SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

POSLIJEDIPLOMSKI STUDIJ PRIRODNIH ZNANOSTI

FIZIKA

Krešimir Salamon

Raspršenje x-zračenja s površina pri malom upadnom kutu: istraživanje nanostrukture i morfologije površinskih tankih heterogenih slojeva

Doktorska disertacija

predložena Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2009.

UNIVERSITY OF ZAGREB

FACULTY OF SCIENCE

Krešimir Salamon

Grazing incidence X-ray scattering from surface: nanostructure and morphology study of thin surface heterogenic layers

Doctoral thesis

submitted to the Department of Physics
Faculty of Science, University of Zagreb
for the academic degree of
Doctor of Natural Sciences (Physics)

Zagreb, 2009.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

DOKTORSKA DISERTACIJA

RASPRŠENJE X-ZRAČENJA S POVRŠINA PRI MALOM UPADNOM KUTU: ISTRAŽIVANJE NANOSTRUKTURE I MORFOLOGIJE POVRŠINSKIH TANKIH HETEROGENIH SLOJEVA

KREŠIMIR SALAMON
INSTITUT ZA FIZIKU, ZAGREB

U OVOJ JE DISERTACIJI PRIKAZANO EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE STRUKTURE I MORFOLOGIJE VIŠE RAZLIČITIH UZORAKA S TANKIM POVRŠINSKIM HETEROGENIM SLOJEVIMA UPOTREBOM X-ZRAČENJA PRI MALOM UPADNOM KUTU. IZGRAĐEN JE LABORATORIJSKI EKSPERIMENTALNI POSTAV ZA TAKVA ISTRAŽIVANJA NA INSTITUTU ZA FIZIKU U ZAGREBU. ANALIZOM SPEKTARA RASPRŠENJA U MALIM KUTOVIMA I DIFRAKCIJSKIH LINIJA U VELIKIM KUTOVIMA PROUČAVANA JE POJAVA I RAST NANOKRISTALA GERMANIJA U OKRUŽJU SiO_2 U DVA SISTEMA. POSTUPKOM IMPLANTACIJE DOVOLJNO VISOKE DOZE IONA Ge U SiO_2, FORMIRAJU SE NANOČESTICE Ge KOJE POKAZUJU IZOTROPNO UREĐENJE KRATKOG DOSEGA. S DRUGE STRANE, MAGNETRONSKA DEPOZICIJA PERIODIČKIH VIŠESLOJEVA $(Ge+SiO_2)/SiO_2$, UZ NAKNADNO TERMIČKO POPUŠTANJE UZORAKA, REZULTIRA U FORMIRANJU NANOČESTICA Ge KOJE SU U ODVOJENIM SiO_2 SLOJEVIMA PARALELNIMA S POVRŠINOM. NAKNADNIM TERMIČKIM TRETMANOM UZORAKA MOŽE SE KONTROLIRATI SREDNJA VELIČINA I VOLUMNI UDIO NANOČESTICA Ge.

(93 STRANICE, 72 SLIKE, 100 LITERATURNIH NAVODA, JEZIK IZVORNIKA: HRVATSKI)

KLJUČNE RIJEČI: RASPRŠENJE I DIFRAKCIJA RENTGENSKOG ZRAČENJA, MALI UPADNI KUT, TANKI POVRŠINSKI HETEROGENI SLOJEVI, NANOKRISTALI GERMANIJA

MENTOR: DR. SC. OGNJEN MILAT

OCJENJIVAČI: PROF. DR. SC. STANKO POPOVIĆ, DR. SC. PAVO DUBČEK, PROF. DR. SC. ANTUN TONEJC, DR. SC. UROŠ DESNICA

RAD PRIHVAĆEN: 07. 7. 2009.

BASIC DOCUMENTATION CARD

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

DOCTORAL THESIS

GRAZING INCIDENCE X-RAY SCATTERING FROM SURFACE: NANOSTRUCTURE AND MORPHOLOGY STUDY OF THIN SURFACE HETEROGENIC LAYERS

KREŠIMIR SALAMON
INSTITUTE OF PHYSICS, ZAGREB

THE SUBJECT OF THIS THESIS IS AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF NUMEROUS SAMPLES WITH THIN SURFACE HETEROGENIC LAYERS USING X-RAYS IN THE GRAZING INCIDENCE GEOMETRY. LABORATORY EXPERIMENTAL SETUP FOR GRAZING INCIDENCE X-RAY MEASUREMENTS, DEVELOPED ON THE INSTITUTE OF PHYSICS IN ZAGREB, IS DESCRIBED IN DETAILS. USING X-RAY SCATTERING IN SMALL ANGLES AND X-RAY DIFFRACTION IN WIDE ANGLES THE GROWTH AND THE DEVELOPMENT OF Ge NANOPARTICLES IN SiO_2 MATRIX IN TWO SYSTEMS IS INVESTIGATED. IMPLANTATION OF SiO_2 MATRIX WITH Ge IONS WITH HIGH ENOUGH DOSE PRODUCES Ge NANOPARTICLES WHICH ARE ISOTROPIC SHORT RANGE ORDERED. ON THE OTHER HAND, MAGNETRON DEPOSITION OF PERIODICAL MULTILAYERS $(Ge+SiO_2)/SiO_2$ PLUS SUBSEQUENT ANNEALING PRODUCES EQUALLY SPACED LAYERS CONTAINING Ge NANOPARTICLES IN THE AMORPHOUS SiO_2 MATRIX. THE AVERAGE SIZE AND THE VOLUME FRACTION OF Ge NANOPARTICLES COULD BE CONTROLED BY ANNEALING TEMPERATURE.

(93 PAGES, 72 FIGURES, 100 REFERENCES, ORIGINAL IN CROATIAN)

KEYWORDS: X-RAYS SCATTERING AND DIFFRACTION, GRAZING INCIDENCE ANGLE, THIN HETEROGENIC SURFACE LAYERS, GERMANIUM NANOCRYSTALS

SUPERVISOR: DR. SC. OGNJEN MILAT

REVIEWERS: PROF. DR. SC. STANKO POPOVIĆ, DR. SC. PAVO DUBČEK, PROF. DR. SC. ANTUN TONEJC, DR. SC. UROŠ DESNICA

THESIS ACCEPTED: 07. 7. 2009.

Zahvale

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Ognjenu Milatu na velikoj podršci i slobodi u znanstvenom radu, za pružanje savjeta kod rješavanja mnogobrojnih eksperimentalnih problema i na mnogo kritičnih komentara i savjeta koji su sadržajno i stilski ugrađeni u ovaj rad.

Dr. sc. Urošu Desnici s Instituta Ruđer Bošković zahvaljujem na podršci, mnogobrojnim korisnim diskusijama i savjetima, te što mi je omogućio da sudjelujem u znanstvenim istraživanjima koja su uključivala višekratne eksperimente na sinkrotronu Elettra. Rezultati tih istraživanja čine važan dio ovog rada.

Prilikom projektiranja i izgradnje eksperimentalnog postava za rengenska istraživanja tankih slojeva na Institutu za fiziku mnogobrojni korisni savjeti stizali su od dr. sc. Pave Dubčeka s Instituta Ruđer Bošković kojem se ovim putem zahvaljujem. Također su značajne mnogobrojne diskusije s Pavom koje su mi pomogle u rješavanju i razumjevanju teorijskih, eksperimentalnih i računalnih problema.

Dr. sc. Maji Buljan s Instituta Ruđer Bošković zahvaljujem na izvrsnoj suradnji tijekom eksperimentalnog rada na sinkrotronu Elettra, te na suradnji prilikom obrade eksperimentalnih podataka i pisanja znanstvenih radova.

Na kraju, zahvaljujem na podršci i razumjevanju najvažnijim osobama: supruzi Aniti, kćerkama Evi i Anamariji i majci Marini.

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Recipročni prostor; istraživanje difrakcijom i raspršenjem X-zračenja **5**
2.1 Uvod 5
2.2 Ewaldova konstrukcija 5
2.3 Refleksijska geometrija raspršenja 7
2.4 Difrakcija u spekularnoj ravnini 10
2.5 Raspršenje u mali kut pri malom upadnom kutu 11
2.5.1 Difuzno raspršenje u spekularnoj ravnini 11
2.5.2 Reflektancija 13
2.5.3 2D GISAXS 13
2.6 Usporedba korištenih tehnika 14

3 Eksperimentalne tehnike **15**
3.1 Uvod 15
3.2 Dijelovi postava za mjerenje raspršenja X-račenja 16
3.2.1 Rentgenska cijev 16
3.2.2 Sinkrotronski izvor 16
3.2.3 Monokromator 16
3.2.4 Pukotine 17
3.2.5 Nosač uzorka i vakuumska cijev 17
3.2.6 Detektori 17
3.3 Laboratorijski postav 19

4 Modeli raspršenja X-zračenja na nehomogenom sloju **23**
4.1 Uvod 23
4.2 Helmholtzova jednadžba i indeks loma 24
4.3 Raspršenje na granici dva medija 25
4.3.1 Raspršenja s idealno ravne granice i Snellov zakon 25
4.3.2 Totalna refleksija i kritični kut 26
4.3.3 Lom zračenja ispod površine 27
4.3.4 Dubina prodiranja X-zračenja 28
4.4 Raspršenje X-zračenja s nehomogenosti na površini i ispod površine . . 30
4.4.1 Reflektancija s hrapave granice dva medija 31
4.4.2 Reflektancija s višesloja s hrapavim granicama. 33
4.4.2.1 Reflektancija s jednog sloja na podlozi. 35

4.4.2.2 Reflektancija s periodičkog višesloja 36
4.4.3 Raspršenje s površinskih nehomogenosti u DWBA 38
4.4.4 Difuzno raspršenje s hrapavih granica. 39
4.4.5 Difuzno raspršenje s nanočestica ispod površine. 42
4.4.5.1 Faktor oblika (*form factor*) čestice 43
4.4.5.2 Guinierova aproksimacija 44
4.4.5.3 Polidisperzne čestice 44
4.4.5.4 Strukturni faktor 45
4.4.5.5 Lokalna monodisperzna aproksimacija (LMA). 46
4.4.5.6 Korelacija veličina i udaljenosti nanočestica (SSCA). . 47

5 GISAXS istraživanje razvoja nanočestica Ge u sloju Ge+SiO_2 49
5.1 Uvod 49
5.2 Eksperimentalni dio 49
5.3 2D GISAXS spektri i kvalitativna analiza 50
5.4 Kvantitativna analiza 1D GISAXS spektara 53
5.4.1 Analiza 1D spektara pomoću Guinier aproksimacije. 53
5.4.2 Analiza 1D spektara pomoću LMA 55
5.5 Model rasta nanočestica Ge u implantiranom sloju SiO_2 58
5.6 Struktura nanočestica Ge 60
5.7 Zaključak 61

6 Struktura i morfologija periodičkih višeslojeva (Ge+SiO_2)/SiO_2 63
6.1 Uvod 63
6.2 Uzorci 63
6.3 Ovisnost strukture višesloja i rasta nanočestica Ge o T_a 64
6.3.1 Reflektancija 64
6.3.2 GIXRD 67
6.3.3 Zaključci nakon analize spektara reflektancije i GIXRD 70
6.3.4 2D GISAXS 71
6.3.5 Diskusija GISAXS rezultata 74
6.4 Utjecaj debljine razdvojnog sloja SiO_2 na veličinu nanočestica Ge kod periodičkih višeslojeva 76
6.5 Samoorganizacija nanočestica Ge u okružju SiO_2 77
6.6 Zaključak 79

Zaključak 81

Summary 83

Dodatak A 85

Bibliografija 89

Životopis 93

1. Uvod

Tanki površinski slojevi predstavljaju danas važnu granu u znanosti o materijalima uz sve veću tehnološku primjenu [1-6]. Pod tankim površinskim slojevima podrazumjevaju se oni kojima su debljine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, a razvojem tehnika rasta mogu se izraditi kao niskodimenzijske strukture kao što su periodički višeslojevi, kvantne žice ili kvantne točke (nanočestice). Ovisno o konkretnoj primjeni, tanki slojevi se rade kao metalni [7-10], poluvodički [11-13], izolatorski [14,15] ili neka kombinacija istih [15-19], a u najnovije vrijeme sve se više istražuju slojevi (an)organskog [20-22] ili biološkog [23] sastava. Postupak izrade takvih materijala diktira raspodjelu atoma i materijala u sloju, o kojem u konačnici ovise njihova električna [6], magnetska [20, 24], optička [25, 26, 27] ili reaktivna [8, 28] svojstva. Drugim rječima njihova konkretna funkcionalnost je ovisna o mikro- ili nano-strukturno-morfološkim karakteristikama slojeva kao što su sastav, kristalno ili amorfno stanje, kristalografska orijentacija, te prostorne fluktuacije gustoće, u što se ubraja veličina kristalita i njihova prostorna korelacija, te hrapavost površine i granica slojeva.

Zbog toga je pri izradi tankih slojeva vrlo važna njihova karakterizacija na nanometarskim i atomskim ljestvicama. Obično je potrebna kombinacija nekoliko analitičkih metoda da se napravi cjelokupna strukturna karakterizacija. Ovaj rad je fokusiran na tehnike mjerenja difrakcije i raspršenja X-zračenja koje su komplementarne s mikroskopijskim tehnikama. Više je razloga koji motiviraju korištenje upravo X-zračenja, a tri se ističu [29]: 1. valna duljina X-zračenja je reda međuatomskih udaljenosti što ih čini odgovarajućim strukturnim probama, 2. eksperimentalne tehnike/metode koje koriste X-zračenje su nedestruktivne (osim za biomaterijale), tj. ostavljaju istraživani uzorak nepromjenjen što omogućuje daljnja istraživanja, 3. X-zračenje kao proba je nelokalna (barem u ovom radu) što znači da se dobivaju strukturne i morfološke informacije statistički usrednjene preko makroskopski velikog uzorka. Dodatna prednost je relativno jednostavna teorija koja stoji iza interpretacije mjerenih spektara. Naime, elastični proces raspršenja X-zračenja s elementarnih raspršivača, elektrona u atomu, može se promatrati u okviru klasične elektromagnetske teorije, a višestruka raspršenja se mogu često zanemariti (za razliku od elektronskog raspršenja) [29-31]. Tada se spektri mogu opisati u okviru jednostavne kinematičke teorije [29], gdje su amplitude raspršenih valova proporcionalne Fourierovom transformatu elektronske gustoće. Kao rezultat dobivamo oštre *difrakcijske* ili *Braggove maksimume* kao posljedicu periodičkog dijela elektronske gustoće (kristalna struktura), a svako neperiodičko

odstupanje daje *difuzno raspršenje* u blizini Braggovih maksimuma i oko upadnog snopa [30, 31]. Prema tome se mogu podijeliti eksperimentalne tehnike na dvije grupe: difrakcijske tehnike koje promatraju difrakciju X-zračenja i tehnike mjerenja difuznog raspršenja.

Razne difrakcijske tehnike (u daljnjem tekstu XRD – X-ray Diffraction) se koriste još od početka dvadesetog stoljeća za određivanje kristalne strukture materijala, a SAXS (Small-angle X-ray scattering) [32] je tradicionalna i dobro razvijena eksperimentalna metoda za istraživanje fluktuacija gustoće na ljestvicama od nanometra do nekoliko stotina nanometara. Ti eksperimenti se obično provode u tzv. transmisijskoj geometriji, tj. tako da se uzorak stavi u upadni snop a raspršenje ili difrakcija se mjeri iza uzorka, blizu primarnog snopa kod SAXS-a [32] ili pri većim kutovima kod XRD-a [29]. XRD se često provodi i u refleksijskoj geometriji kod tzv. θ–2θ ili Bragg – Bretano tipa eksperimenta [29]. No, takvi uobičajeni načini eksperimentiranja imaju veliki nedostatak kod uzoraka s tankim površinskim slojevima: slaba površinska osjetljivost. Naime, u transmisijskoj geometriji snop mora proći kroz cijeli uzorak, a kod θ–2θ refleksijske geometrije difrakcijske linije se opažaju na relativno velikim kutovima θ na kojima upadno zračenje prodire značajno dublje u uzorak nego što je debljina tankog površinskog sloja. Zbog toga je doprinos (pri)površinskih struktura ukupnom mjerenom raspršenju slabašan ili zanemariv.

U novije vrijeme se, usporedo s brzim razvojem tehnika rasta tankih slojeva, te sinkrotronskih izvora zračenja, brzo razvija i površinski osjetljivo raspršenje X-zračenja – i eksperimentalno i teorijski [30, 31]. Površinska osjetljivost se postiže eksperimentalno tako da upadni snop pada na površinu uzorka pod vrlo malim upadnim kutovima [33-36]. Time se produžuje put upadnog X-zračenja u površinskom sloju, a zbog konačne dubine prodiranja, zračenje ne dopire do dubljih dijelova uzorka tako da raspršenju sada doprinosi samo površinski sloj. Štoviše, debljina površinskog sloja koja će doprinositi mjerenom raspršenju može se kontrolirati finim namještanjem upadnog kuta. Dakle, eksperimentalnom modifikacijom tradicionalnih XRD i SAXS tehnika u tzv. *grazing incidence* (GI) geometriju pored gore spomenutih karakteristika dobivamo i važnu površinsku osjetljivost, odnosno dubinsku selektivnost. Difrakcija u GI geometriji (GIXRD ili GID) je odavno poznata, a SAXS u GI geometriji (GISAXS) kao eksperiment je prvi put objavljen 1989 god. [33] gdje se je proučavao rast nanootoka zlata na površini stakla. Pored GIXRD-a i GISAXS-a, kod rentgenske analize tankih površinskih slojeva važna i nezaobilazna tehnika je tzv. *reflektancija* (XRR – X-ray Reflectivity). Reflektancija mjeri spekularno reflektirano zračenje s površine, u simetričnoj θ–2θ geometriji, pri čemu je θ mali (do nekoliko stupnjeva). Pomoću XRR mogu se odrediti indeksi loma (elektronska gustoća), te debljine i hrapavosti površinskih slojeva, a kao tehnika se po karakteru može staviti negdje između difrakcijskih i tehnika koje mjere difuzno raspršenje, tj. u širu grupu metoda mjerenja raspršenja.

Eksperimenti difrakcije i raspršenja u GI geometriji zahtjevaju dobro oblikovani snop. Modernim optičkim elementima može se dobiti relativno uski, paralelni i monokromatizirani snop kojim se može onda istraživati recipročni prostor s visokom razlučivošću ali uz cijenu gubitka intenziteta. I bez optičkih elemenata velik je problem intenziteta kod GI rentgenskih tehnika. Naime, kod malih upadnih kutova većina upadnog intenziteta je izgubljena. Npr. kod upadnog kuta od 0.1° i dimenzije uzorka od 1×1 cm^2, te uz debljinu upadnog snopa od 0.2 mm, samo otprilike 10% upadnog snopa

će pasti na površinu; ostatak prelazi ispod ili iznad uzorka. Taj problem donekle rješavaju sinkrotronski izvori zračenja gdje je snop kompaktan, kolimiran i vrlo intenzivan (tri reda veličine intenzivniji u usporedbi s laboratorijskim izvorom).

Drugi veliki problem ili nedostatak, općenito prisutan kod tehnika raspršenja X-zračenja, je kvantitativna analiza mjerenih spektara. Eksperimentalni podaci su dobiveni u recipročnom prostoru i moraju se interpretirati pomoću odgovarajućih modela i simulacija iterativnim prilagođavanjem strukturno-morfoloških parametara slojeva kako bi se dobilo najbolje slaganje eksperimenta i modela. Supostojanje više tipova struktura – npr. nanočestice različitih veličina i oblika – daje raspršenje koje je (ne)koherentna superpozicija više različitih, u recipročnom prostoru relativno široko rasprostranjenih doprinosa raspršenja koje je teško razdvojiti i analizirati. Dodatno, kod GI geometrije kinematička teorija kao što je Bornova aproksimacija nije više dobra. Klasične SAXS formule [32] se moraju modificirati uzimajući u obzir postojanje površine i mali upadni kut. Modifikacije koje uključuju refleksiju i refrakciju zračenja na površini, te kompleksnost momenta zračenja ispod površine su dobro opisane u teorijskom okviru *Bornove aproksimacije deformiranih valova* (DWBA) [37-39] koja proizlazi iz kvantno-mehaničkog računa smetnje.

Kod difrakcije u GI geometriji, ne mogu se više zanemariti višestruka raspršenja pa je strogi dinamički račun prikladniji za opis eksperimenta. No, takav pristup daje vrlo komplicirane i nepraktične formule, primjenjive samo kod nekih jednostavnih slučajeva. U praksi se koriste izrazi koji proizlaze iz tzv. polu-kinematičkog opisa koji je baziran na već spomenutoj DWBA metodi koja ovdje dodatno uključuje i mogućnost da se difraktirani val još jednom difraktira u kristalu (višestruko raspršenje) [31]. U ovom radu se neće koristiti ti modeli već će se GIXRD spektri promatrati samo na nivou registriranja pojedinih faza, te određivanja veličina kristalita pomoću Scherrerove formule [29].

Refleksija X-zračenja s općenitih slojevitih uzoraka ima sličan problem kompleksnosti dobivenih formula. U praksi se obično promatra refleksija s homogenih i idealno ravnih slojeva (ili više njih) u okviru potpune dinamičke teorije, a svako odstupanje od toga, npr. hrapavost ili heterogenost slojeva, promatra se preko računa smetnje.

Ova disertacija predstavlja mali doprinos mnoštvu radova o eksperimentalnim metodama karakterizacije tankih površinskih slojeva X-zračenjem dajući pregled teorijskih modela koji se koriste za dobivanje strukturno-morfoloških parametara. Pored toga, dvije su glavne namjere rada:

1. Realizacija eksperimentalnog postava koja omogućava eksperimente X-zračenjem pri malom upadnom kutu, te razrada računalnih programa za analizu spektara raspršenja.
2. Proučavanje pojave i rasta nanokristala germanija u okružju SiO_2 i općenitog razvoja strukture slojeva u dvije grupe uzoraka pri termičkim popuštanjima na različitim temperaturama. Uzorci su priređeni i tretirani s namjerom dobivanja "kvantnih točaka".

U kratko, disertacija je organizirana na slijedeći način: U drugom poglavlju su opisane osnovne karakteristike recipročnog prostora, te promatranja eksperimenata u Ewaldovoj konstrukciji. Povezana je kutna rotacija detektora i uzorka tijekom različitih

tipova eksperimenata s odgovarajućim dohvatom recipročnog prostora. Poglavlje tri se odnosi na eksperimentalni dio ovog rada. Dva eksperimentalna postava, jedan na sinkrotronu Elettra i drugi vlastite izrade detaljno su opisani. Teorijski dio, prezentiran u četvrtom poglavlju, daje osnovne principe teorije raspršenja X-zračenja, te aproksimacije potrebne da se izraze i kvantificiraju dominantni i mjerljivi doprinosi različitih problema raspršenja kod analize tankih slojeva pomoću X-zračenja. To poglavlje se zadržava samo na onim dijelovima teorije koji su važni za ovaj rad. Poglavlje pet i šest predstavlja eksperimentalnu analizu strukture površinskih slojeva kod gore spomenuta dva tipa uzoraka s nanokristalima germanija u okružju SiO_2. I zadnje, sedmo poglavlje, donosi kratak pregled najvažnijih doprinosa i rezultata prezentiranih u ovom radu.

2. Recipročni prostor; istraživanje difrakcijom i raspršenjem X-zračenja

2.1 Uvod

Ovo poglavlje se bavi pojmom recipročnog prostora, te eksperimentalnim geometrijama raspršenja i difrakcije X-zračenja. Ewaldovom konstrukcijom u recipročnom prostoru, vizualizira se i interpretira proces raspršenja vezan za određeni tip eksperimenta. Na taj način se kvalitativno mogu prikazati uvjeti raspršenja. Također, pokazuje se kako je u refleksijskoj geometriji ograničen dostup recipročnog prostora koji se može istraživati danom valnom duljinom zračenja. Uvode se kutovi koji opisuju prostornu orijentaciju valnog vektora upadnog i mjerenog zračenja u odnosu na uzorak. Definira se vektor raspršenja o čijim koordinatama ovisi raspršeni intenzitet s uzorka. Pri izvođenju eksperimenta, mijenja se orijentacija upadnog i mjerenog valnog vektora, tj. iznos i smjer vektora raspršenja, tako da se goniometarski rotira uzorak i detektor. Pri tome se istražuje recipročni prostor na način koji je ovisan o goniometarskim pomacima. Raspršenje X-zračenja je određeno valnom duljinom i kutem otklona pa se njihovim izborom može definirati nekoliko tipova eksperimenata. Ovdje će se opisati tri tipa koja su korištena u ovom radu: GISAXS, XRR i GIXRD.

2.2 Ewaldova konstrukcija

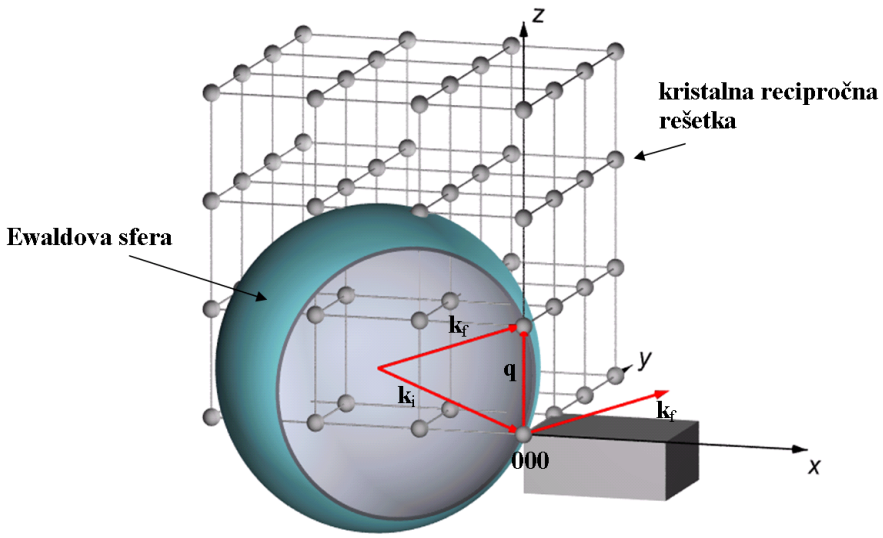
Kristal s periodičnom rešetkom u realnom prostoru ima točkastu strukturu recipročnog prostora definiranu čvorovima recipročne rešetke, slika 2.1. Koncept recipročne rešetke razradio je Ewald oslanjajući se na Laueov opis difrakcije X-zračenja u kristalu s periodičnom 3D rešetkom [29]. Čvorovi i cijela recipročna rešetka pridruženi su kristalnoj rešetki i strukturi kristala preko Fourierovog preslikavanja. S zakretom kristala jednako se zakreće i pridružena recipročna rešetka. Mjerenjem difrakcije X-zračenja zapravo se prikuplja informacija u odabranoj domeni (presjeku) recipročnog prostora.

Za opis eksperimenta raspršenja ili difrakcije X-zračenja, definiraju se neke veličine. $\mathbf{k}_i$ (*upadni valni vektor*) označava valni vektor upadnog monokromatiziranog snopa, $\mathbf{k}_f$ (*izlazni valni vektor*) označava valni vektor raspršenog ili difraktiranog zračenja koje se mjeri detektorom. Valni vektori $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$ pokazuju smjerove širenja valova u realnom prostoru (*x-y-z* osi na slici 2.1 se odnose na prostorne smjerove) i mogu se uklopiti u recipročni prostor. Kod elastičnog raspršenja oba vektora su jednakog iznosa, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k_0 = 2\pi/\lambda$, gdje je λ valna duljina zračenja. Za danu valnu duljinu, proces raspršenja $\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f$ je karakteriziran *vektorom raspršenja* (ili *valnim vektorom prijenosa/transfera*):

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad ; \quad |\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta) \quad , \tag{2.1}$$

gdje je 2θ kut između vektora $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$, tzv. *kut raspršenja*. Vektor $\mathbf{q}$ pretražuje recipročni prostor jer raspodjela intenziteta raspršenja u prostorne smjerove predstavlja sliku dijela recipročnog prostora koji ovisi, kako će se kasnije pokazati, o iznosu i smjeru vektora $\mathbf{q}$[†], tj. o smjeru upadnog i raspršenog zračenja, te o lateralnoj orijentaciji uzorka. Valni vektori $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$ imaju dimenziju recipročni metar, a za rentgensko zračenje je prikladnije koristiti recipročni nanometar [nm^{-1}] ili recipročni Angstrom [$Å^{-1}$].

Zgodan način vizualizacije raspršenja je pomoću tzv. Ewaldove konstrukcije [29], slika 2.1. Ewaldova sfera ima centar u početku vektora $\mathbf{k}_i$, a radijus joj je $|\mathbf{k}_i|$ (prolazi kroz ishodište recipročnog prostora). Kod elastičnog raspršenja vektori $\mathbf{k}_f$ i $\mathbf{q}$ također završavaju na Ewaldovoj sferi. Općenito, uz nepomični izvor i uzorak



Slika 2.1: Prikaz difrakcije pomoću Ewaldove sfere radijusa $2\pi/\lambda$ i 3D recipročne rešetke monokristala. Ishodište recipročnog prostora se nalazi na površini sfere na kraju upadnog valnog vektora $\mathbf{k}_i$. Upadni i mjereni valni vektor $\mathbf{k}_f$ imaju zajedničko ishodište u centru sfere. Dva valna vektora imaju isti iznos koji definira radijus sfere. Difrakcija se opaža samo onda kada se točka recipročne rešetke nalazi na površini sfere.

[†] U nekim slučajevima intenzitet ovisi i o drugim linearnim kombinacijama vektora $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$, npr. nanočestice na površini.

pretražuje se dio recipročnog prostora kroz koji prolazi Ewaldova sfera, mjenjanjem iznosa i smjera vektora **q**. Difrakcijski maksimumi se opažaju u onim prostornim smjerovima za koje se neka Braggova točka nalazi na Ewaldovoj sferi. Tada vektor **q** završava u Braggovoj točki.

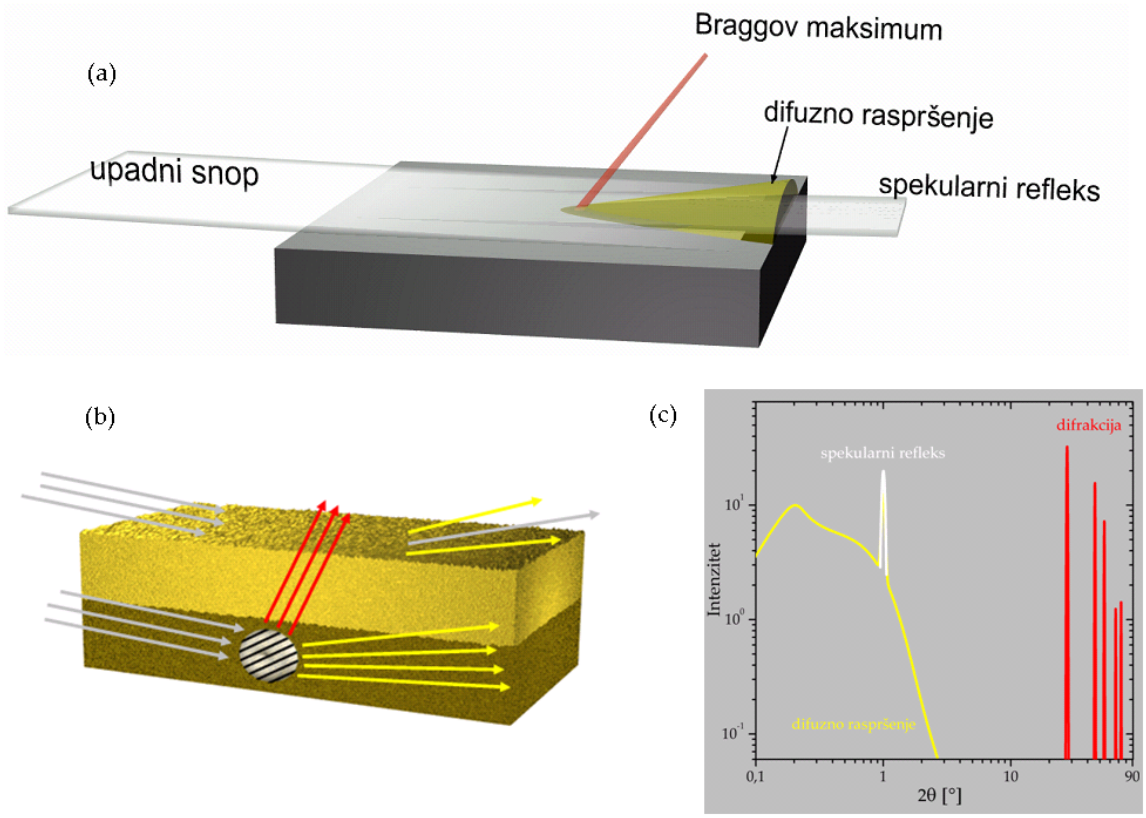
Kod nanostrukturiranih uzoraka je od posebnog značaja, kako je pokazano u poglavlju 4., izvorišna točka recipročnog prostora, tj. čvor 000 recipročne rešetke, i eksperimenti raspršenja X-zračenja kojima se dobiva slika recipročnog prostora u bliskoj okolini te točke. Čvorovi recipročne rešetke kristala se mogu promatrati kao 'odgovor' uzorka na pobudu ozračivanja 'generiranjem' tzv. '*vlastite recipročne slike*' koja je vezana samo za uzorak (ne ovisi o smjeru i iznosu $\mathbf{k}_i$), a proces raspršenja se promatra Ewaldovom konstrukcijom. Analogno se proces raspršenja može promatrati i kod nanostrukturiranih uzoraka čija recipročna slika je kompleksnija i koncentrirana oko ishodišta. Recipročnu sliku možemo promatrati kao skalarno polje u 3D prostoru koje određuje raspodjelu raspršenog intenziteta u prostorne smjerove za danu orijentaciju uzorka i smjer upadnog zračenja. Pomoću recipročne slike uzorka i Ewaldove konstrukcije mogu se dobiti kvalitativna saznanja u kojem smjeru u prostoru se opažaju jača ili slabija difuzna raspršenja slično kao i kod kristala.

Prikaz difrakcije u recipročnom prostoru pomoću Ewaldove konstrukcije će se prilagoditi na prikaz eksperimenata raspršenja X-zračenja na uzorcima u obliku tankih slojeva koji se uvriježeno provode u refleksijskoj geometriji.

2.3 Refleksijska geometrija raspršenja

Tipični eksperiment raspršenja X-zračenja u refleksijskoj geometriji je prikazan na sl. 2.2a. Uzorci su tanke pločice (debljine reda 0.1 do 1 mm) s makroskopski velikom i ravnom površinom. Kako su strukture od interesa pri samoj površini, upadni snop pada na površinu uzorka pod nekim malim kutem kako bi se povećala površinska osjetljivost eksperimenta (detaljnije u poglavlju 4). Na taj način se u pravilu (ovisno o veličini uzorka) obasja cijela površina uzorka. Reflektirano zračenje koje se detektira može se podijeliti na tri vida, ovisno o kojem eksperimentu se radi: 1. spekularno reflektirano, 2. difuzno raspršenje oko spekularnog refleksa, tj. u okolini čvora 000 recipročne rešetke, i 3. Braggovi difrakcijski maksimumi. Ovisno o tipu raspršenja koje se promatra u eksperimentu, dobivaju se različite informacije o uzorku, slika 2.2b i 2.2c. Modelni uzorak sadrži s površinom paralelne slojeve različitih gustoća i kristalite. Srednje veličine kristalita i debljine slojeva su reda 10 nm, a razmaci kristalnih ravnina reda 0.1 nm. Informacija o veličini kristalita i debljinama slojeva se nalazi u okolišu ishodišta recipročnog prostora, na to manjim kutovima raspršenja što su veličine u direktnom prostoru veće. Analogno, što su manji razmaci kristalnih ravnina, to je informacija o njima na većim kutovima raspršenja. U poglavlju 4 je detaljnije izložena veza intenziteta raspršenja i fizikalnih/strukturnih svojstava uzoraka.

Kod refleksije X-zračenja s uzoraka je potrebno uvesti još neke veličine koje će se kasnije koristiti. Shematski prikaz raspršenja sa slike 2.2a je prikazan na slici 2.3. Uzorak se postavlja u Kartezijev koordinatni sustav tako da se ravnina x-y poklapa s površinom uzorka, tj. os z je paralelna s normalom na površinu. Zračenje pada na površinu uzorka



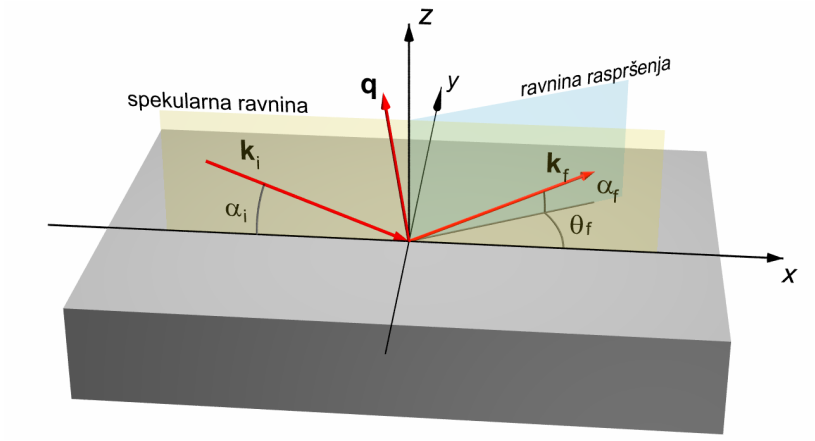
Slika 2.2: (a) Shematski prikaz raspršenja s površine, te gruba raščlamba mjerenog inteziteta na difrakcijske maksimume, difuzno raspršenje i spekularni refleks. (b) Modelni uzorak je slojevite strukture, a u slojevima se nalaze nanokristali germanija. Difrakcijski maksimumi pod velikum kutem i difuzno raspršenje pod malim kutem, prikazani u log-log ljestvici na (c), posljedica su kristalne strukture nanočestica, odnosno raspršenja upadnog zračenja na granicama slojeva i nanočesticama.

u ravnini *x-z* (*upadna, spekularna ravnina*) pod kutem α_i (*upadni kut*) prema osi *x*, a detektor mjeri intenzitet raspršenog zračenja pod kutem α_f (*izlazni kut*) u odnosu na površinu uzorka, te pod kutem θ_f (*lateralni/ravninski kut*) u odnosu na spekularnu ravninu.

Veza kutova α_i, α_f i θ_f s vektorima $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ i $\mathbf{q}$ u recipročnom prostoru je slijedeća:

$$\mathbf{k}_i = k_0 \begin{pmatrix} \cos\alpha_i \\ 0 \\ -\sin\alpha_i \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}_f = k_0 \begin{pmatrix} \cos\alpha_f \cos\theta_f \\ \cos\alpha_f \sin\theta_f \\ \sin\alpha_f \end{pmatrix}, \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} q_x &= k_0\left(\cos\alpha_f \cos\theta_f - \cos\alpha_i\right) \\ q_y &= k_0\left(\cos\alpha_f \sin\theta_f\right) \\ q_z &= k_0\left(\sin\alpha_f + \sin\alpha_i\right) \end{aligned}, \qquad (2.2)$$

Odabirom smjerova upadnog i raspršenog valnog vektora pretražuje se recipročni prostor. No, čvorovi recipročne rešetke kristala, prikazani na slici 2.1, na

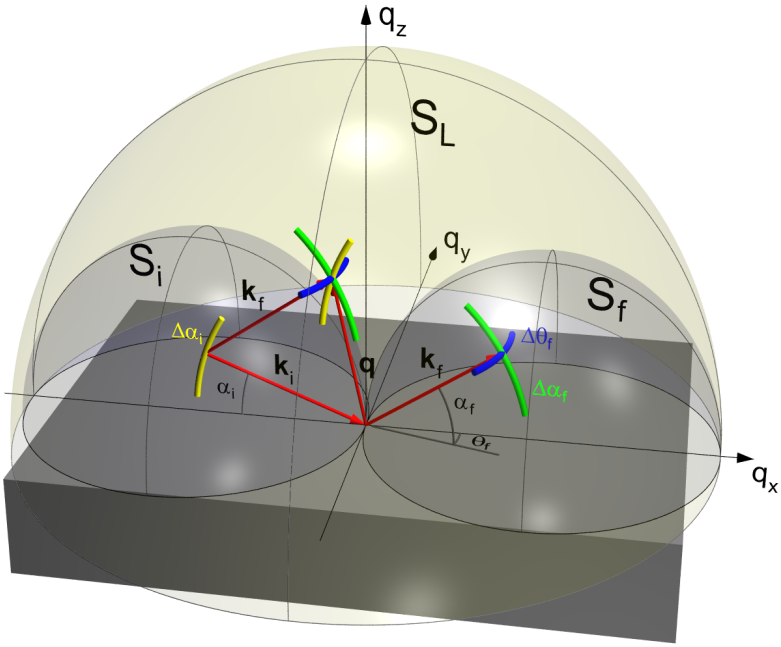


Slika 2.3: Prikaz procesa raspršenja u refleksijskoj geometriji. Upadno i izlazno zračenje su opisani valnim vektorima $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$ koji su određeni s upadnim kutem α_i i izlaznim kutovima α_f i θ_f.

većim recipročnim udaljenostima nisu eksperimentalno dohvatljivi za danu valnu duljinu. Područje dostupnih vektora raspršenja ograničeno je na prostor unutar sfere S_L radijusa $2k_0$, koja se još i naziva *proširena Ewaldova polusfera,* slika 2.4. Naime, kod refleksijske geometrije, α_i i α_f su uvijek >0° što znači da su dostupne samo pozitivne vrijednosti q_z, a granični slučaj α_i α_f= 0 definira *granične Ewaldove sfere* S_i i S_f čiji centar se nalazi na osi x. Konačan dostupan recipročan prostor kod elastičnog raspršenja u refleksijskoj geometriji je shematski prikazan na slici 2.4: izvan graničnih polusfera S_i i S_f, a unutar proširene Ewaldove polusfere S_L. Odgovarajućom eksperimentalnom izvedbom (npr. rotacijom uzorka oko osi z) dohvatljivi su nam i dijelovi recipročne slike uzorka koji se inicijalno nalaze unutar polusfera S_i i S_f.

U različitim tipovima eksperimenata, vektorom **q** se pretražuju različiti volumeni recipročnog prostora. Prilikom izvođenja eksperimenta, mijenjaju se nezavisno ili zavisno upadni kut i/ili izlazni kutovi. Ovisno o tome rotira li uzorak, točkasti (nul-dimenzijski) detektor ili/i izvor rentgenskog zračenja, pomičemo se po određenim linijama u recipročnom prostoru, te se za svaku točku na tom tragu prikuplja raspršeni intenzitet. Na slici 2.4 su prikazana tri primjera linijskog presjeka u recipročnom prostoru za odgovarajuće tragove detektora i izvora zračenja. Zelena linija $\Delta\alpha_f$ odgovara snimanju intenziteta raspršenja za različite izlazne kuteve α_f, uz fiksne kuteve α_i i θ_f. Žuta linija $\Delta\alpha_i$ odgovara promjeni upadnog kuta uz fiksni položaj detektora. Plava linija $\Delta\theta_f$ odgovara lateralnom pomaku detektora uz fiksne upadne i izlazne kuteve. Trag $\Delta\theta_f$, za razliku od tragova $\Delta\alpha_f$ i $\Delta\alpha_f$, nema ograničenja. Naravno, ovisno o mogućnosti i tipu eksperimenta, moguće su i druge (složenije) kombinacije promjene kutova, tj. drugačiji dohvati volumena recipročnog prostora.

Kod istraživanja strukture i morfologije nehomogenih, tankih filmova, može se primijeniti nekoliko eksperimentalnih tehnika raspršenja pri malom upadnom kutu (*grazing incidence X-ray scattering*). Na taj način se dubina prodiranja upadnog zračenja može kontrolirati (detaljnije u poglavlju 4) tako da raspršenju efektivno doprinosi samo tanki površinski sloj. U sljedećem odjeljku su opisane tri tipične tehnike, korištene u

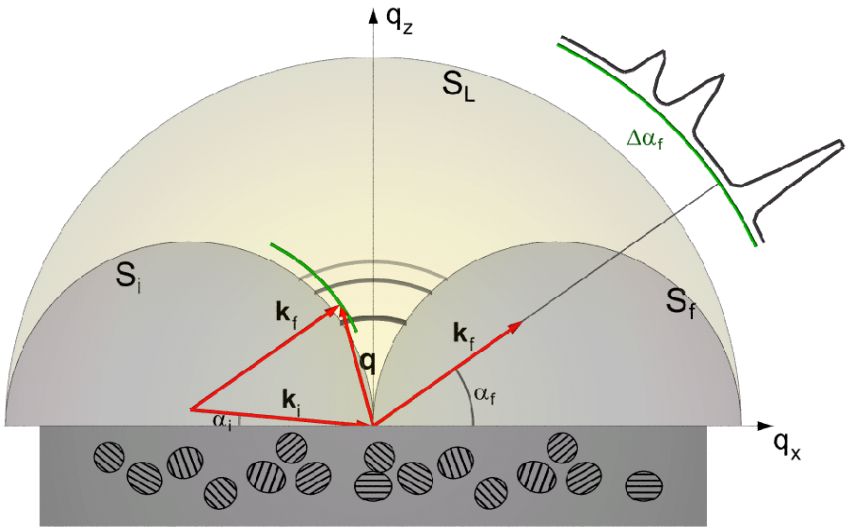


Slika 2.4: Recipročni prostor se istražuje promjenom smjera upadnog i mjerenog valnog vektora. U refleksijskoj geometriji dostupan dio recipročnog prostora je ograničen na volumen unutar proširene Ewaldove sfere, tj. unutar polusfere S_L radijusa $4\pi/\lambda$ i izvan tzv. Laueovih zona, tj. izvan polusfera S_i i S_f radijusa $2\pi/\lambda$. Baze polusfera su paralelne s površinom uzorka. Centri polusfera S_i i S_f leže na osi q_x. Zelene, plave i žute linije označavaju neke tipove pretraživanja recipročnog prostora. Objašnjenje je u tekstu.

ovom radu, i odgovarajuća područja recipročnog prostora koja se s njima dohvaćaju. Modelni primjer uzorka sa slike 2.2b sadrži sve osnovne elemente koji se istražuju u ovom radu tako da je uz svaku tehniku vezana osnovna informacija dohvatljiva iz modelnog uzorka na primjeru odgovarujućeg presjeka recipročne slike uzorka. Ovisno o raspoloživom tipu detektora presjeci u recipročnog prostora su 1D tragovi ili 2D plohe.

2.4 Difrakcija u spekularnoj ravnini

Difrakcija u spekularnoj ravnini se odnosi na slučaj kada se ravnina raspršenja i spekularna ravnina sa slike 2.3 poklapaju. Tada je θ_f=0°, tj. $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ i normala na površinu uzorka (os z) leže u istoj ravnini. Kod tako postavljene geometrije promatra se samo ravninu x-z cijelog recipročnog prostora prikazanog na slici 2.4. Odgovarajući presjek je prikazan na slici 2.5. Također, na slici 2.5 je shematski prikazan eksperiment *difrakcija X-zračenja pri malom upadnom kutu* (GIXRD – Grazing Incidence X-ray Diffraction). U literaturi se ta tehnika naziva i *asimetrična difrakcija X-zračenja* (AXRD – Asymmetric X-ray Diffraction). Upadno zračenje pada pod nekim malim kutem na površinu uzorka, a detektor opaža raspršenje ili difrakcijske maksimume u određenom rasponu izlaznih kutova $\Delta\alpha_f$. Zelenim linijama na slici 2.5 su prikazani položaji detektora i vektora raspršenja **q** prilikom promjene izlaznog kuta α_f. Istraživani uzorak prikazan na slici 2.5 odgovara izdvojenoj strukturi modelnog primjera sa slike 2.2b, koja se istražuje u



Slika 2.5. Difrakcija u spekularnoj ravnini, nacrtana u dvodimenzijskom presjeku trodimenzijskog recipročnog prostora prikazanog na slici 2.4. Polikristalni uzorak u direktnom prostoru u donjem dijelu slike predstavljen je u recipročnom prostoru koncentričnim sferama u gornjem dijelu slike. Pri nepromjenjenom upadnom kutu, put detektora i vektora **q** su označeni zelenom linijom.

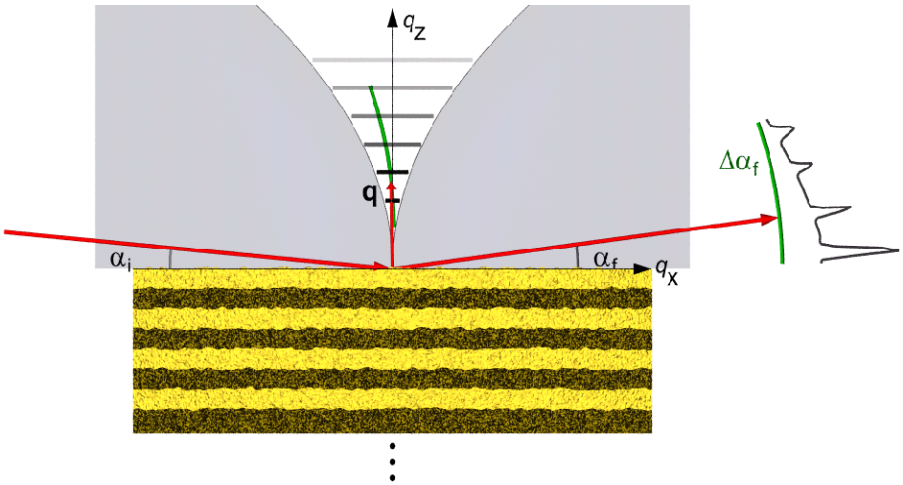
ovakvom tipu eksperimenta. Kristaliti u slojevima su slučajno orijentirani, pa recipročna slika odgovara koncentričnim Braggovim sferama. Difrakcijski maksimumi se opažaju na onim kutovima za koje **q** vektor dotiče neku od Braggovih sfera. Kako je tada $q_x \neq 0$, opaženi difrakcijski maksimumi dolaze od ravnina koje su nagnute s obzirom na površinu. Tehnikom GIXRD se dobivaju informacije o kristalnoj strukturi i faznom sastavu tankih površinskih slojeva.

Kod uobičajene, *simetrične* difrakcije, upadni i izlazni kut se mjenjaju zavisno, tako da je izlazni kut jednak upadnom kutu (tzv. θ-2θ geometrija). U tom slučaju vektor q prelazi po osi *z* (tzv. *spekularni trag*, q=(0,0,q_z)), a difrakcija dolazi od onih ravnina koje su orijentirane paralelno s površinom. No u tom slučaju, nedostatak je da pri povećanju upadnog i izlaznog kuta θ difrakciji doprinose, pored površinskog sloja, i dublji dijelovi. Nasuprot tome, povoljnost tehnike GIXRD ogleda se u mogućnosti kontrole dubine prodiranja (poglavlje 4) upadnog zračenja.

2.5 Raspršenje u mali kut pri malom upadnom kutu

2.5.1 Difuzno raspršenje u spekularnoj ravnini

XRD tehnikama se mjeri intenzitet u području koje sadrži više točaka recipročne rešetke kristala i koje se u pravilu nalaze na velikim izlaznim kutovima (2θ>10°). Istraživanjem raspodjele difuznog raspršenja oko ishodišta recipročnog prostora (2θ<5°), tehnikama raspršenja u mali kut pri malom upadnom kutu (G*razing Incidence* S*mall Angle X-ray Scattering – GISAXS*), dobivamo informacije o korelacijskim duljinama 10 ili 100 puta

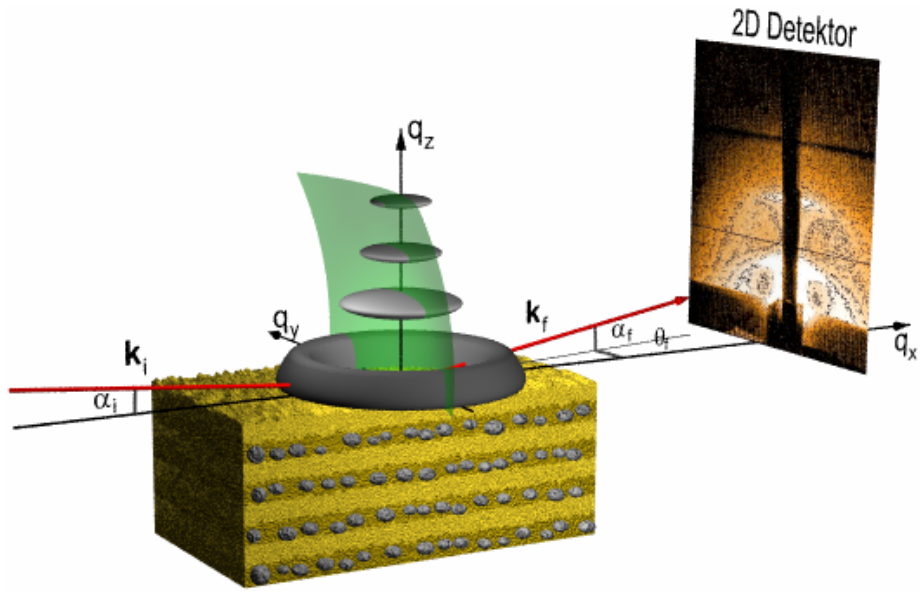


Slika 2.6: Skica GISAXS geometrije u spekularnoj ravnini. Upadni valni vektor $\mathbf{k}_i$ i izlazni valni vektor $\mathbf{k}_f$ su u istoj ravnini. Upadni kut α_i i izlazni kut α_f su tipično do 2 stupnja. Zelenim linijama je označen put detektora u realnom prostoru i odgovarajući put vektora **q** u recipročnom prostoru uz nepromjenjeni α_i. Periodički višeslojni uzorak je shematski prikazan u recipročnom prstoru s tzv. Braggovim ravninama.

većim od međuatomskih razmaka. Tehnika GISAXS je zapravo uvođenje površinske osjetljivosti kod uobičajene tehnike SAXS [32].

Intenzitet laboratorijskih rentgenskih izvora je relativno slab pa se mora, s namjerom dobivanja jačeg intenziteta, pokvariti razlučivost u horizontalnom smjeru tako da se koriste široko otvorene pukotine duž smjera q_y. Time se dobiva eksperiment raspršenja u spekularnoj ravnini koji je i najćešća eksperimentalna geometrija u uobičajenim laboratorijskim uvjetima. Takva GISAXS tehnika je prikazana na slici 2.6. Pošto su upadni i izlazni kutovi <1°, vektor **q** je mali tako da slika 2.6 prikazuje dio ravnine *x*-*z* recipročnog prostora oko ishodišta. Visoka razlučivost eksperimenta je zadržana u ravnini q_x-q_z. Princip eksperimenta je sličan GIXRD-u: upadni kut se namjesti na neku malu vrijednost, a raspršenje se mjeri 1D linearnim detektorom na izlaznim kutovima od 0° do 3-6° (zelena linija na slici 2.6), ovisno o udaljenosti detektora od uzorka.

Modelni uzorak na slici 2.2b je izabran tako da slojevi čine periodički višesloj s koreliranim morfologijama pojedinih granica slojeva (detaljnije u poglavlju 4). Periodičnost slojeva uzrokuje modulaciju recipročne slike oko ishodišta recipročnog prostora, a modulacijski maksimumi zovu se Braggove ravnine [37], u analogiji s Braggovim čvorovima recipročne rešetke. Trag vektora raspršenja u recipročnom prostoru je prikazan zelenom linijom, a za one izlazne kuteve kod kojih vektor **q** prolazi kroz Bragove ravnine, na detektoru opažamo maksimume raspršenja. U svakom slučaju, takvim tragom vektora raspršenja mjeri se difuzno raspršenje. GISAXS-om u spekularnoj ravnini se mogu istraživati korelacijska svojstva hrapavosti površine i podpovršinskih međuslojnih granica, te određivati debljine ili periodičnosti kod slojevitih uzoraka. No, kvantitativna analiza cijelog difuznog spektra s svim tim doprinosima je u pravilu vrlo kompilcirana.



Slika 2.7: Prikaz 2D GISAXS eksperimenta. Uzorak s nanočesticama posloženim u jednako udaljene paralelne ravnine je predstavljen u recipročnom prostoru s torusom (korelacija nanočestica unutar ravnina) i Braggovim ravninama (periodička višeslojna struktura). Zeleni plašt je dio recipročnog prostora dohvatljiv s 2D detektorom koji se nalazi iza uzorka. Vektori $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$ i normala na površinu uzorka nisu u istoj ravnini.

2.5.2 Reflektancija

Poseban slučaj traga u recipročnom prostoru u spekularnoj ravnini je duž osi q_z uz q_x=0. Izdvajanjem spekularnih reflekasa iz niza GISAXS spektara za različiti upadni kut α_i dobiva se spektar reflektancije (θ - 2θ tip eksperimenta). Za razliku od GISAXS spektara, iza spektara reflektancije stoji relativno jednostavna teorija pa se gotovo uvijek hrapavost (ali bez korelacijskih svojstava), te gustoće i debljine slojeva, eksperimentalno određuju pomoću reflektancije.

2.5.3 2D GISAXS

U prethodna dva odjeljka prikazan je osnovni koncept i svojstva tehnika koje mjere raspršenje u spekularnoj ravnini. Modulacije elektronske gustoće na ljestvici desetak nanometara (nanočestice) je u principu moguće istraživati pomoću GISAXS-a u spekularnoj ravnini. No, u spekularnoj ravnini je raspršenje s nanočestica nadvladano relativno jakim raspršenjem s hrapavosti (površinska i između slojeva), a dovoljno dugi trag u smjeru q_x, da se pokriju nanometarske veličine u recipročnom prostoru, se može dobiti samo uz velike vrijednosti q_z-a, zbog ograničavajućih sfera S_i i S_f (slika 2.6). Tada je veliki upadni (ili izlazni) kut što opet nije povoljno zbog veće dubine prodiranja zračenja, tj. značajnog smanjenja raspršenog intenziteta. Površinski osjetljiviji postav se dobije postavljanjem upadnog i izlaznog kuta na neke male vrijednosti, a raspodjelu

intenziteta se mjeri s 1D detektorom duž smjera q_y [33]. Takav postav zahtijeva intenzivni i odlično kolimirani upadni snop. Takvi eksperimenti se uglavnom rade na sinkrotronu s 2D detektorom, postavljenim okomito na spekularnu ravninu, pa se prema tome ta tehnika može nazvati 2D GISAXS.

Slika 2.7 prikazuje shematski geometriju raspršenja. Princip eksperimenta je isti kao i kod GISAXS-a u spekularnoj ravnini s time da se ovdje raspršeni difuzni intenzitet mjeri s 2D detektorom. Time se praktički mjeri u ravnini q_y-q_z jer je za male kuteve q_x zanemariv. Ovakvim postavom je moguće odrediti cijelu nanostrukturu modelnog uzorka sa slike 2.2b: svojstva nanočestica i periodičkog višesloja. Recipročnu sliku uzorka sada čini, pored Braggovih ravnina, i prsten koji je posljedica lateralne korelacije nanočestica u uređenje kratkog dosega. Za danu orijentaciju mjeri se dio recipročnog prostora označen zelenim plaštom na slici 2.7. Cijela 3D raspodjela intenziteta raspršenja oko ishodišta recipročnog prostora može se dobiti rotacijom uzorka oko normale na površinu uzorka. Tako se dohvaćaju i oni dijelovi recipročne slike uzorka koji su početno bili nedohvatljivi, tj. unutar sfera S_i i S_f. To je važno kod uzoraka koji imaju određeni tip lateralne (ravninske) anizotropije.

2.6 Usporedba korištenih tehnika

Samo kombiniranim korištenjem gore spomenutih tehnika se može pouzdano i cjelovito karakterizirati uzorak. Prednosti i nedostaci tih tehnika za istraživanje strukture i morfologije površinskih slojeva su dani u tablici 2.1.

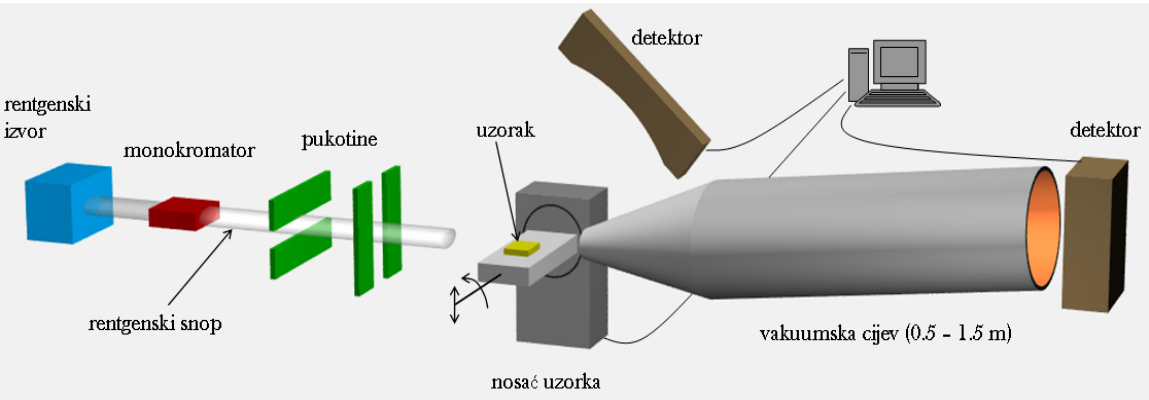
Tehnika:	**GIXRD**	**Reflektancija**	**(2D) GISAXS**
Kristalna struktura	+	-	-
Veličina kristalita	+	-	+
Oblik kristalita	-/+	-	+
Debljine slojeva	-	+	-/+
Hrapavost slojeva	-	+	-/+
Korelacija hrapavosti	-	-	+

Tablica 2.1: Prednosti i nedostatci tri tehnike koje su korištene u ovom radu.

3. Eksperimentalne tehnike

3.1 Uvod

Kako bi se dobile osnovne informacije o strukturi i morfologiji tankih površinskih slojeva, potreban je eksperimentalni postav pomoću kojeg se, različitim tipovima pretraživanja recipročnog prostora uvedenim u 2. poglavlju, prikuplja raspršeno X-zračenje s uzorka. Kod mjerenja difuznog raspršenja pri malom upadnom kutu, postavljaju se visoki zahtjevi prema kvaliteti upadnog snopa na površini uzorka: visoka kolimacija, tj. minimalna divergencija, monokromatizacija i intenzitet. Shematski prikaz standardnog mjernog postava za dobivanje GISAXS i GIXRD spektara, s naznačenim najvažnijim dijelovima, prikazan je na slici 3.1. Dio mjerenja prikazanih u ovom radu je obavljen u laboratoriju na Institutu za fiziku pomoću postava vlastite izrade, a dio na SAXS liniji sinkrotrona Elettra [40]. Slika 3.1 se odnosi i na sinkrotronski i na laboratorijski postav, a razlika dva postava je u veličini i kvaliteti pojedinih dijelova koji će se nadalje ukratko predstaviti.



Slika 3.1: Pojednostavljeni shematski prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje raspršenja i difrakcije X-zračenja pri malom upadnom kutu.

3.2 Dijelovi postava za mjerenje raspršenja X-zračenja

3.2.1 Rentgenska cijev

Laboratorijska rentgenska cijev daje zračenje dobiveno ubrzavanjem elektrona prema metalnoj meti, anodi. Usporavanjem elektrona u meti stvara se kontinuirani spektar (tzv. bremsstrahlung) i karakteristično zračenje. Energija fotona karakterističnog zračenja je određena energijskom razlikom razmatranih nivoa, a najintezivnije linije su K_α i K_β. K_α linija odgovara energijskoj razlici stanja 2p i 1s, a K_β linija odgovara prijelazu 3p-1s. U ovom radu je korištena rentgenska cijev s Cu anodom [Cu$K\alpha$≈1.54 Å], površine 1x10 mm^2 i maksimalne snage 1.2 kW. Korišten je točkasti fokus, što daje snop površine poprečnog presjeka 1x1 mm^2 na izlazu iz berilijevog prozora pod kutem od 84° u odnosu na os cijevi.

3.2.2 Sinkrotronski izvor

Linija SAXS na sinkrotronu Elettra, gdje su dobiveni 2D GISAXS spektri prikazani u ovom radu, koristi *wiggler* uređaj za dobivanje zračenja [41, 42]. Ono što sinkrotronski izvor X-zračenja čini superiornijim prema uobičajenom laboratorijskom izvoru je tzv. briljantnost ("sjaj") izvora. Briljantnost je općeniti parametar koji opisuje sinkrotronski izvor, a definiran je kao broj emitiranih fotona u sekundi normaliziran na 0.1% energijske širine, prostornu divergenciju i površinu izvora. Briljantnost sinkrotronskog zračenja dobivena wiggler uređajem je oko 6 redova veličine veća od briljantnosti laboratorijskog izvora. Sinhrotornski izvori, pored velike briljantnosti, imaju i druga dobra svosjtva: koherentnost, vremenska strukturiranost, definirana polarizacija snopa, široko frekventno područje zračenja. Nedostatak istraživanja s sinkrotronskim zračenjem je pristup i ograničena manipulacija eksperimentalnom opremom. Obično se dobije 1-2 termina godišnje koji traju 4-5 dana. I dalje se velika većina rutinskih eksperimenata provodi u standardnim laboratorijima s rentgenskim cijevima.

3.2.3 Monokromator

Monokromator je optički element koji poboljšava kvalitetu snopa tako da smanjuje energijsku širinu snopa koji pada na uzorak. Kod rentgenske cijevi, za relativno pojačanje intenziteta K_α linije prema zračenju ostalih valnih duljina, koristila se Ni folija. Ni ima apsorbcijski rub na 8330 eV što znači da su sve valne duljine manje od 1.49 Å (K_β i bremsstrahlung) značajno potisnute. Na sinkrotronu se na malo sofisticiraniji način monokromatizira snop. Koristi se više optičkih elemenata koji istodobno i monokromatiziraju i smanjuju divergenciju zračenja [43]. Pomoću dva Si(111) monokristala, asimetrično rezana, na udaljenosti 18.4 m od wigglera, izabire se energija zračenja od 8 keV (0.154 nm). Za dobivanje snopa visokog toka koristi se Pt toroidno zrcalo koje se nalazi na otprilike 26.5 m od wigglera. Zrcalo skuplja divergentno

zračenje u snop čiji je fokus na ravnini udaljenoj 9.56 m. Zrcalom, koje je postavljeno u geometriju malog upadnog kuta (ispod kitičnog), dodatno se i monokromatizira snop.

3.2.4 Pukotine

Za oblikovanje snopa na odgovarajuću površinu poprečnog presjeka prikladnu za uzorke koji se istražuju i umanjivanje parazitnog raspršenja koriste se pukotine. U laboratorijskom postavu se koristi Kratky blok-kolimacijski sustav [44] kojim se postiže dobra kolimacija u spekularoj ravnini (vertikalni smjer), a u horizontalnom smjeru se koristi samo jedna pukotina za geometrijsko ograničavanje snopa. Time se dobiva snop presjeka manjeg od 10x0.3 mm^2 na mjestu uzorka s divergencijom od 0.035° u vertikalnom smjeru i 0.1° u horizontalnom smjeru. Na SAXS liniji se koriste po pet vertikalnih i horizontalnih pukotina koje se nalaze u vakuumu, a daju presjek snopa na mjestu uzorka manji od 5.4x1.8 mm^2 [41].

3.2.5 Nosač uzorka i vakuumska cijev

Nosač uzoraka je ravna površina koja je vezana za blok kojim se ostvaruje vertikalna translacija i rotacija nosača oko osi okomite na spekularnu ravninu. Vertikalnom translacijom se vrši kompenzacija debljine uzoraka tako da se površina uzorka dovodi u os rotacije. Također, kada je površina uzorka paralelna s snopom, položaj ili visina uzorka mora biti takva da presijeca snop na pola. Rotacijom nosača se podešava upadni kut snopa na površinu uzorka. U laboratoriju se vertikalna translacija ostvaruje pomoću mikrometarskih vijaka s preciznošću od 10 μm, a rotacija pomoću '*step*' motora. Step motor je upravljan preko računala, a najmanja promjena upadnog kuta je 0.003°. Na liniji SAXS se nalazi komercijalni tip nosača s integriranim step motorima uz vanjsku kontrolu i korakom od 1 μm i 0.001°.

Ispred i iza uzorka nalazi se vakuumska cijev. Na taj način povećava se omjer signal-šum izbjegavanjem raspršenja već raspršenog zračenja na zraku. Na liniji SAXS nalazi se vakuumska cijev promjenjive duljine, kojom se može dobiti udaljenost uzorak-detektor do 2.25 m. U laboratoriju se koristi jedna cijev dužine 0.5 m.

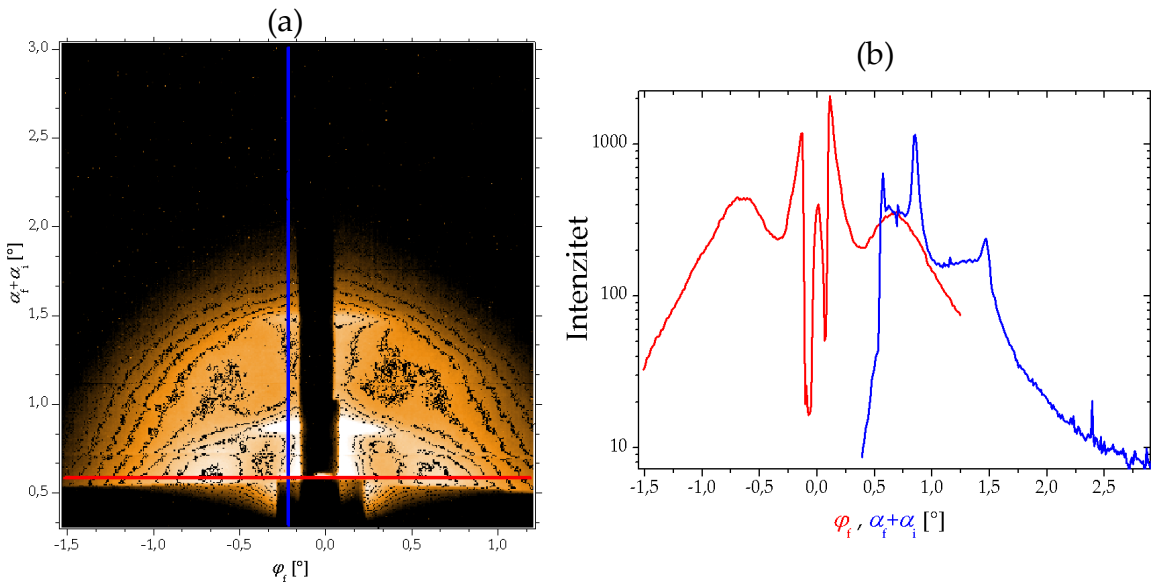
3.2.6 Detektori

Detektorima se snima raspršeni i difraktirani intenzitet u određenom dijelu prostora. Moderni 1D i 2D detektori istodobno prikupljaju raspršenje u rasponu izlaznih kutova, što skraćuje eksperimentalno vrijeme. Takvi detektori imaju prostornu razlučivost, tj. veličinu piksela reda 10-100 μm. Time se dobiva kutno razlučivanje dovoljno fino za mjerenje difuznog raspršenja koje je u pravilu široko rasprostranjeno u recipročnom prostoru.

U laboratoriju su se koristila dva 1D plinska detektora. Zakrivljeni detektor [45] s stacionarnim plinom (Xe + 5% CH_4), na udaljenosti 11.5 cm od uzorka, kutnim rasponom od 55° i kutnim razlučivanjem od 0.01° koristi se za prikupljanje difrakcijskih linija pri većim kutovima ($20° < 2\theta < 70°$). Linearni detektor[46] s protočnim plinom (Ar +

5% CH_4) i prostornim razlučivanjem od 57 μm i 1024 kanala koristi se za mjerenje reflektancije i GISAXS-a u spekularnoj ravnini. Linearni ili SAXS detektor ima korisnu površinu 50x10 mm^2 i postavljen je na udaljenost L=50 cm od uzorka čime se ostvaruje kutni raspon od ~5° i kutno razlučivanje od oko 0.006°. Rad detektora je kontroliran preko nezavisnih računalnih programa, s time da je program za linearni detektor osmišljen i napisan u laboratoriju. SAXS detektor optimalno skuplja raspršenje pri brojenju manjem od 100 događaja u sekundi po kanalu. Za proširenje dinamičkog područja brojenja, ispred detektora su se postavljale Al folije promjenjive debljine i kutnog raspona.

Na liniji SAXS je mjereno s 2D CCD (charge-couple device) detektorom od 1024x1024 piksela, svaki nominalne veličine 79x79 μm^2 i dinamičkim rasponom od 12 bita, tj. 4096 fotona po pikselu. Raspršenje u spekularnoj ravnini je uvijek najintenzivnije. Zbog toga se u spekularnu ravninu postavlja Al atenuator (slika 3.2a) kako bi se zaštitio detektor od oštećenja ili zasićenja prilikom prikupljanja relativno slabog difuznog raspršenja izvan spekularne ravnine. Usrednjavanjem više (32-64) mjerenja raspršenja za isti upadni kut dobiva se bolja statistika slabog difuznog raspršenja. Kutno razlučivanje detektora je dano s njegovim prostornim razlučivanjem djeljenim s udaljenošću detektor-uzorak. Kontrola nad detektorom se ostvaruje preko računalnog programa u kojem se može napraviti i jednostavan uvid u snimljeni spektar. Preliminarna obrada uključuje dvije korekcije detektorskog brojenja. Prvo, tijekom isčitavanja signala s CCD-a stvara se konstantni elektronički šum (oko 100 izbrojenih događaja, *counta*), tzv. *readout noise*. Taj šum se eliminira tako da se od svakog snimljenog spektra oduzme spektar dobiven bez zračenja. Druga korekcija se odnosi na odgovor detektora na kutno konstantno raspršenje. U tu svrhu se za zračenje energije 8 keV koristi fluorescentno zračenje Fe folije koje daje homogeno raspršenje na detektor. Mjereni podaci se korigiraju za učinkovitost detektora na jednostavan način tako da se podijele s



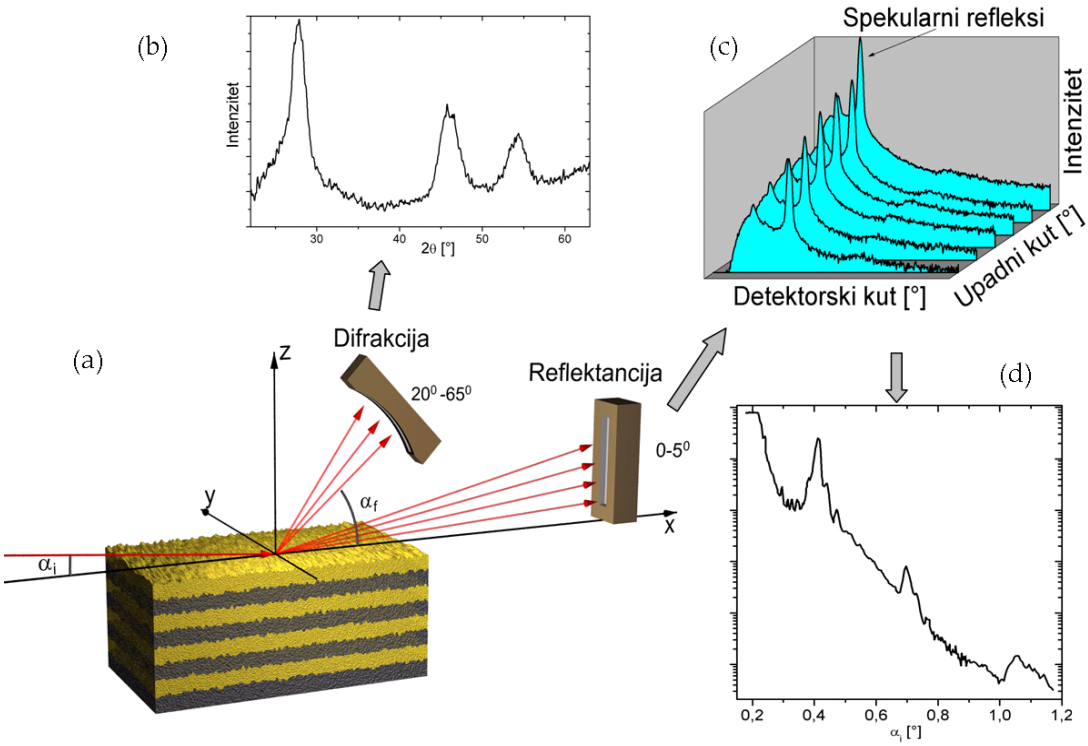
Slika 3.2: (a) 2D GISAXS spektar u kutnoj ljestvici, te primjeri 1D presjeka (plava i crvena linija) kojima se dobivaju 1D spektri prikazani na (b). Mogući su i bilo koji drugi 1D presjeci.

fluorescentnim spektrom. Položaj direktnog snopa i kutna ili **q** ljestvica na detektoru se određuje iz spektara dobivenih s standardnih uzoraka (Ag-behenate, rat-tail i sl. [41, 42]). Nakon provedenih svih korekcija i pridruživanja kuta svakom pikselu, vizualnim pregledom 2D spektara se odabiru karakteristični smjerovi u ravnini q_y-q_z iz kojih se izvlače 1D presjeci posebno napisanim računalnim programom, slika 3.2. Tako dobiveni 1D spektri se analiziraju pomoću modela predstavljenih u 4. poglavlju. Velika prednost ovakvog načina prikupljanja raspršenja dolazi do izražaja kod istraživanja uzoraka s nanočesticama koje su asferičnog oblika (ili) s anizotropnom vrstom uređenja. Takva morfologija i/ili uređenje se može uočiti već tijekom mjerenja, vizualnim pregledom 2D spektara.

3.3 Laboratorijski postav

Prilikom izrade laboratorijskog postava, shematski prikazanog na slici 3.1 i 3.3., napravljena je zajednička računalna kontrola nad radom SAXS detektora i rotacije uzorka prema upadnom zračenju. Računalni program određuje vremenski i energijski raspon unutar kojih detektor prikuplja raspršenje, a grafičkim sučeljem se tijek mjerenja prati *online*, te uspoređuje s odabranim odprije prikupljenim spektrom. Upravljanje detektorom je ostvareno preko skupa funkcija kojima se pristupa elektroničkoj kartici, vezanoj za detektor. Funkcije se nalaze u posebnoj *.dll* datoteci koju distribuira proizvođač detektora [46]. Rotacija nosača uzorka se ostvaruje pomoću poluge spojene na step motor čime se nekoliko puta smanjuje najmanji kutni korak step motora. Računalnim programom se kontrolira smjer, brzina i kutni pomak step motora. Takvom jedinstvenom kontrolom detektora i rotacije mogu se programirati specifični eksperimenti, tj. postupci mjerenja. Npr., definicijom kutnog pomaka i vremena trajanja prikupljanja spektra, dobiva se automatski niz GISAXS raspršenja u spekularnoj ravnini za niz različitih upadnih kutova, slika 3.3c. Svi spektri se spremaju u posebnu datoteku, te se kasnije detaljno analiziraju. Spektri reflektancije, slika 3.3d, se konstruiraju prilagodbom Gaussijana kroz spekularni refleks svakog prikupljenog GISAXS spektra. Kutni položaj Gaussiana daje upadni kut, a površina ispod Gaussiana definira reflektanciju za dani GISAXS spektar.

Kod prikupljanja spektara reflektanicije, obično se kreće od većih prema manjim upadnim kutovima. Kada spekularno reflektirani intenzitet pređe unaprijed određenu vrijednost (20-100 događaja/s), ispred detektora se, radi izbjegavanja detektorskog zasićenja, uvlači Al atenuator. Faktor atenuacije se automatski računa tijekom mjerenja, a time je pokriven raspon intenziteta raspršenja od 5-7 redova veličine. Područje reflektancije za kuteve oko α_C se mjeri s najfinijim mogućim razlučivanjem, $\Delta\alpha_i$=0.003°, a vrijeme snimanja po kutnom koraku je 30-60 s što osigurava dovoljno dobru statistiku brojenja. Na većim kutovima α_i, gdje je reflektirani intenzitet slab, vrijeme snimanja se može produžitit i do 1000 s po kutnom koraku. Također, treba paziti da se kod slojevitih uzoraka ili periodičkih višeslojeva, reflektancija oko ekstrema oscilacija i Braggovih maksimuma snimi s najfinijim razlučivanjem. Dodatno, tijekom postupka prikupljanja spektra reflektancije, na ekranu se prikazuju dotad prikupljeni spekularni refleksi, tj. dobivanje spektra reflektancije se također prati *online*.



Slika 3.3: (a) Shematski prikaz laboratorijskog mjernog postava za mjerenje spektara difrakcije, (b), i GISAXS-a u spekularnoj ravnini, (c). Spektar reflektancije, prikazan na (d) je dobiven izdvajanjem spekularnih refleksa iz GISAXS spektara za niz upadnih kutova.

Detektor postavljen okomito na površinu uzorka, slika 3.3a, zbog relativno širokog prozora berilija (10 mm), integrira raspršenje u smjeru q_y. Kako je raspršenje za q_y=0 nekoliko redova veličine intenzivnije od raspršenja za $q_y \neq 0$, tako prikupljeni spektar se odnosi na raspršenje u spekularnoj ravnini. U principu, moguće je prikupljati raspršenje i izvan spekularne ravnine tako da se ispred detektora i uzorka postave uske pukotine (širine<1 mm) što je ekvivalentno plavoj liniji na slici 3.2a, ili u smjeru q_y, horizontalnim postavljanjem detektora (crvena linija na slici 3.2b). No, pukotinama se značajno smanjuje intenzitet upadnog i raspršenog zračenja što bitno produžuje vrijeme snimanja, a zbog relativno velike divergencije upadnog snopa u smjeru q_y, takvi spektri nisu dovoljno kvalitetni. U tom smislu je u planu nadogradnja postojećeg postava s briljantnijim izvorom zračenja.

Zakrivljenim detektorom, postavljenim bliže uzorku i na većim izlaznim kutovima, slika 3.3, paralelno s GISAXS spektrom se prikuplja i GIXRD spektar. GISAXS spektar, preko gore opisanog računalnog programa, daje informaciju o upadnom kutu zračenja. Kontrola upadnog kuta je važna jer upadni kut može značajno utjecatati na GIXRD spektar (npr. Slika 4.4 u 4. poglavlju).

U ovom radu se difrakcijski spektri analiziraju samo na nivou identifikacije pojedinih faza u slojevima, te određivanja veličine kristalita pomoću Scherrerove formule [29]. Širina difrakcijske linije je obrnuto proporcionalna veličini kristalita. Prilikom Scherrerove analize treba uzeti u obzir i instrumentalne doprinose proširenju

linija. Kod geometrije malog upadnog kuta cijeli uzorak je obasjan, pa tako difrakcijskom spektru doprinosi relativno velika površina (> 5 mm). Utjecaj geometrije malog upadnog kuta na širenje difrakcijske linije *hkl* je proračunat u Dodatku A.

Divergencija upadnog snopa također utječe na širenje difrakcijskih linija, no ovdje je taj doprinos zanemariv u usporedbi s doprinosom zbog veličine kristalita i geometrije malog upadnog kuta.

Kvantitativna analiza spektara, prilagodbom odgovarajućih modela predstavljenih u 4. poglavlju, vršena je pomoću računalnih programa napisanih u Fortran-f90 programskom jeziku. Analiza uključuje izdvajanje dijela (ili dijelova) 1D spektra, te anticipiranje odgovarajućeg modelnog uzorka, npr. (periodički) višesloj, nanočestice ispod površine, itd. Modelni uzorak određuje teorijski model koji se metodom najmanjih kvadrata prilagođava eksperimentalnim podacima. Rezultat su numeričke vrijednosti niza fizičkih parametara koji su sadržani u specifičnom teorijskom modelu.

4. Modeli raspršenja X-zračenja na nehomogenom sloju

4.1 Uvod

Kako je glavna tema ovog rada istraživanje strukture i morfologije površinskih slojeva s X-zračenjem, u ovom poglavlju su prikazani osnovni aspekti teorije raspršenja X-zračenja s površinskih slojeva. Izvedene formule su osnova za proračun intenziteta raspršenja pri simulacijama i prilagodbama raznih modela na mjerene spektre. Ovdje prezentirana teorija je naširoko prikazana u mnogo odličnih knjiga [30,31,47] i revijalnih članaka [48, 49].

Upadno zračenje je elektromagnetski val s električnim poljem koje se sinusno mijenja u vremenu u smjeru okomitom na smjer širenja vala. Za valne duljine u području X-zračenja, električno polje međudjeluje s elektronima u atomu, a rezultat su dva tipa procesa: (1) zračenje se može apsorbirati uz izbačaj elektrona iz atoma, ili (2) zračenje se može raspršiti s istom valnom duljinom kao i upadno zračenje (*elastično raspršenje*) ili s većom valnom duljinom (Comptonovo raspršenje). U ovom radu se koristi samo elastično raspršenje koje se uspješno opisuje unutar klasičnih Maxwellovih jednadžbi. U prvom dijelu će se izvesti neke osnovne formule i važni pojmovi koji slijede iz jednostavnog primjera refleksije ravnog vala na idealno ravnoj granici dva optička medija. U drugom dijelu će se uvesti nehomogenosti u vidu hrapavosti granice (ili više njih) i nanočestica, tj. nehomogenosti u elektronskoj gustoći. Raspršenje na nanočesticama (ili nanokristalima) se uspješno opisuje u okviru Bornove slike raspršenja [29, 32] , a rezultat je *form faktor* (faktor oblika) nanočestica (ili strukturni faktor jedinične ćelije). Eksperimentalne pojave vidljive kod raspršenja X-zračenja pri malom upadnom ili izlaznom kutu s hrapavih granica i nanočestica ispod površine, dobro se opisuju u okviru Bornove aproksimacije deformiranih valova (DWBA - engl. akr. od 'Distorted Wave Born Approximation') [31, 37, 50, 51, 52].

4.2 Helmholtzova jednadžba i indeks loma

Promatra li se elastično raspršenje X-zračenja s raspodjele elektrona u okviru Maxwellovih jednadžbi za homogeni, izotropni i nemagnetski dielektrik dolazi se do skalarne Helmholtzove jednađbe [47]:

$$\nabla^2 E(\mathbf{r}) + k_0^2 \varepsilon(\mathbf{r}) E(\mathbf{r}) = 0 , \tag{4.1}$$

gdje je $k_0=|\mathbf{k}_0|=\omega/c=2\pi/\lambda$ iznos valnog vektora u vakuumu, a ω i λ su frekvencija, odnosno valna duljina polja na mjestu opažanja $\mathbf{r}$. $E(\mathbf{r})$ je kompleksna, skalarna reprezentacija električnog polja, a $\varepsilon(\mathbf{r})$ je relativna permitivnost koja opisuje optička svojstva raspršivača (materijala) kao i okolnog prostora, npr. vakuuma gdje je $\varepsilon(\mathbf{r})=1$. $\varepsilon(\mathbf{r})$ je vezan za dielektričnu susceptibilnost materijala $\chi(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})-1$ koja se za materijal s M različitih atoma može izraziti kao [30, 31]:

$$\chi(\mathbf{r}) = -\frac{r_{el}}{\pi}\lambda^2 \rho_e(\mathbf{r}) \frac{\sum_{m=1}^{M}\left(f_{0,m} + f'_m - \mathrm{i} f''_m\right)}{\sum_{m=1}^{M} Z_m} . \tag{4.2}$$

U jed. 4.2 je $r_{el}=e^2/(4\pi\varepsilon_0 mc^2)=2.82\times10^{-15}$ m klasični radijus elektrona, Z_m broj elektrona u atomu m, $f_{0,m}$ atomski faktor raspršenja atoma m s disperzijskom i apsorpcijskom korekcijom f'_m i f''_m, a $\rho_e(\mathbf{r})$ je broj elektrona po jediničnom volumenu ili lokalna elektronska gustoća. Članovi f'_m i f''_m, povezani Kramers-Kronig relacijama [47], imaju rezonantnu frekventnu ovisnost na apsorpcijskim rubovima atoma. Frekvencija X-zračenja korištena u ovom radu je daleko od apsorpcijskog ruba bilo kojeg istraživanog materijala.

Obično se u literaturi koristi indeks loma $n(\mathbf{r})$ koji je definiran kao [47]

$$n(\mathbf{r}) = \sqrt{\varepsilon(\mathbf{r})} = \sqrt{1+\chi(\mathbf{r})} . \tag{4.3}$$

Kako su realni i imaginarni dio susceptibilnosti reda 10^{-5}, odnosno 10^{-7}, u području frekvencija X-zračenja za većinu materijala, indeks loma se može pisati kao:

$$\mathrm{n} = 1 - \delta + \mathrm{i}\beta , \tag{4.4}$$

gdje se iskoristilo $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2$, te uvelo parametre $\delta=|\mathrm{Re}(\chi/2)|$ i $\beta=|\mathrm{Im}(\chi/2)|$. Iz jed. (4.4) se može primjetiti da je realni dio indeksa loma manji od jedan za X-zračenje. U prvoj aproksimaciji, zanemarujući član f'_m u jed. (4.2) [30], disperzijski članovi indeksa loma postaju:

$$\delta = \frac{r_{el}}{2\pi}\lambda^2 \rho_e , \tag{4.5}$$

$$\beta = \lambda \frac{\mu}{2\pi} \quad , \tag{4.6}$$

gdje je μ linearni apsorpcijski koeficijent i proporcionalan je s apsorpcijskom korekcijom f''_m [47].
Jednadžba (4.1) i aproksimativni izraz za indeks loma u jed. (4.4), su osnova za opis raspršenja X-zračenja s površinskih slojeva.

4.3 Raspršenje na granici dva medija

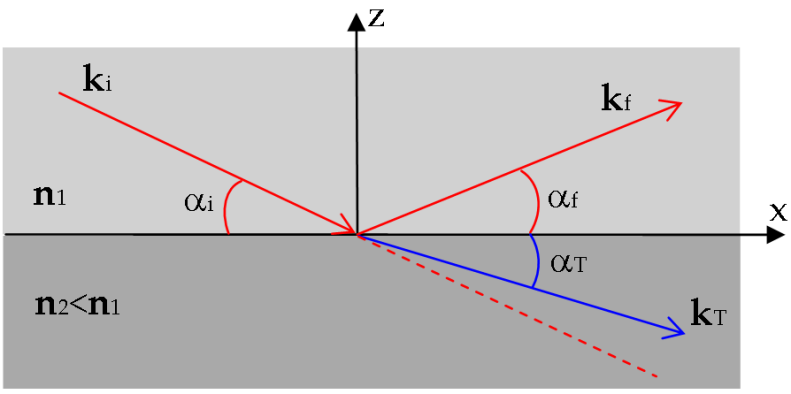
Model homogenog medija s idealno ravnom površinom predstavlja najjednostavniji slučaj raspršenja s granice dva medija i polazna je točka kod aproksimativnih metoda kojima se opisuje raspršenje s realnih uzoraka. Također, izvest će se neki važni pojmovi koji vrijede i kod kompleksnijih modela.

4.3.1 Raspršenja s idealno ravne granice i Snellov zakon

Refleksija i transmisija ravnog vala $E_i\exp(-i\mathbf{k}_i\mathbf{r})$ koji pada pod kutem α_i na idealno ravnu granicu dva homogena medija, opisana indeksima loma n_1 i n_1, je prikazana na slici 4.1. Traži se rješenje raspršenog polja iznad granice, u smjeru vektora $\mathbf{k}_f$ koji zatvara kut α_f s površinom, te ispod granice u smjeru vektora $\mathbf{k}_T$ koji zatvara kut α_T s površinom.

Rješenja jednadžbe (4.1) su u formi ravnog vala valnog vektora $|\mathbf{k}|=nk_0$, gdje je $n=n_1$ iznad granice i $n=n_2$ ispod granice. Najopćenitije rješenje je superpozicija svih ravnih valova za koje vrijedi disperzijska relacija $|\mathbf{k}|^2=k^2= k_x^2+k_y^2+k_z^2$, tj. uvjet da valni vektor ravnog vala leži na sferi radijusa nk_0.

Konačno rješenje, tj. amplitude postavljenog problema se dobiju spajanjem električnih polja s obje strane granice pomoću rubnih uvjeta: kontinuiranost



Slika 4.1: Shematski prikaz refleksije i transmisije ravnog vala na idealno ravnoj granici dva medija. Val koji pada na površinu pod kutem α_i dijelom se reflektira pod kutem $\alpha_f=\alpha_i$, a dijelom se transmitira preko granice pod kutem $\alpha_T<\alpha_i$.

tangencijalne komponenete i derivacije normalne komponente električnog polja. Iz tih uvjeta proizlazi također da tangencijalne komponente, tj. lateralne komponente valnih vektora $\mathbf{k}_{||}=\mathbf{k}_x+\mathbf{k}_y$ ispod i iznad granice moraju biti sačuvane. Kako je upadni val ravni val, te uz uvjet očuvanja $\mathbf{k}_{||}$ komponente, općenito rješenje se svodi na upadni i reflektirani val iznad granice, te na transmitirani val ispod granice [47]:

$$\begin{aligned} &E_i e^{-i\mathbf{k}_{||}\cdot\mathbf{r}_{||}-ik_{i,z}z} + E_r e^{-i\mathbf{k}_{||}\cdot\mathbf{r}_{||}+ik_{i,z}z} \qquad za \quad z>0\,, \\ &E_t e^{-i\mathbf{k}_{||}\cdot\mathbf{r}_{||}-ik_{T,z}z} \qquad za \quad z<0\,. \end{aligned} \tag{4.7}$$

Fresnelovi koeficijenti refleksije i transmisije prikazuju amplitude reflektiranog i transmitiranog vala prema amplitudi upadnog vala:

$$r=\frac{E_r}{E_i}=\frac{k_{i,z}-k_{T,z}}{k_{i,z}+k_{T,z}}\,, \qquad t=\frac{E_t}{E_i}=\frac{2k_{i,z}}{k_{i,z}+k_{T,z}}\,. \tag{4.8}$$

Eksperimentalno mjerljiva veličina je $R=|r|^2$, tzv. *reflektancija*. u kojoj je implicitno sadržana ovisnost $k_{i,z}$ i $k_{f,z}$ o indeksu loma n.

Rješenje (4.7) je takvo da valni vektor reflektiranog električnog polja zatvara isti kut prema granici kao i valni vektor upadnog polja, tj. $\alpha_i=\alpha_i$, a z komponentna valnog vektora ispod granice, $k_{T,z}$, se odredi iz uvjeta:

$$\mathbf{k}_{||}^{z>0}=\mathbf{k}_{||}^{z<0} \qquad \Rightarrow \qquad k_{T,z}=\sqrt{(n_2k_0)^2-|\mathbf{k}_{||}|^2}=\sqrt{(k_{0,z})^2+\left((n_2)^2-(n_1)^2\right)k_0^2}\,,$$

što se može pisati u obliku:

$$n_1\cos\alpha_i=n_2\cos\alpha_T\,. \tag{4.9}$$

To je poznati *Snellov zakon* [47] koji povezuje kut transmitiranog polja ispod granice s kutem upadnog polja. Iz Snellovog zakona i jed. (4.4-6), te uz uz n_1=1 (vakuum) i $n_2=n$, dolazi se do važnih pojmova.

4.3.2 Totalna refleksija i kritični kut

Kako je $\delta>0$, tj. $n<1$, transmitirani val ispod površine se lomi prema površini ($\alpha_T<\alpha_i$). To znači da postoji tzv. *kritični upadni kut* $\alpha_i=\alpha_C$ kod kojeg se transmitirani val širi paralelno s površinom (α_T=0), tj. vrijedi $\cos\alpha_C=n$. Drugim riječima, za upadne kuteve manje ili jednake kritičnom kutu α_C, nastaje fenomen totalne refleksije. Razvojem cos funkcije u red, te zadržavanjem samo prvog člana (vrijedi ako je kritični kut mali) dobiva se :

$$\alpha_C=\sqrt{2\delta}\,, \tag{4.10}$$

materijal	$1-n=\delta\cdot10^{-5}-i\cdot\beta\cdot10^{-7}$	kritični kut α_C
Si	0.758—i·1.755	0.223°
Ge	1.454—i·4.164	0.309°
SiO_2 (amorfni)	0.713—i·0.924	0.216°
SiO_2 (kvarc)	0.859—i·1.113	0.237°
Nb	2.419—i·14.82	0.399°
TiO_2	1.251—i·4.625	0.286°
Al	0.847—i·1.550	0.236°

Tablica 4.1: Indeksi loma i kritični kutovi nekih materijala (istraživanih u ovom radu) za valnu duljinu Cu$K\alpha$.

gdje je α_C u radijanima. Indeksi loma za neke materijale, te odgovarajući kritični kutovi, su prikazani u Tab. 4.1 za zračenje Cu$K\alpha$ (λ=1.54056 Å) [53]. Za sve materijale kritični kut je manji od 1°.

Kritični kut α_C je mjerljiva veličina, a iz njega se, pomoću jed. (4.5), može odrediti elektronska i masena gustoća materijala:

$$\rho_e = \frac{\pi\alpha_C^2}{\lambda^2 r_{el}} , \tag{4.11}$$

$$\rho_m = \frac{\rho_e \sum_{j=1}^{M} p_j A_j}{N_A \sum_{j=1}^{M} p_j Z_j} , \tag{4.12}$$

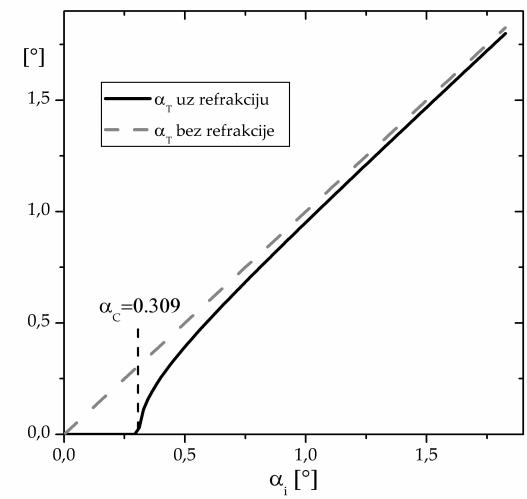
gdje su A_j i p_j relativna atomska masa, odnosno molni udio atoma j u materijalu. N_A=6.022·10^{23} je Avogadrova konstanta.

4.3.3 Lom zračenja ispod površine

Snellov zakon, uz jed. (4.4), daje ovisnost kuta refraktiranog zračenja α_T o upadnom kut α_i u aproksimaciji malih kutova:

$$\alpha_T = \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta + 2i\beta} \approx \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_C^2} . \tag{4.13}$$

Taj odnos je prikazan na slici 4.2. Kako se vidi sa slike, za upadne kuteve puno veće od kritičnog kuta, lom upadnog zračenja na granici je zanemariv. Naprotiv, kod upadnih kutova koji su blizu kritičnom kutu, refrakcijski efekti su značajni. Odnos upadnog i refraktiranog valnog vektora je važan kod teorije raspršenja X-zračenja pri malom upadnom kutu. Kada se promatra raspršenje sa čestica koje su ispod površine, upadno i raspršeno zračenje se moraju korigirati za spomenute učinke loma pri izračunu amplitude raspršenja.



Slika 4.2: Izračunata ovisnost kuta refraktiranog zračenja o upadnom kutu prema jed. (4.13) za Ge i zračenje Cu$K\alpha$.

4.3.4 Dubina prodiranja X-zračenja

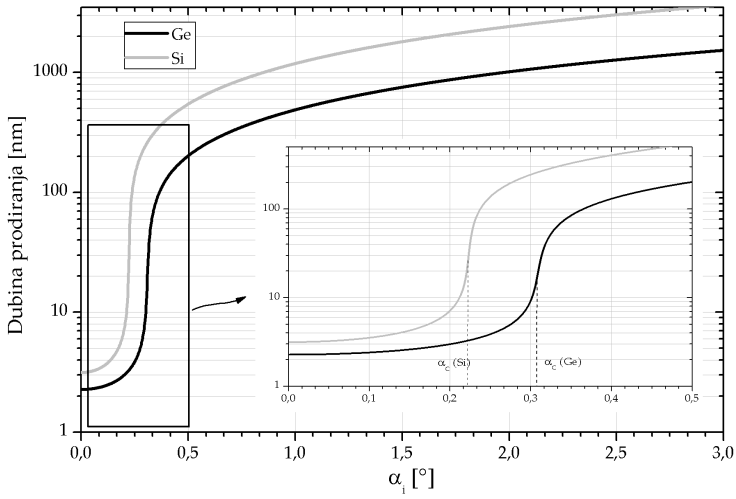
Kako je indeks loma kompleksna veličina, prema Snellovom zakonu (jed. (4.13)) kut α_T i valni vektor transmitirane zrake $k_{T,z}$ imaju i imaginarnu komponentu. Time se događa apsorpcija ili atenuacija zračenja u materijalu, a opisuje ju se uvođenjem pojma *dubine prodiranja*. Intenzitet zračenja u materijalu ispod površine, u ovisnosti o dubini u uzorku u smjeru z je

$$I(z) = |E(z)|^2 = I(0)\mathrm{e}^{-2\,\mathrm{Im}(k_{T,z})z} \ .$$

Dubina prodiranja Λ je definirana kao ona dubina kod koje intenzitet zračenja padne e puta [47] što daje:

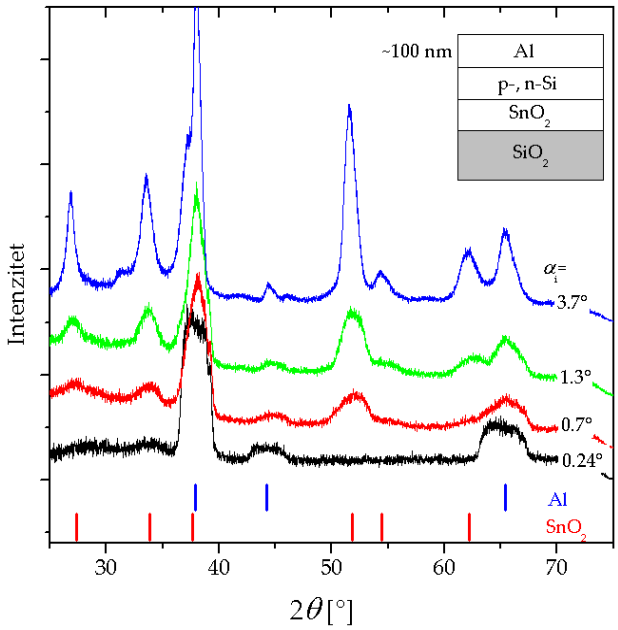
$$\Lambda = \frac{1}{2}\mathrm{Im}(\mathrm{k}_{\mathrm{T},z}) = \frac{\lambda}{2\sqrt{2}\pi}\cdot\left\{\sqrt{\sqrt{(\alpha_\mathrm{i}^2 - \alpha_\mathrm{C}^2)^2 + 4\beta^2} - \alpha_\mathrm{i}^2 + \alpha_\mathrm{C}^2}\right\}^{-1} \ . \qquad (4.14)$$

Kutna ovisnost dubine prodiranja za materijale Ge i Si je prikazana na slici 4.3. Velika osjetljivost dubine prodiranja o upadnom kutu u blizini kritičnog kuta je vrlo važna za strukturna istraživanja blizu površine. Odabirom upadnog kuta kontrolira se dubina prodiranja zračenja, a time i debljina površinskog sloja koji raspršuje. Tzv. g*razing incidence* tehnike koriste tu površinsku osjetljivost eksperimenta, dobivenu s malim kutem upadnog zračenja prema površini uzorka.



Slika 4.3: Izračunata kutna ovisnost dubine prodiranja za Ge i Si uz zračenje Cu$K\alpha$. Uvećani dio prikazuje dubinu prodiranja oko kritičnih kutova.

Na slici 4.4 su prikazani izmjereni GIXRD spektri pri različitom upadnom kutu s uzorka kojem su na podlogu SiO_2 deponirani redom SnO_2, p- i n- dopirani Si, te Al sloj, svaki nominalne debljine oko 100 nm. Pri najmanjem upadnom kutu (0.24°), koji je malo veći od kritičnog kuta aluminija (tablica 4.1), dubina prodiranja upadnog zračenja je do 100 nm. Odgovarajući GIXRD spektar daje difrakcijske linije koje odgovaraju aluminiju (plave crtice ispod spektra). Pri većim upadnim kutovima, dubina prodiranja zračenja je veća pa se na spektrima pojavljuju linije koje odgovaraju fazi SnO_2 (crvene crtice ispod

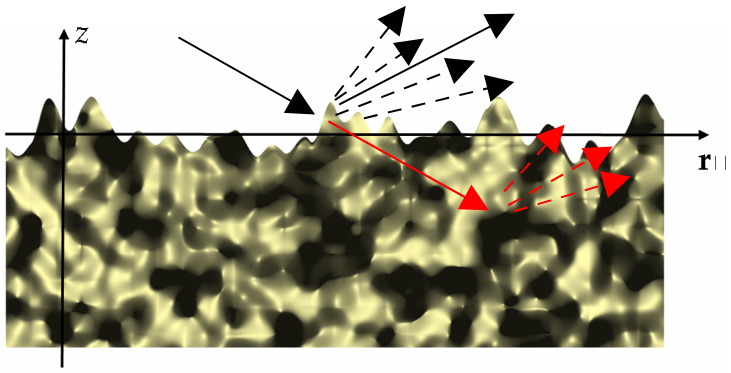


Slika 4.4: Izmjereni GIXRD spektri pri različitom upadnom kutu s uzorka kojem su na SiO_2 podlogu deponirani redom SnO_2, p- i n- dopirani Si, te Al sloj, svaki nominalne debljine oko 100 nm. Plavim i crvenim crticama ispod spektara su označeni očekivani kutni položaji difrakcijskih linija aluminija i SnO_2.

spektra). Upadni kut, kao kontrola dubine prodiranja upadnog zračenja, korisiti se i u 5. poglavlju kod istraživanja morfologije nanočestica Ge u sloju SiO_2 implantiranom s atomima Ge.

4.4 Raspršenje X-zračenja s nehomogenosti na površini i ispod površine

Kompleksniji i realniji opis uzorka, u odnosu na onaj predstavljen u prošlom odjeljku, može se modelirati uvođenjem nehomogenosti u homogen uzorak s idealno ravnom površinom. Nehomogenosti su posljedica kompliciranog procesa rasta tankih površinskih slojeva, a mogu se podijeliti (u smislu raspodjele raspršenog intenziteta) u dvije grupe [54]: 1. površina, tj. granice slojeva su hrapave, i 2. slojevi su heterogeni, tj. sadrže nanočestice drugačije gustoće od okolne matrice, slika 4.5. Općeniti zaključci izvedeni u prošlom odijeljku i dalje vrijede no, zbog hrapavosti amplitude raspršenja s površina poprimaju malo drugačije izraze u kojima je uključen doprinos nehomogenosti ukupnom raspršenju. Dodatno, javlja se raspršenje u svim smjerovima i izvan spekularnog smjera, a opaža ga se kao tzv. *difuzno raspršenje*.



Slika 4.5: Shematski prikaz realnog uzorka: hrapava površina s fluktuacijama u elektronskoj gustoći. Srednja površina leži u ravnini *x-y* koja je označena s $\mathbf{r}_{||}$. Upadno zračenje se raspršuje na površinskim i podpovršinskim nehomogenostima u svim smjerovima.

Difuzno raspršenje je nekoherentna suma doprinosa raspršenja s statistički nezavisnih dijelova uzorka. Naime, kod uobičajenih eksperimenata raspršenja, upadni snop je nekoherentan, tj. snop je linearna superpozicija ravnih valova različitih smjerova i valnih duljina. Zapravo, može ga se gledati kao djelomično koherentnog, u smislu da postoji neka konačna *duljina koherencije* za koju se može reći da sadrži koherentno zračenje. U eksperimentima je obasjani dio uzorka uvijek puno veći od duljine koherencije tako da je ukupni mjereni raspršeni intenzitet nekoherentna suma doprinosa s različitih dijelova uzorka. S druge strane, tipične korelacijske duljine istraživane u

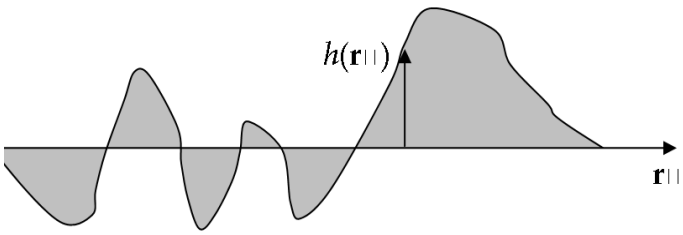
uzorku (korelacijska duljina kod hrapavosti ili međučestična udaljenost i veličina čestica kod heterogenih uzoraka) su puno manje od duljine koherencije. Tada je informacija o toj tipičnoj korelacijskoj duljini, koja je sadržana u raspršenom intenzitetu, usrednjena preko cijelog uzorka. Usrednjavanje nosi prednost jer dobivamo statističku informaciju preko velikog dijela uzorka. Nažalost, statistička informacija se uvijek prekriva s instrumentalnim razlučivanjem. Difuzno raspršenje se javlja ne samo oko ishodišta recipročnog prostora nego i oko svake Braggove točke (ako postoje). No, u ovom radu se ograničavam samo na istraživanje okoline ishodišta recipročnog prostora. Teorijski se difuzno raspršenje s nehomogenih površina i slojeva oslanja na općeniti izraz raspršenog vala u okviru Bornove aproksimacije deformiranih valova (DWBA), koji se naknadno statistički usrednjava preko više mikroskopskih konfiguracija ili realizacija makroskopski ekvivalentnih uzoraka. Specifični tipovi nehomogenosti dovode općeniti izraz do konačnog oblika, primjenjivog za kvantitativnu analizu eksperimentalnih spektara.

4.4.1 Reflektancija s hrapave granice dva medija

Pri izradi tankih slojeva, npr. atomskom depozicijom, atomi koji se deponiraju dolaze nasumično na površinu. Kako je njihova pokretljivost konačna, sloj ne raste jednako na svim mjestima površine sloja. Zato se ne može dobiti idealno ravna površina ili granica dva sloja. Modulacija stvarne granice između dva sloja ili površine u odnosu na idealnu granicu se definira kao *hrapavost*. Ovdje se ne ulazi dublje u izvode formula koje opisuju difuzno raspršenje s hrapavih površina i granica, nego se samo definiraju parametri koji opsisuju hrapavost, te se navode relacije iz kojih se ti parametri određuju prilikom analize spektara raspršenja. Detalji se mogu naći u [37, 51, 55, 56].

Hrapavost površine se opisuje funkcijom pomaka $h(\mathbf{r}_{||})$ u odnosu na srednju, idealno glatku površinu $z(\mathbf{r}_{||})=0$, gdje je $\mathbf{r}_{||}=(x,y)$, slika 4.6. Pomak h je slučajna varijabla s srednjom vrijednošću nula, $\langle h \rangle=0$. Srednja hrapavost granice se definira kao korijen iz srednjeg kvadratnog odstupanja lokalnih pomaka granice od srednjeg položaja granice,

$$\sigma = \sqrt{\left\langle h(\mathbf{r}_{||})^2 \right\rangle} \ ,$$



Slika 4.6: Primjer hrapave granice. Visina granice se može opisati kontinuiranom funkcijom $h(\mathbf{r}_{||})$.

i glavna je karakteristika hrapave granice. Usrednjavanje se vrši preko tzv. *funkcije raspodjele vjerojatnosti w* [31] koja daje vjerojatnost da je neka točka na površini udaljena za *h* od srednje granice bez obzira na lateralni položaj. Najčešće se u literaturi odabire gaussijanska vjerojatnost za statistički opis hrapavih granica čime je i osigurana simetrična raspodjela pomaka *h* ispod i iznad srednje granice.

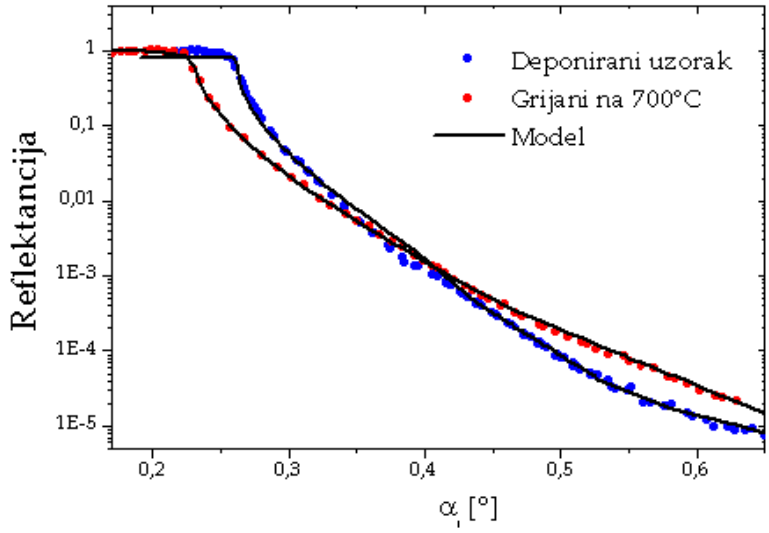
Spekularno reflektiranu i transmitiranu amplitudu raspršenja s hrapave granice su izveli Nevot i Croce (NC) [57] i drugi [58, 59]. Prema tome rješenju, Fresnelovi koeficijenti refleksije i transmisije u jed. (4.8) postaju:

$$r' = r\mathrm{e}^{-2k_z k_{z,\mathrm{T}}\sigma^2} \quad , \quad t' = t\mathrm{e}^{-\left(k_z - k_{z,\mathrm{T}}\right)^2\sigma^2/2} \quad . \tag{4.15}$$

Kako su vertikalne komponente valnih vektora približno iste iznad i ispod površine, transmisija nije značajno promijenjena uvođenjem hrapavosti. Reflektivnost je, naprotiv, eksponencijalno potisnuta hrapavošću preko NC koeficijenta koji je sličan s Debye-Waller faktorom kod difraktiranog intenziteta [29]. Srednja hrapavost ima značajan utjecaj na spekularno reflektirani intenzitet, tj. na spektar reflektancije.

Na slici 4.7 su prikazane izmjerene reflektancije s uzoraka koji su dobiveni usporednom magnetronskom depozicijom materijala SiO_2 i Ge, u omjeru 40%:60% i ukupne debljine 400 nm na podlozi SiO_2. Plave točke se odnose na tek deponirani uzorak, a crvene na grijani u vakuumu na 700°C. Kako se vidi sa slike, model prema jed. (4.15) može dobro opisati mjerene podatke. Dvije se karakteristike stvari mogu izdvojiti sa slike 4.7.

Ispod kritičnog kuta ($\alpha_i<\alpha_C$) reflektivnost ima plato koji odgovara totalnoj refleksiji. Za te kuteve k_z komponenta transmitiranog vala je čisto imaginarna što rezultira u eksponencijalnom trnjenju vala u materijalu u smjeru okomito na površinu.



Slika 4.7: Izmjerena reflektancija s homogenog debelog sloja dobivenog usporednom depozicijom SiO_2 i Ge materijala uz Cu*Kα* zračenje, te izračunate modelne krivulje prema jed. (4.15). Grijanjem deponiranog uzorka na 700 °C smanjuje mu se kritični kut i površinska hrapavost.

U literaturi se taj val često zove *evanescent wave* (trnući val). Teorijski, α_C je onaj α_i kod kojeg reflektirani intenzitet padne za 50% u odnosu na maksimalni, tj. upadni intenzitet. No, kod uzoraka s konačnom duljinom i konačnom absorpcijom ($\beta \neq 0$), maksimalno reflektirani intenzitet je uvijek manji od 1 što treba uzeti u obzir prilikom takvog određivanja α_C. Točno određivanje α_C je moguće samo pomoću numeričke prilagodbe teorijske krivulje na eksperimentalni spektar. Kritični kut deponiranog (0.267°), odnosno grijanog uzorka (0.233°), odgovara udjelu od 50%, odnosno 15%, germanija u mješavini $Ge+SiO_2$. Uzme li se u obzir dubina prodiranja zračenja na kritičnom kutu, može se reći da kod grijanog uzorka ima manje germanija u površinskom sloju debljine 20-tak nanometara.

Nagib krivulje reflektancije ovisi o hrapavosti površine: veća površinska hrapavost više potiskuje reflektivnost na većim kutovima α_i. Hrapavost grijanog uzorka (~1 nm) je manja od hrapavosti tek deponiranog uzorka (~2 nm). To se može objasniti relaksacijom i izglađivanjem površine, potaknutom termičkom difuzijom deponiranih atoma.

4.4.2 Reflektancija s višesloja s hrapavim granicama

Često su od interesa uzorci s jednim ili više, s podlogom paralelnim, slojem debljine reda 10 ili 100 nm. Problem raspršenja X-zračenja s više paralelnih, idealno ravnih granica, između homogenih slojeva, slično kao i raspršenje s jedne idealno ravne granice, egzaktno je rješiv. Na svakoj granici se zračenje djelomično reflektira i djelomično transmitira, što je opisano Fresnelovim koeficijentima. Reflektirana amplituda s svake granice (pa tako i s površine) je rezultat koherentnog zbroja amplituda valova koji su reflektirani i transmitirani na svim granicama između homogenih slojeva. Utjecaj hrapavosti granica na amplitudu vala reflektiranog s površine se uvodi pomoću NC koeficijenata uz Fresnelove koeficijente.

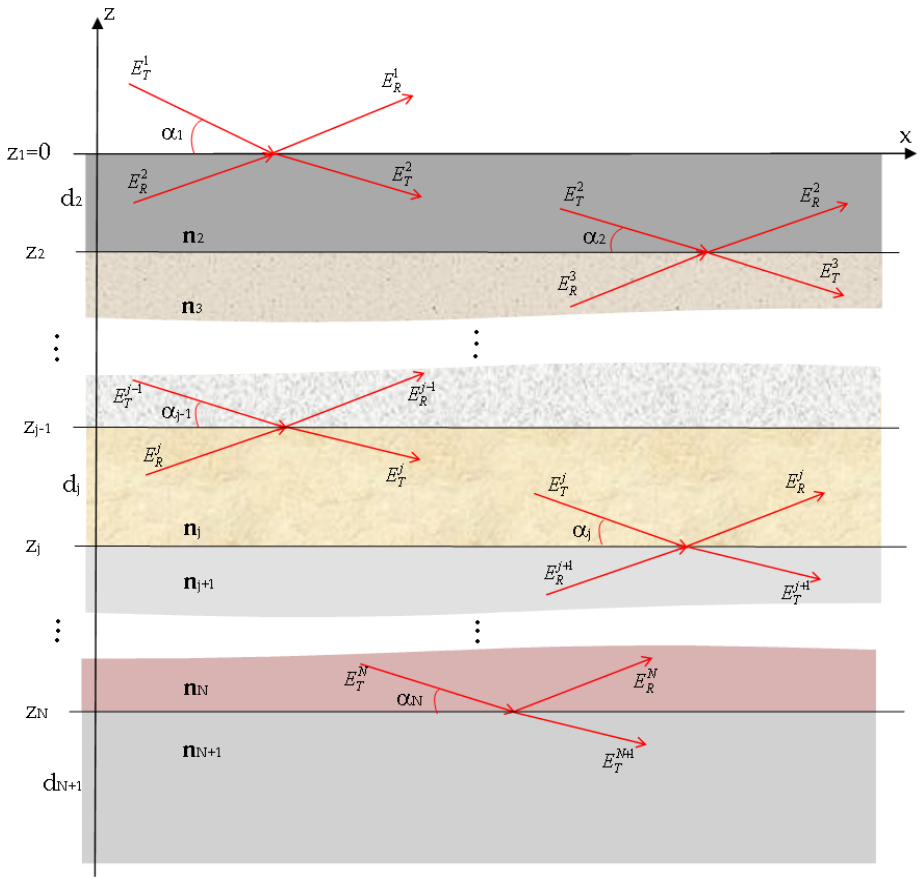
Slika 4.8 shematski prikazuje višeslojni uzorak s ravnim granicama koje su označene s j i nalaze se na položaju z_j. Između granica j-1 i j nalazi se homogeni sloj j (tj. iznad granice j) debljine d_j i indeksa loma n_j. z=0 predstavlja površinu uzorka.
Rješenje jed. (4.1) u svakom sloju j je zbroj reflektiranog i transmitiranog vala:

$$E_T^j e^{-ik_z^j z} + E_R^j e^{ik_z^j z} ,$$

gdje je $k_z^j = k_0 \sin(\alpha_j)$, a α_j je (kompleksni) ulazni kut j-tog vala prema j-toj granici i može se izračunati pomoću Snellovog zakona:

$$\alpha_j = \sqrt{\alpha_1^2 - 2\delta_j + 2i\beta_j} .$$

Rubni uvjeti na granici z_j povezuju amplitude valova u dva susjedna sloja, j i j+1, odvojena granicom j. Iz uvjeta kontinuiranosti amplituda i njihovih derivacija okomito na granice dobivaju se amplitude valova u svakom sloju:



Slika 4.8: Skica višesloja s idealno ravnim granicama između slojeva. Slika prikazuje simbole koji se koriste u tekstu: višesloj ima N slojeva (N+1 granicu), svaki sloj je homogen i definiran s n_j i d_j, E_R^j je reflektirana amplituda s granice j, a E_T^j je transmitirana amplituda u sloj j.

$$X_j = \frac{E_R^j}{E_T^j} = e^{i2k_z^j z_j} \frac{r_j + X_{j+1} e^{-i2k_z^{j+1} z_j}}{1 + r_j X_{j+1} e^{-i2k_z^{j+1} z_j}} \quad ; \quad z_j = \sum_{i=1}^{j} d_i \ , \tag{4.16}$$

gdje je r_j Fresnelov refleksijski koeficijent granice j,

$$r_j = \left(\frac{E_R^j}{E_T^j} \right)_{E_R^{j+1}=0} = \frac{k_z^j - k_z^{j+1}}{k_z^j + k_z^{j+1}} \ .$$

Za N=0 (homogeni uzorak s granicom prema vakuumu) jed. (4.16) se svodi na jed. (4.8). Hrapavost granice j, σ_j, se uračunava množenjem Fresnelovog refleksijskog koeficijenta granice j s NC koeficijentom, kao u jed. (4.15). Relacija (4.16) omogućava da se na dinamički način (uzeta su u obzir sva moguća višestruka raspršenja na različitim granicama slojeva unutar višesloja) izračuna reflektirani intenzitet s gornje površine uzorka. Kreće se od uvjeta da u polubeskonačnoj podlozi nema reflektiranog vala, tj. vrijedi X_{N+1}=0, te nakon određivanja X_j na svim gornjim granicama dolazi se rekurzivno

do amplitude reflektivnosti cijelog višeslojnog uzorka X_1. Eksperimentalno mjerljiva reflektancija je tada:

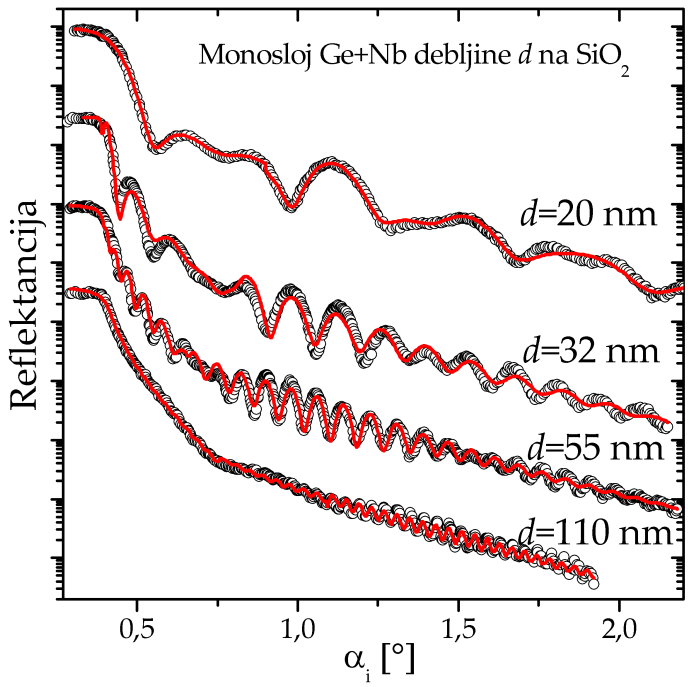
$$R = |X_1|^2 \ .$$

U izrazu za reflektanciju je sadržana ovisnost o indeksu loma, hrapavosti i debljini svakog sloja što znači da treba poznavati $(N+1)\cdot 4$ parametra za izračun krivulje reflektancije s višesloja. Relaciju (4.16) je prvi puta kod mjerenja reflektancije X-zračenja upotrijebio Parratt [60].

Dva su važna specijalna slučaja slojevitih uzoraka. To su uzorci s jednim slojem naraštenim na podlogu, te periodički višeslojni uzorak.

4.4.2.1. Reflektancija s jednog sloja na podlozi

Slika 4.9 prikazuje izmjerene reflektancije s uzoraka koji su dobiveni usporednom magnetronskom depozicijom atoma Nb i Ge, u jednakom omjeru, te modelne krivulje prema (4.16). Uzorci se razlikuju po debljini nanosa. Spektri imaju iste značajke kao i reflektancija s homogene površine (slika 4.7) uz dodatne periodičke oscilacije u reflektiranom intenzitetu, poznate kao Kiessig oscilacije [61]. Oscilacije su posljedica konstruktivne i destruktivne interferencije valova reflektiranih s površine i granice sloj-podloga, a njihova vidljivost ovisi o razlici indeksa loma ispod i iznad pojedine granice,



Slika 4.9: Izmjereni spektri reflektancije s tankih slojeva dobivenih usporednom depozicijom Ge i Nb. Pored svakog spektra je označena debljina sloja dobivena iz prilagodbe modelne krivulje prema jed. (4.16).

te o hrapavosti granica. Frekvencija oscilacija je proporcionalna debljini sloja. Može se uočiti na spektrima da su amplitude oscilacija modulirane niskofrekventnim valom. Da se relativno dobro opišu i visoko i nisko frekventne oscilacije u spektrima reflektancije, trebalo je pretpostaviti model s dodatnim tankim slojem debljine manje od 10 nm. Jednako dobar opis spektara se dobiva s takvim slojem i pri površini i pri podlozi. Dobivene debljine osnovnog nanosa su naznačene pored svakog spektra, a pogreške su u okviru jednog nanometra.

Debljine slojeva se iz spektara reflektancija mogu odrediti i na jednostavniji način, bez prilagodbe modela na cijeli spektar. Kutna razlika m maksimuma (ili minimuma) u oscilacijama, $\Delta\alpha_{\mathrm{i,m}}$, ovisi o debljini sloja d:

$$\Delta\alpha_{\mathrm{i,m}} = m\frac{\lambda}{2d} \ . \tag{4.17}$$

Zbog loma zračenja na granici vakuum-tanki sloj, kutna raspodjela maksimuma nije ekvidistantna, pogotovo na kutovima α_{i} blizu kritičnom. Zbog toga treba prilikom korištenja jed. (4.17) korigirati kutnu ljestvicu α_{i} pomoću jed. (4.13).

Raspon mjerljivih debljina slojeva ovisi o parametrima eksperimentalnog postava. Tako će maksimalnu mjerljivu debljinu određivati kutno razlučivanje postava, divergencija i valna duljina snopa, a minimalnu dohvatljivi kutni raspon, tj. maksimalni upadni kut kod kojeg je reflektirani intenzitet mjerljiv.

4.4.2.2. Reflektancija s periodičkog višesloja

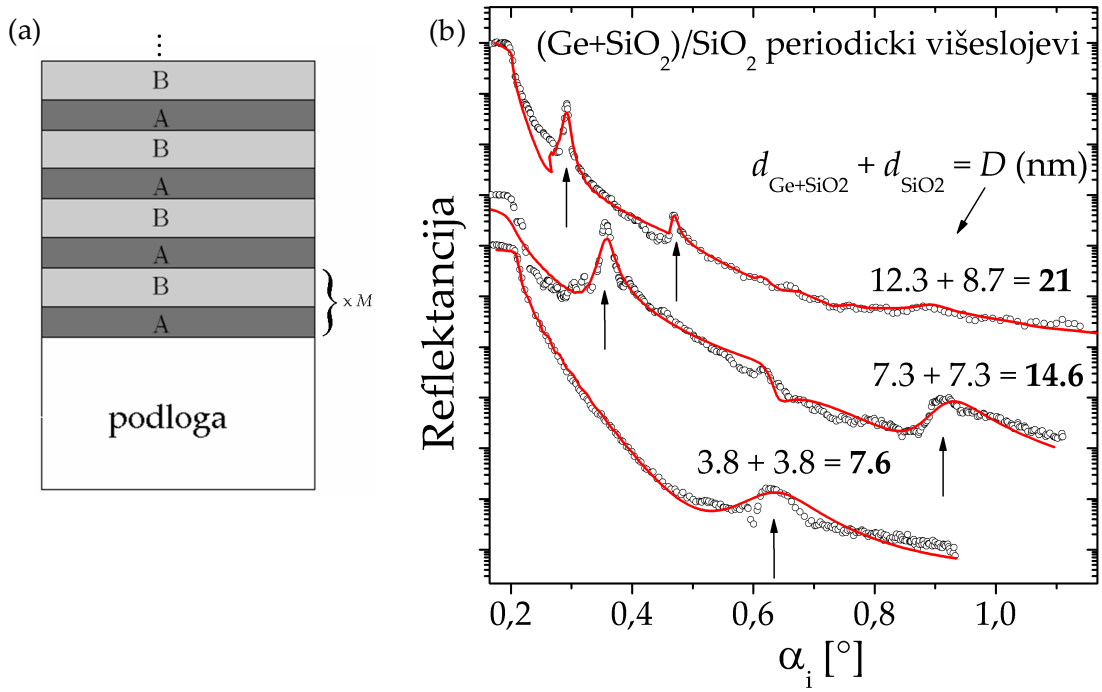
Periodički višesloj se sastoji od M=N/2 identičnih dvosloja; svaki dvosloj čine sloj A debljine d_{A} i indeksa loma n_{A}, te sloj B debljine d_{B} i indeksa loma n_{B} (slika 4.10a). Period višesloja je D=d_{A}+d_{B}, a ukupna debljina višesloja je $M{\cdot}D$.

Izmjerene reflektancije s periodičkih višeslojnih uzoraka su prikazane na slici 4.10b. Prikazane su izmjerene reflektancije s periodičkih višeslojeva (Ge+SiO_2)/SiO_2 s različitim debljinama dvoslojeva. Modelne krivulje, izračunate pomoću jed. (4.16), relativno dobro opisuju spektre i daju, pored hrapavosti, debljine i gustoće pojedinih slojeva. Tako određene debljine dvoslojeva su naznačene pored odgovarajućeg spektra na slici 4.10b. Više-manje oštri maksimumi, označeni s strelicama na slici 4.10b, posljedica su periodičke strukture višesloja. Položaji tih maksimuma u kutnoj ljestvici, $\alpha_{\mathrm{i,m}}$, slijede zakon koji je sličan Braggovoj relaciji kod difrakcije X-zračenja [31],

$$2D\sqrt{\sin^2\alpha_{\mathrm{i,m}} - \sin^2\langle\alpha_{\mathrm{C}}\rangle} = m\lambda \ , \tag{4.18}$$

gdje je m cijeli broj, a $\langle\alpha_{\mathrm{C}}\rangle$ je srednja vrijednost kritičnog kuta dvosloja,

$$\langle\alpha_{\mathrm{C}}\rangle = \frac{\alpha_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}}d_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B}}d_{\mathrm{B}}}{d_{\mathrm{A}} + d_{\mathrm{B}}} \ .$$



Slika 4.10: (**a**) Periodički višesloj. *M* puta je nanešen dvosloj koji se sastoji od sloja A i sloja B. (**b**) Izmjereni spektri reflektancije s periodičkih višeslojnih uzoraka gdje je A=Ge+SiO_2, a B=SiO_2, te *M*=20. Debljine slojeva A i B su nominalno iste za srednji spektar, a prilagodbom modela prema jed. (4.16) debljine u nm su određene i naznačene pored odgovarajućeg spektra.

$<\alpha_C>$ se može dovoljno točno odrediti iz eksperimentalne krivulje reflektancije (točka 4.4.1) uz uvjet da je $D \leq 20$ nm.

Jednadžba (4.18) odgovara opisu reflektancije s periodičkog višesloja u okviru modela jednostruke refleksije s svake granice i može se interpretirati kao difrakcija s jedno-dimenzijskog kristala. Braggova jednadžba je korigirana zbog loma X-zračenja u mediju s usrednjenom gustoćom koji zamjenjuje stvarni višesloj. Maksimumi reflektancije su zapravo maksimumi viših redova blizu ishodišta recipročnog prostora. Intenzitet tih maksimuma, između ostalog, ovisi i o debljini pojedinih slojeva d_A i d_B u periodu. Može se pokazati [31] da *m*-ti maksimum nestaje ako debljine slojeva $d_{A,B}$ zadovoljavaju slijedeću relaciju:

$$m = p\left(\frac{d_A}{d_B} + 1\right), \tag{4.19}$$

gdje je *p* cijeli broj. Tako npr., za $d_A = d_B$ svaki drugi maksimum iščezava što je i pokazano na slici 4.10b, srednja krivulja. To je posljedica destruktivne interferencije valova reflektiranih s granica (Ge+SiO_2)/SiO_2 i granica SiO_2/(Ge+SiO_2). Ako kod uzorka nije ispunjen uvjet (4.19), debljine pojedinih slojeva u dvosloju se mogu odrediti samo pomoću prilagodbe jed. (4.16) na eksperimentalni spektar.

4.4.3 Raspršenje s površinskih nehomogenosti u DWBA

Difuzno raspršenje s jedne granice ili više hrapavih granica, ali i s nanočestica ispod ili na površini, uspješno se opisuje pomoću DWBA. Bez ulaženja u detalje DWBA izvoda, ovdje se navodi samo osnovni princip metode, te konačni izrazi koji povezuju statistička svojstva hrapave površine s raspršenim intenzitetom. Detalji se mogu naći u [51, 54].

Helmholtzova jed. (4.1) se izražava u sljedećem obliku:

$$\left(\nabla^2 + k_0^2\right)E(\mathbf{r}) = -\chi(\mathbf{r})E(\mathbf{r}) \quad . \tag{4.20}$$

Takav oblik, s $\chi(\mathbf{r})$ kao potencijalom raspršenja, sličan je Schrödingerovoj valnoj jednadžbi u kvantnoj mehanici, gdje se problem raspršenja može riješiti pomoću više aproksimativnih metoda od kojih je jedna i DWBA [62].
$\chi(\mathbf{r})$ se može podijeliti u dva dijela:

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi_0 + \delta\chi(\mathbf{r}) \quad . \tag{4.21}$$

χ_0 je konstantni potencijal koji opisuje homogen uzorak indeksa loma n_0 s idealno ravnom površinom u ravnini x-y. Rješenje tzv. nesmetanog problema je Fresnelova funkcija, jed. (4.7), koja će se ovdje označiti s $E_0(\mathbf{k}_i)$. U tzv. maloj smetnji $\delta\chi$ su sadržane sve nehomogenosti, a konkretan oblik ovisi o tipu nehomogenosti (hrapavost, nanočestice, ...).
Općenito rješenje jed. (4.20) je integralna jednadžba:

$$E(\mathbf{r}) = E_0(\mathbf{k}_\mathrm{i}) + \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta\chi(\mathbf{r}')E(\mathbf{r}') \quad , \tag{4.22}$$

gdje Greenova funkcija G zadovoljava:

$$\left(\Delta + k_0^2 - \chi_0\right)G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad .$$

U Frauenhoferovoj aproksimaciji G je dan s [54]:

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0 r}}{4\pi r} E_0(-\mathbf{k}_f) \quad . \tag{4.23}$$

DWBA metoda se sastoji u tome da se polje E pod integralom u jed. (4.22) zamjeni s tzv. deformiranim poljem $E_0(\mathbf{k}_i)$, dakle s točnim rješenjem nesmetanog problema. Time se, zapravo, problem raspršenja s nehomogenosti svodi na (Bornovu) aproksimaciju jednostrukog raspršenja, s $E_0(-\mathbf{k}_f)$ kao probnim rješenjem. Raspršeno polje postaje:

$$E^{\mathrm{DWBA}}(\mathbf{k}_\mathrm{i},\mathbf{k}_\mathrm{f}) = E_0(\mathbf{k}_\mathrm{i}) - \frac{e^{ik_0 r}}{4\pi \mathrm{r}} \int \mathrm{d}\mathbf{r}' E_0(\mathbf{r}',-\mathbf{k}_\mathrm{f})\delta\chi(\mathbf{r}')E_0(\mathbf{r}',\mathbf{k}_\mathrm{i}) = E_0(\mathbf{k}_\mathrm{i}) + \delta E(\mathbf{k}_\mathrm{i},\mathbf{k}_\mathrm{f}) \,. \tag{4.24}$$

U nekim radovima [31 ,54] je raspršeno polje izvedeno preko tzv. 'vremenski invertiranog' polja koje ima sličan oblik s Greenovom funkcijom u jed. (4.23). No, ta dva DWBA pristupa su jednaka [63].

Polje δE u jed. (4.24) sadrži integral koji se može rastaviti na doprinos nehomogenosti ispod (z<0) i iznad (z>0) srednje površine (ravnina x-y). Kod hrapavosti je dobra aproksimacija da su E_0 polja za z>0, ali u uzorku, dana s transmitiranim dijelom Fresnelovog riješenja (jed. (4.7) za z<0) [54]. Za nehomogenosti tipa nanočestice ispod površine, E_0 polje ionako doprinosi samo s transmitiranim dijelom Fresnelovog riješenja. U ta dva slučaja dio raspršenog vala zbog nehomogenosti postaje

$$\delta E(\mathbf{k}_\mathrm{i},\mathbf{k}_\mathrm{f}) = -\frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} t(\mathbf{k}_\mathrm{i}) t(\mathbf{k}_\mathrm{f}) \int \delta\chi(\mathbf{r}) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{q}_\mathrm{T}\mathbf{r}} \mathrm{d}\mathbf{r} \quad , \tag{4.25}$$

gdje je $\mathbf{q}_T$=($\mathbf{q}_{||}$, $k_{fTz} - k_{iTz}$) valni vektor raspršenja ispod površine u kojem su uključeni efekti loma zračenja na granici dva medija, $k_{Tz}=k_0\sin(\alpha_T)$, a α_T je dan u jed. (4.13). Kod nanočestica na površini polju δE doprinose i članovi uz upadni i reflektirani dio Fresnelovog rješenja [64].

Eksperimentalno mjerljivo difuzno raspršenje se dobiva nakon konfiguracijskog usrednjavanja apsolutnog kvadrata izraza (4.25) [54]

$$I^{\mathrm{dif}}(\mathbf{q}) = C \cdot \left|t(\mathbf{k}_\mathrm{i})\right|^2 \cdot \left|t(\mathbf{k}_\mathrm{f})\right|^2 \cdot \left\langle \left| \int \delta\chi(\mathbf{r}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}_\mathrm{T}\mathbf{r}} \mathrm{d}\mathbf{r} \right|^2 \right\rangle \quad , \tag{4.26}$$

gdje su u konstanti C sadržani članovi koji ne ovise ni o $\mathbf{k}_\mathrm{i}$ ni o $\mathbf{k}_\mathrm{f}$.

4.4.4 Difuzno raspršenje s hrapavih granica

Analizom spektra reflektancije dobiva se informacija o srednjoj hrapavosti, a iz spektra se, u principu, može odrediti profil elektronske gustoće duž smjera z. Dodatne informacije o hrapavosti, kao što je morfologija hrapave granice i lateralna korelacijska duljina hrapavosti se mogu dobiti iz difuznog raspršenja, dakle mjerenjem raspršenog intenziteta i u smjerovima q_x (ili q_y)≠0.

U $\delta\chi$ je sadržan profil hrapavosti površine [54]:

$$\delta\chi(\mathbf{r}) = k_0^2(1-n_0^2)\cdot\left\{\Theta[h(x,y)-z]\Theta(z) - \Theta[z-h(x,y)]\Theta(-z)\right\} \ ,$$

gdje je Heavisideova funkcija; $\Theta(x)$=1 za x≥0 i $\Theta(x)$=0 za x<0.
Konačni izraz za difuzno raspršenje s hrapave površine je [51, 54]

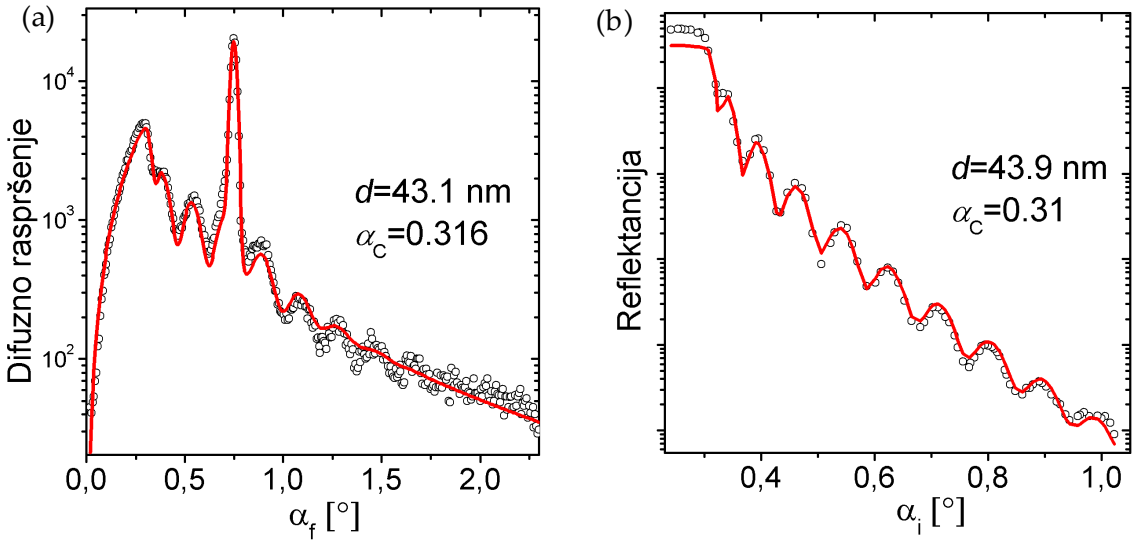
$$I_H^{dif}(\mathbf{q}) = C \cdot \left|t(\mathbf{k}_i)\right|^2 \cdot \left|t(\mathbf{k}_f)\right|^2 \cdot S_H(\mathbf{q}_T) \ , \tag{4.27}$$

gdje je $S_\mathrm{H}(\mathbf{q}_T)$ difuzni strukturni faktor hrapave površine,

$$S_{\mathrm{H}}(\mathbf{q}_{\mathrm{T}}) = \frac{\exp\left\{-\left[\left(q_{z,\mathrm{T}}\right)^2 + \left(q^*_{z,\mathrm{T}}\right)^2\right]\sigma^2/2\right\}}{\left|q_{z,\mathrm{T}}\right|^2} \int_{\mathrm{A}} \left(\mathrm{e}^{\left|q_{z,\mathrm{T}}\right|^2 \cdot C(\mathbf{r}_{\|})} - 1 \right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}_{\|}\mathbf{r}_{\|}} \mathrm{d}^2 \mathrm{r}_{\|} \ . \tag{4.28}$$

$C(r_{||})=\langle h(r_{||})h(0)\rangle$ je tzv. *korelacijska funkcija hrapavosti* [51], a opisuje korelaciju visina različitih točaka koje leže na hrapavoj granici. Difuzno raspršenje X-zračenja je posljedica tako definirane lateralne korelacije hrapavosti. U literaturi se prilikom analize eksperimentalnog difuznog raspršenja koriste razni oblici korelacijske funkcije [65], no svi zadovoljavaju dva zahtjeva: visine h na istoj točki su idealno korelirane, tj. $C(0)=\sigma^2$, i dvije točke međusobno dovoljno daleko nisu korelirane, tj. $C(\infty)=0$.

Izraz za difuzno raspršenje s više hrapavih granica se izvodi na sličan način. Potencijal nesmetanog, idealnog uzorka sada opisuje višesloj s ravnim granicama, shematski prikazan na slici 4.8. Smetnja je suma hrapavosti pojedinih granica. Zbog višestrukih raspršenja na granicama, doprinos ukupnom raspršenom polju od granice j, δE_j, sadrži sada više članova. Mjereni intenzitet je apsolutni kvadrat sume raspršenih polja s svih granica, usrednjen preko statističkog ansambla. Time se dobivaju strukturni faktori $S_{j,k}$ koji su sličnog oblika kao i jed. (4.28), a sadrže korelacijske funkcije hrapavosti granica j i k: $C_{j,k}(\mathbf{r}_{||}-\mathbf{r}_{||}')=\langle h_j(\mathbf{r}_{||})h_k(\mathbf{r}_{||}')\rangle$. Eksperimentalni rezultati difuznog raspršenja s višeslojnih uzoraka pokazuju da su hrapavosti granica barem djelomično korelirane [30]. Kod izrade višesloja, slojevi, tj. granice se slažu jedna nakon druge pa tako profil/izgled jedne granice se do određenog stupnja replicira na dalje rastuće granice. U literaturi se eksperimentalni difuzni spektri opisuju s nekoliko različitih korelacijskih funkcija $C_{j,k}$ koje slijede iz različitih modela rasta slojeva [31]. Općeniti izraz za difuzno raspršenje s višesloja je prilično kompliciran [37, 56] pa se ovdje ne navodi.

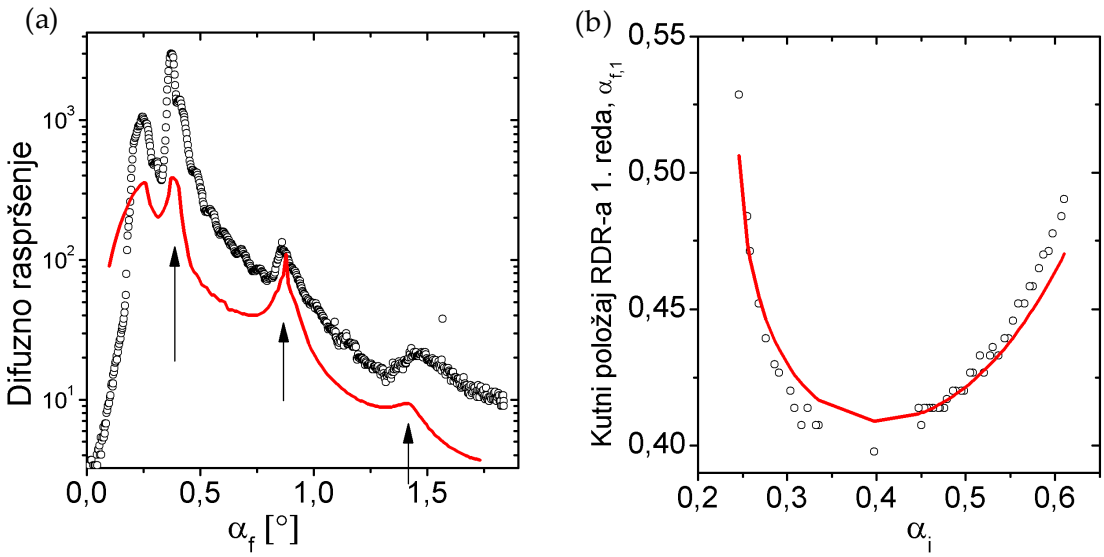


Slika 4.11: (**a**) Izmjereno difuzno raspršenje u spekularnoj ravnini za upadni kut α_i=0.75° i (**b**) reflektancija s sloja TiO_x na podlozi SiO_2. Kroz difuzni spektar i spektar reflektancije su provučene modelne krivulje prema DWBA, odnosno prema jed. (4.16), a tako dobiveni parametri debljine i kritičnog kuta su naznačeni pored svakog spektra.

Karakteristike difuznog raspršenja s koreliranih granica su posebno dobro vidljive kod jednoslojnih i periodički višeslojnih uzoraka.

Na slici 4.11a je prikazan mjereni difuzni spektar raspršenja u spekularnoj ravnini s sloja TiO_x na podlozi SiO_2, te odgovarajuća modelna krivulja. DWBA model, kojem je dodan Gaussijan za opis spekularnog refleksa, vrlo dobro opisuje eksperimentalni spektar. Oscilacije u spektru su posljedica debljine sloja i lateralne korelacije hrapavosti površine i granice sloj-podloga, kako proizlazi iz modelnih parametara. Slika 4.11b prikazuje izmjereni spektar reflektancije za isti uzorak s modelnom krivuljom prema jed. (4.16). Kod reflektanicje su oscilacije posljedica samo debljine sloja, bez obzira na korelaciju hrapavosti dviju granica. Zajednički parametri oba modela su debljina sloja, hrapavost i indeks loma. Debljina sloja je (43.5±0.4) nm, a gustoća odgovara fazi brukit TiO_2. Hrapavosti obje granice su ~1.5 nm.

Periodički višesloj kod kojeg su hrapavosti pojedinih granica do određenog stupnja korelirane pokazuje maksimume u difuznom spektru raspršenja, tzv. *rezonantno difuzno raspršenje* (RDR) [37, 66]. Na slici 4.12a je prikazano difuzno raspršenje u spekularnoj ravnini s periodičkog višesloja $20x(Ge+SiO_2)/SiO_2$, gdje je svaki sloj nominalno iste debljine (srednja krivulja reflektancije na slici 4.10b odgovara istom uzorku). DWBA model relativno dobro reproducira maksimume RDR i njihove položaje u kutnoj ljestvici. Širina i visina maksimuma ovise o parametrima korelacijskih funkcija granica. Slično kao i kod spekularnog raspršenja gdje se javljaju maksimumi viših redova na kutovima α_i za koje je zadovoljen Braggov uvjet, jed. (4.18), tako se i ovdje



Slika 4.12: (**a**) Difuzno raspršenje u spekularnoj ravnini izmjereno s periodičkog višeslojnog uzorka gdje je A=Ge+SiO_2, a B=SiO_2, te M=20. A i B su nominalno jednake debljine. Upadni kut je α_i=0.37°. Modelna krivulja je izračunata prema DWBA s parametrima D=13.9 nm i α_C=0.24°. Položaji RDR 1., 2. i 3. reda su označeni strelicama; (**b**) Kutni položaji RDR 1. reda, određeni iz difuznih raspršenja u spekularnoj ravnini za različite upadne kuteve α_i. Kroz točke je provučena jed. (4.29) s parametrima D=13.7 nm i α_C=0.244°.

kod difuznog raspršenja javljaju maksimum m-tog reda RDR kada kombinacija α_i i $\alpha_{f,m}$ zadovoljavaju Braggov uvjet korigiran za lom zračenja na površini [31]:

$$\sqrt{\alpha_i^2 - \langle\alpha_C\rangle^2} + \sqrt{\alpha_{f,m}^2 - \langle\alpha_C\rangle^2} = m\frac{\lambda}{D} \ . \tag{4.29}$$

Za isti uzorak, na slici 4.12b su prikazani kutni položaji RDR 1. reda, određeni iz izmjerenih GISAXS spektara u spekularnoj ravnini za niz upadnih kutova α_i. Kroz mjerene točke je provučena jed. (4.29) s parametrima D=13.7 nm i $<\alpha_C>$=0.244°. Zbog nezanemarivih učinaka loma zračenja na rubovima dostupne q_x-ljestvice (α_i ili α_f blizu α_C), RDR u q_x-q_z ravnini nije ravno i paralelno s q_x-osi nego savinuto prema većim izlaznim kutovima, tj. većim q_z vrijednostima.

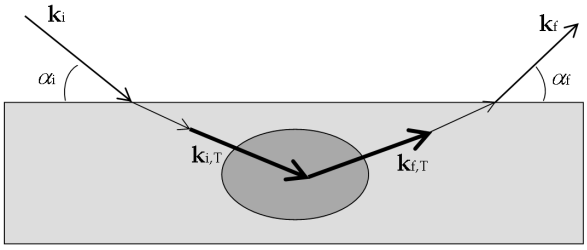
Na svim spektrima difuznog raspršenja se javlja zanimljivi efekt na izlaznim kutovima oko α_C. Tamo je difuzno raspršenje dominantno određeno kvadratom iznosa Fresnelovog transmisijskog koeficijenta $t(\mathbf{k}_f)$ koji ima maksimum na α_f=α_C. U difuznom raspršenju se taj maksimum zove tzv. *Yoneda maksimum* [67]. Fizičko značenje jest: ako je α_f=α_C, na površini je maksimalno polje što daje onda i maksimumalno difuzno raspršenje s hrapavosti.

4.4.5. Difuzno raspršenje s nanočestica ispod površine

Drugi tip nehomogenosti u površinskim slojevima su fluktuacije elektronske gustoće ili nanočestice. Kako je $\chi(\mathbf{r})$ proporcionalan s lokalnom gustoćom u materijalu, jed. (4.2), smetnju $\delta\chi$ u jed. (4.21) se sada može predstaviti kao lokalno odstupanje elektronske gustoće od srednje vrijednosti: $\delta\chi \sim \delta\rho(\mathbf{r})$. Izraz za difuzno raspršenje s nanočestica ispod površine tada postaje:

$$I_{N\check{C}}^{dif}(\mathbf{q}) = C \cdot |t(\mathbf{k}_i)|^2 \cdot |t(\mathbf{k}_f)|^2 \cdot \left\langle \left| \int \delta\rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}_T\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \right\rangle \ . \tag{4.30}$$

Fresnelov transmisijski koeficijent $t(\mathbf{k}_f)$ će dati Yoneda maksimum u difuznom raspršenju isto kao i kod raspršenja s hrapave površine. Argument Fourierovog transformata elektronske gustoće je valni vektor raspršenja ispod površine čime se



Slika 4.13: Shematski prikaz raspršenja s čestica ispod površine, tj. fizički prikaz jed. (4.30).

uzima u obzir činjenica da se raspršenje na nanočesticama događa ispod površine. Time se na pravilan način tretira difuzno raspršenje sa čestica ispod površine kod geometrije malog upadnog i/ili izlaznog kuta (slika 4.13): Upadni val se lomi na površini. Transmitirani val se raspršuje na česticama. Raspršeni val, nakon što se lomi na površini, izlazi iz uzorka prema detektoru. Za upadne i izlazne kuteve puno veće od kritičnog, $\alpha_i >> \alpha_C$ i $\alpha_f >> \alpha_C$, vrijedi $t(\mathbf{k}_i)=t(\mathbf{k}_f)=1$ i $\mathbf{q}_T=\mathbf{q}$, pa se rezultat (4.30) svodi na izraz koji slijedi iz jednostavne Bornove aproksimacije, a koji se koristi kod tradicionalnog SAXS raspršenja [32].

4.4.5.1 Faktor oblika (*form factor*) čestice

Uz pretpostavku da sve nanočestice imaju istu i konstantnu gustoću, $\delta\rho(\mathbf{r})$ u jed. (4.30) se može pisati u obliku:

$$\rho_{\mathrm{NP}}(\mathbf{r}) = \Delta\rho \sum_m \Omega_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \ ,$$

gdje je $\mathbf{R}_m$ položaj čestice m, a $\Omega_m(\mathbf{r})$ funkcija oblika čestice m koja je jednaka jedinici unutar čestice i nula izvan. $\Delta\rho$ je razlika elektronske gustoće čestice i okoline. Difuzno raspršenje s N čestica ispod površine poprima sljedeći općeniti oblik:

$$I_{N\check{C}}^{dif}(\mathbf{k}_\mathrm{i},\mathbf{k}_\mathrm{f}) = C\left|t(\mathbf{k}_\mathrm{i})t(\mathbf{k}_\mathrm{f})\right|^2 \left[N\left\langle \left|F(\mathbf{q}_\mathrm{T})\right|^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{m\neq n} F_m(\mathbf{q}_\mathrm{T})F_n^*(\mathbf{q}_\mathrm{T}) \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}_\mathrm{T}\cdot\mathbf{R}_{mn}} \right\rangle \right] . \quad (4.31)$$

U dvostrukoj sumi su izdvojeni članovi $m=n$ koji postaju apsolutni kvadrat Fourierovog transformata funkcije oblika, tzv. faktor oblika (*form faktor*) čestice:

$$P(\mathbf{q}) = \left|F(\mathbf{q})\right|^2 = \left|\int_\Omega \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathrm{d}\mathbf{r}\right|^2 . \quad (4.32)$$

Ti članovi predstavljaju raspršenje koje donose čestice kao takve. Ostali članovi za $m\neq n$ daju interferenciju raspršenja sa čestica, ovisno o relativnoj udaljenosti svakog para, $\mathbf{R}_{mn}=\mathbf{R}_m-\mathbf{R}_n$. Konfiguracijskim usrednjavanjem u jed. (4.31) uvode se statističke funkcije kao što su raspodjela veličine, oblika i orijentacije čestica, te položajni (ne)red čestica. Nadalje je potrebno uvesti neke aproksimacije kako bi se došlo do izraza s kojima se mogu analizirati spektri raspršenja.

U najjednostavnijem slučaju, čestice se promatraju kao nezavisne i monodisperzne. To znači da su čestice istog oblika i veličine, te dovoljno daleko jedna od druge tako da daju nezavisne doprinose raspršenom intenzitetu. Tada postoji direktna veza između spektra raspršenja i čestice preko Fourierovog transformata, tj. jed. (4.31) postaje:

$$I_{N\check{C}}^{dif}(\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_f) = C\left|t(\mathbf{k}_i)t(\mathbf{k}_f)\right|^2 \cdot P(\mathbf{q}_T) \ . \quad (4.33)$$

Intenzitet je proporcionalan Fresnelovim koeficijentima i *form faktoru* čestice. U nekim specijalnim slučajevima simetričnih čestica, 3D integral u jed. (4.32) se može svesti na 1D integral ili se čak može *form faktor* izraziti analitički [68]. Kakvo se raspršenje može očekivati, gledajući samo *form faktor*? U smjeru upadnog zračenja (**q**=0), svi elektroni u čestici emitiraju u fazi, tj. fazni pomaci –i**qr** su nula i u tom smjeru imamo maksimalno raspršenje. Ako gledamo raspršenje za neki **q**≠0, evidentno je da se raspršenje u tom smjeru može dogoditi za mnogo različitih vektora udaljenosti dva raspršivača **r** koje onda nosi s sobom i mnogo različitih faznih pomaka -i**qr**. To dovodi do umanjenja koherentno raspršenog intenziteta ili destruktivne interferencije, koje je izraženije što je **q** veći jer fazni pomak određuje skalarni umnožak **qr**. Dakle, amplituda raspršenog vala je opadajuća funkcija s kutem raspršenja. Intuitivno, iz ovoga se može zaključiti da što je veći volumen raspršivača V, odnosno nanočestica, to su veći fazni pomaci za neki **q**, tj. raspršeni intezitet brže pada s **q**.

4.4.5.2 Guinierova aproksimacija

Prema tzv. *Guinierovoj aproksimaciji*, bez obzira na oblik čestice, centralni dio *form faktora* ima jedinstveni oblik [32]:

$$P(q) \propto \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right), \quad qR_G \leq 1 , \tag{4.34}$$

s *Guinierovim radijusom* R_G kao jedinim parametrom. Guinierov radijus je definiran kao korijen iz srednje kvadratne udaljenosti od centra gustoće koja raspršuje, $R_G = \langle r^2 \rangle = \int \rho(r) r^2 \mathrm{d}r / \rho(r) \mathrm{d}r$, a može ga se povezati s dimenzijama različitih oblika čestica. Npr., za kuglicu koja se najčešće koristi kao modelna čestica pri analizi spektara raspršenja, veza radijusa kuglice R_0 i Guinierovog radijusa je

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_G \ . \tag{4.35}$$

Prema (4.34) i (4.35), R_G se može dobiti iz nagiba linearnog dijela ovisnosti $\ln[I(q)]$ o q^2, s time da se vektor q korigira, tj. renormalizira za površinske učinke loma zračenja. Guinierova analiza je često korišten alat za jednostavnu analizu spektara raspršenja, a dobije se gruba procjena srednje veličine čestica koje raspršuju.

4.4.5.3 Polidisperzne čestice

Korak dalje od monodisperznog *form faktora* i Guinierove aproksimacije je model koji pretpostavlja polidisperziju, tj. raspodjelu čestica po veličini. Usrednjavanje prvog člana u jed. (4.31) se dobiva integracijom konkretnog *form faktora* čestice preko broja čestica veličine D, $N(D)$. Raspršeni intenzitet postaje:

$$I_{NČ}^{dif}(\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_f) = C\left|t(\mathbf{k}_i)t(\mathbf{k}_f)\right|^2 \cdot \int P(\mathbf{q}_T,D)N(D)\mathrm{d}D \ , \tag{4.36}$$

U praksi, kod analize spektara raspršenja, pretpostavi se neki jednostavniji oblik čestice kao što je npr. kuglica, elipsoid i sl., a najčešće korištena raspodjela $N(D)$ je Gaussova ili log-normalna. Ako se primijeni Guinierova aproksimacija na jed. (4.36) dobiva se Guinierov radijus koji ovisi o korijenu iz $\langle r^8\rangle/\langle r^6\rangle$ i time daje veću težinu većim česticama [32]. To znači da se za polidisperzni sistem čestica, Guinierovom analizom, prema (4.34), dobije veći R_0 od stvarne srednje veličine čestica, a ta razlika je sve veća kako je širina raspodjele veća.

4.4.5.4 Strukturni faktor

Ako koncentracija čestica poraste, pretpostavka da je srednja udaljenost između čestica puno veća od njihove srednje veličine više nije ispunjena. Tada se, pored tzv. *intra*čestičnog raspršenja u vidu *form faktora*, mora uzeti u obzir i tzv. *inter*čestično raspršenje ili interferencija između čestica. Ovisno o stupnju položajne korelacije, difuzna raspršenja s pojedinih čestica mogu više ili manje interferirati što dovodi do više-manje izraženog maksimuma u mjerenom difuznom raspršenju, slika 4.14. Položaj maksimuma $q_{\max}$ u recipročnom prostoru je povezan s srednjom međučestičnom udaljenošću L_0 u realnom prostoru preko jednadžbe:

$$L_0 = \frac{2\pi}{q_{\max}} \ . \tag{4.37}$$

Ova jednadžba je primjenjiva za bilo koji smjer korelacije i vrlo je korisna za brzu i jednostavnu analizu eksperimentalnih podataka. Na slici 4.14 su prikazani difuzni spektri s uzoraka dobivenih usporednom depozicijom Ge i SiO_2, ali pri različitim temperaturama T_d (sobna, 500°C i 600°C). Za T_d=500 °C korelacijski maksimum je relativno dobro izražen što ukazuje da su izlučene nanočestice Ge relativno blizu jedna drugoj. Pomoću jed. (4.37), uz korekciju kutne ljestvice zbog loma zračenja, određena je srednja udaljenost nanočestica Ge od L_0=8 nm.

Jednostavna analiza korelativnih svojstava nanočestica preko jed. (4.37) ne daje informaciju o detaljima prostornog uređenja nanočestica koje određuje raspršenje. Analitički računi intenziteta raspršenja koji polaze od jed. (4.31) s uključenom interferencijom i polidisperzijom su napravljeni samo za sferne čestice s interakcijom tipa *hard-sphere* tip [69, 70]. Konačni izrazi su vrlo komplicirani pa se u praksi za analizu eksperimentalnih spektara koriste određene aproksimacije. U najjednostavnijoj i najčešće korištenoj aproksimaciji se razdvajaju doprinosi *form faktora* i interferencijskih efekata ukupnom raspršenom intezitetu:

$$I_{NČ}^{dif}(\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_f) = C\left|t(\mathbf{k}_i)t(\mathbf{k}_f)\right|^2 \cdot \left\langle P(\mathbf{q}_T)\right\rangle \cdot S(\mathbf{q}_T) \ , \tag{4.38}$$

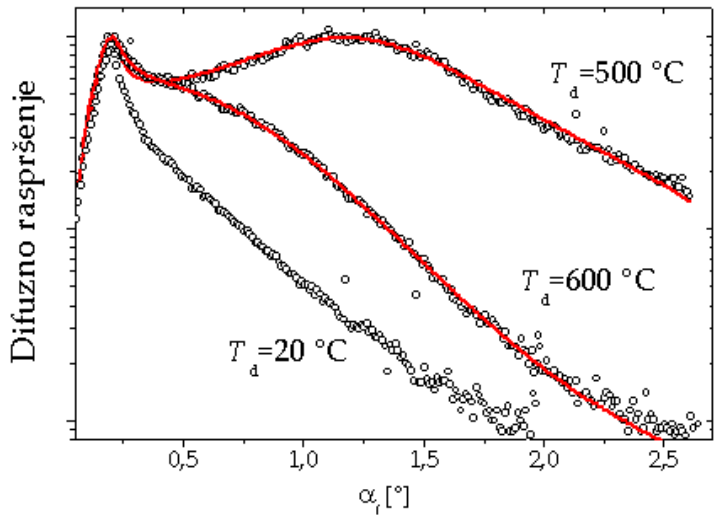
gdje je $S(\mathbf{q})$ tzv. *strukturni faktor* koji opisuje statističku raspodjelu čestica u sistemu:

$$S(\mathbf{q}) = \left\langle \sum_{m,n} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{q}R_{mn}} \right\rangle . \tag{4.39}$$

Prostorna korelacija čestica može rezultirati, općenito, u uređenost kratkog ili dugog dosega, a može se u nekim slučajevima (npr. nanočestice posložene u niz ravnina paralelnih s površinom) rasčlaniti na vertikalnu i horizontalnu komponentu [30]. $S(\mathbf{q})$ se računa u okviru različitih modela koji opisuju poznate fizičke sisteme: Debyev, za opis raspršenja s materijala u kojima postoji slučajna orijentacija promatrane skupine atoma [29], Percus-Yevick model koji traži termodinamički ravnotežna svojstva tekućina [69-71], parakristalni model prema kojem se neko pretpostavljeno uređenje dugog dosega poništava uvođenjem kumulativnog nereda [72], itd.

4.4.5.5 Lokalna monodisperzna aproksimacija (LMA)

Pored izraza danog u jed. (4.38), često korišteni model za analizu eksperimentalnih spektara raspršenja s 3D raspodjele čestica je tzv. *lokalna monodisprzna aproksimacija* (LMA) [73]. Prema tom modelu, uz pretpostavku da prostorna raspodjela čestica odgovara tipu *hard-sphere*, pretpostavlja se i veza između veličine čestice i njenog položaja: nakupljaju se male čestice oko malih, a velike oko velikih. Štoviše, unutar koherentno obasjanog dijela uzorka se nalaze čestice iste veličine i oblika. Tada je raspršeni intenzitet nekoherentna suma monodisperznih podsistema, s raspodjelom po veličini kao težinskom funkcijom:



Slika 4.14: Izmjereno difuzno raspršenje s uzoraka dobivenih usporednom depozicijom Ge i SiO_2 na podlogu SiO_2. Podloga je tijekom depozicije držana na različitim temperaturama T_d (označeno pored odgovarajućeg spektra). Spektri su normirani na intenzitet Yoneda vrha. Za $T_d \geq 500$ °C javlja se difuzno raspršenje od nanočestica. Modelne krivulje su izračunate pomoću LMA, jed. (4.40).

$$I_{NP}^{dif}(\mathbf{k}_\mathrm{i},\mathbf{k}_\mathrm{f}) = \Delta\rho^2 \left|t(\mathbf{k}_\mathrm{i})t(\mathbf{k}_\mathrm{f})\right|^2 \cdot \int \left|F(\mathbf{q}_\mathrm{T},D)\right|^2 S(\mathbf{q}_\mathrm{T},D_{HS},\eta_{HS})N(D)\mathrm{d}D \ . \tag{4.40}$$

$S(\mathbf{q}_\mathrm{T},D_\mathrm{HS},\eta_\mathrm{HS})$ je *hard-sphere* strukturni faktor monodisperznog sistema, izveden u okviru Percus-Yevick modela [71]. U svakom monodisperznom podsistemu čestice su veličine D i okružene su područjem u kojem nema čestica, a koje je definirano s dijametrom čvrste sfere $D_\mathrm{HS}=cD$. η_HS je volumni udio čvrstih sfera. Prilagodbom LMA modela na eksperimentalne podatke dobiva se raspodjela veličina nanočestica i njihov volumni udio iz kojeg se može izračunati srednja udaljenost prvih susjeda L_LMA [74]:

$$L_{LMA} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\cdot\eta_{HS}}}\cdot C\cdot\langle D\rangle \ . \tag{4.41}$$

LMA pretpostavka na morfologiju ne zvuči fizikalno za većinu uzoraka tankih slojeva sa česticama, iako su dobiveni neki uspješni rezultati pri analizi raspršenja s metalnih čestica [73-77]. Na slici 4.14, kroz eksperimentalne spektre su provučene modelne krivulje prema LMA uz Gaussovu raspodjelu veličine nanočestica. Srednje vrijednosti veličina i udaljenosti nanočestica Ge za uzorak T_d=500 °C su $\langle D\rangle$=5 nm i L_LMA=7 nm, a za uzorak T_d=600 °C su $\langle D\rangle$=11 nm i L_LMA=15 nm.

4.4.5.6 Korelacija veličina i udaljenosti nanočestica

U LMA model je ugrađena korelacija veličina i udaljenosti čestica ali na 'nekoherentan' način. Relativno novi model, koji na realniji način uključuje korelaciju veličina čestica i njihov međusobni položaj je tzv. SSCA model (akronim od engl.: *size-space correlation approximation*) [78, 79]. SSCA je baziran na 1D parakristalnom modelu, a razvijen je za sustave gdje su čestice narasle na površini, dakle 2D uređene čestice. Ukratko, čestice s raspodjelom veličine $N(D)$ se postavljaju duž lanca korak po korak tako da čestica na mjestu n ima neku vjerojatnost $p(d_\mathrm{n})$ da je na udaljenost d_n od prethodne. Time se kao prvo kumulativno uvodi nered u slaganje, a drugo, pošto $p(d_\mathrm{n})$ ovisi o radijusu dvije susjedne čestice, R_n i $R_\mathrm{n-1}$, u model je ugrađena ovisnost udaljenosti susjednih čestica o njihovoj veličini. Točnije rečeno, vjerojatnost $p(d_\mathrm{n})$ prati Gaussov zakon s srednjom vrijednošću:

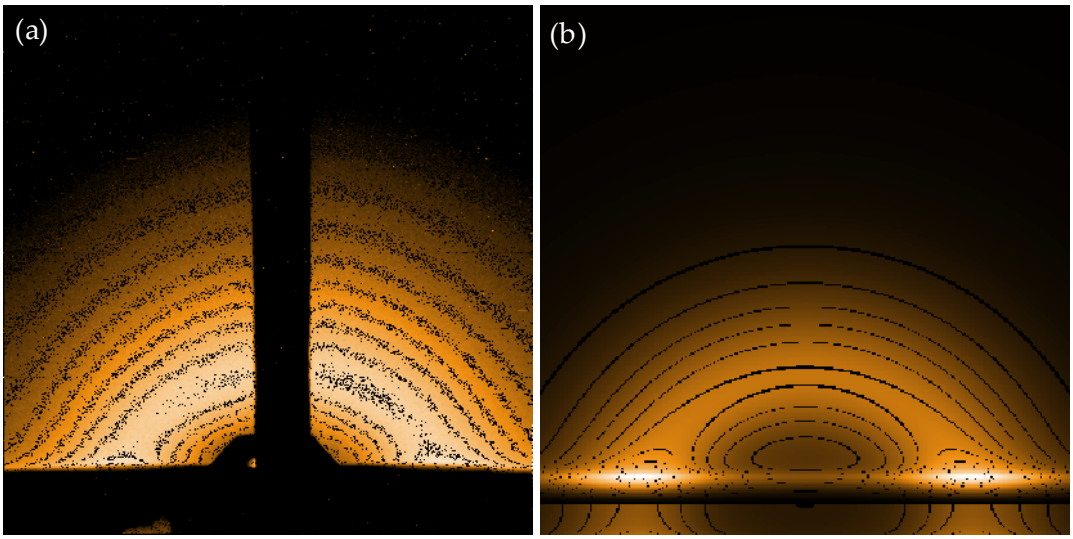
$$\langle d_n\rangle = \langle L\rangle + \kappa\left(R_{n-1} + R_n - \langle D\rangle\right) \ . \tag{4.42}$$

Prvi dio jed. (4.42) je vezan za intrinsični nered parakristalne statistike, tj. $\langle L\rangle$ je srednja vrijednost udaljenosti čestica neovisna o nihovoj veličini. Drugi dio jed. (4.42) je komponenta nereda koja proizlazi iz statistike veličina čestica, tj. $\langle d_\mathrm{n}\rangle$ ovisi linearno o odstupanju veličina prvih susjeda od srednje vrijednosti $\langle D\rangle$ preko tzv. korelacijskog parametra κ. Za veće vrijednosti parametra κ, udaljenost dvije susujedne čestice više ovisi o njihovim veličinama: manje čestice su bliže jedna drugoj, a veće su međusobno udaljenije. Fluktuacija udaljenosti, definirana kao $\langle(d_\mathrm{n} - \langle D\rangle)^2\rangle$, će također imati ta dva doprinosa,

$$\left\langle \left(d_n - \langle L \rangle \right)^2 \right\rangle = \sigma_L^2 + 2\kappa^2 \sigma_D^2 \ ,$$

gdje je σ_L varijanca parakristalne statistike, a σ_D varijanca raspodjele veličina čestica. Dakle, SSCA model povezuje statistiku veličina čestica i parakristalnu statistiku međučestične udaljenosti u jedinstvenu statistiku prostornog uređenja čestica koja uvažava veličine susujednih čestica i tip interakcije *hard-sphere*. Treba napomenutu da je SSCA model 1D i kao takav se može primijeniti na sisteme gdje su čestice 2D uređene, bilo na površini ili ispod površine. Kod 2D GISAXS eksperimenta spektri se dobivaju u ravnini q_y-q_z uz $q_x \approx 0$. Time istražujemo samo jedan smjer u ravnini površine uzorka, duž q_y, pa je jednodimenzionalnost SSCA modela prihvatljiva aproksimacija. Izraz za raspršeni intenzitet je prilično kompleksan [78], tako da se ovdje neće navoditi.

Prostorna korelacija nanočestica se posebno dobro vidi na 2D GISAXS spektrima. Na slici 4.15a je prikazan 2D spektar s uzorka u kojem su se izlučile nanočestice Ge nakon implantacije atoma Ge (detalji u poglavlju 5). Zbog izotropnog uređenja kratkog dosega nanočestica Ge, u spektru dominira prstenasto raspršenje. Modelima kojima se opisuje raspršenje u cijelom **q**-prostoru mogu se simulirati takva 2D raspršenja. Na slici 4.15b je izračunati 2D GISAXS spektar u okviru LMA, jed. (4.40), koji kvalitativno dobro opisuje mjereni spektar.



Slika 4.15: (a) 2D GISAXS spektar raspršenja s uzorka implantiranog atomima Ge (poglavlje 5). Prstenasto raspršenje je posljedica uređenosti kratkog dosega nanočestica Ge, a može se uspješno simulirati u okviru LMA kako je prikazano na (b).

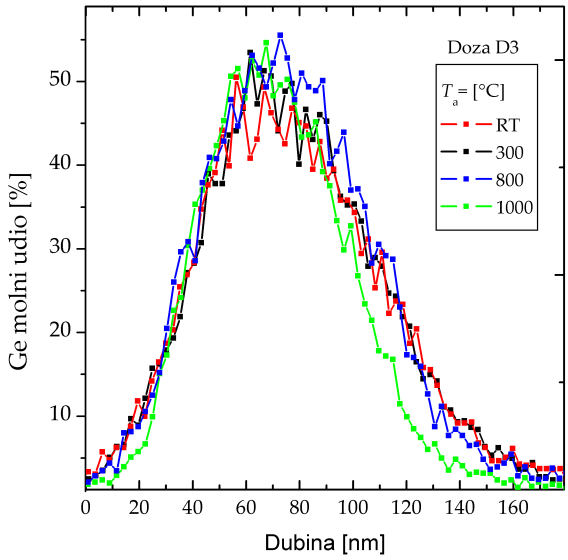
5. GISAXS istraživanje razvoja nanočestica Ge u sloju Ge+SiO_2

5.1 Uvod

U ovom poglavlju je prikazano kako su iz 2D GISAXS spektara određene pojava, rast i veličina, te prostorna korelacija nanočestica Ge precipitiranih u slojevima SiO_2 implantiranim s atomima Ge, te kasnije termički popuštanih na temperaturama do 1000 °C [80, 81]. Naime, poluvodički materijali u obliku nanokristala ili kvantnih točaka pokazuju značajnu ovisnost elektronskih svojstava o njihovoj veličini. Taj efekt se pripisuje tzv. kvantnom zarobljavanju prema kojemu se poluvodički energijski procijep, E_G, širi to više što je nanočestica manja. Od svih poluvodičkih materijala, germanij pokazuje posebnu osjetljivost širine procijepa o veličini nanočestice [82]. Kontrolom veličine nanočestica Ge, E_G može pokriti značajan dio vidljivog spektra što otvara mnogo potencijalnih primjena takvih materijala u poluvodičkoj opto-elektronici. Jedan od efikasnijih načina za dobivanje kontrolirane dimenzionalnosti nanokristala je ionska implantacija. Optimizacija parametara implantacije i naknadnog termičkog postupka je ključna za kontroliranje raspodjele veličine nanočestica.

5.2 Eksperimentalni dio

GISAXS eksperimenti su provedeni na SAXS liniji sinkrotrona Elettra. Detalji postava i postupak mjerenja su navedeni u trećem poglavlju. Amorfni sloj SiO_2 debljine do 250 nm je narašten na monokristalnoj podlozi (100) Si. Oksidni sloj je implantiran s ionima $^{74}Ge^+$ energije 100 keV. Proučavani su uzorci s tri implantirane doze: D1=1x10^{16} cm^{-2}, D2=6×10^{16} cm^{-2} i D3=1×10^{17} cm^{-2}. Nakon implantacije uzorci su termički popuštani na temperaturama T_a od RT (nepopuštani) do 1000°C, 60 minuta u okružju N_2. Metodom Rutherford raspršenja unazad (RBS) ispitivana je raspodjela atoma Ge po dubini, te stabilnost raspodjele tijekom postupka termičkog popuštanja [81]. Na slici 5.1 je prikazan primjer RBS spektara za uzorke implantirane najvećom dozom. Za sve tri doze profil koncentracije atoma Ge ima Gaussijanski oblik. Maksimum volumne



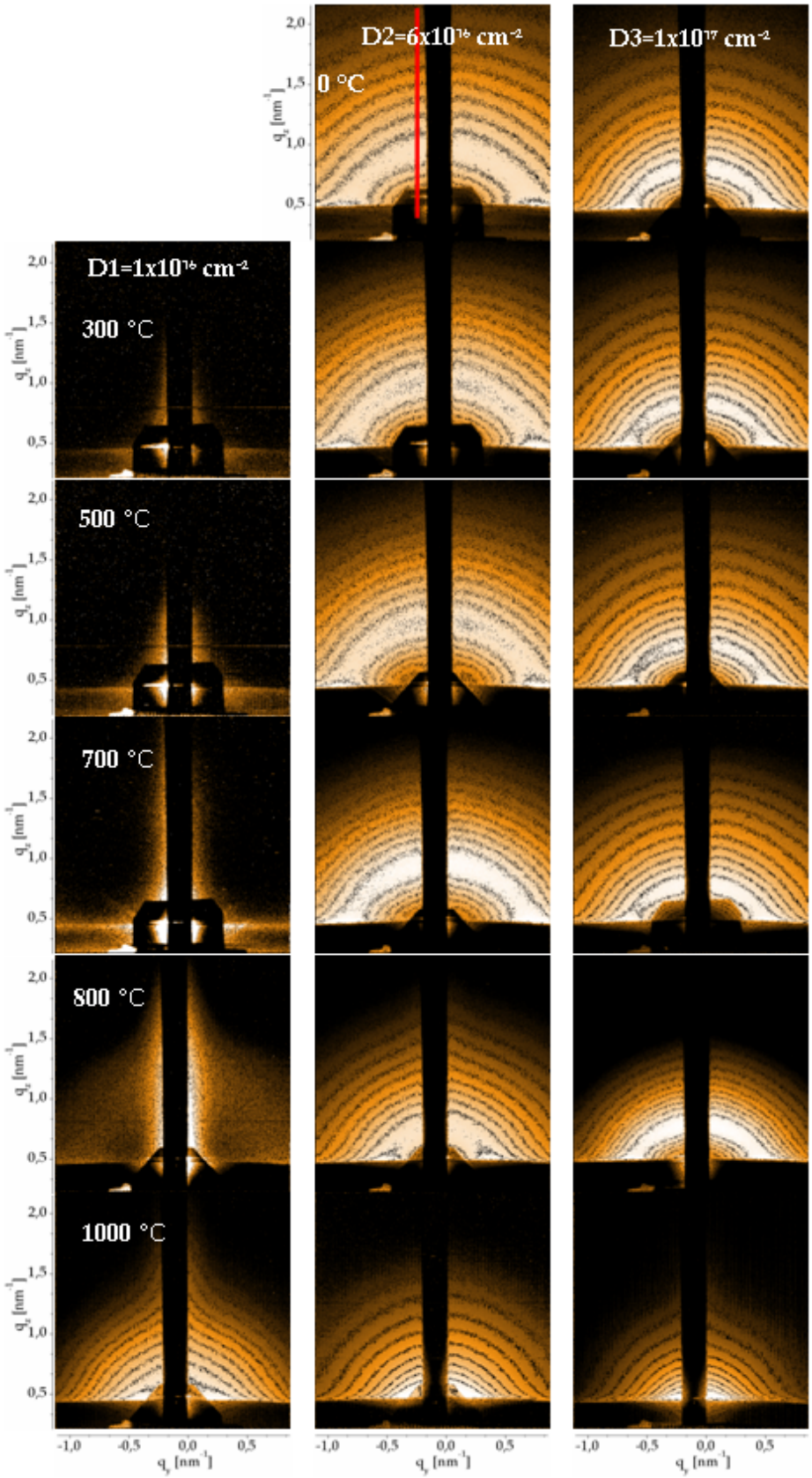
Slika 5.1. Profili koncentracija atoma Ge po dubini podloge SiO_2 za uzorke grijane na različitim temperaturama. Doza atoma Ge je za sve uzorke $1x10^{17}$ cm^{-2}. Profili su dobiveni RBS metodom.

koncentracije se nalazi na dubini od ~70 nm, a maksimalna dubina implantacije je na oko 170 nm što znači da se svi implantirani atomi Ge nalaze u amorfnom sloju SiO_2. Također se može zaključiti da je za sve grijane uzorke, čak i za one grijane na najvišim temperaturama (800-1000 °C), koncentracija atoma Ge postojana, tj. nije uočena značajna preraspodjela atoma Ge nakon grijanja.

5.3 2D GISAXS spektri i kvalitativna analiza

2D GISAXS spektri za sve implantirane uzorke pri upadnom kutu α_i=0.26° su prikazani na slici 5.2. Spektri s uzoraka implantiranih dvjema većim dozama i grijanih do T_a=800°C, te spektar s uzorka implantiranog najmanjom dozom i grijanog na T_a=800°C, su karakterizirani s prstenastim pojačanim intezitetom raspršenja, tzv. korelacijskim maksimumom. Prstenasto raspršenje je intenzivnije i manjeg radijusa za uzorke implantirane najvećom dozom. Korelacijski maksimum je posljedica izlučivanja nanočestica Ge s relativno dobro definiranom udaljenošću između prvih susjednih nanočestica. Za uzorke grijane na 1000 °C raspršenje se koncentrira sve više u manje kuteve raspršenja što ukazuje na formiranje većih čestica. Za te najveće temperature korelacijski maksimum, ako postoji, prekriven je atenuatorom na q_y≈0.

Radi kvantitativne analize spektara raspršenja, uzeti su "vertikalni" 1D tragovi kroz 2D spektre. Da bi se istražila ovisnost raspršenja o dubini prodiranja, slika 5.3a prikazuje 1D spektre raspršenja duž q_z osi, blizu atenuatora (crvena okomita linija na spektru za uzorak (D2, 0 °C), φ_i=const=0.24°) ali pri 4 različita upadna kuta α_i. Spektri se odnose na uzorak implantiran najvećom dozom i grijan na 700°C. Ta četiri upadna kuta, α_{i1}, ..., α_{i4}, od manjeg prema većem, odgovaraju dubini prodiranja (jed. 4.14) od 20-30,

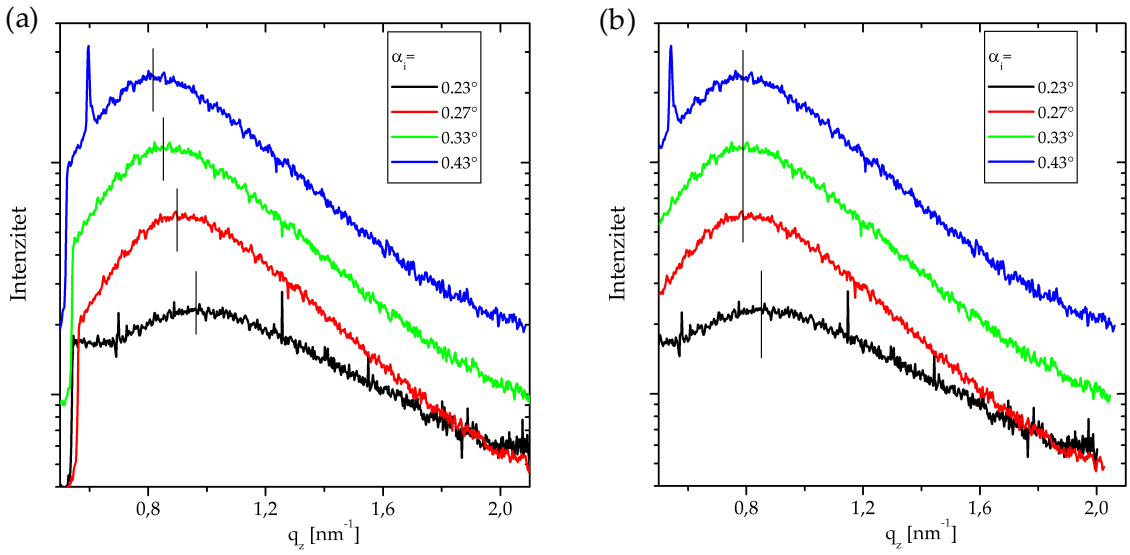


Slika 5.2. 2D GISAXS spektri dobiveni pri upadnom kutu α_i=0.26° sa svih proučavanih uzoraka. Odgovarajuće implantirane doze i temperature grijanja uzoraka su naznačene na slici. Crvena okomita linija za uzorak (D2, 0 °C) označava vertikalni 1D trag koji je uzet sa svakog 2D spektra radi kvantitativne analize.

100, 280 i 450 nm. Sa slike se može primjetiti da se široki korelacijski maksimum pomiče prema manjim kutovima što je upadni kut veći. Renormalizacijom kutne, odnosno q_z ljestvice, prema jed. (4.13) odračunava se učinak loma upadnog i raspršenog zračenja na površini uzorka, slika 5.3b. Međusobno odstupanje položaja korelacijskog maksimuma za tri veća kuta, vidljivo na slici 5.3a, nakon renormalizacije q_z ljestvice postaje zanemarivo. Položaj maksimuma za spektar pri najmanjem upadnom kutu je i dalje pomaknut prema većim kutovima, iako sada puno manje, a općeniti oblik spektra je značajno različit od spektara za tri veća kuta. Takva ovisnost spektara raspršenja o upadnom kutu je općenita, tj. vrijedi za sve uzorke kod kojih se javlja prstenasto raspršenje u 2D GISAXS spektrima. Prstenasto raspršenje, nakon renormalizacije q_z ljestvice, postaje kružno na svim 2D spektrima. To znači da su nanočestice Ge sferične, a njihov međusobni prostorni odnos izotropan.

Pouzdano veći dijametar korelacijskog maksimuma na 2D spektrima raspršenja dobivenim pri najmanjem upadnom kutu u odnosu na raspršenja pri tri veća kuta, ukazuje da u uzorcima postoji razlika strukturno-morfoloških parametara po dubini. Ta razlika se može povezati s profilom koncentracije atoma Ge po dubini, slika 5.1. Upravo najmanjim upadnim kutem dobiva se informacija o nanočesticama koje nastaju bliže površini gdje je koncentracija implantiranih atoma Ge manja. Već slijedećim većim upadnim kutem se zahvaća i dio implantiranog sloja gdje je koncentracija atoma Ge najveća. Još veći upadni kutovi daju raspršenja koja nose istu informaciju kao i raspršenje pri α_{i2}. Sličnu promjenu veličina nanočestica ugljika po dubini uzorka je nađena kod implantacije ugljikovih atoma u podlogu srebra [83].

S obzirom na gornje kvalitativne zaključke, za svaki uzorak su analizirana po dva spektra: za najmanji upadni kut i za prvi veći, tj. za kutove α_{i1} i α_{i2} kojima odgovaraju dubine prodiranja od 20-30 nm, odnosno ~100 nm. Time su dobiveni strukturno-morfološki parametri za dvije prosječne debljine implantiranog sloja.



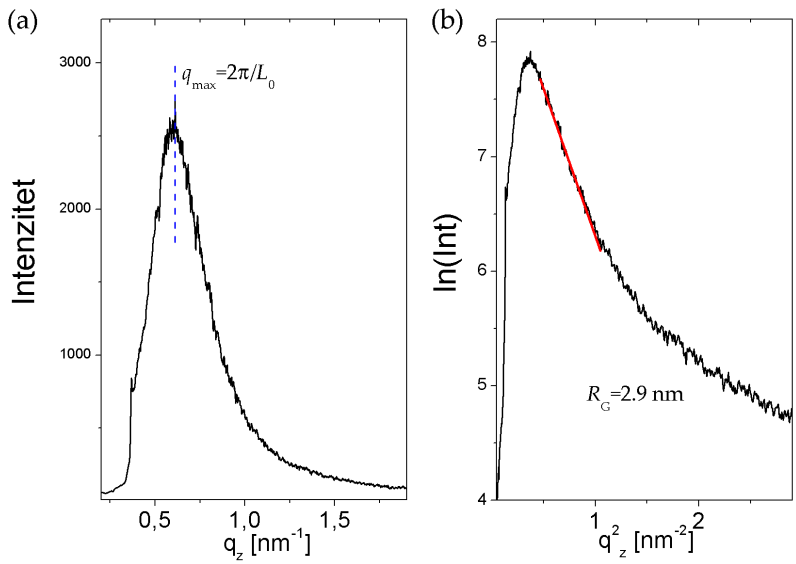
Slika 5.3. Korekcija kutne ljestvice zbog učinaka loma upadnog i raspršenog zračenja. 1D spektri duž osi q_z, blizu atenuatora za uzorak implantiran dozom D3 i grijan na 700°C za 4 različita upadna kuta (označena na slici) (a) prije korekcije i (b) nakon korekcije q_z ljestvice. Crne okomite linije označavaju položaje korelacijskih maksimuma.

Jednostavna analiza veličine čestica i udaljenosti prvih susjeda je vršena u okviru Guinier aproksimacije, jed. (4.34), i kutnog položaja korelacijskog maksimuma, jed. (4.37). Složenija analiza izvršena je prilagodbom LMA izraza, jed. (4.40), na cijeli spektar čime je dobivena raspodjela veličine nanočestica i prosječna udaljenost prvih susjeda; rezultati su uspoređeni s rezultatima jednostavne analize u Guinier aproksimaciji.

5.4 Kvantitativna analiza 1D GISAXS spektara

5.4.1 Analiza 1D spektara pomoću Guinier aproksimacije

1D GISAXS spektri, korišteni za daljnju kvantitativnu analizu, dobiveni su linijskim tragom, širine 10 piksela, kroz 2D spektre, duž q_z osi, odmah do atenuatora u spekularnoj ravnini. Na sve spektre, analizirane u okviru Guinier aproksimacije, primjenjena je ista metodologija, skicirana na primjeru raspršenja s uzorka implantiranog dozom D3 pri upadnom kutu α_i=0.26°, slika 5.4. Prvo je odračunat učinak loma upadnog i raspršenog zračenja pomoću jed. (4.13), tj. spektar je prikazan u renormaliziranoj q_z ljestvici. Za to je potrebno poznavati odgovarajući upadni kut i kritični kut danog uzorka. Ti kutovi su određeni pomoću kutnog položaja Yoneda maksimuma i spekularnog refleksa u 1D presjeku odgovarajućeg 2D spektra. Zatim je određen položaj maksimuma raspršenja q_{max}, slika 5.4a, koji je povezan s prosječnom udaljenošću prvih susjeda $L_0=2\pi/q_{max}$. Na kraju, iz $\ln[I(q_z)]$-q_z^2 prikaza spektra, slika 5.4b, izdvojen je linearni dio, poslije korelacijskog maksimuma, kroz koji je provučen pravac čiji nagib daje veličinu nanočestica. Određivanje veličine iz početnog dijela spektra, na



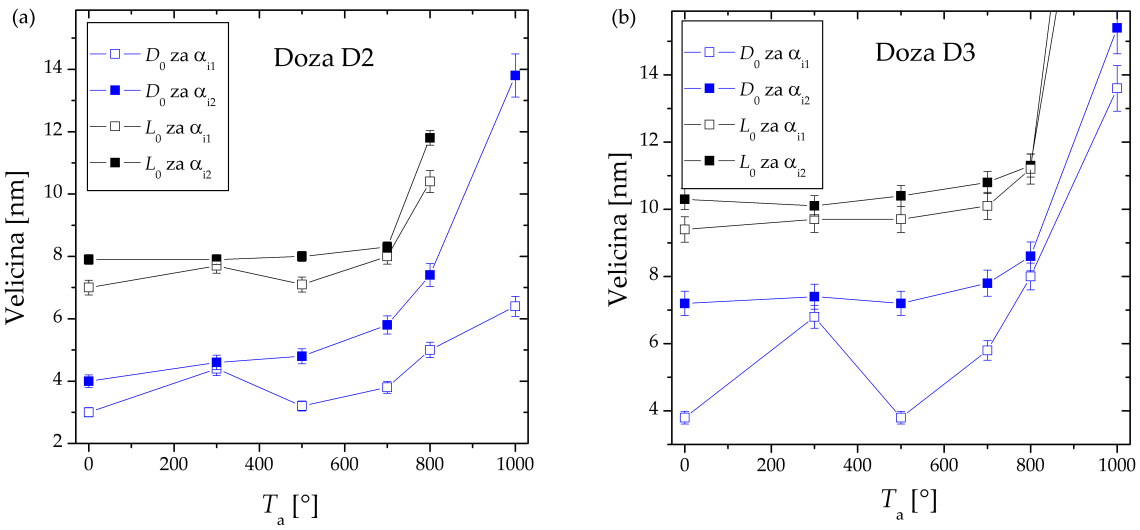
Slika 5.4. (a) 1D spektar raspršenja za uzorak implantiran dozom D3 duž q_z osi uz atenuator. q_{max} označava položaj korelacijskog maksimuma u q_z ljestvici korigiranoj za učinke loma upadnog i raspršenog zračenja. (b) Prikaz istog spektra u $\ln[I(q_z)]$-q_z^2 ljestvici (Guinierov prikaz). Linearni dio spektra iz kojeg je određivana veličina nanočestica pomoću Guinierove aproksimacije je označen crvenom linijom.

manjim kutovima, gdje je Guinier aproksimacija zapravo primjenjiva (uvjet u 4.34), nije moguće jer je taj dio spektra moduliran korelacijskim strukturnim faktorom. S druge strane, određivanjem veličine nanočestica iz linearnog dijela spektra poslije maksimuma nalazimo se na rubu ili izvan područja primjenjivosti Guinier aproksimacije. No, sistematskom primjenom istog postupka kod spektara za sve uzorke, može se dobiti procjena relativnog odnosa veličina nanočestica u različitim uzorcima. Tako dobivene veličine će se usporediti s onima određenima pomoću složenije analize u LMA koja uključuje opis cijele krivulje raspršenja.

Veličine nanočestica Ge D_0 dobivene primjenom Guinier aproksimacije i udaljenosti prvih susjeda L_0, određeni iz 1D GISAXS spektara za sve temperature grijanja T_a, za dvije veće doze, prikazane su na slici 5.5. Prazni simboli se odnose na rezultate analize spektara dobivenih pod manjim upadnim kutem α_{i1}, a puni simboli na parametre određene iz spektara dobivenih pod većim upadnim kutem α_{i2}.

Analizom spektara za uzorke implantirane najmanjom dozom D1 i grijane ispod 800°C dobivaju se veličine nanočestica Ge koje su veće od veličina nađenih kod uzorka grijanog na 800 °C (D_0=6.2 nm) i uzorka grijanog na 1000 °C (D_0=12.1 nm). Takav rezultat, te činjenica da spektri za uzorke (D1, T_a<800 °C) ne pokazuju korelacijski maksimum, ukazuje da se u tim uzorcima nisu formirale nanočestice Ge. Korelacijskom maksimumu za uzorak grijan na T_a=800°C odgovara srednja udaljenost nanočestica Ge od L_0=7.1 nm.

Kod obje veće doze, D2 i D3, bliže površini se nalaze manje čestice, a dublje veće, za danu T_a. Manje su međusobno i bliže nego one dublje. Za uzorke (D2, T_a=300°C) i (D3, T_a=300°C) dobiveni su, prividno, približno isti parametri za čestice bliže i dalje od površine. Pri računalnoj analizi spektara ustanovljeno je da je stvaran upadni kut α_{i1} bio



Slika 5.5. Prosječne udaljenosti L prvih susjednih nanočestica određene iz položaja maksimuma intenziteta raspršenja i veličine nanočestica D određene Guinier metodom kao funkcija temeperature grijanja uzoraka za implantiranu dozu (a) D2 i (b) D3. Prazni simboli se odnose na parametre određene iz spektra dobivenog pri α_{i1}, a puni na parametre određene iz spektra dobivenog pri α_{i2}.

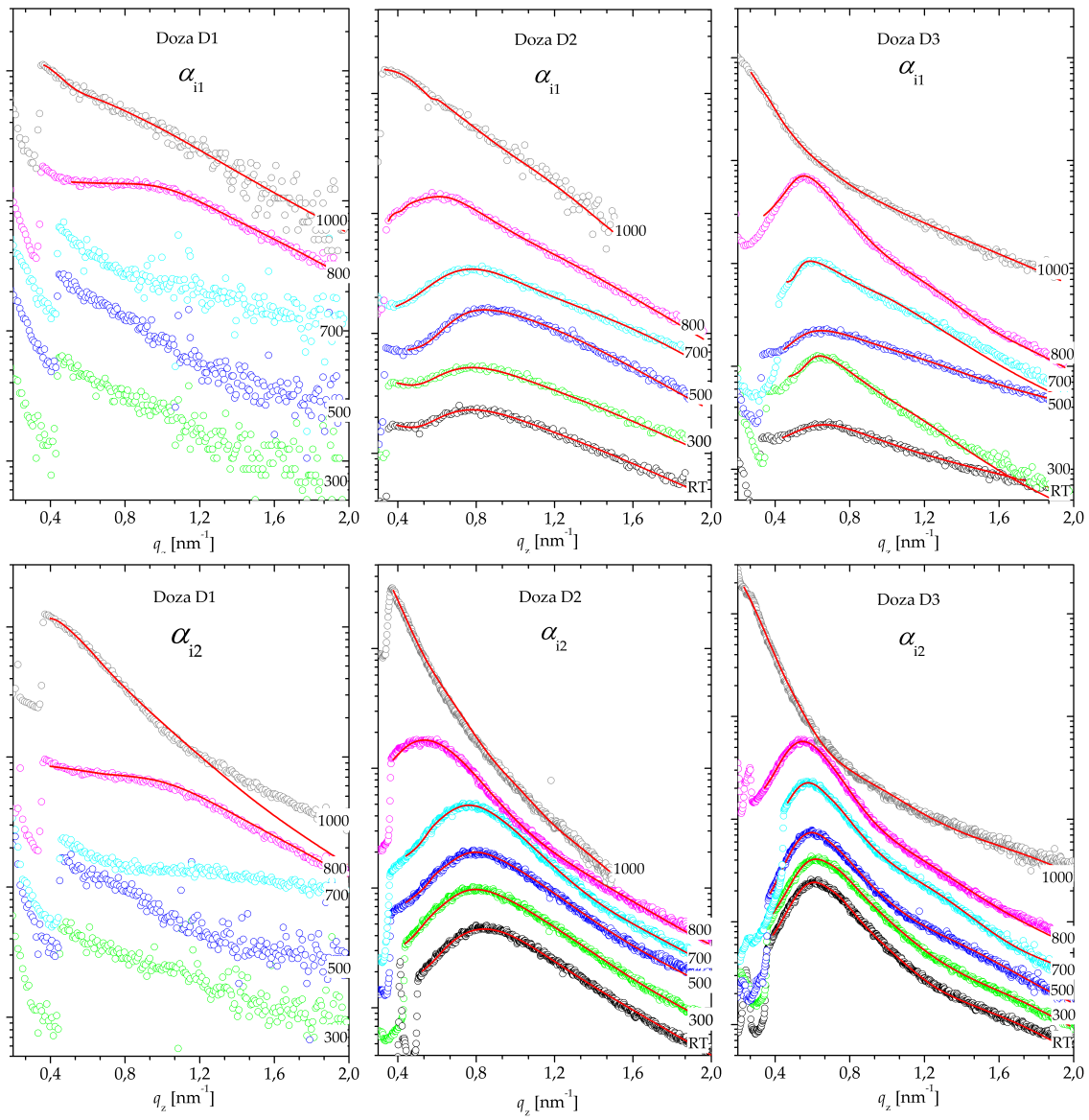
nešto veći od nominalnog za te uzorke nego za ostale uzorke pa je u tim spektrima dobivena informacija iz debljeg površinskog sloja.

Rezultati na sl. 5.5 se mogu interpretirati tako da grijanje, općenito, potiče formiranje većih nanočestica, međusobno udaljenijih. To povećanje postaje vrlo naglo za T_a>800°C. Kod veće doze su nanočestice veće i udaljenije međusobno za danu T_a. Rast veličina nanočestica s T_a se razlikuje kod dvije doze. Kod veće doze je porast veličina vrlo blagi ili su veličine postojane u okviru pogreške sve do T_a=700°C kada veličine počinju naglo rasti. Kod manje doze postoji konstantni porast veličine nanočestica s T_a sve do 700 °C, kada se, slično kao i kod veće doze, može primjetiti nagli porast veličina čestica.

Izračun veličina nanočestica Ge primjenom Guinierove aproksimacije na 1D spektre daje više-manje očekivane veličine. No, zbog gore navedenih razloga podatci su na rubu valjanosti, a metoda može dati pogrešne rezultate. Dodatni izvor sistematske pogreške može biti zbog toga što Guinier aproksimacija pretpostavlja monodisperzan skup čestica, a u proučavanim uzorcima nanočestice Ge pokazuju raspodjelu po veličini. Zbog toga su isti spektri analizirani u okviru naprednijeg modela koji uključuje strukturni faktor i raspodjelu veličine nanočestica, tj. analizu cijelog 1D spektra.

5.4.2 Analiza 1D spektara pomoću LMA

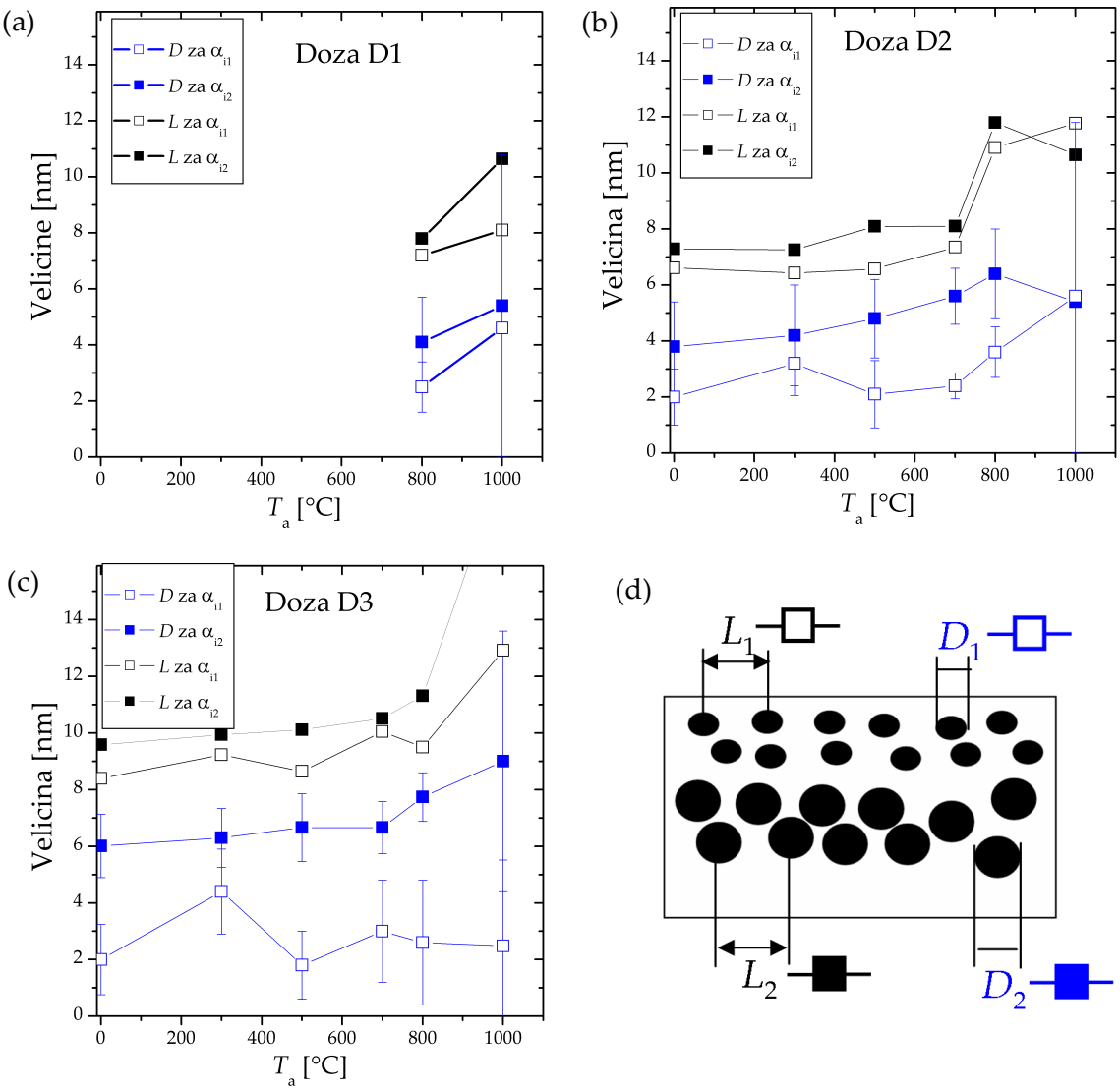
LMA, uveden u 4. poglavlju, često je korištena aproksimacija za opis spektara raspršenja s izotropno raspoređenih korelirajučih nanočestica [73-76, 81]. Prilagođavanjem jed. (4.40) na eksperimentalni spektar raspršenja dobiva se raspodjela veličine nanočestica $N(D)$, te prosječna udaljenost prvih susjeda L, kao osnovni parametri modela. LMA pretpostavlja odabir tipa raspodjele, te *form faktora* čestica. U istraživanim uzorcima, parametri raspodjele očito ovise o tome na kojoj se dubini od površine promatraju. Kod GISAXS spektara raspršenja se, u principu, može izdvojiti dio raspodjele koji ovisi o koordinati z tako da se zbroje raspršenja s podsistema tankih slojeva po dubini, gdje bi svaki sloj imao svoje parametre raspodjele i težinski faktor ovisan o atenuaciji zračenja na dubini z od površine. Ovdje su 1D GISAXS spektri analizirani najjednostavnijom aproksimacijom: promjena strukturno-morfoloških parametra po dubini uzorka je reducirana na dvije nezavisne skupine čestica, jedna bliže površini i druga dublje od površine. Upadnim kutem α_{i1} (dubina prodiranja 20-30 nm) dobiva se raspršenje sa skupine čestica bliže površini, a pri upadnom kutu α_{i2} (dubina prodiranja ~100 nm) raspršuju obje skupine čestice. Prema tome su spektri dobiveni pri α_{i1} analizirani s jednim LMA doprinosom, a spektri dobiveni pri α_{i2} s zbrojem dva LMA doprinosa čiji prefaktori ovise o broju i veličini nanočestica u pojedinoj skupini, te o atenuacijskom faktoru zračenja. Analizom spektara za kut α_{i2} dobivene su dvije raspodjele čestica i dvije srednje udaljenosti čestica Čestice su modelirane s form faktorom kuglice i log-normalnom raspodjelom po veličini. Na slici 5.6 su prikazani svi spektri za sve tri doze dobiveni pri upadnim kutevima α_{i1} i α_{i2}, zajedno s modelnim krivuljama. Model odlično opisuje eksperimentalne podatke, osim spektre za uzorke implantirane najmanjom dozom i grijane ispod 800 °C za koje prilagodba nije uspjela ili su dobiveni nefizikalni parametri. Može se zaključiti da se u tim uzorcima nisu formirale nanočestice Ge što je u skladu s Guinier analizom.



Slika 5.6. 1D GISAXS spektri za sve tri doze, te upadne kuteve α_{i1} (gornji red) i α_{i2} (doni red). Na spektre je prilagođen LMA (detalji u tekstu). Spektri su pomaknuti paralelno ordinati radi jasnoće prikaza.

Srednje veličine log-normalne raspodjele D i udaljenosti nanočestica L, određene prilagodbom, prikazane su na slici 5.7. Puni i prazni simboli se odnose na dvije nezavisne skupine čestica (shematski prikaz na slici 5.7d). Zastavice grešaka srednjih veličina odgovaraju standardnim devijacijama raspodjela. Pogrešeke parametra L se kreću u rasponu od 5-10% srednje vrijednosti, a izostavljene su sa slike 5.7 radi jasnoće prikaza.

Uspoređujući veličine L i D, određene pomoću LMA i prikazane na slici 5.7, s veličinama L_0 i D_0, određenim pomoću jednostavne analize i prikazanim na slici 5.5, može se primjetiti da obje metode analize 1D GISAXS spektara daju usporedive strukturno-morfolške parametre, te njihov razvoj s promjenom T_a. Uzorci grijani na



Slika 5.7. Promjena strukturno-morfoloških parametara nanočestica Ge određenih pomoću LMA analize kao funkcija temperature grijanja uzoraka i dubine od površiner za tri implantirane doze: (a) D1, (b) D2, (c) D3. (d) prikazuje podijelu nanočestica na skupinu bliže površini i skupinu dublje od površine uz objašnjenje simbola prikazanih na (a)-(c).

T_a=1000°C imaju relativno široke raspodjele veličine nanočestica Ge. Za uzorak (D2, T_a=1000°C) je dobivena srednja veličina nanočestica čak i manja od srednje veličine nanočestica dobivene za uzorak (D2, T_a=800°C). Takav rezultat je posljedica nedostupnosti dijelu spektra raspršenja na manjim kutovima koje dolazi od većih čestica. Time je spektar u kvantitativnoj analizi zakinut za doprinos većih čestica što je dijelomično kompenzirano širokom raspodjelom po veličini. Iz istog razloga je srednja veličina nanočestica Ge dobivena za uzorak (D3, T_a=1000°C) vjerojatno premala.

Za danu T_a, rezultati prilagodbe spektara za veći upadni kut α_{i2} i koji se odnose na skupinu čestica bliže površini daju parametre čestica koji su usporedivi s parametrima koji su dobiveni prilagodbom LMA na spektre dobivene pri α_{i1}.

Iz gornje diskusije rezultata proizlazi da se primjenom Guinier apoksimacije na dijelu spektra iza korelacijskog maksimuma može prilično dobro odrediti prosječna veličina nanočestica, iako su tako dobivene veličine sistematski veće u odnosu na srednje veličine određene pomoću LMA. U dijelu spektra analiziranom u okviru Guinier apoksimacije nedostaje doprinos manjih čestica koje raspršuju u veći kut. LMA uzima u obzir cijeli spektar i daje raspodjelu veličine nanočestica u koju su uključene i velike i male. S druge strane, za uspješnu analizu korštenjem LMA trebalo je pretpostaviti dvije nezavisne skupine veličina nanočestica.

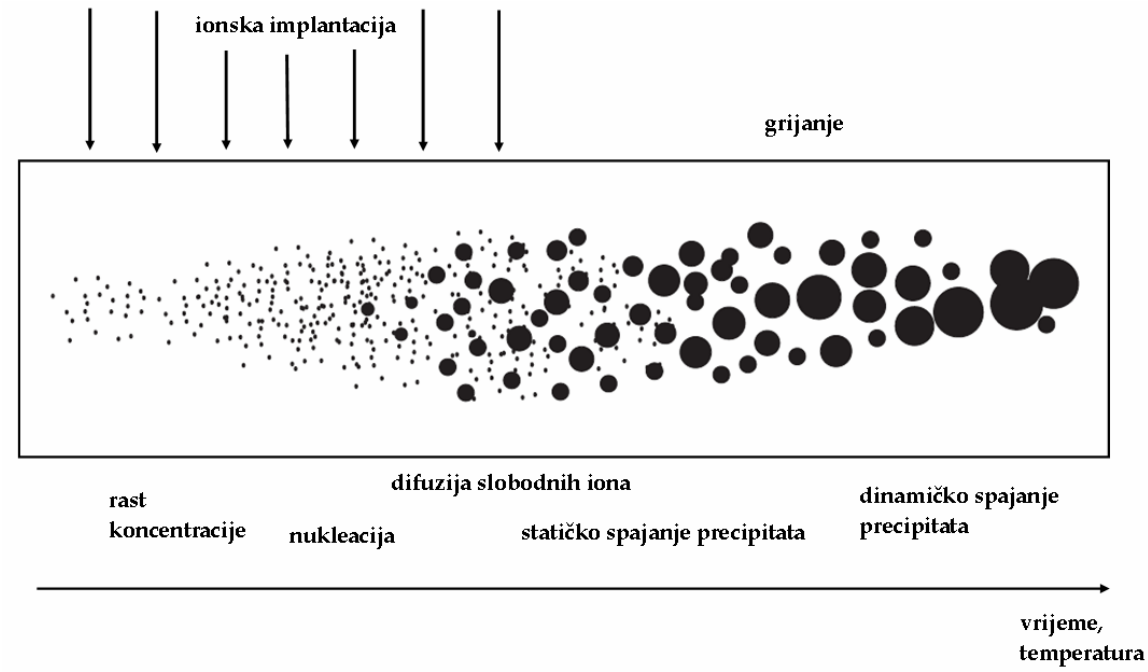
5.5 Model rasta nanočestica Ge u implantiranom sloju SiO_2

Na osnovi analize GISAXS spektara pomoću Guinierove aproksimacije i LMA može se reći da je pojava i rast nanočestica Ge u okružju SiO_2 u skladu s poznatim mehanizmima rasta nanočestica [84, 85, 86] (slika 5.8):

homogena nukleacija: Razdvajanje faza ili precipitacija čestica implantiranih atoma. Precipitacija je potaknuta termičkim fluktuacijama, tj. atomskom difuzijom, a može postati stabilna i već tijekom same implantacije ako se postigne dovoljno visoka koncentracija implantiranih atoma. Fizikalno, spajanjem slobodnih atoma jedne faze, minimizira se slobodna energija u sistemu. Nukleacija može biti potaknuta i nehomogenostima kao što su defekti u podlozi. Defekti se stvaraju tijekom implantacije, a mogu stabilizirati male precipitate, smanjujući lokalno barijeru nukleaciji. Daljnji rast precipitata ovisi o koncentraciji okolne implantirane faze.

statičko spajanje precipitata: Spajanje dvije nanočestice ili više već formiranih nanočestica. Naime, neki precipitati mogu početi rasti relativno blizu jedan drugog. Tijekom njihovog rasta u nekom trenutku će se spojiti, a novo implantirani atomi, ili atomi koji difundiraju, pridonose rastu takve dvo-jezgrene strukture. Ovaj mehanizam rasta je odgovoran za formiranje većih čestica, a vjerojatniji je kod većih implantiranih doza.

dinamičko spajanje precipitata: Kada koncentracija slobodnih implantiranih atoma postane dovoljno mala, homogena nukleacija prestaje biti dominantni mehanizam razvoja sistema. Sistem dalje minimizira slobodnu energiju smanjivanjem omjera površina-volumen formiranih čestica. Na taj način se smanjuje površinska energija, a događa se difuzijskim prijenosom mase s manjih (nestabilnijih) na veće (stabilnije) čestice. Rezultat su veće čestice. Taj proces je poznat i kao *Ostwaldovo dozrijevanje* [87, 88]. Za taj proces je potrebna vanjska energija, tj. termički tretman uzorka. U sistemima s vrlo visokom koncentracijom precipitata može doći do spajanja nanočestica u makroskopske strukture kao što su npr. nanožice, grozdovi ili isprepletena struktura.



Slika 5.8. Glavni procesi rasta nanočestica tijekom ionske implantacije i naknadnog grijanja uzoraka.

Početak i dominacija pojedinog mehanizma ovisi o više parametara [89, 90]. Implantirana faza i faza domaćin utječu na topivost iona, slobodnu energiju na granici dvije faze, te na difuzijski koeficijent implantiranih atoma koji je ovisan i o vanjskom termičkom utjecaju. Važni su i eksperimentalni uvjeti kao što je broj implantiranih atoma po volumenu i vremenu, te utjecaj iona na razbijanje precipitata i stvaranje defekata. U svakom slučaju, rast nanočestica tijekom implantacije i kasnijeg termičkog tretmana je dinamičan i kompleksan problem koji nije do kraja razjašnjen.

U istraživanim uzorcima, homogena nukleacija, koja je dodatno potaknuta nemiješanjem faza Ge i SiO_2, događa se već tijekom same implantacije dvije veće doze, D2 i D3. Ta nukleacija je donekle ometana nadolaskom novih energijskih iona koji razbijaju formirane nakupine. Vjerojatnost tog procesa je proporcionalna velićini postojećih nakupina i ionskom toku, a odgovoran je za ograničavanje nekontroliranog rasta nakupina [89]. Konačna veća srednja veličina čestica kod veće doze je posljedica veće koncentracije implantiranih atoma i veće vjerojatnosti za statičko spajanje precipitata. S obzirom na raspodjelu koncentracije implantiranih atoma (slika 5.1), nukleacija se prvo događa na mjestu maksimuma koncentracije, dajući u konačnici tamo veće čestice. Konačna koncentracija implantiranih atoma kod te dvije veće doze dozvoljava nukleaciju (manjih) nanočestica Ge i približno 50% pliće od 70 nm gdje se otprilike nalazi maksimum koncentracije. Termički tretman implantiranih uzoraka omogućuje bržu difuziju slobodnih atoma Ge. Time se povećava vjerojatnost daljnje nukleacije precipitata. Kako je prema slici 5.5 i 5.6 srednja veličina nanočestica Ge kod veće doze prilično postojana, a kod doze D2 ima uzlazni trend, može se reći da je kod doze D2, nakon implantacije, ostalo više slobodnih atoma Ge između formiranih nanočestica. Zamjetljiv porast veličine čestica kod doze D3 se primjećuje na T_a=800°C

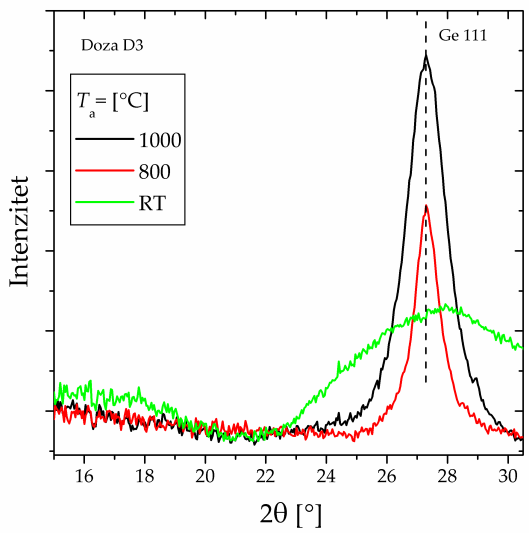
kada počinje dinamičko spajanje precipitata. Na T_a=1000°C, gdje je uočen približno dvostruki porast veličine čestica (Guinier) ili vrlo široka raspodjela veličine (LMA), dinamičko spajanje precipitata postaje dominantni proces. Time se, pored veličine čestica, značajno povećava i međučestična udaljenost.

Očito je da je kod implantacije Ge u SiO_2 potrebna barem doza D2 da se unese dovoljno germanija kako bi se mogle formirati nanočestice već tijekom same implantacije. Kod najmanje doze D1, zasićena, čvrsta otopina atoma Ge u SiO_2 se nalazi izvan termodinamičke ravnoteže i potrebno je grijanje uzorka da se potakne relaksacija sistema prema termodinamičkoj ravnoteži. Najniža temperatura da se potakne precipitacija atoma Ge je 800°C. Na toj temperaturi srednja veličina nanočestica na mjestu maksimuma koncentracije atoma Ge je ~3.5 nm. To je (očekivano) manje od veličina nanočestica za dvije veće doze. Kod veće T_a (1000°C), opet zbog brže difuzije atoma Ge i vjerojatnijeg dinamičkog rasta nanočestica, one postaju približno dvostruko veće.

5.6 Struktura nanočestica Ge

Prema GIXRD spektrima, dobivenima pri upadnom kutu većem od kuta α_{i2}, za samo tri uzorka implantirana dozom D3, slika 5.8 [80], barem iznad T_a=800°C, nanočestice Ge su kristalne. Analizom difrakcijskih linija 111 za uzorke grijane na 800 i 1000 °C pomoću Scherrerove formule [29], uz odračun instrumentalnog doprinosa, zbog malog upadnog kuta, širenju linije (Dodatak A), potvrđene su srednje veličine kristalita Ge određene analizom odgovarajućih GISAXS spektara.

GIXRD spektar za negrijani uzorak ima relativno širok maksimum na mjestu difrakcijske linije 111 Ge što ukazuje da su nanočestice vrlo male ili amorfne. Analizom GISAXS spektara je nedvojbeno utvrđeno da su u tom uzorku veličine nanočestica Ge



Slika 5.9. Difrakcijski spektri za tri uzorka grijana na različitim T_a i implantiranima najvećom dozom D3. Na 2θ=27.3° je označen položaj difrakcijske linije 111 germanija.

6-7 nm i tek nešto manje od nanočestica Ge u uzorku grijanom na 800 °C u kojem su nanočestice Ge kristalne. To znači da se dozom implantacije od $1x10^{17}$ iona/cm^2 stvaraju amorfne nakupine Ge koje kristaliziraju grijanjem uzoraka nakon implantacije.

5.7 Zaključak

Analizom 2D GISAXS spektara snimljenih s uzoraka implantiranih različitim dozama iona Ge u SiO_2, istraživano je nastajanje, rast i veličina, te prostorna korelacija nanočestica Ge precipitiranih u slojevima SiO_2 kao funkcija temperature grijanja uzoraka nakon implantacije. Nanočestice Ge u amorfnom okružju SiO_2 se stvaraju tijekom implantacije za doze veće ili jednake $6x10^{16}$ iona/cm^2. Prstenasto raspršenje kružnog oblika ukazuje da je uređenje nanočestica Ge kratkog dosega i izotropno, što je posljedica izotropne atomske difuzije u amorfnom okruženju. 1D GISAXS spektri su analizirani u okviru Guinier aproksimacije i LMA. Te dvije aproksimacije daju veličine i međusobne udaljenosti nanočestica koje su u dobrom slaganju, iako je, strogo gledajući, Guinier aproksimacija izvan područja primjenjivosti. Ovisno o implantiranoj dozi i temperaturi grijanja, srednje veličine nanočestica Ge se kreću od 2 nm do 9 nm. Grijanjem implantiranih uzoraka na 1000 °C dobivaju se značajno veće nanočestice Ge i s relativno širokom raspodjelom po veličini, u odnosu na negrijani uzorak. Također je nađeno da su bliže površini, na dubini do 30 nm, manje, a dublje, do 100 nm, veće nanočestice. Takav rezultat je objašnjen u kontekstu specifičnog profila koncentracije implantiranih atoma Ge po dubini uzorka koji ima maksimum na oko 70 nm. Pri najvećoj implantiranoj dozi se nakon implantacije formiraju amorfne nanočestice Ge koje nakon grijanja uzoraka na 800 °C kristaliziraju i ostaju praktički iste veličine.

6. Struktura i morfologija periodičkih višeslojeva (Ge+SiO_2)/SiO_2

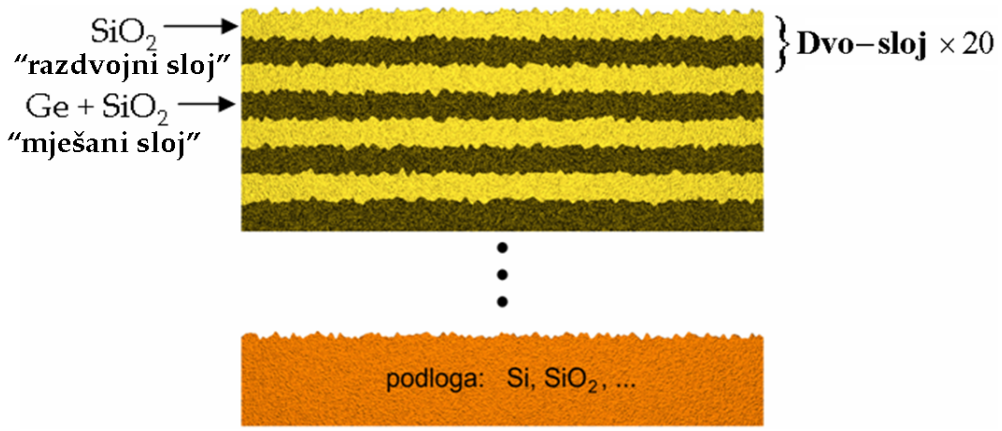
6.1 Uvod

U prethodom poglavlju je razmatrana primjena analize GISAXS spektara u karakteriziranju i opisu nastajanja i rasta nanočestica Ge u amorfnom okružju SiO_2 u uzorcima implantiranima s različitim dozama iona Ge i grijanima na različitim temperaturama. U ovom poglavlju se također proučava razvoj nanočestica Ge s temperaturom u istom okružju, ali u tankim slojevima dobivenim naizmjeničnom magnetronskom depozicijom razdvojnih slojeva SiO_2 i miješanih slojeva (Ge+SiO_2). Ideja takvog dizajniranja slojeva je dobivanje bolje kontrole nad veličinom i prostornom korelacijom nanočestica Ge u odnosu na slojeve dobivene ionskom implantacijom. Također, nizom eksperimentalnih parametara, kao što su debljine pojedinih slojeva, udio germanija u miješanom sloju, temperatura tijekom depozicije i temperatura naknadnog grijanja uzoraka, može se utjecati na konačnu strukturu i morfologiju slojeva. U ovom poglavlju je pokriven jedan dio tog parametarskog prostora. Istraživano je prvo temperaturno ponašanje višeslojne strukture: periodičnost, ukupna debljina nanosa, korelacija međuslojne hrapavosti, te atomska struktura, veličina i prostorno uređenja nanočestica Ge, i drugo, utjecaj debljine razdvojnog sloja na veličinu nanočestica Ge. U tu svrhu korištene su tri rentgenske tehnike, 2D GISAXS, GIXRD i reflektancija.

Na kraju ovog poglavlja je, bez detaljne analize, predstavljeno kako se s određenim eksperimentalnim parametrima može dobiti viši stupanj (samo)organizacije nanočestica Ge u okružju SiO_2.

6.2 Uzorci

Tzv. germanij-silikatni tanki slojevi su narašteni na podlogu SiO_2 pomoću magnetronskog raspršenja iz mete Ge i SiO_2 [91, 92]. Konačni nanos je ili u obliku



Slika 6.1. Shematski prikaz istraživanih uzoraka. Naizmjenično se deponiraju razdvojni SiO_2 sloj, te mješani ($Ge+SiO_2$) sloj. Debljine slojeva i molni udio Ge u mješanom sloju su određeni depozicijskim uvijetima, a uzorci se naknadno termički tretiraju na temperaturama do 1000 °C.

debelog homogenog sloja debljine ~300 nm, dobivenog usporednom depozicijom germanija i SiO_2, ili u obliku periodičkog višesloja, dobivenog naizmjeničnom depozicijom razdvojnog sloja SiO_2 i mješanog sloja ($Ge+SiO_2$), slika 6.1. Broj dvoslojeva (razdvojni + mješani sloj) je 20. Mješani sloj je nominalne debljine 7 nm, a debljina razdvojnog sloja je 3.5 ili 7 nm ili ga uopće nema (homogeni nanos). Molni udio germanija u mješanim slojevima i kod usporedne depozicije je 40% ili 60%. Deponirani uzorci su naknadno termički tretirani u vakuumu na temperaturama do T_a=1000 °C u trajanju od jednog sata. Dakle, napravljeni su uzorci pri različitim depozicijskim uvjetima i naknadnim termičkim tretmanom.

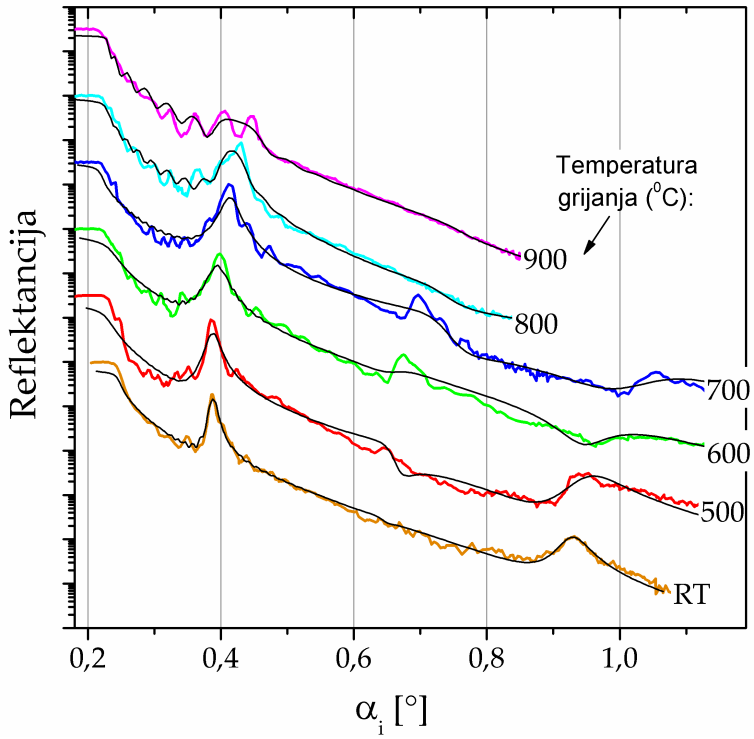
U ovom poglavlju je pokazano kako dva važna eksperimentalna parametra utječu na strukturu i morfologiju slojeva i nanočestica Ge: temperatura grijanja i debljina razdvojnog SiO_2 sloja. Shodno tome predstavljeni su prvo rezultati termičkog dozrijevanja, a potom i uloge razdvojnih slojeva.

6.3 Ovisnost strukture višesloja i rasta nanočestica Ge o T_a

Proučavani su uzorci s jednakim debljinama mješanog i razdvojnog sloja (nominalno 7 nm), te s molnim udjelom atoma Ge u mješanom sloju od 60 %. Temperature grijanja deponiranih uzoraka su od 500 do 900°C.

6.3.1 Reflektancija

Pomoću spektara reflektancije određene su efektivne debljine i varijacije elektronske gustoće površinskih slojeva. Spektri reflektancije za uzorke termički tretirane na različitim temperaturama T_a su prikazani u lin-log ljestvici na slici 6.2 Kvalitativna analiza spektara otkriva slijedeće činjenice:



Slika 6.2. Spektri reflektancije s svih uzoraka. Pored spektara su označene temperature grijanja. Modelne krivulje su prilagođene prema jed. (4.16).

- Pojava Braggovih maksimuma u spektru reflektancije odražava postojanje periodične strukture u sloju. Periodička struktura je više-manje zadržana kod svih grijanih uzoraka.
- Braggovi maksimumi su vidljivi čak do trećeg reda za uzorke grijane do T_a =700°C, a za više T_a mjerljiv je samo prvi red koji je i značajno proširen u odnosu na niže T_a.
- Za negrijani uzorak Braggov maksimum drugog reda je potisnut.
-Položaji Braggovih maksimuma na ljestvici α_i su pomaknuti prema većim kutevima za više T_a
- Između prvog reda i kritičnog kuta su uočljive učestale oscilacije

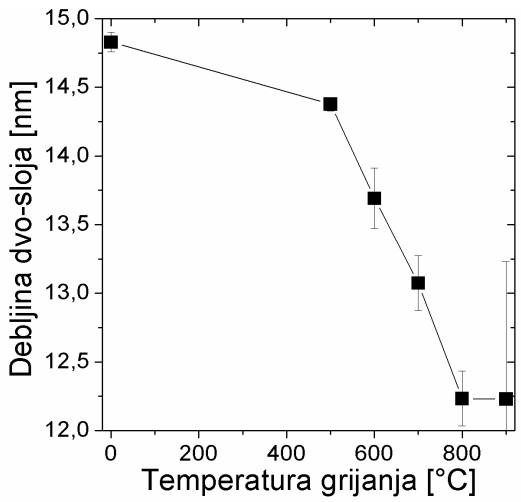
Na spektre reflektancije su prilagođene modelne krivulje izračunate u okviru Paratt algoritma (jed. 4.16) s uračunatom hrapavošću preko NC koeficijenata (jed. 4.15). Da bi se dobilo razumno slaganje eksperimenta i modela trebalo je uključiti ovisnost srednje hrapavosti neke međugranice o njenoj dubini. Širenje Braggovih maksimuma viših redova se može modelirati porastom hrapavosti od podloge prema površini. Isto tako, to proširenje može biti i posljedica fluktuacije periodičnosti [93] čime bi se dodatno povećao broj parametara (>15). No, za dani spektar, različite kombinacije parametara daju slično kvalitetnu prilagodbu modela na spektar. Te poteškoće prilagodbe modela koji sadrže sve doprinose ne utječe na period višesloja, koji se može odrediti s točnošću 0.1 nm, ali rezultira u relativno širokim granicama pogreške za parametre hrapavosti, te gustoće i debljine pojedinih slojeva u dvosloju. Zbog toga su spektri reflektancije analizirani na način predstavljen u odjeljku 4.4.2.2. Iz spektara sa slike 6.2 određen je

period višesloja, ukupna debljina nanosa i kritični kut, tj. površinska elektronska gustoća slojeva. Također, iz opažanja da je drugi red Braggovog maksimuma kod tek deponiranog uzorka potisnut, proizlazi, iz jed. (4.19), da su debljine slojeva u dvosloju jednake za taj uzorak, što je i bila namjera prilikom depozicije slojeva.

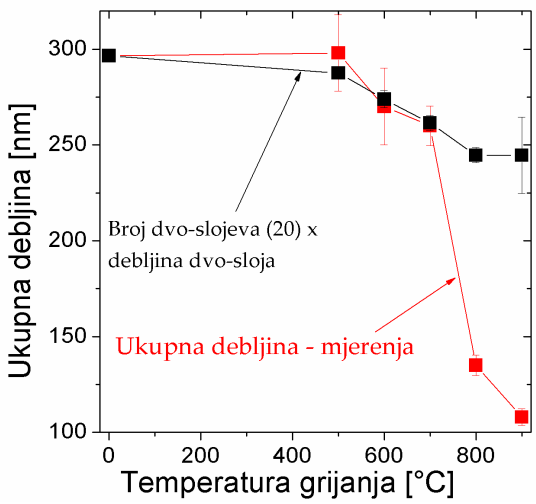
Period višeslojeva, ovdje označen s $L_\perp$, je određen mjerenjem kutnog položaja Braggovih maksimuma, nakon što su učinci loma zračenja na površini uzeti u obzir (jed. 4.18). Za svaki uzorak, srednja vrijednost $L_\perp$ i pogreška su određeni iz svih mjerljivih redova n, a rezultati su prikazani na slici 6.3.

Kako se vidi iz mjerenih položaja Braggovog maksimuma na slici 6.2, a izračunato i prikazano na slici 6.3, debljina dvosloja je manja kod uzoraka grijanih na većoj temperaturi. To se može povezati s relaksacijom tek deponirane, rahle strukture grijanjem uzoraka. Relaksacija je to bolja na višim T_a gdje deponirani atomi efikasnije difundiraju što omogućuje nakupljanje atoma germanija, te njihovu strukturnu relaksaciju (zajedno s SiO_2 okolinom) prema termodinamičkoj ravnoteži u kojoj su međuatomni razmaci manji nego kod negrijanog uzorka. Na taj način tek deponirani uzorak smanjuje periodičnost s (14.8±0.1) nm na (12.2±0.2) nm, kada se zagrije na 800 i 900 °C, tj. za više od 15%.

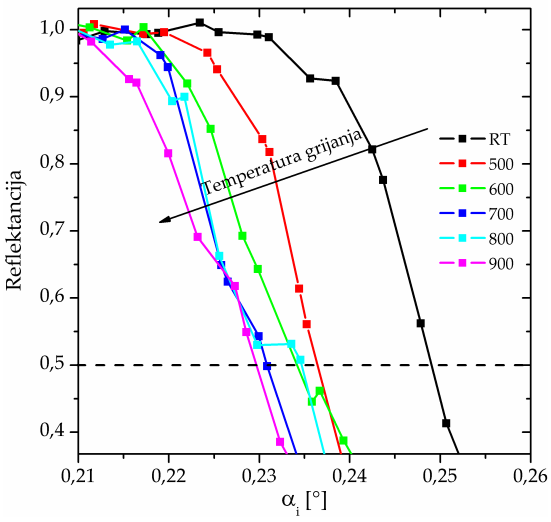
Iz perioda učestalih oscilacija spektara reflektancija, između kritičnog kuta i Braggovog maksimuma prvog reda, određena je, pomoću jed. (4.17), debljina ukupnog višeslojnog nanosa D_{Tot}. Ta debljina bi trebala biti jednaka ukupnoj debljini dvadeset dvoslojeva, tj. $L_\perp \cdot 20$, koliko ih je nominalno nanešeno. Usporedba D_{Tot} i $L_\perp \cdot 20$ za danu T_a je prikazana na slici 6.4. Sa slike se vidi da se te dvije veličine slažu za $T_a \leq 700$ °C, tj. promjena u debljini dvoslojeva se odražava na promjenu ukupne debljine nanosa. S druge strane, za veće T_a, D_{Tot} je skoro i dvostruko manji od $L_\perp \cdot 20$. Kako je periodičnost u uzorcima za $T_a \geq 800$°C ipak donekle zadržana, može se zaključiti da je drastično smanjenje D_{Tot} posljedica gubitka, odnosno odljepljivanja gornjih slojeva od višeslojnog nanosa na tim visokim temperaturama grijanja.



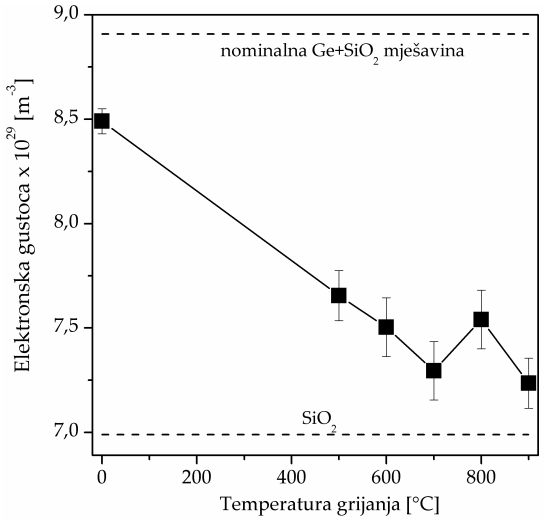
Slika 6.3. Debljine dvo-sloja, tj. periodi višesloja $L_\perp$, određeni iz spektara reflektancije.



Slika 6.4. Ukupne debljine nanosa D_{Tot}, određene iz spektara reflektancije, uspoređene s vrijednošću $L_\perp \cdot 20$.



Slika 6.5. Spektri reflektancije u području oko kritičnog kuta i normirani na 1. Crtkana linija na vrijednosti 0.5 označava mjesta na ljestvici α_i iz kojih su određeni kritični kutovi.



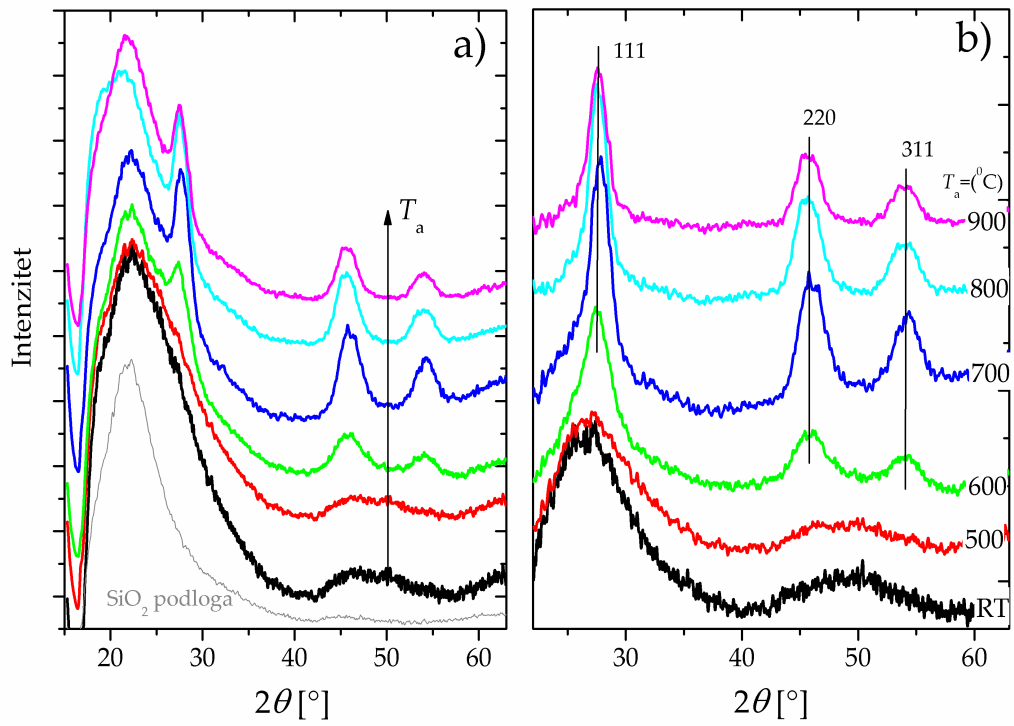
Slika 6.6. Eelektronske gustoće površinskih slojeva uzoraka, određene iz odgovarajućih kritičnih kutova pomoću jed. (4.11).

Iz spektara reflektancije je određen i kritični kut, kako je to opisano u odjeljku 4.4.1. Na slici 6.5 su prikazani spektri reflektancije sa slike 6.2, ali uvećani dio oko kuta totalne refleksije u lin-lin ljestvici. Sa slike je uočljivo da se upadni kut, na kojem počinje totalna refleksija, pomiče prema manjim vrijednostima kako je veća T_a. Kritični kut je određen iz kutnog položaja kada totalno reflektirani intenzitet padne na polovicu (crtkana crta na slici 6.5). Iz kritičnog kuta je, prema jed. (4.11), određena elektronska gustoća površinskog sloja, debljine 10-20 nm, a rezultat za sve T_a je prikazan na slici 6.6. Gustoće za sve T_a se nalaze unutar graničnih vrijednosti koje su određene s jedne strane nominalnim udjelom Ge i SiO_2 u jednom dvosloju (30%:70%), te s druge strane razdvojnom fazom SiO_2. Trend smanjenja površinske gustoće s povećanjem T_a posljedica je gubitka Ge iz površinskog područja, čak i na onim T_a gdje ne dolazi do gubitka gornjih slojeva višeslojnog nanosa.

6.3.2 GIXRD

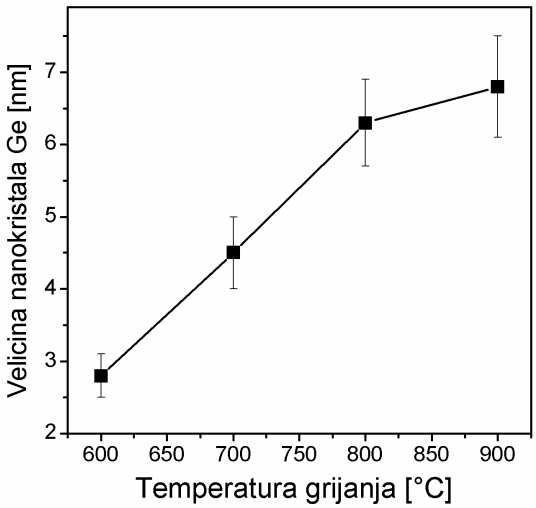
XRD spektri snimljeni s podloge SiO_2, s deponiranog uzorka, te uzoraka grijanih do 900 °C prikazani su na slici 6.7a. Svaki spektar sadrži doprinos podloge i višesloja ukupnom intenzitetu raspršenja: široki i jaki maksimum na 2θ ~ 21.4°, više-manje izraženo rame na ~27° i na ~33°, te slabiji maksimum na ~46°. Kako rompska faza SiO_2 ima jake Braggove reflekse 020, 110 i 121 na 21.24°, 21.60° i na 33.46° [94], može se zaključiti da opaženi maksimumi raspršenja dominantno dolaze od slabo uređene rompske i potpuno amorfne faze SiO_2.

Na slici 6.7b prikazani su GIXRD spektri nakon oduzimanja spektra podloge SiO_2 od spektara sa slike 6.7a. Tri maksimuma na slici 6.7b, označeni kao 111, 220 i 311, odgovaraju difrakcijskim linijama nasumično orijentiranih kristalita germanija,



Slika 6.7. (a) GIXRD spektri s svih višeslojnih uzoraka i podloge SiO_2 dobiveni pri upadnom kutu od 0.27°. (b) Doprinosi višeslojeva GIXRD spektrima, dobiveni nakon oduzimanja spektra podloge. Temperature grijanja su označene na slici.

strukture FCC. Ti maksimumi se javljaju za uzorke grijane na T_a≥600 °C, a za niže temperature, relativno široki maksimumi na položajima difrakcijskih linija 111 i preko 222 i 311 mogu biti od amorfne faze germanija u formi vrlo malih nakupina raspršenih u mješanom sloju. Iz širine difrakcijske linije 111 određena je srednja veličina kristalita pomoću Scherrerove formule, uz uzimanje u obzir doprinosa instrumenta proširenju linije (Dodatak A). Tako izračunate veličine su prikazane na slici 6.8. Uočljiv je porast veličine nanokristala s T_a, što je u skladu s očekivanom nukleacijom i daljnjim

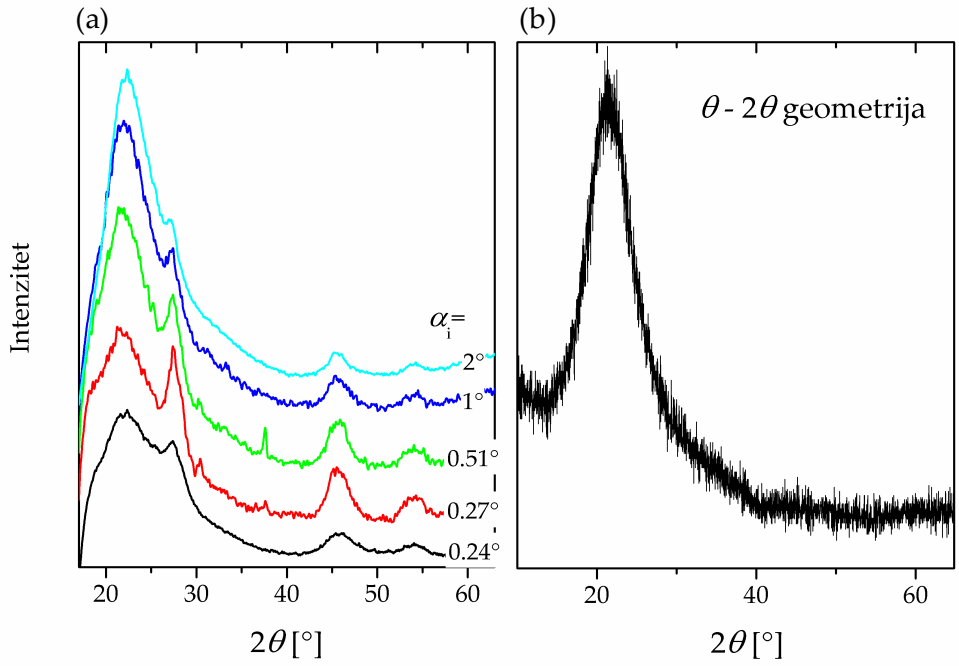


Slika 6.8. Veličina nanokristala germanija kao funkcija temperature grijanja, određena iz spektara sa slike 6.7b pomoću Scherrerove formule.

dinamičkim rastom precipitata Ge na višim T_a. Treba također napomenuti da je površina ispod maksimuma za 900 °C manja nego za uzorke grijane na nižim T_a iako je izračunata veličina kristala najveća. Isto vrijedi i za uzorak grijan na 800 °C. To se može objasniti smanjenjem udjela faze Ge, tj. isparavanjem atoma Ge na tim visokim temperaturama grijanja. To objašnjenje je u skladu s nalazima mjerenja reflektancije gdje je nedvojbeno ustanovljeno odljepljivanje gornjih slojeva višeslojnog nanosa.

Kako difrakcijski maksimumi Ge 111 dolaze od skupova kristalnih ravnina koje su nagnute <15° u odnosu na ravninu površine, dobivene veličine kristalita su pridružene srednjoj veličini nanočestica germanija u smjeru okomitom na površinu. Te veličine su označene s $D_\perp$ i uspoređene su s veličinama određenima iz GISAXS mjerenja.

GIXRD spektri prikazani na slici 6.7 su dobiveni pri upadnom kutu od 0.27°. Na slici 6.9a je prikazano kako upadni kut utječe na konačni difrakcijski spektar na primjeru uzorka grijanog na 800 °C. Vidljivo je da postoji neko područje upadnih kutova oko 0.27° kada je omjer difrakcijskog maksimuma Ge 111 i maksimuma SiO_2 na 2θ=21.4°, najveći. Za te kutove upadno zračenje prodire dovoljno duboko da zahvaća cijeli deponirani sloj i ne ulazi preduboko u podlogu. Također, na slici 6.9b je prikazan difrakcijski spektar dobiven s istog uzorka, ali u klasičnoj Bragg-Bretano (θ –2θ) geometriji. Budući da se difrakcijske linije Ge mogu samo naslutiti, jasno je kako se mjerenjem difrakcije u simetričnoj geometriji ne bi moglo dobiti informacije o razvoju nanokristala Ge u istraživanim uzorcima.



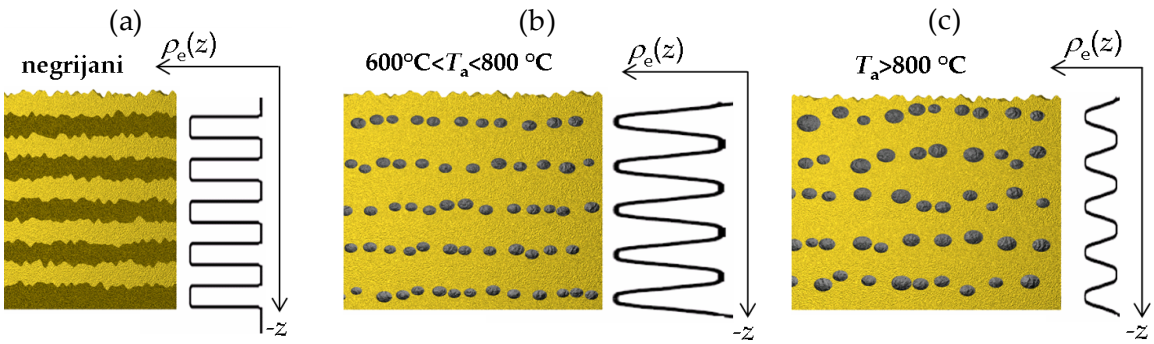
Slika 6.9. (a) Usporedba GIXRD spektara za uzorak grijan na 800 °C za različite upadne kutove α_i (označene na slici). (b) Difrakcijski spektar dobiven u Bragg-Bretano geometriji za isti uzorak.

6.3.3 Zaključci nakon analize spektara reflektancije i GIXRD

S obzirom na rezultate analize spektara reflektancije i GIXRD, na slici 6.10 shematski je prikazana struktura proučavanih višeslojeva, zajedno s pridruženim profilom elektronske gustoće duž z-osi. Slika 6.10a odnosi se na negrijani uzorak, slika 6.10b na uzorke grijane na 600°C≤T_a<800 °C i slika 6.10c na uzorke grijane iznad 800 °C.

Pojava Braggovih maksimuma na spektrima reflektancije ukazuje da je profil elektronske gustoće duž okomice na površinu, $\rho_e(z)$, periodička funkcija, s maksimumima direktno vezanim za područja obogaćena atomima germanija. Kod tek deponiranog uzorka, atomi Ge su homogeno raspoređeni u miješanim slojevima pa je $\rho_e(z)$ slična step-funkciji. Spektri reflektancije za T_a≥500 °C su značajno drugačiji što ukazuje na strukturne promjene u uzorcima. Pojava drugog reda Braggovog maksimuma za T_a=500 °C znači da debljine mješanog i razdvojnog sloja u dvosloju više nisu iste. Vjerojatno se debljina mješanog sloja povećava zbog difuzije atoma germanija u svim smjerovima. Istodobno, potiskivanje i širenje Braggovih maksimuma viših redova ukazuje da granice između slojeva nisu više oštre nego prelaze u relativno šira područja, tj. strmina prijelaza između brijegova i dolova (efektivna hrapavost) funkcije $\rho_e(z)$ postaje blaža. Grijanjem uzoraka na T_a≥600 °C (1 sat), atomi Ge dobivaju dovoljno energije (i vremena) da počnu precipitirati, tj. da može početi homogena nukleacija. Stvaraju se nanokristali Ge koji na većim T_a, zbog efikasnije dufuzije atoma Ge postaju veći. Kako su Braggovi maksimumi više-manje izraženi na svim spektrima reflektancije na T_a većim od 600 °C, slijedi važan zaključak da nanokristali ostaju 'zarobljeni' u početno deponiranim mješanim slojevima, više za T_a<800 °C (slika 6.10b), a manje za T_a>800 °C (slika 6.10c).

Veća efektivna hrapavost međuslojnih granica uzrokuje slabije i šire Braggove maksimume. Uspoređujući uzorke grijane na 600 i 700 °C, te odnos njihovih Braggovih maksimuma, može se zaključiti da se grijanjem na 600 °C dobiva veća efektivna hrapavost. Na nižoj T_a to je posljedica veće količine slobodnih atoma Ge koji ostaju neizlučeni između formiranih (manjih) nanočestica i razdvojnog sloja SiO_2. Na T_a>700 °C efektivna hrapavost postaje veća, što je opet posljedica formiranja čestica koje su sve više



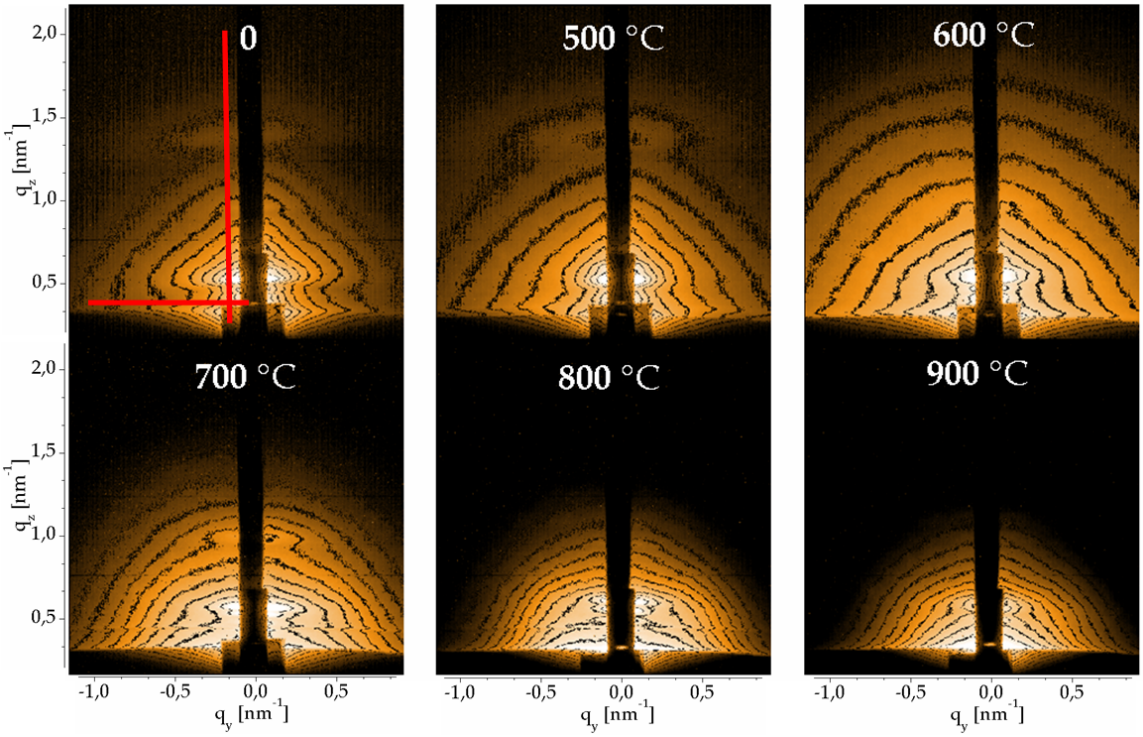
Slika 6.10. Struktura višesloja i odgovarajući profili elektronske gustoće duž z-osi određeni iz analize GIXRD i spektara reflektancije, (a) za uzorak koji nije grijan, (b) za grijani uzorak između 600 i 800 °C i (c) za grijani uzorak iznad 800 °C. U grijanim uzorcima su formirani nanokristali Ge.

izvan sredine mješanog sloja kako je i T_a veća. Na T_a≥800 °C difuzija je još efikasnija pa je nastajanje nanočestica germanija manje ograničeno samo na aktivni sloj što smanjuje amplitudu $\rho_e(z)$ funkcije, te dodatno povećava efektivnu hrapavost. Ipak, čak i za T_a=900°C prvi red Braggovog maksimuma je vidljiv, iako relativno širok, što ukazuje da postoji periodička varijacija $\rho_e(z)$ funkcije u preostalom manjem broju slojeva.

Iz gornje diskusije je vidljivo da se laboratorijskom opremom može dobiti prilično jasna slika evolucije strukture višeslojnih uzoraka, te nastajanja i daljnjeg rasta nanokristala Ge s porastom temperature dozrijevanja uzoraka. Dodatne informacije, te detaljnija analiza korelacije i morfologije nanočestica Ge je dobivena iz 2D GISAXS spektara.

6.3.4 2D GISAXS

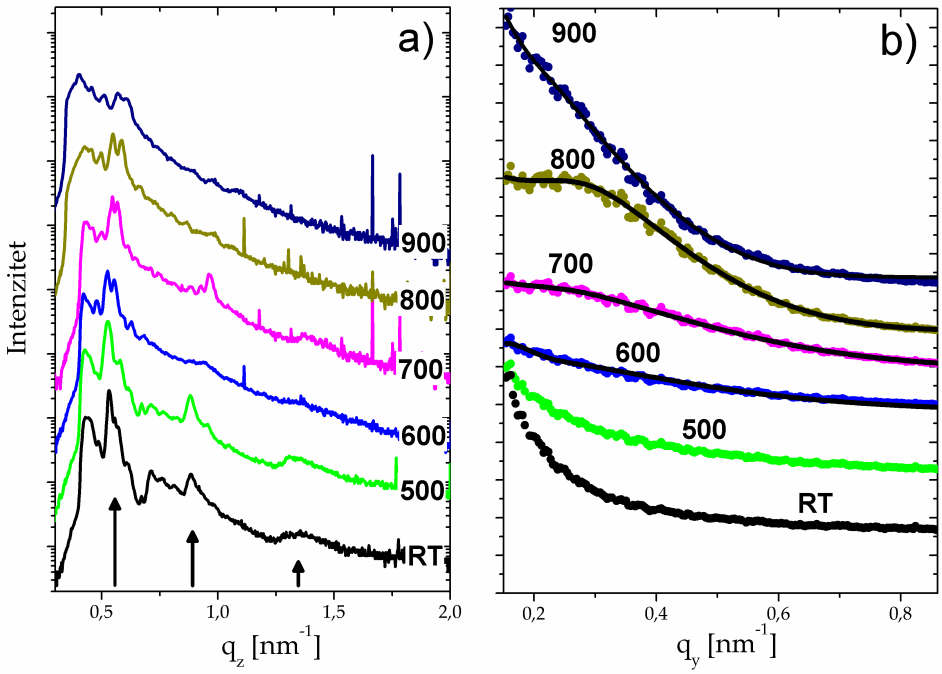
Slika 6.11 prikazuje 2D GISAXS spektre raspršenja za tek deponirani uzorak i uzorke grijane na različitim temperaturama T_a (označene na slikama). Za sve uzorke, 2D spektri raspršenja pokazuju intenzivni površinski signal u blizini izlaznog kritičnog kuta, te više Braggovih ravnina. Pojava Braggovih ravnina odgovara shematskom opisu recipročnog prostora uzorka prikazanom na slici 2.7, te ukazuje da uz periodičnost postoji i korelacija hrapavosti susjednih slojeva.



Slika 6.11. 2D GISAXS spektri raspršenja u logaritamskoj ljestvici dobiveni pri upadnom kutu α_i=0.25° za sve istraživane uzorke. Temperature grijanja T_a su označene na slikama. Okomita i vodoravna crvena linija na spektru za uzorak T_a=0 označavaju mjesta u ravnini q_y-q_z gdje su izvučeni 1D spektri sa svih 2D spektara i prikazani na slici 6.12.

Za uzorke grijane na T_a≥600 °C postoji dodatno difuzno raspršenje izvan spekularne ravnine što je indikacija pojave/postojanja heterogenosti uzorka u elektronskoj gustoći unutar slojeva na nanometarskom nivou. Te heterogenosti se mogu opisati oblikovanim nakupinama atoma germanija u okružju SiO_2 što je u skladu s GIXRD rezultatom. Iz 2D spektara raspršenja se može, općenito, odrediti srednja udaljenost ili korelacijska duljina (L) nanočestica, te srednja veličina nanočestica (D), u oba karakteristična smjera: paralelnom i okomitom na površinu uzorka. Za daljnju analizu, slično kao i u odjeljku 5.4, iz 2D spektara su izvučeni 1D spektri: paralelno s osi q_y, blizu kritičnog kuta i paralelno s osi q_z, blizu atenuatora u spekularnoj ravnini (crvene linije na slici 6.11 za T_a=0). Tako dobiveni spektri su prikazani na slici 6.12, gdje najdonje krivulje pripadaju negrijanom uzorku, a krivulje iznad nje odgovaraju uzorcima grijanim na sve višoj temperaturi.

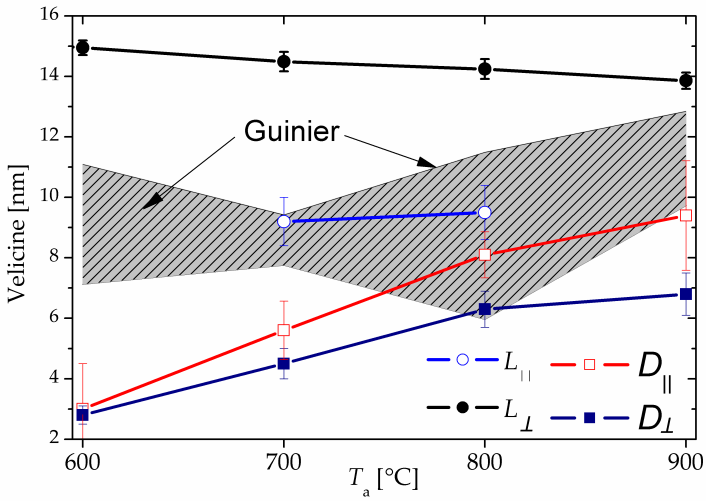
1D spektri duž osi q_z (slika 6.12a) pokazuju Braggove maksimume (označene strelicama): do trećeg reda za uzorke grijane do 700 °C, do drugog reda za T_a=800 °C, dok se za uzorak grijan na 900 °C vidi samo prvi red. Kvantitativna analiza 1D spektara duž osi q_z, u svrhu određivanja veličina i udaljenosti nanočestica germanija, komplicirana je iz dva razloga. Prvo, spektrima doprinose i relativno jaki Braggovi maksimumi zbog korelacije morfologija hrapavosti granica i slabo difuzno raspršenje od nanočestica. Prilagodba s modelom koji bi uključivao oba doprinosa unosi previše slobodnih parametara od kojih oni vezani za nanočestice slabo utječu na konačan rezultat. Drugo, jako površinsko raspršenje u vidu Yoneda maksimuma na kritičnom kutu, te učestale oscilacije između Yoneda maksimuma i Braggovog maksimuma prvog



Slika 6.12. 1D GISAXS spektri dobiveni linijskim presjekom 2D GISAXS spektara duž crvenih linija prikazanih na slici 6.11. (a) duž q_z uz q_y=0.09 nm^{-1}, (b) duž q_y uz q_z=0.42 nm^{-1}. Na spektre duž q_y za T_a≥600 °C je prilagođen model polidisperznih čestica u SSCA. Temperatura grijanja uzoraka je naznačena pored odgovarajućeg spektra.

reda, onemogućuju primjenu Guinier aproksimacije za procjenu veličina nanočestica. Zbog toga su periodičnosti višeslojeva ili međučestične udaljenosti u smjeru z, $L_\perp$, određene iz položaja samih Braggovih maksimuma pomoću modificirane Braggove relacije (jed 4.18), slično kao i kod spektara reflektancije. Dobivene vrijednosti su u odličnom slaganju s rezultatima dobivenim iz reflektancija, prikazanima na slici 6.3.

Slika 6.12b prikazuje 1D spektre duž osi q_y za sve uzorke. Za uzorke grijane na T_a=700 i 800 °C vidljiv je korelacijski maksimum u spektru raspršenja na q_y≈0.3 nm^{-1}. Za kvantitativnu analizu spektara, korišten je teorijski model SSCA predstavljen u odjeljku 4.4.5. Model koreliranih čestica je prilagođavan na spektre za T_a≥600 °C i dobiveno je dobro slaganje s eksperimentalnim podacima (slika 6.12b); za niže T_a pretpostavka da postoje formirane nanočestice germanija nije ispunjena. Na taj način određene srednje lateralne veličine nanočestica, $D_{||}$, te srednje međučestične udaljenosti $L_{||}$ su prikazane na slici 6.13, zajedno s već prije određenima $D_\perp$ (GIXRD) i $L_\perp$ (reflektancija). Znakovi || i ⊥ označavaju veličine koje se odnose na smjer paralelan, odnosno okomit na površinu. Zastavice pogreške za srednje veličine nanočestica se odnose na dobivene širine Gaussovih raspodjela korištenih u SSCA. Kako je vidljivo sa slike 6.13, $D_{||}$ (očekivano) raste s porastom T_a. Raspodjela veličine nanočestica je to uža što je korelacijski maksimum izraženiji, te biva najuža za T_a=800 °C, a najšira za T_a=600 i 900 °C. Na slici 6.13 su prikazane srednje međučestične udaljenosti samo za uzorke grijane na 700 i 800 °C. Odgovarajuće raspodjele su relativno široke (10, odnosno 7 nm). Za T_a=600 i 900 °C dobivene vrijednosti parametra $L_{||}$ su relativno velike, 21 nm odnosno 36 nm i nisu na slici 6.13 radi jasnoće prikaza. Korelacijski parametar, κ, koji povezuje veličinu i udaljenost susjednih čestica, je najveći za T_a=800 °C.



Slika 6.13. Temperaturna ovisnost srednje veličine nanočestica D i srednje udaljenosti prvih susjeda L. Simbol || se odnosi na smjer paralelan s površinom, a simbol ⊥ se odnosi na smjer okomit na površinu. $D_{||}$ i $L_{||}$ su određeni prilagodbom koreliranih čestica u modelu SSCA na GISAXS spektre, $D_\perp$ je određen pomoću Scherrer analize GIXRD spektara, a $L_\perp$ je određen iz spektara reflektancija. Zastavica pogreške za $D_{||}$ se odnosi na širinu Gaussove raspodjele. Iscrtkano područje pokazuje donju i gornju granicu veličina Ge nanočestica koje su određene Guinier metodom na izabranim djelovima GISAXS spektra duž q_y.

Treba reći da je model morfologije u SSCA ograničen na čestice posložene u dvije dimenzije, tj. u ravnine. Ovdje to nije strogo ispunjeno jer su nanočestice Ge posložene u više odvojenih ravnina, gdje položaj čestica u nekoj ravnini može biti koreliran s položajem čestica u susjednoj ravnini [95-97]. Analizom 2D GISAXS spektara nije ustanovljeno da nanočestice koreliraju u bilo kojem drugom smjeru osim duž smjerova q_y i q_z. To znači da je morfologija svakog sloja neovisna o morfologiji susjednih slojeva. Zbog toga je prihvatljiva pretpostavka primjene SSCA, tj. da u uzorcima efektivno postoji jedan sloj nanočestica Ge u okružju SiO_2.

Radi potpunosti i jednostavnosti, isti 1D spektri su analizirani i u okviru Guinierove aproksimacije. Kako spektri sa slike 6.12b nemaju onako jasan korelacijski maksimum kakav pokazuju spektri implantiranih uzoraka (slika 5.2), teško je odrediti q_y-područje gdje bi se na konzistentan način odredile veličine nanočestica Guinierovom aproksimacijom. Ipak, iscrtkano područje na slici 6.13 se odnosi na veličine koje su dobivene iz niza q_y-područja (ali istih za sve T_a), od q_y=0.25 do 0.45 nm^{-1}. Na taj način određene veličine nanokristala Ge nalaze se u relativno širokom rasponu veličina, a i prilično odstupaju od srednjih veličina određenih pomoću SSCA.

6.3.5 Diskusija GISAXS rezultata

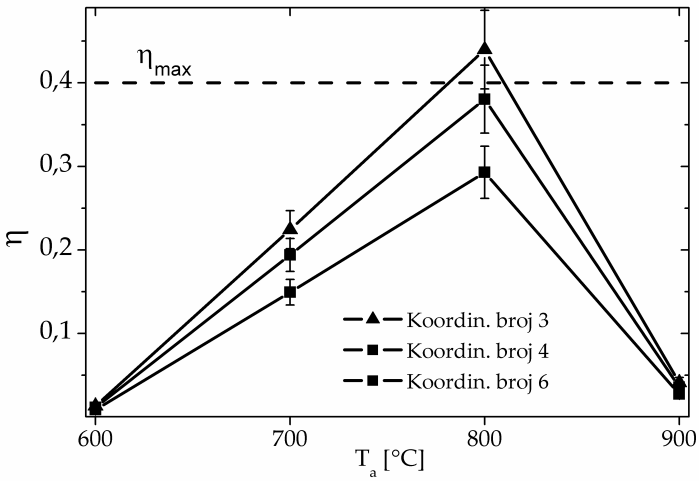
Ova diskusija se nastavlja na diskusiju GIXRD rezultata i rezultata reflektancije. GISAXS analiza, također kao i GIXRD rezultati, pokazuje da je T_a=600 °C najniža temperatura grijanja na kojoj se, uz dane depozicijske uvjete, formiraju nanočestice germanija. Za tu T_a, njihova srednja veličina je oko 3 nm, sferičnog su oblika s relativno širokom raspodjelom po veličini, te nasumično raspodijeljeni u jednako udaljenim slojevima paralelenim s površinom. Na T_a=700 °C veličina nanočestica u smjeru paralelno s površinom postaje veća od one okomito na površinu, te se one mogu promatrati kao rotacijski elipsoidi izduljeni u ravnini paralelnoj s površinom. Anizotropija oblika nanočestica je još izraženija na višim T_a. Uzmu li se u obzir uvjeti depozicije i grijanja, anizotropija se može objasniti na slijedeći način: ako je T_a dovoljno visoka da omogući dovoljno brzu difuziju atoma germanija i ako je vrijeme grijanja dovoljno dugo, srednja točka nukleacije može pokupiti sve atome germanija koji su unutar promjera određenog srednjom udaljenošću između dvije točke nukleacije. Ako je taj promjer veći od debljine aktivnog sloja, tada je rast nanočestica germanija u smjeru okomito na površinu zaustavljen nakon određenog vremena, dok je rast u smjeru paraleno s površinom nastavljen i ovisi samo o broju raspoloživih atoma germanija unutar mješanog sloja.

Srednja duljina korelacije $L_{||}$ se ne mjenja grijanjem na 700 i 800 °C. To ukazuje da je sve do T_a=800 °C dominantni proces rasta nanočestica Ge homogena nukleacija (odjeljak 5.5) s time da je 700 °C još uvijek preniska temperatura da bi svi atomi germanija precipitirali za vrijeme trajanja grijanja. Tek iznad 800 °C, dominantni proces rasta nanočestica postaje dinamičko spajanje ili *Ostwaldovo dozrijevanje* [87, 88].

Pomoću morfoloških parametara prikazanih na slici 6.13 može se izračunati volumni udio, η, nanočestica germanija u aktivnom sloju u ovisnosti o T_a (slika 6.14). Izračuni su napravljeni za različita 2D lokalna uređenja nanočestica germanija koja određuju njihov *koordinacijski broj* (broj prvih susjeda), tj. za trokutnu (3 susjeda),

četverokutnu (4 susjeda) i šesterokutnu (6 susjeda) koordinaciju. Također, izračuni su napravljeni uz pretpostavku da su nanočestice germanija rotacijski elipsoidi koji ostaju zarobljeni unutar mješanog sloja, te da je visina razmatranog volumena jednaka veličini nanočestice u smjeru okomito na površinu uzorka. Tada je $\eta = p \cdot D_{||}^2 / L_{||}^2$, gdje faktor p ovisi o koordinaciji nanočestica germanija. Ako su svi atomi Ge uključeni u nanočestice germanija i uz pretpostavku da je okolina SiO_2 rompski uređena, teorijski maksimalni volumni udio, η_{max}, je definiran kao $\eta_{max}=1/[1+V(SiO_2)\cdot 8/V(Ge)\cdot 1.5\cdot 4]$. $V(SiO_2)$ i $V(Ge)$ su volumeni jediničnih ćelija SiO_2 i Ge, a 1.5 je njihov molni omjer u mješanom sloju, kako je određeno eksperimentalnim uvjetima. Prema tome η_{max} iznosi 0.4 i prikazan je kao isprekidana crta paralelna apscisi na slici 6.14. Vidljivo je iz slike 6.14 da na T_a=800 °C izračunata vrijednost η ima najveću vrijednost, bez obzira na pretpostavljeno lokalno uređenje nanočestica germanija. Za triangularnu i kvadratnu koordinaciju taj maksimum je blizu η_{max}. To ukazuje da je za tu T_a praktično sav germanij uključen u nanočestice Ge koje imaju koordinacijski broj između 3 i 4, tj. svaka nanočestica germanija je okružena s 3 ili 4 prva susjeda. Dodatno, taj uzorak ima najužu raspodjelu po veličini nanočestica, najužu raspodjelu međučestične udaljenosti, te je kod tog uzorka najjača korelacija između veličine i udaljenosti susjednih nanočestica. S druge strane, grijanjem na toj temperaturi, dio materijala je izgubljen.

Budući da je η za 900 °C puno manji od η_{max} to proizlazi da je T_a=900 °C previsoka temperatura za kontrolirani rast nanočestica germanija u ovakvim višeslojnim deponiranim slojevima. Naime, osim što određeni postotak atoma germanija ispari iz uzorka, razdvojni slojevi SiO_2 nemaju više svoju ulogu da na neki način ograniče rast nanočestica germanija samo u aktivnom sloju. Rezultat je rast nanočestica germanija u svim smjerovima s konačno dobivenom širokom raspodjelom po veličini i nepostojanjem prostornog uređenja nanočestica dugog dosega.

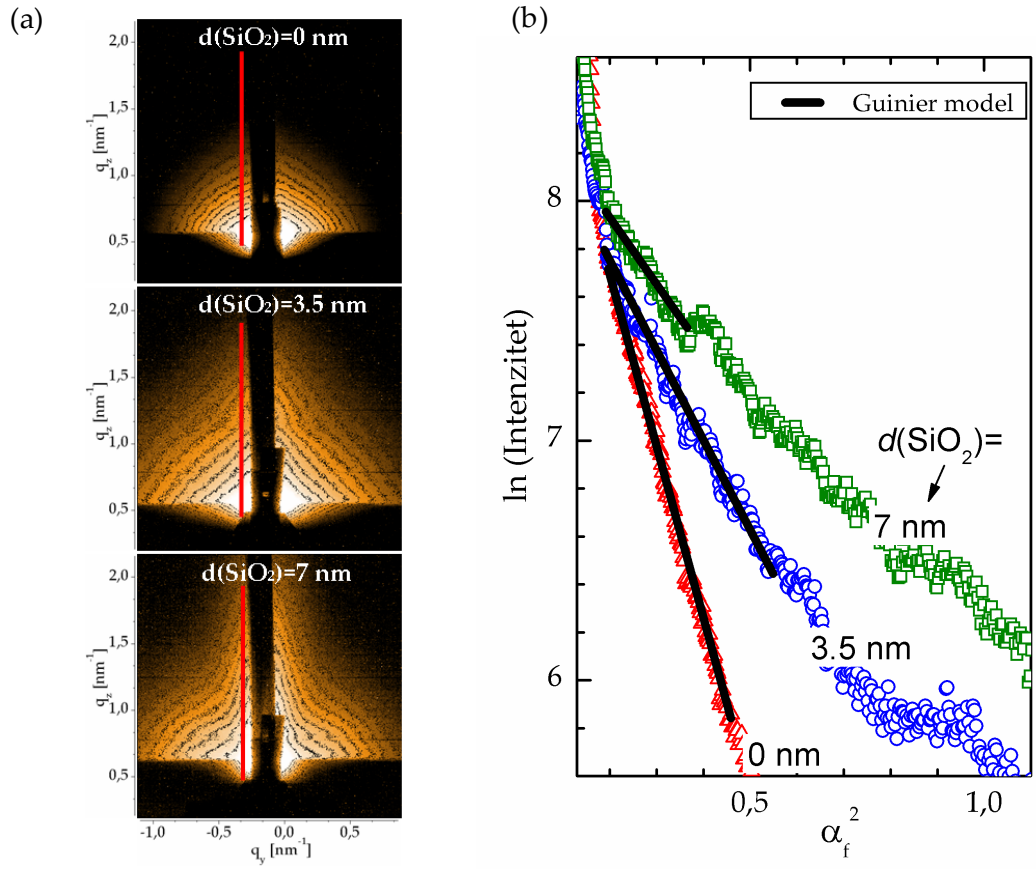


Slika 6.14. Volumni udio, η, nanočestica germanija u mješanom sloju u ovisnosti o temperaturi grijanja T_a za različita 2D slaganja nanočestica. η_{max} je maksimalna moguća vrijednost volumnog udjela nanočestica germanija (detalji u tekstu).

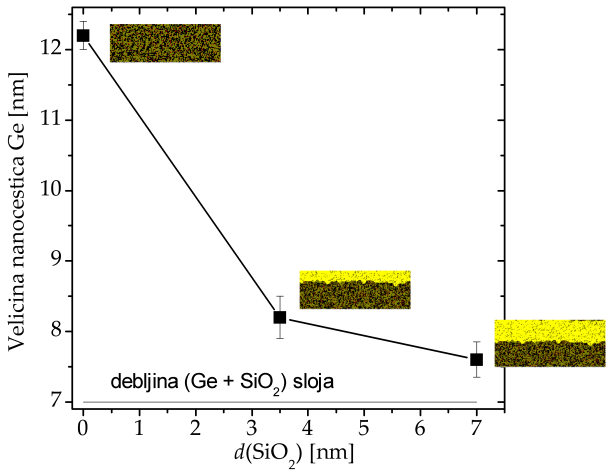
6.4 Utjecaj debljine razdvojnog sloja SiO_2 na veličinu nanočestica Ge kod periodičkih višeslojeva

U prošlom odjeljku je istražena temperaturna ovisnost nastajanja i razvoja nanokristala Ge. U ovom odjeljku je predstavljeno kako debljina razdvojnog SiO_2 sloja utječe na njihovu veličinu. Kako je navedeno u odjeljku 6.2, analizirani su uzorci u kojih je mješani sloj nominalne debljine 7 nm, a debljina razdvojnog sloja, $d(SiO_2)$, je 3.5 ili 7 nm ili ga uopće nema (homogeni nanos). Molni udio germanija u mješanim slojevima je 40%, a uzorci su nakon depozicije termički popuštani na 800 °C.

Slika 6.15a prikazuje 2D GISAXS spektre raspršenja za tri proučavana uzorka s debljinama slojeva SiO_2 naznačenim na svakoj slici (homogeni nanos je označen s $d(SiO_2)=0$)). Upadni kut za svaki spektar je $\alpha_i=\alpha_C+0.05°$, što odgovara dubini prodiranja od ~200 nm. Na spektrima za $d(SiO_2)\neq0$ se mogu uočiti dva glavna doprinosa: Braggove ravnine kao posljedica periodične strukture uzoraka, te difuzno raspršenje koje dolazi od naraslih nanočestica Ge. Za uzorak $d(SiO_2)=0$ vidljivo je samo sferično raspršenje,



Slika 6.15. (a) 2D GISAXS spektri s uzoraka dobivenih naizmjeničnom depozicijom sloja (Ge+SiO_2) debljine 7 nm i sloja SiO_2 debljine d(SiO_2) (naznačeno na slici). (b) 1D spektri duž crvenih linija u dijelu slike (a), u $\ln[I(\alpha_f)]$-α_f^2 prikazu. Crne linije su prilagođeni pravci na linearne djelove spektra iz čijih nagiba je određena veličina nanočestica Ge prema Guinier aproksimaciji.

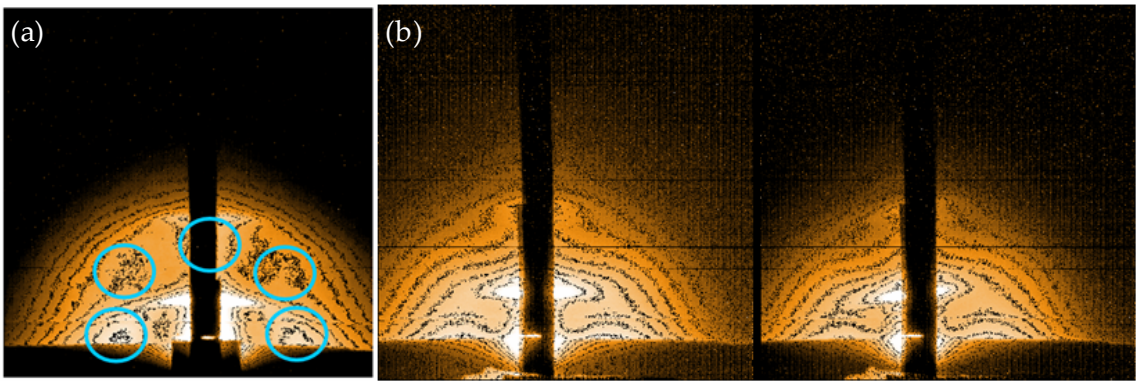


Slika 6.16. Veličina nanočestica Ge u uzorcima s različitom debljinom razdvojnog sloja SiO_2. Veličine su određene pomoću Guinier aproksimacije primijenjene na spektre prkazane na slici 6.15b. Pored svake numeričke vrijednosti je shematski prikazana struktura dvosloja gdje se tamniji dio odnosi na mješani, a svjetliji dio na razdvojni sloj.

centrirano oko q=0. Braggovi maksimumi su bolje vidljivi na 1D spektrima (slika 6.15b), dobivenima s 2D spektara duž crvene linije uz atenuator. Radi dobivanja procjene veličine nanočestica Ge u uzorcima, 1D spektri su analizirani u okviru Guinierove aproksimacije. U tu svrhu su spektri prikazani u $\ln[I(\alpha_f)]$-α_f^2 prikazu, a kroz linearni dio svakog spektra je provučen pravac (crne linije). Iz nagiba pravaca je jasno vidljivo da umetanje razdvojnog sloja SiO_2 između mješanih slojeva značajno smanjuje veličinu nanočestica Ge, što je bila i namjera. Numerički rezultati Guinierove analize su prikazani na slici 6.16. Već sloj debljine 3.5 nm smanjuje srednju veličinu nanočestica Ge za više od 30%, od 12 na 8 nm. Dvostruko deblji sloj SiO_2 (7 nm) rezultira u daljnjem smanjenju veličine, ali samo za manje od 10%. Iz toga se može zaključiti da razdvojni sloj SiO_2 debljine samo 3.5 nm sprječava veliku većinu atoma Ge iz nekog mješanog sloja da sudjeluju u stvaranju nanočestica Ge u susjednim mješanim slojevima. Za debljinu sloja SiO_2 od 7 nm, veličina nanočestica Ge je približno jednaka debljini mješanih slojeva. Može se zaključiti da su nanočestice u tim slojevima narasle isključivo od atoma Ge deponiranih u istom sloju.

6.5 Samoorganizacije nanočestica Ge u okružju SiO_2

Kod nekih uvjeta depozicije može se dobiti visokokorelirano uređenje i raspored nanočestica, s užom raspodjelom po veličini. Samoorganizacija nanočestica Ge u lokalna, domenska 3D regularna uređenja primijećena je pri depoziciji razdvojnih i mješanih slojeva jednake debljine (7 nm) na 500 °C, uz 40% molni udio atoma Ge u mješanim slojevima [98, 99]. Slika 6.17a prikazuje 2D GISAXS spektar za uzorak koji je naknadno grijan na 800 °C. Pored već opisanih Braggovih ravnina, mogu se uočiti slaba točkasta pojačanja u raspršenju i izvan q_y i q_z osi koja ukazuju na korelaciju nanočestica u susjednim ravninama.



Slika 6.17. 2D GISAXS spektri koji otkrivaju viši stupanj (samo)uređenja nanočestica Ge kod periodičkih višeslojeva. (a) uz određene uvjete depozicije i naknadnog termičkog tretmana uzorka (vidi tekst), točkasta raspršenja ukazuju na korelaciju položaja nanočestica Ge u susjednim ravninama. (b) Implantacijom visokoenergijskih iona u deponirane višeslojeve dobiva se dugodosežno uređene nanočestice Ge duž osi implantacije. Lijevi i desni dio slike (b) se odnose na dvije okomite lateralne orjentacije uzorka s obzirom na upadni snop (više u tekstu).

Također, naknadnim postupkom implantacije visokoenergijskih iona kisika u deponirane višeslojeve moguće je dobiti uređenje dugog dosega nanočestica Ge [100]. Implantacijom se lokalno unosi energija u slojeve, te se potiče rast nanočestica Ge duž osi implantacije. Slika 6.17b prikazuje 2D GISAXS raspršenja s uzorka deponiranog na sobnoj temperaturi, te naknadno implantiranog kisikovim ionima pod kutem od 60° u odnosu na površinu. Lijeva i desna slika se odnose na dvije okomite orijentacije uzorka s obzirom na upadni rentgenski snop: os implantacije se nalazi u spekularnoj ravnini (lijevo) i os implantacije i okomica na površinu uzorka su u ravnini okomitoj na spekularnu ravninu (desno). Nagnutost Braggovih ravnina za kut 30° posljedica je slaganja nanočestica duž 1D ionskih tragova. Analiza rezultata je u tijeku; očekuje se da se izborom kuta implantacije i implantiranom dozom može utjecati na konačnu organizaciju i pravilan raspored nanočestica Ge.

6.6 Zaključak

Korištenjem tri rentgenske tehnike, reflektancija, GIXRD i 2D GISAXS, istraživana je mikrostrukturna promjena kod periodičkih višeslojnih uzoraka (Ge+SiO_2)/ SiO_2 za vrijeme postupka termičkog tretiranja. Analizom spektara reflektancije i GIXRD ustanovljeno je da se grijanjem deponiranih uzoraka na temperaturi od 600 °C i većim, izlučuju nanokristali Ge u mješanim slojevima (Ge+SiO_2), između kojih je amorfni SiO_2. Periodička struktura se povećanjem temperature grijanja stišće kao posljedica relaksacije početno deponirane rahle strukture, a na T_a≥800 °C uočen je gubitak gornjih slojeva (30-50%) višeslojnog nanosa. Analizom 2D GISAXS spektara je potvrđeno postojanje nanočestica Ge u uzorcima grijanima na T_a≥600 °C koje su slojevito uređene. Dodatno su iz 1D presjeka duž smjera paralelno s površinom određene srednje veličine i udaljenosti nanočestica Ge. Srednja veličina nanočestica raste s temperaturom grijanja, a na T_a>700

°C postaju anizotropne imajući veću lateralnu veličinu. Unutar slojeva nanočestice Ge su općenito nasumično raspoređene s koordinacijom 3-4 prvih susjeda. Najveći volumni udio nanočestica germanija je dobiven na temperaturi grijanja od 800 °C gdje i postoji relativno dobro definirana udaljenost između prvih susjednih nanočestica u sloju. Temperature grijanja od 900 °C i više su previsoke za kontrolirani rast nanočestica Ge: atomi germanija isparavaju iz uzoraka, a formirane nanočestice germanija više nisu ograničene u slojevima (Ge+SiO_2), te imaju relativno široku raspodjelu po veličini.

Pokazano je i da umetanje razdvojnog sloja SiO_2 između mješanih slojeva (Ge+SiO_2) sprječava difuziju atoma Ge u susjedne mješane slojeve. Na taj način izotropni 3D rast nanočestica, koji se događa u uzorcima bez razdvojnog sloja SiO_2, postaje dominantno 2D, unutar mješanog sloja, a rezultat su puno manje nanočestice Ge.

Zaključak

U ovom radu prikazano je ekperimentalno istraživanje X-zračenjem strukture i morfologije više različitih uzoraka s tankim površinskim heterogenim slojevima. Eksperimente je nužno provoditi u tzv. refleksijskoj geometriji uz upadni kut zračenja prema površini blizu kutu totalne refleksije čime se postiže površinska osjetljivost eksperimenata. Ovisno u upadnom kutu (0.2°-1°), debljina ozračenog površinskog sloja je od nekoliko desetaka do nekoliko stotina nanometara koliko su obično debeli istraživani slojevi. Prikupljanjem raspršenja u malim kutovima (<5°) i difrakcijskih maksimuma u velikim kutovima (>20°) dobivaju se informacije o prostornim veličinama reda 1-100 nm (nanočestice, debljine slojeva, hrapavost granica), odnosno reda 0.1 nm (kristalno uređenje). Ovisno o eksperimentalnoj izvedbi, predstavljene su tri tehnike koje su korištene za istraživanje tankih slojeva: reflektancija ili spekularna refleksija, GISAXS ili difuzno raspršenje i GIXRD ili difrakcija.

Opisan je laboratorijski eksperimentalni postav za dobivanje spektara reflektancije i GIXRD spektara, izgrađen na Institutu za fiziku u Zagrebu. Nađeno je da se pomoću tog postava i teorijskih modela, mogu odrediti debljine i hrapavosti površinskih slojeva i stupanj kristalnosti kod svih istraživanih uzoraka. 2D GISAXS spektri raspršenja dobiveni na sinkrotronskom postavu, daju informacije o nanometarskoj strukturi i morfologiji tankih površinskih slojeva u oba karakteristična smjera: okomito na površinu i paralelno s površinom.

Analizom spektara raspršenja pri malom upadnom kutu proučavana je pojava i rast germanijevih nanokristala u okružju SiO_2 i općeniti razvoj strukture slojeva pri termičkim popuštanjima na različitim temperaturama. Uzorci su priređeni i tretirani s namjerom dobivanja "kvantnih točaka" germanija. Proučavani su uzorci dobiveni dvama različitim postupcima priprave: ionskom implantacijom germanija u SiO_2 i naizmjeničnom magnetronskom depozicijom mješanog sloja ($Ge+SiO_2$) i razdvojnog sloja SiO_2, te jedinstvenim naknadnim tretmanom termičkog popuštanja na temperaturi 300 °C do 1000 °C.

Kod implantiranih uzoraka je uočeno, analizom 2D GISAXS spektara, da se pri dovoljno visokim implantiranim dozama ($D \geq 6\times10^{16}$ cm^{-2}) već tijekom same implantacije izlučuju nanočestice Ge. Utvrđeno je da je prostorno uređenje nanočestica Ge kratkog dosega i izotropnog karaktera u amorfnom okružju SiO_2. Srednja veličina nastalih nanočestica ovisi o implantiranoj dozi: 4 nm za $D=6\times10^{16}$ cm^{-2} i 6 nm za $D=1\times10^{17}$ cm^{-2}. Analizom GISAXS spektara dobivenih pri različitim upadnim kutovima, nađeno je da u

uzorcima postoji promjena strukturno-morfoloških parametara po dubini: srednja veličina nanočestica u površinskom sloju debljine do 30 nm je manja za ~30 % od srednje veličine nanočestica u sloju debljine 100 nm. Takav nalaz je povezan s koncentracijskim profilom implantiranih atoma Ge koji ima Gauss oblik s maksimumom na oko 70 nm dubine, a bliže površini (i dublje) je koncenetracija atoma Ge manja. Grijanjem uzoraka na temperaturama do 800°C nanočestice rastu, brže kod doze D=6×10^{16} cm^{-2}, a sporije kod doze D=1×10^{17} cm^{-2}. Na temepraturama većim od 800 °C uočen je nagliji porast veličina čestica koji je pripisan dinamičkom rastu nanočestica, tj. spajanjem dviju (ili više) manjih nanočestica u jednu veću. Konačno se na 1000 °C dobivaju relativno velike nanočestice Ge (>12 nm) sa širokom raspodjelom po veličini.

Mikrostrukturna promjena periodičkih višeslojnih uzoraka (Ge+SiO_2)/SiO_2 za vrijeme postupka termičkog tretiranja je istraživana pomoću tri eksperimentalne tehnike: reflektancija, GIXRD i 2D GISAXS. Spektri reflektancije su pokazali postojanost višeslojne strukture na svim temperaturama. Srednja debljina dvosloja se smanjuje povećanjem temperature grijanja zbog relaksacije početno deponirane rahle strukture. Na višim temperaturam grijanja od 800°C uočeno je isparavanje, tj. odljepljivanje, ~50% gornjih slojeva. Također je uočeno da se u površinskom sloju, debljine ~20 nm, nalazi sve manje atoma Ge kako je veća temperature grijanja. Analizom GIXRD spektara otkrivena je pojava nanokristala germanija u uzorcima grijanima na temperaturama višim od 600 °C. Kako su deponirani slojevi periodički i u grijanim uzorcima, zaključuje se da su izlučeni nanokristali ostali u početno miješanim slojevima Ge+SiO_2. Veličine nanokristala, određene iz GIXRD spektara pripisane su dimenziji u smjeru rasta slojeva, a iz GISAXS spektara lateralnoj dimenziji unutar sloja. Iz 2D GISAXS spektara je ustanovljeno da su nanočestice germanija položajno dobro korelirane u smjeru okomito na površinu (ostale su u slojevima (Ge+SiO_2)), dok su u paralelnom smjeru nasumičo raspoređene u amorfnom okruženju SiO_2. Veličine nanočestica germanija su veće što je viša i temperatura grijanja, te postaju anizotropne na temperaturama višim od 700 °C: razvučene su u ravnini površine. Najveći volumni udio nanočestica germanija je dobiven na temperaturama 800 °C gdje i postoji relativno dobro definirana udaljenost između prvih susujednih nanočestica unutar svakog sloja. Temperature grijanja više od 800 °C su previsoke za kontrolirani rast nanočestica Ge: atomi germanija, tj. cijeli slojevi, isparavaju iz uzoraka, a formirane nanočestice germanija više nisu ograničene u miješanim slojevima, te imaju relativno široku raspodjelu po veličini.

Uspoređujući proučavane implantirane i višeslojne uzorke, može se reći da se postupkom implantacije atoma Ge u SiO_2, nanočestice Ge mogu formirati već tijekom same implantacije, s položajnom korelacijom nanočestica koja je izotropnog karaktera. Kod višeslojeva, da bi se potaknuo rast nanočestica Ge potreban je naknadni termički tretman uzoraka, a korelacija nanočestica je anizotropnog karaktera, diktirana eksperimentalnim uvjetima depozicije: naglašeno vidljiva u smjeru rasta slojeva, a lateralno ipak slabija.

Summary

The subject of this thesis is an experimental investigation using X-rays of structure and morphology of numerous samples with thin surface heterogenic layers. It is necessary to perform experiments in the so cold grazing incidence geometry by which surface sensitivity of the experiments is insured. Depending on incidence angle (0.2°-1°), thickness of investigated surface layer vary between several tens and several hundreds nanometers, which are usual thin films thicknesses. Measuring scattering of X-rays in small angles (<5°) and diffraction maxima in wide angles (>20°) information on spatial length scales on the order from 1 nm to 100 nm (nanoparticles, thicknesses of layers, surface and interface roughness) and on the order 0.1 nm (crystalline order) is obtained respectively. Depending on the experiment, three techniques are introduced and used for investigation of thin films: reflectivity or specular reflection, GISAXS or diffuse scattering and GIXRD or diffraction.

Laboratory experimental setup for GIXRD and reflectivity measurements, developed on the Institute of Physics in Zagreb, is described in details. With this setup and with the help of theoretical models, thicknesses of the surface layers and degree of the crystallinity in the all investigated samples are possible to determine. 2D GISAXS spectra obtained on the synchrotron Elettra reveal information on the nanometric structure and the morphology of the thin surface layers in both characteristic directions: perpendicular and parallel with the surface.

With grazing incidence X-ray techniques growth of germanium nanoparticles in SiO_2 matrix and general evolution of layer structure with annealing at different temperatures are studied. The samples are prepared and thermal treated with the intention to produce Ge 'quantum dots'. The studied samples were prepared with two different experimental methods: ion implantation of Ge atoms in amorphous SiO_2 and magnetron deposition of alternating ($Ge+SiO_2$) 'active' layer and SiO_2 'spacer' layer, with the unique thermal treatment of samples at the temperatures from 300 °C do 1000 °C.

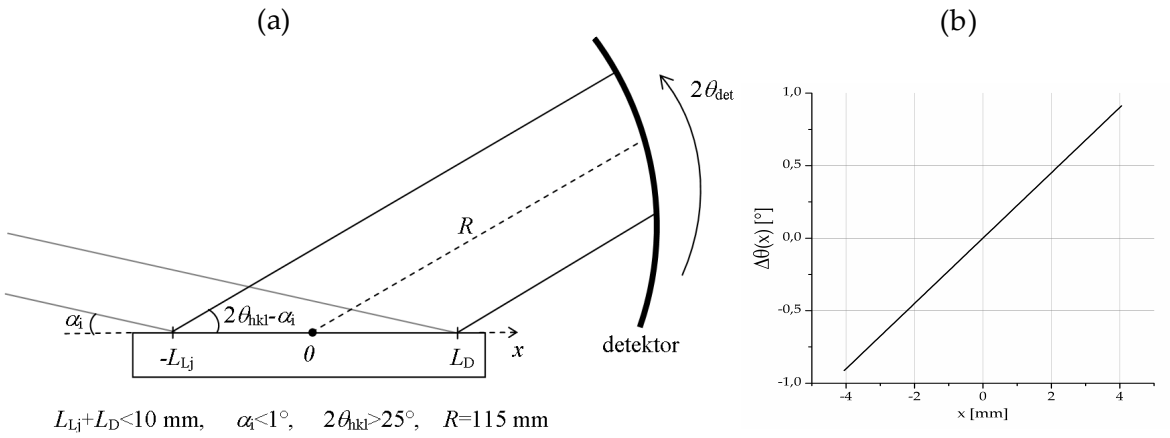
In implanted samples, analysis of 2D GISAXS spectra revealed that the Ge nanoparticles are formed already during implantation if Ge dose is high enough (D=6×10^{16} cm^{-2}). In these samples Ge nanoparticles are short range and isotropic ordered in amorphous SiO2 matrix. Mean average size of Ge nanoparticles depends on implanted dose: 4 nm for D=6×10^{16} cm^{-2} and 6 nm for D=1×10^{17} cm^{-2}. GISAXS spectra obtained with different incidence angle revealed variation of the structural and

morphological parameters along surface normal: mean nanoparticle size in 30 nm thick surface layer is smaller ~30% than the mean nanopartile size in the 100 nm thick surface layer. This result is in accordance with concentration profile of implanted Ge atoms which has Gaussian shape with maximum at the 70 nm deep from the surface. Annealing of samples at temperatures below 800°C produce increase in particle mean size, faster in samples with dose D=6×10^{16} cm^{-2} and slower with dose D=1×10^{17} cm^{-2}. Annealing at temperatures higher than 800 °C results in strong increase of mean nanoparticle size and to the substantial widening of their size distribution due to the dynamical growth of nanoparticles, i.e. joining two (or more) smaller particles in one bigger.

Microstructural variation in periodical multilayers (Ge+SiO_2)/SiO_2 during annealing is studied with three techniques: reflectivity, GIXRD and 2D GISAXS. The XRD analysis disclosed the precipitation of Ge nanocrystallites in active layers at T_a≥600 °C which is confirmed by the analysis of GISAXS diffuse scattering. Reflectivity spectra revealed stability of multilayer structure at all annealing temperatures. It is shown that samples annealed at T_a=600–800° range consists of equally spaced layers containing Ge nanoparticles in the amorphous SiO_2 matrix. The average size of Ge nanoparticles increases with annealing temperature. The Ge nanoparticles become anisotropic for T_a>700 °C having in-plane average size greater. This is attributed to the designed layered distribution of Ge atoms which effectively limits the out of plane Ge nanoparticles continuous growth after the Ge nanoparticles size reaches the thickness of (Ge+SiO_2) layer. In-plane growth saturates at T_a~800 °C range where all Ge atoms are precipitated in Ge nanoparticles. Precipitated Ge nanoparticles are well correlated out-of-plane (being confined within the active layers). In addition, for T_a=700–800 °C Ge nanoparticles become weakly correlated also in-plane, having coordination between 3 and 4. It is shown that T_a=900 °C is too high for controllable regular Ge nanoparticles formation in the multilayer films. At that high Ta, the SiO_2 spacer layers between (Ge+SiO_2) active layers loose their anticipated function to favor mainly in layer Ge nanoparticles growth, while volume fraction of Ge nanoparticles becomes reduced due to outdiffusion of Ge atoms from the ML film.

Dodatak A

Širina mjerenih difrakcijskih maksimuma rezultat je konvolucije instrumentalnog proširenja maksimuma i fizičkog proširenja maksimuma zbog veličine i naprezanja kristalita. Kod geometrije malog upadnog kuta dominantni instrumentalni doprinos proširenju difrakcijskih maksimuma je relativno velika obasjana površina uzorka. Instrumentalno proširenje difrakcijske linije *hkl* kod geometrije malog upadnog kuta i konačne duljine uzorka proračunat je prema slici A.1a.



Slika A.1: (a) Proračun utjecaja geometrije malog upadnog kuta na širenje difrakcijskih linija. Upadni snop pada pod kutem α_i na uzorak i obasjava ga uzduž $L=L_{Lj}+L_D$. Na detektoru, udaljenom R od osi rotacije, promatra se Braggov refleks *hkl* na čiju širinu utječe upadni kut, duljina uzorka L i kut $2\theta_{hkl}$. (b) Izračunata razlika detektorskog kuta od nominalnog kuta $2\theta_{hkl}$ u ovisnosti o položaju kristalita duž osi x za uzorak duljine 8 mm i refleks Ge 111.

U spekularnoj ravnini se promatra upadni snop koji pada pod kutem α_i na uzorak duljine L. Sredina uzorka se nalazi u osi rotacije tako da upadni snop simetrično obasjava detektoru bliži i dalji dio uzorka. Na detektoru se promatra Braggov refleks *hkl* pri kutu $2\theta_{det}$. Kako u uzorku ima $N>10^{12}$ slučajno orijentiranih kristalita, za svaki upadni kut α_i će određeni broj kristalita zadovoljavati Braggov uvjet za refleks *hkl* i svaki će 'odašiljati' difrakcijski maksimum u kut $2\theta_{hkl}$-α_i, s obzirom na površinu uzorka.

Na detektoru će ti maksimumi padati na različite kanale, tj. detektorske kuteve, ovisno o položaju kristalita duž uzorka. Tako će, npr., kristaliti bliže detektoru dati refleks *hkl* u neki manji detektorski kut $2\theta_{det}$ od nominalnog kuta $2\theta_{hkl}$. Razliku $2\theta_{det}$-$2\theta_{hkl}$ za neki kristalit na položaju x duž uzorka se označava s $\Delta 2\theta(x)$ i može se izračunati jednostavnim geometrijskim razmatranjem. Na slici A.1b je prikazana izračunata funkcija $\Delta 2\theta(x)$ za slučaj uzorka duljine 8 mm i refleks Ge 111.

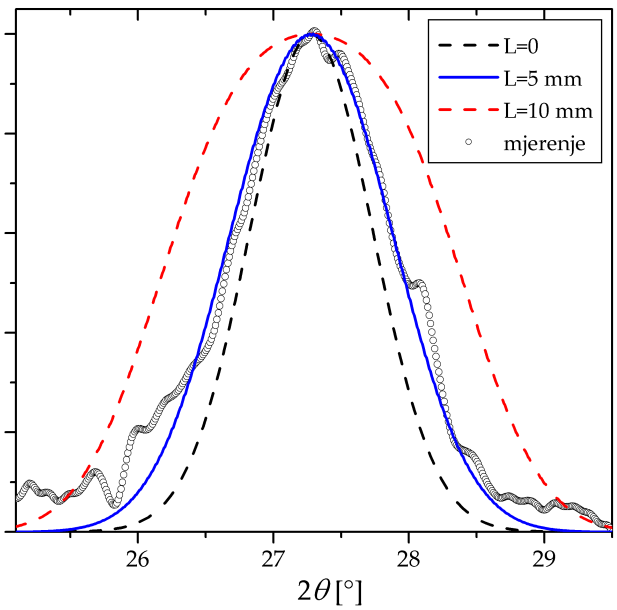
Kako su kristaliti nanometarskih dimenzija, širina difrakcijske linije na polovici njene visine (*FWHM*) sa svakog kristalita ovisi o njegovoj veličini *D*:

$$FWHM = \frac{0.94\lambda}{D \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad . \tag{A.1}$$

Nanokristalni refleksi su aproksimirani Gaussijanskom funkcijom:

$$G = \exp\left[- \frac{(\Delta 2\theta_{hkl})^2}{\sigma_{NK}} \right] , \tag{A.2}$$

gdje je $\sigma_{NK}=FWHM^2/(4\ln 0.5)$, a $\Delta 2\theta_{hkl}$ je kutno odstupanje od Braggovog uvjeta za *hkl*. Gledano iz perspektive $2\theta_{det}$, doprinos nanokristala na položaju x kutnom odstupanju



Slika A.2: Eksperimentalni GIXRD spektar, oko difrakcijske linije 111 Ge, odnosi se na uzorak dobiven usporednom depozicijom Ge i SiO_2 na podlogu SiO_2, te naknadno grijanom na 800°C. Duljina uzorka je 5 mm, a upadni kut 0.4°. Plava linija je izračunata difrakcijska linija 111 Ge prema jed. (A.4) uz veličinu kristalita Ge od 8 nm. Crtkana crvena krivulja je izračunate prema istom modelu, za istu veličinu kristalita Ge i za isti upadni kut, ali za uzorak duljine 10 mm. Crtkana crna krivulja je izračunata linija 111 Ge, gdje je uračunat samo doprinos veličine kristalita proširenju linije, jed. (A.2).

$\Delta 2\theta_{hkl}$ ovisi o odstupanju detektorskog kuta od $2\theta_{hkl}$, te o promjeni efektivnog kuta koju nosi s sobom kristal na položaju x duž uzorka $\Delta 2\theta(x)$:

$$\Delta 2\theta_{hkl} = 2\theta_{hkl} - \left[2\theta_{det} - \Delta 2\theta(x)\right] . \tag{A.3}$$

Konačno, ukupni profil difrakcijske linije *hkl* je zbroj doprinosa svih nanokristala, svaki s svojim kutnim pomakom $\Delta 2\theta(x)$ i težinskim faktorom $P(\alpha_i,x)$ koji ovisi o raspodjeli intenziteta upadnog snopa po duljini uzorka za neki upadni kut α_i:

$$I(2\theta_{det}) = \int_{L_{Lj}}^{L_D} G\left(2\theta_{hkl} - \left[2\theta_{det} - \Delta 2\theta(x)\right]\right) \cdot P(\alpha_i, x)\mathrm{d}x . \tag{A.4}$$

Za male upadne kutove (<0.5°) $P(\alpha_i,x)$ je približno konstantan po cijeloj duljini uzorka i ne ovisi puno o α_i. Kod analize difrakcijskih linija, tj. određivanja veličine kristalita D pomoću Scherrerove formule, jed. (A.4) je prilagođavana eksperimentalnim Braggovim maksimumima uz poznate eksperimentalne parametre upadnog kuta i veličine uzorka L.

Na slici A.2 je prikazano određivanje veličine kristalita gore opisanom metodologijom na konkretnom eksperimentalnom primjeru. Eksperimentalni GIXRD spektar, oko linije Ge 111, pripada uzorku dobivenom usporednom depozicijom materijala Ge i SiO_2 na podlogu SiO_2, te naknadno grijanom na 800°C. Uz poznati upadni kut (0.4°) i duljinu uzorka (5 mm), numeričkom prilagodbom, prema jed. (A.4), kroz eksperimentalne točke je provučena plava krivulja koja odgovara srednjoj veličini kristalita Ge od 8 nm. Za kristalite Ge iste veličine i isti upadni kut, na slici A.2 su prikazane i linije Ge 111 izračunate za L=0 (širenje linije je određeno samo veličinom kristalita Ge) i za duplo duži uzorak. Bez uzimanja u obzir dodatnog proširenja linije zbog geometrije malog upadnog kuta, Sherrerova formula daje veličinu kristalita Ge od 6 nm, a za dvostruko dulji uzorak dobiva se srednja veličina kristalita Ge od 4 nm.

Bibliografija

[1] E. Valkonen, B. Karlsson, C. Rissing, *Sol. Energy* **32** 2121 (1984)

[2] C. L. Chien, *Nanostructured Mater.* **1** 179 (1992)

[3] E. V. Schevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **439** 55 (2006)

[4] M. Elhassan, R. Akis, J. P. Bird, D. K. Ferry, T. Ida, and K. Ishibashi, *Phys. Rev. B* **70** 205341 (2004)

[5] T. Kimura, H. Tamura, K. Kuroki, K. Shiraishi, H. Takayanagi, R. Arita, *Phys. Rev. B* **66** 1325081 (2002)

[6] A. P. Alivisatos, *Science* **271** 933 (1996)

[7] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, *Science* **300** 1416 (2003)

[8] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **281** 1647 (1998)

[9] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep*. **31** 231 (1998)

[10] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Science* **295** 2053 (2002)

[11] D. Babonneau, M. F. Beaufort, A. Declemy, J. F. Barbot, J. P. Simon, *J. Appl. Phys*. **99** 113507 (2006)

[12] M. Schmidbauer, M. Hanke, R. Kohler, *Cryst. Res. Technol*. **37** 3 (2002)

[13] V. Holy, A. A. Darhuber, G. Bauer, P. D. Wang, Y. P. Song, C. M. Sotomayor, M. C. Holland, *Phys. Rev. B* **52** 8348 (1995)

[14] S. Stemmer, Z. Li, B. Foran, P. Lysaght, S. K. Streiffer, P. Fuoss, S. Seifert, *Appl. Phys. Lett.* **83** 3141 (2003)

[15] A. Gibaud, S. Hazra, C. Sella, P. Laffez, A. Desert, A. Naudon, G. Van Tendeloo, *Phys. Rev. B* **63** 193407 (2001)

[16] A. Naudon, D. Babonneau, F. Petroff, A. Vaures, *Thin Solid Films* **319** 81 (1998)

[17] U.V. Desnica, M. Buljan, P. Dubček, Z. Siketić, I. Bogdanović Radović, S. Bernstorff, U. Serincan, R. Turan, *Nucl. Instr. and Meth. B* **249** 843 (2003)

[18] I.D. Desnica-Franković, K. Furić, U. Desnica, P. Dubček, M. Buljan, S. Bernstorff, *Superlattices and Microstructures* **44** 385 (2008)

[19] M. Buljan, U.V. Desnica, G. Dražić, M. Ivanda, N. Radić, P. Dubček, K. Salamon, S. Bernstor, V. Holy, *Phys. Rev. B* **79**, 035310 (2009)

[20] M. P. Tate, V. N. Urade, J.D. Kowalski, T. Wei, B. D. Hamilton, B. W. Eggiman, H. W. Hillhouse, *J. Phys. Chem. B* **110**, 9882 (2006)
[21] A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. Assink, W. L. Gong, C. J. Brinker, *Nature* **394**, 256 (1998)
[22] W. Ruland, B. Smarsly, *J. Appl. Cryst*. **37** 575 (2004)
[23] T. Salditt, M. Vogel, W. Fenzl, *Phys. Rev. Lett*. **90** 178101 (2003)
[24] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000)
[25] J. Schi, S. Gider, D. D. Awschalom, *Science* **271** 937 (1996)
[26] A. Bahtat, M. Bouazaoui, B. Mahtat, J. Mugnier, *Opt. Commun*. **111** 55 (1994)
[27] O. G. Schmidt, K. Eberl, S. Schieker, N. Y. jin-Phillipp, F. Phillipp, J. Auerswald, P. Lamperter, *Appl. Phys. Lett.* **72** 3344 (1998)
[28] C. T. Campbell, S. C. Parker, D. E. Starr, *Science* **298** 811 (2002)
[29] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1969
[30] M. Schmidbauer, *X-Ray Diffuse Scattering from Self-Organized Mesoscopic Semiconductor Structures*, vol. 199 of Springer Tracts in Modern Physics (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003)
[31] V. Holy, U. Pietsch i T. Baumbach, *High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, vol. 149 of Springer Tracts in Modern Physics (Springer, Berlin, Heidelberg, 1999)
[32] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
[33] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, *J. Appl. Cryst*. **22** 528 (1989)
[34] J. Stangl, V. Holý, P. Mikulík, G. Bauer, I. Kegel, T. H. Metzger, O. G. Schmidt, C. Lange, K. Eberl, *Appl. Phys. Lett*. **74** 3785 (1999)
[35] M. Schmidbauer, T. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Köhler, *Phys. Rev. B* **58** 10523 (1998)
[36] R.J. Matyi, M. S. Hatzistergos, E. Lifshin, *Thin Solid Films* **515** 1286 (2006)
[37] V. Holy, T. Baumbach, *Phys. Rev. B* **49**, 10668 (1994)
[38] V. Holy, T. Baumbach, M. Bessiere *J. Phys. D* **28** A220 (1995)
[39] M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H.-D. Pfannes, J. Schulze, I. Eisele, *J. Appl. Phys*. **86** 6763 (1999)
[40] http://www.elettra.trieste.it/
[41] http://www.elettra.trieste.it/experiments/beamlines/saxs/index.html
[42] http://www.ibn.oeaw.ac.at/beamline/
[43] H. Amenitsch, S. Bernstorff, M. Kriechbaum, D. Lombardo, H. Mio, M. Rappolt, P. Laggner *J. Appl. Cryst*. **30** 872 (1997)
[44] O. Kratky, H. Stabinger, *Colloid Polym. Sci*. **262** 345 (1984)
[45] http://www.radicon.spb.ru/index_en.htm
[46] http://www.hecus.at
[47] J. D. Jackson, *Classical Electrodinamics*
[48] R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep*. **10**, 105 (1989)
[49] J. Daillant, M. Alba, *Rep. Prog. Phys*. **63**, 1725 (2000)
[50] G.H. Vineyard, *Phys. Rev. B* **26**, 4146 (1982)
[51] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, *Phys. Rev. B* **38** 2297 (1988)
[52] S. A. Stepanov, E. A. Kondrashkina, R. Kohler, D. V. Novikov, G. Materlik, S. M. Durbin, *Phys. Rev. B* **57**, 4829 (1998)

[53] http://henke.lbl.gov/optical_constants/
[54] M. Rauscher, T. Salditt, H. Spohn, *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 16855
[55] V. Holy, J. Kubena, I. Ohlidal, K. Lischka, W. Plotz *Phys. Rev. B* **47** 15896 (1993)
[56] V. Holy, T. Baumbach, M. Bessiere *J. Phys. D* **28** A220 (1995)
[57] L. Nevot, P. Croce, *Phys. Rev. Appl*. **15** 761 (1980)
[58] B. Vidal, P. Vincent, *Appl. Opt*. **23** 1794 (1984)
[59] R. Pynn, *Phys. Rev. B* **45** 606 (1992)
[60] L. G. Parratt, *Phys. Rev*. **95** 359 (1954)
[61] H. Kiessig, *Ann. Phys*. **5** 715 (1931)
[62] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, North-Holand, Amsterdam, 1961
[63] A. Steyerl, S. S. Malik, and L. R. Iyengar. *Physica B* **173** 47 (1991)
[64] Rauscher, M., Paniago, R., Metzger, H., Kovats, Z., Domke, J., Pfannes, H. D., Schulze, J. & Eisele, I. *J. Appl. Phys*. **86**, 6763 (1999)
[65 G. Palasantzas, J. Krim, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2873
[66] D. G. Stearns, *J. Appl. Phys*. **71** 4286 (1992)
[67] Y. Yoneda, *Phys. Rev.* **131** 2010 (1963)
[68] R. Lazzari, *J. Appl. Cryst*. **35** 406 (2002)
[69] A. Vrij, *J. Chem. Phys*. **71** 3267 (1979)
[70] L. Blum, G. Stell, *J. Appl. Cryst.* **71** 42 (1979) i **72** 2212 (1980)
[71] N. W. Ashcroft, J. Lekner, *Phys. Rev*. **145** 83 (1966)
[72] R. Hosemann, S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, Amsterdam, North-Holland (1962)
[73] J. S. Pedersen, *J. Appl. Crystallogr*. **27**, 595 (1994)
[74] D. Babonneau, A. Naudon, D. Thiaudière, S. Lequien, *J. Appl. Cryst*. **32** 226 (1999)
[75] D. Babonneau, I. R. Videnović, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Phys. Rev. B*, **63** 195401 (2001)
[76] D. Babonneau, F. Pailloux, J.-P. Eymery, M.-F. Denanot, Ph. Guérin, *Phys. Rev. B,* **71** 035430 (2005)
[77] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, C. R. Henry, *Phys. Rev. B* **69** 035411 (2004)
[78] R. Lazzari, F. Leroy, G. Renaud. *Phys. Rev. B* **76**, 125411 (2007)
[79] F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr*. **60** 565 (2004)
[80] U.V. Desnica, M. Buljan, P. Dubček, Z. Siketić, I. Bogdanović Radović, S. Bernstorff, U. Serincan, R. Turan, *Nucl. Instr. and Meth. B* **249** 843 (2006)
[81] U.V. Desnica, P. Dubcek, K. Salamon, I.D. Desnica-Frankovic, M. Buljan, S. Bernstorff, U. Serincan, R. Turan, *Nucl. Instr. and Meth. B* **238** 272 (2005)
[82] C.Boested, T. van Buuren, T.M. Willey, N. Franco, L.J. Terminello,C. Heske, T. Moeller, *Appl. Phys. Lett*. **84** 4056 (2004)
[83] E. Thune, T. Cabioc'h, P. Guerin, M.-F. Denanot, M. Jaouen, *Materials Letters* **54** 222 (2002)
[84] K.H. Heinig, B. Schmidt, A. Markwitz, R. Grotzschel, M. Strobel, S. Oswald *Nucl. Instr. and Meth. B* **148** (1999), 969
[85] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, A. Claverie *Mat. Sci. Eng. B* **69-70** (2000), 380

[86] M. Strobel, K.-H. Heinig, W. Moller, A. Meldrum, D.S. Zhou, C.W. White, R.A. Zuhr, *Nucl. Instr. and Meth. B* **147** 343 (1999)
[87] M. Strobel, K.-H. Heinig, W. Möller, *Phys. Rev. B* **64**, 245422 (2001)
[88] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. López, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, A. Claverie, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **178**, 17 (2001)
[89] C.W. Yuan, D. O. Yi, I. D. Sharp, S. J. Shin, C.Y. Liao, J. Guzman, J.W. Ager III, E. E. Haller, D. C. Chrzan, *Phys. Rev. Lett*. **102**, 146101 (2009)
[90] L. L. Araujo, R. Giulian, D. J. Sprouster, C. S. Schnohr, D. J. Llewellyn, P. Kluth, D. J. Cookson, G. J. Foran, M. C. Ridgway, *Phys. Rev. B* **78** 245415 (2008)
[91] U.V. Desnica, K. Salamon, M. Buljan, P. Dubcek, N. Radic,I.D. Desnica-Frankovic, Z. Siketic, I. Bogdanovic-Radovic, M. Ivanda, S. Bernstorff *Superlatt. Microstr*. **44** 323 (2008)
[92] K. Salamon, O. Milat, M. Buljan, U.V. Desnica, N. Radić, P. Dubček, S. Bernstorff, Thin *Solid Films* **517** 1899 (2009)
[93] A. P. Payne and B. M. Clemens, *Phys. Rev. B* **47**, 2289 (1993)
[94] M. B. Boisen, G. V. Gibbs and M. S. T. Bukowinski, *Phys. Chem. Miner*. **21** 269 (1994)
[95] A. Naudon, D. Babonneau, F. Petroff and A. Vaures, *Thin Solid Films* **319** 81 (1998)
[96] D. Thiaudiere, O. Proux, J. S. Micha, C. Revenant, J. R. Regnard and S. Lequien, *Physica B* **283** 114 (2000)
[97] D. Babonneau, G. Abadias, J. Toudert, T. Girardeau, E. Fonda, J. S. Micha and F. Petroff, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 035218 (2008)
[98] M. Buljan, U. V. Desnica, M. Ivanda, N. Radić, and P. Dubček, G. Dražić, K. Salamon, S. Bernstorff, V. Holý, *Phys. Rev. B* **79** 035310 (2009)
[99] M. Buljan, U. V. Desnica, G. Dražić, M. Ivanda, N. Radić,P. Dubček, K. Salamon, S. Bernstorff, V. Holy, *Nanotechnology* **20** 085612 (2009)
[100] M. Buljan, I. Bogdanović-Radović, M. Karlušić, U. V. Desnica, N. Radić, P. Dubček, K. Salamon, S. Bernstorff , V. Holy, *submited to Appl. Phys. Lett*.

Životopis

Krešimir Salamon
rođen u Zagrebu, Hrvatska, 17. lipnja 1974.

Obrazovanje

Osnovna škola: Zagreb (1981.-1989.)

Srednja škola: Elektrotehnička škola Ruđer Bošković, Zagreb (1989.-1993.)

Dodiplomski studij: Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb (1994.-2001.)
Fizički odsjek, smjer dipl. injž. fizike

Diplomski rad: 'Istraživanje površina i slojevitih filmova raspršenjem X-zračenja pod malim kutem', 15. 7. 2001., mentor dr. sc. Ognjen Milat

Poslijediplomski studij: Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb (2002.-2009.)
Fizički odsjek, smjer Fizika čvrstog stanja

Radno iskustvo

31. 8. 2001. - znanstveni novak, Institut za fiziku, Bijenička 46, Zagreb,
voditelj dr. sc. Ognjen Milat