

## Исследование кристаллической структуры и формирования переходных областей многослойных наноструктур Cu/Ti

© А.У. Гайсин,<sup>1</sup> С.С. Сахоненков,<sup>1</sup> А.В. Каратаев,<sup>1</sup> А.О. Петрова,<sup>1</sup> А.С. Конашук,<sup>1</sup> В.А. Матвеев,<sup>2</sup> Е.О. Филатова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,  
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия  
e-mail: a.gaisin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 13 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 13 апреля 2026 г.

Принято к публикации 13 апреля 2026 г.

Исследована эволюция кристаллической структуры и формирование переходных областей в многослойных наноструктурах Ti/Cu для недеполяризующих нейтронных суперзеркал. Комплексный анализ (рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская рефлектометрия) показал, что слои Cu кристаллизуются в ориентации (111), а в слоях Ti при увеличении толщины слоя происходит смена текстуры (100) → (002)  $\alpha$ -Ti. На границах раздела основных слоев выявлено образование интерметаллидов CuTi, CuTi–, Cu–Ti и оксидных фаз Cu–Ti–O, особенно в структурах с малыми периодами. Протяженность межслоевых переходных зон возрастает с уменьшением периода, достигая  $\sim 2$  nm при  $d = 10$  nm и становясь сопоставимой с толщиной слоев при  $d = 4$  nm. Полученные результаты создают основу для оптимизации синтеза Cu/Ti-суперзеркал с высокой отражательной способностью и минимальной деполяризацией нейтронов.

**Ключевые слова:** нейтронная оптика, суперзеркала, многослойные структуры, Cu/Ti, интерметаллиды, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская рефлектометрия.

DOI: 10.61011/JTF.2026.10.63622.96-26

### Введение

Высокая проникающая способность нейтронов делает их незаменимыми для изучения новых материалов, особенно магнитных наноструктур, где рассеяние поляризованных нейтронов обеспечивает возможность получения уникальных данных [1]. Нейтронные методы исследования состояния вещества в настоящее время все больше распространяются и на контроль качества изделий, что имеет под собой важные причины — нейтронное рассеяние является одним из немногих инструментов, позволяющих проводить неразрушающий сплошной анализ материалов.

Для нейтронов, как и для рентгеновских лучей наблюдается явление полного внешнего отражения. Для увеличения рабочих углов и соответственно апертуры зеркал используются многослойные интерференционные покрытия. С целью увеличения критического угла полного внешнего отражения зеркала используются нейтронные суперзеркала, состоящие из множества чередующихся нанослоев с сильным нейтронно-оптическим контрастом, которые впервые были разработаны Мезеем и Даглейшем [2], представляющие собой аperiодическую многослойную структуру. Увеличение в таких структурах толщины пар слоев (периода структуры) от подложки к поверхности обеспечивает выполнение условия Брэгга при заданном угле падения в широком диапазоне длин волн де Бройля падающих нейтронов.

При фиксированной длине волны это обеспечивает высокую отражательную способность в угловом диапазоне, который в несколько раз превышает критический угол полного внешнего отражения наилучшего отражающего материала, никеля. Основным параметром для суперзеркала является параметр  $m$ , равный отношению критического угла полного внешнего отражения (ПВО) суперзеркала к критическому углу ПВО никеля. Плавное изменение толщин слоев в суперзеркале от бислоя к бислою позволяет эффективно отражать нейтроны на всех углах скольжения вплоть до угла, в  $m$  раз превышающего угол, соответствующий краю полного отражения никеля.

Как и в случае рентгеновской оптики, высокий нейтронный контраст между соседними слоями имеет решающее значение для всех интерференционных многослойных покрытий, поскольку он напрямую определяет их отражательную способность. Формирование переходных областей на границах слоев, которое в конечном итоге приводит к ухудшению отражательной способности многослойного зеркала, регулируется несколькими ключевыми процессами. К ним относятся смешивание соседних слоев, обусловленное взаимной диффузией, твердотельные реакции, сопровождающиеся кристаллизацией, и развитие шероховатости поверхности и границы раздела во время роста пленки, часто стимулированное кристаллизацией слоев. Результирующая шероховатость

в сочетании со смешанным слоем обычно называется переходной областью.

Среди многослойных покрытий нейтронной оптики можно выделить три класса зеркал: неполяризующие, предназначенные для управления пучками неполяризованных нейтронов, поляризующие, которые отражают нейтроны только с определенным направлением спина, и недеполяризующие, используемые для управления поляризованными пучками нейтронов. Обычно в качестве покрытий нейтронных многослойных структур используется пара материалов Ni/Ti. Это связано с тем, что данные материалы обладают наибольшей разницей вещественной части плотности длины когерентного рассеяния нейтронов, т.е. обладают наибольшим нейтронно-оптическим контрастом. Однако поляризованный нейтронный пучок может быть деполаризован путем спин-флип-рассеяния на слабоферромагнитном никеле, если намагниченность зеркала имеет компоненту, перпендикулярную вектору рассеяния в покрытии. В экспериментах с поляризованными нейтронами, где поддержание высокой поляризации пучка имеет решающее значение, покрытия нейтронных волноводов должны быть строго немагнитными при рабочей температуре. Для устранения описанных эффектов вместо слоев чистого никеля применяют никель, легированный молибденом, что позволяет получить немагнитное зеркало. Несмотря на применение сплава  $Ni_xMo_{1-x}$ , небольшая остаточная намагниченность в суперзеркале все же остается, что для некоторых экспериментов является критичным (например, эксперимент по бета-распаду нейтрона [3]).

Зеркала на основе Cu/Ti были предложены в качестве альтернативы [4,5]. Покрытие из диамагнитной меди и слабопарамагнитного титана должно быть практически немагнитным даже в сильных магнитных полях 2 Т и, следовательно, способно поддерживать поляризацию нейтронного пучка на высоком уровне. Поэтому многослойные структуры Cu/Ti применяются как недеполяризующие зеркала в нейтронных системах исследовательских реакторов и источников нейтронов для транспортировки, фокусировки и монохроматизации нейтронных пучков. Предотвращение деполаризации пучка при отражении особенно принципиально для транспортировки нейтронов к экспериментальным установкам на большие расстояния.

Для уменьшения интердиффузии и шероховатости слоев слой титана ранее осаждался в атмосфере азота, либо оба слоя осаждались в синтетическом воздухе [5,6]. На данный момент удалось получить суперзеркала с  $m = 2$  и коэффициентом отражения 90 % вблизи критического угла, что на несколько процентов ниже коэффициента отражения для суперзеркал Ni/Ti [5]. При этом значение намагниченности насыщения получилось в 30–50 раз меньше этого показателя для  $Ni_xMo_{1-x}/Ti$  [6].

Низкая плотность потоков даже самых современных источников нейтронов создает запрос на высокоотражающие нейтронно-оптические элементы, в том числе

суперзеркала с высоким коэффициентом  $m$ , что подразумевает синтез систем с ультратонкими слоями с толщинами менее 10 nm. С уменьшением толщин основных слоев многослойных структур возрастает роль переходных слоев, формирующихся на границе между основными слоями, и, как следствие, усиление их влияния на отражающую способность зеркал. В этой связи настоящая работа направлена на углубленное изучение формирования переходных слоев в многослойных наноструктурах Cu/Ti с разными периодами. Особое внимание уделяется роли кристаллизации слоев в определении эволюции переходной области. Поскольку аперидичность рабочих многослойных нейтронных зеркал накладывает ряд ограничений на применение современных методов анализа их состава и структуры как единого целого, на первом этапе исследований проведен комплексный анализ многослойных структур Cu/Ti с разными постоянными периодами (от 4 до 20 nm).

## 1. Методика эксперимента

В рамках представленной работы многослойные структуры на основе меди и титана изготовлены методом магнетронного напыления на стеклянных подложках. В табл. 1 представлены исследованные в настоящей работе структуры и их номинальные толщины, оцененные на основе скорости распыления. Многослойные структуры обозначаются формулой  $[X/Y]_N$ , где  $X, Y$  — материалы слоев, а  $N$  — число периодов структуры. Под периодом понимается сумма толщин пары чередующихся слоев  $d = d_{high} + d_{low}$ . Крайний левый элемент ( $X$ ) соответствует слою, расположенному ближе к подложке, крайний правый элемент ( $Z$ ) — слою, расположенному ближе к поверхности. Количество периодов подбиралось таким образом, чтобы конечная толщина стеков была одинакова для всех многослойных структур и влияние подложки на рентгеновские кривые отражения было минимальным.

**Таблица 1.** Номинальные параметры многослойных наноструктур на основе меди и титана, осажденных методом магнетронного распыления, где  $N$  — количество периодов,  $l$  — номинальная толщина слоя,  $d$  — величина периода

| Структура | $N$ | $l$ , nm   | $d$ , nm |
|-----------|-----|------------|----------|
| Ti/Cu     | —   | [20][5]    | —        |
| Ti/Cu     | —   | [20][3]    | —        |
| Ti/Cu/Ti  | —   | [20][3][2] | —        |
| [Ti/Cu]   | 105 | [2][2]     | 4        |
| [Ti/Cu]   | 42  | [5][5]     | 10       |
| [Ti/Cu]   | 28  | [7.5][7.5] | 15       |
| [Ti/Cu]   | 21  | [10][10]   | 20       |

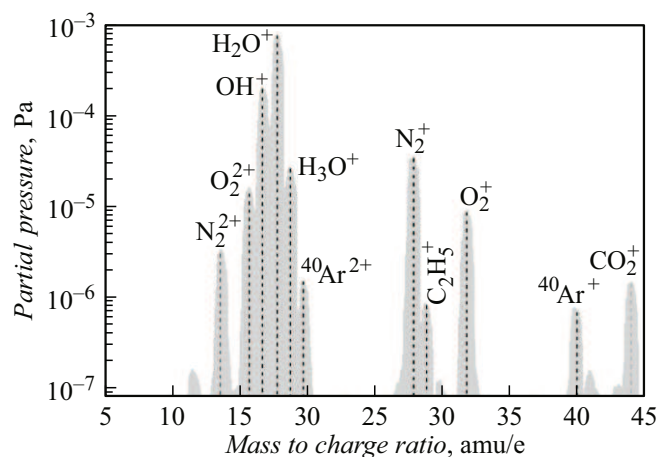
Напыление производилось на напылительной установке Диоген (Отдел нейтронной оптики, НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ). Для создания рабочей атмосферы в напылительной камере имеется система напуска аргона, который подается из баллона с давлением 150 atm. через редуктор, понижающий давление до 1 atm. В рабочей камере установки имеется 3 магнетрона. Для охлаждения магнетронов применена двухконтурная схема. В первом контуре охлаждения циркулирует дистиллированная вода, которая через теплообменник охлаждается водопроводной водой второго контура. Температура магнетронов на границе катод — мишень во время работы не превышает 100 °C. Рабочая площадь каждого магнетрона (площадь мишени) составляет 100 × 500 mm (Ш×В). Дистанция между подложкой и мишенью составляет 75 mm.

Перед напылением напылительная камера промывается аргоном и откачивается вакуумными насосами до уровня давления остаточных газов  $4 \cdot 10^{-3}$  Pa. Напыление производится при рабочем давлении аргона 0.2 Pa. При напылении использовался аргон высокой чистоты (99.998 %). Напыление производилось без подогрева подложек. Состав остаточных газов после промывки напылительной камеры аргоном (перед процессом напыления), измеренный с помощью анализатора остаточных газов Extorr XT-100, представлен на рис. 1. Мощность магнетронов при напылении: на мишени Cu мощность для большинства образцов соответствовала диапазону 180–220 W, ток — 0.7–0.9 A (при напылении слоев толщиной 2 nm мощность была около 150 W, ток 0.30 A), на мишени Ti составляла 830–870 W, ток — 1.8–2.0 A (при напылении слоев толщиной 2 nm мощность была 185 около, ток 0.20 A). Отклонение мощность в рамках одного распыления была не более 1 %.

Химический состав многослойных структур изучался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия — это неразрушающий метод анализа, основан-

ный на измерении кинетической энергии электронов, вылетающих с поверхности в результате фотоэлектронной эмиссии при облучении вещества моноэнергетическим пучком фотонов. Проведение измерений путем изменения угла сбора вылетающих фотоэлектронов при фиксированной энергии фотонов обеспечивает проведение неразрушающего послойного фазового и химического анализов слоев в нескольких периодах многослойных структур, а также позволяет оценить их протяженность. Измерения проводились с использованием лабораторного модуля ESCA, расположенного на станции НАНО-ФЭС Курчатовского центра синхротронного излучения. Все измерения проводились в геометрии нормальной эмиссии. Энергетическое разрешение монохроматора — 0.125 eV, энергетическое разрешение энергоанализатора при энергии пропускания 40 — 0.36 eV. Спектральная обработка выполнялась с помощью программного обеспечения CASA XPS [7]. Вычитание фона осуществлялось с помощью функции U2 типа Тугаарда — полуэмпирической двухпараметрической модели неупругого фона, полученной из формализма универсального поперечного сечения [8,9].

Одними из важных и востребованных неразрушающих методов изучения внутренней структуры многослойных зеркал являются методы рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской дифракции. Измерения рентгеновских кривых отражения и рентгенодифракционный анализ многослойных структур Cu/Ti проводились на дифрактометре Bruker D8 Discover. Источник рентгеновского излучения — длиннофокусная рентгеновская трубка с медным анодом, генерирующая характеристическое излучение с длиной волны  $\lambda = 0.154$  nm. Монохроматизация первичного пучка осуществлялась с помощью 4-кратного германиевого монохроматора с симметричным отражением, при этом ширина отражения на половине высоты от плоскости (111) кремния Si не превышала 0.0035°. Регистрация отраженных рентгеновских лучей осуществлялась твердотельным позиционно-чувствительным детектором LYNXEYE (эффективность регистрации рентгеновского излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  — не менее 98 %). Дифрактометр обеспечивает сканирование в геометрии  $\theta-2\theta$  с точностью позиционирования образца 50  $\mu\text{m}$  и угловым разрешением 0.001°. Для рефлектометрических измерений параллельность пучка осуществлялась при помощи многослойного параболического зеркала — расходимость не более 0.03°. Параметры рентгеновских зеркал, такие как период структуры, толщины слоев отдельных материалов и ширины межслойных диффузионных зон, были определены путем аппроксимации экспериментальных кривых отражения. Для этой цели применялась программа рефлектометрической реконструкции многослойных структур „Multifitting“ разработанная в Институте физики микроструктур РАН [10,11]. Алгоритм программы основан на решении системы рекуррентных соотношений для расчета спектральных и угловых зависимостей коэффициента отражения модельной структуры.



**Рис. 1.** Состав остаточной атмосферы в напылительной камере установки Диоген.

## 2. Результаты и обсуждение

Согласно бинарной фазовой диаграмме, в системе Cu–Ti (рис. 2) возможно образование нескольких интерметаллических фаз [12,13]. В частности, в работах [14–16] экспериментально показано формирование  $TiCu_4$ -,  $TiCu$ - и  $Ti_2Cu$ -фаз. В рамках настоящей работы были проведены первопринципные расчеты энергий взаимодействий на границе сред на основе модифицированного обобщенного градиентного приближения обменно-корреляционного функционала (GGA+U) [17] с использованием программного пакета VASP [18] (табл. 2). Установлено, что соединение CuTi обладает наименьшим значением энергии формирования ( $-0.138$  eV/atom) и наименьшей энергией активации диффузии  $187.7$  kJ/mol [14]. По этой причине образование интерметаллида CuTi наиболее ожидаемо в результате осаждения и последующей межфазной реакции в многослойных системах Cu/Ti.

### 2.1. Рентгеновская дифракция

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы многослойных структур Cu/Ti с периодами 4, 10, 15

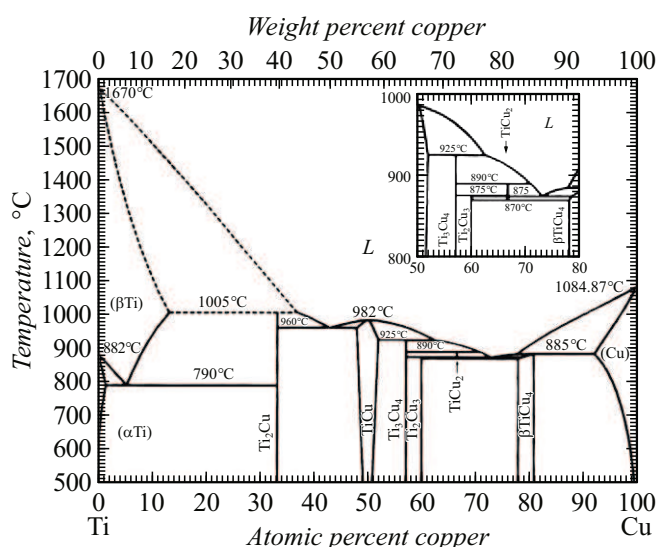


Рис. 2. Бинарная фазовая диаграмма Cu–Ti [12].

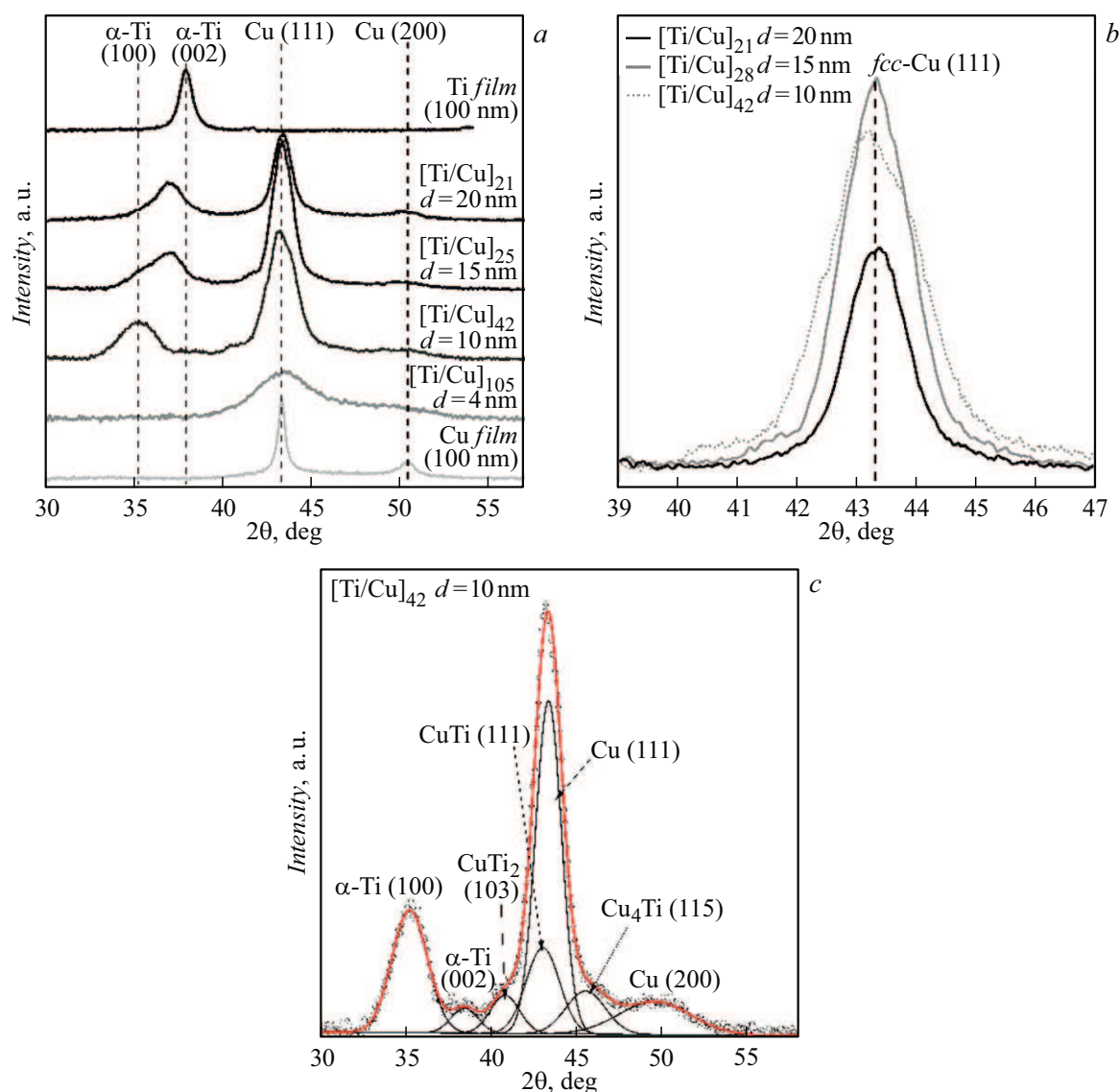
Таблица 2. Химические уравнения и энергии взаимодействия атомов меди и титана

| Химическое уравнение             | Энергия реакции, kJ/mol | Энергия реакции, eV/atom |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| $Ti + Cu \rightarrow CuTi$       | $-13.1$                 | $-0.135$                 |
| $3Ti + 4Cu \rightarrow Cu_4Ti_3$ | $-12.0$                 | $-0.124$                 |
| $2Ti + Cu \rightarrow CuTi_2$    | $-11.6$                 | $-0.12$                  |
| $Ti + 4Cu \rightarrow TiCu_4$    | $-7.7$                  | $-0.08$                  |

и  $20$  nm и пленок Cu и Ti с толщиной  $100$  nm в диапазоне углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $58^\circ$ . Анализ дифрактограммы толстой пленки титана обнаруживает присутствие единственного пика с положением  $2\theta = 37.9^\circ$ , связанного с отражением от плоскости (002) гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры титана ( $\alpha$ -Ti). Согласно работам [19,20], направление (002) является наиболее предпочтительным направлением кристаллизации зерен в пленках титана толщиной более  $100$  nm, осажденных методом магнетронного распыления на стекле. Тем не менее, в ряде работ продемонстрировано [21,22], что изменение параметров процесса напыления может приводить к росту пленок с преимущественной ориентацией зерен (100). Например, в работе [21] показано, что приложение напряжения смещения к подложке  $150$  V приводит к росту пленки в направлении (100).

Совместный анализ дифракционных картин многослойных структур Ti/Cu с периодами  $10$ ,  $15$  и  $20$  nm указывает на формирование дифракционного пика в области углов  $2\theta \sim 35\text{--}37^\circ$ , форма, полуширина и положение которого зависят от величины периода структуры. В случае структуры с периодом  $10$  nm пик максимально сдвинут в сторону меньших углов ( $2\theta = 35.2^\circ$ ), и его положение соответствует отражению от плоскости (100)  $\alpha$ -Ti. Пик в дифрактограмме структуры с периодом  $15$  nm имеет ярко выраженную асимметричную форму и может быть представлен в виде суммы пиков отражения от плоскостей (100) и (002)  $\alpha$ -Ti, положение которых смещено относительно номинальных значений углов рассеяния. Подобная дифракционная картина без однозначно выделенного направления кристаллизации со смещением положения пиков наблюдалась в работе [22]. В цитируемой работе слои осаждались при низкой мощности напыления ( $50$  W) и минимальном нагреве подложки ( $100^\circ\text{C}$ ). Авторы работы интерпретировали результаты на основе механизма эволюции напряжений и деформаций: сжимающее напряжение, возникающее в пленках, способствует развитию ориентации (100), при увеличении толщины оно может переходить в растягивающее состояние, благоприятствуя формированию предпочтительной ориентации (002). Дифрактограмма системы с периодом  $20$  nm демонстрирует формирование отражения, близкого к отражению от плоскости (002)  $\alpha$ -Ti. Дифракционная картина многослойного зеркала с периодом  $4$  nm не содержит пиков, указывающих на кристаллизацию слоев титана в системе. Согласно работам [23,24], сохранение аморфного состояния слоев титана с толщиной порядка  $2$  nm характерно для многослойных структур Ni/Ti и  $Ni_{0.95}Mo_{0.05}/Ti$ .

Совсем иная динамика наблюдается в формировании пиков, указывающих на кристаллизацию слоя меди. Совместный анализ дифракционных картин всех многослойных структур и толстой пленки меди обнаруживает присутствие пика, отвечающего за отражение от плоскости (111) гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки (тип A1, cF4) Cu [25], полуширина которого



**Рис. 3.** *a* — рентгеновские дифрактограммы многослойных структур Ti/Cu с периодами 4, 10, 15 и 20 nm и пленок Cu и Ti толщиной 100 nm в диапазоне углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $58^\circ$ ; *b* — рентгеновские дифрактограммы многослойных структур Ti/Cu с периодами 10, 15 и 20 nm в диапазоне углов  $2\theta$  от  $39^\circ$  до  $47^\circ$ ; *c* — рентгеновская дифрактограмма многослойной структуры Cu/Ti с периодом 10 nm.

зависит от значения периода системы. В рассматриваемом ряду наблюдается закономерная эволюция рассматриваемого пика отражения: с увеличением периода наблюдается сужение пика отражения, что указывает на увеличение размера кристаллитов. Малоинтенсивный пик, соответствующий отражению от плоскости (200) и четко выраженный на дифрактограмме толстой медной пленки, в спектрах многослойных структур проявляется лишь в виде слабого „плеча“.

Проведенный анализ дифракционных картин многослойных структур указывает на то, что динамика кристаллизации слоя титана зависит от его толщины. По мере увеличения толщины слоя происходит изменение предпочтительного направления кристаллизации слоев, что связано с изменением характера напряжения

(от сжимающего к растягивающему). Сделанный вывод крайне важен применительно к многослойным аперийдическим зеркалам Cu/Ti, в силу возможного изменения значения напряжения по глубине, что важно учитывать в будущем технологическом процессе осаждения зеркал с высоким показателем  $m$ .

Для более детального анализа на рис. 3, *b* приведены дифракционные пики в области номинального положения отражения от плоскости (111) ГЦК решетки меди изученных многослойных структур Ti/Cu с периодами 10, 15 и 20 nm. Обращает на себя внимание асимметрия пика в дифрактограмме многослойной наноструктуры с периодом 10 nm по сравнению с пиками от структур с большим периодом. Ранее было отмечено возможное образование интерметаллических фаз в результате взаи-

**Таблица 3.** Параметры разложения дифракционных пиков многослойной структуры [Ti/Cu]<sub>42</sub>

| Пик                      | $2\theta$ , ° | $\sigma$ , ° | FWHM, ° | $\sigma$ , ° | $I$ , а.е. | $\sigma$ , а.е. |
|--------------------------|---------------|--------------|---------|--------------|------------|-----------------|
| $\alpha$ -Ti (100)       | 35.25         | 0.10         | 2.44    | 0.17         | 4830       | 510             |
| $\alpha$ -Ti (002)       | 38.43         | 0.11         | 2.04    | 0.30         | 750        | 160             |
| CuTi <sub>2</sub> (103)  | 40.80         | 0.10         | 2.01    | 0.34         | 1230       | 340             |
| CuTi (111)               | 43.02         | 0.15         | 2.30    | 0.20         | 1600       | 280             |
| Cu (111)                 | 43.30         | 0.10         | 1.79    | 0.10         | 9620       | 320             |
| Cu <sub>4</sub> Ti (115) | 45.50         | 0.20         | 2.72    | 0.26         | 1890       | 350             |
| Cu (200)                 | 49.53         | 0.21         | 4.94    | 0.54         | 2630       | 510             |

Примечание.  $2\theta$  — угол дифракции, FWHM — ширина на полувисоте,  $I$  — интегральная интенсивность пика,  $\sigma$  — стандартное отклонение величины.

модействия слоев меди и титана в межслоевой области многослойных структур. В этой связи, разумно предположить, что асимметрия рассматриваемого пика на дифракционной картине многослойной структуры с периодом 10 нм обусловлена формированием отражения от плоскости (111) интерметаллической фазы. Наличие характерных пиков, соответствующих интерметаллическим фазам титана, наблюдается и в дифракционных картинах многослойных систем Ni/Ti и Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>/Ti с периодом 10 нм [23,24]. Было проведено разложение дифрактограммы для многослойной структуры с периодом 10 нм (рис. 3, с). Изначальный фон дифракционной кривой был описан экспоненциальной функцией. Пики аппроксимировались гауссовой функцией. Параметры разложения пиков представлены в табл. 3. Анализ углового положения компонент разложения может свидетельствовать о формировании в рассматриваемой многослойной структуре интерметаллидов CuTi<sub>2</sub> (плоскость отражения (103)), CuTi (плоскость отражения (111)) и Cu<sub>4</sub>Ti (плоскость отражения (115)) [26–28]. Важно отметить, что предполагаемые интерметаллиды CuTi<sub>2</sub> и Cu<sub>4</sub>Ti существенно различаются по своей симметрии и упаковке атомов. Как отмечалось ранее, титан и медь образуют несколько интерметаллидов, среди которых CuTi<sub>2</sub> и Cu<sub>4</sub>Ti являются важными структурными типами. CuTi<sub>2</sub>-фаза принадлежит к пространственной группе *I4/mmm* (номер 139), с фазовым прототипом CuZr<sub>2</sub>; для нее характерна тетрагональная структура. Фаза Cu<sub>4</sub>Ti имеет иную организацию: принадлежит к пространственной группе *Pnma* (номер 62); для нее характерна ромбическая сингония и она является низкосимметричной структурой по сравнению с CuTi<sub>2</sub>.

Заметим, что формирование интерметаллидов CuTi<sub>2</sub> и Cu<sub>4</sub>Ti отчетливо просматривается в дифрактограмме многослойной системы с периодом 4 нм в виде затянутых плеч со стороны меньших и больших углов относительно пика отражения Cu (111) (рис. 3, а). По мере

увеличения периода системы оба плеча исчезают. Можно сделать вывод о том, что кристаллизация системы начинается с кристаллизации слоя меди и формирования интерметаллидов CuTi<sub>2</sub> и Cu<sub>4</sub>Ti с последующим образованием двух разнонаправленных кристаллитов  $\alpha$ -Ti. При толщине периода 20 нм в системе формируются преимущественно кристаллиты меди (111) и выраженное направление роста кристаллитов титана (002).

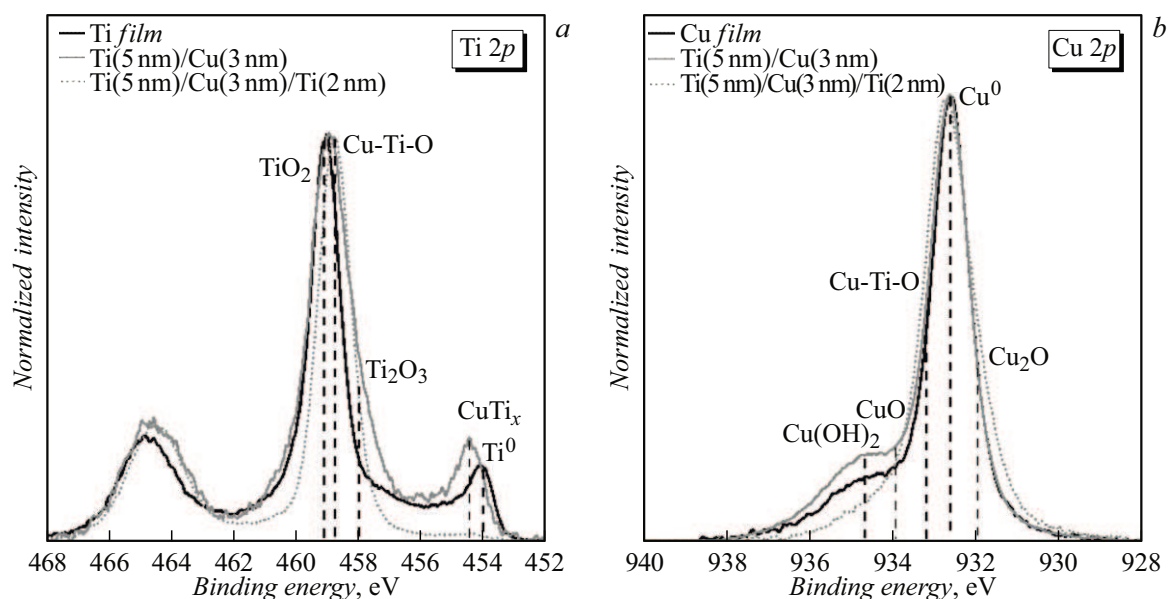
## 2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для анализа влияния низкотемпературного окисления (в атмосфере воздуха) на состав приповерхностных областей и формирование интерметаллидов на границе раздела Cu–Ti-слоев были изучены фотоэлектронные спектры модельных пленок и систем и многослойных Cu/Ti-структур. На рис. 4, а приведены Ti 2p-фотоэлектронные спектры референсной пленки титана и модельных структур Ti(5 нм)/Cu(3 нм) и Ti(5 нм)/Cu(3 нм)/Ti(2 нм). Ti 2p-спектр толстой референсной пленки титана характеризуется дублетной структурой со спин-орбитальным расщеплением 6.1 эВ, характерным для металлического титана. В спектре присутствует компонента, соответствующая металлическому титану с энергией связи 454.0 эВ. Также наблюдается высокоинтенсивный пик, связанный с образованием оксида титана TiO–2 (459.0 эВ).

Совместный анализ спектров референсной пленки титана и модельных систем указывает на смещение компоненты, соответствующей металлическому титану, в сторону больших энергий связи в спектре образца Ti/Cu. Обнаруженный сдвиг указывает на формирование интерметаллида TiCu<sub>x</sub> в данной системе. Следует отметить интенсивное окисление слоя титана под слоем меди, указывающее на то, что слой меди толщиной 3 нм недостаточен для защиты титана от окисления. Также обращает внимание значительное уширение пика, связанного с формированием оксида титана, в сторону более низких энергий связи, что вероятнее всего связано с окислением интерметаллида CuTi<sub>x</sub> и увеличением вклада Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> компоненты [29].

В Ti 2p-спектре модельной Ti/Cu/Ti-системы прослеживается присутствие малоинтенсивного плеча в области формирования интерметаллида в системе Ti/Cu, что скорее всего связано с полным окислением поверхностного слоя титана системы Ti/Cu/Ti. Также в этой системе прослеживается сдвиг компоненты, соответствующей оксиду титана TiO<sub>2</sub>, в сторону меньших энергий связи. Положение компоненты, сдвинутой относительно линии, отвечающей за формирование оксида титана TiO<sub>2</sub>, хорошо согласуется с литературными данными для перовскита CuTiO<sub>3</sub> [30], подтверждая тем самым окисление интерметаллида с формированием Cu–Ti–O-связей.

Сравнительный анализ спектров меди (рис. 4, б) рассматриваемых систем обнаруживает уширение основной



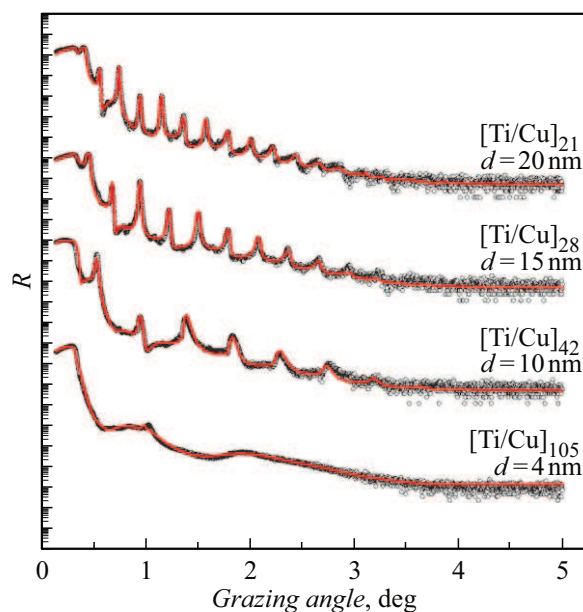
**Рис. 4.** *a* — Ti 2*p*-фотоэлектронный спектр пленки титана (100 nm) и модельных структур Ti/Cu и Ti/Cu/Ti; *b* — Cu 2*p* 3/2-фотоэлектронный спектр пленки меди (100 nm) и модельных структур Ti/Cu и Ti/Cu/Ti.

линии Cu 2*p*<sub>3/2</sub> в спектре Ti(5 nm)/Cu(3 nm)/Ti(2 nm)-структуры, подтверждая формирование связей Cu–Ti–O и субоксида меди Cu<sub>2</sub>O в системе Ti/Cu/Ti. Совместный анализ Cu 2*p*<sub>3/2</sub>-спектров референсной пленки меди и бислойной системы Ti/Cu не обнаруживает видимых различий в их фотоэлектронных спектрах.

Следует отметить, что слабый сигнал от интерметаллида в Cu 2*p*-спектре объясняется малой величиной длины свободного пробега фотоэлектронов  $\lambda_{\text{IMFP}}$  в слое меди. Кинетическая энергия фотоэлектронов, эмитированных с основного уровня Cu 2*p*<sub>3/2</sub>, характеризуется величиной порядка 1.11 nm [31]. Поэтому информационная глубина, обеспечивающая 95 % информации, составляет всего  $3\lambda_{\text{IMFP}}$  — 3.33 nm. Учитывая окисление поверхности меди и адсорбцию органического загрязнения, сигнал от интерметаллидов заметно затухает при достижении поверхности, поэтому его вклад в спектр почти незаметен. Также были изучены Ti 2*p*- и Cu 2*p*-фотоэлектронные спектры многослойных структур [Ti/Cu]<sub>N</sub> с двумя различными периодами 10 и 4 nm. Проведенный анализ показал, что измеренные спектры демонстрируют тенденции формирования, подобные ранее описанным для модельных систем.

### 2.3. Рентгеновская рефлектometрия

В ходе исследования были измерены рентгеновские кривые отражения многослойных наноструктур Ti/Cu при энергии CuK<sub>α</sub>, а затем проведена подгонка кривых с целью оценки параметров основных слоев и переходных областей. На рис. 5 представлены экспериментальные и расчетные кривые отражения исследованных образцов многослойных структур [Ti/Cu]<sub>N</sub>. Подписи к кривым



**Рис. 5.** Экспериментальные кривые отражения (точки) и соответствующие подгоночные кривые (сплошные линии) для многослойных структур [Ti/Cu]<sub>N</sub>. Значения *d* на графике являются номинальными. Кривые разнесены вдоль вертикальной оси для упрощения восприятия.

на рисунке указывают номинальное значение периодов. В табл. 4 представлены значения подгоночных параметров для моделей многослойных систем. В моделях многослойных систем учтены результаты фотоэлектронных измерений: оксид меди на поверхности во всех структурах и частично окисленный под медью титан

**Таблица 4.** Значения подгончных параметров для моделей многослойных систем

| Слой                              | $N$ | $t$ , nm         | $\Delta t$ , %   | $s$ , nm        | $\Delta s$ , % |
|-----------------------------------|-----|------------------|------------------|-----------------|----------------|
| [Ti/Cu] <sub>21</sub> $d = 20$ nm |     |                  |                  |                 |                |
| CuO                               |     | 2.22             |                  | 1.5             |                |
| Cu                                | 1   | 9.15             |                  | 1.27            |                |
| TiO <sub>2</sub>                  | 1   | 1.40             |                  | 1.13            |                |
| c/c Ti                            | 1   | 8.70             |                  | 1.0             |                |
| Cu                                | 20  | $9.59 \pm 0.15$  | $0.05 \pm 0.10$  | $1.2 \pm 0.10$  | $-6.9 \pm 0.3$ |
| Ti                                |     | $10.35 \pm 0.15$ | $0.20 \pm 0.10$  | $1.1 \pm 0.10$  | $-2.7 \pm 0.3$ |
| [Ti/Cu] <sub>28</sub> $d = 15$ nm |     |                  |                  |                 |                |
| CuO                               |     | 1.50             |                  | 1.5             |                |
| Cu                                | 1   | 7.32             |                  | 1.29            |                |
| TiO <sub>2</sub>                  | 1   | 1.12             |                  | 1.7             |                |
| Ti                                | 1   | 6.34             |                  | 0.5             |                |
| Cu                                | 27  | $7.2 \pm 0.15$   | $0.23 \pm 0.10$  | $0.97 \pm 0.10$ | $-5.5 \pm 0.3$ |
| Ti                                |     | $7.63 \pm 0.15$  | $0.03 \pm 0.10$  | $1.32 \pm 0.10$ | $-4.4 \pm 0.3$ |
| [Ti/Cu] <sub>42</sub> $d = 10$ nm |     |                  |                  |                 |                |
| CuO                               |     | 3.01             |                  | 1.26            |                |
| Cu                                | 1   | 1.78             |                  | 1.2             |                |
| TiO <sub>2</sub>                  | 1   | 4.6              |                  | 2.3             |                |
| Ti                                | 1   | 1.43             |                  | 1.2             |                |
| Cu                                | 41  | $5.63 \pm 0.15$  | $-0.97 \pm 0.20$ | $1.9 \pm 0.20$  | $-4.0 \pm 0.3$ |
| Ti                                |     | $4.8 \pm 0.15$   | $0.22 \pm 0.20$  | $1.95 \pm 0.20$ | $-2.9 \pm 0.3$ |
| [Ti/Cu] <sub>105</sub> $d = 4$ nm |     |                  |                  |                 |                |
| CuO                               | 1   | 0.50             |                  | 0.32            |                |
| Cu                                | 1   | 0.50             |                  | 0.31            |                |
| TiO <sub>2</sub>                  | 1   | 4.13             |                  | 0.70            |                |
| Ti                                | 1   | 0.82             |                  | 0.30            |                |
| Cu                                | 104 | $1.45 \pm 0.20$  | $0.45 \pm 0.30$  | $1.5 \pm 0.30$  |                |
| Ti                                |     | $2.27 \pm 0.20$  | $-0.95 \pm 0.30$ | $1.85 \pm 0.30$ |                |

Примечание.  $t$  — толщина слоя,  $\Delta t$  — дрейф толщины,  $s$  — толщина переходной области (включает шероховатость и диффузность) верхнего периода в многослойной части,  $\Delta s$  — дрейф величины переходной области от поверхности к подложке.

в системах с периодом 4 и 10 nm представлены в модели в виде отдельных слоев. Слои нижележащих периодов представлены в виде единой многослойной периодической структуры. Реальная структура многослойной системы отклоняется от идеальной периодичности, поскольку в ходе магнетронного напыления параметры

процесса не остаются постоянными: изменяется парциальное давление рабочих газов, происходит постепенная эрозия мишени, изменяются параметры тока и напряжения на магнетронах, что в совокупности приводит к дрейфу скорости осаждения. Неоднородность осаждения во время роста, имеющего градиентный профиль, учитывалась введением параметра  $\Delta d$ , характеризующего линейное изменение толщины с ростом номера периода на единицу в процентах от номинальной толщины слоя. Для описания межслоевых переходных областей был введен параметр  $s$ , объединяющий вклад геометрической шероховатости (включая шероховатость роста) и зон смешивания. Различные физические механизмы, влияющие на формирование межслоевой области, моделировались различными функциональными зависимостями: взаимная диффузия между основными слоями аппроксимировалась функцией ошибок, а смешивание, вызванное бомбардировкой энергетическими частицами во время распыления, описывалось линейной зависимостью. Геометрическая шероховатость описывалась экспоненциальной функцией. При подгонке параметров моделей начальные значения плотности материалов задавались в соответствии с эталонными значениями из базы данных Springer Materials и не изменялись: Ti — 4.5 g/cm<sup>3</sup>, Cu — 8.9 g/cm<sup>3</sup>, CuO — 6.67 g/cm<sup>3</sup>, TiO<sub>2</sub> — 4.26 g/cm<sup>3</sup> и C — 2.2 g/cm<sup>3</sup> [32]. Во всех случаях предполагалась подложка из стекла с фиксированной плотностью 2.65 g/cm<sup>3</sup>. В результате подгонки параметров для моделей структур с периодами 10–20 nm значения плотности не принимали значений, менее чем у эталонных значений. Для модели с периодом 4 nm значения плотности фиксировались для оптимизации процесса поиска решения.

В многослойных структурах с номинальным периодом 20 и 15 nm расчетное значение протяженности межслоевых областей не превышает 1.3 nm. В многослойных структурах с периодом 10 nm размер межслоевой области составляет почти 2 nm, как на слое меди, так и на слое титана. При этом, как и для систем Ni<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.05</sub>/Ti [24], характерно уменьшение размера межслоевой области на несколько процентов от поверхности к подложке, что характерно для ростовой шероховатости, образующейся в связи с появлением нового направления текстуры. На кривой многослойной структуры с периодом 4 nm наблюдается размытый низкоинтенсивный брэгговский пик, что говорит о слабой конструктивной интерференции. Результаты подгонки демонстрируют, что в данной структуре размер межслоевых областей сопоставим с номинальными толщинами слоев меди и титана соответственно. Учитывая слабую кристаллизацию слоев в многослойной системе с периодом 4 nm, главным механизмом, нарушающим периодическую структуру, является взаимодиффузия во время осаждения атомов основных слоев с образованием интерметаллических фаз.

## Заклучение

В рамках работы проведено комплексное исследование процессов формирования переходных областей в многослойных структурах  $[\text{Ti}/\text{Cu}]_N$  с периодами от 4 до 20 nm, предназначенных для применения в качестве неполяризующих нейтронных зеркал. На основании полученных экспериментальных данных и их анализа сформулированы следующие основные выводы.

Кристаллическая структура слоев определяется их толщиной и напряженным состоянием. Слои меди во всем исследованном диапазоне периодов кристаллизуются в ГЦК решетке с преимущественной ориентацией (111), причем размер кристаллитов закономерно увеличивается с ростом периода структуры. В слоях титана наблюдается эволюция текстурной ориентации: при малых толщинах (период 10 nm) преобладает направление (100)  $\alpha$ -Ti, тогда как при увеличении толщины слоя (период 20 nm) формируется ориентация (002), что согласуется с механизмом релаксации внутренних напряжений от сжимающих к растягивающим в процессе роста пленки.

Методами рентгеновской дифракции и фотоэлектронной спектроскопии установлено образование интерметаллидов меди и титана, особенно выраженное в структурах с малыми периодами (4–10 nm). Первичные расчеты методом функционала плотности подтверждают термодинамическую предпочтительность формирования фазы CuTi (энергия формирования — 0.138 eV/atom), что делает ее наиболее вероятным продуктом межфазной реакции при низкотемпературном осаждении.

РФЭС-анализ также показал, что титан окисляется под слоем Cu толщиной 3 nm, а при окислении межслоевой области формируется смешанная фаза Cu–Ti–O, вероятно, типа CuTiO<sub>2</sub>.

Параметры межслоевых переходных областей, определенные путем реконструкции рентгеновских кривых отражения, демонстрируют сильную зависимость от периода структуры: протяженность переходной зоны составляет ~ 1.3 nm для периодов 15–20 nm, возрастает до ~ 2 nm для периода 10 nm и становится сопоставимой с толщиной отдельных слоев в структуре с периодом 4 nm. В структурах с ультратонкими слоями доминирующим механизмом деградации периодичности является взаимная диффузия с образованием интерметаллидов, тогда как в более толстых системах основной вклад вносит ростовая шероховатость.

## Финансирование работы

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант № 24-72-10107.

## Благодарности

Образцы синтезированы с использованием оборудования отдела нейтронной оптики НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ. Исследования проводились с использованием оборудования Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ Курчатовский институт и ресурсных центров „Физические методы исследования поверхности“ и „Рентгенодифракционные методы исследования“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] С.В. Малеев. УФН, **172**, 617 (2002).  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200206a.0617>  
[S.V. Maleev. Physics Uspekhi, **45**, 569 (2002).  
<https://doi.org/10.1070/PU2002v045n06ABEH001017>]
- [2] F. Mezei. *Very High Reflectivity Supermirrors And Their Applications*, in: C.F. Majkrzak (Ed.) (1989), p. 10.  
<https://doi.org/10.1117/12.948741>
- [3] D. Dubbers, B. Märkisch. Annual Review of Nuclear and Particle Science, **71**, 139 (2021).  
<https://doi.org/10.1146/annurev-nucl-102419-043156>
- [4] N. Rebroya. *Development of a non-depolarizing neutron guide for PERC Referees* (2014)
- [5] A. Hollering, N. Rebroya, C. Klauser, Th. Lauer, B. Märkisch, U. Schmidt. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **1032**, 166634 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166634>
- [6] J.M. Gómez-Guzmán, M. Opel, T. Veres, P. Link, L. Bottyán. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **1059**, 169005 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.169005>
- [7] N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis. Appl. Surf. Sci. Adv., **5**, 100112 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100112>
- [8] S. Tougaard. Surf. Sci., **216**, 343 (1989).  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90380-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90380-4)
- [9] S. Tougaard. Solid State Commun., **61**, 547 (1987).  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90166-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)90166-9)
- [10] M. Svechnikov. J. Appl. Crystallogr., **53**, 244 (2020).  
<https://doi.org/10.1107/S160057671901584X>
- [11] M. Svechnikov. J. Appl. Crystallogr., **57**, 848 (2024).  
<https://doi.org/10.1107/S1600576724002231>
- [12] J.L. Murray. Bull. Alloy Phase Diagrams, **4**, 81 (1983).  
<https://doi.org/10.1007/BF02880329>
- [13] V.N. Eremenko, Yu.I. Buyanov, S.B. Prima. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **5**, 494 (1966).  
<https://doi.org/10.1007/BF00775543>
- [14] A. Lai, K. Bhanumurthy, G.B. Kale, B.P. Kashyap. Intern. J. Mater. Res., **103**, 661 (2012).  
<https://doi.org/10.3139/146.110685>
- [15] E.A. Choudhury, N. Sahoo, A. Ghosh, P. Patel, P. Shivastava, S.N. Alam, R. Kumar, D. Sahu, N. Bogoyu, A. Kumar, V. Msomi, D. Panda. Intermetallics (Barking), **189**, 109117 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2025.109117>

- [16] C. Liu, Z. Song, Y. Fan, V.E. Rogalin, C. Wang. *Intermetallics* (Barking), **168**, 108261 (2024).  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2024.108261>
- [17] A. Jain, G. Hautier, S.P. Ong, C.J. Moore, C.C. Fischer, K.A. Persson, G. Ceder. *Phys. Rev. B*, **84**, 045115 (2011).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045115>
- [18] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [19] Y.L. Jeyachandran, B. Karunagaran, S.K. Narayandass, D. Mangalaraj, T.E. Jenkins, P.J. Martin. *Mater. Sci. Eng. A*, **431**, 277 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.020>
- [20] L. Skowronski. *Materials*, **13**, (2020).  
<https://doi.org/10.3390/ma13040952>
- [21] M.J. Jung, K.H. Nam, L.R. Shaginyan, J.G. Han. *Thin Solid Films*, **435**, 145 (2003).  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00344-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00344-4)
- [22] V. Chawla, R. Jayaganthan, A.K. Chawla, R. Chandra. *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 3444 (2009).  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.08.004>
- [23] S.S. Sakhonenkov, A.U. Gaisin, A.S. Konashuk, A.V. Bugaev, R.S. Pleshkov, V.N. Polkovnikov, E.O. Filatova. *J. Phys. Chem. Solids*, **207**, 113003 (2025).  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.113003>
- [24] A.S. Konashuk, E.O. Filatova, A.U. Gaisin, A.V. Karataev, D.V. Danilov, V.A. Matveev, S.S. Sakhonenkov. *J. Phys. Chem. Solids*, **207**, 112927 (2025).  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.112927>
- [25] M.E. Straumanis, L.S. Yu. *Lattice Parameters, Densities, Expansion Coefficients and Perfection of Structure of Cu and of Cu-In a Phase* (1969)
- [26] A. Chanda, M. De. *X-ray characterization of the microstructure of a-CuTi alloys by Rietveld's method* (2000), [www.elsevier.com/locate/jallcom](http://www.elsevier.com/locate/jallcom).
- [27] P.D. Askenazy, W.M. Keck, E.A. Kamenetzky, L.E. Tanner, W.L. Johnson. *DEFORMATION-INDUCED AMORPHIZATION OF CuTi MICROCRYSTALS IN AN AMORPHOUS MATRIX\** (1988)
- [28] A.V. Kolubaev, O.V. Sizova, Y.A. Denisova, A.A. Leonov, N.V. Teryukalova, O.S. Novitskaya. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **1100**, 012050 (2021). <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1100/1/012050>
- [29] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 887 (2010).  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
- [30] C. Yao, Q. Zhang, H. Lu, X. Zhang, Y. Fan, J. Luo, R. Fang, H. Liu, J. Lyu, F. Feng, L. Lin, C. Lu, Y. Zheng, J. Wang, Q. Wang, Q. Zhang, X. Li. *J. Am. Chem. Soc.*, **148**, 790 (2026). <https://doi.org/10.1021/jacs.5c16333>
- [31] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interface Analysis*, **51**, 427 (2019).  
<https://doi.org/10.1002/sia.6598>
- [32] J.W. Arblaster. *ASM International* (2018), [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)