
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

О НЕРАЗРУШАЮЩЕМ ПРОФИЛИРОВАНИИ
СОСТАВА ТОНКИХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР
МЕТОДАМИ СПЕКТРОЭЛЛИПСОМЕТРИИ

© 2025 г. В.А. Котенев*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, ИФХЭ РАН

Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*E-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2025 г.

Рассмотрены принципы спектральной поляризационной рефлектометрии и эллипсометрии для неразрушающего контроля тонких металл-оксидных наноструктур – рабочих материалов металл-оксидной наноэлектроники. Спектральные измерения рефлектометрических и эллипсометрических параметров позволяют восстановить профиль состава неоднородного по объему слоя металл-оксидного нанокомпозита путем решения интегрального уравнения 1 рода типа Фредгольма. Метод был протестирован при исследовании структуры и состава термооксидного слоя при электроконтактном нагреве тонкой пленки стали на основе системы Fe–18Cr в области низкотемпературного активирования, где при изменении активности окислителя структура, состав и электрические свойства неоднородного поверхностного термооксидного слоя существенно изменяются.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, тонкие металл-оксидные наноструктуры, спектроэллипсометрия

DOI: 10.31857/S0044185625020094, EDN: KQLPUN

1. ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее развитие микро- и наноэлектроники во многом связано с разработкой более емких, быстродействующих, энергонезависимых и надежных устройств для записи, обработки и хранения информации. В этой связи новые перспективы открывают мемристоры – простые и технологичные двухполюсные устройства, электрическое сопротивление которых, в отличие от существующих, изменяется в зависимости от протекшего через него заряда и сохраняется в течение достаточно длительного срока [1–6].

В последние годы был предложен ряд альтернативных материалов для использования в качестве активного слоя мемристора. Можно

отметить эффекты переключения в 2-мерных и 3-мерных ансамблях металл-оксидных наночастиц, а также 3-мерных металл-оксидных композитах [2–6]. Особо перспективными могут оказаться мемристоры на основе планарных ансамблей консолидированных и контактирующих между собой наночастиц частично окисленного металла [6]. Получаемые вакуумным напылением и последующим доокислением такие металл-оксидные материалы часто представляют собой технологичные и достаточно дешевые в производстве металл-оксидные нанокомпозиты с мелкозернистой структурой, наночастицы которых обладают целым набором оксидных фаз. Кислород при их эксплуатации в атмосферных условиях может достаточно легко диффундировать нормально

к поверхности по границам зерен в глубь пленки композита. В результате именно на границах зерен преимущественно формируется оксидная фаза.

Очевидно, если через такую пленку проходит электрический ток, металл-оксидный нанокомпозит работает как коллектив последовательно-параллельных МДМ- и/или МОМ-элементов, обладающих мемристорными эффектами. При этом вольт-амперные характеристики (ВАХ) всего 3-мерного ансамбля могут быть также нелинейными, обладающими выраженными мемристорными свойствами резистивного переключения всего ансамбля как целого [6].

Несмотря на значительные достижения в области синтеза и контроля металлических и металл-оксидных нанокомпозитов, методы диагностики объемного строения таких наноструктур разрабатывались в недостаточной степени. Вместе с тем становится все более очевидным, что формирование наноструктур на разных стадиях окисления металлов и их наночастиц – скорее правило, чем исключение [8]. В этом отношении современные методы реконструктивной оптической томографии с нанозондовым контролем участка анализируемой поверхности являются достаточно удачной альтернативой, позволяющей прямое *in situ* исследование объемного строения как ансамблей, так и индивидуальных наночастиц [9, 10]. Особый интерес представляет комбинирование взаимодополняющих методов физико-химического контроля под управлением интеллектуальных информационных систем (ИИС) [11, 12], сочетающих как структурно-морфологические, так и спектральные методы *in situ* микрозондового контроля при контролируемом и/или непрерывном изменении температуры, состава атмосферы, наложении потенциала и т.д.

Ранее получил развитие метод эллипсометрической спектротомографии [13], позволяющий восстановить внутреннее строение поверхностного слоя по данным спектральных эллипсометрических измерений с использованием устойчивых алгоритмов решения обратных задач [16, 17]. Данный метод по используемым оптимизационным алгоритмам близок к интеллектуальным информационным технологиям восстановления полной информации о внутреннем строении объекта по ограниченному набору проекций. В качестве таковых обычно выступают различные направления

просвечивающего объекта и отраженного зондирующего излучения [14, 15]. В спектральной томографии для исследования внутреннего строения слоя варьируют длину волны излучения. В ряде случаев это позволяет повысить пространственное разрешение внутреннего строения неоднородного слоя до единиц нм.

В данной работе рассмотрены методические принципы эллипсометрической спектротомографии для неразрушающего контроля структуры и состава многослойных пленок и металл-оксидных нанокомпозитов, используемых в планарных нанотехнологиях энергонезависимой памяти.

2. АЛГОРИТМЫ РЕКОНСТРУКЦИИ

2.1. Многослойные пленки

Основным методом рефлектометрических исследований неоднородных пленок является их моделирование системой N -однородных фазовых слоев (см. рис. 1) с неизвестными толщинами d_1, d_2, \dots, d_N [18, 19]. Определив все возможные фазы (например, по диаграммам состояний материалов, составляющих неоднородную пленку), далее можно найти объемное содержание каждой фазы или толщину каждого фазового слоя. Это требует набора априорно известных оптических параметров (комплексных показателей преломления), составляющих неоднородный слой фаз.

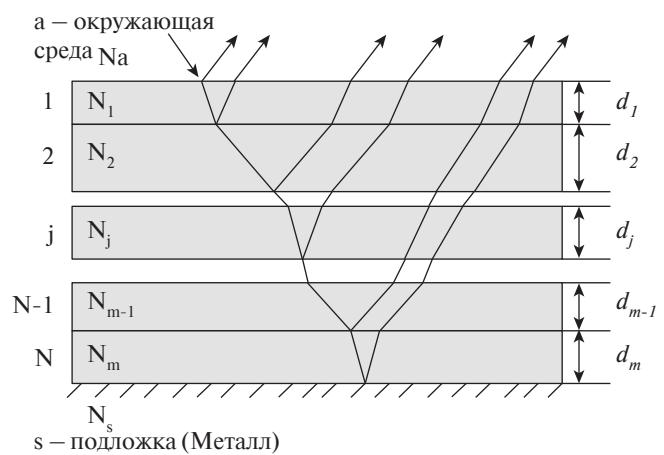


Рис. 1. Оптическая модель многослойной структуры: a – окружающая среда, s – подложка (металл), m – общее количество подслоев, d_j – толщина j -го подслоя, N_j – комплексный показатель преломления j -го подслоя.

Для этого для каждой длины волны $\lambda_1 \dots \lambda_N$ можно записать основное уравнение рефлектометрии [13, 18]:

$$\begin{aligned} G(\lambda_1) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_1; n_1(\lambda_1), n_2(\lambda_1), \dots, n_N(\lambda_1)), \\ G(\lambda_2) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_2; n_1(\lambda_2), n_2(\lambda_2), \dots, n_N(\lambda_2)), \\ \dots & \dots \\ G(\lambda_N) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_N; n_1(\lambda_N), n_2(\lambda_N), \dots, n_N(\lambda_N)), \end{aligned} \quad (1)$$

где $G(\lambda_i)$ – энергетические коэффициенты отражения поверхности со слоем, λ_i – i -я длина волны, $n_j(\lambda_k)$ – известный показатель преломления j -го фазового слоя на длине волны λ_k , Y – известная функциональная зависимость (основное уравнение рефлектометрии). Если об оптических параметрах слоя, т.е. о функциях $n_j(\lambda_k)$ возможны априорные предположения, то систему (1) можно решить численно относительно толщин d_1, d_2, \dots, d_N и таким образом идентифицировать общую толщину:

$$D = d_1 + d_2 + \dots + d_N. \quad (2)$$

Система уравнений (1) является классической обратной задачей. На основе регуляризующих алгоритмов решения некорректных задач [14–17] ее можно “устойчиво” решать даже при большом числе уравнений. Для получения устойчивых решений можно воспользоваться методом квазирешений [17]. При этом для численного определения всех d_j из измеренных значений $G(\lambda_i)$ первоначально исходя из основного уравнения рефлектометрии [18], записанного для исследуемой поверхностной системы на основании выбранной модели с N -неизвестными параметрами d_j , строится функционал

$$F(\lambda_j, d_1, d_2, \dots, d_N) = [G_j(\lambda_j, d_1, d_2, \dots, d_N) - G_{\exp}(\lambda_j)]^2, \quad (3)$$

где $G_j(\lambda_j, d_1, d_2, \dots, d_N)$ – модельная функция, определенная из вышеупомянутого основного уравнения рефлектометрии [13, 18, 19]; $G_{\exp}(\lambda_j)$ – экспериментально определенные на разных длинах волн λ_i энергетические коэффициенты отражения. Если в данном уравнении все неизвестные параметры соответствуют их действительным значениям, то $F(\lambda) = 0$. Далее строится суммарная функция отклонения по всему оптическому спектру:

$$S(d_1, d_2, \dots, d_N) = \sum_{j=1}^N F(\lambda_j). \quad (4)$$

Далее производится минимизация получившегося функционала по d_1, d_2, \dots, d_N как по параметрам. Соответствующие этому абсолютному минимуму получившиеся значения параметров d_1, d_2, \dots, d_N соответствуют наилучшему приближению принятой модели к реальной контролируемой многослойной системе.

В эллипсометрии на практике обычно изменяются эллипсометрические параметры Δ и ψ , связанные с r следующим соотношением [18]:

$$\frac{r_p}{r_s} = \operatorname{tg} \psi \exp(i\Delta), \quad (5)$$

где r_p и r_s – экспериментально измеряемые компоненты амплитудного коэффициента отражения r , поляризованные в плоскости падения и перпендикулярно плоскости падения света на образец¹. Таким образом, с учетом уравнения (1) получается система уравнений для каждой длины волны. Если число N настраиваемых монохроматором эллипсометра длин волн больше или равно числу слоев, из данной системы уравнений с использованием соответствующих устойчивых алгоритмов можно для определить (d_1, d_2, \dots, d_N) .

В случае априорной неизвестности $n_j(\lambda_k)$ представленный алгоритм можно дополнить обучающим алгоритмом с проведением предварительных тестовых измерений на образцах известной толщины и состава.

2.2. Тонкослойные композитные и нестехиометрические слои

Получаемые вакуумным напылением и последующим доокислением металл-оксидные материалы часто представляют собой технологичные и достаточно дешевые в производстве металл-оксидные нанокомпозиты с мелко-зернистой структурой, микро- и наночастицы которых представляют собой наноразмерное металлическое ядро, окруженное оксидной оболочкой переменного состава. Например, в случае железа формируется целый набор оксидных фаз: юстит FeO , проводящий магнетит Fe_3O_4 , слабопроводящий полупроводник маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кислород при их эксплуатации в атмосферных условиях может достаточно легко диффундировать нормально к поверхности по границам зерен вглубь пленки композита. В результате именно

¹ В рефлектометрии на практике обычно измеряется не амплитудный, а энергетический коэффициент отражения G , равный квадрату модуля амплитудного: $G = \operatorname{mod}^2(r)$.

на границах зерен преимущественно формируется оксидная фаза. В результате формовки такой металл/металл-оксидный нанокомпозит функционирует как коллектив последовательно-параллельных МДМ- и/или МОМ-элементов, обладающих мемристорными эффектами. При этом вольт-амперные характеристики всего композитного материала могут быть также нелинейными, обладающими выраженными мемристорными свойствами резистивного переключения всего ансамбля как целого [6].

Эллипсометрическая спектротомография позволяет определить удельные содержания различных оксидных соединений железа в мультикомпонентном слое композита. По аналогии с неоднородными по глубине пленками, где неоднородный слой моделируется системой N -однородных слоев, здесь неоднородный по составу оксид моделируется смесью N -однородных по составу фаз оксидов с различными θ , равномерно распределенных по объему материала. Если оптические спектры этих соединений известны, проведение эллипсометрических измерений на N -длинах волн дает возможность определить удельное содержание этих соединений в объеме поверхностного слоя.

Пусть $\varepsilon(\lambda)$ – диэлектрическая проницаемость поверхностного оксида-смеси, $\varepsilon_j(\lambda)$ – диэлектрическая проницаемость j -го индивидуального соединения с заданным x_j , λ – длина

волны. Из уравнений эффективной среды [18–20] следует

$$\frac{\varepsilon(\lambda, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) - 1}{\varepsilon(\lambda, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) + 2} = \sum_{j=1}^N \frac{\varepsilon_j(\lambda) - 1}{\varepsilon_j(\lambda) - 1} \theta_j, \quad (6)$$

где θ_j – объемное содержание j -соединения в неоднородном слое. Для нахождения всех N -объемных содержаний можно провести рефлектометрические измерения на N -различных длинах волн.

Для каждой длины волны может быть записано основное уравнение рефлектометрии для неоднородного поверхностного слоя, смоделированного однородным слоем-смесью с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\lambda, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)$:

$$\begin{aligned} G_1 &= Y(D, \lambda_1; \varepsilon(\lambda_1, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)), \\ G_2 &= Y(D, \lambda_2; \varepsilon(\lambda_2, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)), \\ &\dots \\ G_N &= Y(D, \lambda_N; \varepsilon(\lambda_N, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)), \end{aligned} \quad (7)$$

где Y – функциональная запись основного уравнения рефлектометрии 1-слойной системы [18, 19], D – общая толщина неоднородного слоя композита.

Для тонких по сравнению с длиной волны слоев, воспользовавшись уравнением (5), можно записать в явном виде аналогичную систему уравнений для случая спектральных эллипсометрических измерений:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi i n_a \cos \varphi [\varepsilon(\lambda_j; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) - \varepsilon_a(\lambda_j)] [\varepsilon(\lambda_j; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) - \varepsilon_s(\lambda_j)]}{\lambda_j [\varepsilon_a(\lambda_j) - \varepsilon_s(\lambda_j)] [\varepsilon_s(\lambda_j) \operatorname{ctg}^2 \varphi - \varepsilon_a(\lambda_j)] \varepsilon(\lambda_j; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)} D = \\ = 1 - \frac{\operatorname{tg} \psi(\lambda_j) e^{i \Delta(\lambda_j)}}{\operatorname{tg} \bar{\psi}(\lambda_j) e^{i \bar{\Delta}(\lambda_j)}}, \quad j = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (7')$$

где $\Delta(\lambda_j)$, $\psi(\lambda_j)$ – эллипсометрические параметры подложки со слоем на длинах волн λ_j ; $\varepsilon_a(\lambda_j), \varepsilon_s(\lambda_j)$ – диэлектрические проницаемости окружающей среды и подложки, $\varepsilon(\lambda_j; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)$ можно определить из уравнения (7), φ – угол падения зондирующго излучения на поверхность пленки композита, D – общая толщина неоднородного слоя.

Системы уравнений (7) и (7') являются классическими обратными задачами. При использовании регуляризующих алгоритмов при разумных априорных предположениях [16, 17]

на решение такие системы можно решать для большого числа уравнений. По аналогии с предыдущим разделом можно воспользоваться методом квазирешений. Из полученной системы уравнений (7) или (7') можно определить объемное содержание θ_j всех N -компонентов, входящих в состав неоднородного поверхностного слоя².

² Расчет удельных содержаний металл-оксидного композита в данном разделе производится по методу квазирешений, совершенно аналогично предыдущему разделу о многослойных пленках.

Данную задачу можно рассматривать как задачу восстановления функции распределения химически неоднородного слоя в пространстве его составов. Покажем это на простом примере двойного соединения A_yB , диэлектрическая проницаемость которого $\epsilon(y, \lambda)$ является известной функцией как длины волны λ , так и стехиометрии y , причем y меняется от y_1 до y_2 . Введем функцию распределения $V(y)$ объемного содержания составов слоя по y соотношением $V(y) = d\theta(y)/dy$, при этом $V(y)dy$ – доля объема неоднородного слоя, занимаемого соединением с составом, лежащим в диапазоне $(y, y + dy)$. Задачей является поиск данной функции распределения. При аппроксимации неоднородного слоя однородным эффективная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{eff}(\lambda)$ этого однородного слоя может быть определена из уравнения эффективной среды

$$\frac{\epsilon_{eff}(\lambda) - 1}{\epsilon_{eff}(\lambda) + 2} = \int_{y_1}^{y_2} V(y) \frac{\epsilon(y, \lambda) - 1}{\epsilon(y, \lambda) + 2} dy. \quad (8)$$

Как и выше, левая часть данного уравнения (а именно $\epsilon_{eff}(\lambda)$) может быть определена экспериментально, на основе спектральных рефлексометрических измерений и дальнейших расчетов в рамках однослоиной модели. Таким образом, можно получить уравнение

$$\int_{y_1}^{y_2} V(y) \frac{\epsilon(y, \lambda) - 1}{\epsilon(y, \lambda) + 2} dy = F(\lambda), \quad (9)$$

где $F(\lambda)$ – экспериментально измеряемая функция.

Из данного интегрального уравнения Фредгольма 1 рода можно далее определить вид функции $V(y)$, т.е. найти распределение состава неоднородного поверхностного слоя по его объему, т.е. решить классическую обратную задачу, но уже в пространстве составов неоднородного слоя.

Очевидно, для многокомпонентных металл-оксидных композиционных и нестехиометрических соединений их состав во многом определяет их физико-химические свойства. В частности, вольт-амперные характеристики таких соединений во многом определяются объемным соотношением проводящих, полупроводящих и непроводящих фаз, т.е. видом функции $V(y)$. Очевидно, контроль функции $V(y)$ в процессе формирования металл-оксидного композита позволяет выбирать и формировать металл-оксидные многослойные пленки и нанокомпозиты с заданным составом, структурой и морфологией, обладающими необходимыми электрическими свойствами мемристоров.

3. ПРИМЕР РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДА

Использование нержавеющих хромистых сталей в качестве химически стойких подложек для формирования компонентом микроэлектроники и, в частности, мемристоров в последнее время встречается все чаще [21, 22]. Очевидно, среди металлических материалов высокохромистые стали имеют преимущества благодаря своей высокой термической, механической и химической стабильности, большой устойчивости и стабильным эксплуатационным характеристикам в течение длительного времени. Однако при атмосферном окислении или термическом оксидировании стальных подложек на их поверхности могут формироваться тонкие обогащенные оксидами железа и хрома слои, сами по себе уже обладающие нелинейными электронными свойствами мемристоров [6, 7]. Учитывая высокую распространенность и технологичность сплавов на основе железа и нержавеющих сталей, можно предположить, что металл-оксидные мемристоры на основе оксидированных многокомпонентных сталей, выполняющие функции металлической подложки и, по крайней мере, части металл-оксидной мемристорной среды, могут быть использованы в качестве достаточно дешевых и надежных устройств энергонезависимой памяти. Поэтому исследование состава, структуры и нелинейных электрических свойств многослойных и многокомпонентных металл-оксидных слоев и композитных структур на термически оксидированных сталях представляется достаточно перспективным.

Ранее в работах [23–25] при исследованиях окисления образцов сплава Fe–18Cr в области низкотемпературного активирования было показано, что при изменении активности окислителя структур состав, оптические свойства поверхности термооксидного слоя кардинально меняются. Было показано, что при стандартном печном нагреве на поверхности сплава формируется неоднородный термооксидный слой, где концентрация окислов железа и хрома меняются по глубине оксида.

В приведенных в настоящей работе тестовых измерениях исследовалась структура термооксидного слоя на стали (на основе системы Fe–18Cr) уже как градиентно-композитного. В отличие от печного нагрева в данном случае использовался электроконтактный нагрев переменным током, что, как ожидается, позволило бы создать более совершенную 3-мерную градиентную структуру металл-оксидной активной среды мемристора. Неоднородность оксидного слоя при этом

проявляется в изменяющемся объемном соотношении окислов железа и хрома не только по глубине, но и по поверхности оксидного слоя. На качественном уровне это означает, что объемная доля окислов хрома

$$\theta = \frac{V(\text{Cr}_2\text{O}_3) + V(\text{FeCr}_2\text{O}_4)}{V(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeCr}_2\text{O}_4)} \quad (10)$$

в оксиде является функцией координаты r по объему оксида ($\theta = \theta(r)$). С точки зрения оптических параметров данное ограничение приведенными простыми окислами представляется оправданным. При этом оптические параметры оксида хрома и хромита достаточно близки. То же справедливо и для окислов железа: оптические параметры магнетита и гематита гораздо ближе, чем например магнетита и окислов хрома.

4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Использовали аустенитную сталь X18H10T (аналог AISI-321), содержащую (%) 18 Cr, 10 Ni, 1 Ti, 0.2 Mn, 0.03 C. Вырезали пленочные образцы-ленты одинакового размера длиной 100 мм, шириной 10 мм, толщиной 0.2 мм, шлифовали, полировали, промывали дистиллированной водой, протравливали в 10% H_2SO_4 , промывали в дистиллированной воде и далее в спирте. Далее образцы вносили в вакуумную камеру. Для электроконтактного нагрева к противоположным концам образцов подсоединяли электроды, подключенные к мощному генератору переменного тока промышленной частоты (50 Гц). Далее камеру вакуумировали. Окисление проводили при

низком парциальном давлении (отжиг при вакууме 10^{-8} Торр и температуре 670 К) и в области активно-пассивного перехода сплава Fe-18Cr ($5 \cdot 10^{-2}$ Торр, 570 К). Время окисления – 1 час.

Для контроля толщины и состава поверхностного оксида был использован метод спектральной эллипсометрии (автоматизированный эллипсометр Гартнер L-119 XUV). Источником монохроматического излучения служила вольфрамовая лампа с монохроматором МДР-4.

Распределение химического состава по объему оксида и толщину поверхностного оксида определяли вышеописанным методом эллипсометрической спектральной томографии, априорно допуская его состав: полуторный оксид хрома Cr_2O_3 , гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , хромит FeCr_2O_4 , термодинамически обусловленные и экспериментально регистрируемые для выбранных условий оксидирования. Окислы других компонентов сплава в состав поверхностного оксида, как правило, входят в незначительных количествах [31]. Спектры оптических параметров данных оксидов брали из работ [27–29], сплава (подложки) – определялись в контрольном эксперименте на исходном отожженном образце в приближении эффективной подложки [18].

Для контроля морфологии поверхности использовали метод сканирующей электронной микроскопии [14]. Использовался растровый электронно-микроскопический комплекс (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды) в режиме детектирования вторичных электронов.

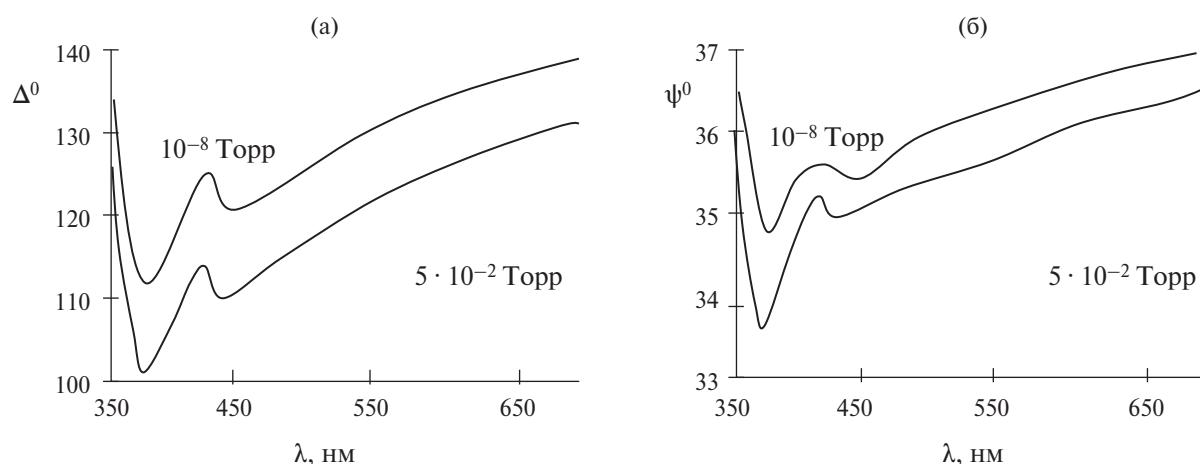


Рис. 2. Спектры эллипсометрических параметров Δ (а) и ψ (б), полученные на отожженной поверхности (1 час, 10^{-8} Торр, 670 К) и после 1 ч окисления (0.05 Торр) при 570 К; λ – длина волны света, нм.

На рис. 2 приведены спектры эллипсометрических параметров Δ (а) и ψ (б), полученные на отожженной поверхности (1 час, 10^{-8} Торр, 670 К) и после 1 ч окисления (0.05 Торр) при 570 К; λ — длина волны зондирующего излучения, нм.

Дискретизацию полученных спектров осуществляли с шагом 20 нм. При этом поиск $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_N)$ включал поиск объемных содержаний N -фаз неоднородного слоя, в каждом из которых θ (объемная доля окислов хрома или железа) менялась от 0 до 1 с шагом 0.2 ($\theta = 0:0.2:1$). Рассчитанные с использованием уравнений (8)–(11) по полученным спектрам сглаженные профили содержания окислов железа и хрома по глубине приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что для двух различных условий оксидирования были получены два типа профилей распределения состава оксидного слоя. При высоковакуумном отжиге (670 К, 10^{-8} Торр) поверхностный оксид состоит главным образом из Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 и частично из окислов железа. При этом окислы хрома концентрируются около границы раздела оксид–газ. При понижении температуры до 570 К и повышении давления в камере до 0.05 Торр происходит образование оксидного слоя, преимущественно обогащенного окислами железа с наличием окислов хрома, концентрирующихся около границы раздела металл–оксид. При росте парциального давления кислорода в системе фронт формирования слоя окислов хрома Cr_2O_3 смещается от границы раздела оксид–газ все ближе к границе раздела металл–оксид.

Предложенная в томографических расчетах композитная модель материала оксида ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) может формально рассматриваться как шпинель переменного (по глубине) состава $\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$, по существу представляющая собой твердый раствор CrO_x и Fe_3O_4 . Когда локальное содержание хрома в такой шпинели превышает критическое значение, в данной точке толщины оксида реализуются условия формирования оксидной фазы Cr_2O_3 . При этом Cr_2O_3 может выделяться в виде индивидуальной фазы. Место локализации данной реакции зависит от температуры и парциального давления кислорода. Поэтому можно подобрать условия, при которых избирательность оксидирования хромистых сплавов определяется не просто соотношением общего объемного содержания окислов железа и хрома в неоднородном поверхностном оксиде, а пространственной локализацией субслоя окислов хрома в объеме оксида.

Очевидно, при наложении внешней поляризации³ на оксидный слой пространственная локализация субслоя окислов хрома в объеме оксида также должна смещаться. Речь идет о контактном наложении внешней поляризации (например, в стандартной для мемристоров геометрии конденсатора или с помощью зонда АСМ) на мемристорную структуру: сплав–оксид–металл. Такое управление локализацией субслоя окислов хрома

³ Для мемристоров, где принцип работы обусловлен внешней поляризацией и результирующим управлением фазового состава и/или структуры металл–оксидной среды [1–6].

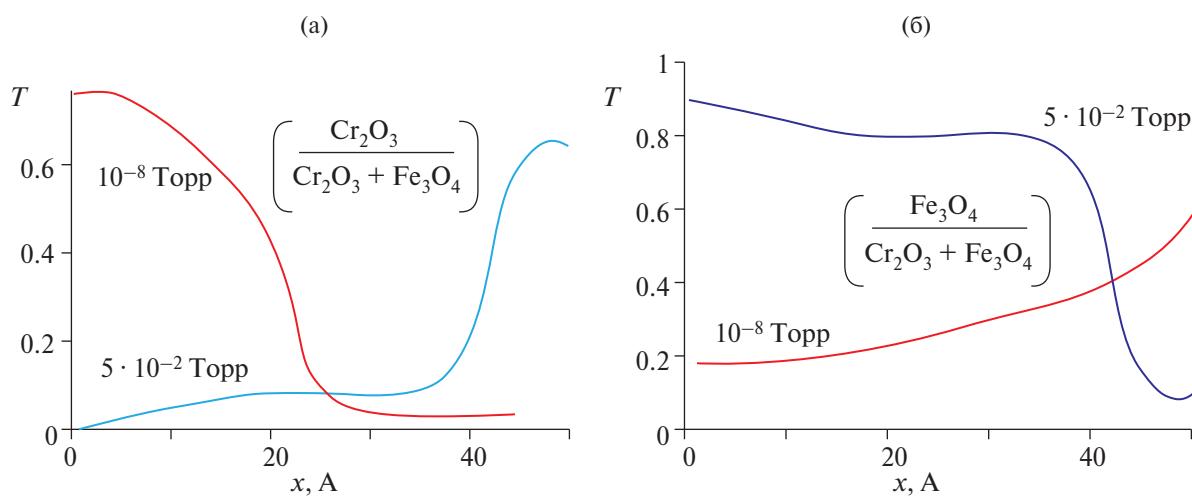


Рис. 3. Рассчитанные профили объемного содержания T окислов хрома (а) и окислов железа (б) в неоднородном поверхностном оксиде, полученные на отожженной поверхности (1 час, 10^{-8} Торр, 670 К) и после 1 часа окисления (0.05 Торр) при 570 К; x — координата “в глубину” оксида.

в оксидном слое очевидно может привести к нелинейным вольт-амперным характеристикам, характерным для оксидных материалов энергонезависимой памяти мемристоров.

Другим характерным случаем формирования нелинейной металл-оксидной структуры на сплаве Fe–18Cr является рост магнетит-гематитового двойного слоя на границе раздела с атмосферой [6]. Очевидно, это происходит в области активно-пассивного перехода при давлении оксидирования 0.05 Торр (см. рис. 3б) [26]. Близкий случай был ранее рассмотрен в работе [6], где было показано, что структура магнетит–гематит обладает нелинейными электрическими свойствами, характерными для мемристоров.

На рис. 4а приведены данные электронномикроскопических исследований стали после электроконтактного нагрева при давлении 0.05 Торр при 570 К. Видно, что поверхностный слой состоит, видимо, из сросшихся железо-оксидных нанокристаллитов размером 20–60 нм на границе раздела с атмосферой. С учетом данных рис. 3 видно, что при давлении окислительной среды 0.05 Торр железо-оксидные нанокристаллиты формируются на примыкающем к сплаву компактному тонкому слою оксидов хрома. Исходя из полученной средней толщины оксида 40 А и диаметра наночастиц оксида 20–60 нм, можно предположить, что поверхностный слой металл-оксидного

нанокомпозита состоит из плотно упакованных микрокристаллитов-пластиночек гематита. Данный тип 2-мерной структуры оксидного слоя ранее уже неоднократно наблюдался при оксидировании железа [31–33]. Такая структура оксида обуславливает проницаемость кислорода по границам зерен оксида к металлической подложке. Очевидно, результирующий рост концентрации кислорода по глубинам оксида с необходимостью ведет к росту средней регистрируемой скорости роста нанокристаллитов оксидов железа и подслоя окислов хрома, что подтверждается также данными энергодисперсионной спектроскопии (рис. 4б).

Очевидно, рассмотренное в данной работе электроконтактное оксидирование переменным током может быть рассмотрено как метод формирования наноструктурированных 2-слойных оксидных слоев, обладающих потенциалом создания 2- и 3-мерных архитектур железо-оксидных мемристоров.

Результаты контроля фазового состава металл-оксидного нанокомпозита на основе стали коррелировали с независимыми данными электронной Оже-спектроскопии с послойным травлением аргоновым пучком. Это позволяет на основании отдельной обучающей выборки данных по нелинейно-электронным свойствам металл-оксидного нанокомпозита далее прогнозировать оптические свойства гибридных

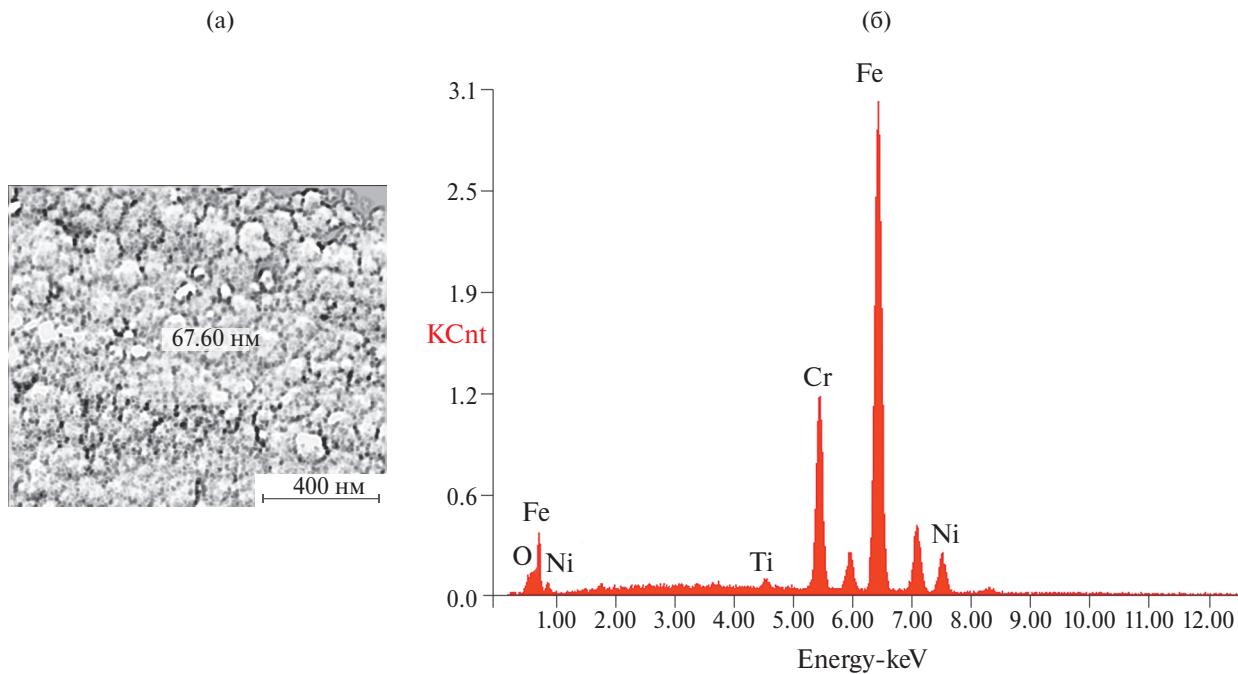


Рис. 4. Морфология (а) и элементный состав (б) поверхности стали X18H10T после электроконтактного нагрева при 570 К в течение 1 часа при давлении 0.05 Торр.

метал-оксидных покрытий на всех стадиях их роста и формовки по данным только бесконтактного *in situ* оптического контроля — рефлектометрического или эллипсометрического.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены примеры применения методов эллипсометрической томографии для неразрушающего контроля распределения комплексного показателя преломления по объему неоднородного композитного металл-оксидного поверхностного слоя. Спектральные эллипсометрические измерения света, отраженного и рассеянного неоднородным поверхностным слоем, позволяют реализовать томографический принцип и восстановить внутреннее строение слоя путем решения интегрального уравнения 1 рода. Введение в томографию новой координаты — длины волны зондирующего излучения позволяет в рамках реконструктивной спектроскопии исследовать новый тип неоднородности — неоднородность поверхностных слоев в пространстве химических составов.

Метод протестирован при исследовании электроконтактного оксидирования стали на основе системы Fe–18Cr в области низкотемпературного активирования, где при изменении активности окислителя структура, состав и электрические свойства неоднородного поверхностного термооксидного слоя существенно меняются. Показано, что электроконтактное оксидирование переменным током нержавеющей стали X18H10T (аналог AISI-321) может быть использовано как метод формирования наноструктурированных 3-мерных архитектур железо-оксидных фазовых мемристоров.

В следующей части работы на основе разработанных методов спектральной томографии а также методов ACM и зондовой спектроскопии будет продолжено модельное исследование процессов низкотемпературного роста и самоорганизации нанокомпозитов на основе металл-оксидных слоев, перспективных при построении новых типов мемристоров, а также новых элементов гелио- и оптоэлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resistive Switching. From Fundamentals of Nano-ionic Redox Processes to Memristive Device Applications // Eds D. Ielmini and R. Waser. Weinheim: Wiley, 2016.
2. Kim T.H., Jang E.Y., Lee N.J. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. 2229.
3. Yoo J.W., Hu Q., Baek Y.-J. et al. // Appl. Phys. 2012. V. 45. P. 225304.
4. Baek Y.-J., Q. Hu, Yoo J.W. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 772.
5. Nagashima K., Yanagida T., Oka K. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1359.
6. Котенев В.А., Высоцкий В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 522–530.
7. Pham K.N., Ta K.H.T., Nguyen L.T.T., Tran V.C. and Phan B.T. // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2016. V. 6. P. 21. <http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2016.63003>
8. Fu Y., Chen J., Zhang J. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 491.
9. Котенев В.А., Киселев М.Р., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 399.
10. Soler M.A.G., Qu F. // Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization / Ed. Ch.S.S.R. Kumar. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. P. 379.
11. Paranaiba O., Neto V. // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. 2014. V. 11. P. 1.
12. Li D., and Du Y. Artificial intelligence with uncertainty. N. Y.: Chapman & Hall/CRC, Taylor & Francis Group, 2007.
13. Kotenev V.A. // Proc. SPI E. 1992. V. 1843. P. 259.
14. Kaiser J.H. // Appl. Phys. B. 1988. V. 45. P. 1.
15. Хермен Г. Восстановление изображений по проекциям: Основы реконструктивной томографии. М.: Мир, 1983. 352 с.
16. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 287 с.
17. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения. Киев: Наук. Думка, 1986. 543 с.
18. Azzam R.M.A., Bashara N.M. Ellipsometry and Polarized Light. Amsterdam: North-Holland, 1977.
19. Hunderi O. // Surface Science. 1980. V. 96. № 1. P. 1.
20. Lorentz H.A. // Wiedem. Ann. 1880. V. 9. P. 641.
21. Lorenz L. // Wiedem Ann. 1881. V. 11. P. 70.
22. Yan X., Wang J., Zhao M., Li X. et al. // Applied Physics Letters. 2018. V. 113. № 1. 013503. <https://doi.org/10.1063/1.5027776>
23. Gergel-Hackett N., Tedesco J.L., Richter C.A. // Proceedings of the IEEE. 2012. V. 100. № 6. P. 1971.
24. Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 4. С. 387–396.
25. Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 609–617.
26. Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. № 5. С. 501–506.

27. Котенев В.А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 4. С. 437-447.
28. Tanaka T. // Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. P. 1043.
29. Idczak E., Oleszkiewicz E. // Thin Solid Films. 1981. V. 77. P. 301.
30. Винчелл А.Н., Винчелл Г.В. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967.
31. Hua S.B., Jin T., Guo X. // Int. J. Extrem. Manuf. 2024. V. 6. 032008.
32. Окисление металлов / Под ред. Бенара Ж.М. Металлургия, 1968. Т. 2. 448 с.
33. Boggs W.E., Kachik R.H., Pellizier G.E. // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 6. P. 539.
34. Boggs W.E., Kachik R.H., Pellizier G.E. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 1. P. 32.