



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNI – MATEMATIČKI FAKULTET

Poslijediplomski sveučilišni studij kemija

Smjer: Anorganska i strukturna kemija

**RASPRAŠENJE X–ZRAKA POD MALIM KUTOM UZ
MALI UPADNI KUT (GISAXS): ISTRAŽIVANJE
NANOSTRUKTURIRANIH POLIMERNIH FILMOVA**

Ivana Periša

Kemijski seminar 1

Müller – Buschbaum, P., *Anal Bioanal Chem* **376** (2003) 3–10.

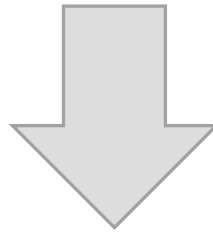
Zagreb, 2021.

- tanki površinski slojevi – debljine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara
 - periodički višeslojevi, kvantne žice, kvantne točke, nanocjevčice
 - metalni, poluvodički, izolatorski, polimerni
 - funkcionalnost ovisna o mikro- ili nano- strukturno-morfološkim karakteristikama

- korištenje rendgenskog zračenja zbog tri bitna razloga:
 1. valna duljina
 2. nedestruktivnost metoda
 3. nelokalna proba

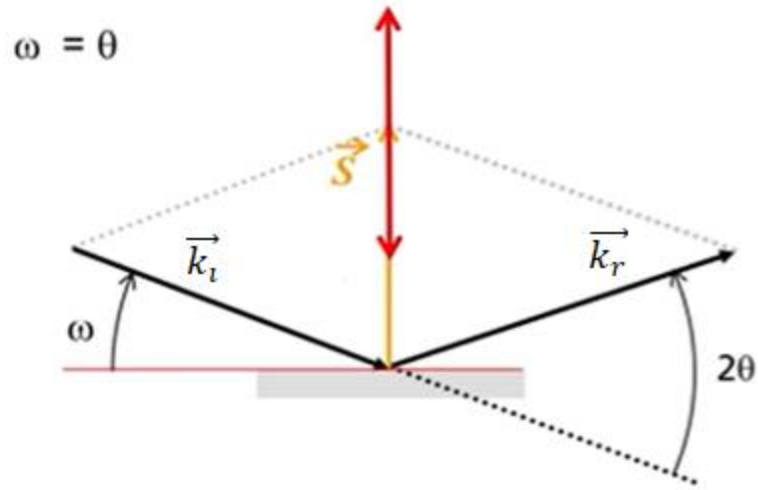
- GISAXS tehnika
 - nedestruktivna, brza, s dubinskim razlučivanjem od nekoliko desetaka nanometara
 - izvrsna nadopuna direktnim tehnikama površinske analize
 - 1989. godina Joann Levine

- Rendgenska reflektometrija (XRR, *X-Ray Reflectometry*)
- mapiranje difuznog raspršenja
- Raspršenje pod malim kutom (SAXS, *Small angle X-ray scattering*)

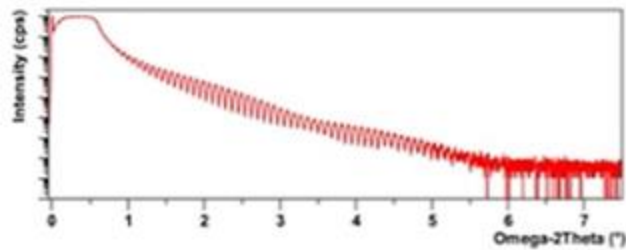


Raspršenje pod malim kutom uz mali upadni kut
(GISAXS, *Grazing incidence Small-angle X-ray scattering*)

- Rendgenska reflektometrija (XRR, *X-Ray Reflectometry*)

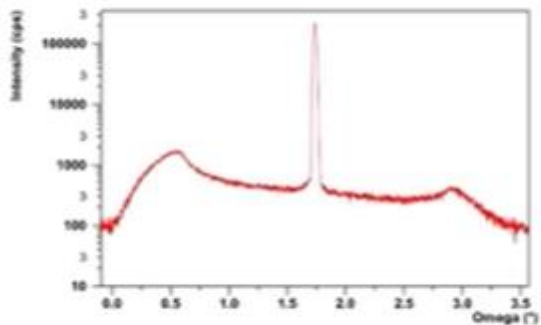
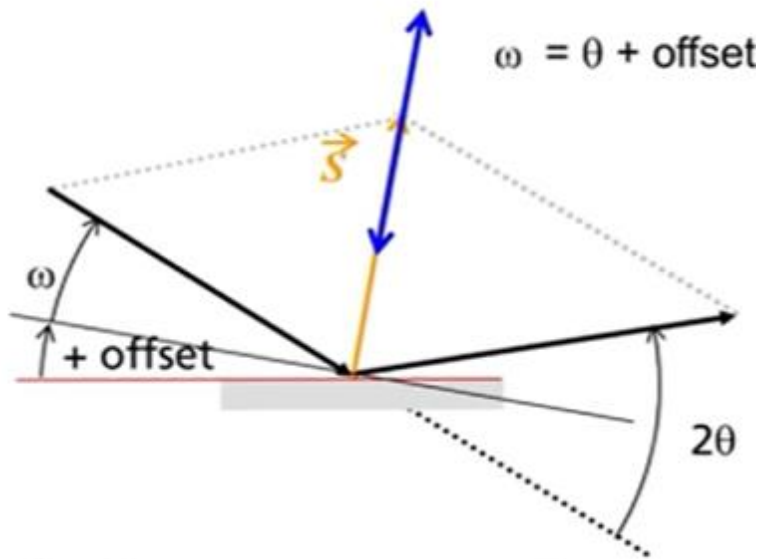


- $\vec{S} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$
- spekularna refleksija – svaka dodirna površina s razlikom u elektronskoj gustoći
- uzorak se ispituje samo u smjeru vektora raspršenja

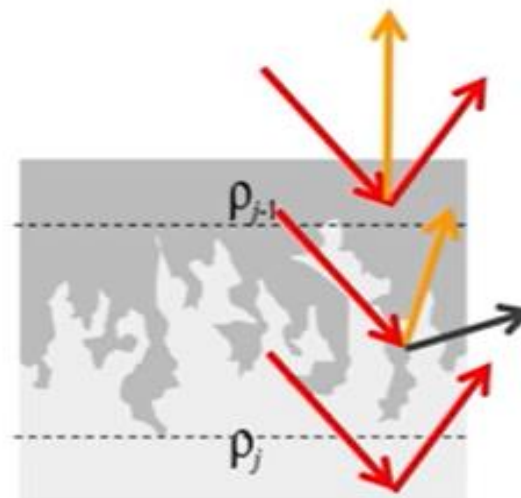


Spekularni sken

- mapiranje difuznog raspršenja

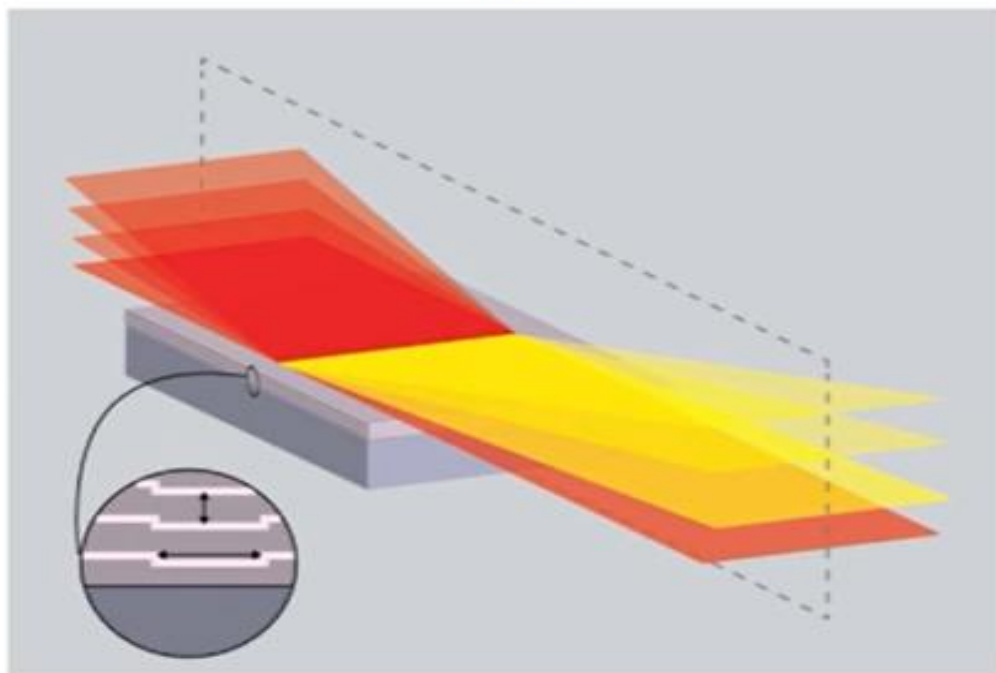


Nespekularni seken (*Off spekular*)

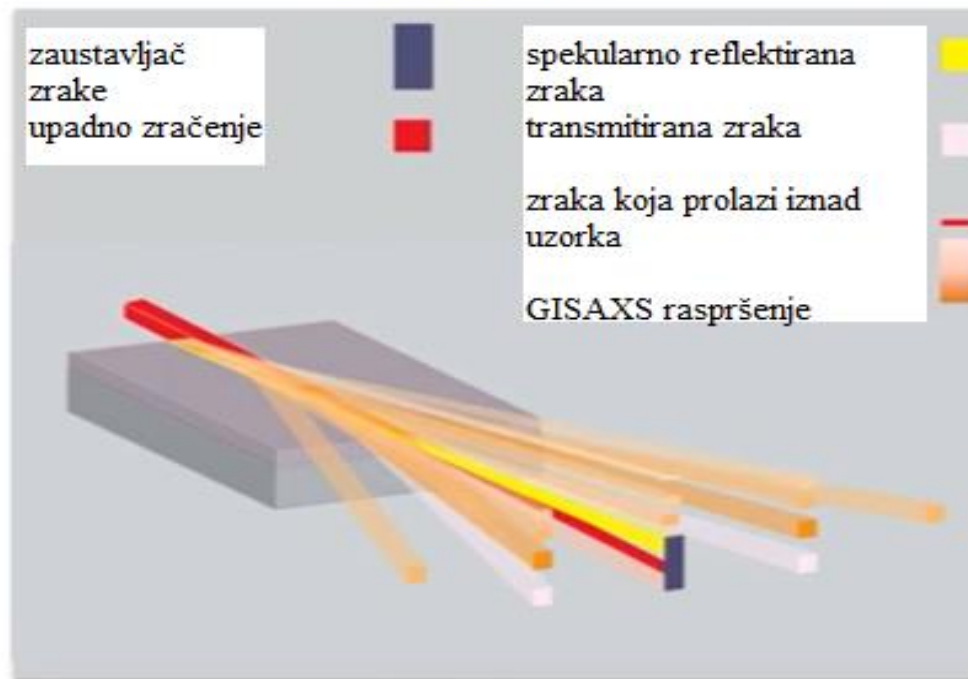


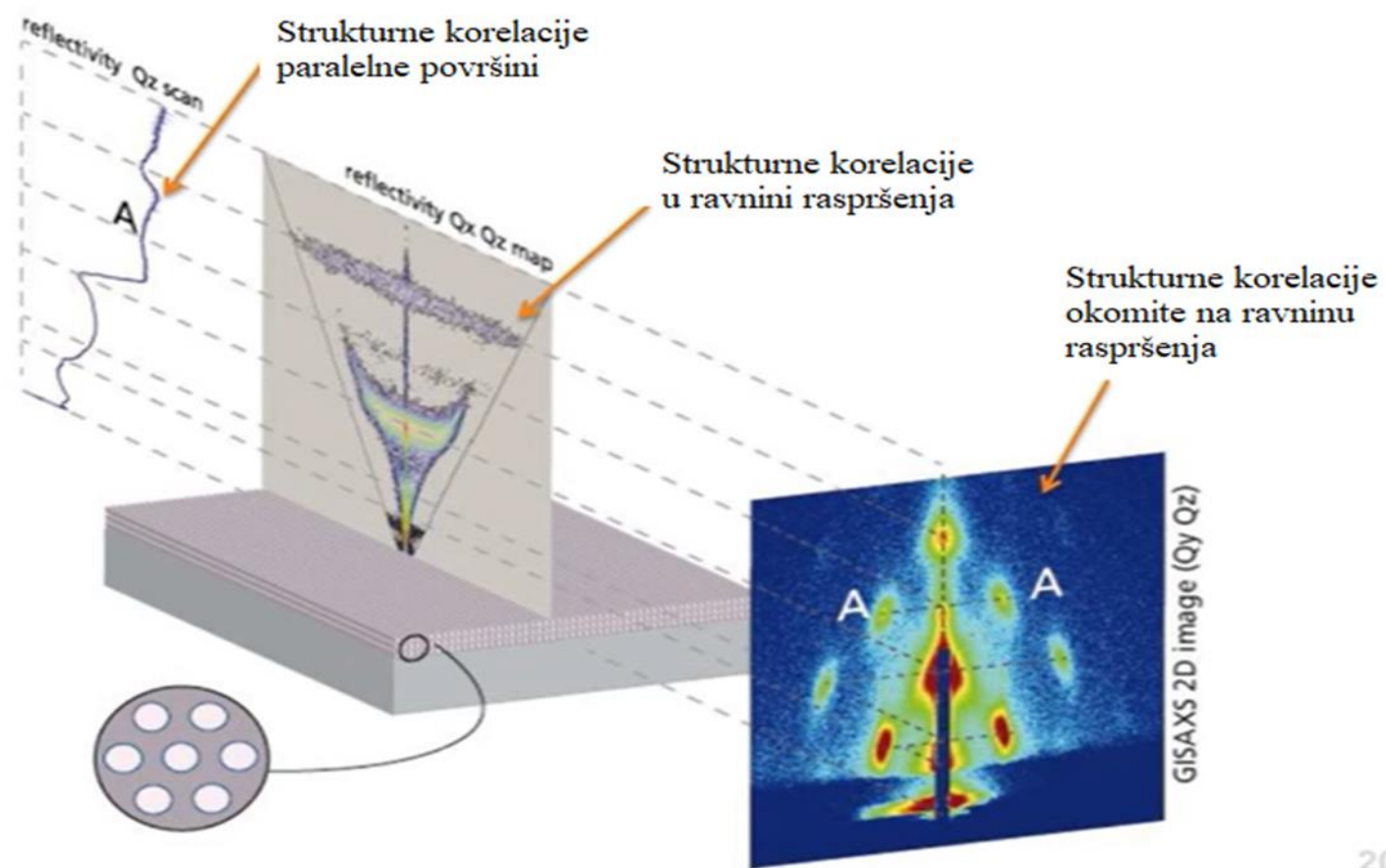
- pravilni slojevi – X-zrake se raspršuju spekularno
- nepravilni slojevi – X-zrake se difuzno raspršuju (spekularno i nespekularno)

XRR



GISAXS





- modifikacije u odnosu na difrakciju X-zraka (XRD):
 - skeniraju se kutovi bliski 1°
 - mali upadni kut u odnosu na površinu uzorka

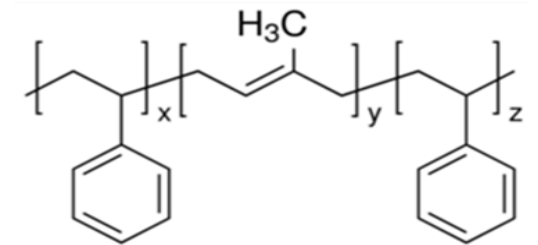
- primjena:
 - određivanje podataka o obliku i prosječnoj veličini nanočestica, raspodjeli veličine, prosječnoj udaljenosti i volumnom udjelu nanočestica u uzorku, hrapavosti površine, obliku i veličini otoka na površini...

- sinkrotronsko zračenje – koherentnost, pulsna vremenska strukturiranost, definirana polarizacija snopa, široko frekventno područje zračenja

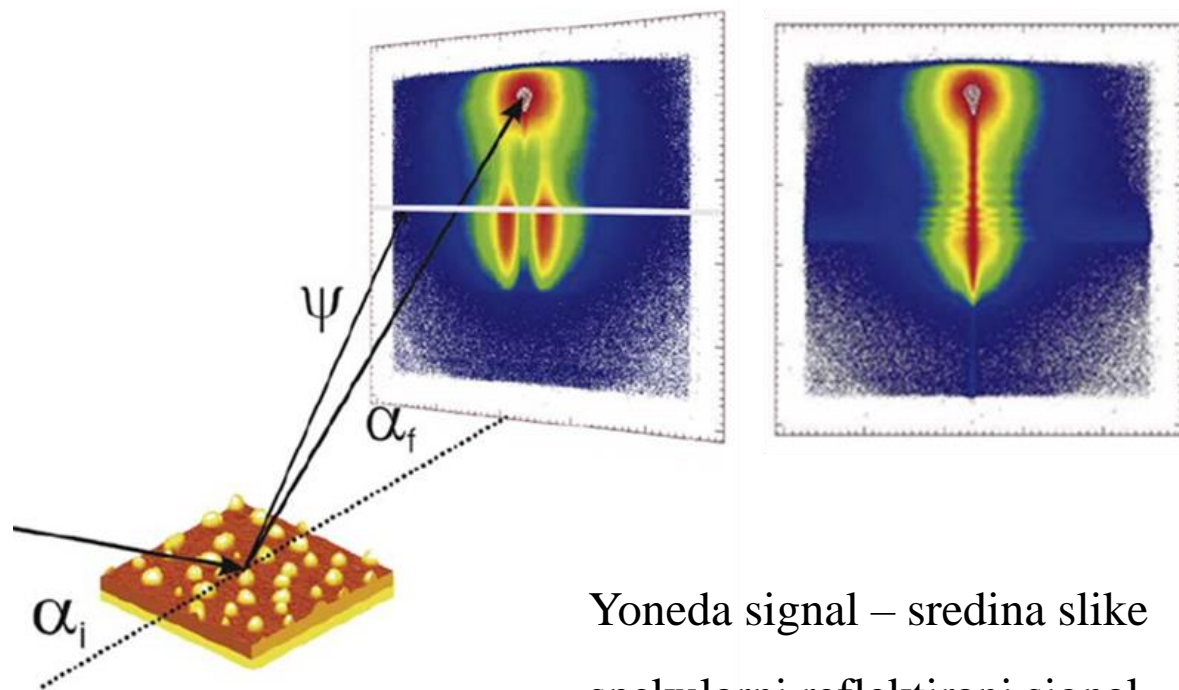
- nedostatci:
 - analiza dobivenih mjerenja
 - recipročni prostor
 - napuštanje kinematičke teorije

Analiza diblok kopolimernog tankog filma GISAXS tehnikom

- poli(stiren–blok–izopren) diblok kopolimerni filmovi (P(S–b–I)) na Si podlozi; „tanki” i „debeli film”
- struktura izmjeničnih lamela
- BW4 linija snopa (Hamburg)
- dvije različite udaljenosti između uzorka i detektora: 1.9m GISAXS i 12.8m GIUSAXS
- izravni snop zračenja nije sniman detektorom
- spekularni reflektirani vrh zaštićen zaustavljačem snopa

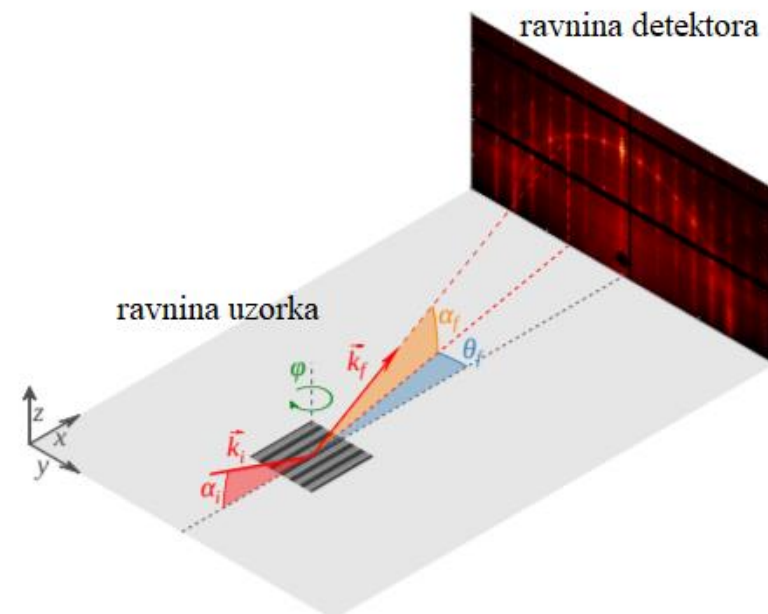


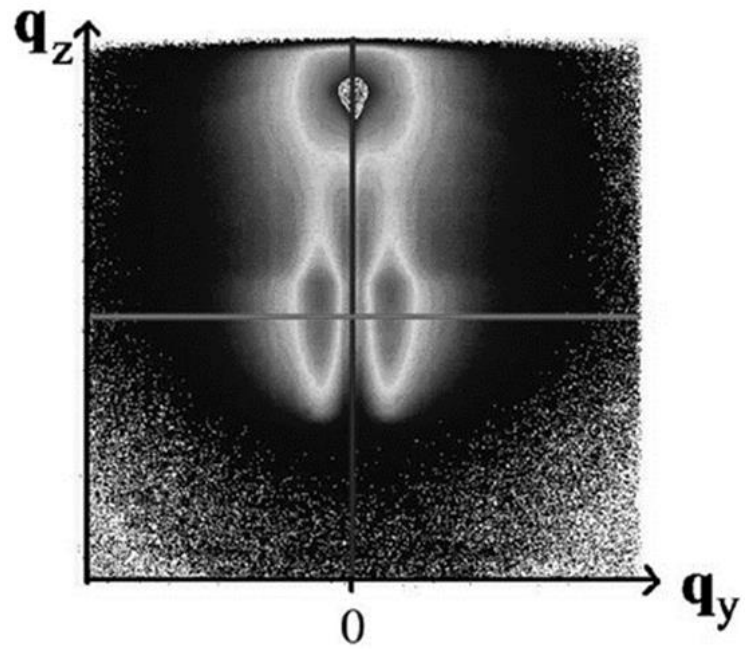
Karakteristični presjeci



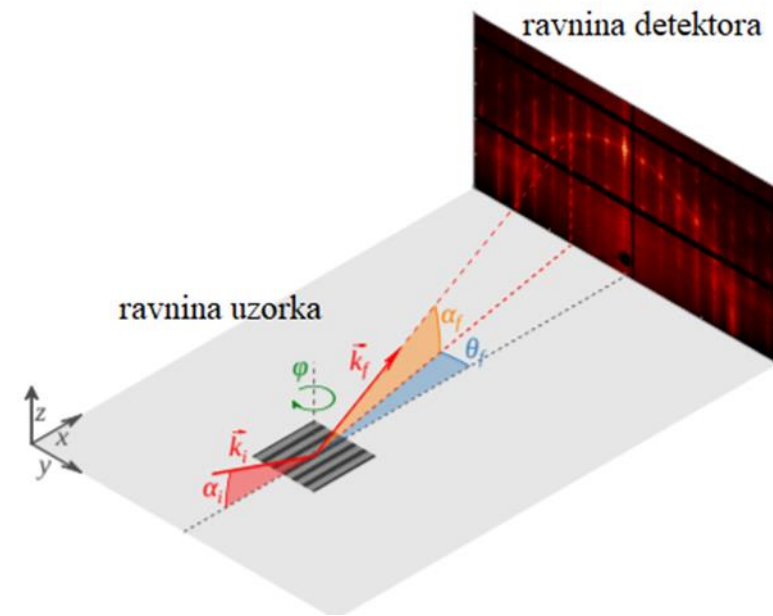
Yoneda signal – sredina slike

spekularni reflektirani signal – vrh slike



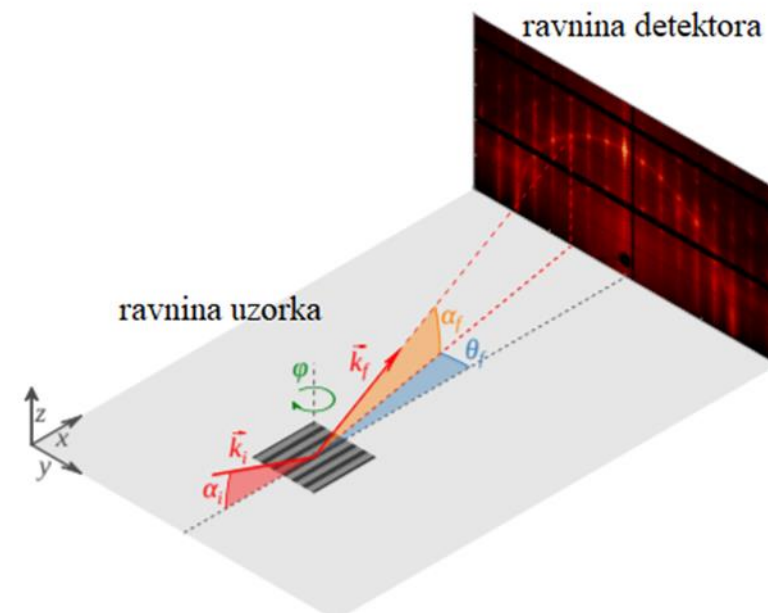
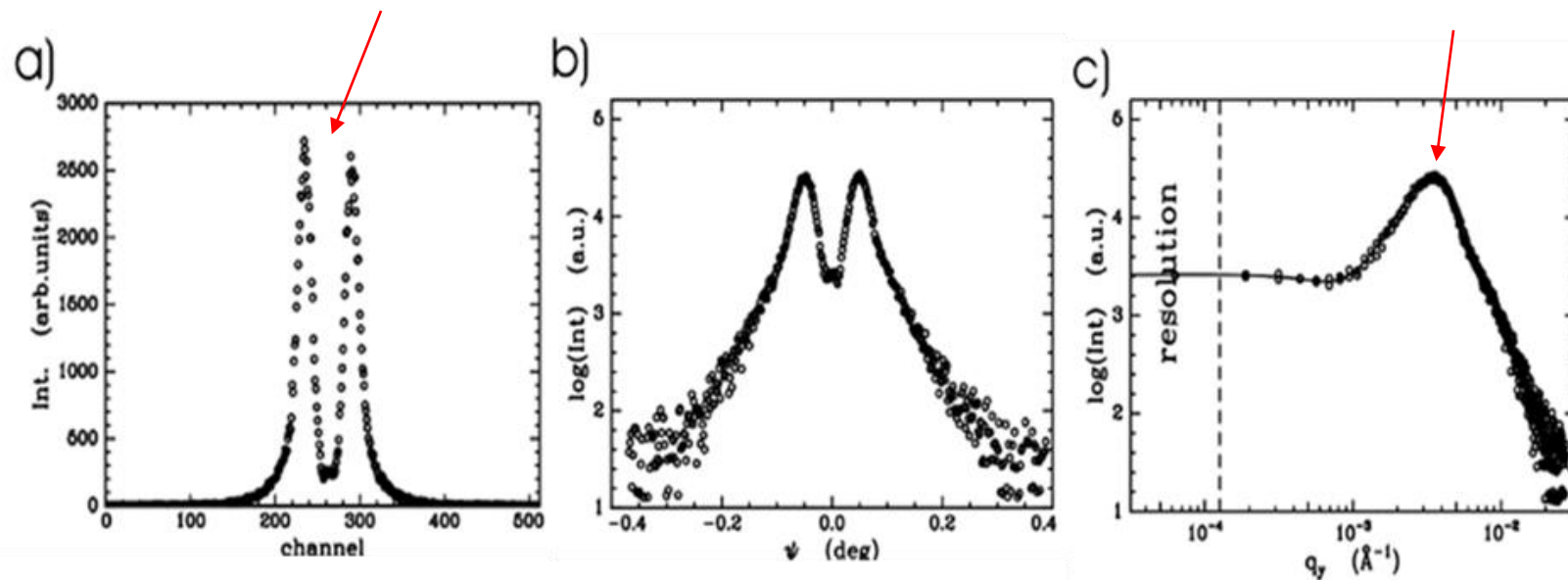


- horizontalni dio pri q_z konstantno
- vertikalni dio pri q_y konstantno



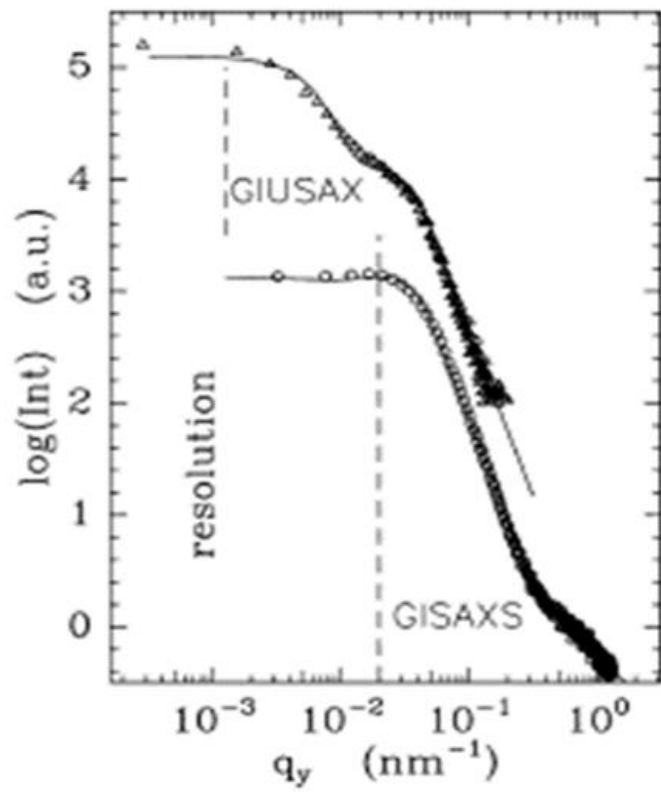
„Izvan ravninski” (*Out-of-plane*) skenovi

horizontalni dio pri q_z konstantno (ovisi o q_y)



Bornova aproksimacija izobličenog vala (DWBA)

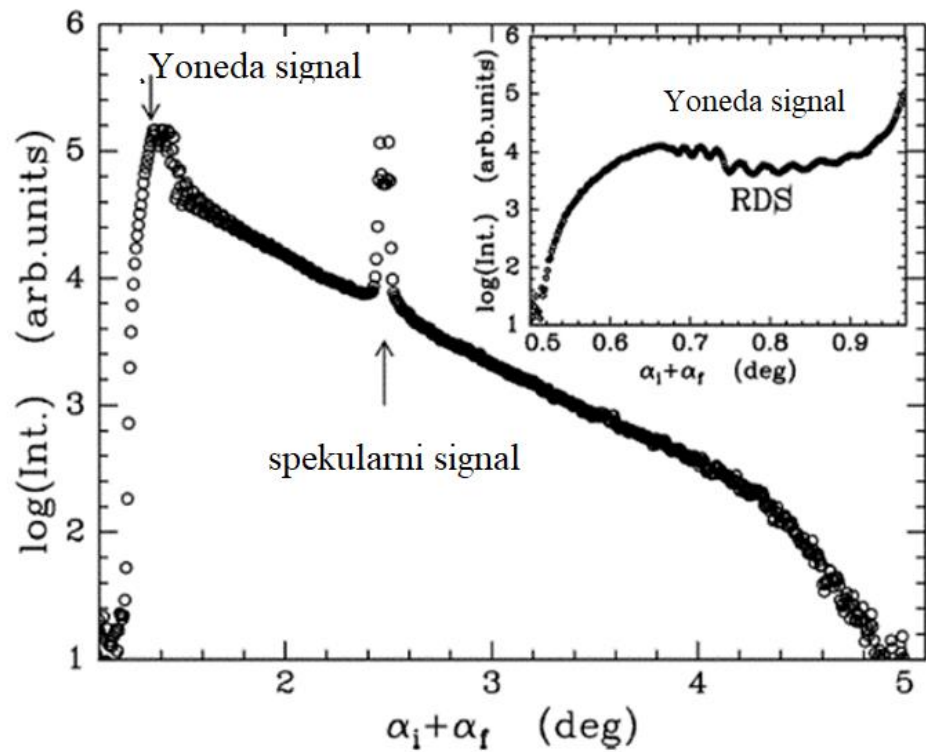
$$\xi = 182 \pm 8 \text{ nm}$$



$$\xi = 790 \pm 50 \text{ nm}$$

Detektor skenovi

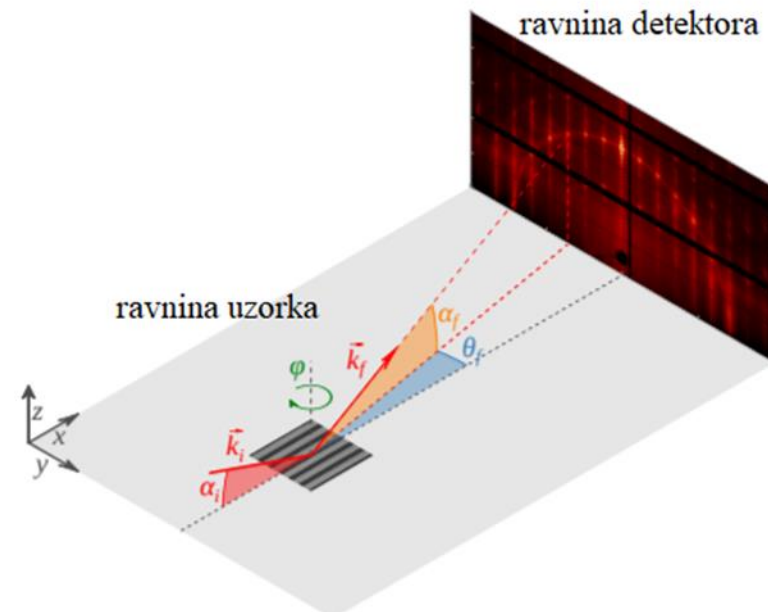
vertikalni dio pri q_y konstantno (ovisi o q_z)



površinske korelacije

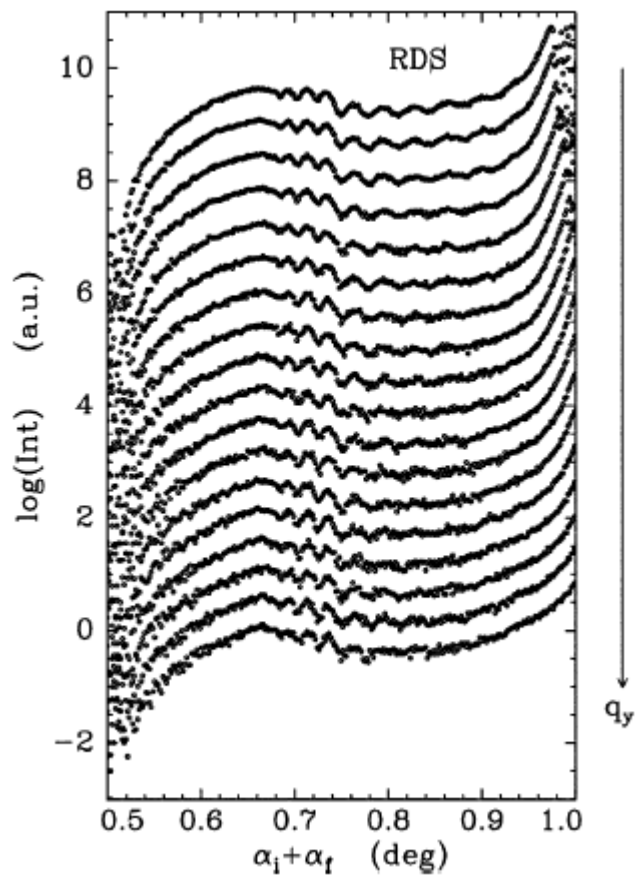
$$\Delta q_z = 2\pi/d_{corr}$$

$$d_{corr} = 290\text{nm}$$

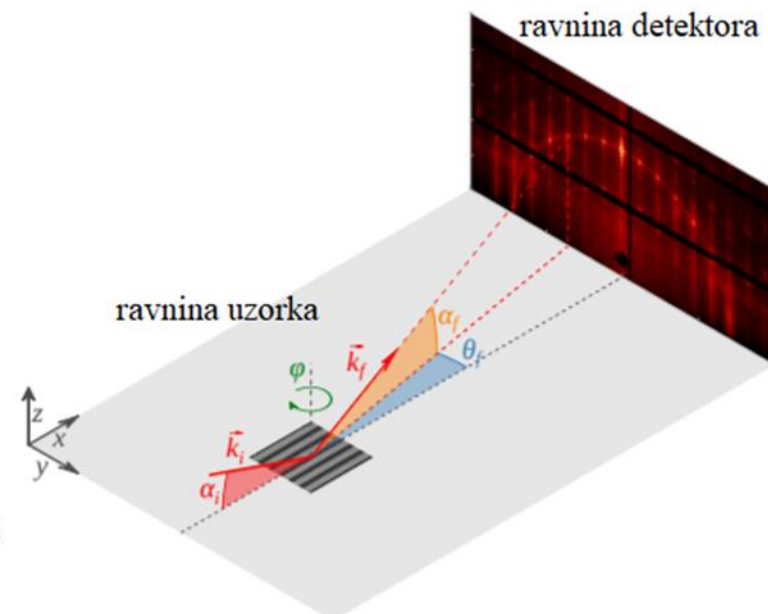
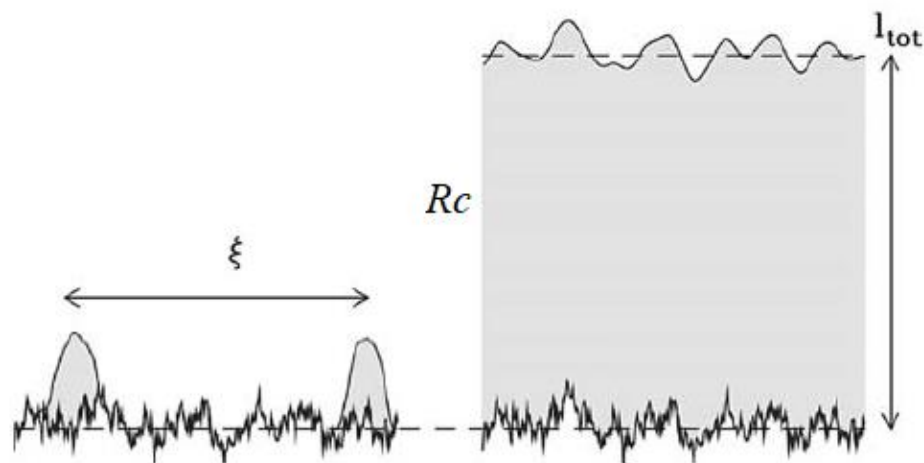


Skenovi „izvan detektora” (*Off-detector*)

vertikalni dio pri $q_y \neq 0$



$$R_c = 293\text{nm}$$



Zaključak

- GISAXS analizom (P(S–b–I)) diblok kopolimernog „tankog” filma utvrđeno je da prilikom formiranja filma nastaju površinske strukture orijentirane paralelno površini, odnosno skeniranjem izvan ravnine dobiveni su rezultati usporedivi AFM analizi. Dobivena je najistaknutija površinska udaljenost $\zeta = 182 \pm 8$ nm.
- GISAXS analizom (P(S–b–I)) diblok kopolimernog „debelog” filma utvrđeno je da nije prisutna površinska struktura. Stoga se kod AFM–a vizualizira samo glatka površina bez značajnih karakteristika. Skeniranje izvan ravnine daje unutarnju strukturu paralelnu s površinom. Ovu unutarnju strukturu možemo shvatiti kao raspored lamela koje se razlikuju po svojoj orijentaciji. Dobivena je najistaknutija površinska udaljenost $\zeta = 790 \pm 50$ nm.
- Detektor sken pokazao je prisutnost korelacije između podloge i površine diblok kopolimera.
- Iz skenova izvan detektora dobiva se dio prenesenog spektra hrapavosti.
- Na temelju prikazanog istraživanja možemo zaključiti da je GISAXS tehnika vrlo napredna i pogodna tehnika raspršenja za istraživanje polimernih filmova.

Hvala na pažnji!
