

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ ИМ. И.М. ФРАНКА

На правах рукописи



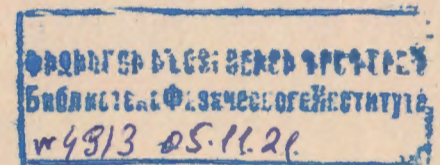
Матвеев Василий Александрович

**Исследование перспективных в поляризирующей нейтронной оптике
бислойных структур Ti/TiO₂**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Дубна – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

- Научный руководитель** – **Плешанов Николай Константинович**,
кандидат физико-математических наук
- Официальные оппоненты** – **Никитенко Юрий Васильевич**,
доктор физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник Лаборатории нейтронной физики
им. И.М. Франка Объединенного института ядерных
исследований, г. Дубна
- Сутурин Сергей Михайлович**,
кандидат физико-математических наук, старший
научный сотрудник Физико-технического института
имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург

С электронной версией диссертацией можно ознакомиться на официальном сайте Объединенного института ядерных исследований в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу: <https://dissertations.jinr.ru/>. С печатной версией диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ОИЯИ (г. Дубна, Московская область, ул. Жолио-Кюри, д. 6).

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.И. Иванкина

Иванкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последнее время большой интерес проявляется к бислойным структурам Ti/TiO₂ в связи с возможностью их применения в устройствах нано- и микроэлектроники, фотокаталитических элементов, а также в нейтронной и световой оптике. Например, предлагается использовать бислои Ti/TiO₂ в контактах метал-диэлектрик-полупроводник для CMOS-микросхем [1], а также в качестве элементов резистивной оперативной памяти (ReRAM), поскольку их сопротивление можно переключать обратимо с помощью приложенного электрического поля [2]. Кроме того рассматривается возможность создания устройств фотокатализа на основе бислои Ti/TiO₂ и их комбинаций с другими материалами [3, 4]. Примером использования бислоев Ti/TiO₂ в световой оптике являются покрытия селективно отражающие свет с определенной длиной волны. Слой Ti в таком покрытии играет роль отражателя, а длина волны отражаемого света является результатом световой интерференции, происходящей в области прозрачного слоя TiO₂ [5].

Отдельный интерес представляет использование бислоев Ti/TiO₂ для усовершенствования поляризующих суперзеркальных покрытий нейтронной оптики. Метод отражения нейтронов от поляризующих суперзеркал является одним из наиболее распространенных способов получения пучков поляризованных нейтронов и их последующего анализа. Такие суперзеркала представляют собой многослойные структуры, состоящие из чередующихся магнитных и немагнитных нанослоев (обычно CoFe/TiZr, Co/Ti или Fe/Si). Развитие напылительных технологий позволило достичь довольно большой для производимых CoFe/TiZr суперзеркал угловой приемной способности: $m = 2.5$, при уровне средней по спектру поляризующей эффективности 97,5%. Однако для дальнейшего повышения поляризующей эффективности необходимо подавлять отражение нейтронов с нежелательным направлением спина от несовершенств которые неизбежно возникают в структуре суперзеркал.

Анализ экспериментальных данных, проведенный в работах [6-9], показал, что основной вклад в отражение нейтронов с нежелательным направлением спина «вниз» вносят: области с нулевой намагниченностью (магнитно-мертвые слои), возникающие на границах раздела магнитных и немагнитных слоев, и оксидный слой, который формируется на поверхности покрытия в процессе его

контакта с атмосферным воздухом. В работе [9] было экспериментально продемонстрировано подавление отражения нейтронов от областей с нулевой намагниченностью путем добавления на границу раздела ультратонких прослоек титана.

Оксидный слой, формирующийся на поверхности суперзеркал в результате их взаимодействия с атмосферным воздухом, также вносит вклад в отражение нейтронов со спином «вниз». Для устранения отражения нейтронов от поверхностного оксидного слоя предлагается создавать на поверхности поляризующего суперзеркала бислои Ti/TiO_2 с определенным соотношением толщин слоев титана и его диоксида. В данном случае используется тот факт, что титан является одним из немногих элементов с отрицательным потенциалом для нейтронов. Благодаря волновым свойствам нейтронов их отражение от такого бислоя может быть сведено к минимуму, поэтому такой бислой получил название антиотражающего. Чтобы сформировать антиотражающий бислой, предполагается напылять на поверхность поляризующего покрытия ультратонкую (5-20 нм) пленку Ti , из которой в результате взаимодействия с атмосферным воздухом, формируется бислой Ti/TiO_2 с требуемым соотношением толщин компонентов.

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное исследование бислоев Ti/TiO_2 как перспективных антиотражающих покрытий элементов поляризационной оптики.

Для достижения цели исследования были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование окисления тонких пленок Ti , получаемых методом магнетронного напыления.
2. Изучение структуры бислоевых систем Ti/TiO_2 , полученных путем окисления тонких пленок Ti в атмосфере воздуха.
3. Изучение бислоевых систем Ti/TiO_2 , формирующихся при окислении пленок Ti напыленных на ферромагнитный слой $FeCo$.
4. Экспериментальная проверка подавления отражения нейтронов со спином «вниз» от поляризующих зеркал с антиотражающими бислоями Ti/TiO_2 .

Научная новизна работы состоит в следующем:

Проведено комплексное исследование структуры бислоев Ti/TiO_2 , получаемых путем окисления тонких пленок титана. Для изучения бислоев Ti/TiO_2 использована комбинация методов рефлектометрии нейтронного и

рентгеновского излучения. На основании результатов изучения бислоевых структур Ti/TiO_2 рассчитаны оптимальные параметры слоев «антиотражающего» покрытия нейтронной оптики. Изучена кинетика окисления тонких пленок Ti в атмосфере воздуха при температурах (20-300°C).

Впервые предложен и апробирован новый метод исследования кинетики окисления тонких слоев металлов путем измерения их электросопротивления. Разработанный метод будет использоваться для изучения окисления слоев других металлов и для получения слоистых систем металл/оксид с заданными толщинами.

Впервые экспериментально подтверждено повышение поляризующей эффективности нейтронных зеркал с «антиотражающими» покрытиями на основе бислоев Ti/TiO_2 . Рассмотрены возможности улучшения антиотражающих бислоев путем легирования титана Al или применения других металлов для создания антиотражающих бислоев.

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для улучшения существующей технологии поляризующих нейтронных суперзеркал, а также при создании нейтронной оптики нового типа - спин-манипуляционных устройств. Полученная информация о бислоях Ti/TiO_2 может найти применение в микро- и нанoeлектронике, световой оптике и других областях техники.

Разработанный в ходе исследований метод изучения кинетики окисления тонких слоев металлов путем измерения их электросопротивления может быть использован для изучения окисления тонких пленок других металлов.

Методология и методы исследования. Получение бислоев Ti/TiO_2 осуществлялось путем магнетронного напыления тонких пленок Ti (напылительная установка ЛУНА, ПИЯФ, Гатчина) с их последующим окислением в воздушной атмосфере. Микрорельеф поверхности и однородность бислоев Ti/TiO_2 изучались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения пучка (GiSAXS). Кристаллическая структура пленок исследовалась с помощью метода дифракции рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения пучка (GiXRD). Окисление тонких пленок титана и структура бислоев Ti/TiO_2 исследовались с помощью комбинирования методов нейтронной и рентгеновской рефлектометрии. Также в представляемой работе был предложен и апробирован новый метод исследования окисления тонких слоев металлов с

помощью измерения их электросопротивления (метод был разработан на основе стандартного четырехконтактного метода).

Экспериментальная проверка эффективности нейтронных зеркал с «антиотражающими» покрытиями на основе тонких слоев титана осуществлялась с помощью рефлектометрии поляризованных нейтронов.

Положения, выносимые на защиту

1. Установлено, что глубина окисления слоев Ti (толщиной 5-100 нм) на воздухе при нормальных условиях зависит от их исходной толщины. При этом даже самые тонкие слои Ti (5 нм) не окисляются на полную глубину и сохраняют слой неокисленного металла, что подтверждается низкой величиной их электросопротивления. Высказано предположение, что наблюдаемая зависимость глубины окисления от исходной толщины титановых пленок обусловлена меньшим размером кристаллитов и, соответственно, большей концентрацией дефектов, чем в более толстых пленках Ti.

2. Кинетика окисления тонких пленок титана в диапазоне температур от 100 до 300°C описывается логарифмическим законом, увеличение температуры приводит к экспоненциальному росту скорости окисления. Это указывает на применимость теории Кабрерра-Мотта для описания окисления тонких слоев Ti в указанном диапазоне температур. Наблюдаемая зависимость скорости окисления от температуры свидетельствует об определяющей роли переноса ионов.

3. Разработан и успешно апробирован оригинальный метод изучения кинетики окисления тонких слоев Ti путем измерения их электросопротивления. Данный метод может быть использован для изучения окисления пленок других металлов.

4. На основании экспериментальных данных об окислении тонких пленок Ti получена оценка оптимальной исходной толщины напыляемой пленки, необходимой для формирования эффективного антиотражающего бислоя Ti/TiO₂.

5. Впервые экспериментально проверен эффект подавления отражения нейтронов антиотражающим бислоем Ti/TiO₂. Снижение коэффициента отражения нейтронов с направлением спина «вниз» от поляризующих зеркал с антиотражающим бислоем составило от 5 до 10 раз.

6. Получены расчётные оценки подавления отражения нейтронов антиотражающим бислоями на основе легированного титана и других металлов.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, многосторонним анализом полученных результатов с использованием взаимодополняющих методов исследования, обсуждением

результатов исследования на российских и международных научных мероприятиях, публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

Работа выполнялась в группе нейтронной рефлектометрии отдела нейтронной оптики отделения нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ под руководством к. ф.-м. н. Плешанова Н.К. Разработка и апробация метода изучения кинетики окисления тонких слоев металлов путем измерения их электросопротивления проводилась совместно с к. ф.-м. н. Герашенко О.В.

Личный вклад автора. Автором был выполнен обзор литературы по теме исследования, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи. Автор работы непосредственно участвовал на всех этапах выполнения работы, включающих в себя поиск экспериментальных подходов к решению поставленных задач, планирование и выполнение экспериментальных работ, обработку, обсуждение и оформление полученных данных, формулировку выводов и подготовку материалов к публикации.

Апробация работы и публикации. Результаты работы были представлены на 23 российских и международных научных конференциях в ряде устных и стендовых докладов, а именно: The 5th European Conference on Neutron Scattering (Прага, 2011); VIII Национальная Конференция РСНЭ-НБИК 2011 (Москва, 2011); XLVI Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2012); XXII Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Гатчина, 2012); XLVII Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2013); Международная научная конференция Актуальные проблемы физики твердого тела (Минск, 2013); Совещание ОИКС по малоугловому рассеянию и рефлектометрии (Гатчина, 2013); XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2014); Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (Санкт-Петербург, 2014); 2-е Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов «МУРолец-2014» (Гатчина, 2014); International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2 (Дубна, 2014); I Конференция молодых ученых и специалистов ПИЯФ (Гатчина, 2014); L Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2016); The 11 International Conference on Polarised Neutrons for Condensed Matter Investigations PNCMI-2016 (Мюнхен, 2016); IV Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов «МУРолец-2016» (Гатчина, 2016); VI Школа по физике поляризованных нейтронов «ФПН-2017» (Гатчина, 2017); The 5th International

Workshop on Neutron Delivery Systems (Гренобль, 2018); International Conference on Polarised Neutrons for Condensed Matter Investigations PNCMI-2018 (Абингдон, 2018); Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах РНИКС-2018 (Санкт-Петербург, 2018); LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2019); The European Conference on Neutron Scattering ECNS 2019 (Санкт-Петербург, 2019); International Meeting of Union for Compact Accelerator-driven Neutron Sources UCANS-8 (Париж, 2019); LIV Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2020).

По теме диссертации автором опубликовано: 6 печатных работ из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, тезисы 23 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает в себя: введение, обзор литературы (глава 1), описание метода получения бислоев Ti/TiO₂ из тонких пленок Ti, и экспериментальных методов их исследования (глава 2), представление и обсуждение основных результатов работы (глава 3 и 4), выводы, перечень сокращений, список цитируемой литературы, включающий 139 наименований. Общий объем работы составляет 101 страницу печатного текста, в том числе 46 рисунков и 6 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов, приведено описание методологии и методов экспериментальных исследований, использованных при выполнении научной работы, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы. В разделе 1.1 рассмотрен процесс взаимодействия нейтронов с атомами среды, обсуждается понятие нейтронно-оптического потенциала – одного из ключевых понятий нейтронной оптики. В разделе 1.2 рассмотрен процесс отражения нейтронов от слоистых структур с простым и сложным профилем нейтронно-оптического потенциала, вводятся понятия критического угла отражения нейтронов и показателя преломления. В разделе 1.3 рассматриваются процессы взаимодействия нейтронов с магнитными слоистыми структурами. В разделе 1.4 приведена ретроспектива развития технологии покрытий поляризующей нейтронной оптики, проведен анализ основных факторов, снижающих эффективность поляризующих суперзеркал, представлены основы теории использования бислоевых систем

«барьер-яма» для подавления отражения нейтронов с нежелательным направлением спина. В разделе 1.5 представлены результаты теоретических расчетов коэффициентов отражения нейтронов со спином «вниз» от антиотражающих бислоев Ti/TiO₂ с различным соотношением толщин компонентов. В разделе 1.6 приведен обзор литературных данных об окислении массивного титана и тонких титановых пленок.

Вторая глава содержит описание метода получения бислоевых структур Ti/TiO₂ путем магнетронного напыления тонких пленок титана с их последующим частичным окислением в атмосфере воздуха, а также методов их исследования: нейтронной и рентгеновской рефлектометрии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), методов малоуглового рассеяния и дифракции рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения пучка. В главе также описан метод измерения электросопротивления тонких пленок металлов, которой был разработан на основе стандартного четырехконтактного метода.

В третьей главе представлены результаты исследования напыленных тонких пленок Ti и получаемых из них бислоевых структур Ti/TiO₂. Исследование тонких пленок Ti методом АСМ показало то, что метод магнетронного напыления позволяет получить сплошные тонкие слои титана с гладкой поверхностью (шероховатость 0.8-2.1 нм). При этом более толстые пленки Ti характеризуются большей шероховатостью (см. табл. 1) (раздел 3.1).

Таблица 1. Шероховатость поверхностей слоев Ti различной толщины, полученные из данных АСМ.

Параметр	Ti 100 нм	Ti 40 нм	Ti 10 нм	Ti 5 нм
σ , нм	2.1±0.3	1.8±0.3	1.2±0.3	0.8±0.3

Примечание: σ – среднеквадратичное отклонения точек поверхности от средней линии профиля поверхности тонкого слоя Ti.

Обработка данных карт распределения сдвига фазы колебаний кантилевера при сканировании поверхности тонких слоев Ti (рис. 1) показало, что сила взаимодействия между атомами поверхности исследуемых слоев и кончиком кантилевера (латеральная сила трения) одинакова во всей области сканирования, т.о. можно говорить о высокой однородности пленок Ti по всей площади поверхности (раздел 3.1).

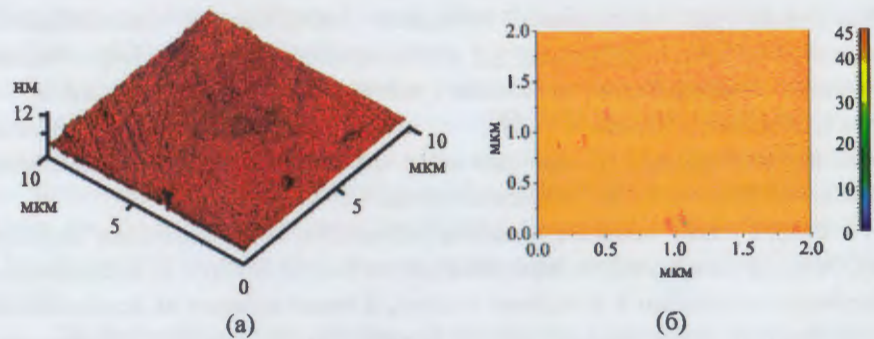


Рисунок 1. Микрорельеф поверхности (а) и карта распределения сдвига фазы колебаний кантилевера (б) для слоя Ti толщиной 5 нм.

Дополнительное исследование самого тонкого слоя Ti толщиной 5 нм методом GiSAXS подтвердило результаты атомно-силовой микроскопии. Симметричный ореол диффузного рассеяния с быстро спадающей за пределами области зеркального отражения интенсивностью рассеянного излучения указывает на отсутствие островковой структуры, что характерно именно для сплошных поликристаллических пленок (раздел 3.1).

Изучение бислойных структур Ti/TiO₂, получаемых путем окисления тонких пленок Ti, с помощью комбинации методов нейтронной и рентгеновской рефлектометрии выявило, что более тонкие пленки Ti окисляются на большую глубину (Рис. 2, а). При этом, согласно данным рефлектометрии, слой неокисленного титана при T = 20°C сохраняется даже при окислении самой тонкой пленки Ti толщиной 5 нм, что в дальнейшем было подтверждено путем измерения ее электропроводности (Рис. 2, б). Наблюдаемая зависимость толщины оксидного слоя от исходной толщины окисляемой титановой пленки объясняется более высокой концентрацией дефектов (границ зерен, дислокаций и т.д.), т.к. размер кристаллитов в тонких слоях Ti меньше, чем в более толстых титановых пленках (раздел 3.2).

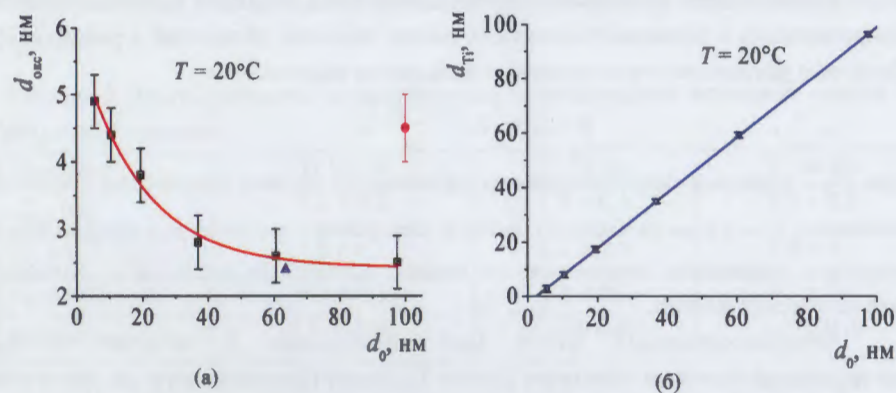


Рисунок 2. Зависимости толщины оксидного слоя $d_{\text{окс}}$ (а) и толщины неокисленного слоя титана d_{Ti} (б) в бислойной структуре Ti/TiO₂ от исходной толщины окисляемой титановой пленки d_0 . Цветными символами на рис. 2 (а) обозначены толщины оксидных слоев, полученных при окислении: \blacktriangle – пленки ультрачистого Ti толщиной 63.5 нм [10]; \bullet – пленки Ti толщиной 100 нм [11].

Другим важным с практической точки зрения моментом является то, что параметры слоев титана и его оксида в бислойной структуре остаются неизменными в течении длительного времени (раздел 3.2).

Исследование электрических свойств тонких пленок Ti стандартным четырехконтактным методом показало, что их удельное электросопротивление обратно пропорционально их толщине (Рис. 3).

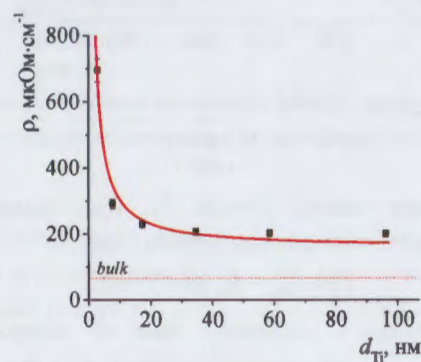


Рисунок 3. Экспериментально измеренные зависимости удельного электросопротивления ρ от толщины напыляемых титановых пленок d_{Ti} .

Наблюдаемый размерный эффект может быть объяснен в рамках модели сопротивления в поликристаллических тонких пленках, описанной в работе [12]. Величина удельного сопротивления определяется выражением:

$$\rho = \rho_b + \frac{3}{8} \rho_b l_e \frac{(1 - p_e)}{d}, \quad (1)$$

где ρ_b – удельное сопротивление металлической пленки бесконечно большой толщины; l_e – длина свободного пробега электронов в металле; p_e – коэффициент упругого отражения электронов от границ пленки ($0 \leq p_e \leq 1$); d – толщина металлической пленки.

Четырехконтактный метод был апробирован в качестве метода исследования кинетики окисления пленок Ti. Отжиг производился в два этапа при температурах 124 и 163°C. При этом нагрев образца осуществлялся джоулевым теплом, которое выделялось в процессе протекания электрического тока через образец. Толщина образующегося оксидного слоя определялась по изменению толщины слоя неокисленного титана (по изменению электросопротивления образца). Получаемые толщины слоев Ti и TiO₂ соотносились с результатами рентгеновской рефлектометрии, что показало высокую точность метода (Рис. 4).

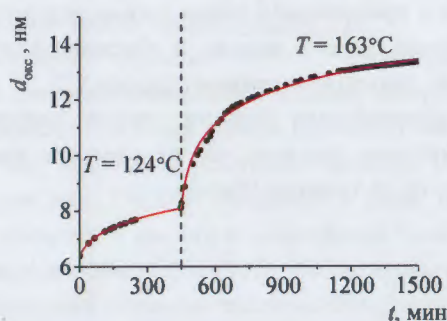


Рисунок 4. Кинетическая кривая окисления пленки Ti толщиной 40 нм, полученная путем измерения ее электрического сопротивления

Кинетика окисления тонких пленок Ti, при температурах 20-300°C, описывается закономерностью логарифмического вида:

$$d_{\text{окс}}(t) = d_{\text{окс}}^0 + K_1 \lg(K_2 t + 1), \quad (2)$$

в которой $d_{\text{окс}}(t)$ – толщина оксидного слоя на поверхности Ti пленки; $d_{\text{окс}}^0$ – исходная толщина оксидного слоя (до отжига), K_1 и K_2 – макроскопические кинетические константы, зависящие от температуры, давления и других факторов.

Значения кинетических констант, полученные в ходе исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2. Макроскопические кинетические коэффициенты окисления пленок Ti различной толщины

Параметр	Ti 10 нм	Ti 20 нм	Ti 40 нм
$d_{\text{окс}}^0$, нм	4.3 ± 0.4	3.8 ± 0.4	2.8 ± 0.4
K_1 , нм	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.1
K_2 , мин ⁻¹	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.1
v_0 , нм/мин	0.13 ± 0.06	0.17 ± 0.09	0.23 ± 0.09

Повышение температуры отжига приводит к заметному ускорению процесса окисления, зависимость скорости роста толщины оксидного слоя хорошо аппроксимируются при помощи закона Аррениуса:

$$v_{\text{ок}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E_a – эффективная энергия активации процесса окисления; k – постоянная Больцмана; T – температура (К) (раздел 3.2).

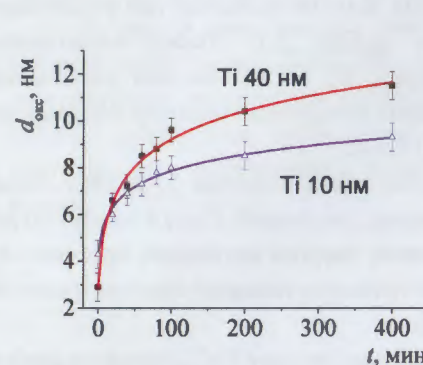


Рисунок 5. Кинетические кривые окисления тонких пленок Ti толщиной 10 и 40 нм.

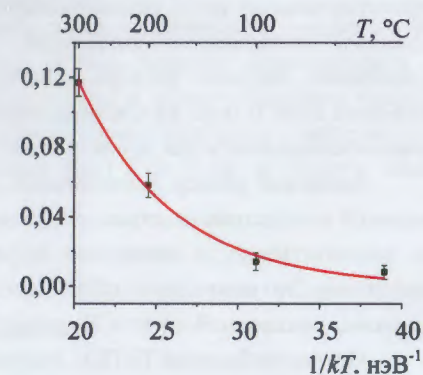


Рисунок 6. Зависимость скорости окисления $v_{\text{окс}}$ на воздухе пленки Ti толщиной 20 нм от температуры.

Исследование тонких пленок Ti методом дифракции рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения пучка выявило наличие текстуры в

слоях титана с ярко выраженной преимущественной ориентацией в плоскостях (002) и (101) (рис. 7) (раздел 3.3).

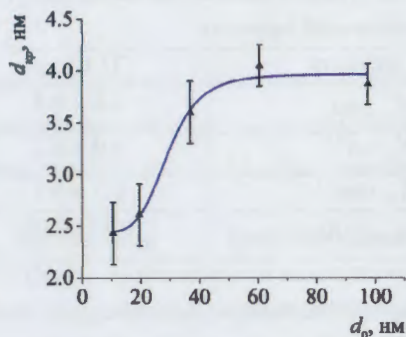
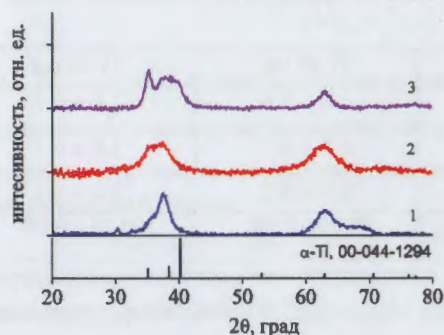


Рисунок 7. Дифрактограммы, полученные для пленок Ti: 10 нм (1), 20 нм (2) и 60 нм (3).

Рисунок 8. Зависимость среднего размера кристаллитов $d_{кр}$ от толщины напыляемого слоя Ti.

На дифракционных картинах также присутствуют брэгговские пики от плоскостей (100) и (101) решетки α -Ti. Причем доля кристаллитов, ориентированных вдоль данного направления, заметно возрастает при увеличении толщины напыляемого титанового слоя (раздел 3.3). Также наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов с 2.5 до 4.0 нм при увеличении толщины слоя Ti (рис. 8). Сходная зависимость размера кристаллитов от толщины пленки наблюдалась для других металлов [13, 14].

Меньший размер кристаллитов в более тонких пленках Ti ведет к более высокой концентрации дефектов (границ зерен, дислокаций и др.) в их структуре, и, соответственно, к снижению эффективной энергии активации процесса их окисления. Это приводит к наблюдаемой зависимости толщины оксидного слоя от толщины окисляемой пленки Ti (раздел 3.3).

Изучение бислоев Ti/TiO₂, сформированных на слое FeCo, показало слабое влияние наличия ферромагнитного слоя на окисление тонких пленок Ti. Толщина оксидного слоя, формирующегося на поверхности Ti пленки, нанесенной на слой ферромагнетика, немного больше толщины слоя оксида, в случае окисления пленки Ti напыленной на стеклянную подложку (раздел 3.4). В частности, результаты рефлектометрических исследований показали, что слой титана толщиной 5 нм окисляется полностью (табл. 3).

Таблица 3. Параметры бислоев Ti/TiO₂, полученных из тонких пленок Ti, напыленных на слой FeCo толщиной 40 нм.

Параметр	Ti 40нм	Ti 20нм	Ti 10нм	Ti 5нм
$d_{окс}$, нм	2.5 ± 0.7	4.2 ± 0.7	3.9 ± 0.7	7.0 ± 0.7
$\sigma_{окс}$, нм	2.3 ± 0.3	2.2 ± 0.3	2.2 ± 0.3	2.0 ± 0.3
d_{Ti} , нм	35.7 ± 0.7	14.9 ± 0.7	6.3 ± 0.7	-*
σ_{Ti} , нм	2.3 ± 0.3	2.1 ± 0.3	2.2 ± 0.3	-*
d_{FeCo} , нм	39.0 ± 0.7	39.3 ± 0.7	39.2 ± 0.7	40.2 ± 0.7
σ_{FeCo} , нм	2.0 ± 0.3	2.1 ± 0.3	2.1 ± 0.3	2.6 ± 0.3

Примечание: * произошло полное окисление титанового слоя.

В четвертой главе, основываясь на результатах экспериментальных исследований окисления тонких пленок Ti, проведен расчет оптимальной исходной толщины слоя Ti, который необходимо напылить на поверхность поляризирующего суперзеркала для создания эффективной антиотражающей бислоевой структуры. Согласно результатам расчетов оптимальная исходная толщина слоя Ti составила $d_0 = 8.8$ нм (раздел 4.1).

На рис. 9 представлены результаты экспериментальной подтверждения эффективности антиотражающего бислоя Ti/TiO₂, которая производилась на поляризирующих зеркалах FeCo/TiZrGd. Для зеркал с антиотражающим бислоем Ti/TiO₂ наблюдается уменьшение коэффициента отражения нейтронов с нежелательным направлением спина «вниз» $R(q)$ в 5–10 раз в области малых величин $q \leq 0.07$ нм⁻¹.

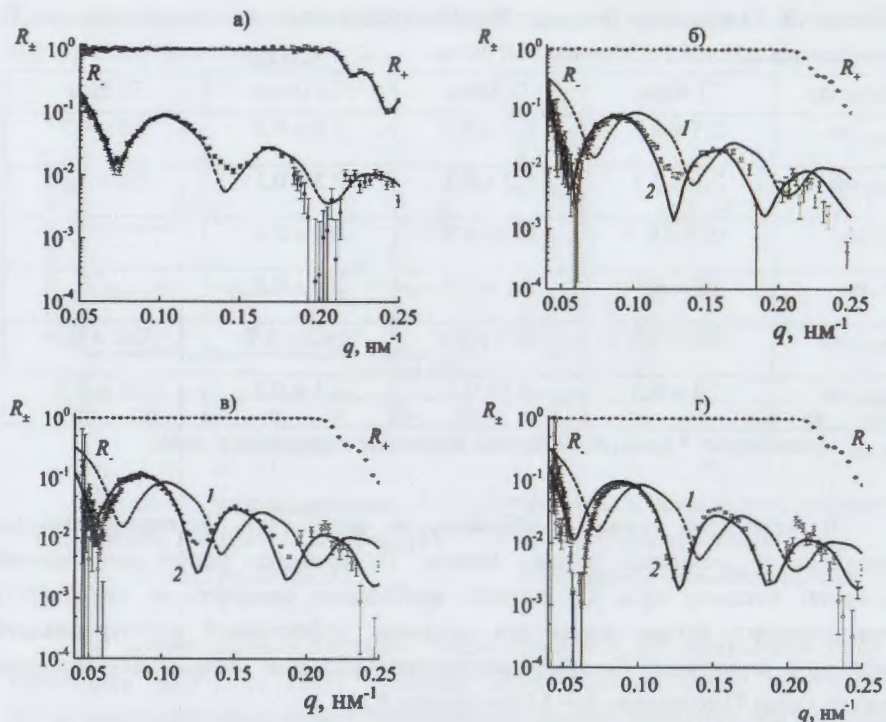


Рисунок 9. Зависимости коэффициентов отражения R_{\pm} нейтронов со спином вверх (+) и вниз (-) от величины переданного волнового вектора q для поляризующих зеркал: а – без антиотражающего бислоя; б – с антиотражающим бислоем Ti/TiO₂ 6.9/4.0 нм (кривая 2), в – с антиотражающим бислоем Ti/TiO₂ 7.4/3.2 нм (кривая 2); г – с антиотражающим бислоем Ti/TiO₂ 9.9/2.9 нм (кривая 2). Точками изображены экспериментальные данные, сплошными линиями – расчетные зависимости $R(q)$. Кривая 1 на рисунках б, в и г – расчетная зависимость $R(q)$ для поляризующего зеркала без антиотражающего бислоя.

Расчеты показывают, что при оптимизации химического состава слоев FeCo и TiZrGd, коэффициент отражения нейтронов с нежелательным направлением спина «вниз» $R(q)$ уменьшится на порядок (рис. 10). Дальнейшее уменьшения уровня коэффициента отражения $R(q)$ может быть достигнуто путем легирования титанового слоя. В качестве легирующих добавок можно использовать Al, Nb или Ta, так как небольшие добавки этих элементов может повышать устойчивость титана к окислению [15].

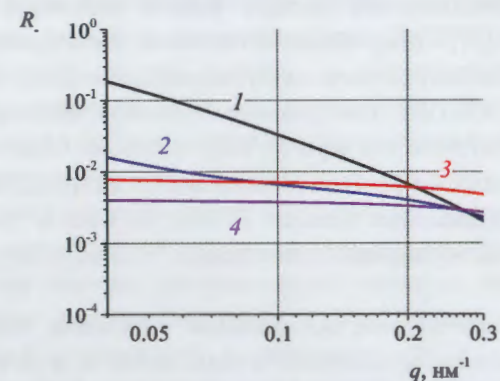


Рисунок 10. Расчетные зависимости коэффициентов отражения нейтронов $R(q)$ от поляризующего зеркала со слоем оксида CoFeO_x 3.1 нм (1), с бислоем Ti/TiO₂ 6.9/4.0 нм (2), Co/CoO 7.3/2.9 нм (3) и Co/TiO₂ 5.7/4.0 нм (4).

Другим вариантом мер по снижению отражения нейтронов с нежелательным направления спина является создание антиотражающих бислоев на основе других металлов, например использовать бислои Co/CoO и Co/TiO₂.

Проведенное исследование окисления тонких пленок кобальта на воздухе, показало, что толщина формирующегося оксида практически не зависит от исходной толщины кобальтовой пленки d_{CoO} и составляет величину около 2.9 нм (рис. 11).

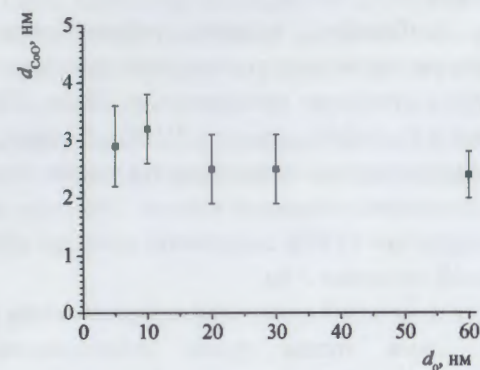


Рисунок 11. Зависимость толщины оксидного слоя $d_{окс}$ от исходной толщины кобальтовой пленки d_0 .

Используя математический аппарат теории отражения нейтронов от антибарьерных слоев [16] и полученные экспериментальные данные об окислении тонких пленок Ti и Co, был проведен расчет толщин антиотражающих бислойных структур Co/CoO и Co/TiO₂. Соотношение толщин в антиотражающей паре Co/CoO составляет 7.3/2.9 нм, для пары Co/TiO₂ составляет 5.7/4.0 нм.

Сравнение результатов расчетных зависимостей коэффициентов отражения нейтронов от антиотражающих бислоев Ti/TiO₂, Co/CoO и Co/TiO₂ показало (рис. 10), что наиболее эффективно использовать бислойную структуру Co/TiO₂ (раздел 4.2).

В результате проведенных исследований окисления тонких пленок Ti выявилась дополнительная возможность использования их в качестве покрытий, защищающих нейтронно-оптические элементы от окисления. Такое покрытие было успешно применено при создании зеркального спин-флиппера. Определенная из измерений эффективность зеркального флиппера в области брэгговского максимума q составила величину около 97.5%, это свидетельствует о том, что защитный слой предотвратил окисление функционального магнитного слоя зеркального флиппера (раздел 4.3).

ВЫВОДЫ

1. При помощи методов атомно-силовой микроскопии и малоуглового рассеяния в геометрии скользящего падения пучка установлено, что тонкие слои Ti представляют собой сплошные однородные пленки с малой шероховатостью поверхности (0.5-2.3 нм).
2. С помощью комбинации методов рефлектометрии нейтронов и рентгеновского излучения проведено исследования кинетики окисления тонких пленок Ti на воздухе в диапазоне температур от 20 до 300°C, и определены толщины образующихся бислойных структур Ti/TiO₂. Установлено, что при 20°C толщина оксида, формирующегося на поверхности тонких пленок Ti, зависит от исходной толщины окисляемой титановой пленки. При этом слой неокисленного титана в бислойной структуре Ti/TiO₂ сохраняется даже для образцов полученных из пленок Ti с исходной толщиной 5 нм.
3. Разработан и успешно апробирован оригинальный метод изучения кинетики окисления тонких слоев титана путем отслеживания изменения их электросопротивления. Данный метод может быть использован для изучения кинетики окисления других металлов и для получения бислойных систем металл/оксид с заданной толщиной слоев.

4. На основании экспериментальных данных установлено, что кинетика окисления тонких пленок Ti при температурах 20-300°C в атмосфере воздуха описывается логарифмическим законом, с экспоненциальной зависимостью скорости роста оксидного слоя от температуры. Это свидетельствует о применимости теории Кабрерра-Мотта для описания окисления тонких пленок Ti в данных условиях. Получаемые бислойные структуры Ti/TiO₂ проявляют высокую устойчивость к дальнейшему окислению при нормальных условиях, что является важным для их практического применения в поляризационной оптике.

5. Исследована кинетика кристаллической структуры образующихся бислоев Ti/TiO₂, выявлено наличие текстуры в слоях титана с ярко выраженной преимущественной ориентацией в плоскостях (002) и (101). Отсутствие дифракционных пиков соответствующих оксидам титана свидетельствуют о рентгеноаморфности формирующегося оксидного слоя.

6. На основании экспериментальных данных о бислойных структурах Ti/TiO₂, образующихся в результате окисления тонких пленок Ti на воздухе, произведен расчёт оптимальной исходной толщины напыляемого слоя титана $d_0 = 8.8$ нм, которая необходима в дальнейшем при окислении для получения эффективного антиотражающего бислоя.

7. Экспериментально проверен эффект подавления отражения нейтронов антиотражающим бислоем Ti/TiO₂. Уменьшение коэффициента отражения нейтронов с направлением спина «вниз» от поляризующих зеркал с антиотражающим бислоем составило 5-10 раз.

8. Рассмотрены возможности создания антиотражающих бислоев на основе тонких пленок кобальта. Проведено исследование окисления тонких пленок Co в атмосфере воздуха при н.у., получены расчетные оценки эффективности антиотражающих бислойных структур Ti/TiO₂, Co/CoO и Co/TiO₂. Использование антиотражающих бислоев, получаемых из тонких пленок Ti и Co, повысит эффективность существующих поляризующих покрытий нейтронной оптики и позволит создавать устройства, эффективно поляризующие пучки холодных и ультрахолодных нейтронов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статья в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. **Matveev, V.A.** The study of the oxidation of thin Ti films by neutron reflectometry / V.A. Matveev, N.K. Pleshanov, A.P. Bulkin, V.G. Syromyatnikov // Journal of Physics: Conference Series. - 2012. - Vol. 340. - P. 012086-012089.
2. **Матвеев, В.А.** Комплексное исследование нанопленок титана, полученных методом магнетронного напыления / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, О.В. Геращенко, В.Ю. Байрамуков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. № 10. С. 34–39.
3. Геращенко, О.В. Электрическое сопротивление и $1/f$ -флуктуации в тонких пленках титана / О.В. Геращенко, В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, В.Ю. Байрамуков // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. - № 7. – С. 1386-1390.
4. **Matveev, V.A.** On using Ti nanofilms in neutron spin optics / V.A. Matveev, N.K. Pleshanov // Journal of Neutron Research. – 2018. – Vol. 20. – P. 107–111.
5. **Матвеев, В.А.** Исследование кинетики окисления нанослоев титана и их использование в устройствах нейтронной оптики / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. - № 6. - С. 10–19.

Тезисы докладов и другие публикации

1. **Matveev, V.A.** The study of the oxidation of thin Ti films by neutron reflectometry / V.A. Matveev, N.K. Pleshanov, A.P. Bulkin, V.G. Syromyatnikov // Program and Abstract The 5th European Conference on Neutron Scattering (17-22 July 2011, Prague). –2011. –P.219.
2. **Матвеев, В.А.** Исследование процесса окисления ультратонких пленок титана методом нейтронной и рентгеновской рефлектометрии / В.А. Матвеев, А.П. Булкин, Н.К. Плешанов, В.Г. Сыромятников // Сборник тезисов VIII Национальной конференции «Рентгеновское и синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2011) (14-18 ноября 2011г., Москва). –Москва: РИЦ «Курчатовский институт», 2011. –С.183.
3. **Матвеев, В.А.** Исследование процесса окисления тонких пленок титана / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, В.Г. Сыромятников, А.П. Булкин // Сборник тезисов XLVI Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (12-17 марта 2012 г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ», 2012. – С.109.

4. **Матвеев, В.А.** Исследование кинетики окисления ультратонких пленок титана / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, В.Г. Сыромятников, А.П. Булкин // Сборник тезисов XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012) (15-19 октября 2012г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ», 2012. –С.133.
5. **Матвеев, В.А.** Исследование окисления нанослоев титана методами нейтронной и рентгеновской рефлектометрии и атомно-силовой микроскопии / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, В.Ю. Байрамуков, А.П. Булкин // Сборник тезисов XLVII Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (11-16 марта 2013 г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ», 2013. –С.117.
6. **Матвеев, В.А.** Комплексное исследование тонких пленок титана / В.А. Матвеев, О.В. Геращенко, В.П. Хавронин, Н.К. Плешанов, В.Ю. Байрамуков, А.П. Булкин // Сборник докладов Международной научной конференции Актуальные проблемы физики твердого тела 15-18 октября 2013 г. - Минск: Ковчег. 2013. Т. 3. С. 363-365.
7. **Матвеев, В.А.** Комплексное исследование кинетики окисления нанопленок титана / В.А. Матвеев, О.В. Геращенко, Н.К. Плешанов // Сборник тезисов XLVIII Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (10-15 марта 2014г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2014. –С.116.
8. **Матвеев, В.А.** Исследование окисления тонкопленочной структуры Ti/FeCo методом комбинации рефлектометрии нейтронного и рентгеновского излучения / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, В.И. Боднарчук, С.Н. Якунин // Сборник тезисов Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИ-КС-2014 (27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2014. –С. 93.
9. **Matveev, V.** Study bilayer systems Ti/TiO₂ deposited by magnetron sputtering / V. Matveev, N. Pleshanov, O. Gerashchenko, V. Bodnarchuk // Book of abstracts International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2 (24-27 June 2014., Dubna, Moscow Region, Russia). –2014. – P. 69.
10. **Матвеев, В.А.** Комплексное исследование окисления тонких пленок Ti и тонкопленочных структур Ti/FeCo / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, О.В. Геращенко // Сборник тезисов I Конференции молодых ученых и специалистов ПИЯФ (13-14 ноября 2014г., Гатчина). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2014. –С. 13.

11. **Matveev, V.A.** The study of the possibility of using thin Ti and Co films to improve polarizing coatings of neutron optics / V.A. Matveev, N.K. Pleshanov // Book of abstracts 11. International Conference on Polarised Neutrons for Condensed Matter Investigations (PNCMI-2016) (4-7 July 2016, Freising near Munich, Germany). – Jülich: Jülich Centre for Neutron Science, 2016. – P. 90.
12. **Matveev, V.A.** On using Ti nanofilms in neutron spin optics / V.A. Matveev, N.K. Pleshanov // Book of abstracts The 5 International Workshop on Neutron Delivery Systems (25-27 Juny 2018, Grenoble, France). – Grenoble: Institute Laue-Langevin, 2018. – P. 84.
13. **Матвеев, В.А.** Исследование тонких пленок Ni, Co и Ti, получаемых методами магнетронного напыления / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, О.В. Геращенко // Сборник тезисов Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах РНИКС-2018 (17-21 сентября 2018 г., Санкт-Петербург), –Гатчина: типография НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ. –2018.–С.143.
14. **Матвеев, В.А.** Исследование структуры тонких слоев титана / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, О.В. Геращенко // Сборник тезисов ЛПШ Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (11-16 марта 2019г., Санкт-Петербург). – Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2019. – С.227.
15. **Matveev, V.** Combination of neutron and X-ray reflectometry for the investigation of thin metal films and multilayers / V. Matveev, N. Pleshanov // Abstracts of European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2019) (30 June - 5 July 2019, St. Petersburg), 2019. –P.586.
16. **Матвеев, В.А.** Комбинирование нейтронной и рентгеновской рефлектометрии для исследования тонких пленок Ti / В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов // Сборник тезисов LIV Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (16-21 марта 2020г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, 2020. –С.16.

Список цитированной литературы

1. **Hao, Yu** Thermal Stability Concern of Metal-Insulator-Semiconductor Contact: A Case Study of Ti/TiO₂/n-Si Contact / Yu Hao, M. Schaekers, T. Schram, St. Demuynck, N. Horiguchi, K. Barla, N. Collaert, A. V.-Y. Thean., K. De Meyer // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2016. – Vol. 63. – P. 256 - 260.

2. **Yingtao, Li.** An overview of resistive random access memory devices / Li Yingtao, L. Shibing, Liu Qi, Lu Hangbing, Liu Su, Liu Ming // Chinese Science Bulletin. – 2011. – Vol. 56. – P. 3072-3078.
3. **Xie, Y.B.** Preparation and characterization of TiO₂/Ti film electrodes by anodization at low voltage for photoelectrocatalytic application / Y.B. Xie, X.Z. Li // Journal of Applied Electrochemistry. - 2006. – Vol. 36. – P. 663-668.
4. **Nagamine, Sh.** Photocatalytic microreactor using TiO₂/Ti plates: Formation of TiO₂ nanostructure and separation of oxidation/reduction into different channels / Sh. Nagamine // Advanced Powder Technology. – 2020. –Vol. 31. – P. 521–527.
5. **Zdunek, K.** Novel GIMS technique for deposition of colored Ti/TiO₂ coatings on industrial scale / K. Zdunek, L. Skowroński, R. Chodun, K. Nowakowska-Langier, A. Grabowski, W. Wachowiak, S. Okrasa, A. Wachowiak, O. Strauss, A. Wronkowski, P. Domanowski // Materials Science-Poland. – 2016. – Vol. 34. – P. 137-141.
6. **Pusenkov, V.M.** The influence of the top oxide layer and interfacial interdiffusion regions on the polarizing efficiency of FeCoV/TiZr supermirrors / V.M. Pusenkov, S.V. Metelev, N.K. Pleshanov, V.G. Sy romyatnikov, V.A. Ul'yanov, A.F. Schebetov // Physica B. – 2004. – Vol. 348. – P. 285-291.
7. **Vergnat, M.** Multilayers and low angle neutron scattering / M. Vergnat, C. Dufour, A. Bruson, S. Houssani, G. Marchal, P.H. Mangin, J.J. Rhyne, R. Erwin, C. Vettier // Journal Physics Colloques. – 1989. - Vol. 50. –P. C7-207 – C7-212.
8. **Pleshanov, N.K.** On the use of specular neutron reflection in the study of roughness and interdiffusion in thin-film structures / N.K. Pleshanov, V.M. Pusenkov, A.F. Schebetov, B.G. Peskov, G.E. Shmelev, E.V. Siber, Z.N. Soroko // Physica B. – 1994. – Vol. 198. – P. 27-32.
9. **Pleshanov, N.K.** Superpolarizing neutron coatings: Theory and first experiments / N.K. Pleshanov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2010. – Vol. 613. – P. 15–22.
10. **Kofstad, P.** Investigation on the Oxidation Mechanism of Titanium / P. Kofstad, K. Hauffe, H. Kjottedal // Acta Chemica Scandinavica. - 1958. - Vol. 12. - P. 239-259.
11. **Platau, A.** Oxidation of cerium and titanium studied by photoelectron spectroscopy / A. Platau, L.I. Johansson, A.L. Hagström, S.-E. Karlsson, S.B.M. Hagström // Surface Science – 1977. – Vol. 63. – P. 153-161.
12. **Tosser, A.J.** Thin polycrystalline metallic-film conductivity under the assumption of isotropic grain-boundary scattering / A.J. Tosser, C.R. Tellier и C.R. Pichard // Journal of Material Science. – 1981. – Vol. 16. – P. 944-948.

13. Camacho, J.M. Surface and grain boundary contributions in the electrical resistivity of metallic nanofilms / J.M. Camacho, A.I. Oliva // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515. - P. 1881–1885.
14. Sun, T. Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films / T. Sun, Bo Yao, A. P. Warren, K. Barmak, M.F. Toney, R.E. Peale and K.R. Coffey // *Physical Review B*. – 2010. –Vol. 81. - P. 155454-1 - 155454-12.
15. Бай, А.С. Окисление титана и его сплавов. / А.С. Бай, Д.И. Лайнер, Е.Н. Слесарева, М.И. Цыпин – М.:Металлургия. – 1970. 318 с.
16. Pleshanov, N. K. Antibarrier layers: I. Theory // Preprint PNPI-2659 / N. K. Pleshanov – Gatchina: PNPI. – 2006. 18 p.

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
188300, Гатчина Ленинградской обл., мкр. Орлова роща, д. 1
Зак. 616, тир. 80, уч.-изд. л. 1; 21.09.2021.