

УДК 539.125.5.172

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ НАНОСЛОЕВ ТИТАНА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В УСТРОЙСТВАХ НЕЙТРОННОЙ ОПТИКИ

© 2019 г. В. А. Матвеев¹, *, Н. К. Плешанов¹

¹Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ “Курчатовский институт”, 188300 Гатчина, Ленинградская область, Россия

*E-mail: matveev@ins.npi.spb.ru

Поступила в редакцию 06.03.2018 г.

После доработки 29.06.2018 г.

Принята к публикации 29.06.2018 г.

Исследована кинетика окисления пленок титана толщиной 10–40 нм на воздухе с помощью комбинирования рефлектометрии рентгеновского и нейтронного излучения. Установлено, что толщина слоя оксида на поверхности нанослоев Ti не увеличивается после выдерживания образцов при комнатной температуре в течение года. При температурах 100–300°C кинетические кривые окисления нанослоев Ti описываются логарифмической зависимостью. Полученные результаты указывают на применимость модельных приближений Кабрера–Мотта и Эванса для описания процесса окисления нанослоев Ti на воздухе. Приведены примеры применения нанослоев Ti в поляризующих зеркалах и нейтронном зеркальном спин-флиппере.

Ключевые слова: нанослои титана, кинетика окисления тонких слоев, нейтронная и рентгеновская рефлектометрия, поляризующая нейтронная оптика.

DOI: 10.1134/S0207352819060088

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие слои Ti находят применение в оптике, микроэлектронике и ряде других технических приложений [1–5]. В частности, их можно использовать для улучшения поляризующей способности нейтронных суперзеркал [6]. Титановые слои подавляют отражение нейтронов с нежелательным спином от потенциальных барьеров, связанных с несовершенствами структуры: областями с нулевой намагниченностью (“магнитно-мертвыми” областями) и оксидным слоем. Численные расчеты и результаты экспериментальной проверки подавления отражения нейтронов со спином “вниз” от “магнитно-мертвых” областей в суперзеркалах с помощью прослоек Ti указывают на возможность повышения флипп-отношения (отношения коэффициента отражения нейтронов со спином “вверх” к коэффициенту отражения нейтронов со спином “вниз”) до рекордных величин порядка 10^3 – 10^4 . При эффективном подавлении отражения от “магнитно-мертвых” областей с помощью прослоек Ti [6] главный вклад в отражение нейтронов с нежелательным спином вносит оксидный слой, который формируется на поверхности поляризующего покрытия. Для решения данной проблемы можно также использовать слои титана. Титан с отрицательной длиной когерентного рассеяния нейтрона и его

оксид образуют прозрачную для нейтронов пару слоев со средним нулевым потенциалом. Создание такого прозрачного бислоя на поверхности поляризующего покрытия требует изучения устойчивости тонких пленок Ti к окислению на воздухе и кинетики окисления нанослоев Ti при температурах 100–300°C.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования кинетики окисления были получены образцы нанослоев Ti номинальных толщин 10, 20 и 40 нм. Образцы изготавливали на установке “ЛУНА” (ФГБУ “ПИЯФ”, Гатчина) методом магнетронного напыления технически чистого Ti в атмосфере аргона на стеклянные подложки. Полученные образцы сначала выдерживали в течение 80 суток при нормальных условиях, за это время на их поверхностях формировался естественный оксидный слой. Толщины и шероховатость пленок оксида и слоев неокисленного титана определяли из данных нейтронной и рентгеновской рефлектометрии.

Рефлектометрические методы основаны на интерференции волн, отражающихся от двух или более границ раздела сред. Амплитуды отражения пропорциональны разности оптических плотностей сред и зависят от состояния границ раздела

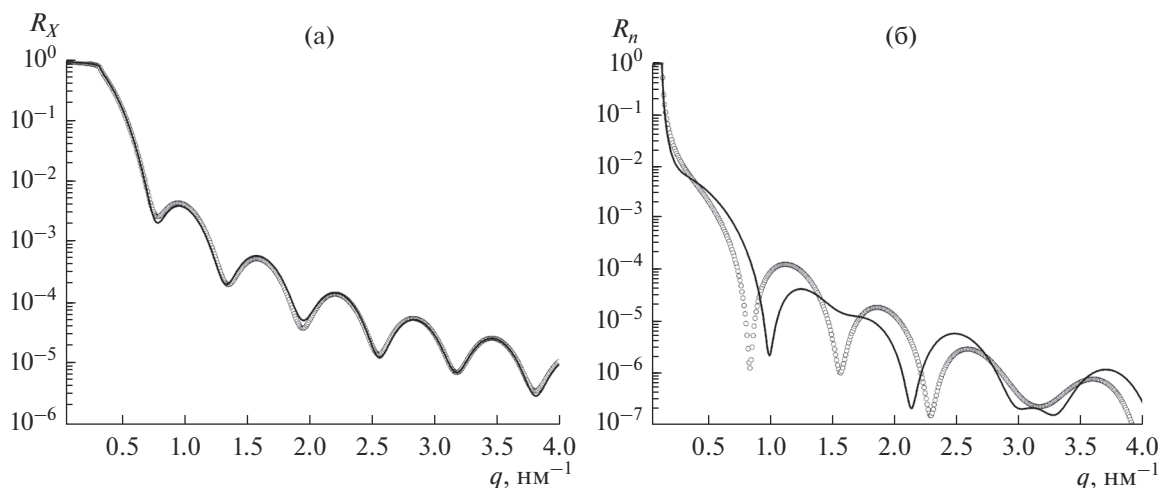


Рис. 1. Расчетные коэффициенты отражения рентгеновского R_x (а) и нейтронного R_n (б) излучения в зависимости от переданного волнового вектора q для бислоев TiO_2/Ti с различным соотношением толщин Ti и TiO_2 , но одинаковой суммарной толщиной: $\text{Ti}(8 \text{ нм})/\text{TiO}_2(2 \text{ нм})$ (точки); $\text{Ti}(6 \text{ нм})/\text{TiO}_2(4 \text{ нм})$ (сплошные линии). При расчете межслойные границы полагали идеально гладкими.

(шероховатости, наличия областей с переходной оптической плотностью и так далее). Плотности длин рассеяния рентгеновских лучей в титане и диоксиде титана отличаются лишь на 3.5%. На рис. 1а видно, что расчетные зависимости коэффициентов отражения рентгеновского излучения R_x от переданного волнового вектора q для бислоев TiO_2/Ti одинаковой суммарной толщины, но с разным соотношением толщин слоев Ti и TiO_2 , почти совпадают друг с другом. В то же время плотности длин рассеяния нейтронного излучения отличаются даже знаком. Поэтому вид зависимости коэффициента отражения нейтронов $R_n(q)$ сильно изменяется при вариации соотношения толщин слоев Ti и TiO_2 (рис. 1б). Меньшая плотность длины нейтронного рассеяния обуславливает быстрое падение коэффициента отражения нейтронов с увеличением q и ограничивает доступную для измерений область q , которая задается соотношением сигнал/фон. Поэтому был использован комбинированный подход, при котором общую толщину и шероховатость бислоя TiO_2/Ti находили из данных рентгеновской рефлектометрии, а соотношение толщин слоев Ti и TiO_2 , а также шероховатость границы раздела $\text{TiO}_2\text{--Ti}$ определяли из результатов рефлектометрии нейтронов.

Экспериментальные данные получены с помощью нейтронного рефлектометра НР-4М (ПИЯФ, Гатчина) и рентгеновского дифрактометрического комплекса Rigaku (Курчатовский институт, Москва). На рис. 2 приведены примеры зависимости коэффициентов отражения нейтро-

нов R_n и рентгеновского излучения R_x от переданного волнового вектора q .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ ТИТАНА

С целью исследования кинетики окисления нанослой Ti отжигали в воздухе при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ с интервалом 20 мин. Для изучения влияния температуры на скорость окисления образцы отжигали при температурах 100, 200 и 300°C в течение 100 мин. Толщину оксидной пленки после каждого процесса отжига определяли из рефлектометрических данных.

Полученные в ходе исследования кинетические кривые окисления слоев титана различной толщины при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ приведены на рис. 3 и лучше всего описываются логарифмической функцией:

$$d[\text{TiO}_2] = K_1 + K_2 \ln(K_3 t + 1), \quad (1)$$

которая содержит три свободных параметра K_1 , K_2 , K_3 , где K_1 – толщина пленки оксида до начала отжига, K_2 и K_3 – макроскопические кинетические константы, зависящие от температуры, природы и толщины окисляемого металлического слоя и ряда других факторов. Кинетические константы, полученные в результате подгонки, сведены в табл. 1. В таблице также указаны значения критерия Пирсона χ^2 , характеризующего степень согласия теоретической модели с экспериментальными данными. Близкие к единице значения χ^2 свидетельствуют о правильном выборе кинетического закона для описания процесса окисления тонких слоев.

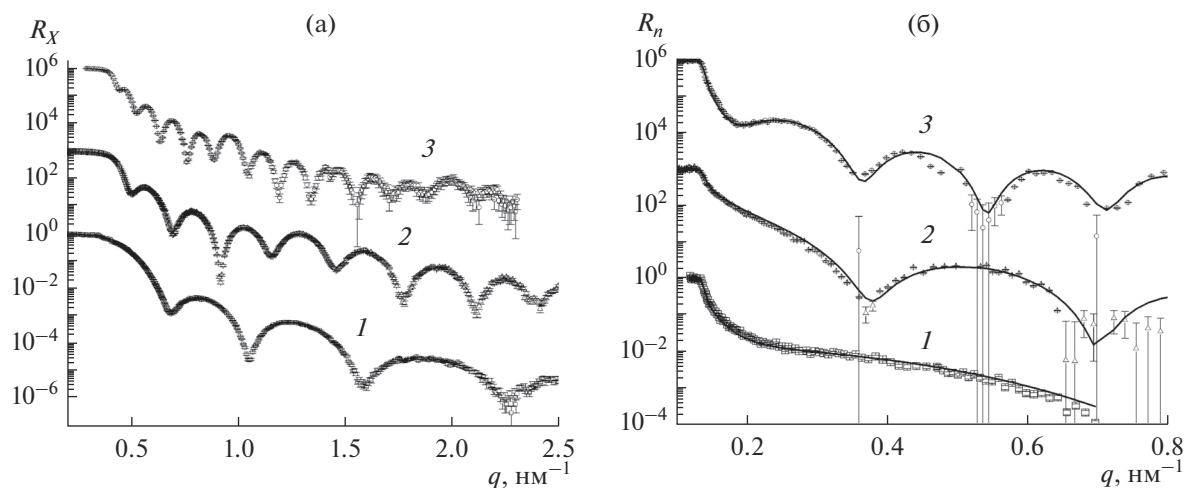


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные коэффициенты отражения рентгеновского R_X (а) и нейтронного излучения R_n (б) в зависимости от переданного волнового вектора q для пленок Ti толщиной: 10 (1); 20 (2); 40 (3) нм.

Логарифмическая закономерность роста оксидного слоя может быть объяснена в рамках модели, разработанной Эвансом, согласно которой скорость роста слоя оксида определяется диффузией ионов металла сквозь него [7]. Интересно соотнести этот результат с выводами, полученными в ходе исследований кинетики окисления тонких слоев Ti в атмосфере чистого кислорода [8]. Согласно этим исследованиям окисление тонких титановых пленок при невысоких температурах протекает в три этапа. Первый этап окислительного процесса состоит в абсорбции кислорода на поверхности титана. Длительность первого этапа составляет несколько секунд, а толщина образующегося слоя оксида не зависит от температуры окисления. Дальнейшее окисление протекает согласно механизму Кабрерра–Мотта [9] и связано с процессом переноса ионов Ti через оксидную пленку. Перенос ионов должен уравниваться переносом электронов, которые переходят от границы раздела металл–оксид к границе раздела оксид–газ. Так как диоксид титана является диэлектриком, электроны могут либо туннелировать через оксидный барьер, либо их можно термически возбуждать в зону проводимости. На данном этапе окисления электроны сначала туннелируют через оксидную пленку, и между границами оксид–металл и оксид–газ устанавливается электрическое поле (так называемый потенциал Мотта). Ионы титана вытягиваются сквозь оксидный слой электрическим полем. Если ограничивающим фактором оказывается процесс вырывания ионов из металла и движение их сквозь оксидный слой, то кинетика окисления описывается обратным логарифмическим законом [9]. В случае, когда ограничивающим фактором оказывается процесс туннелирования электронов,

кинетика роста пленки оксида подчиняется логарифмической закономерности [7]. Поскольку вероятность туннелирования электронов не зависит от температуры, скорость окисления на этом этапе также не должна зависеть от температуры. С увеличением толщины оксидного слоя вероятность туннелирования электронов быстро снижается, и рост слоя замедляется.

При достаточно высоких температурах наступает третий этап, когда наибольший вклад в создание электрического поля вносят не туннелирующие, а термически возбуждаемые электроны. В случае тонких слоев и не очень высоких температур, а также когда скорость переноса ионов сквозь слой оксида начинает уменьшаться вследствие взаимной блокировки пор, по которым идет диффузия, или из-за скопления у границы металл–оксид полостей или частиц второй фазы более низких оксидов, кинетика окисления описывается логарифмической функцией [7]. В случае толстых оксидных слоев и высоких температур кинетика окисления может описываться параболическим или кубическим законом [10].

Ранее [11] было установлено, что в ходе окисления тонких слоев Ti в воздухе при нормальных

Таблица 1. Кинетические константы, полученные из подгонки кинетических кривых окисления нанослоев Ti функцией вида $y = K_1 + K_2 \ln(K_3 t + 1)$

Параметр	Ti 10 нм	Ti 20 нм	Ti 40 нм
K_1 , нм	4.3 ± 0.1	3.3 ± 0.2	2.9 ± 0.3
K_2 , нм	1.2 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.8 ± 0.1
K_3 , мин ⁻¹	0.18 ± 0.05	0.31 ± 0.23	0.33 ± 0.14
χ^2	0.992	0.938	0.988

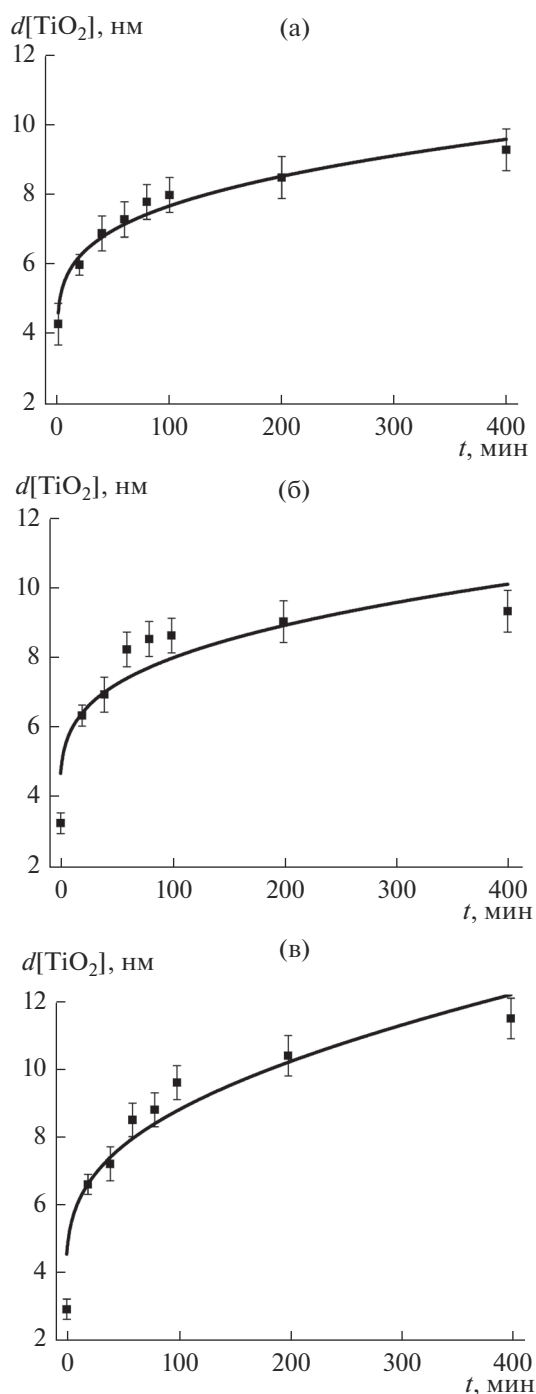


Рис. 3. Кинетические кривые окисления в воздухе при $T = 200^\circ\text{C}$ нанослоев Ti толщиной: а – 10; б – 20; в – 40 нм.

условиях (н.у.) на их поверхности в течение 80 сут формируется оксидная пленка, толщина которой зависит от исходной толщины металла. Для того чтобы проверить стабильность этих образцов, их дополнительно выдерживали на воздухе (при н.у.) в течение 190 сут. После этого образцы вновь исследовали с помощью рефлектометрических ме-

тодов. На рис. 4 в качестве примера приведены зависимости для образцов номинальных толщин 10 и 20 нм. Последующая подгонка параметров оксидных слоев показала, что изменение толщины слоя за 190 сут не превысило погрешности измерений. Таким образом, при комнатной температуре из-за быстро уменьшающейся с ростом толщины слоя оксида вероятности туннелирования электронов окисление ограничивается второй стадией. Доля электронов, термически возбуждаемых до уровня проводимости оксидного слоя, недостаточна для поддержания процесса окисления.

В табл. 2 представлены экспериментально измеренные зависимости прироста толщины Δd слоя оксида TiO_2 за 100 мин отжига от $1/kT$. Как и следовало ожидать, повышение температуры отжига приводит к заметному ускорению окисления титана. Скорость окисления выше для образцов с большей толщиной пленки титана. Крайне малая, но отличная от нуля скорость роста толщины слоя оксида при 100°C говорит о начале третьего, зависящего от температуры, этапа окисления.

ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ ЗЕРКАЛА С НАНОСЛОЯМИ ТИТАНА

Как уже упоминалось во введении, оксидный слой вносит главный вклад в отражение нейтронов со спином “вниз” $R_-(q)$ от суперзеркал с антибарьерными слоями. Чтобы уменьшить данный вклад, необходимо создать на поверхности зеркала антиотражающий бислой барьер/яма (TiO_2/Ti), удовлетворяющий условию близости к нулю среднего нейтронно-оптического потенциала:

$$\langle V \rangle = \frac{V_b b + V_a a}{a + b} \cong 0, \quad (2)$$

где b – толщина барьера (слоя TiO_2); a – ширина потенциальной ямы (слоя Ti); $V_b = 68.1$ нэВ – высота потенциального барьера; $V_a = -49.7$ нэВ – глубина потенциальной ямы. Исходя из полученных ранее результатов [11], из выражения (2) была найдена исходная толщина титанового слоя $a = 8.8$ нм, которую необходимо напылить на поляризирующее зеркало, чтобы создать оптимальный антиотражающий бислой.

Для экспериментальной проверки эффективности бислоя были изготовлены поляризирующее зеркало CoFe с поглощающим подслоем TiZrGd, а также три таких же поляризирующих зеркала с дополнительным верхним слоем титана толщиной $d_{\text{ном}} = 9, 11$ и 12.5 нм соответственно. Для формирования антиотражающего бислоя все образцы выдерживали в течение 80 суток в воздухе при комнатной температуре, а затем измеряли коэф-

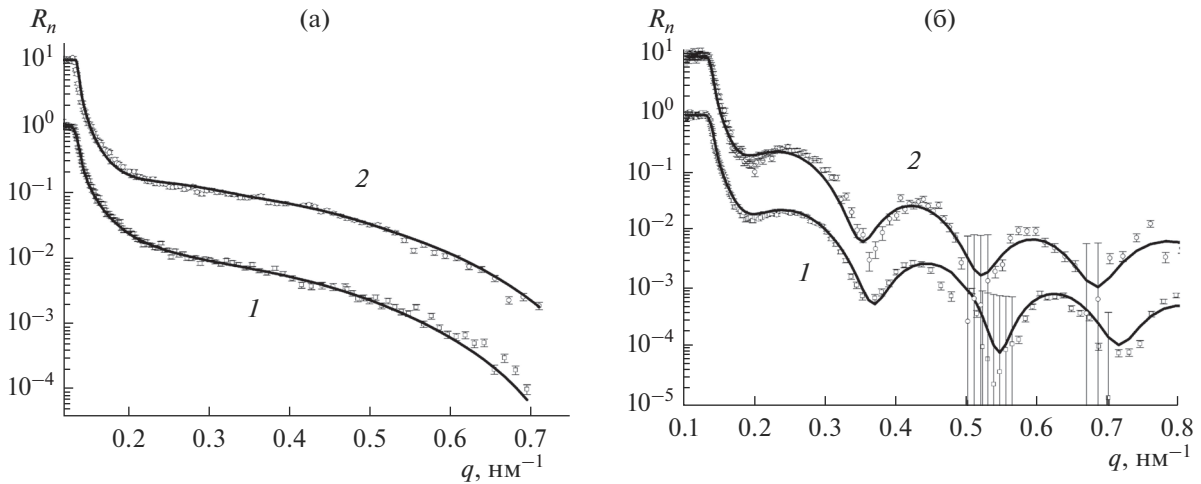


Рис. 4. Экспериментальные коэффициенты отражения нейтронного R_n излучения в зависимости от переданного волнового вектора q для нанослоев Ti толщиной 10 (а) и 40 нм (б) после нахождения в воздухе в нормальных условиях в течение: 80 (1), 270 суток (2). Толщины: $d[\text{TiO}_2] = 4.3 \pm 0.5$ нм, $d[\text{Ti}] = 8.0 \pm 0.5$ нм (10 нм, 80 сут); $d[\text{TiO}_2] = 4.2 \pm 0.5$ нм, $d[\text{Ti}] = 8.3 \pm 0.5$ нм (10 нм, 270 сут); $d[\text{TiO}_2] = 2.9 \pm 0.4$ нм, $d[\text{Ti}] = 32.3 \pm 0.4$ нм (40 нм, 80 сут); $d[\text{TiO}_2] = 3.1 \pm 0.3$ нм, $d[\text{Ti}] = 32.0 \pm 0.4$ нм (40 нм, 270 сут).

эффициенты отражения нейтронов с противоположными спинами.

На рис. 5 приведены экспериментальные (точки) и подгоночные кривые (пунктирные линии) $R_-(q)$ для всех образцов. Сравнение графиков $R_-(q)$, полученных с помощью зеркал с антиотражающим бислоем, и зависимости $R_-(q)$ для зеркала без антиотражающего бислоя наглядно демонстрирует уменьшение коэффициента отражения R_- в 5–10 раз при $q < 0.07$ нм⁻¹, что соответствует области угловой приемной способности зеркала $q/q_{\text{Ni}} = 0.32$ (здесь q_{Ni} – длина критического вектора переноса импульса нейтронов для никеля).

Следует отметить, что проявление эффекта подавления отражения нейтронов со спином “вниз” несколько нивелировано осцилляциями, которые обусловлены интерференцией нейтронных волн, отраженных от двух границ слоя CoFe. Как показывают расчеты, это отражение можно значительно уменьшить подбором состава слоев [6].

На рис. 6а приведены расчетные зависимости коэффициента отражения $R_-(q)$ от зеркал CoFe с оптимизированным составом и антиотражающим бислоем TiO₂(4 нм)/Ti(6.7 нм), а также со слоем естественного оксида. В этом случае антиотражающий бислой эффективен в большей области – до $q/q_{\text{Ni}} = 1.25$. При бóльших значениях

Таблица 2. Толщины нанослоев Ti после отжига в течение 100 мин при различных температурах

Образец	До отжига	100°C	200°C	300°C
Ti 10 нм				
$d[\text{Ti}]$, нм	8.0 ± 0.4	7.7 ± 0.5	6.1 ± 0.5	1.7 ± 0.6
$d[\text{TiO}_2]$, нм	4.3 ± 0.3	4.9 ± 0.4	7.5 ± 0.5	13.7 ± 0.6
$\Delta d[\text{TiO}_2]/\Delta t$, 10 ⁻² нм/мин	–	0.6 ± 0.5	3.2 ± 0.6	9.4 ± 0.7
Ti 20 нм				
$d[\text{Ti}]$, нм	17.6 ± 0.4	17.4 ± 0.5	15.3 ± 0.5	14.2 ± 0.6
$d[\text{TiO}_2]$, нм	3.7 ± 0.3	4.3 ± 0.4	8.7 ± 0.5	14.6 ± 0.6
$\Delta d/\Delta t$, 10 ⁻² нм/мин	–	0.6 ± 0.5	5.0 ± 0.6	10.9 ± 0.7
Ti 40 нм				
$d[\text{Ti}]$, нм	34.9 ± 0.5	34.4 ± 0.5	30.4 ± 0.5	27.9 ± 0.6
$d[\text{TiO}_2]$, нм	3.0 ± 0.3	3.7 ± 0.4	8.6 ± 0.5	15.1 ± 0.6
$\Delta d/\Delta t$, 10 ⁻² нм/мин	–	0.7 ± 0.5	5.6 ± 0.7	12.1 ± 0.8

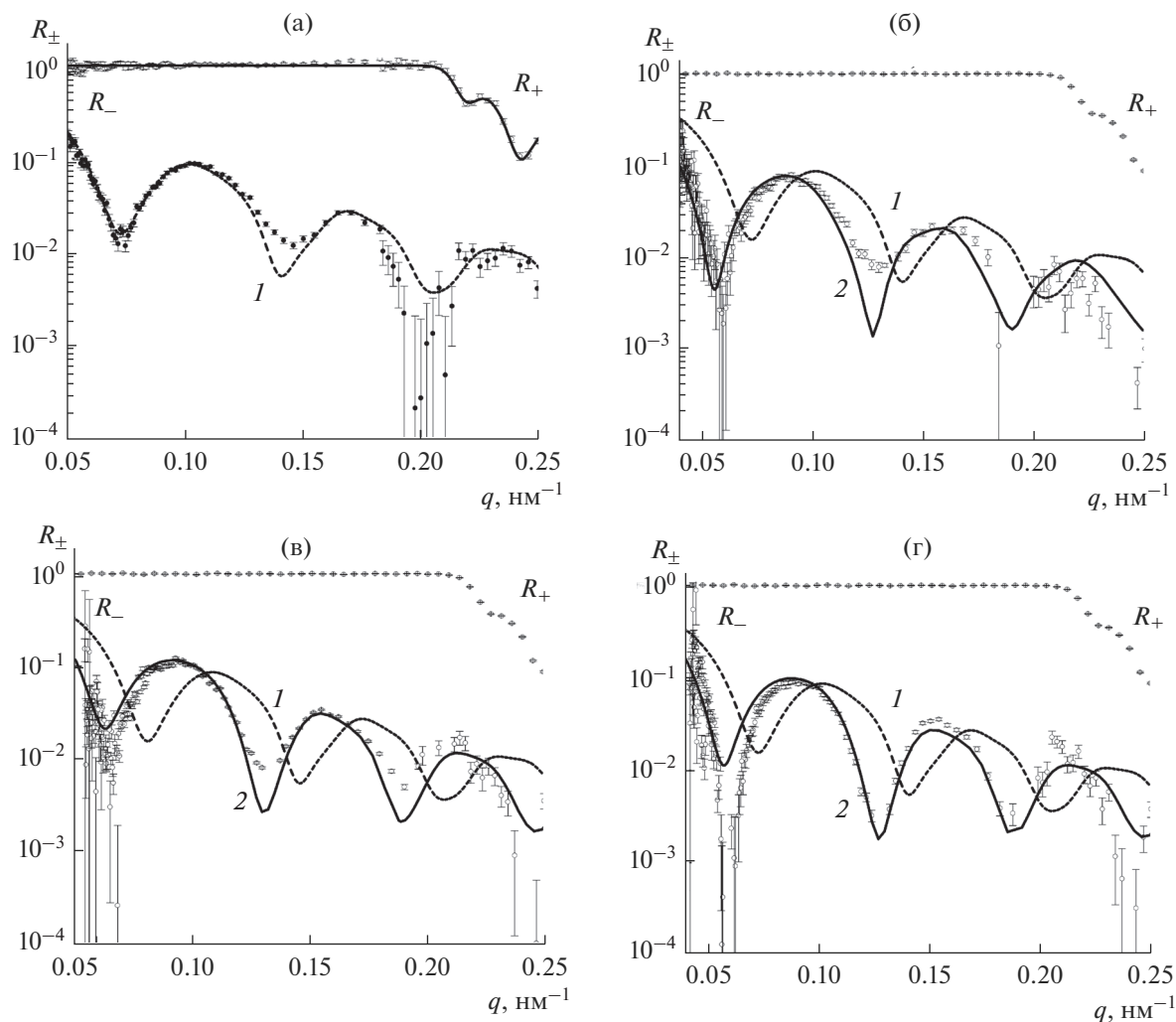


Рис. 5. Зависимости коэффициентов отражения R_{\pm} нейтронов со спином вверх (+) и вниз (–) от q для поляризующих зеркал FeCo/TiZrGd с антиотражающим бислоем: а – Ti(0 нм) (далее кривые 1); б – TiO₂(4.2 нм)/Ti(6.7 нм) (2), в – TiO₂(3.2 нм)/Ti(7.4 нм) (2); г – TiO₂(2.9 нм)/Ti(9.9 нм) (2). Точками изображены экспериментальные данные, сплошными линиями – расчетные зависимости $R_{\pm}(q)$, штрихпунктирной линией показана расчетная зависимость $R_{-}(q)$, полученная для зеркала без антибарьерного бислоя.

q/q_{Ni} бислой ухудшает поляризующие свойства зеркала. Это следствие довольно большой толщины (~3–4 нм (табл. 3)) слоя TiO₂, формирующегося на поверхности титановой пленки в процессе естественного окисления, которая не удовлетворяют критерию толщины потенциального барьера [6], необходимой для эффективного подавления отражения нейтронов от него:

$$bq_b \ll 1, \quad (3)$$

где q_b – величина критического вектора рассеяния для материала барьера (для TiO₂ $q_b = 0.11 \text{ нм}^{-1}$).

Улучшить ситуацию можно, уменьшив толщину слоя оксида путем добавления в титановую пленку легирующих элементов, повышающих антикоррозионные свойства титана. В качестве та-

кой легирующей добавки можно, например, использовать алюминий. В ряде работ [12–14] отмечается, что добавление ~4 мас. % алюминия значительно повышает устойчивость титана к окислению. Расчеты показывают (рис. 6б): при уменьшении толщины слоя оксида до 1.4 нм эффективность антиотражающего бислоя в рассматриваемом диапазоне q увеличится на один–два порядка. Это свидетельствует о большом потенциале метода использования антиотражающих бислоев для повышения поляризующей эффективности зеркал. Требуется дополнительное исследование для подтверждения возможности уменьшения толщины оксидного слоя при легировании Ti различными добавками.

НЕЙТРОННЫЙ СПИН-ФЛИППЕР

Продемонстрированная высокая устойчивость нанослоев Ti к окислению при комнатной температуре дает возможность их использовать в устройствах инновационной нейтронной спиновой оптики. Нейтронная спиновая оптика – это новое направление развития нейтронно-оптических устройств, которое должно существенно увеличить исследовательские возможности. Базовыми элементами таких устройств являются нейтронные отражатели-вращатели ($\pi/2$ - и π -вращатели) и отражатели-прецессоры спина. Наиболее простым примером такого устройства является вращатель спина на многослойной подкладке [15], предназначенный для работы с монохроматическими пучками. Он состоит из слабо отражающего нейтроны магнитного слоя на немагнитной многослойной системе. Материалом для магнитного слоя могут служить Co, Fe и их сплавы, так как при больших q (в области брэгговского значения $q = q_B$, который определяется периодом немагнитной многослойной системы) отражение нейтронов от поверхности слоев этих материалов достаточно мало. Неколлинеарные вектору магнитной индукции спины испытывают ларморовскую прецессию дважды, до и после отражения нейтронов от немагнитной многослойной системы.

Угол прецессии спина нейтрона φ в брэгговском максимуме ($q = q_B$) определяется выражением [15]:

$$\begin{cases} \varphi = 8\pi C B d_m / q_B \\ C = 4\pi\mu_n |\mu_n| / h^2 \cong 4.36 \times 10^{-4} \text{ Тл}^{-1} \text{ нм}^{-2}, \end{cases} \quad (4)$$

где B – величина магнитной индукции; d_m – толщина магнитного слоя; m_n и μ_n – масса и магнитный момент нейтрона.

Для полного переворота спинов нейтронов требуется магнитный слой, толщину которого можно найти из уравнения (4) при условии $\varphi = \pi$:

$$d_m = q_B / (8CB). \quad (5)$$

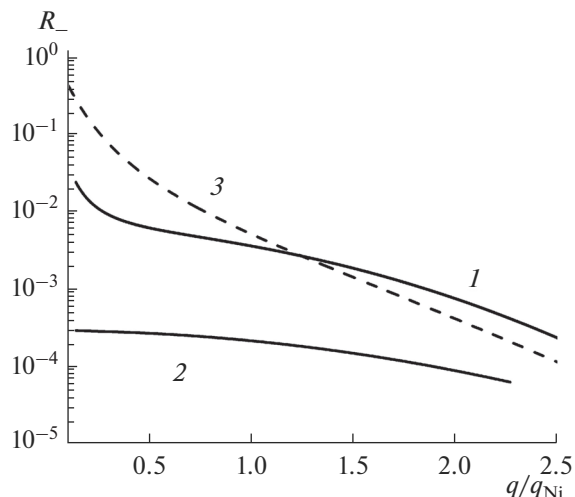


Рис. 6. Расчетные зависимости коэффициентов отражения нейтронов $R_ (q)$ от поляризирующего зеркала с оптимизированными составами слоя CoFe, поглощающего подслоя TiZrGd и с верхним антиотражающим бислоем: 1 – $\text{TiO}_2(4 \text{ нм})/\text{Ti}(6.9 \text{ нм})$; 2 – $\{\text{TiAl}\}\text{O}_2(1.4 \text{ нм})/\text{TiAl}(2.0 \text{ нм})$; 3 – со слоем оксида $\text{CoFeO}_x(3.1 \text{ нм})$.

Отсюда видно, что толщина магнитного слоя d_m и его магнитные свойства должны оставаться неизменными в течение всего срока эксплуатации флиппера, так как даже частичное окисление магнитного слоя отразится на величине φ . Для предотвращения окисления магнитного слоя флиппера на его поверхность следует наносить защитный слой. В качестве защитного слоя можно использовать слой титана, так как экспериментально было установлено, что даже очень тонкие (10 нм и более) пленки Ti не окисляются по всей толщине даже при длительном контакте с атмосферой.

Зеркальный флиппер был изготовлен на нейтронной установке “ЛУНА” (ПИЯФ, Гатчина, Россия). Периодическая структура, состоящая из 20 пар четвертьволновых слоев немагнитного

Таблица 3. Основные параметры слоев поляризирующих зеркал с нанослоями Ti

Параметр	CoFe Ti(0 нм)	Ti(9.0 нм)	Ti(11.0 нм)	Ti(12.5 нм)
$d_{\text{ном}}$ [Ti], нм		9.0 ± 0.4	11.0 ± 0.4	12.5 ± 0.5
d [TiO_2], нм	$3.1 \pm 0.5^*$	4.0 ± 0.4	3.2 ± 0.4	2.9 ± 0.6
σ [TiO_2], нм	$2.5 \pm 0.8^*$	2.0 ± 0.5	2.1 ± 0.5	2.1 ± 0.5
d [Ti], нм		6.9 ± 0.4	7.4 ± 0.4	9.9 ± 0.6
σ [Ti], нм		2.4 ± 0.5	2.4 ± 0.5	2.2 ± 0.6
d [CoFe], нм	103.3 ± 0.6	100.6 ± 0.4	105.6 ± 0.5	103.6 ± 0.6
σ [CoFe], нм	2.0 ± 0.5	2.6 ± 0.3	2.5 ± 0.3	2.8 ± 0.3

Примечание. $d_{\text{ном}}$ [Ti] – исходная толщина титанового слоя, напыленного на поверхность поляризирующего зеркала; звездочкой отмечены толщина d и шероховатость σ слоя оксида [CoFeO_x], формирующегося на поверхности магнитного слоя.

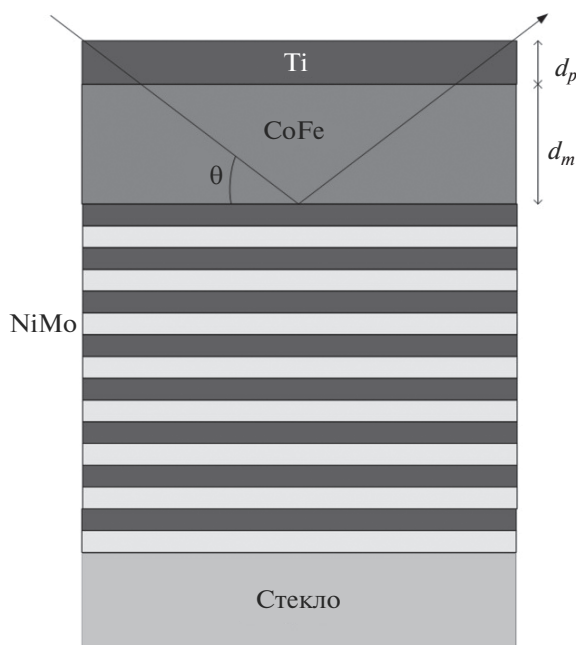


Рис. 7. Схематическая конструкция зеркального флиппера: на немагнитную многослойную систему $\{\text{NiMo}(6.96 \text{ нм})/\text{Ti}(6.17 \text{ нм})\} \times 20$ напылен магнитный анизотропный слой $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}(71.1 \text{ нм})$ и защитный слой $\text{Ti}(30 \text{ нм})$.

NiMo (6.96 нм) и Ti (6.17 нм), была нанесена на две стеклянные подложки. После замены мишени NiMo на мишень CoFe на одну из этих структур был напылен магнитный слой $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ (71.1 нм),

а сверху – защитный слой Ti толщиной 30 нм (рис. 7). Толщина защитного слоя была выбрана такой, чтобы гарантированно предотвратить окисление магнитного слоя флиппера; вклад в отражение нейтронов защитного слоя в области брэгговского пика незначителен.

Эксперименты с зеркальным флиппером были проведены на поляризованном пучке рефлектометра НР-4М. На рис. 8 представлены коэффициенты отражения $R_{\pm}(q)$ нейтронов со спином “вверх” (+) и “вниз” (–) для зеркального флиппера в достаточно сильном магнитном поле, обеспечивающем насыщение слоя CoFe . Можно видеть, что для брэгговского пика с $\Delta q/q = 7.5\%$ (полуширина на полувысоте) в масштабе q выполняется прецессионное условие $R_{+} = R_{-}$. Однако максимум оказался не на проектном значении 0.50, а на 0.48 нм^{-1} , что соответствует более толстым слоям в немагнитной многослойной системе NiMo/Ti .

Времяпролетные интенсивности (рис. 9а), измеренные для немагнитного образца при $\theta = 4.95$ мрад в поле с индукцией 1 мТл с использованием анализатора, указывают на то, что поток отражаемых в области брэгговского максимума нейтронов достаточно сильно поляризован. Из времяпролетных интенсивностей (рис. 9б), измеренных с зеркальным флиппером при том же угле скольжения, следует, что эффективность зеркального флиппера в области брэгговского максимума q_B составляет величину около 97.5%. Это свидетельствует о том, что антикоррозийный

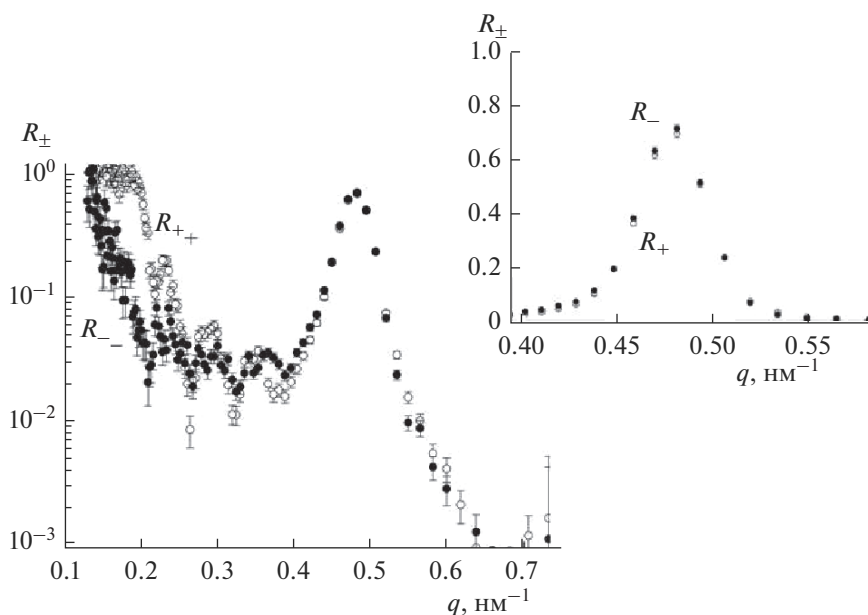


Рис. 8. Коэффициенты отражения R_{\pm} нейтронов со спином вверх (+) и вниз (–) от зеркального флиппера (рис. 7) в зависимости от q . Времяпролетные данные получены для образца при $\theta = 4.95$ мрад в поле с индукцией 47 мТл. На вставке – те же R_{\pm} в линейном масштабе в области брэгговского значения q .

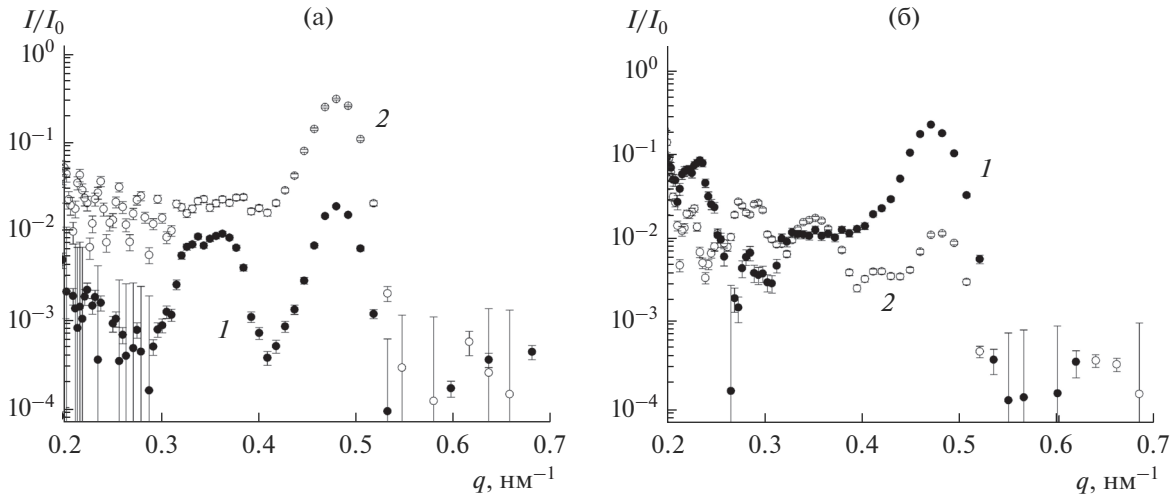


Рис. 9. Времяпролетные интенсивности I , измеренные для немагнитного образца (а) и зеркального флиппера при $\theta = 4.95$ мрад в поле с индукцией 1 мТл с использованием анализатора и флиппера, в зависимости от q : 1 – флиппер включен; 2 – флиппер выключен. Интенсивности в каждом времяпролетном канале нормализованы на интенсивность I_0 прямого пучка в соответствующем канале.

слой Ti толщиной 30 нм надежно предотвратил окисление функционального магнитного слоя флиппера.

Расчеты показывают, что учет рефракционных поправок при расчете толщины магнитного слоя и использование суперзеркальной подкладки может существенно улучшить эффективность зеркального флиппера [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было установлено, что процесс окисления нанослоев Ti в воздухе при невысоких (до 300°C) температурах может быть описан в рамках модели Эванса [7], базирующейся на теории Кабрера–Мотта [9].

Кинетические кривые описываются логарифмической функцией даже в случае самых тонких (10 нм) нанослоев Ti, а кинетика совпадает с кинетикой окисления тонких слоев Ti в атмосфере кислорода. Изучение образцов, подвергнутых длительному окислению при комнатной температуре, позволило сделать вывод о высокой устойчивости нанослоев Ti. Из сравнения результатов настоящей работы с результатами [8] можно предположить, что механизмы окисления в воздухе и в атмосфере кислорода одинаковы.

Другим важным моментом является экспериментальная проверка практического применения нанослоев Ti в устройствах нейтронной оптики. Измерение отражения нейтронов с различным направлением спина от поляризующих зеркал показало подавление отражения нейтронов со спином “вниз” в области малых q . Расчеты демонстрируют большой потенциал использования

антиотражающих слоев в поляризационной нейтронной оптике. Важным результатом проведенных исследований также стало обоснование возможности использования нанопленок Ti в качестве защитного слоя для предотвращения окисления магнитного слоя зеркального флиппера, измеренная эффективность которого составила 97.5%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение № 14.607.21.0194 от 26.09.17, проект RFMEFI60717X0194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin B.J., Zhu H.T., Tieu A.K., Triani G. // Mater. Sci. Forum. 2014. V. 773–774. P. 616.
2. Li X., Jin Y., Liu D. et al. // Surf. Rev. Lett. 2011. V. 18. P. 61.
3. Khojier K., Savaloni H. // Vacuum. 2010. V. 84. P. 770.
4. Jeyachandran Y.L., Karunakaran B., Narayandass S.K. et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2006. V. 431. P. 277.
5. Hasegawa T., Munakata S., Imanishi S. et al. // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. 414.
6. Pleshonov N.K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2010. V. 613. P. 15.
7. Эванс Ю.П. Коррозия и окисление металлов. М.: Гос. науч.-тех. изд-во машиностр. лит-ры, 1962. 856 с.
8. Martin M., Mader W., Fromm E. // Thin Solid Film. 1994. V. 250. P. 61.
9. Cabrera N., Mott N.F. // Rep. Prog. Phys. 1949. V. 12. P. 163.
10. Jenkins A.E. // J. Inst. Metals. 1955. V. 84. № 10. P. 1.

11. *Матвеев В.А., Плешанов Н.К., Геращенко О.В., Байрамуков В.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 10. С. 34.
12. *Ogava J.* // Jpn. Inst. Met. 1956. V. 21. P. 410.
13. *Корнилов И.И.* // Химическая наука и промышленность. 1958. Т. 3. № 6. С. 803.
14. *Мальцев М.В., Корнилова З.И., Федорчук Н.М.* Окисление титановых сплавов. М.: Наука, 1985. 139 с.
15. *Pleshanov N.K.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 528. P. 012023.
16. *Pleshanov N.K.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2017. V. 853. P. 61.

Study of Oxidation Kinetics for Ti Nanolayers and Their Use in Neutron Optics Devices

V. A. Matveev, N. K. Pleshanov

The kinetics of oxidation of Ti films with a thickness of 10–40 nm in air has been studied by combining X-ray and neutron reflectometry. The thickness of the oxide film on the Ti nanolayer surface is found to not increase after the storage of the samples at room temperature for one year. At temperatures of 100–300°C, the kinetic curves of oxidation of Ti nanolayers are described by the logarithmic dependence. The results indicate the applicability of the Cabrera–Mott and Evans model approximations for description of the oxidation of Ti nanolayers in air. Examples of the application of Ti nanolayers in polarizing mirrors and in a neutron mirror spin-flipper are given.

Keywords: titanium nanolayers, kinetics of thin film oxidation, X-ray and neutron reflectometry, polarizing neutron optics.