

УДК 53.08

ОБ ОПТИМИЗАЦИИ НАЧАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ *in situ* ПО НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2020 г. В. И. Петренко^{a, b, *}, Е. Н. Косячкин^{a, b}, Л. А. Булавин^b, М. В. Авдеев^{a, c}

^aЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^bКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 01033 Украина

^cГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Московская область, 141982 Россия

*e-mail: vip@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 21.05.2019 г.

После доработки 11.06.2019 г.

Принята к публикации 11.06.2019 г.

Рассмотрены возможности оптимизации начальной структуры границы раздела твердое тело—жидкость в экспериментах *in situ* по нейтронной рефлектометрии с целью максимизации слабых изменений кривых зеркального отражения при небольших изменениях границы раздела. Граница смоделирована в виде несущего слоя на подложке, который находится в контакте с раствором. С течением времени на него из раствора осаждается адсорбционный слой (толщиной до 2000 Å). Предложенная процедура оптимизации отработана для начальной конфигурации электрохимической границы раздела: при замыкании электрической цепи из жидкого электролита с ионами лития на металлический электрод с кремниевой подложкой осаждается адсорбционный переходной слой твердого электролита. Изучение конкретной системы позволяет ввести ограничения на варьируемые параметры границы раздела, что существенно упрощает решение оптимизационной задачи.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, адсорбционные слои, эксперименты *in situ*, электрохимические границы раздела, переходный слой твердого электролита.

DOI: 10.31857/S1028096020030152

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес вызывают эксперименты по нейтронной рефлектометрии на планарных границах раздела твердое тело—жидкая среда с изменением структуры границы раздела в режиме реального времени (эксперименты *in situ*) [1–6]. Во многих случаях соответствующие изменения на кривых зеркального отражения выражены слабо, поэтому встает вопрос об оптимизации начальной конфигурации границы раздела для максимального изменения кривых зеркального отражения при небольших отклонениях структуры границы от ее начального состояния. В эксперименте плоский нейтронный пучок (преимущественно в горизонтальной геометрии) проходит через монокристаллическую подложку с низким коэффициентом поглощения (толщина порядка 1 см) с нанесенным на нее слоем вещества, который находится в контакте с жидким раствором. Далее будем называть этот слой несущим. В результате взаимодействия с раствором при определенных условиях на нем образуется и растет дополнительный адсорбцион-

ный слой. Кривая зеркального отражения (квадрат модуля коэффициента зеркального отражения) от плоской границы раздела представляет собой функцию проекции вектора рассеяния на ось Z , перпендикулярную границе раздела сред, и используется для восстановления профиля плотности длины рассеяния (ПДР) вдоль оси Z . Задача эксперимента заключается в обнаружении и анализе временных изменений профиля ПДР, которые соответствуют появлению и росту адсорбционного слоя. Примером может служить электрохимическая граница раздела металлический электрод—жидкий электролит: в случае литийсодержащего электролита при приложении напряжения на металлической поверхности образуется так называемый переходный слой твердого электролита толщиной ~ 10 нм [7, 8]. Структура этого слоя влияет и на последующее осаждение [9]. Ранее [10] при оптимизации структуры подложка/электрод/электролит посредством прямого моделирования и сравнения кривых отражения были определены характерные соотношения между ПДР компонентов границы раздела, для

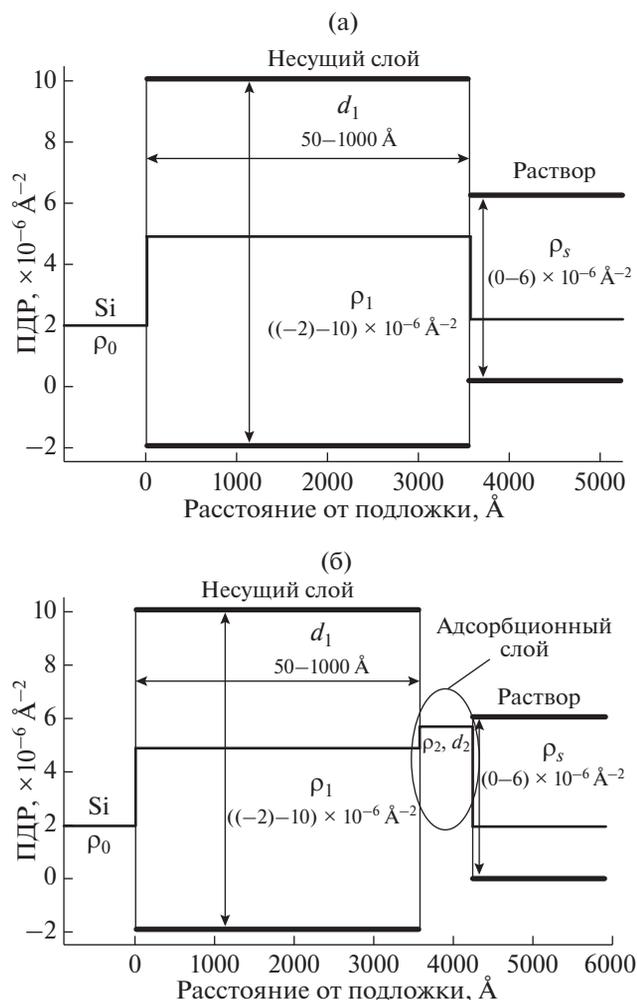


Рис. 1. Профили ПДР в эксперименте по зеркальному отражению тепловых нейтронов на границе раздела твердое тело–жидкость в виде системы несущий слой–раствор: а – начальная конфигурация, подложка с плотностью ρ_0 с несущим слоем толщиной d_1 и плотностью ρ_1 в контакте с раствором плотностью ρ_s ; б – после появления дополнительного адсорбционного слоя (выделен кружком) с искомыми толщиной d_2 и плотностью ρ_2 .

которых кривые отражения наиболее полно передают информацию о структуре переходного слоя.

В настоящей работе рассмотрена более общая задача оптимизации параметров границы раздела для максимизации изменений кривых зеркально-

го отражения в экспериментах по нейтронной рефлектометрии. В общем случае оптимизация всех параметров представляет собой довольно сложную задачу, поэтому в первом приближении разумно ввести практические ограничения, которые существенно бы упростили ее решение. Так, в подавляющем большинстве случаев в экспериментах в качестве подложки используется монокристаллический кремний, обладающий сравнительно низким коэффициентом поглощения тепловых нейтронов. В эксперименте, как правило, заранее известно приближенное значение ПДР адсорбционного слоя. Поэтому с практической точки зрения задача оптимизации может быть сведена к поиску оптимальных конфигураций с варьированием только параметров несущего слоя и ПДР жидкой фазы. Для отработки процедуры оптимизации рассмотрен случай электрохимической границы раздела с металлическим электродом, на который осаждается слой переходного слоя твердого электролита. Технологические возможности напыления слоя электрода, а также возможности вариации ПДР жидкого электролита определяют дополнительные ограничения интервалов варьирования оптимизируемых параметров.

ПРОЦЕДУРА ОПТИМИЗАЦИИ

Принципиальная схема рассматриваемой границы раздела и ее изменения при образовании адсорбционного слоя изображена на рис. 1. Несущий и адсорбционные слои (каждый слой) задаются двумя параметрами: ПДР и толщиной. В первом приближении возможные шероховатости слоев границы раздела, так же как и потенциальные паразитные оксидные слои на подложке и на несущем слое, не включены в рассмотрение. На практике соответствующие эффекты относительно малы, поэтому принципиально не влияют на оптимизацию.

Чувствительность кривой зеркального отражения нейтронов к появлению адсорбционного слоя описывали в рамках обратного критерия χ^2 : максимум данного функционала при изменении профиля ПДР отвечает наиболее сильным изменениям кривой отражения относительно начального профиля [10]. С учетом всех параметров χ^2 представляет собой функцию:

$$\chi^2 = \frac{\int dq_z [R_2(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_2, \rho_s, d_1, d_2) - R_1(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_s, d_1)]^2}{\int dq_z [R_1(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_s, d_1) + B]^2}, \quad (1)$$

где R_1 , R_2 – отражательные способности $R(q_z)$ в случае одного (только несущего) и двух (несущего и адсорбционного) слоев на подложке соответ-

ственно; B – фоновая константа (минимальное R , регистрируемое в эксперименте при больших q_z); ρ_0 , ρ_1 , ρ_2 , ρ_s – ПДР подложки, несущего слоя, ад-

сорбционного слоя и раствора соответственно; d_1 , d_2 – толщины несущего и адсорбционного слоев соответственно. Функция χ^2 в выражении (1) фактически означает относительное интегральное (по некоторому экспериментальному интервалу $q_{z\min} - q_{z\max}$) изменение кривой отражения при появлении дополнительного слоя с параметрами ρ_2 и d_2 , которые требуется определить из экспериментальной кривой $R(q_z) = R_2(q_z)$. В числителе (1) фоновый вклад отсутствует из-за разности функций отражений. При уменьшении и приближении функции $R_1(q_z)$ к нулю отношение (1) представляет собой квадратичное относительное превышение сигнала от адсорбционного слоя над фоновым значением B .

Максимизацию функции χ^2 проводили по следующей схеме. Интервал интегрирования по q_z в (1) составлял $0.005 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, что типично для современных нейтронных рефлектометров. Шаг интегрирования $\Delta q_z = 4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует разрешению менее 8%. Фоновое значение функции отражения принимали равным $B = 10^{-5}$. На всех этапах фиксировали ПДР подложки ρ_0 ($\rho_0 = 2.074 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, кристаллический кремний) и адсорбционного слоя ρ_2 . Далее имитировали рост адсорбционного слоя плотностью ρ_2 посредством изменения его толщины d_2 , которая менялась в диапазоне $d_2 = 0 - 2000 \text{ \AA}$ с шагом 50 \AA . На каждом шаге фиксировали толщину d_2 и варьировали свободные параметры: ρ_1 , d_1 , ρ_s . Диапазоны варьирования параметров выбирали из практических соображений. Плотность ρ_1 изменялась в пределах $((-2) - 10) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, покрывающих все возможные ПДР металлов (от минимального для титана до максимального для никеля). Интервал варьирования толщины несущего слоя составлял $d_1 = 50 - 1000 \text{ \AA}$. Ограничения на минимальное значение определялись возможностями надежного напыления однородных слоев с малыми толщинами; ограничение на максимальное значение связано с разрешением метода нейтронной рефлектометрии. Варьирование ПДР раствора ρ_s также ограничено диапазоном $(0 - 6) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, типичным для растворителей с изотопным замещением Н на D при переходе от Н-растворителей к D-растворителям. Для максимизации χ^2 использовали алгоритм имитации отжига [11].

После нахождения оптимальных параметров ρ_1 , d_1 , ρ_s для каждой толщины d_2 проводили сравнение и выбирали конфигурации с χ^2 , близким к максимальному, т.е. отвечающие случаям наибольшей чувствительности относительно начальной конфигурации границы раздела. На данном этапе параметры ρ_1 , d_1 , ρ_s фиксировали, имитируя выбранные границы для эксперимента, и строили функции $\chi^2(d_2)$, отслеживая чувствительность

выбранной границы раздела к росту адсорбционного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ПДР адсорбционного слоя была зафиксирована при значении $\rho_2 = 2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, типичном для электрохимического переходного адсорбционного слоя. Оно взято из предыдущих экспериментальных результатов исследования зеркального отражения [7–9]. Особенностью соответствующего профиля ПДР в данном случае является то, что ПДР адсорбционного слоя близка к ПДР подложки (Si). Это означает, что одновременная компенсация отражения на подложке, электроде и растворителе, которая ранее [9] обсуждалась как способ наиболее существенного усиления эффекта образования адсорбционного слоя в рефлектометрии, при рассматриваемом значении ρ_2 будет приводить к нулевому отражению. Отсутствие фона делало бы функционал (1) неустойчивым при $R(q_z) \rightarrow 0$. Наличие конечного фонового сигнала в (1) подавляет неустойчивости при $R(q_z) \rightarrow 0$, но естественным образом смещает конфигурацию, отвечающую максимуму χ^2 , по сравнению со случаем полной компенсации. Поиск такой конфигурации для определенного фонового значения в зависимости от d_2 и представлял задачу настоящей работы.

В ходе максимизации функции χ^2 методом имитации отжига были найдены оптимальные параметры ρ_1 , ρ_s , d_1 для разных толщин адсорбционного слоя (рис. 2) при фиксировании других параметров. Видно, что после достижения толщины $d_2 \sim 200 \text{ \AA}$ поведение оптимальных параметров резко меняется. Из сравнения различных конфигураций начальной границы раздела, при которых достигается максимум χ^2 , и зависимости от толщины d_2 (табл. 1) следует, что резкие скачки на зависимостях (рис. 2) связаны с наличием/отсутствием на рефлектометрических кривых участков полного внешнего отражения $R(q_z) = 1$. Когда критическое значение q_z попадает в интервал интегрирования (1), в знаменателе дополнительно появляется вклад от “полки” полного отражения, что резко понижает значения χ^2 . Таким образом, с точки зрения оптимальной диагностики адсорбционного слоя можно говорить о двух режимах – “тонком” (до 200 \AA) и “толстом” (свыше 200 \AA) адсорбционных слоях. Наибольшая абсолютная чувствительность ожидается для толщины адсорбционного слоя $d_2 \sim 700 \text{ \AA}$ при толщине и ПДР несущего слоя $d_1 \sim 420 \text{ \AA}$, $\rho_1 \sim 1.17 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ соответственно и ПДР жидкой среды $\rho_s \sim 0.07 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, т.е. в отсутствие полного отражения. Данная конфигурация существенно отличается от случая $d_2 \sim 50 \text{ \AA}$, т.е. когда ад-

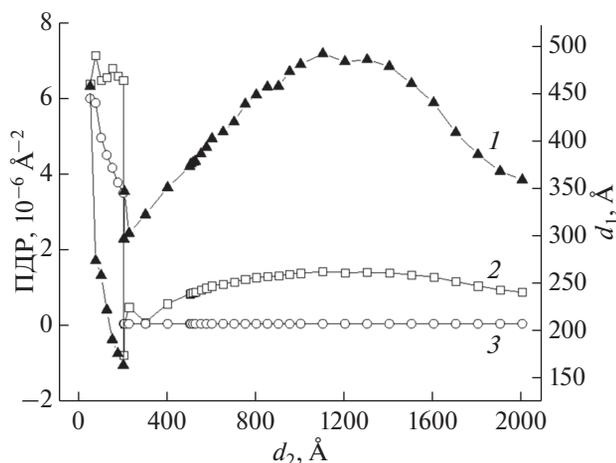


Рис. 2. Зависимость оптимальной толщины несущего слоя d_1 (1), ПДР несущего слоя ρ_1 (2), раствора ρ_s (3) от толщины адсорбционного слоя d_2 при фиксировании других параметров (табл. 1).

сорбционный слой начинает только появляться. Из табл. 1 следует, что в этом случае при несколько большей толщине несущего слоя ($d_1 \sim 450$ Å) его плотность, так же как и плотность растворителя, должна быть на уровне 6×10^{-6} Å⁻². Близкую ситуацию проверяли экспериментальным путем [12] с использованием на электрохимической границе раздела в качестве несущего электродного слоя меди ($d_1 = 500$ Å, $\rho_1 = 6.591 \times 10^{-6}$ Å⁻²). При использовании полностью дейтерированного электролита ($\rho_s \sim 5 \times 10^{-6}$ Å⁻²) достигается бóльшая

Таблица 1. Параметры оптимальных конфигураций границ раздела для разных толщин адсорбционного слоя

№	d_2 , Å	Несущий слой		Раствор	$\chi^2, \times 10^{-3}$
		d_1 , Å	$\rho_1, 10^{-6}$ Å ⁻²	$\rho_s, 10^{-6}$ Å ⁻²	
1	50	457.73	6.388	6.003	6.3
2	100	258.66	6.486	4.966	10.9
3	175	176.14	6.591	3.784	12.4
4	250	297.23	-0.768	0.065	11.8
5	400	351.12	0.595	0.067	26.4
6	700	420.22	1.169	0.066	32.6
7	1200	483.98	1.417	0.066	26.3
8	1700	409.01	1.177	0.066	20.0
9	2000	359.26	0.897	0.066	19.1

Примечание. d_1, d_2 – толщины несущего и адсорбционного слоев, соответственно, ρ_1, ρ_s – ПДР несущего слоя и раствора соответственно, ПДР нейтронов для кремниевой подложки $\rho_0 = 2.07 \times 10^{-6}$ Å⁻², для адсорбционного слоя $\rho_2 = 2 \times 10^{-6}$ Å⁻².

чувствительность в сравнении с обычным Н-электролитом ($\rho_s \sim 0$).

Немонотонное поведение зависимости оптимальной конфигурации от d_2 для рассмотренного интервала ПДР несущего слоя следует также и из анализа зависимостей $\chi^2(d_2)$ (рис. 3). Здесь для примера рассмотрены зависимости для конфигураций из табл. 1 с минимальным, максимальным и промежуточными значениями χ^2 . Видно, что в районе $d_2 \sim 200$ Å зависимости $\chi^2(d_2)$ меняют свое поведение. Также характер зависимости свыше $d_2 \sim 200$ Å меняется при переходе от малых ПДР несущего слоя ρ_1 к бóльшим значениям. В первом случае зависимость имеет плавный характер, при $d_2 > 200$ Å значение χ^2 меняется слабо. В случае бóльших ρ_1 при $d_2 > 200$ Å функция $\chi^2(d_2)$ носит осциллирующий характер, а ее значение уменьшается на два–три порядка по сравнению с конфигурациями с малыми значениями ρ_1 из-за наличия интервала полного отражения. Отметим, что зависимость поведения $\chi^2(d_2)$ от плотности ρ_1 непрямая. При переходе от одной конфигурации к другой меняются также и оптимальные значения d_1, ρ_s , т.е. сравнение проводится вдоль траектории, отвечающей максимуму χ^2 как функции ρ_1, d_1, ρ_s . На рис. 4 представлены расчетные кривые отражения для начальной конфигурации и оптимальных конфигураций при разных толщинах адсорбционного слоя. Абсолютная величина сигнала существенно меньше в оптимальном случае (рис. 4а) при отсутствии полного отражения.

Приведенный выше анализ позволяет сформулировать положения для выбора оптимальной начальной границы раздела в целях лучшего детектирования переходного адсорбционного слоя с помощью нейтронной рефлектометрии. В случае малых толщин слоя ($d_2 < 200$ Å) необходимо использовать несущий слой с ПДР, близкой к $\rho_1 \sim 6.5 \times 10^{-6}$ Å⁻² (например, медь). Этот параметр довольно стабилен для максимизации χ^2 (рис. 2). Для детектирования переходного слоя необходимо использовать толщину электрода $d_1 \sim 450$ Å вместе с растворителем с $\rho_s \sim 6 \times 10^{-6}$ Å⁻² (D-растворители). С ростом d_2 оптимальные параметры d_1, ρ_s сильно варьируются в достаточно широком доступном диапазоне. Однако исходя из общего поведения $\chi^2(d_2)$ (рис. 3) интегральное отклонение $R_2(q_z)$ от начальной кривой $R_1(q_z)$ будет плавно расти с возрастанием d_2 при любой начальной конфигурации. Другими словами, если чувствительность рефлектометра позволяет зарегистрировать переходный слой при толщине 50 Å и оптимальной конфигурации, то его дальнейший рост можно отслеживать по изменениям рефлектометрической кривой с той же конфигурацией

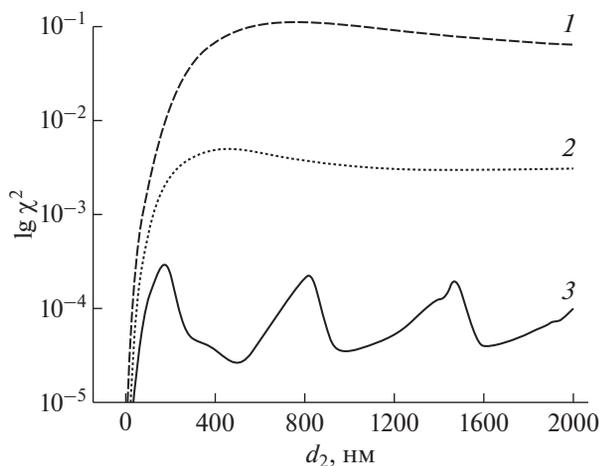


Рис. 3. Зависимость χ^2 от толщины адсорбционного слоя d_2 при разных фиксированных значениях ПДР несущего слоя ρ_1 : $1.169 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (1); $-0.768 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (2) (литий); $6.591 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (3) (медь). ПДР адсорбционного слоя $\rho_2 = 2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

границы раздела, хотя и не самым оптимальным образом.

Для толстых адсорбционных слоев ($d_2 > 200 \text{ \AA}$) наибольшая чувствительность достигается при близком к нулю значениях ПДР растворителя ρ_s , что соответствует жидкостям с легким водородным компонентом (Н-растворы), и значениях ПДР несущего слоя ρ_1 несколько меньших плотности подложки (кремния). Подобрать металл для несущего слоя с такой ПДР не представляется возможным. Наиболее близки к данному условию щелочные металлы, такие как натрий ($\rho_1 = 0.92 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) и литий ($\rho_1 = -0.88 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), при работе с которыми возникают существенные технические трудности. В случае электрохимических границ раздела в качестве материала несущего слоя можно рассматривать и кремний, который для повышения проводимости следует напылять поверх тонкого металлического электрода. В данном случае речь идет о более сложном, чем на рис. 1, профиле ПДР. Еще один потенциальный способ достичь требуемой ПДР – использование в качестве несущего слоя многослойной структуры Ti/Ni с квазиоднородным профилем [10], средняя ПДР которого может меняться в пределах $\rho_1 = ((-1.92) - 9.4) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, т.е. в пределах между ПДР титана и никеля. Возможности практической реализации такого подхода на данный момент обсуждаются.

Пределы q_{min} , q_{max} и фоновое значение B в разных экспериментальных условиях и на разных рефлектометрах различаются, поэтому оптимальные конфигурации будут несколько смещаться.

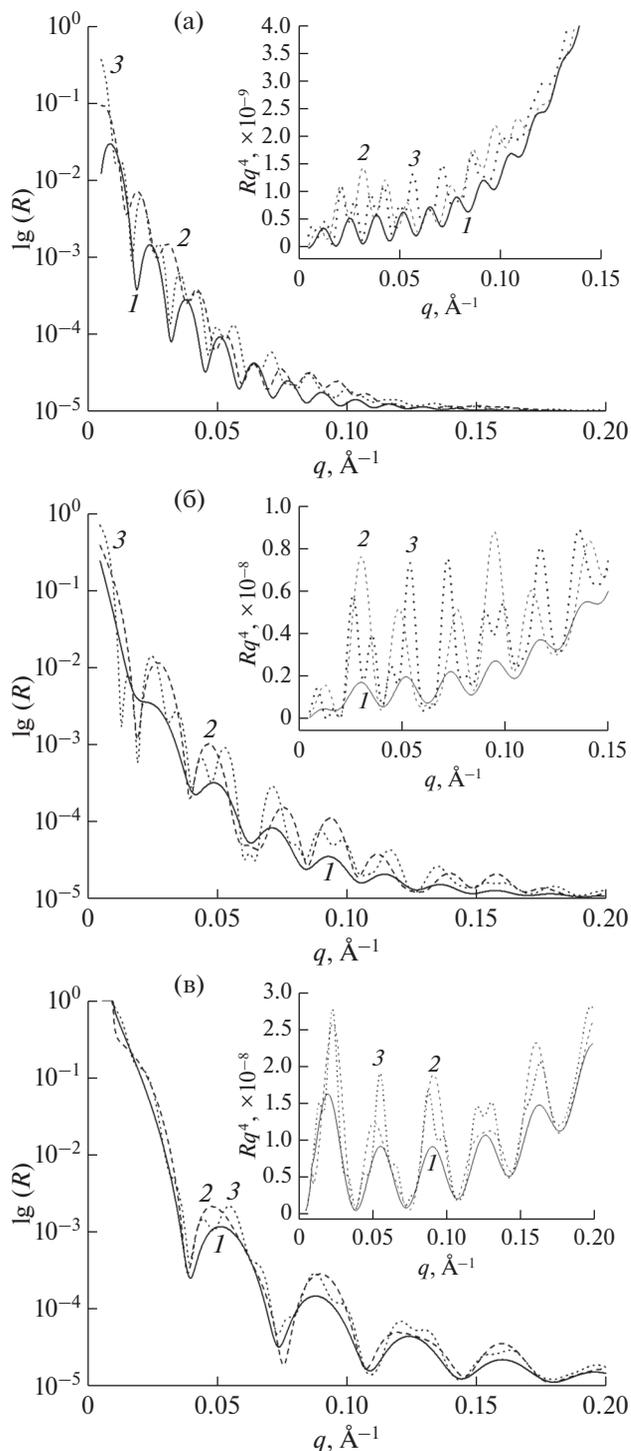


Рис. 4. Сравнение кривых отражения для начальной конфигурации и конфигураций, соответствующих разным зависимостям (рис. 3): а – 1; б – 2; в – 3. Прослеживается эволюция кривых отражения с увеличением толщины адсорбционного слоя: 0 (1) (начальная конфигурация); 100 \AA (2); 400 \AA (3). На вставках кривые отражения дополнительно представлены в координатах $Rq^4 - q$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод оптимизации начальной структуры границы раздела твердое тело—жидкость в экспериментах *in situ* по нейтронной рефлектометрии, позволяющий максимизировать слабые изменения кривых зеркального отражения при небольших изменениях границы раздела. Оптимизация продемонстрирована на примере электрохимической границы раздела с тонкопленочным металлическим электродом на кремниевой подложке, находящимся в контакте с жидким электролитом на основе раствора соли лития. Проанализирована чувствительность метода нейтронной рефлектометрии к образованию и росту переходного слоя твердого электролита на поверхности электрода при замыкании цепи. Сформулированы положения для выбора оптимальных параметров начальной границы раздела (плотность и толщина электродной пленки плюс плотность электролита) в целях более эффективного детектирования данного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансировании Российским научным фондом (проект № 17-12-01540).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Penfold J., Thomas R.K., Shen H.-H. // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 578.
2. Penfold J., Thomas R.K. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 2014. V. 19. P. 198.
3. Thomas R.K., Penfold J. // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 7440.
4. Penfold J., Thomas R.K. // *Ann. Rep. Prog. Chem. C*. 2010. V. 106. P. 14.
5. Fragneto G. // *Eur. Phys. J. Special Topics*. 2012. V. 213. P. 327.
6. Junghans A., Watkins E.B., Barker R.D. et al. // *Biointerfaces*. 2015. V. 10. P. 019014.
7. Lauw Y., Rodopoulos T., Gross M. et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 2010. V. 81. P. 074101.
8. Owejan J.E., Owejan J.P., De Caluwe S.C., Dura J.A. // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 2133.
9. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 424. P. 378.
10. Петренко В.И., Косьякин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 7. С. 20.
11. Лопатин А.С. // *Стохастическая оптимизация в информатике*. 2005. Т. 1. № 1. С. 133.
12. Petrenko V.I., Gapon I.V., Rulev A.A. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 994. P. 012006.

About Optimization of the Initial Interface Configuration for *in situ* Neutron Reflectometry Experiments

V. I. Petrenko^{1,2,*}, Ye. N. Kosiachkin^{1,2}, L. A. Bulavin², M. V. Avdeev^{1,3}

¹*Frank Laboratory of neutron physics. I. M. Frank, joint Institute for nuclear research, Dubna, Moscow region, 141980 Russia*

²*Taras Shevchenko national University of Kyiv, Kyiv, 01033 Ukraine*

³*Dubna State University, Dubna, Moscow region, 141982 Russia*

*e-mail: vip@nf.jinr.ru

The possibilities for optimizing of the initial structure of a solid-liquid interface for *in situ* neutron reflectometry experiments to maximize weak changes in reflectivity curves with small changes in the interface were considered. The interface was modeled as a base layer on a substrate in contact with a solution. An adsorption layer (thickness up to 2000 Å) was deposited on this layer from the solution. The proposed optimization procedure was tested for the initial configuration of the electrochemical interface: when an electrical circuit was closed, a solid electrolyte interphase was deposited on a metal electrode on a silicon substrate from a liquid electrolyte with lithium ions. The study of this specific system allowed introducing restrictions for the variation of the interface parameters, which significantly simplified the solution of the optimization problem.

Keywords: neutron reflectometry, adsorption layers, *in situ* experiments, electrochemical interfaces, solid electrolyte interphase.