

Є. КОСЯЧКІН,¹ Л.А. БУЛАВІН,¹ П. КОПЧАНСЬКИЙ²

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 4, Київ 03127; e-mail: kosiachkin@gmail.com)

² Institute of Experimental Physics Slovak Academy of Science
(Kosice, Slovakia)

РОЗВИТОК НЕЙТРОННОЇ РЕФЛЕКТOMETРІЇ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ РІДИННИХ СИСТЕМ

УДК 539

З метою розвитку методів нейтронної та рентгенівської рефлектометрії для дослідження поверхневих шарів рідинних систем запропоновано метод збільшення чутливості рефлектометричного експерименту до появи та еволюції приповерхневих шарів. У зв'язку з цим, проведено тестування багат шарових гетероструктур Ni/Ti щодо практичного застосування квазіоднорідного підходу зі зміною ефективної густини довжини розсіяння рентгенівського випромінювання тонких (товщиною до 100 нм) металевих плівок в рентгенівських рефлектометричних експериментах на прикладі електрохімічних інтерфейсів. Структури з надзвичайно малою товщиною двошарової системи Ni/Ti та різним співвідношенням товщин підшарів нікелю та титану були синтезовані методом магнетронного напылення. Проаналізовано дзеркальну відбивну здатність рентгенівського випромінювання від поверхні гетероструктур для визначення межі можливості використання квазіоднорідного наближення.

Ключові слова: тонкі плівки, багат шарові структури, нейтронна рефлектометрія, рентгенівська рефлектометрія, електрохімічні інтерфейси, оптимізація сигналу.

1. Вступ

Сучасний розвиток ядерних методів дослідження рідин та рідинних систем в об'ємній фазі (малокутове розсіяння нейтронів та рентгенівського випромінювання [1–5]) спонукав до подальшого розвитку ядерних методів дослідження структури приповерхневих шарів – нейтронної та рентгенівської рефлектометрії. Нині існує великий інтерес до так званих *in situ* експериментів з нейтронної рефлектометрії на планарних інтерфейсах “тверде тіло–рідина”, коли прослідковується еволюція нанорозмірної структури приграничної області в різних умовах [6–11]. У подібних експериментах плоский пучок нейтронів (в більшості випадків з горизонтальною орієнтацією площини зразка) проходить крізь відносно масивну (товщина 1 см,

довжина ~5–8 см) підкладку з монокристалічного кремнію або кварцу, яка, завдяки порівняно низькому поглинанню, забезпечує достатнє пропускання падаючого та відбитого променів (сумарно ~80%). В залежності від мети експерименту поверхня підкладки попередньо модифікується. Наприклад, при дослідженні структурної організації рідких колоїдних розчинів поверхня підкладки має бути ліофільною щодо розчинника [7]. Цього можна досягти шляхом окислення кремнію в приповерхневій області [7]. Для посилення адсорбції наночастинок або полімерів поверхню підкладки її покривають спеціальним «якірним» шаром [12]. У рефлектометричних електрохімічних комірках з металевими електродами, що контактують з рідкими електролітами, на поверхню підкладки напылюється тонка металева плівка, яка використовується як робочий електрод. З вимірної в експерименті кривої дзеркального відбиття, як функції проекції моменту передачі імпульсу (вектор розсіяння) на нормаль до площини розподілу (напрямок вздовж осі z), отримують глибинний профіль густини довжини розсіяння нейтронів чи рен-

Цитування: Косячкін Є., Булавін Л.А., Копчанський П. Розвиток нейтронної рефлектометрії поверхневих шарів рідинних систем. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 4, 258 (2023).

Citation: Kosiachkin Y., Bulavin L.A., Kopcansky P. Development of neutron reflectometry of surface layers of liquid systems. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 4, 259 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpre68.4.259>.

тгенівського випромінювання вздовж нормалі до поверхні зразка.

Наявність різких меж між компонентами на підкладці в багатьох випадках дозволяє представити профіль густини довжини розсіяння нейтронів або рентгенівського випромінювання як шарувату структуру. Метою подібного експерименту є виявлення та аналіз змін такого профілю, що дозволяє дослідити структурну еволюцію інтерфейсу. Як правило, відповідні зміни кривих дзеркального відбиття є досить незначними. У зв'язку з цим, постає питання оптимізації початкової конфігурації інтерфейсу для посилення змін, які виникають як відповідь на незначні відхилення інтерфейсу від початкового стану [13] – поява та еволюція приповерхневих шарів. Незважаючи на той факт, що будь-яка крива віддзеркалення є функцією багатьох параметрів, таких як товщина шарів, шорсткість між ними та середні значення густини довжини розсіяння нейтронів або рентгену в них, початкова структура профілю густини довжини розсіяння нейтронів або рентгену зразку є добре відомою. Тому лише кілька параметрів нових шарів, які утворюються в процесі проведення експерименту, відповідають за зазначені вище зміни.

Останні приклади застосування методу нейтронної рефлектометрії до вивчення структури електрохімічних інтерфейсів з рідкими електролітами (див. огляди [14–16]) свідчать про переваги даного методу для дослідження прихованих інтерфейсів, зокрема, тих, які є основою літєвих джерел живлення. Експерименти *in situ* дають змогу прослідкувати утворення та еволюцію міжфазного твердого шару електроліту та процес осадження літію на плоских металевих електродах [17–20]. На сьогодні накопичувачі енергії з металевими електродами все ще вважаються одними з перспективних джерел електроенергії зі значно вищими (порівняно з поширеними літій-іонними акумуляторами, основаними на перколяції літію у електроди) ємнісними характеристиками. Однією з проблем джерел живлення цього типу, яка потребує систематичних досліджень, є необхідність контролю формування регулюючого та захисного електродного покриття твердим шаром електроліту. При цьому важливими параметрами є склад такого шару, його однорідність та пористість. Інша проблема стосується умов рівномірного осадження літію на мета-

лєві електроди, особливо під час початкових етапів формування нанорозмірних шарів осадження. Загальний аналіз проблеми оптимізації експерименту з нейтронної рефлектометрії для цих цілей [21, 22] показує, що для визначення на поверхні електрода структури шарів, збагачених літєм, необхідно реалізувати характерні співвідношення між густиною довжини розсіяння нейтронів компонент початкового інтерфейсу. Одним із способів варіації контрасту густини довжини розсіяння нейтронів між компонентами такого електрохімічного інтерфейсу є варіація густини довжини розсіяння рідкої фази електроліту за допомогою ізотопного заміщення водню на дейтерій. У такому випадку існують обмеження, які можна зменшити, використовуючи іншу потенційну можливість, а саме, зміну густини довжини розсіяння нейтронів електрода. Цей варіант може бути реалізований шляхом осадження на поверхні електрода квазіоднорідних структур на основі низькоперіодичних мультишарів. Ця ідея заснована на тому факті, що практична роздільна здатність експерименту з нейтронної рефлектометрії є обмеженою. Особливо це стосується вимірювань *in situ*, коли необхідно отримати серію кривих віддзеркалювання в ідентичних умовах і з достатньо високою статистикою в певному часовому інтервалі. Для низькоперіодичних багат шарових плівок піки на початковій частині експериментальної кривої, охопленої експериментом з нейтронної рефлектометрії, здебільшого походять від однорідної структури багат шарів, що відповідає середньому значенню густини довжини розсіювання нейтронів багат шарової системи. В такому випадку можливо використання модельного профілю густини довжини розсіювання нейтронів зі зменшеною кількістю параметрів як початкового, до осадження нового невеликого шару. На відміну від тривалих експериментів з високою роздільною здатністю, у яких аналізується тонка структура електрохімічно нанесених шарів (наприклад, [17]), у цьому випадку завдання експерименту полягає в отриманні рефлектометричних кривих з достатньою статистикою в зменшеному діапазоні значень вектора розсіяння, які можна розглядати в рамках простої ефективної моделі квазіоднорідного наближення багат шарової системи. Втрата роздільної здатності компенсується можливістю підвищити чутливість експерименту до появи нового тонкого шару шляхом зміни

густини довжини розсіювання нейтронів електрода. Середнє значення густини довжини розсіювання нейтронів подібних структур можна змінювати, регулюючи відносні товщини підшарів. Належними кандидатами для цього є багатошарові структури Ni/Ti, у яких титанові та нікелеві підшари мають граничні значення густини довжини розсіювання нейтронів. Це дозволяє охопити широкий діапазон значень густини довжини розсіювання нейтронів для металевого електродного шару від $-1,93 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (Ti) до $9,41 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (Ni). За значимо, що багатошарові структури Ni/Ti, отримані методом магнетронного напилення, широко використовуються у виробництві нейтронних супердзеркал [23]. Ці матеріали мають добру адгезію відповідно кремнію та кварцу, що і визначає якість та стабільність практичних багатошарових структур. При цьому вони мають порівняно низьку собівартість виробництва. Використання двох незалежних мішеней у процедурі напилення забезпечує більш точний контроль регулювання значень густини довжини розсіювання нейтронів багатошарової плівки, порівняно з синтезом біметалевої сполуки відповідного складу. Застосування магнетронного напилення є суттєвим, оскільки при цьому задіяні порівняно великі (декілька см²) площі напилення. Використання цієї ідеї можна розширити на інші випадки інтерфейсів, де металеві шари є важливими компонентами структури. Прикладами можуть слугувати: ультратонкі металізовані полімери [24], адсорбція білків на металевій поверхні [25], корозія металів [26], ліпідні мембрани на гетероструктурах [27]. У кожному випадку необхідно розглянути конкретну структуру інтерфейсу та дослідити, якою мірою цей підхід можна застосувати.

Метою цієї роботи є експериментальна перевірка практичної реалізації квазіоднорідного підходу в рентгенівській рефлектометрії відносно багатошарових плівок Ni/Ti з різними співвідношеннями товщин підшарів нікелю та титану. Використання таких плівок дозволить проводити оптимізацію початкового інтерфейсу з метою максимального підсилення рефлектометричного сигналу від досліджуваних шарів. Феромагнітна структура нікелю надає додаткові можливості використання інтерференції ядерного та магнітного розсіювання, змінюючи відносний контраст розсіювання між компонентами інтерфейсу. В такому випадку, не-

обхідна поляризація пучку нейтронів та магнетизація зразка під час дослідження. На початковому етапі може розглядатися більш простий випадок, у якому магнітне розсіювання виключається за рахунок використання сплаву нікелю та молібдену (масова частка молібдену 16,8%) замість чистого нікелю. Розширена діагностика плівок була проведена за допомогою методу рентгенівської рефлектометрії у широкому діапазоні значень вектора розсіювання q_z , який покриває у реальному просторі субнанорозмірний масштаб. Аналіз кривих рентгенівської рефлектометрії з високою роздільною здатністю дозволив визначити межі діапазону значень вектора розсіювання, у якому можливе використання квазіоднорідного підходу опису багатошарових систем. Незважаючи на різницю у характері взаємодії нейтронів та рентгенівського випромінювання з речовиною, загальна теорія методу рефлектометрії майже не змінюється. Відповідно, криві нейтронної рефлектометрії матимуть таку саму тенденцію як і криві рентгенівської рефлектометрії, проте з іншими значеннями границь діапазону векторів розсіювання, для яких квазіоднорідний підхід є справедливим.

2. Експериментальна частина

Дві плівки багатошарових структур (20 шарів пар Ti/NiMo) були надані компанією Mirrotron Ltd. (Угорщина) [28]. Плівки були підготовлені на дослідницькій установці магнетронного напилення T1 (поверхня покриття $<0,2 \text{ м}^2$; базовий тиск 10^{-6} Торр; два одинарних прямокутних планарних магнетрона з прямим водяним охолодженням та вертикальним розташуванням; розпилення було постійної потужності з очищенням тліючим розрядом у камері завантажувального шлюзу). Дві підкладки з монокристалічного кремнію ($40 \times 40 \times 0,5$ мм, орієнтація площини поверхні $\langle 111 \rangle$, номінальна шорсткість $<0,5$ нм) були надані компанією Holm GmbH (Німеччина). Процедури очищення поверхні від пилу (ацетоном) та активації поверхні підкладок були проведені перед напиленням систем на них. Плівки з номінальними параметрами структури Si (кристал)/[Ti 7 Å/NiMo 7 Å]₂₀, Si (кристал)/[Ti 5 Å/NiMo 10 Å]₂₀ були напилені на одну з сторін кремнієвої підкладки. Товщини шарів регулювалися швидкістю зміни позиції каретки підкладки, відкаліброваною попередньо до кінце-

вого наплення зразка. Використовувалася мішень NiMo з масовою часткою молібдену 16,8%.

Зразки були охарактеризовані методом рентгенівської рефлектометрії. Експерименти з рентгенівської рефлектометрії проводилися на пристрої Empyrean Malvern Panalytical з рефлектометричною модою (горизонтальний стіл одночасно з 5-ма осями, параболічне дзеркало на базі прольоту джерело-зразок, коліматор на базі прольоту зразок-детектор). Виміри проводилися у повітряному середовищі за кімнатної температури з фіксованою довжиною хвилі випромінювання 0,154 нм, що відповідає К-альфа лінії мідного анода рентгенівської трубки, у діапазоні значень кута ковзання 0,16–3,5 градусів. Відповідно, діапазон значень вектора розсіювання варіювався у межах 0,23–5 нм⁻¹.

Рефлектометричні криві аналізувалися за допомогою формалізму Паррата та генетичного алгоритму підгонки даних, реалізованих у пакеті Motif до програмного забезпечення IGOR Pro [29].

3. Результати та їх обговорення

Рефлектометричні криві рентгенівського розсіювання, отримані для двох багатошарових систем, наведені на рис. 1–4. Спочатку системи були проаналізовані як багатошарова структура (рис. 1, 3). Для того, аби експериментальним шляхом встановити діапазон векторів розсіювання, в межах якого працює квазіоднорідне наближення, рентгенівські рефлектометричні криві були апроксимовані моделлю однорідного шару (рис. 2, 4).

Стабільні підгонки були отримані в діапазоні векторів розсіювання, обмежених до 0,2 Å⁻¹. В більш ширшому діапазоні якість підгонки експериментальних даних моделлю однорідного шару є невдалою внаслідок наявності дифракційного піка від багатошарової системи ($q_z \sim 0,4 \text{ Å}^{-1}$), який не описується в рамках вибраної моделі. На рис. 2, 4 модельні криві зображені на всьому експериментально отриманому діапазоні векторів розсіювання. При цьому можна спостерігати позитивну кореляцію між значенням вектора розсіювання та розбіжністю моделі з експериментом. Як можна бачити, модель узгоджується з експериментом в діапазоні значень векторів розсіювання до $q_z \sim 0,17 \text{ Å}^{-1}$.

Зрозуміло, що монотонне наближення, екстрапольоване до позиції Брегівських піків багатошаро-

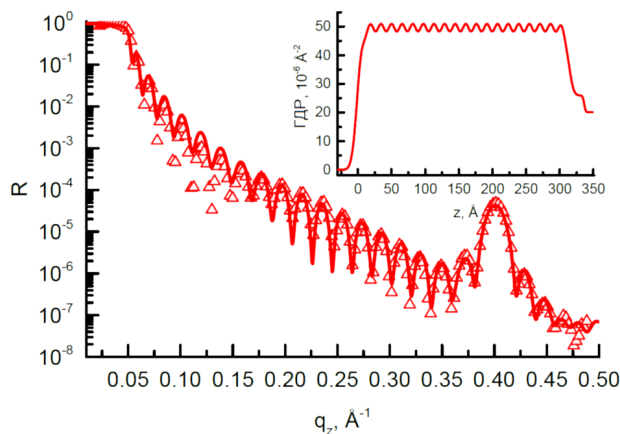


Рис. 1. Експериментальні криві рентгенівської рефлектометрії $R(q_z)$ (маркери) та їх модельні апроксимації (лінія) для багатошарової структури Ti 5Å/NiMo 10Å (20 повторень) на кремнієвій підкладці. Експериментальні дані аналізувалися за допомогою моделі багатошарової системи. На вставці наведений профіль густини довжини розсіяння рентгенівського випромінювання для даної багатошарової структури

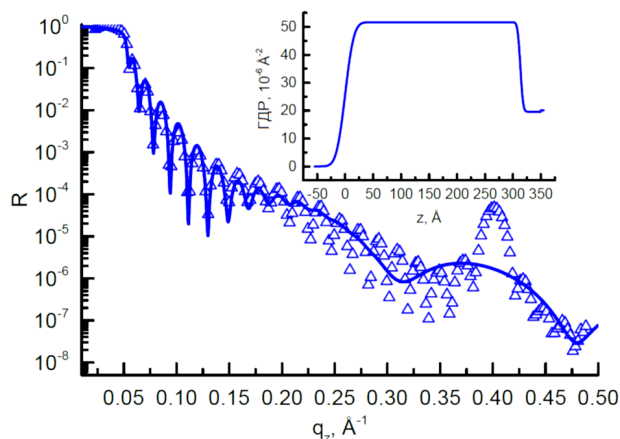


Рис. 2. Експериментальні криві рентгенівської рефлектометрії $R(q_z)$ (маркери) та їх модельні апроксимації (лінія) для багатошарової структури Ti 5Å/NiMo 10Å (20 повторень) на кремнієвій підкладці. Експериментальні дані аналізувалися за допомогою моделі квазіоднорідного наближення. На вставці наведений профіль густини довжини розсіяння рентгенівського випромінювання для даної багатошарової структури

рової системи (рис. 1, 3), не спостерігає періодичність з субнанометровим періодом у зв'язку з відсутністю у моделі періодичної багатошарової компоненти.

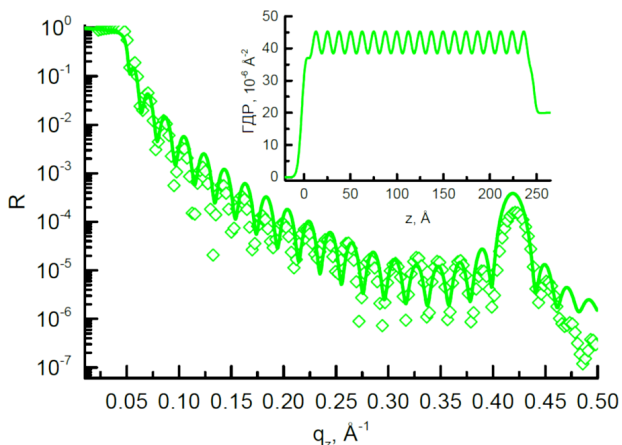


Рис. 3. Експериментальні криві рентгенівської рефлектометрії $R(q_z)$ (маркери) та їх модельні апроксимації (лінія) для багатошарової структури $\text{Ti } 7\text{Å}/\text{NiMo } 7\text{Å}$ (20 повторень) на кремнієвій підкладці. Експериментальні дані аналізувалися за допомогою моделі багатошарової системи. На вставці наведений профіль густини довжини розсіяння рентгенівського випромінювання для даної багатошарової структури

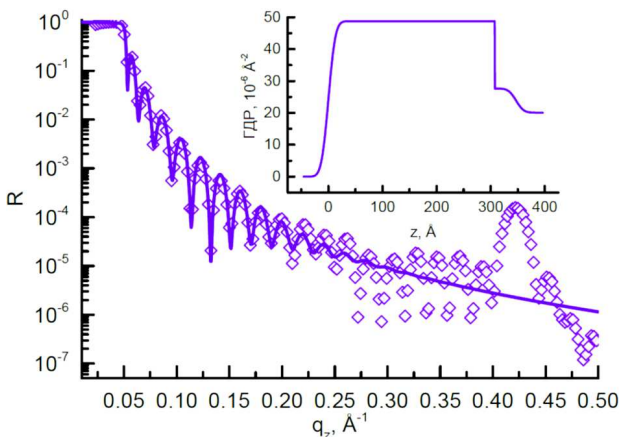


Рис. 4. Експериментальні криві рентгенівської рефлектометрії $R(q_z)$ (маркери) та їх модельні апроксимації (лінія) для багатошарової структури $\text{Ti } 7\text{Å}/\text{NiMo } 7\text{Å}$ (20 повторень) на кремнієвій підкладці. Експериментальні дані аналізувалися за допомогою моделі квазіоднорідного наближення. На вставці наведений профіль густини довжини розсіяння рентгенівського випромінювання для даної багатошарової структури

У такому випадку наявність дифракційного піка є паразитним ефектом для запропонованого методу, тому пропонується розміщати його за експериментальним діапазоном нейтронного рефлектоме-

тричного експерименту, який набагато коротший за рентгенівський, шляхом використання багатошарових систем Ti/NiMo з малим періодом. Протилежно є ситуація у випадках, коли багатошарові системи з великим періодом спроектовані таким чином, аби Бреґівський пік знаходився у експериментальному діапазоні нейтронної рефлектометрії (наприклад, супердзеркала [23, 30], GISANS [31, 32]).

Відхилення модельних кривих від експериментальних на рис. 1, 3 є наслідком суттєвого внеску компоненти міжшарової шорсткості у криві розсіювання, яка у дійсності має більш складну структуру, ніж модельна. Спрощена модель використовує лише один набір параметрів пар шарів Ti/NiMo та шорсткості між ними, який повторюється певну кількість разів. На користь цього також свідчить те, що однорідна модель краще описує початкові піки рефлектометричних кривих (рис. 2, 4), ніж “точна” багатошарова модель (рис. 1, 3). У зв’язку з цим, однорідне наближення є корисним в сенсі обробки потенційної еволюції рефлектометричних кривих, оскільки існує усереднена модель, яка ефективно описує експериментальні дані відносно початкового інтерфейсу. Для цього необхідно бути впевненими, що початковий інтерфейс залишається незмінним впродовж усього експерименту, а зміна рефлектометричної кривої спричинена саме появою нового тонкого шару, що і відбувається в розглянутому вище електрохімічному експерименті. Збільшення роздільної здатності при підгонці багатошарових систем потребує використання іншої більш складної моделі, яка б описувала тонку структуру багатошарової системи, що фактично є задачею, яка потребує значних розрахункових потужностей за рахунок різкого збільшення кількості параметрів.

Результати підгонки зібрані у табл. 1 та табл. 2. Узгодженої підгонки в повному експериментальному діапазоні не існує, оскільки рентгенівська рефлектометрія доволі чутлива до перехідних шарів за рахунок своєї високої роздільної здатності. У зв’язку з цим нами було введено додатковий дифузний перехідний шар між NiMo та Ti . При цьому, значення шорсткості стають співрозмірними з товщинами модельних шарів, результатом чого є збільшення ефективної товщини усього шару. Зазначимо, що систематичні відмінності

Таблиця 1. Параметри, які отримані з результатів підгонки експериментальних кривих рентгенівської рефлектометрії для [Ti 5Å/NiMo 10Å]₂₀ багатшарової системи з використанням двох моделей: багатшарової системи та однорідного наближення. ГДР та іГДР – дійсна та уявна складові густини довжини розсіяння рентгенівського випромінювання, відповідно

[Ti 5Å/NiMo 10Å] ₂₀				
Шар	Товщина, Å	ГДР × 10 ⁻⁶ Å ⁻²	іГДР × 10 ⁻⁶ Å ⁻²	Шорстк., Å
Багатшарова система				
Si	–	20,07	0,46	1,85
SiO ₂	21,34	25,9	1	4,49
Ti × 20	6,28	38,6	3	8,17
Перехід	2,99	49,8	2	3,65
Ni × 20	6,5	60,2	2	6,74
Повітря	–	0	0	–
χ ²	Повний діапазон	0,544	До 0,2 Å ⁻²	0,112
Однорідне наближення				
Si	–	20,07	0,46	0,01
SiO ₂	36,46	19,6	9	3,95
Моно	313,31	51,7	3	12,33
Повітря	–	0	0	–
χ ²	Повний діапазон	–	До 0,2 Å ⁻²	0,186

між рентгенівськими та нейтронними рефлектометричними вимірами для металевих двокомпонентних систем з титаном, розміщених на кремнієвій підкладці, розглядаються у [17]. Це є результатом введення до розгляду дифузних перехідних шарів, з метою покращення якості підгонки експериментальних даних рентгенівської рефлектометрії. Контрастна чутливість нейтронної та рентгенівської рефлектометрії до таких шарів різна, що пояснює спостережувані відмінності у параметрах інтерфейсу. Це є наслідком також потенційної наявності оксидного шару на поверхні кремнієвої підкладки. На практиці, доволі важко розділити внесок від цих двох ефектів. Саме тому, в цій роботі пропонується створення ефективної моделі, яка добре описує експериментальну рефлектометричну криву початкового інтерфейсу.

Таблиця 2. Параметри, які отримані з результатів підгонки експериментальних кривих рентгенівської рефлектометрії для [Ti 7Å/NiMo 7Å]₂₀ багатшарової системи з використанням двох моделей: багатшарової системи та однорідного наближення. ГДР та іГДР – дійсна та уявна складові густини довжини розсіяння рентгенівського випромінювання, відповідно

[Ti 7Å/NiMo 7Å] ₂₀				
Шар	Товщина, Å	ГДР × 10 ⁻⁶ Å ⁻²	іГДР × 10 ⁻⁶ Å ⁻²	Шорстк., Å
Багатшарова система				
Si	–	20,07	0,46	33,81
SiO ₂	7,62	22,1	5	3,39
Ti × 20	8,12	35,8	2	1,45
Перехід	1,23	38,2	3	3,43
Ni × 20	5,72	64,0	5	4,99
Повітря	–	0	0	–
χ ²	Повний діапазон	0,137	До 0,2 Å ⁻²	0,149
Однорідне наближення				
Si	–	20,07	0,46	11,11
SiO ₂	39,41	27,6	0,5	0,01
Моно	307,72	48,8	0,5	10,20
Повітря	–	0	0	–
χ ²	Повний діапазон	–	До 0,2 Å ⁻²	0,008

Модель є незмінною під час еволюції інтерфейсу за рахунок електрохімічного осадження на його поверхні нового шару.

4. Висновки

В роботі наведено спосіб підвищення чутливості методу рентгенівської та нейтронної рефлектометрії при дослідженні приповерхневих шарів рідинних систем. З цією метою були досліджені тестові багатшарові однорідні системи з малим періодом (~1 нм – сучасна межа магнетронного напилення), для яких можливе використання квазіоднорідного наближення. Використання в проведеному експерименті Ni/Ti систем дозволило у широкому діапазоні варіювати ефективну густину довжини розсіяння випромінювання в рентгенівському та нейтронному рефлектометричному експери-

менті шляхом зміни відношення товщин шарів, що і показано в даній роботі на прикладі експериментів з електрохімічними інтерфейсами на металевих електродах. Це дозволило використання квазіоднорідного наближення при аналізі кривих рентгенівської та нейтронної рефлектометрії з метою оптимізації початкового інтерфейсу задля максимізації рефлектометричного сигналу від досліджуваних шарів. В рентгенівському рефлектометричному експерименті, проведеному на двох багатшарових системах, спостерігалось узгодження експериментальних даних з похибкою 5% з моделлю квазіоднорідного наближення в діапазоні векторів розсіювання до $0,17 \text{ \AA}^{-1}$. У випадку нейтронної рефлектометрії значення границі практично застосовного діапазону векторів розсіювання очікується меншим, що зумовлено існуючою відмінністю між нейтронною та рентгенівською рефлектометрією.

Ця робота була підтримана проектом VEGA 2/0043/21, MODEX (ITMS2014+:313011T548) за підтримки Операційної програми інтегрованої інфраструктури (ОПІ), що фінансується ЄФРР і Словацьким агентством досліджень і розвитку за контрактом № APVV-15-0453 (M-VISION).

- V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almasy, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus. Interaction of mono-carboxylic acids in benzene studied by small-angle neutron scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **337** (1–3), 91 (2009).
- O.A. Kuzyma, T. Kyrey, M.V. Avdeev, M.V. Korobov, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov. Nonreversible solvatochromism in N-methyl-2-pyrrolidone/toluene mixed solutions of fullerene C60. *Chem. Phys. Lett.* **556**, 178 (2013).
- L. Melnikova, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, L. Almasy, O.I. Ivankov, L.A. Bulavin, Z. Mitroova, P. Kopcansky. Effect of iron oxide loading on magnetoferritin structure in solution as revealed by SAXS and SANS *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **123**, 82 (2014).
- O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, A.Y. Vul, A.T. Dideikin, M.V. Avdeev. Small-angle scattering from polydisperse particles with a diffusive surface. *J. Applied Crystallography* **47**, 642 (2014).
- V.I. Petrenko, O.P. Artykulnyi, L.A. Bulavin, L. Almasy, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, N.A. Grigoryeva, L. Vekas, P. Kopcansky, M.V. Avdeev. On the impact of surfactant type on the structure of aqueous ferrofluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **541**, 222 (2018).
- J. Penfold, R.K. Thomas, H.H. Shen. Adsorption and self-assembly of biosurfactants studied by neutron reflectivity and small angle neutron scattering: Glycolipids, lipopeptides and proteins. *Soft Matter* **8**, 578 (2012).
- J. Penfold, R.K. Thomas. Neutron reflectivity and small angle neutron scattering: An introduction and perspective on recent progress. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* **19**, 198 (2014).
- G. Fragneto. Neutrons and model membranes. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **213**, 327 (2012).
- A. Junghans, E.B. Watkins, R.D. Barker, S. Singh, M.J. Waltman, H.L. Smith, L. Pocivavsek, J. Majewski. Analysis of biosurfaces by neutron reflectometry: From simple to complex interfaces. *Biointerphases* **10**, 019014 (2015).
- Y. Gerelli. Applications of neutron reflectometry in biology. *EPJ Web of Conferences* **236**, 04002 (2020).
- A.J. Armstrong, T.M. McCoy, R.J.L. Welbourn, R. Barker, J.L. Rawle, B. Cattoz, P.J. Dowding, A.F. Routh. Towards a neutron and X-ray reflectometry environment for the study of solid-liquid interfaces under shear. *Scientific Rep.* **11**, 1 (2021).
- W.L. Chen, R. Cordero, H. Tran, C.K. Ober. 50th anniversary perspective: Polymer brushes: novel surfaces for future materials. *Macromolecules* **50**, 4089 (2017).
- V.I. Petrenko, Ye.N. Kosiachkin, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev. Optimization of the initial interface configuration for in-situ neutron reflectometry experiments. *J. Surf. Investigation* **14**, 215 (2020).
- D.M. Itkis, J.J. Velasco-Velez, A. Knop-Gericke, A. Vyalikh, M.V. Avdeev, L.V. Yashina. Probing of electrochemical interfaces by photons and neutrons in operando. *ChemElectroChem* **2**, 1427 (2015).
- J.A. Dura, E.D. Rus, P.A. Kienzle, B.B. Maranville. Nanolayer analysis by neutron reflectometry. *Nanolayer Research*, 155 (2017).
- M.V. Avdeev, I.A. Bobrikov, V.I. Petrenko. Neutron methods for tracking lithium in operating electrodes and interfaces. *Phys. Sci. Rev.* **3**, 20170157 (2018).
- E.D. Rus, J.A. Dura. In situ neutron reflectometry study of solid electrolyte interface (sei) formation on tungsten thin-film electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 47553 (2019).
- C.H. Lee, J.A. Dura, A. LeBar, S.C. DeCaluwe. Direct, operando observation of the bilayer solid electrolyte interphase structure: Electrolyte reduction on a non-intercalating electrode. *J. Power Sources* **412**, 725 (2019).
- M.V. Avdeev, A.A. Rulev, E.E. Ushakova, Ye.N. Kosiachkin, V.I. Petrenko, I.V. Gapon, E.Yu. Kataev, V.A. Matveev, L.V. Yashina, D.M. Itkis. On nanoscale structure of planar electrochemical interfaces metal/liquid lithium ion electrolyte by neutron reflectometry. *Appl. Surf. Sci.* **486**, 287 (2019).
- Y.N. Kosiachkin, I.V. Gapon, A.A. Rulev, E.E. Ushakova, D. Merkel, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev, D.M. Itkis. Structural studies of electrochemical interfaces with liquid electrolytes using neutron reflectometry: Experimental aspects. *J. Surf. Investigation* **15** (4), 787 (2021).

21. M.V. Avdeev, A.A. Rulev, V.I. Bodnarchuk, E.E. Ushakova, V.I. Petrenko, I.V. Gapon, O.V. Tomchuk, V.A. Matveev, N.K. Pleshanov, E.Yu. Kataev, L.V. Yashina, D.M. Itkis. Monitoring of lithium plating by neutron reflectometry. *Appl. Surf. Sci.* **424**, 378 (2017).
22. V.I. Petrenko, Ye.N. Kosiachkin, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev. On enhancement of the adsorption-layer effect at the metallic electrode? Liquid electrolyte interface in specular neutron reflectometry experiments. *J. Surf. Investigation* **12** (4), 651 (2018).
23. T. Veres, L. Cser, V. Bodnarchuk, V. Ignatovich, Z.E. Horvath, B. Nagy. Investigation of periodic Ni–Ti multilayers. *Thin Solid Films* **540**, 69 (2013).
24. N.S. Yadavalli, D. Korolkov, J.F. Moulin, M. Krutyeva, S. Santer. Probing opto-mechanical stresses within azobenzene-containing photosensitive polymer films by a thin metal film placed above. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 11333 (2014).
25. C.K. Kalonia, F. Heinrich, J.E. Curtis, S. Raman, M.A. Miller, S.D. Hudson. Protein adsorption and layer formation at the stainless steel – solution interface mediates shear-induced particle formation for an IgG1 monoclonal antibody. *Molecular Pharmaceutics* **15**, 1319 (2018).
26. M.H. Wood, S.M. Clarke. Neutron reflectometry for studying corrosion and corrosion inhibition. *Metals* **7**, 304 (2017).
27. P. Hrubovcak, E. Dushanov, T. Kondela, O. Tomchuk, Kh. Kholmurodov, N. Kucerka. Reflectometry and molecular dynamics study of the impact of cholesterol and melatonin on model lipid membranes. *Europ. Biophys. J.* **50**, 1025 (2021).
28. R. Kovacs-Mezei, Th. Krist, Zs. Revay. Non-magnetic supermirrors produced at Mirrotron Ltd. *Nucl. Instr. Methods A* **586**(1), 51 (2008).
29. A. Nelson. Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *J. Appl. Cryst.* **39**, 273 (2006).
30. I. Carron, V. Ignatovich. Algorithm for preparation of multilayer systems with high critical angle of total reflection. *Phys. Rev. A* **67**, 043610 (2003).
31. H. Frielinghaus, M. Gvaramia, G. Mangiapia, S. Jaksch, M. Ganeva, A. Koutsioubas, S. Mattauch, M. Ohl, M. Monkenbusch, O. Holderer. New tools for grazing incidence neutron scattering experiments open perspectives to study nano-scale tribology mechanisms. *Nucl. Instr. Meth. A* **871**, 72 (2017).
32. R. Maruyama, T. Bigault, T. Saerbeck, D. Honecker, K. Soyama, P. Courtois. Coherent magnetization rotation of a layered system observed by polarized neutron scattering under grazing incidence geometry. *Crystals* **9**, 383 (2019).

Одержано 02.05.23

Y. Kosiachkin, L.A. Bulavin, P. Kopcansky

DEVELOPMENT OF NEUTRON REFLECTOMETRY OF SURFACE LAYERS OF LIQUID SYSTEMS

In order to develop the methods of neutron and X-ray reflectometries for the study of surface layers of liquid systems, a method of increasing the sensitivity of the reflectometric experiment to the appearance and evolution of near-surface layers is proposed. Therefore, Ni/Ti multilayered heterostructures are tested regarding for the practical applicability of the quasi-homogeneous approach with varying effective scattering length density of thin (thickness <100 nm) metal films in X-ray reflectometry experiments on the example of electrochemical interfaces. The structures with extremely low thickness of the Ni/Ti bilayer with different thickness ratios of Ni- and Ti-sublayers are synthesized by magnetron sputtering. Specular reflectivities of X-rays from the heterostructures are analyzed to conclude about the limits of the quasi-homogeneous approximation.

Keywords: thin films, multilayered structures, neutron reflectometry, X-ray reflectometry, electrochemical interfaces, signal optimization.