УЛК 538.931:538.971

# ВЛИЯНИЕ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ НА ПРОФИЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИНТЕРФЕЙСЕ "ПЛЕНКА—ПОДЛОЖКА"

© 2022 г. С. В. Томилин<sup>1, \*</sup>, А. А. Федоренко<sup>1</sup>, В. Н. Бержанский<sup>1</sup>, О. А. Томилина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского", Симферополь, Россия

\*E-mail: tomilin\_znu@mail.ru
Поступила в редакцию 13.12.2021 г.
После доработки 24.12.2021 г.
Принята к публикации 21.01.2022 г.

Представлены результаты исследования влияния ионно-стимулированной диффузии на наблюдаемый профиль распределения химических элементов на интерфейсе "пленка—подложка" в процессе анализа методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Исследованы напыленные пленки феррит-гранатов на подложке гадолиний-галлиевого граната до и после грануляции методом термического отжига. Показана роль процессов диффузии на формирование профиля распределения элементов на интерфейсе "пленка—подложка". Предложена методика восстановления "реальной" формы профиля интерфейса без учета воздействия ионного потока на пленку.

#### **DOI:** 10.31857/S0367676522050271

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Физика микро- и наноматериалов во многом обусловлена свойствами их поверхности, при этом поверхность может быть или свободная (как правило контактирует с газами или вакуумом), или представляет собой границу раздела (как правило, двух конденсированных веществ, например граница раздела пленки и подложки). Поэтому формирование поверхности и приповерхностных слоев с заданными физико-химическими свойствами является одной из ключевых задач микро- и наноинженерии.

Для анализа профиля распределения химических элементов вблизи поверхности образца и на интерфейсах тонких пленок с подложкой часто используются методы ионного распыления поверхности с последующим анализом химического состава либо распыленного материала (методы лазерной и вторичной ионной масс-спектрометрии, эмиссионной спектроскопии тлеющего и дугового разряда и т.д.), либо непосредственно поверхности после травления (Оже-спектроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ и т.д.) [1-8]. Таким образом, стравливая послойно образец и анализируя его химический состав, можно получить картину профиля распределения элементов. Однако, опыт показывает, что полученные таким образом профили отличаются от реального распределения элементов.

Особенно отчетливо это наблюдается при анализе резких границ тонкопленочных интерфейсов и гетеропереходов, и проявляется в виде размытия экспериментально измеренного профиля часто с заметной асимметрией [9-14]. Это обусловлено тем, что при бомбардировке поверхности направленным потоком высокоэнергетических ионов в приповерхностных слоях возникает диффузионное перемешивание атомов (ионно-стимулированная диффузия), что и приводит к искажению данных о реальном профиле распределения элементов. Настоящая работа посвящена исследованию и анализу влияния различных механизмов диффузии на формирование профиля распределения химических элементов на интерфейсе "пленка подложка", а также оценке возможности восстановления "реального" профиля распределения элементов (до воздействия ионного пучка).

#### МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе исследованы пленки висмут-замещенного феррит-граната до и после термообработки. Экспериментальный анализ профиля распределения химических элементов на интерфейсе пленка подложка выполнен методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Теоретическая оценка влияния раз-

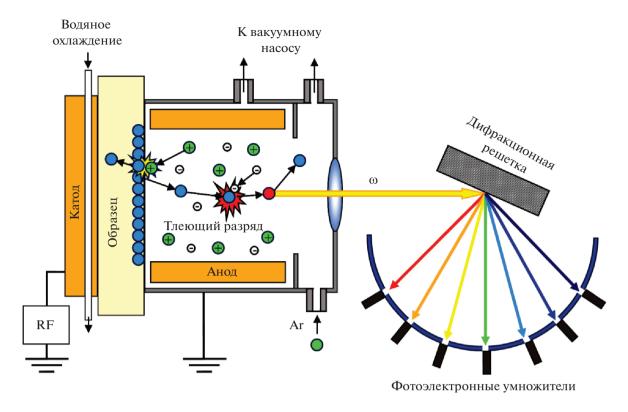


Рис. 1. Схема метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего ВЧ-разряда.

личных механизмов диффузии на формирование профиля распределения элементов осуществлялась методом численного решения уравнения диффузии в приближении пространственно-временной дискретизации.

#### Получение образцов

Образцы пленок висмут-замещенного феррит-граната (BiIG) получены методом ионнореактивного распыления мишени состава  $Bi_{1.0}Lu_{0.5}Gd_{1.5}Fe_{4.2}Al_{0.8}O_{12}$  в атмосфере  $Ar(25\,\text{мол.}\,\%)+O_2$  (75 мол. %) при давлении  $P=8.7\cdot 10^{-2}$  Па (давление остаточных газов не хуже  $P_{res}=10^{-3}$  Па). В качестве подложек использованы пластины толщиной 500 мкм из полированного монокристалла гадолиний-галлиевого граната  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG) с ориентацией поверхности (111). Толщина пленок BiIG/GGG составляла  $100\pm 5$  нм. Сразу после напыления пленки находились в аморфном состоянии. Кристаллизация пленок осуществлялась методом термического отжига на воздухе при температуре  $700^{\circ}$ С в течении  $20\,\text{мин}$ .

#### Исследование профиля распределения элементов

Для исследования профиля распределения химических элементов на интерфейсе "пленка-подложка" использован метод оптической эмисси-

онной спектроскопии (ОЭС) тлеющего ВЧ-разряда на спектрометре Horiba GD Profiler 2 [12]. Схема метода ОЭС показана на рис. 1.

Распыление поверхности образца происходит за счет бомбардировки ионами аргона. В плазме тлеющего ВЧ-разряда происходит возбуждение атомов распыленного вещества с последующим излучением оптических квантов определенной длины волны. Полученное излучение раскладывается в спектр на дифракционной решетке 2400 штр./мм и анализируется на полихроматоре в режиме реального времени. Интенсивность соответствующих характеристических спектральных линий определяет содержание элементов на поверхности исследуемого образца. Глубина травления определяется посредством пересчета времени травления согласно предварительной калибровке.

Исследования ОЭС проводились при давлении аргона  $P_{\rm Ar}=200~\Pi \rm A$ , мощность разряда составляла 20 Вт, диаметр анодного окна 4 мм. В процессе анализа был использован импульсный режим генерации плазмы посредством подачи коротких пакетов высокочастотных (13.68 МГц) импульсов с частотой 5 кГц с целью проработки интерфейсных зон по глубине с высоким разрешением. Скорость распыления поверхности составляла 2 нм/с.

#### Анализ диффузионных процессов

Для анализа термоактивированных диффузионных процессов на интерфейсе "пленка—подложка", возникающих при термической обработке гранатов, выполняется численное решение одномерного классического уравнения диффузии, записанного в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}C(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}\left(-D_x\frac{\partial}{\partial x}C(x,t)\right) = -\frac{\partial}{\partial x}\varphi(x,t), \quad (1)$$

где C(x,t) — одномерная динамическая функция пространственного распределения концентрации химического элемента,  $D_x$  — коэффициент диффузии в направлении x,  $\phi(x,t)$  — одномерное динамическое поле диффузионных потоков.

Данное уравнение решается в приближении пространственно-временной дискретизации, т.е. изменение концентрации химического элемента  $\partial C$  на интервале  $\partial x$  через промежуток времени  $\partial t$  находится через разность потоков  $\partial \phi$  на границах этого интервала (градиент потока). Для этого создается двумерный массив элементов размерностью [k; 2k]:

$$C_{i,j} = \begin{pmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \dots & C_{1,2k} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \dots & C_{2,2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{k,1} & C_{k,2} & \dots & C_{k,2k} \end{pmatrix},$$
(2)

где столбцы задают разбиение пространства на дискретные интервалы  $\partial x$  в направлении нормальном к плоскости интерфейса, а строки задают разбиение на единичные интервалы времени  $\partial t$ .

В элементы массива (2) записывается вероятность нахождения химического элемента в данном интервале пространства в данный момент времени. В данном массиве столбцы от 0 до k соответствуют пленке, а от k+1 до 2k- подложке. В строке 1 задаются начальные условия распределения элементов в пленке и подложке в условно нулевой момент времени, это может быть, как ступенчатый профиль, так и любой заданный. В столбцы 1 и 2k записываются граничные условия (как правило, это максимальная вероятность нахождения элемента в пленке и подложке соответственно).

Заполнение остальных элементов массива осуществляется согласно формуле:

$$C_{i,j} = C_{i-1,j} + D_x'(C_{i-1,j-1} + C_{i-1,j+1} - 2C_{i-1,j}),$$
 (3)

где  $D'_x = D_x/\partial x$  — коэффициент диффузии в направлении нормальном к плоскости интерфейса, нормированный на интервал пространственного разбиения.

Таким образом элементы массива в каждой строке i задают пространственное распределение

химического элемента на участке пространства 0-2k через условный промежуток времени i-1.

Для анализа процесса ионно-стимулированной диффузии, возникающего при распылении элементов пленки ионами  $\operatorname{Ar}^+$ , дополнительно учитываются следующие условия:

1) Коэффициент диффузии меняется между слоями по экспоненте начиная от поверхности пленки.

$$D'_{x} = D'_{0x} \exp(-\lambda/x), \tag{4}$$

где  $D'_{0x}$  и  $\lambda$  — вариативные константы, величина которых определяется энергетикой бомбардирующих ионов, пространственным разбиением и подбирается для каждого химического элемента индивидуально.

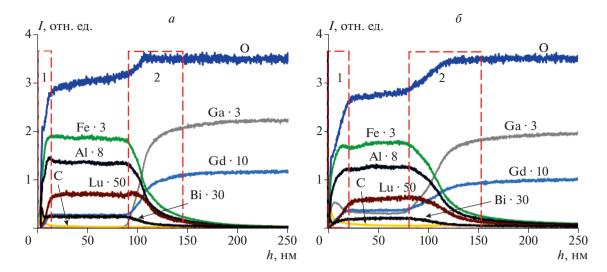
- 2) В качестве начальных условий может быть задан ступенчатый профиль распределения химического элемента, произвольный профиль, либо используются выходные данные после расчета профиля при термодиффузии.
- 3) После каждого временного интервала все граничные условия сдвигаются "вправо" на один пространственный интервал, а все элементы "левее" обнуляются (моделирование распыления поверхности).
- 4) В качестве выходных данных используется массив крайних "левых" ненулевых значений (на поверхности пленки), получаемых при каждом временном интервале.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Профиль распределения элементов в пленке BiIG/GGG

На рис. 2 показаны профили распределения различных химических элементов по глубине в пленке BiIG/GGG непосредственно после напыления на подложку при комнатной температуре (a) и после термообработки при 700°C в течении 20 мин ( $\delta$ ).

На рис. 2 отметим несколько ключевых моментов. Существенное изменение концентрации химических элементов наблюдается в двух областях (выделены на рисунке пунктиром). Область 1 — это внешняя поверхность гранатовой пленки ("surface"), область 2 — граница раздела "пленка—подложка" ("interface"). Анализ профилей в области 2 показывает, что интерфейс имеет некоторое размытие и распределение элементов по глубине имеет асимметричный вид (со стороны пленки более резкое, а со стороны подложки более пологое). Отметим, что при термоактивированной диффузии формируется симметричный профиль распределения элементов (при однородности температурного поля). Следовательно асимметрия не может образоваться в результате тепловой обработ-



**Рис. 2.** Профили распределения химических элементов по глубине в пленке BiIG/GGG: после напыления на подложку при комнатной температуре (a); после термообработки на воздухе при 700°C в течение 20 мин ( $\delta$ ). В подписи элементов указаны сомножители кратного увеличения интенсивности для наглядности отображения.

ки, а является следствием ионно-стимулированной (ударной) диффузии в результате бомбардировки поверхности пленки высокоэнергетичными ионами  ${\rm Ar}^+$  в процессе ее распыления, что является неотъемлемой частью метода исследования на профилометре GD Profiler 2.

Следует отметить, что на рис. 2a (напыление при комнатной температуре без термообработки) вклад термодиффузии минимален и вид профиля обусловлен в основном вкладом от механизма ионно-стимулированной диффузии. Также видно, что после термообработки (рис. 26) в объеме пленки обнаруживается постоянное присутствие Ga, хотя в составе мишени и в спектрах пленки до термообработки он отсутствует. Некоторое изменение содержания Gd в пленке по отношению к подложке также наблюдается после отжига.

Наиболее характерным является увеличение ширины обеих областей "surface" и "interface" после термообработки, что, несомненно, является следствием проявления термоактивированной диффузии при отжиге.

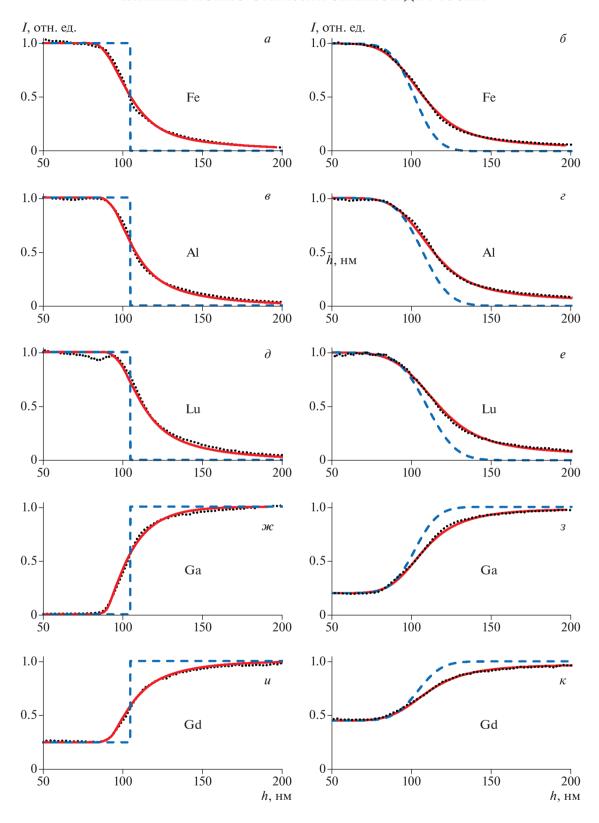
Изменение интенсивности линии кислорода на интерфейсе не может быть обусловлено изменением его содержания, поскольку в ячейке граната оно составляет 12 формульных единиц как для пленки, так и для подложки. Очевидно, что подобные изменения обусловлены изменением скорости распыления, что и привело к изменению интенсивности свечения разряда. Поэтому при дальнейшем анализе данных интенсивности линий всех элементов сначала нормировались на линию кислорода, а затем на собственное максимальное значение.

Анализ вклада различных диффузионных процессов в формирование профиля распределения химических элементов

На рис. 3 представлены результаты анализа профилей распределения отдельных химических элементов на интерфейсе "пленка-подложка" до и после термообработки. Здесь точки соответствуют экспериментальным результатам, а сплошная линия — отображает результаты модельного анализа. Наблюдается хорошее совпадение теории с экспериментом. Пунктирной линией показаны начальные условия для расчета ионно-стимулированной диффузии, т.е. "реальный" профиль распределения элементов: ступенчатый профиль, сформированный непосредственно после напыления на холодную подложку, либо "размытый" профиль в результате термодиффузии при отжиге. В таблице 1 представлены параметры, используемые при молельном анализе.

На рис. 3a, 3e, 3e, 3e, 3e, 3u представлены профили до термообработки. В данном случае при теоретическом анализе мы пренебрегаем вкладом термодиффузии и считаем "реальный" профиль распределения химических элементов ступенчатым (начальные условия). Граничные условия при этом определяются содержанием элемента в пленке и подложке соответственно. В данном случае наблюдаемый в эксперименте профиль распределения формируется в основном за счет ионно-стимулированной диффузии в результате бомбардировки поверхности высокоэнергетичными ионами.

Таким образом, при исследовании пленки до термообработки, наблюдаемый экспериментально профиль распределения элементов является по большей части артефактом, обусловленным



**Рис. 3.** Анализ профилей распределения химических элементов (указаны на рисунках) на интерфейсе "пленка—подложка": до термообработки  $(a, e, d, \infty, u)$ ; после термообработки  $(b, e, e, e, s, \kappa)$ . Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — модельный анализ, пунктирная линия — "реальная" форма профиля без учета ионно-стимулированной диффузии).

Элемент	До отжига				После отжига			
	$D_x^{'}$	$D_{0x}$	λ	$\partial x$ , нм	$D_x'$	$D_{0x}$	λ	$\partial x$ , нм
Fe	До отжига вкладом термодиффу- зии пренебрегаем	1.4	2.2	6.5	0.07	1.4	2.2	6.5
Al		1.4	1.9	6.5	0.07	1.4	1.9	6.5
Lu		1.4	1.9	7	0.09	1.4	1.9	7
Ga		1.4	1.6	6.5	0.06	1.4	1.6	6.5
Gd		1.4	1.7	6.7	0.07	1.4	1.7	6.7

Таблица 1. Основные характеристики диффузионных процессов

особенностью метода исследования, при этом реальная форма профиля сильно отличается от результатов эксперимента и близка к ступенчатой. Однако анализ образца до отжига позволяет нам оценить параметры ионно-стимулированной диффузии и учитывать их при анализе вклада термодиффузии после отжига.

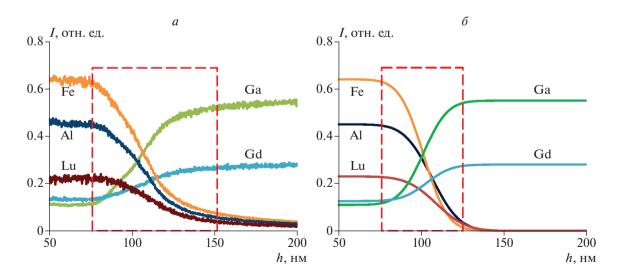
На рис. 36, 3e, 3e, 3e, 3s показаны профили распределения элементов после термообработки. В данном случае пунктирная линия отображает форму профиля, сформированного за счет термодиффузии без учета ионно-стимулированной диффузии. Видно, что бомбардировка поверхности ионами аргона приводит с существенному искажению наблюдаемого профиля распределения элементов по отношению к "реальному" профилю.

Таким образом, анализируя вклад различных механизмов диффузии в формирование наблюдаемого профиля распределения элементов, появляется возможность восстановить "реальный" профиль распределения элементов без влияния ионностимулированной диффузии. На рис. 4 показано сравнение экспериментально наблюдаемого

профиля распределения химических элементов (рис. 4*a*) и восстановленного "реального" профиля (рис. 4*б*). Область интерфейса выделена пунктиром. Видно, что левый край области интерфейса на обоих рисунках совпадает. Правый край отличается существенно, при этом "реальная" ширина области интерфейса примерно в 1.5 раза меньше по сравнению с наблюдаемой (около 50 и 75 нм соответственно).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере напыленных пленок висмут-замещенного феррит-граната BiIG/GGG проанализирован вклад различных механизмов диффузии на формирование профиля распределения химических элементов на интерфейсе "пленкаподложка" при его исследовании методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Показано, что при распылении поверхности образца высокоэнергетичными ионами Ar<sup>+</sup> возникает направленная ионно-стимулированная диффузия, которая приводит к искаже-



**Рис. 4.** Сравнение профилей распределения химических элементов на интерфейсе "пленка—подложка": экспериментально измеренный (a), восстановленный "реальный" вид, без учета ионно-стимулированной диффузии ( $\delta$ ).

нию экспериментально наблюдаемого профиля распределения элементов на интерфейсе по отношению к "реальному". Предложена методика теоретического анализа получаемых в эксперименте профилей, которая позволяет восстановить "реальный" вид профиля без учета воздействия ионно-стимулированной диффузии, как неотъемлемого артефакта метода исследования. Показано, что для пленки BiIG/GGG (толщиной  $100 \pm 5$  нм после термообработки при  $700^{\circ}$ С в течение 20 мин) экспериментально наблюдаемый профиль демонстрирует ширину области интерфейса "пленка—подложка" в 1.5 раза больше, чем восстановленный "реальный" профиль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-20154).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- 1. Alharbi A., Boguslavskiy A.E., Austin D. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 3789.
- Levinea J., Savina M.R., Stephan T. et al. // Int. J. Mass Spectrom. 2009. V. 288. P. 36.

- 3. Priamushko T.S., Mikhaylov A.A., Babikhina M.N. et al. // Metals. 2018. V. 8. P. 372.
- 4. *Moutarlier V., Lakard S., Patois T., Lakard B.* // Thin Solid Films. 2014. V. 550. P. 27.
- 5. Zaide Z., Kaizhong Z., Xiandeng H., Hong L. // Appl. Spectrosc. Rev. 2005. V. 40. No. 2.
- Avsec K., Jenko M., Conradi M. et al. // Coatings. 2019.
   V. 9. P. 868.
- 7. *Ong J.L., Lucas L.C.* // Biomaterials. 1998. V. 19. No. 4–5. P. 455.
- Inamoto Sh., Otsuka Yu. // Microscopy. 2020. V. 69. No. 1. P. 26.
- 9. Suzuki S. Kakita K. // J. Surf. Analysis. 2005. V. 12. P. 174.
- Vontorova J., Dobias V., Mohyla P. // Chem. Papers. 2017. V. 71. P. 1507.
- 11. Smentkowski V.S., Zorn G., Misner A. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2013. V. 31. No. 3. Art. No. 030601.
- 12. Федоренко А.А., Бержанский В.Н., Каравайников А.В. и др. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 2. С. 352.
- 13. Levy M., Borovkova O.V., Sheidler C. et al. // Optica. 2019. V. 6. No. 5. P. 642.
- Suturin S.M., Korovin A.M., Bursian V.E. et al. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. No. 10. Art. No. 104404.

## The influence of ion-stimulated diffusion on distribution profile of elements in the "film-substrate" interface

S. V. Tomilin<sup>a, \*</sup>, A. A. Fedorenko<sup>a</sup>, V. N. Berghansky<sup>a</sup>, O. A. Tomilina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007 Russia \*e-mail: tomilin znu@mail.ru

The effect of ion-stimulated diffusion on distribution profile of chemical elements in the interface of irongarnet film deposited on gadolinium-gallium garnet substrate before and after thermal annealing was studied. The ion-stimulated diffusion is the result of the influence of high-energy ions flow on the surface during the film etching. It has been shown the role of both processes of ion-stimulated and thermal-activated diffusion on the formation of distribution profile of elements in the "film-substrate" interface. It has been proposed the methodic of recover the "real" form of interface profile before the influence of ionic flow on the film.