас. %. Но нельзя исключить, что часть электронов и при $U = 7$ кВ все же достигает кварцевой подложки и возбуждает линию Si *Kα*. В пользу этого может свидетельствовать снижение

найденного содержания Mg и Al по сравнению с таковым в пленке толщиной 3 мкм.

Отработаны методические приемы и определены операционные параметры, позволяющие проводить качественный анализ структуры и количественный анализ основного и микропримесного состава прозрачных пленок сложных оксидов на диэлектрических подложках с использованием конфокального спектрометра KPC Horiba LabRAM HR800 и ЭЗМА Cameca SX100. Исследования выполнены на примере тестовых пленок магний-алюминиевой шпинели микронной толщины на подложке из кварцевого стекла, полученных методом магнетронного распыления. Особенности образцов (фрагментарность покрытия подложки, различие оптических свойств, взаимоисключающий химический состав покрытия и подложки) позволили применить для анализа методические приемы конфокальной спектроскопии KPC и ЭЗМА.

Выбор операционных параметров КР-спектрометра для анализа структуры прозрачных пленок обусловлен необходимостью снижения размеров фокальной области для повышения вклада пленки в суперпозиционный сигнал пленка + подложка при сохранении приемлемых значений отношения сигнал/шум и времени накопления сигнала, а также удовлетворительного спектрального разрешения. Использование лазерного излучения с длиной волны 514 нм, объектива 100х/NA = 0.9, конфокальной диафрагмы 30 мкм, дифракционной решетки 600 штр./мм обеспечивает про-

пространственное разрешение по глубине ~ 1.5 мкм и спектральное разрешение ~ 4.0 см $^{-1}$. В условиях малого объема анализируемого вещества использованы повышенные значения времени сбора сигнала каждого участка спектра в каждой аналитической точке (80–120 с). Процедура определения особенностей структуры пленок состояла в регистрации 3D массивов спектров образцов на основе z -профилирования по глубине с последующим восстановлением спектра пленки с учетом соотношения значений пространственного разрешения и толщины пленки. Показано, что пленки MgAl_2O_4 на подложке SiO_2 имеют неупорядоченную структуру с частично обращенным распределением катионов по окта- и тетрапозициям; дополнительный вклад в разупорядочение структуры вносят примесные элементы.

На основе использования методик профилирования и картирования при электронно-зондовом микроанализе химического состава пленки различной дискретной толщины выбраны аналитические рентгено-эмиссионные линии и параметры электронного пучка микрозонда, подобраны оптимальные условия регистрации для достижения достаточной локальности и надежности анализов. Продемонстрировано, как дискретность покрытия может быть использована для оптимизации экспериментальных условий ЭЗМА, для варьирования толщины анализируемого слоя при сохранении удовлетворительных значений точности определений. Показано, что ускоряющее напряжение 7 кВ является оптимальным для анализа состава пленки магний-алюминиевой шпинели микронной толщины; рекомендовано использовать $K\alpha$ -линии для определения структурно-образующих элементов Mg, Al и примесей Ti, Cr, Ca, P, а также $L\alpha$ -линии для Fe и Ni, $M\alpha$ -линию для Gd; оценены возможности и ограничения методики. Представлены данные химического состава пленки (содержание примесей Fe, Cr, Ni и др.) толщиной 1 и 3 мкм на поверхности кварцевого стекла. Отработанные параметры аналитического оборудования могут быть применены для анализа аналогичных покрытий, в том числе однородных по толщине.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, темы № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9 с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021–2023 гг., соглашение № 075-15-2021-680.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погребняк А.Д., Лозован А.А., Кирик Г.В., Щитов Н.Н., Стадник А.Д., Братушка С.Н. Структура и свой-

ства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий. М.: Либроком, 2018. 344 с.

2. Schindler M., Singer D. Mineral surface coatings: Environmental records at the Nanoscale // Elements. 2017. V. 13. P. 159.
3. Сенина М.О., Лемешев Д.О. Способы синтеза порошков алюмомагниевого шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7. С. 101.
4. Sampath S.K., Kanhere D.G., Pande R. Electronic structure of spinel oxides: Zinc aluminate and zinc gallate // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. № 18. P. 3635.
5. Surendran K.P., Bijumon P.V., Mohanan P., Sebastian M.T. $(1-x)\text{MgAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ dielectrics for microwave and millimeter wave applications // Appl. Phys. A. 2005. V. 81. P. 823.
6. Valanarasu S., Karunakaran M., Vijayan T. A., Kulandaisamy I., Chandramohan R., Lee K.K., Mahalingam T. Optical and microstructural properties of sol-gel spin coated MgAl_2O_4 thin films // Digest J. Nanomater. Biostruct. 2015. V. 10. № 2. P. 643.
7. Gavrilov N.V., Ivanov V.V., Kamenetskikh A.S., Nikonov A.V. Investigations of Mn–Co–O and Mn–Co–Y–O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. № 6. P. 1252.
8. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 344 с.
9. Золотарев В.М., Никоноров Н.В., Игнатьев А.И. Современные методы исследования оптических материалов. Часть 2. Учебное пособие, курс лекций. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. 166 с.
10. Lambert D., Muehlethaler C., Gueissaz L., Massonnet G. Raman analysis of multilayer automotive paints in forensic science: Measurement variability and depth profile: Raman analysis of multilayer automotive paints in forensic science // J. Raman Spectrosc. 2014. V. 45. P. 1285.
11. Courtecuisse F., Dietlin C., Croutx'e-Barghorn C., Van Der Ven L.G.J. Depth characterization of photopolymerized films by confocal Raman microscopy using an immersion objective // Appl. Spectrosc. 2011. V. 65. P. 1126.
12. Saoula N., Djerourou S., Yahiaoui K., Henda K., Kesri R., Erasmus R.M., Comins J. D. Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 1176.
13. Lee S. Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films // Solid State Ion. 2003. V. 165. P. 111.
14. Gaisler S.V., Semenova O.I., Sharafutdinov R.G., Kolesov B.A. Analysis of Raman spectra of amorphous-nanocrystalline silicon films // Phys. Solid State. 2004. V. 46. P. 1528.
15. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2001. V. 61. P. 14095.
16. Yamazaki H., Koike M., Saitoh M., Tomita M., Yokogawa R., Sawamoto N., Tomita M., Kosemura D., Ogura A. Probing spatial heterogeneity in silicon thin films by Raman spectroscopy // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 16549.
17. Sarsembinov S.S., Prikhodko O.Y., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Y., Ushanov V.Z. Differences in local structure

- between amorphous AsSe films prepared by different methods // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. V. 17. P. 1072.
18. *Nemec P., Nazabal V., Moreac A., Gutwirth J., Beneš L., Frumar M.* Amorphous and crystallized Ge–Sb–Te thin films deposited by pulsed laser: Local structure using Raman scattering spectroscopy // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 935.
19. *Gasparov L., Jegorel T., Loetgering L., Middey S., Chakhalian J.* Thin film substrates from the Raman spectroscopy point of view // *J. Raman Spectrosc.* 2014. V. 45. P. 465.
20. *Ramaji A., Galler K., Glaser U., Henkel T., Mayer G., Dellith J., Bauer M., Popp J., Neugebauer U.* Characterization of different substrates for Raman spectroscopic imaging of eukaryotic cells // *J. Raman Spectrosc.* 2016. V. 47. P. 773.
21. *Degioanni S., Jurdyc A.M., Cheap A., Champagnon B., Bessueille F., Coulm J., Bois L., Vouagner D.* Surface-enhanced Raman scattering of amorphous silica gel adsorbed on gold substrates for optical fiber sensors // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. Article 153103.
22. *Novikov S., Khriachtchev L.* Surface-enhanced Raman scattering of silicon nanocrystals in a silica film // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 27027.
23. *Ben Khemis S., Burov E., Montigaud H., Skrelac D., Gouillart E., Cormier L.* Structural analysis of sputtered amorphous silica thin films: A Raman spectroscopy investigation // *Thin Solid Films.* 2021. V. 733. Article 138811.
24. *Everall N.J.* Modeling and measuring the effect of refraction on the depth resolution of confocal Raman microscopy // *Appl. Spectrosc.* 2000. V. 54. № 6. P. 773.
25. *Caffrey D., Zhussupbekova A., Vijayaraghavan R.K., Ainabayev A., Kaisha A., Sugurbekova G., Shvets I.V., Fleischer K.* Crystallographic characterisation of ultrathin, or amorphous transparent conducting oxides – The case for Raman spectroscopy // *Materials.* 2020. V. 13. P. 267.
26. *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
27. *Рид С.Дж.Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.
28. *Bubert H., Jenett H.* Surface and thin film analysis: principles, instrumentation, application. N.Y.: Wiley, 2002. 336 p.
29. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C.* Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis. N.Y.: Springer, 2018. 4th Ed. 550 p.
30. *Иго А.В.* Комбинационное рассеяние света в кремнии с нарушенной кристаллической структурой за счет имплантации ионов углерода // *Оптика и спектроскопия.* 2020. Т. 128. № 8. С. 1115.
31. *Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А.* Минералы-концентраторы *d*- и *f*-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2020. 424 с.
32. *Mishchik K.* Ultrafast laser-induced modification of optical glasses: A spectroscopy insight into the microscopic mechanisms. Dissertation. France. 2012. 185 p.
33. *O'Neill H.S.C., Navrotsky A.* Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution // *Am. Mineral.* 1983. V. 68. № 1–2. P. 181.
34. *Cynn H., Anderson O.L., Nicol M.* Effects of cation disordering in a natural MgAl_2O_4 spinel observed by rectangular parallelepiped ultrasonic resonance and Raman measurements // *Pure Appl. Geophys.* 1993. V. 141. № 2–4. P. 415.
35. *Slotznick S.P., Shim S. H.* In situ Raman spectroscopy measurements of MgAl_2O_4 spinel up to 1400 C // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. № 2–3. P. 470.