



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNI – MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Ivana Periša

Studentica 1. godine Poslijediplomskog sveučilišnog studija, KEMIJA

smjer, ANORGANSKA I STRUKTURNA KEMIJA

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

Kemijski seminar I

Izrađen prema:

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

Zagreb, 2021.

1. UVOD	1
2. DIBLOK KOPOLIMERNI TANKI FILMOVI.....	2
3. RASPRŠENJE RENDGENSKOG ZRAČENJA POD MALIM KUTOM UZ MALI UPADNI KUT (GISAXS)	4
3.1. Princip metode.....	6
3.2. Eksperimentalna GISAXS postavka.....	8
3.3. Primjer GISAXS analize–analiza diblok kopolimernog tankog filma	9
3.3.1. Karakteristični „rezovi“	10
3.3.2. „Izvan ravninski“ (<i>Out-of-plane</i>) skenovi.....	11
3.3.3. Detektor skenovi.....	14
3.3.4. Skenovi „izvan detektora“ (<i>Off-detector</i>).....	15
4. ZAKLJUČAK	17
5. LITERATURA	18

1. UVOD

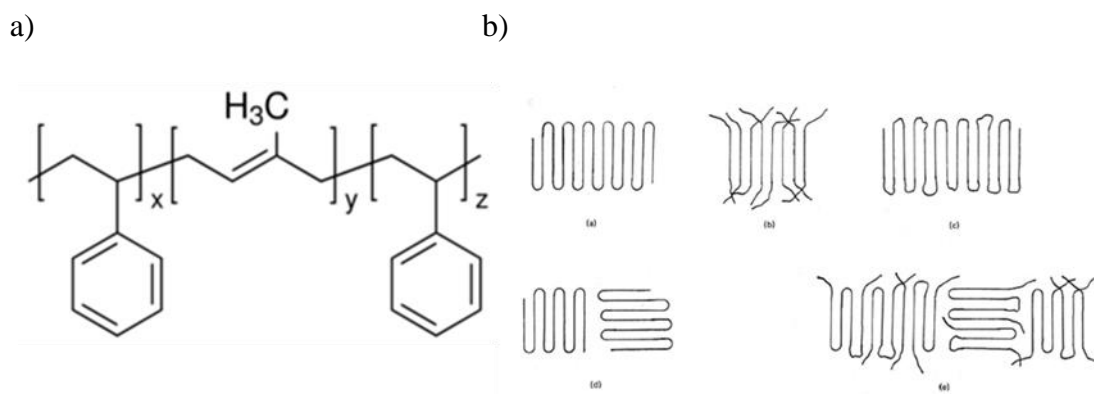
Tankim nanostrukturama izgrađenim od polimernih materijala danas je posvećen veliki interes. Naglasak se stavlja na njihovu primjenu. Neki od primjera naprednih nanostrukturiranih materijala su kvantne točke, nanožice, nanoslojevi i nanocjevčice. Svojstva materijala na nanoskali značajno se razlikuju od svojstava istih makroskopskih materijala. Nova svojstva ovakvih materijala proizlaze iz smanjena njihove veličine i iz raznih površinskih efekata. Njihova kontrolirana proizvodnja temelji se na napretku u razvoju različitih tehnika analize. Površina nanostrukturiranih polimernih filmova najčešće se analizira mikroskopom atomskih sila (AFM) te se time dobiva realna vizualizacija njihove površinske topografije. Dok se za naprednu statističku analizu koriste tehnike raspršenja rendgenskog zračenja. Rendgensko zračenje primjenjuje se zbog valne duljine koja je reda međuatomskih udaljenosti, nedestruktivnosti metode i nelokalne probe.

Jedna od takvih tehnika je tehnika raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutom uz mali upadni kut (GISAXS). GISAXS tehnika relativno je nova metoda analize koja daje uvid u strukturu i morfologiju tankih filmova i površina. Karakterizira ju velika brzina, nedestruktivnost, dobra statistika i velika površinska osjetljivost. Prilikom izvođenja GISAXS eksperimenata visok je zahtjev za kolmilacijom te se kao izvor rendgenskog zračenja koristi sinkrotronski izvor. Posebno kada je riječ o istraživanju polimernih filmova koji se za razliku od metala, poluvodiča i keramike slabo raspršuju rendgenskim zračenjem (X-zračenjem).

Mogućnosti istraživanja GISAXS analizom prikazane su na primjeru istraživanja kopolimernog filma izgrađenog od dva polimera povezana kovalentnom vezom („diblok“). Kemijska veza između dva nemješljiva polimera daje dobro uređenu strukturu koja je na „bulk“ razini jako detaljno istražena. Kako bi se smanjio broj energetski nepovoljnih interakcija između dva polimera, oni se sintetiziraju na nanoskali. Za simetrične diblok kopolimere u kojima oba polimera zauzimaju jednake volumene preferirana je lamelarna orijentacija. Za razliku od „bulk“ materijala, u ovom slučaju interakcije sa obje strane granice utječu na morfologiju kao i na lamelarnu orijentaciju. Analiziran je tanki film diblok polistiren– blok– poliizopren (P(S–b–I)) kopolimera. Filmovi su pripremljeni rotirajućom (*spin coating*) tehnikom te su dobivene različite debljine koje su međusobno uspoređivane.¹

2. DIBLOK KOPOLIMERNI TANKI FILMOVI

Polistiren je plastomer linearnih makromolekula. Njegove makromolekule sastoje se od niza $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ponavljajućih jedinica. Dobiva se polimerizacijom stirena, industrijski radikalnom polimerizacijom, procesima u masi, suspenziji i emulziji te laboratorijski uz Ziegler–Natta inicijatore. Izvrсна toplinska postojanost i dobra električna izolacijska svojstva omogućuju njegovu primjenu u obliku smjesa s drugim polimerima. Poliizopren je skupni naziv za polimere dobivene polimerizacijom stirena. Polimerizacijom se dobivaju četiri izomera. Zastupljenost pojedinog izomera ovisi o mehanizmu same polimerizacije. Dvije su karakteristične reakcije dobivanja: polimerizacija u otopini uz titanove katalizatore i polimerizacija u otopini uz pomoć alkil–litija kao inicijatora. Poliizopreni dobiveni ovim metodama bitno se razlikuju u reološkim svojstvima. Karakterizira ih dobra otpornost na zamor materijala i dobra vlačna čvrstoća.² Dva navedena polimera, polistiren i poliizopren u ovome radu bit će prikazani u obliku polistiren–blok–poliizopren kopolimera. Struktura ovog termoplastičnog elastomera prikazana je na slici 1a. Karakterizira ga visoka čvrstoća, niska viskoznost, izolatorska svojstva i visoka otpornost na kiseline i lužine.³



Slika 1a. Prikaz strukture istraživanih polistiren–blok–poliizopren polimera.³ Slika 1b. Prikaz mogućih lamelarnih struktura polimera. Prikazano je pravilno, preklopljeno, nepravilno, naizmjenično i kombinirano slaganje lamela.⁴

Blok kopolimeri su sintetski polimeri s dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica. Struktura im je lančasta te se u nizu naizmjenice smjenjuju duži odsječci s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica.⁴ Njihova svojstva izravno ovise o njihovoj strukturi koja je određena udjelom pojedinih ponavljajućih jedinica, stupnjem njihovog homogenog rasporeda i duljine

uzastopnih istovrsnih ponavljajućih jedinica, zatim veličinom molekularnih masa, odnosno njihovom raspodjelom.² Blok kopolimeri obično su građeni od dva nemješljiva polimerna lanca povezana kovalentnom vezom. U slučaju dva nemješljiva bloka, fazna separacija na makro razini nije moguća, budući da se blokovi ne mogu odvojiti jedan od drugoga. U tom slučaju dogodit će se mikro fazna separacija u uređene strukture s duljinom reda veličine do 100 nanometara. Ovisno o temperaturno ovisnom Flory–Huggins parametru interakcije između monomera, c , duljini blok kopolimera, N i o sastavu, f nastaju različite vrste ovih kopolimera. Najčešće nastaju strukture: volumno centrirana kubična sfera, heksagonalni cilindri i struktura izmjeničnih lamela (slika 1b). Mogućnost primjene diblok kopolimera u nanotehnologiji proizlazi iz mogućnosti mikro fazne separacije pojedinih blokova. Tako na primjer, blokovi mogu biti različito otporni na otapala ili zračenje. Ukoliko se makne jedan blok moguće je dobivanje nanosfera, nanocilindara a najčešće nanopora. Ova karakteristika bi mogla biti korisna za mikrofiltraciju ili za predložak za proizvodnju širokog spektra funkcionalnih materijala. Također, i bez selektivnog razdvajanja ovi materijali imaju široku primjenu.⁵

Mnoge zanimljive primjene ove vrste polimera zahtijevaju njihovo formiranje u obliku tankih filmova. Prilikom smanjenja dimenzija ovih materijala s dvije na tri, problem mogu predstavljati površinske interakcije. Onaj blok koji ima nižu površinsku energiju preferirano će se nakupljati na dodirnoj površini s zrakom, a onaj blok koji ima višu površinsku energiju na površini s podlogom tako vodeći do preferirane paralelne orijentacije mikrodomena. Međutim, ukoliko je debljina filma nesrazmjera periodu domena na primjer ukoliko se film nalazi između dvije krute dodirne površine ili je kinetički zarobljen, mikrodomene mogu biti prisiljene na okomitu orijentaciju ili poprimiti druge neravnotežne strukture. Kada se lamelno strukturiranom filmu pruži prilika za postizanjem ravnoteže, na primjer nakon žarenja, formirat će se „terase“ debljine dvostruko veće od perioda domene. U regijama između „terasa“ debljina je još uvijek nesrazmjerna periodu mikrodomena te su ostale neravnotežne strukture moguće.⁵

3. RASPRŠENJE RENDGENSKOG ZRAČENJA POD MALIM KUTOM UZ MALI UPADNI KUT (GISAXS)

GISAXS metoda je nedestruktivna i brza eksperimentalna metoda analize nanostrukture s dubinskim razlučivanjem od nekoliko desetaka nanometara.⁶ Prve GISAXS eksperimente proveli su 1989. godine Joanna Levine i suradnici. Tada je istraživana struktura zlatnih nanočestica na površini Si(100) korištenjem rotacijske anode. Nekoliko godina kasnije, GISAXS eksperimenti ponovljeni su na istraživanjima u polju tvrde kondenzirane materije. 1997. godine ova tehnika počinje se primjenjivati u polju meke materije i polimera pod vodstvom Peter-a Müller-a Buschbaum-a. Međutim, iako je tehnika uspješno korištena u raznim poljima postala je pomalo egzotična i rijetko korištena tehnika raspršenja. Prvi eksperimenti bazirali su se na analizi ex situ pripremljenih uzoraka. Napredak u analizi, u smislu analize u realnom vremenu i analize in situ pripremljenih uzoraka povećava interes za ovom tehnikom. Noviji razvoj kombinirao je X-zrake dobivene mikro fokusirajućom optikom, skeniranje položaja uzorka i GISAXS kako bi se dobile o položaju ovisne GISAXS informacije. Ovi mikro i nano zraka GISAXS eksperimenti razvijeni su od strane Peter-a Müller-a Buschbaum-a i Stephan-a V. Roth-a. 2007. godine provedena su prva kohernetna GISAXS mjerenja na „otocima“ nanostrukture. Ova mjerenja Ivan-a A. Vartanyants-a pokazala su mogućnosti i uvjete pod kojima se dobiveni GISAXS podatci mogu preračunati i dati pouzdanu sliku promatranog „otoka“. GISAXS visoke razlučivosti koji se često naziva raspršenje rendgenskog zračenja pod vrlo malim kutom uz mali upadni kut (GIUSAXS) razvijen je od strane Peter-a Müller-a Buschbaum-a. U kombinaciji s GISAXS-om ova tehnika omogućuje određivanje lateralnih struktura od veličine nanometra pa sve do veličine od nekoliko mikrometara.⁸

GISAXS tehnika se koristi za određivanje podataka o obliku i prosječnoj veličini nanočestica, raspodjeli veličine, prosječnoj udaljenosti i volumnom udjelu nanočestica u uzorku, hrapavosti površine, te za određivanje oblika i veličine otoka na površini. Također, daje informaciju o raspodjeli navedenih svojstava u tankom površinskom sloju.^{9,10} Ova metoda predstavlja izvrsnu nadopunu direktnim tehnikama površinske analize poput mikroskopa atomskih sila (AFM) i transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM).¹

Izvođenje mjerenja pri malom upadnom kutu u laboratorijima jako je ograničeno. Puni potencijal GISAXS metode postiže se korištenjem sinkrotronskog izvora zračenja u

kombinaciji s dvodimenzionalnim detektorom.¹ Sinkrotronskim izvorom postiže se visoka kvaliteta upadnog snopa na površinu uzorka odnosno visoka kolimacija (minimalna divergencija, monokromatizacija i intenzitet). Za primjenu sinkrotronskog izvora u ovu svrhu, važne su njegova koherentnost, pulsna vremenska strukturiranost, definirana polarizacija snopa i široko frekventno područje zračenja. Također, ovakav izvor posjeduje sjajnost koja je 6 redova veličine veća od sjajnosti običnih laboratorijskih izvora rendgenskog zračenja.¹¹

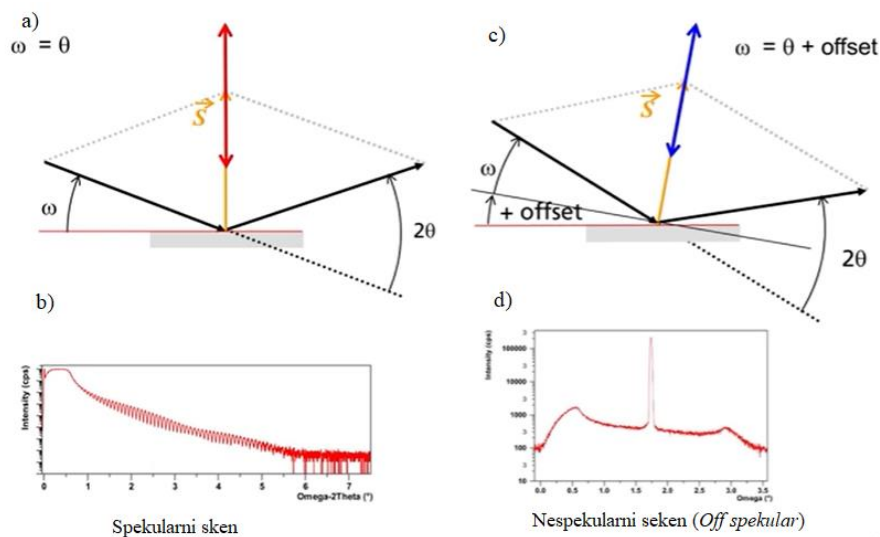
Prilikom analize krupnih („bulk“) materijala primjenjuje se transmisijaska geometrija. Transmisijaska geometrija podrazumijeva stavljanje uzorka u upadni snop, dok se raspršenje ili difrakcija mjere iza uzorka blizu primarnog snopa (SAXS) ili pri većim kutovima (XRD). Takvu geometriju koriste tehnike: raspršenje rendgenskog zračenja pod ultra malim kutom (USAX), raspršenje rendgenskog zračenja pod malim kutom (SAXS) i raspršenje rendgenskog zračenja pod širokim kutom (WAXS). Uz pomoć ovih tehnika dobivaju se informacije o strukturi uzoraka od unutar molekularne razine do optičkog rezolucijskog limita koji uključuje nanostrukture. Međutim, kada je riječ o tankim filmovima zbog zahtjeva za smanjenjem volumena raspršenja transmisijaska geometrija više nije primjenjiva. Primjenjuje se refleksijska geometrija.¹ Upadni snop zračenja tada pada na površinu uzorka pod malim kutom i obasjava se cijela površina uzorka. Ovom geometrijom postiže se veća površinska osjetljivost te se na taj način omogućuje istraživanje površina i filmova debljine ispod sub molekularnog ranga, dakle metoda postaje osjetljiva na nanostrukture.⁶ Principi transmisijaska geometrije se i dalje primjenjuju, razlika je u povećanju udaljenosti između uzorka i detektora.¹

Glavni nedostatak ove tehnike mjerenja je analiza dobivenih podataka. Analiza GISAXS mjerenja poprilično je složena budući da većina poznatih nanostrukture danas ima široke raspodjele veličine i udaljenosti u odnosu na kristale. Oblik i veličina su im jedinstveni, stoga ponekad nije potpuno jasno od kud dolaze različiti oblici na dobivenoj slici. Također, podatci dobiveni analizom nalaze se u recipročnom prostoru zbog čega ih nije moguće analizirati bez primjene različitih modela pomoću kojih se iterativnim prilagođavanjem parametara dobivaju rezultati koji daju najbolje slaganje između eksperimentalnih podataka i korištenog modela. Također, kinematička teorija kao što je Bornova aproksimacija nije više dobra. U obzir se moraju uzeti razni dodatni doprinosi poput postojanja površine i malog upadnog kuta.⁷

Analiza GISAXS mapa na primjeru diblok kopolimernog tankog filma bit će opisana u odlomku „Primjer GISAXS analize–analiza diblok kopolimernog tankog filma“.

3.1. Princip metode

GISAXS tehnika predstavlja hibrid rendgenske reflektometrije (XRR), mapiranja difuznog raspršenja i raspršenja pod malim kutom (SAXS, *Small angle X-ray scattering*). Na slici 2a prikazana je rendgenska reflektometrija.

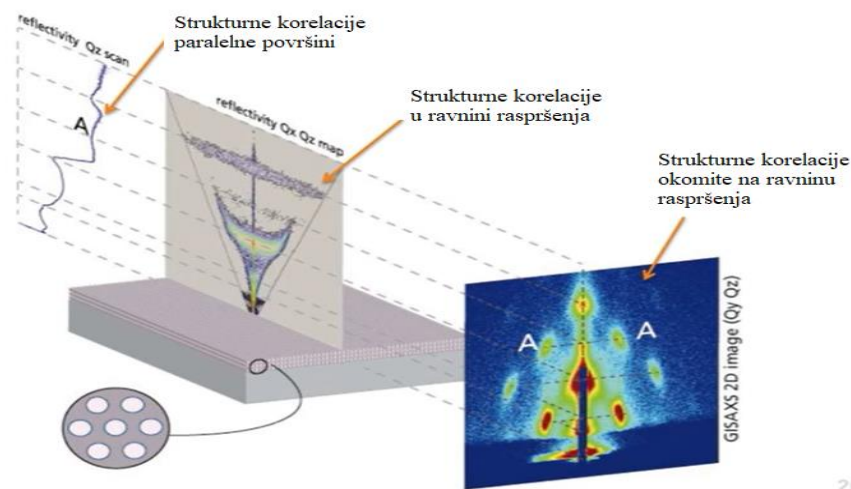


13

Slika 2a. Prikaz postavke rendgenske reflektometrije s naglašenim položajem vektora raspršenja \vec{S} . Slika 2b. Rezultati mjerenja specularne refleksije. Slika 2c. Prikaz postavke mjerenja s promjenom vektora raspršenja \vec{S} . Slika 2d. Rezultati mjerenja nespekularne refleksije.¹²

Na slici 2a su naznačeni upadni valni vektor (\vec{k}_i) pod kutom ω i izlazni valni vektor (\vec{k}_f) pod kutom θ . Njihova razlika daje vektor raspršenja \vec{S} . Kod rendgenske reflektometrije rendgenske zrake se reflektiraju od površinu uzorka (spekularna refleksija $\omega = \theta$). Neke zrake prodiru u uzorak a refleksija se događa na svakoj dodirnoj površini koja ima razliku u elektronskoj gustoći. Prilikom analize dobivenih podataka uočava se smanjenje refleksijskog signala te nakon toga određene oscilacije (slika 2b). Oscilacije su interferencijski prstenovi nastali interferencijom svakog pojedinog vala koji se reflektira od uzorka. Sa ovakvom postavkom dobivaju se informacije o vertikalnim strukturama, budući da se uzorak ispituje samo u smjeru vektora raspršenja. Za dobivanje informacija o lateralnim strukturama potrebno je promijeniti smjer vektora raspršenja. To se može učiniti promjenom položaja uzorka ili pak promjenom upadnog kuta ω . Ovime se zapravo proširuju mogućnosti klasične difrakcije u tehnike raspršenja. Promjenom smjera vektora raspršenja (slika 2c) moguće je prikupljati informacije

nespekularnog raspršenja ($\omega \neq \theta$). Ono što je sada vidljivo u analizi je difuzno raspršenje koje se na slici 2d nalazi uz istaknuti Yoneda signal. U ovom primjeru to raspršenje je niskog intenziteta iz čega proizlazi da je riječ o uređenom, glatkom filmu. Svaka hrapavost na dodirnoj površini uzima dio intenziteta spekularne refleksije. Ovime se dodaju informacije analizi te se sada mogu dobiti informacije o lateralnim strukturama. Dakle pravilni slojevi se raspršuju spekularno, a nepravilni nespekularno. U slučaju GISAXS tehnike promatra se zračenje koje se raspršuje ne samo u ekvatorijalnom, već i u aksijalnom i svakom smjeru između. Kako bi se prikupile sve ove informacije nužan je adekvatan dvodimenzionalni detektor.



Slika 3. Prikaz mapa dobivenih XRR tehnikom, mapiranjem difuznog raspršenja i GISAXS tehnikom.

Sa slici 3 prikazani su rezultati sve tri navedene metode. Dakle, rendgenskom reflektrometrijom dobivaju se informacije o strukturnim korelacijama paralelnim površini. Difuznim mapiranjem pak informacije o lateralnim strukturama u jednom smjeru, a GISAXS tehnikom informacije o strukturnim korelacijama lateralnog, vertikalnog, ekvatorijalnog i aksijalnog smjera. Svaka točka na prikazanoj mapi predstavlja informaciju iz različitog smjera u uzorku.¹²

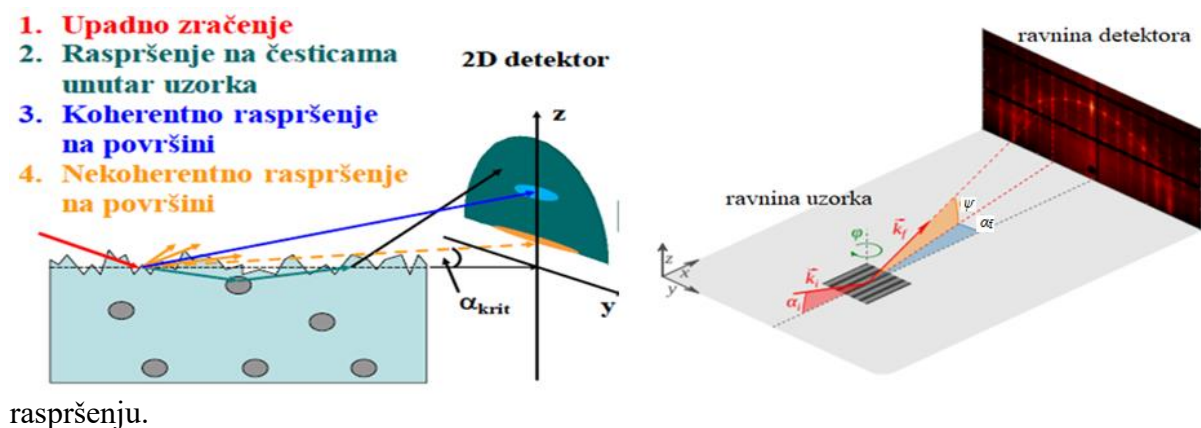
Metoda se zapravo svodi na difrakciju rendgenskih

zraka (XRD) uz nekoliko modifikacija. Kod klasične difrakcije detektor se postavlja za mjerenje fotona raspršenim pod kutovima od 15° do 80° , a u slučaju GISAXS mjerenja skeniraju se kutovi bliski 1° .¹¹ Još jedna preinaka je mali upadni kut u odnosu na površinu uzorka. Uz ovaj mali upadni kut postiže se veliki volumen presjecišta upadne zrake i filma te se zrake zadržavaju u blizini površine čime se smanjuje utjecaj podloge. Ove modifikacije omogućuju mjerenje udaljenosti u nanometrma i nanometarski osjetljivo dubinsko profiliranje.

3.2. Eksperimentalna GISAXS postavka

Tijekom GISAXS eksperimenta zraka iz sinkrotronskog izvora prolazi kroz monokromator. Nakon toga zraka prolazi kroz dvije okomite pukotine kako bi se postigla željena kolmilacija. Zatim, dolazi do uzorka i nakon toga prolazi kroz vakuumsku cijev do detektora.¹¹

Na slici 4a prikazana je shema GISAXS difrakcije. Plavom strelicom označen je dio upadnog zračenja koje se reflektira od površinu (koherentno raspršenje). Budući da ovaj dio zračenja nije od interesa te da ima veliki intenzitet potrebno ga je ukloniti iz mjerenja. Stoga se na put između uzorka i detektora stavlja predmet koji apsorbira reflektirane rendgenske zrake. Iz tog razloga će svaki rezultat mjerenja imati male zone s umjetno niskim intenzitetom, iako bi tu intenzitet trebao biti značajno veći. Na ovaj način se izbjegava zasićenje i oštećenje detektora te se iz analize uklanja zona iza predmeta. Žuta strelica označuje dio upadnog zračenja koji se nekoherentno rasprši zbog nepravilnosti na površini. Zbog toga se na slici raspršenja dobiva tzv. Yoneda maksimum.¹³ Zelenom strelicom označen je ostatak zračenja koji se refraktira i raspršuje na strukturama unutar uzorka. Intenzitet ovoga zračenja ovisi o elektronskoj gustoći i strukturnim svojstvima nanočestica.¹⁰ Upadni kut, svojstva površine i materijala i valna duljina upadnog zračenja utječu na udio pojedinog navedenog doprinosa



Slika 4a. Shema GISAXS difrakcije.¹¹ Slika 4b. Prikaz promatranih ravnina GISAXS analize.¹⁴

Slika raspršenja snima se dvodimenzionalnim (2D) detektorom (y–z ravnina) koji je postavljen okomito na smjer upadne zrake (x os). U x–z ravnini nalazi se spekularna ili koherentna ravnina koja uključuje neraspršeni dio upadnog snopa, Yoneda maksimum i

reflektiranu zraku. Difuzno zračenje se raspršuje na nanočesticama i nekoherentno te se rasprostire u svim smjerovima.¹¹

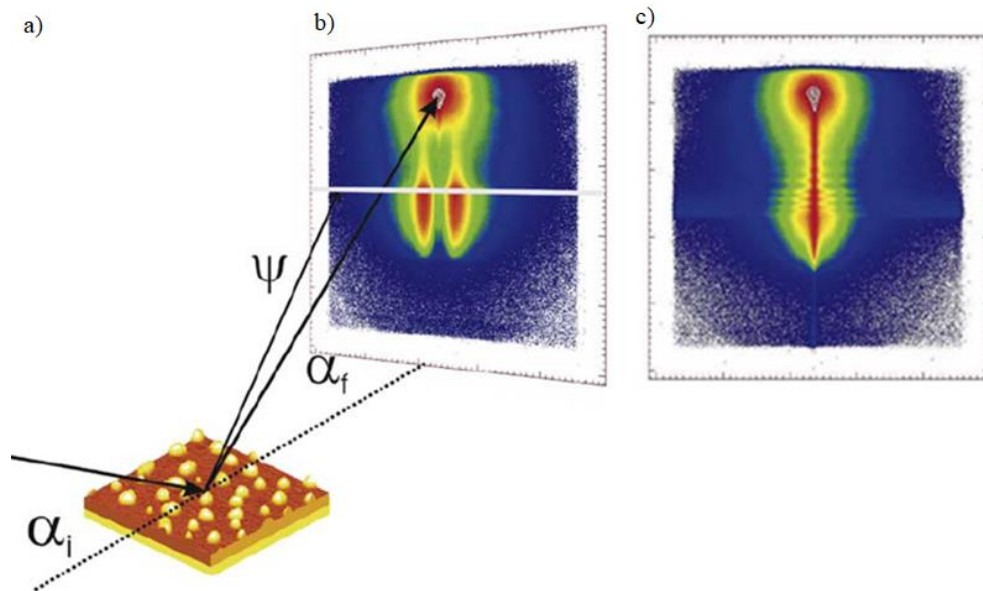
3.3. Primjer GISAXS analize—analiza diblok kopolimernog tankog filma

Ispitivani simetrični poli(stiren–blok–izopren) diblok kopolimerni filmovi¹⁵ pripremljeni su tehnikom rotacijskog prevlačenja (*spin coating*) sol–gel postupka. Filmovi će se u narednom tekstu označavati oznakom P(S–b–I). Deponirani su na Si(100) podlogu na čijoj se površini nalazio prirodni oksidni sloj. Analiziraju se filmovi različitih debljina, „tanki“ i „debeli“ film koji su ispitivani odmah nakon pripreme bez dodatnih tretmana poput žarenja.

GISAXS mjerenja provedena su BW4 linijom snopa u HASYLAB–u (Hamburg). Korišteno je monokromatsko rendgensko zračenje valne duljine od 0,15nm uz refleksijsku geometriju. Kvaliteta snopa optimizirana je korištenjem visokokvalitetnih poprečnih proreza. Širina proreza prilagođena je potrebnoj razlučivosti. Eksperiment je proveden pri dvije različite udaljenosti između uzorka i detektora. Mala udaljenost od 1,9 m omogućuje razlučivanje duljina između 6 i 380 nm, odnosno detektiraju se nanostrukture. Pri većoj udaljenosti od 12,8 m povećava se raspon duljina između 39 i 2500 nm, dakle moguće je detektiranje većih struktura. Mala udaljenost između uzorka i detektora odgovara GISAXS mjerenjima, a veća GIUSAXS mjerenjima. Sa dvodimenzionalnim (2D) detektorom (512x512 piksela) raspršeni intenzitet je snimljen pod fiksnim upadnim kutom (α_i) zrake u odnosu na površinu uzorka. Rezultirajuća dvodimenzionalna raspodjela raspršenja promatra se kao raspodjela horizontalnih dijelova na različitim izlaznim kutovima α_f ili kao raspodjela vertikalnih dijelova na različitim izvan ravninskim kutovima (*out-of-plane*) ψ . Izvan ravninski (*out-of-plane*) kutovi promatraju se u odnosu na ravninu raspršenja (slika 4b). Izravni snop zračenja ne snima se detektorom kako bi se izbjeglo njegovo zasićenje te također zato što bi bilo teško razdvojiti dolazni intenzitet od reflektiranog. Također, spekularni reflektirani vrh (uvjet $\alpha_i = \alpha_f$) zaštićen je zaustavljačem snopa kako bi se iskoristio puni raspoloživi tok sinkrotronske linije snopa te također zato što bi bilo teško razdvojiti spekularni intenzitet od difuznog.

3.3.1. Karakteristični „rezovi“

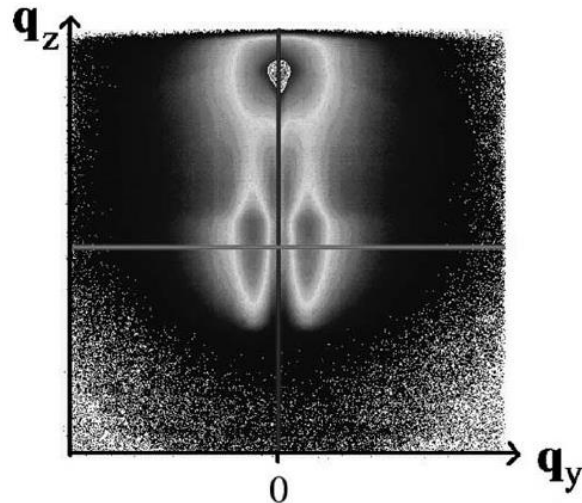
Na slici 5a prikazan je shematski prikaz eksperimentalne postavke korištene za ova GISAXS mjerenja. Na slici 5b prikazana je dvodimenzionalna slika dobivena GISAXS mjerenjima „tankog“ P(S–b–I) filma.



Slika 5a. Shematski prikaz eksperimentalne GISAXS postavke s BW4 linijom snopa. Prikazan je horizontalno postavljani uzorak tankog filma. α_i predstavlja upadni kut, α_f predstavlja izlazni kut a ψ predstavlja izvan ravninski kut (*out-of-plane*) promatran u odnosu na ravninu raspršenja. Slika 5b. Dvodimenzionalni prikaz GISAXS mjerenja „tankog“ P(S– b– I) filma. Slika 3c. Dvodimenzionalni prikaz GISAXS mjerenja „debelog“ P(S–b–I) filma. Područja visokog intenziteta označena su crvenom bojom, dok su područja niskog intenziteta označena plavom bojom.

Na prikazanoj slici mogu se lako uočiti dvije temeljne značajke: Yoneda signal u sredini slike i spekularni reflektirani signal u gornjem dijelu slike. U ovom slučaju promatrane su strukture paralelne površini podloge. AFM analizom utvrđeno je da je ovaj film na Si(100) podlogu složen u obliku sitnih polimernih kapljica „palačinka“ oblika. Visoka monodisperznost ovih kapljica daje dobre informacije o strukturnom faktoru. To također proizlazi iz dobivene GISAXS mape jer na njima vidimo jasno razdvajanje Yoneda signala na dva manja centrirana. Na slici 5c prikazana je dvodimenzionalna slika dobivena GISAXS mjerenjima homogenog „debelog“ P(S–b–I) filma. U ovom slučaju promatrane su strukture okomite na površinu podloge, odnosno promatran je intenzitet raspršenja duž α_f osi.

Ono što čini ovu analizu kompliciranijom u odnosu na druge je prijelaz u recipročni prostor. Prijelazom u recipročni prostor 2D (ψ , α_f) mapa postaje 2D (q_y , q_z) mapa. q_y i q_z su komponente valnog vektora q s vrijednostima $q_y=2\pi(\sin\psi\cos\alpha_f)/\lambda$ i $q_z=2\pi(\sin\alpha_i+\sin\alpha_f)/\lambda$. Komponenta valnog vektora q_x s vrijednosti $q_x=2\pi(\cos\psi\cos\alpha_f-\cos\alpha_i)/\lambda$ zbog jako male vrijednosti ($q_x\ll q_z$) je zanemarena.

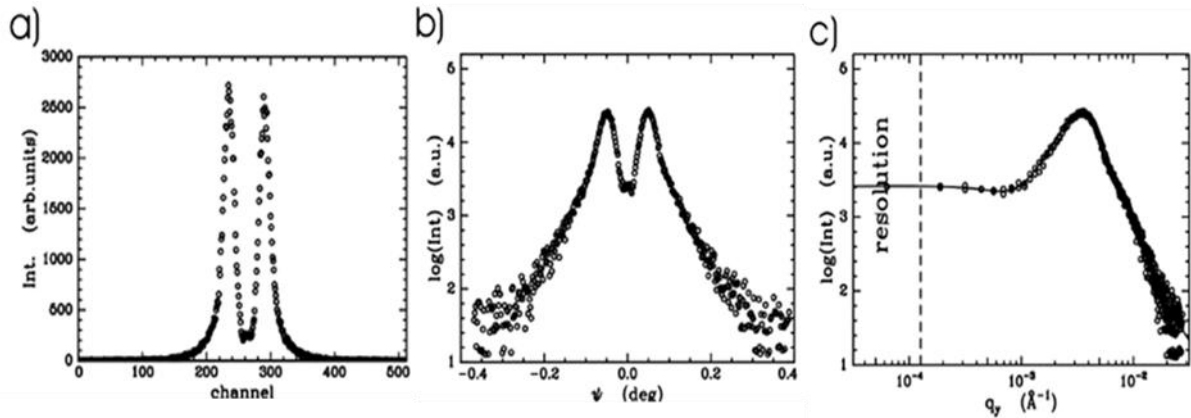


Slika 6. Dvodimenzionalni prikaz GISAXS mjerjenja „tankog“ P(S–b–I) filma u recipročnom prostoru. q_z je komponenta valnog vektora okomita na površinu, a q_y je komponenta valnog vektora paralelna u odnosu na površinu i okomita u odnosu na ravninu raspršenja.

Slika 6 prikazuje GISAXS mapu tankog P(S–b–I) filma u recipročnom prostoru. Tijekom analize dobivenih mapa umjesto analize potpune raspodjele intenziteta, odabiru se određeni bitni dijelovi mape koji se promatraju. Karakteristični dijelovi su: horizontalni dio pri konstantnom q_z i vertikalni dio pri konstantnom q_y . Odabrani dijelovi promatraju se u odnosu na površinu uzorka. Radi poboljšanja statistike mjerenja intenzitet se obično integrira duž reza sadržeći samo nekoliko linija detektora. U optimalnim uvjetima širina karakterističnih dijelova odgovara rezoluciji odabrane eksperimentalne postavke. Na slici 6 su tipični rezovi označeni horizontalnom i vertikalnom linijom.

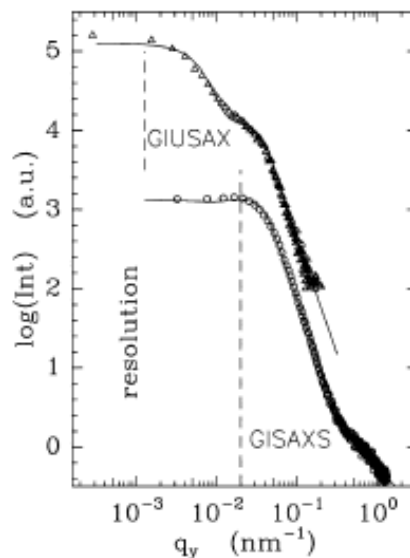
3.3.2. „Izvan ravninski“ (*Out-of-plane*) skenovi

Kao što je prethodno navedeno, horizontalni dijelovi ovise samo o q_y komponenti valnog vektora. Stoga se promatraju samo strukture paralelne površini uzorka. S površinom uzorka u x,y ravnini i s x,z ravninom raspršenja, ovi dijelovi se često nazivaju izvan ravninski dijelovi (*out-of-plane*), te bi bili mjereni s „pokazivajućim“ detektorom koji se kreće izvan ravnine raspršenja duž y smjera. Kako bi se postigla osjetljivost samo jedne komponente P(S–b–I) diblok kopolimera, rez je napravljen na mjestu izlaznog kuta koji je jednak kritičnom kutu jedne komponente npr. polistirena. Slika 7a prikazuje ovisnost intenziteta o pikselima detektora. Vidljiva su dva simetrična signala, koja su karakteristična za tanki film. Slika 7b prikazuje ovisnost logaritma intenziteta o izvan ravninskom kutu ψ . Slika 7c prikazuje ovisnost logaritma intenziteta u recipročnom prostoru (q_y). Vidljivi jaki signal odgovara visoko uređenoj površinskoj strukturi tankog polimernog filma.



Slika 7a. Izvan ravninski skenovi dvodimenzionalne raspodjele intenziteta na izlaznom kutu koji je jednak kritičnom kutu polistirena. Yoneda signal prikazan je dvama razdvojenim jakim pikovima. Slika 7b. Odgovarajući dio u realnom prostoru. Slika 7c. Odgovarajući dio u recipročnom prostoru. Rezolucijski limit označen je crtkanom linijom.

Dobivena unutar ravninska skala duljine ζ ograničena je geometrijskom eksperimentalnom postavkom (udaljenosti između uzorka i detektora i širina detektora) i rezolucijom. U osnovi, izvan ravninska geometrija se koristi samo za detekciju skale prostorne udaljenosti $0,1\text{nm} < \zeta < 100\text{nm}$. Kao posljedica toga, nanostrukture se lako uočavaju. Međutim, kod polimernih materijala nanostrukture mogu biti veće od 100 nm zbog velikih molekulskih masa. Povećanjem udaljenosti između uzorka i detektora za jedan red veličine rezolucijski limit se pomiče u skladu s tim. Pa tako u GIUSAXS geometriji postaju vidljive lateralne duljine mikrometra. Možemo reći da je najnaprednija kombinacija GISAXS i GIUSAXS metoda. Na slici 8 prikazan je primjer mjerenja ovim dvjema tehnikama. U slučaju „debelog“ filma lateralne strukture ne mogu se vidjeti GISAXS–om, dok se GIUSAXS–om jasno vide.



Slika 8. Primjer podataka mjerenja dobivenih iz dvije različite udaljenosti između uzorka i detektora. Udaljenost je povećana za GIUSAXS mjerenja. Rezolucijski limit označen je crtkanom linijom.

Kao što je prethodno navedeno, prilikom matematičke analize dobivenih mapa korištenje kinematičke teorije (Bornova aproksimacija) više nije moguće. Klasične jednačbe moraju se modificirati uzimajući u obzir postojanje površine i mali upadni kut. Zbog toga se koristi Bornova aproksimacija izobličenog vala (DWBA). U okviru ove aproksimacije presjek diferencijala dan je:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{C\pi^2}{\lambda^4} (1 - n^2)^2 |T_i|^2 |T_f|^2 F(\vec{q}) \propto F(\vec{q})$$

gdje je C osvijetljena površina, λ korištena valna duljina, n indeks refrakcije, $T_{i,f}$ Fresnelova transmisijska funkcija i $F(q)$ faktor difuznog raspršenja. Budući da su upadni i izlazni kut fiksni, Fresnelova funkcija se ponaša samo kao ukupni faktor skaliranja a difuzni faktor raspršenja se direktno određuje. Intenzitetom dominira Fourierov transformator koleriranih funkcija efektivne površine. U slučaju kada je upadni ili izlazni kut jednak kritičnom kutu određenog polimera (na primjer polistirena) transmisijska funkcija ima maksimum, Yoneda signal. Stoga, izvan ravninski rezovi na ovim pozicijama povećavaju doprinos raspršenju materijala. Za N identičnih i centrosimetričnih objekata sa slučajnom orijentacijom faktor difuznog raspršenja se može aproksimirati¹⁷:

$$F(\vec{q}) \propto NP(\vec{q})S(\vec{q})$$

Iz ovoga proizlazi da faktor difuznog raspršenja ovisi o faktoru oblika $P(\vec{q})$ individualnih objekata te o strukturnom faktoru $S(\vec{q})$. Sam faktor oblika ovisi o vrsti objekta te za visoko monodisperzne objekte postaje vidljiv. Ukoliko objekti imaju dobro definiran razmak između najbližih susjeda bez obzira na monodisperznost, strukturni faktor daje najistaknutiju unutar ravnisku duljinu ζ .

Vratimo se na sliku 7c. Dobiveni podaci prikazani na ovoj slici rezultat su „fitanja“ podataka modelom koji pri izračunu uzima u obzir faktor oblika, strukturni faktor i samu rezoluciju. Pretpostavlja se da faktor oblika i strukturni faktor daju Gaussovu raspodjelu. Prikazani jaki signal rezultira najistaknutijom unutar ravninskom duljinom $\zeta=182\pm 8\text{nm}$. U istraživanom „tankom“ filmu ζ predstavlja razmak između kapljica (oblika palačinke).

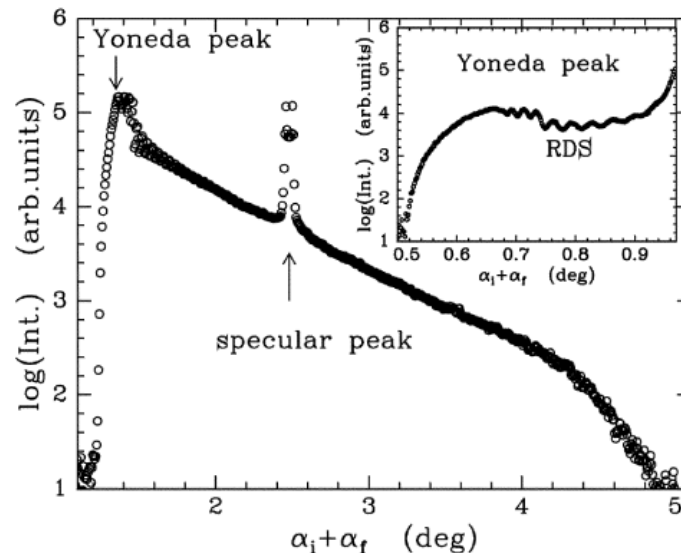
Kako je poznato, iz Braggovih vrhova prilikom klasičnog rendgenskog raspršenja smanjena periodičnost daje snažno smanjenje intenziteta vrha i značajno širenje pika. Budući da polimerne strukture nisu nikada toliko pravilne kao kristali, nikada se ne dobivaju jako uski vrhovi strukturnog faktora. Prilikom usporedbe s „bulk“ lamelarnim razmakom koji iznosi 15nm možemo zaključiti da ζ ne može biti identificirana kao okomito složena lamela. Faktor oblika u slučaju „palačinka“ oblika kapljica vidljiv je samo pri visokim q_y . Ipak, budući da su signali faktora oblika više osjetljivi na raspodjelu veličine ovo dokazuje visoku monodisperznost strukture.

U slučaju istraživanog „debelog“ filma površinska struktura je drugačija. Interakcije sa granicama, podlogom i slobodna površina utječu na morfologiju i njezinu orijentaciju samo nakon žarenja filma. Prilikom potpunog „vlaženja“ svake dodirne površine jednom komponentom kopolimera, lamelna paralelna orijentacija dodirnoj površini je forsirana. Ukoliko je jedna dodirna površina slobodna kao na primjer površina filma prema vakuumu,

debljina filma kvantificira se u jedinicama „bulk“ lamelnog razmaka. Ukoliko početna debljina filma nije proporcionalna ovom ograničenju, stvara se nepotpuni gornji sloj. Veličina „otoka“ određena je viškom materijala koji nije korišten za izgradnju potpune lamele. Suprotno tomu, površine uzorka su odmah nakon pripreve glatke zato što postupkom pripreve nastaju neravnotežne strukture. Ovo vodi do promjene u GISAXS signalu u odnosu na „tanki“ film. Slika 8 prikazuje GIUSAXS i GISAXS mape „debelog“ filma odmah nakon pripreve. Vidljivo je iz GIUSAXS podataka da nije prisutan signal strukturnog faktora, ali se pokazuje široki signal u obliku „ramena“. Ovaj signal nije vidljiv iz GISAXS podataka zbog rezolucijskog ograničenja. Podatci na ovoj slici dobiveni su „fitanjem“ uz pomoć prethodno navedenog modela. Kao rezultat je dobivena najistaknutija unutar ravninska duljina $\zeta=790\pm 50\text{nm}$. Pogreška objašnjava široku raspodjelu. Ova bočna duljina mora odgovarati unutarnjoj strukturi jer bi se od glatke površine očekivao stepeni pad intenziteta. Jedno od mogućih tumačenja može biti prisutnost unutrašnjih područja različitih orijentacija kako bi se očekivalo za neuređene polimerne filmove. Ovo pokazuje da se ovom tehnikom mogu dobiti i lateralne duljine.

3.3.3. Detektor skenovi

Kao što je prethodno navedeno, vertikalni dijelovi ovise samo o q_z komponenti valnog vektora. Pri $q_y=0$, odnosno $\psi=0$ ovaj sken zove se detektor sken. Promatraju se samo strukture koje su okomite na površinu uzorka. Slika 9 prikazuje logaritam intenziteta kao funkciju upadnog i izlaznog kuta za „debeli“ film. Kao što su vidljivi na dvodimenzionalnoj mapi tako su i ovdje vidljivi Yoneda i spekularni signal. Na manjoj udaljenosti između uzorka i detektora postiže se veći zbroj navedenih kutova, dok se na većoj udaljenosti postiže veća rezolucija (umetak slike 9).



Slika 9. Prikaz ovisnosti logaritma intenziteta o zbroju upadnog i izlaznog kuta za detektor sken. Posebno su naglašeni Yoneda i spekularni pik kao glavne značajke. Rezonantno difuzno raspršenje¹⁶ bolje je prikazano u povećanoj rezoluciji (umetak).

Kako detektor sken ispituje ovisnost unutar ravninskog valnog vektora o dugovalnim fluktuacijama, određivanje pomak–pomak korelacijske funkcije bez pretpostavki o strukturi lokalnog sloja također je moguće. Korelacija između odvojenih dodirnih površina daje spregu korelacijskih funkcija individualnih dodirnih površina. U slučaju „debelog“ filma ove dodirne površine su zrak–polimer i polimer–podloga. Iz detektor skena direktno se dobivaju informacije o površinskim korelacijama. U slučaju ne koleriranih dodirnih površina, sve dodirne površine se raspršuju neovisno i difuzni intenzitet svih individualnih dodirnih površina supraponiran.

Parcijalno ili potpuno kolerirana hrapavost dovodi do raspršenja sa djelomičnom koherencijom i tu se promatra rezonantno difuzno raspršenje (RDS). Parcijalna fazna koherencija valova koji su difuzno raspršeni od različitih dodirnih površina koncentrira intenzitet u uskim pločama. Ove ploče rezonantnog difuznog raspršenja su orijentirane paralelno osi q_x sa centrom koji zadovoljava Braggov uvjet:

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

Modulacije rezonantnog difuznog raspršenja su u fazi s obodima reflektivnosti i omogućuju izravno određivanje udaljenosti d_{corr} koleriranih dodirnih površina. U okviru Bornove aproksimacije izobličene vala (DWBA) difuzno raspršeni presjek diferencijala kompliciraniji je i dan je novim izrazom¹⁶:

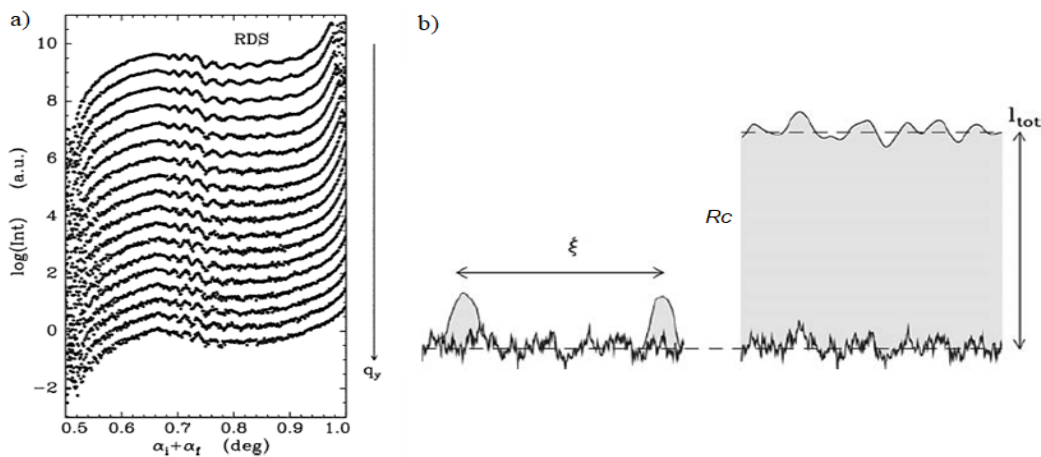
$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{diff} = \frac{C\pi^2}{\lambda^4} \sum_{j,k=1}^m (n_{j+1}^2 - n_{j+1}^2) (n_k^2 - n_{k+1}^2) \sum_{h,l=0}^3 W_{h,j} W_{l,k} F_{j,k}^{h,l}$$

Frenselove transmisijske funkcije dane su: $W_{0,j} = T_{i,f} T_{f,j}$, $W_{1,j} = T_{i,j} R_{f,j}$, $W_{2,j} = R_{i,j} F_{f,j}$, $W_{3,j} = R_{i,j} R_{f,j}$. Zbog ovisnosti q_z o faktoru difuznog raspršenja $F_{j,k}^{h,l}$ lak „fitinig“ ovih podataka nije moguć. j i k faze predstavljaju doprinose raspršenju različitih dodirnih površina. (j, k) predstavlja fazni vektor. U slučaju koleriranih dodirnih površina (j, k) i simetrični protu dijelovi (k, j) doprinose difuznom raspršenju.

Iz podataka prikazanih na slici 9 je određena vrijednost d_{corr} koja iznosi 290 nm. Ova vrijednost odgovara debljini filma. Iz toga proizlazi da film ne pokazuje ni površinsku strukturu niti je kvantiziran u razmak lamela. U slučaju da je orijentacija lamela paralelna površini, Braggov vrh bi se pojavio u detektor skenu. Nedostatak Braggovih vrhova snažni je dokaz odsutnosti ovako orijentirane lamele. Ovaj zaključak se dobro slaže sa slikom prisutnosti unutarnjih regija različite orijentacije u „debelom“ filmu kako je utvrđeno izvan ravninskim skenom.

3.3.4. Skenovi „izvan detektora“ (*Off-detector*)

Vertikalni dijelovi pri kojima q_y nije jednak nuli predstavljaju skenove izvan detektora. Slika 10a prikazuje osamnaest takvih rezova. Prikazana je visoka rezolucija pri kojoj je vidljivo smanjenje RDS–a sa smanjenjem q_y . q_y se smanjuje od gore prema dolje korakom od $1,26 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. Odabrano je isto područje kutova kao i na slici 9.



Slika 10a. Skenovi izvan detektora izdvojeni iz dvodimenzionalne raspodjele intenziteta s povećanjem q_y . Povećanje q_y ide od gore prema dolje. Radi preglednosti krivulje su razdvojene. Slika 10b. Shematski prikaz dvije promatrane strukture diblok kopolimera odmah nakon pripreme. Ispod kritične koncentracije, dobivaju se površinske strukture u obliku palačinke (lijevo) i visoko koncentrirani debeli homogeni film (desno). Najistaknutija duljina u ravnini ξ odnosi se na udaljenost između kapljica, a R_c predstavlja graničnu duljinu. Osi x i z različito se skaliraju kako bi se dobile karakteristične strukturne značajke.

U ovom prikazu nije vidljiv spekularni signal, ali Yoneda signal i modulacija RDS-a jesu. Smanjenje amplitude prikazanih krivulja dolazi od rezonantnog difuznog raspršenja što ukazuje na gubitak korelacije na manjim unutar ravninskim duljinama. Na dugim unutar ravninskim duljinama podloga i polimer–vakuum dodirna površina su visoko kolerirani. Zbog površinske grubosti podloge diblok kopolimerni film se ponaša kao propusni filter i jedino se dio spektra valne duljine može transportirati kroz film. Morfologija podloge replicira se za tanki polimerni film za unutar ravninske duljine veće od karakteristične granične duljine R_c . Određena je vrijednost R_c i ona iznosi 293 nm.

Slika 10b shematski prikazuje istraživane diblok kopolimerne filmove. Nanostrukturirana površina kapljice tankog filma prikazana je na slici lijevo. Zbog različitog skaliranja osi x i z, nije vidljiv očekivani oblik palačinke. Udaljenost kapljica 36 je puta veća od visine kapljica. Na desnoj strani slike prikazan je „debeli“ film. Skaliranje je provedeno kako bi se vidjela korelacija hrapavosti i granične duljine.¹

4. ZAKLJUČAK

Površinska struktura „tankog“ polimernog filma u obliku kapljica dobivena je ispod kritične koncentracije nakon površinskog premazivanja. Zbog toga nastaje struktura orijentirana paralelno površini, a kod skeniranja izvan ravnine dobivaju se podaci usporedivi s rezultatima AFM–a. Za razliku od mjerenja AFM–om GISAXS eksperimenti imaju mnogo veću statističku značajnost izbjegavajući sve probleme s lokalnim učincima koji su karakteristični za AFM. U „debelim“ filmovima 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. U skladu s teorijskim razmatranjima, ovu unutarnju strukturu možemo shvatiti kao raspored lamela koje se razlikuju po svojoj orijentaciji i djeluju kao „ukopani“ otoci. Dakle, nije prisutna velika količina lamela paralelnih podlozi, kao što je to obično slučaj kod diblok kopolimernih filmova nakon žarenja. Odsutnost Bragg–ovih vrhova u detektor skenu podupire ovaj nalaz. Uz to, detektor sken pokazuje prisutnost korelacije između podloge i površine diblok kopolimera. Prisutnost kolerirane hrapavosti zabilježena je samo u sustavima s manjom mogućnošću miješanja između oba polimerna bloka. Budući da je ova značajka također prisutna i u slučaju homopolimera i polimernih smjesa, postavlja se pitanje dobije li se *spin coating* tehnikom ova koleracija neovisno o vrsti polimera. 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.

5. LITERATURA

1. Müller – Buschbaum, P., *Anal Bioanal Chem* **376** (2003) 3–10.
2. Janović Z. (1997) Polimerizacije i polimeri. Zagreb, 296–448.
3. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/432415?lang=en®ion=HR>
(pristup 13.4.2021.)
4. Govorčin Bajsić, E. (2012) Polimerne mješavine. Zagreb, 28–36.
5. Van Zoelen, W., Ten Brinke, G., *Soft Matter* **5** (2009) 1568–1582.
6. Renaud, G., Lazzari, R., Leroy, F., *Surface Science Reports* **64** (2009) 255–380.
7. Meljanec, D. (2016) Defekti i nanostrukture u metalnim oksidima pogodnim za organske solarne ćelije. Doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu. Prirodoslovni–matematički fakultet.
8. Müller – Buschbaum, P., *Lect. Notes Phys.* **776** (2009) 61–89.
9. V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach, (1999) High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers. Springer, Berlin.
10. R. Lazzari, *J. Appl. Crystallogr.* **35** (2002) 406–421.
11. Jerčinović, M. (2014) Samoorganizacija i karakterizacija niklenih nanočestica u dielektričnoj matrici. Doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu. Prirodoslovni–matematički fakultet
12. Scott Speakman (2015), "[Illinois] Diffraction and Beyond: Thin Film Analysis by X-Ray Scattering with a Multipurpose Diffractometer,"
<https://nanohub.org/resources/22632>
13. Yoneda, Y., *Physical Review* **131** (1963) 2010–2013.
14. Pflüger, M., Soltwisch, V., Probst, J., Scholze, F., Krumrey, M., *IUCrJ* **4** (2017) 431–438.

15. Lee, B., Park, I., Yoon, J., Park, S., Kim, J., Kim, K-W., Chang, T., Ree, M.,
Macromolecules **38** (2005) 4311–4323.
16. Holy, V., Baumbach, T., *Phys Rev* **49** (1994) 10668–10676.
17. Naudon A, Babonneau D, Thiaudiere D, Lequien S *Physica B* **283** (2000) 69–74.