Modeliranje i vizualizacija funkcija: primjena na raspršenje x-zračenja pod malim upadnim kutom u mali izlazni kut - GISAXS

Kresić, Mara

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:648597

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
MATEMATIČKI ODSJEK

Mara Kresić

MODELIRANJE I VIZUALIZACIJA FUNKCIJA: PRIMJENA NA RASPRŠENJE X-ZRAČENJA POD MALIM UPADNIM KUTOM U MALI IZLAZNI KUT - GISAXS

Diplomski rad

Voditelj rada:
dr. sc. Maja Buljan

Zagreb, studeni 2017.

Ovaj diplomski rad obranjen je dana _____ pred ispitnim povjerenstvom u sastavu:

1. _____, predsjednik
2. _____, član
3. _____, član

Povjerenstvo je rad ocijenilo ocjenom _____.

Potpisi članova povjerenstva:

1. _____
2. _____
3. _____

ZAHVALA

Veliko hvala mentorici dr. sc. Maji Buljan na vremenu, strpljenju i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Hvala mojim prijateljima i kolegama koji su bili uz mene i bez kojih ovaj studij ne bi prošao ovako.

Na kraju bih se zahvalila mojoj obitelji kojoj sam stalno bila u mislima. Zahvaljujem im na strpljenju podršci i povjerenju koje su mi pružili tokom studija.

Sadržaj

Uvod……..……...……1

1. Nanočestice 2

1.1. Oblik nanočestice……...2

1.2. Efekt kvantnog zatočenja…….……..4

1.3. Prostorni razmještaj nanočestica…….……..…….5

2. GISAXS 8

2.1. GISAXS metoda……..…..8

2.2. Tragovi iona…….15

2.2.1. Modeli uređenja……...15

2.2.2. Nekorelirani ionski tragovi……..17

2.2.3. Korelirani ionski tragovi……..19

2.3. Diskusija……...21

3. Rezultati i analiza podataka 22

3.1. Rezultati fita…….22

3.2. Analiza podataka…… 27

4. Prikaz modela u programu GeoGebra 28

4.1. Prednosti alata dinamičke geometrije *GeoGebra* …….28

4.2. Prikaz modela ionskih tragova……..29

Zaključak ……....31

Bibliografija……32

Sažetak..……..34

Summary.……35

Uvod

Nanočestice se danas intenzivno istražuju, a zanimljive su radi toga što se mijenjanjem svojstava, kao što su veličina i oblik, može optimizirati ponašanje materijala, pa se za razne svrhe može dobiti točno željena kombinacija svojstava materijala [1,2]. Za potrebe današnje tehnologije istražuju se materijali od poluvodičkih nanočestica.

U nastavi fizike i dalje je nedovoljno pozornosti dano modeliranju i interpretaciji modela, kao slike stvarnosti kako ju vidi fizika u nekom stadiju svog razvoja te matematičkom modeliranju pomoću funkcija. Također, simulacija rezultata eksperimentalnih mjerenja ili njihova predviđanja daju učenicima jasan i lako razumljiv uvid u kompleksne fenomene i njihov opis matematičkim funkcijama. Matematičko modeliranje je misaono - teorijski proces izgradnje logičkih i matematičkih sustava, kao i teorijskih modela određenih objektivnih sustava [4]. Također i što vjerniji prikaz realnog problema.

U ovom radu će biti opisana primjena simulacije rezultata eksperimentalnih mjerenja u svrhu nalaženja strukturnih svojstava nanočestica. Konkretnije, cilj ovog rada je primjenom metode raspršenja x zračenja pod malim upadnim kutom u mali kut, popularnije zvanoj GISAXS (grazing incidence small angle x-ray scattering) odrediti strukturu tri materijala sastavljena od nanočestica koja se razlikuju po nekom strukturnom svojstvu. Dobiveni rezultati bit će prezentirani primjenom programa *GeoGebra* koja se koristi u nastavi, te će biti istaknute prednosti korištenja tog i sličnih programa. Alat *GeoGebra* se koristi u nastavi matematike, te ujedinjuje geometriju, algebru i analizu. Konstrukcije u *GeoGebri* sastoje se od matematičkih objekata koji mogu biti izrađeni koristeći alate i naredbe. Također je vrlo korisna jer se pri konstrukciji i crtanju mogu postaviti klizači koji omogućavaju jednostavno i brzo mijenjanje parametara ili konstanti nacrtanih funkcija ili objekata, čime se može pratiti promjena oblika i položaja u ovisnosti o određenom parametru[5]. U prvom poglavlju je opisano kako svojstva nanočestica ako što su veličina,

oblik i prostorni raspored utječu na izgled dobivenih GISAXS spektara koji će biti analizirana. GISAXS metoda je opisana u drugom poglavlju. U trećem poglavlju su rezultati analize triju GISAXS spektra.

U četvrtom poglavlju je primjenom alata dinamične geometrije *GeoGebra* prikazan oblik i prostorni raspored nanočestica u ionskom tragu za svaki od analiziranih uzoraka.

1. Poglavlje

Nanočestice

Nanočestica je čestica veličine između 1 i 100 nanometara. Od velikog su interesa za istraživanje upravo zbog toga što fizikalna svojstva nekog materijala koji sadrži nanočestice uvelike ovisi o strukturnim svojstvima koja uključuju njihov oblik, veličinu i prostorni razmještaj, koja utječu i na praktičnu primjenu tih materijala [1,2].

Jedna od metoda priprave nanočestica je korištenjem interakcije ionskog snopa sa materijalom kroz koji ion prolazi. Tijekom prolaska iona kroz materijal on postupno prenosi svoju energiju na okolinu putem dva osnovna mehanizma: sudaranje sa jezgrama atoma materijala (tkz. nuklearna zaustavna moć) i interakcijom sa elektronskim oblakom (tkz. elektronska zaustavna moć) [3]. Mi ćemo razmatrati ione kojima je interakcija sa elektronskim oblakom dominantan mehanizam predaje energije okolini. Zbog te interakcije okolina putanje iona se zagrijava, što može uzrokovati promjene materijala duž te putanje. Strukturne tvorevine koje nastaju kao rezultat te interakcije nazivaju se ionski tragovi. Jedan od vrlo čestih rezultata takve interakcije je nastajanje nanočestica uređenih linijski duž putanje (tragova) iona. Proučavanje formiranja i strukturnih svojstava takvih nanočestica je tema ovog rada.

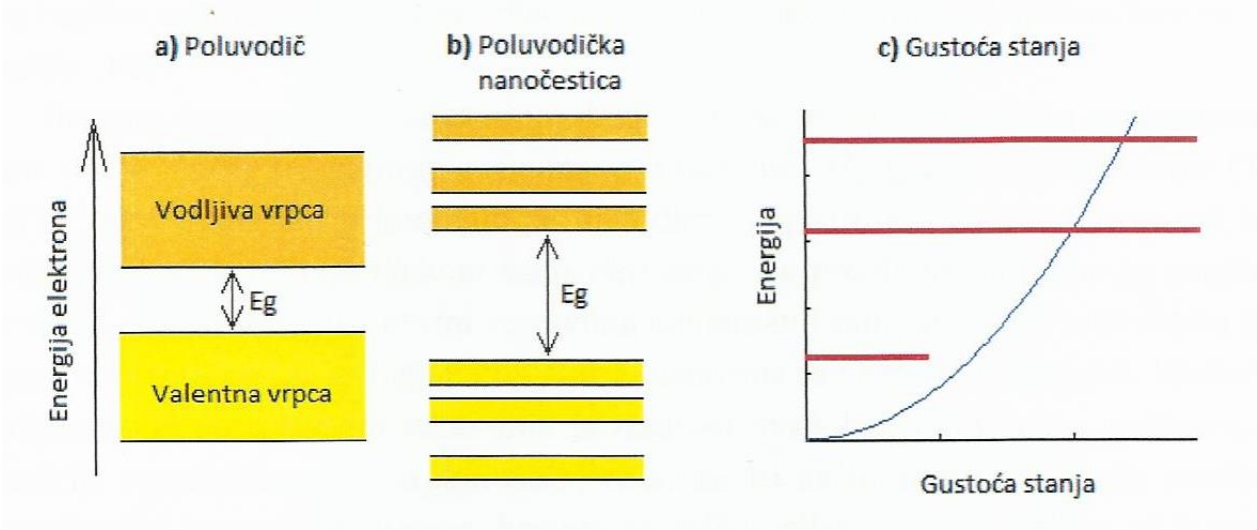
1.1. Oblik nanočestice

Općenito, nanočestice se javljaju u vrlo velikom broju raznih oblika, počevši od sferičnog, preko elipsoidalnog, zatim u obliku raznih složenijih geometrijskih tijela kao i vrlo kompleksnih oblika. Nanočestice nastale tijekom interakcije s ionskim snopom najčešće imaju sferoidalan i elipsoidalan oblik, te ćemo se koncentrirati na takve oblike nanočestica.

1.2. Efekt kvantnog zatočenja

Efekt kvantnog zatočenja opisuje promjene u elektronskoj strukturi nanočestica sa smanjenjem njihove veličine.

Osnovna ideja ovog efekta je zatočenje nosilaca naboja unutar nanočestice koja se može promatrati kao beskonačno duboka potencijalna jama. Na dovoljno malim dimenzijama prestaje vrijediti aproksimacija gibanja elektrona u beskonačno dugom periodičnom potencijalu. Kad elektron ostane zatočen u nanočestici, možemo aproksimirati da se on nalazi u beskonačno dubokoj potencijalnoj jami. Gustoća stanja iz kontinuirane prelazi u kvantiziranu, kao i energetski nivoi [6]. Što je prikazano na Slici 1.1.



Slika 1.1: Shematski prikaz energetskih nivoa i gustoće stanja u poluvodiču i poluvodičkoj nanočestici. a) energetski nivoi u poluvodiču, b) energetski nivoi u nanočestici istog poluvodiča, energetski procijep E_g se povećava, c) gustoća stanja energije za poluvodič (plavo) i za poluvodičku nanočesticu (crveno).

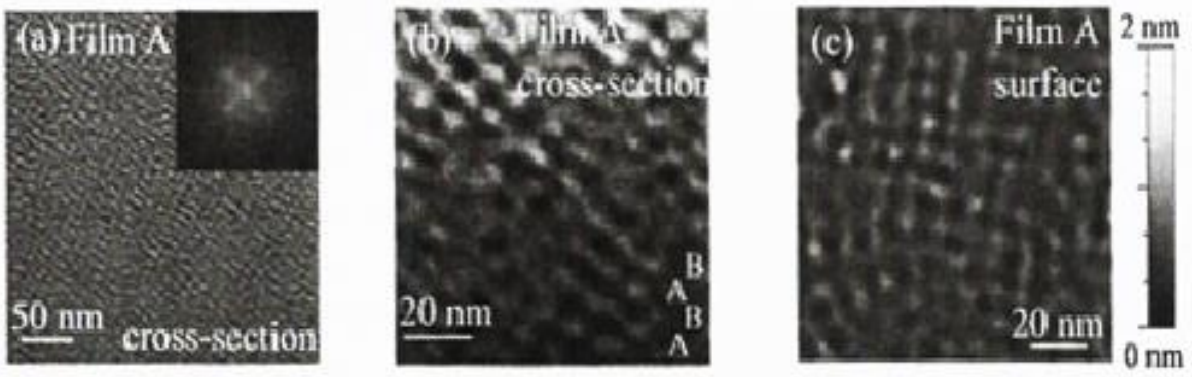
Sa slike se vidi da energijski procijep E_g postaje veći, i što je posebno zanimljivo on ovisi o veličini nanočestice. To znači da se promjenom veličine nanočestice mogu mijenjati bitna svojstva materijala kao što je energetski procjep. Također dolazi do promjene nekih drugih

svojstava kao što je talište, a radijativno vrijeme života nekih optičkih pobuđenja se mijenja i do 4 reda veličine[1].

Efekt se može klasificirati u tri skupine: slabo, srednje i jako zatočenje. Ovisi o odnosu veličine nanočestice i Bohrovog radijusa ekscitrona u danom materijalu. Jaka zatočenja se javljaju kada je veličina nanočestice manja od radijusa ekscitrona. Kod poluvodičkih nanočestica efekt se pojavljuje već za relativno velike čestice u odnosu na izolatore i metale. Posebno jak efekt kvantnog zatočenja pokazuje germanij . Zbog toga se poluvodičke nanočestice veličine nekoliko nanometara nazivaju i kvantnim točkama.

1.3. Prostorni razmještaj nanočestica

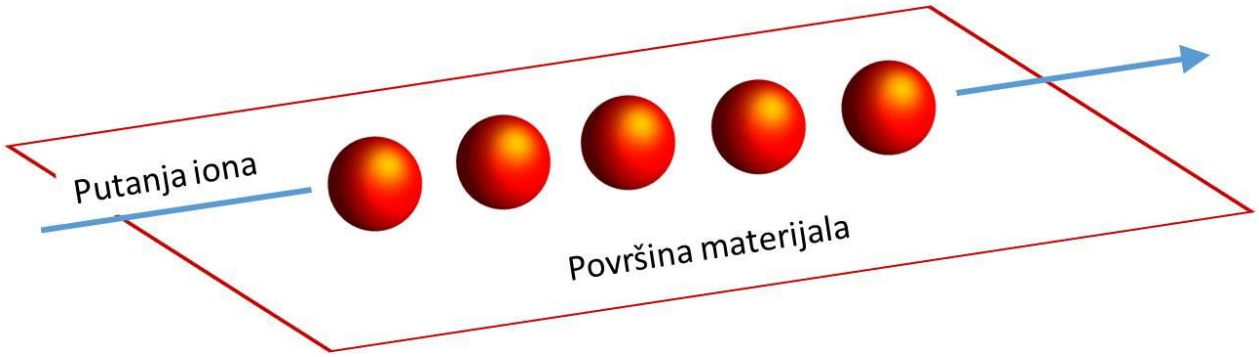
Velika koncentracija nanočestica omogućava izradu uređaja vrlo malih dimenzija i vrlo velike efikasnosti. Razna fizička svojstva materijala ponajviše ovise o prostornoj gustoći i homogenosti razmještaja nanočestica. Za praktičnu primjenu nanočestica ili za opažanje nekog efekta kvantnog zatočenja iznimno je važno imati nanočestice što homogenije veličine te nanočestice pravilno raspoređene u prostoru, tj. nanočestice superrešetke [7-9]. Zbog toga su metode priprave nanomaterijala koje vode do pravilnog prostornog uređenja nanočestica vrlo cijenjene.



Slika 1.2: Primjeri samouređene strukture germanijevih nanočestica istog uzorka različitog povećanja [10]

Posebno su korisne metode koje su bazirane na efektu samo-uređenja, tj. spontane formacije prostorno-uređenih nanočestica prilikom izrade samog materijala. Jedna od takvih metoda je samouređenje potaknuto površinskim efektima koje nastaje prilikom rasta višeslojnih tankih filmova [11, 12]. Na Slici 1.2. može se uočiti pravilna raspodjela nanočestica u uzorku. Zbog toga su one od posebnog su interesa za istraživanje.

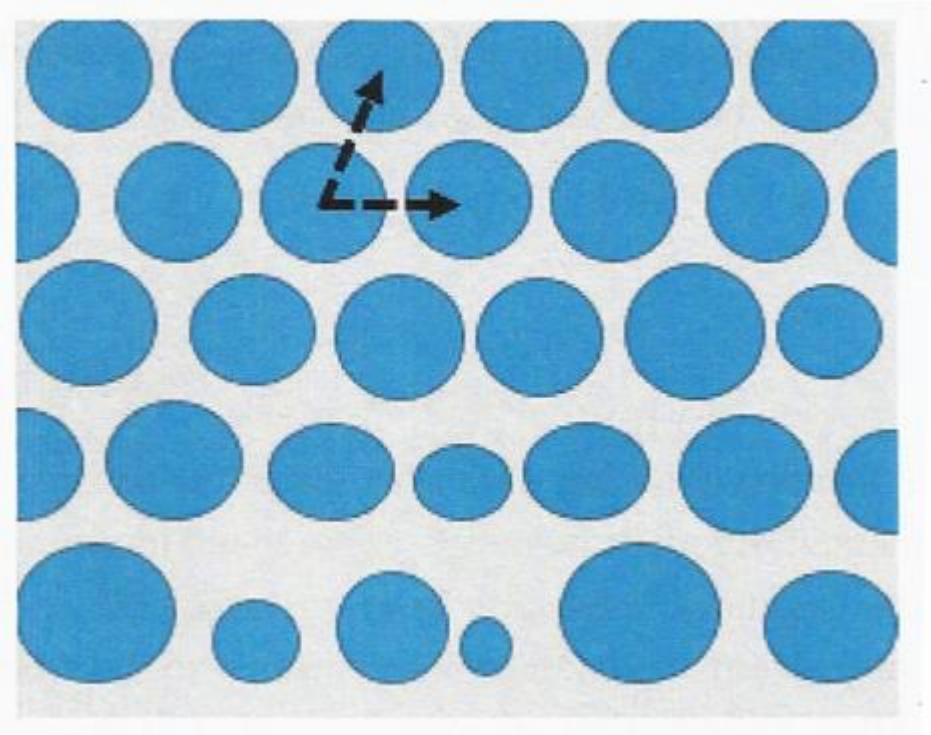
Osim toga pravilno uređenje može nastati i tijekom formacije nanočestica putem interakcije ionskog snopa sa materijalom [11]. Najčešće ion uzrokuje lokalno zagrijavanje zbog čega se formiraju nanočestice duž putanje iona. Ukoliko se nanočestice formiraju na dijelu pravocrtnog puta iona, onda su one pravilno uređene u linije duž ionskih tragova, što je prikazano na Slici 1.3. U ovom radu pažnja će biti posvećena analizi kvalitete prostorne uređenosti nanočestica formiranih interakcijom ionskih snopova sa površinskim slojem materijala.



Slika 1.3: Shematski model formiranja nanočestica duž putanje iona na površini materijala

Zbog samouređenja koje se događa pri procesu deponiranja tankih slojeva materijala dolazi do spontane homogenizacije raspodjele i veličine nanočestica, tako da su nanočestice svakog sljedećeg sloja sve pravilnije raspoređene te tvore superrešetku. Položaj nukleacijskog centra nanočestice u gornjem sloju nalazi se iznad praznine u prethodnom sloju [13]. Što se nanočestice svakog od slojeva pravilnije raspoređene, to će veličina nanočestica biti homogenija, a struktura materijala pravilnija. Na Slici 1.4. plave točke

predstavljaju nanočestice, a siva podloga matricu u kojoj se nalaze. Može se uočiti da prvi (donji) sloj ima veće nepravilnosti, a svaki sljedeći je sve uređeniji. U gornjim slojevima prikazani su i primitivni vektori superrešetke. Siva boja predstavlja matricu u kojoj se nanočestice nalaze. U realnim materijalima za visoku razinu uređenja je potrebno više od pet slojeva. Što su nanočestice pravilnije raspoređene u prostoru svojstva tog materijala su bolje određena i stabilnija. Pravilno uređenje uzrokuje pojavu dodatnih elektronskih vrpci. Tako dobivene strukture se primjenjuju u elektronici, kvantnoj i nelinearnoj optici, medicini i drugim područjima znanosti.



Slika 2.3: Spontana homogenizacija raspodjele i veličine nanočestica.

2. Poglavlje

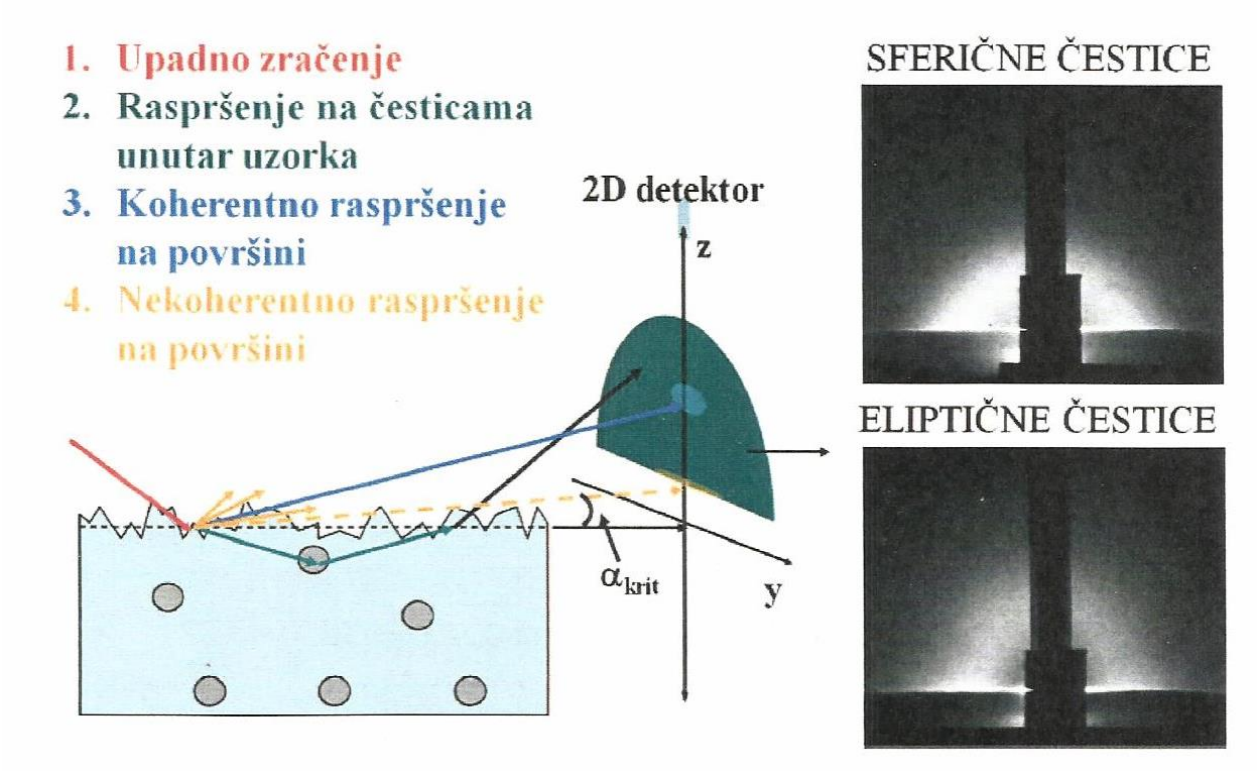
GISAXS

2.1. GISAXS metoda

Raspršenje x-zraka pod malim kutom uz vrlo mali upadni kut – GISAXS (*eng. Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*) je ne destruktivna eksperimentalna metoda koja služi za ispitivanje strukturnih svojstava tankoslojnih materijala [13-15]. Primjenom ove metode moguće je dobiti podatke o obliku čestice, prosječnoj veličini, raspodjeli i prosječnoj udaljenosti među česticama. Nadalje, volumnom udjelu čestica unutar uzorka, hrapavosti površine te dubinsku raspodjelu tih svojstava u tankom površinskom sloju s dubinskim razlučivanjem do nekoliko desetaka nanometara .

Jedna od prednosti ove metode je statistički usrednjena informacija s velikog dijela uzorka. To je prednost posebno u odnosu na mikroskopske tehnike koje daju informacije sa relativno malog broja nano-objekata. Kod metode GISAXS dobivena informacije sadržana u jednom mjerenju obično sadrži prosjek od više milijuna nano-objekata, dok je kod mikroskopskih metoda taj broj znatno manji. Druga pogodnost ove tehnike je površinska osjetljivost. Ona se zasniva na efektu potpunog odbijanja X-zraka. Kad upadna zraka pada na uzorak pod kritičnim kutom, refraktirana zraka putuje kroz uzorak paralelno površini. Povećanjem upadnog kuta moguće je kontrolirati dubinu prodiranja upadnog zračenja na uzorak, čime se dobivaju podaci o strukturi uzorka do željene dubine. Time se može ispitati hrapavost površine uzorka i struktura čestica unutar uzorka [15,16]. To je posebno važno kod analize tankih filmova ili objekata na samoj površini nekog materijala.

Princip metode GISAXS i primjer dvaju dvodimenzionalnih (2D) spektara raspršenja na implantiranim nanočesticama prikazan je na slici 2.1.1.



Slika 2.1.1: GISAXS raspršenje na implantiranim nanočesticama

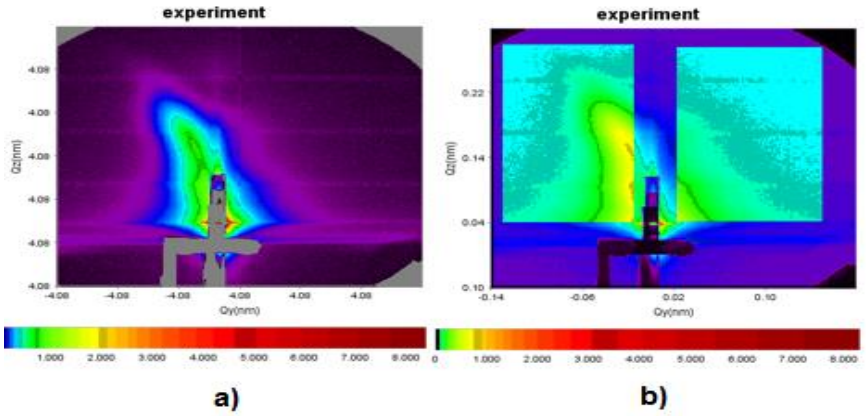
Na slici je crvenom bojom označeno upadna zraka zračenja valne duljine λ, u rasponu $0.5 - 2$ Å, tj. X-zračenje valnog vektora $\overrightarrow{k_i}$. Vidljivo je da se samo zračenje dijeli na više dijelova. Refraktirani i reflektirani dio te raspršenje.

Zbog prelaska u sredstvo različitog indeksa loma jedan dio upadnog zračenja se lomi, odnosno refraktira. Na Slici 2.1.1**.** je označen zelenom bojom.

Refraktirana zraka unutar uzorka nastavlja putovati sredstvom dok se ne rasprši na nekoj od nanočestica. Tako se formira slika raspršenja koja se, nakon što zraka ponovno izađe iz uzorka, snima zajedno s ostalim doprinosima na dvodimenzionalnom (2D) detektoru koji je postavljen okomito na smjer upadne zrake.

Zbog hrapavosti površine i heterogenosti uzorka (nanočestice su različite gustoće od okolne matrice) dolazi do nekoherentnog raspršenja na površini u svim smjerovima. Na Slici 2.1.1. je označeno žutom bojom.

To zračenje uzrokuje dva efekta. Prvi efekt je pozadinski šum koji se u analizi GISAXS spektara lako otkloni, a drugi je pojava Yoneda maksimuma [16]. Budući da je koherentno raspršeno zračenje na površini najvećeg intenziteta nije poželjno na detektoru jer bi došlo do brzog prezasićenja detektora i nemogućnosti mjerenja. Zbog toga se duž spekularne osi ($y-$os) postavlja apsorber koji onemogućava prodor tog dijela zračenja do detektora. Na primjerima GISAXS spektara koji se mogu vidjeti na Slici 2.1.1. u desnom gornjem i donjem kutu uočavamo tamnu liniju duž donjeg dijela spekularne osi. Prilikom obrade GISAXS spektra odabire se takozvano područje interesa, u daljnjem tekstu RIO (*eng. Region of interest*), koje ne uključuje dio slike oko spekularne osi i područje ispod $x-$osi zbog ograničenosti modela. Primjer ROI za jedan od analiziranih spektara je prikazan na Slici 2.1.2. b.



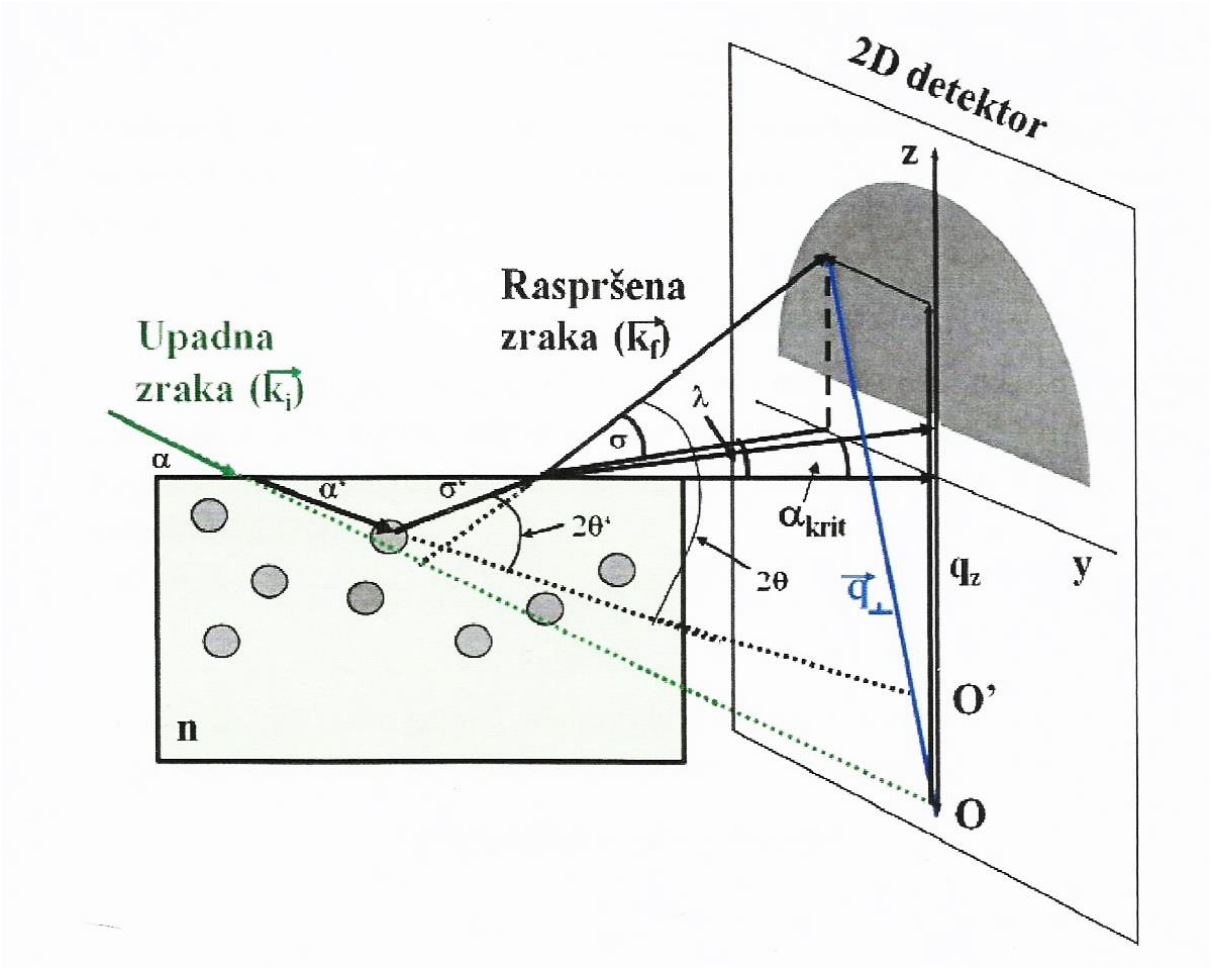
Slika 2.1.2: a) Slika GISAXS spektra, b) RIO – područje unutar svijetloplavih pravokutnika s lijeve i desne strane spektra.

Geometrija formiranja GISAXS spektra može se vidjeti na slici 2.1.3.

Indeks loma za X-zrake ima sljedeći oblik:

$$n = 1 - \delta - i\beta \tag{2.1}$$

gdje δ ovisi o gustoći materijala, a β opisuje apsorpciju zračenja u materijalu. Odnos kutova između upadne zrake i površine, α, te između refraktirane zrake i površine, α', dan je



Slika 2.1.3: Geometrija GISAXS raspršenja

Snellovim zakonom:

$$\frac{\cos\alpha}{\cos\alpha'} = \frac{n}{n_0} \tag{2.2}$$

n_0 je indeks loma koji se odnosi na sredstvo iz kojeg zraka upada na uzorak, a n se odnosi na indeks loma sredstva u koji se zraka transmitira. Nakon raspršenja zrake na nanočestici unutar uzorka, raspršena zraka $\overrightarrow{k_f}$ ide do površine pod kutom σ', a nakon izlaska iz sredstva pod kutom σ do detektora.

Zbog refrakcije ulazne i izlazne zrake javljaju se tri efekta:

1) Skaliranje valnog vektora

   U eksperimentu se na detektoru mjeri intenzitet kao funkcija kuta raspršenja 2θ. Kut raspršenja se definira kao kut između upadne $\overrightarrow{k_i}$ i izlazne zrake $\overrightarrow{k_f}$. Kut raspršenja unutar sredstva $2\theta'$ je kut između ulazne i izlazne zrake ali unutar sredstva i razlikuje se od kuta 2θ. Cilj je prikazati intenzitet raspršenja kao funkciju kuta $2\theta'$, tj. raspršenje bez efekta refrakcije. Veza između valnog vektora i kuta raspršenja dana je relacijom

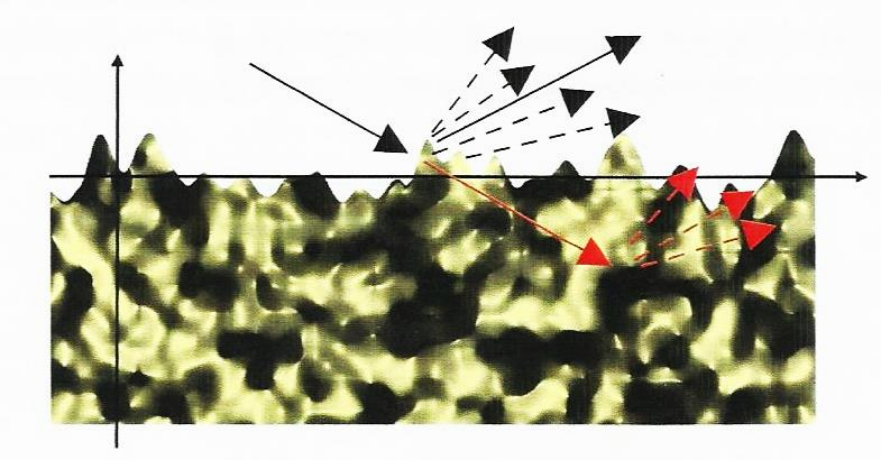
$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \tag{2.3}$$

2) Transmisija kroz površinu

   Opisuje se Fresnelovim koeficijentom transmisije T_F, koji daje omjer intenziteta ulazne i transmitirane zrake. Za idealno glatku površinu vrijedi:

$$T_F = \left(\frac{2n \sin\sigma'}{n_0 \sin\sigma + n \sin\sigma'} \right)^2 \tag{2.4}$$

   Shematski prikaz realnog uzorka hrapave površine prikazan je na Slici 2.1.4. Upadno zračenje se raspršuje na površinskim i podpovršinskim nehomogenostima u svim smjerovima, pa kod realnih hrapavih površina koeficijent transmisije ovisi o hrapavosti.



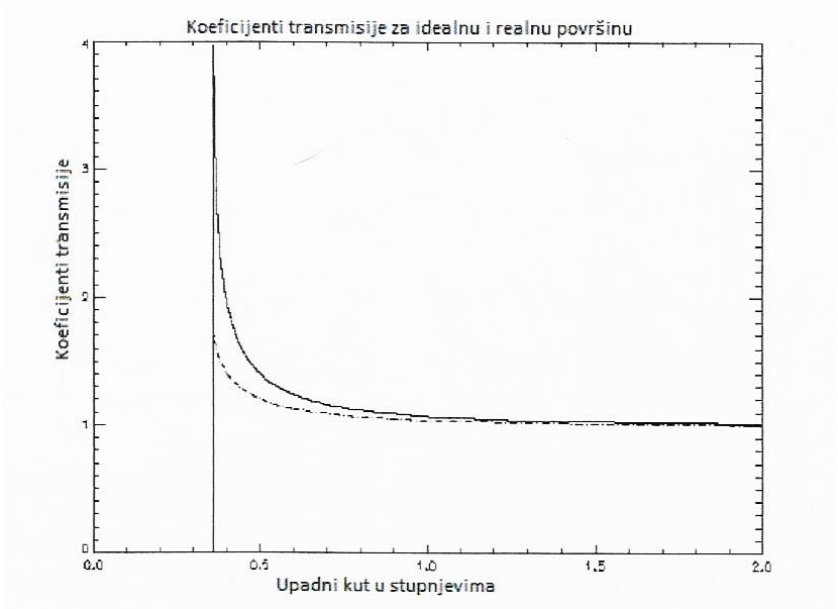
Slika 2.1.4: Shematski prikaz realnog uzorka

Hrapavost površine uzorka opisana je koeficijentom hrapavosti ξ [16].

$$\widetilde{T_F} = T_F \cdot e^{\frac{1}{2}(k_o - k_1)^2 \xi^2} \tag{2.5}$$

$$k_0 = k_f' \sin\sigma', \qquad k_1 = k_f \sin\sigma$$

Graf ovisnosti koeficijenta transmisije o upadnom kutu σ' za idealnu i realnu površinu s koeficijentom hrapavosti $\xi = 0.5\text{nm}$ prikazan je na slici 2.1.4. Ovdje se koeficijent definira kao omjer ulazne, naspram izlazne zrake, pa se kreće između 1 i ∞.



Slika 2.1.4: Koeficijent transmisije za idealnu (puna linija) i realnu (isprekidana linija) površinu.

3) Apsorpcija intenziteta unutar sredstva:

   Intenzitet zračenja I nakon prolaska refraktiranog snopa intenziteta I_0 do dubine D dan je izrazom:

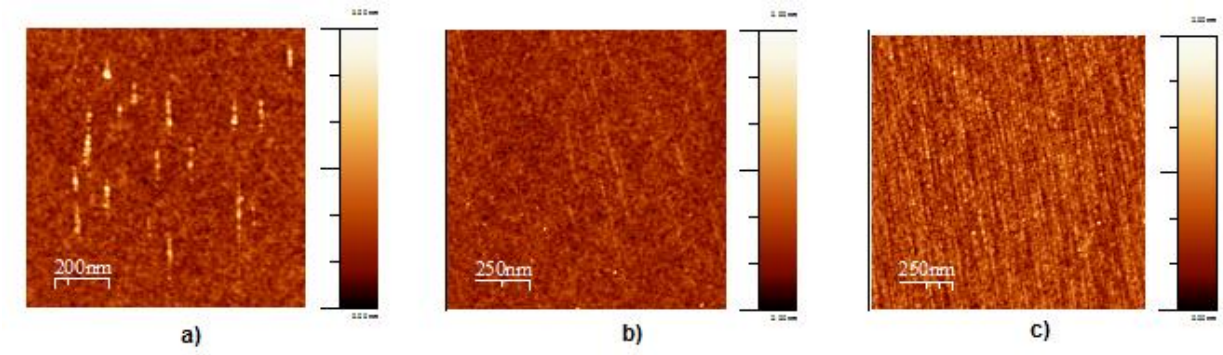
$$I = I_0 \int_0^D e^{-\mu\left(\frac{1}{\sin\alpha'}+\frac{1}{\sin\sigma'}\right)} dz \tag{2.6}$$

   gdje je μ linearni koeficijent apsorpcije, povezan s imaginarnim dijelom indeksa loma β (2.1) preko relacije:

$$\mu = \frac{4\pi\beta}{\lambda} \tag{2.7}$$

2.2. Tragovi iona

Interakcijom s elektronskim oblakom nanočestice ion gubi energiju. Posljedica te interakcije je formacija traga iona duž njegove putanje. Na slici 2.2.1. prikazane su slike mikroskopom atomskih sila (MAS), snimke tri različita uzorka. Strukture vidljive na slici su nastale iradijacijom Ge+ITO tankog filma različitim tipovima iona, različitih strukturnih svojstava [17].



Slika 2.2.1: MAS slike uzoraka korištenih u obradi GISAXS metodom a) 23 MeV I^{6+}, doza 20 tragova/m^2, b) 15 MeV Si^{4+},doza 20 tragova/m^2 c) 15 MeV Si^{4+}, doza 350 tragova/m^2

Ovisno o gustoći tragova, te energiji i vrsti iona, tragovi vidljivi na Slici 2.2.1. se razlikuju po duljini, strukturi i međusobnoj udaljenosti. Ovisno o svojstvima materijala i iona, mogu se pojaviti tragovi različitih struktura i međusobnog uređenja. U idućem poglavlju razmotrit ćemo razne modele uređenja.

2.2.1.Modeli uređenja

Pretpostavljamo da se tragovi ionskog zračenja mogu dobro matematički opisati modelom parakristalne rešetke. Uređenje nanočestica nastalih ozračivanjem opisujemo je sa n vektora

($\boldsymbol{a}_1 - \boldsymbol{a}_n$). Oni opisuju položaje nanočestica u idealnoj rešetci nastaloj ozračivanjem. Naravno, u realnom slučaju uvijek postoje odstupanja od idealnih položaja, koja se opisuju parametrima $\sigma_1^{x,y,z} - \sigma_n^{x,y,z}$. Broj parametara potrebnih za potpun opis sustava ovisi o uređenju nanočestica u uzorku.

Osnovni vektori se definiraju na sljedeći način:

$$\boldsymbol{a}_1 = \left[\mathrm{a}_1^x, \mathrm{a}_1^{\mathrm{y}}, \mathrm{a}_1^{\mathrm{z}}\right] \tag{2.8}$$

$$\boldsymbol{a}_2 = \left[\mathrm{a}_2^x, \mathrm{a}_2^{\mathrm{y}}, \mathrm{a}_2^{\mathrm{z}}\right] \tag{2.9}$$

$$\boldsymbol{a}_3 = \left[\mathrm{a}_3^x, \mathrm{a}_3^{\mathrm{y}}, \mathrm{a}_3^{\mathrm{z}}\right] \tag{2.10}$$

Za opis odstupanja koriste se tri modela uređenja:

1. Dugodosežno uređenje – LRO (*long range ordering*)
2. Kratkodosežno uređenje – SRO (*short range ordering*)
3. Nasumično uređenje – RO (*random ordering*)

Glavna razlika ovih modela je sljedeće:
Idealna pozicija nanočestica je preddefinirana za LRO model, dok realna pozicija nanočestica fluktuira oko tih pozicija.

Za SRO preddefinirana je udaljenost između dvije nanočestice, ali ne i njihova pozicija. Položaj nanočestice s indeksom n se tada definira u odnosu na nanočesticu s indeksom $n-1$. To dovodi do toga da se faktor odstupanja povećava udaljavanjem od promatrane nanočestice.
Na kraju, za RO model nije definiran niti položaj pojedinih nanočestica niti udaljenost među njima, položaji su nasumični
Pozicija $n-$ te nanočestice za ova tri modela dana je sa:

$$\boldsymbol{R}_n^{LRO} = \boldsymbol{na} + \boldsymbol{\delta}_n = na + D_n^{LRO} \tag{2.11}$$

$$R_n^{SRO} = n\boldsymbol{a} + \sum_{j=1}^{n} \delta_j = an + D_n^{SRO} \tag{2.12}$$

$$R_n^{RO} = \delta_n = D_n^{RO} \tag{2.13}$$

gdje je δ_n vektor odstupanja $n-$ te nanočestice.

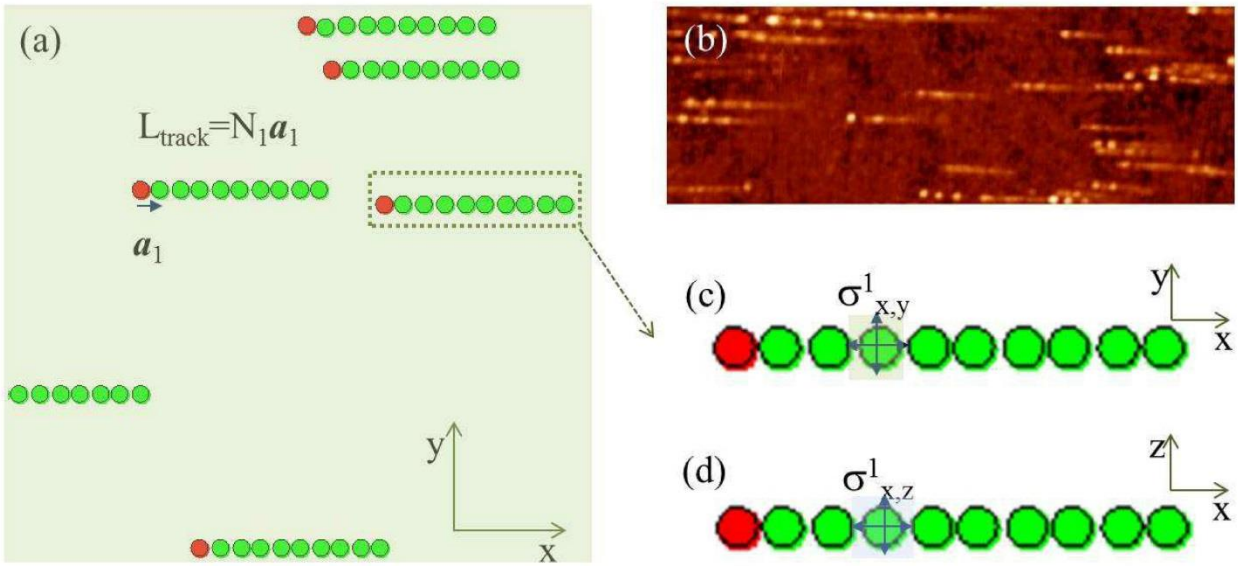
Kada je raspored nanočestica opisan koristeći neki od navedenih modela, te znamo njihov oblik određuje se raspodjela GISAXS intenziteta. Detalji modela i izrazi za ukupan GISAXS intenzitet mogu se naći u radu [18]. Osim o prostornom rasporedu nanočestica, GISAXS intenzitet ovisi i o njihovom oblik, te analizom GISAXS podataka dobivamo parametre koji određuju veličinu oblik i prostorni razmještaj nanočestica.

U nastavku su opisana tri osnovna modela prostornog razmještaja nanočestica koji su korišteni u ovom radu.

2.2.2. Nekorelirani ionski tragovi

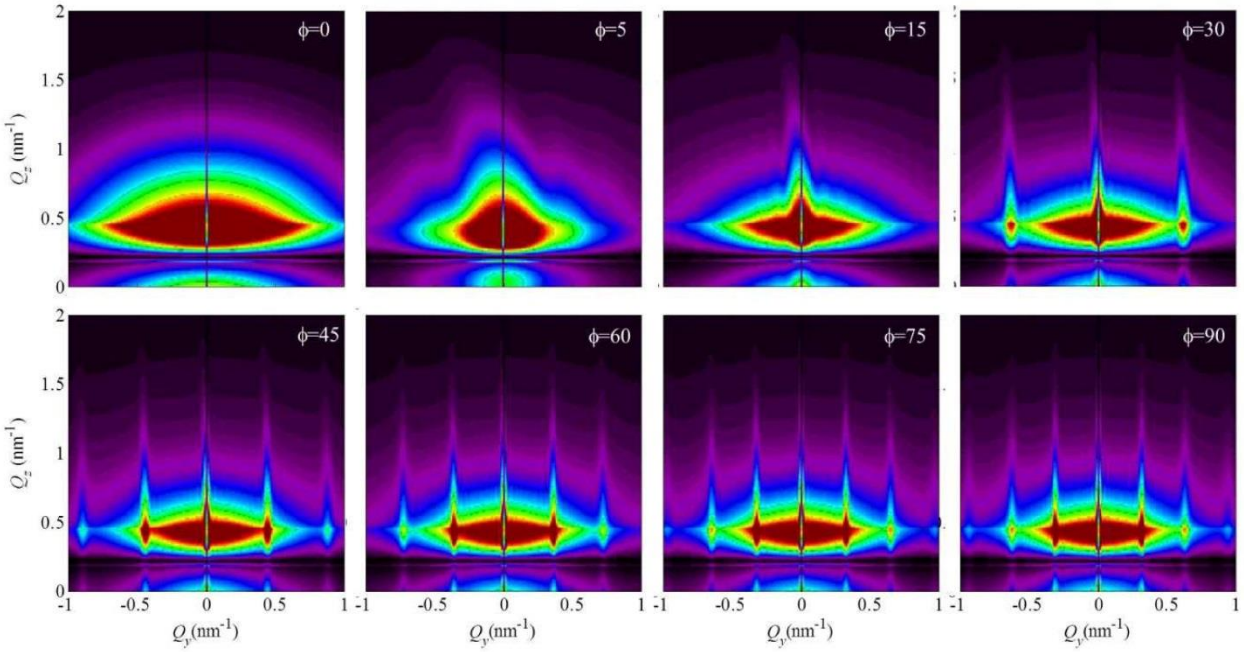
Osnovna pretpostavka ovog modela je da pojedinačni tragovi nisu ni na koji način međusobno korelirani. Svaki trag se sastoji od N_1 nanočestica međusobno udaljenih za vektor a_1. Izgled takvih tragova u idealnom slučaju može se vidjeti na Slici 2.2.4 (a), dok je na Slici 2.2.4.(b) prikazan izgled takvih tragova snimljen metodom MAS. Na slici se vide izolirani tragovi sa dobro definiranim nanočesticama.

Odstupanja položaja nanočestica od idealnih opisana su parametrima $\sigma_1^{x,y,z}$, koji su shematski prikazani na Slici 2.2.4 (c). GISAXS spektar nekoreliranih ionskih tragova je dobiven zračenjem eksperimentalnog uzorka I^{6+} ionima snage $23\mathrm{MeV}$, malom dozom od 20 tragova po $\mu\mathrm{m}^2$.



Slika 2.2.4: Nekorelirani tragovi iona. Pozicija svakog od tragova (određena crvenim krugom) je slučajna. Razmak između susjednih nanočestica u tragu je određen s $|\boldsymbol{a}_1|$, broj nanočestica u tragu N_1.

Simulacije GISAXS spektra sa površine prekrivene nekoreliranim tragovima prikazane su na Slici 2.2.5. Kut ϕ označava kut između x-zrake i smjera traga. Zbog usmjerenosti tragova i uređenja nanočestica unutar njih izgled GISAXS spektra jako ovisi o kutu ϕ . Za kut $\phi = 0°$ vidimo samo doprinos oblika nanočestica, dok se za druge kutove vide i doprinosi uređenja nanočestica unutar traga. Oni se pojavljuju u obliku maksimuma intenziteta koji se vide sa strana, simetrično $Q_y = 0$. što je kut ϕ veći to se ti maksimumi bolje vide jer se smjer x-zraka postavlja sve više okomito na smjer ionskog traga. Naravno, za pravi kut ($\phi = 90°$) periodičnost unutar traga se najbolje vidi.

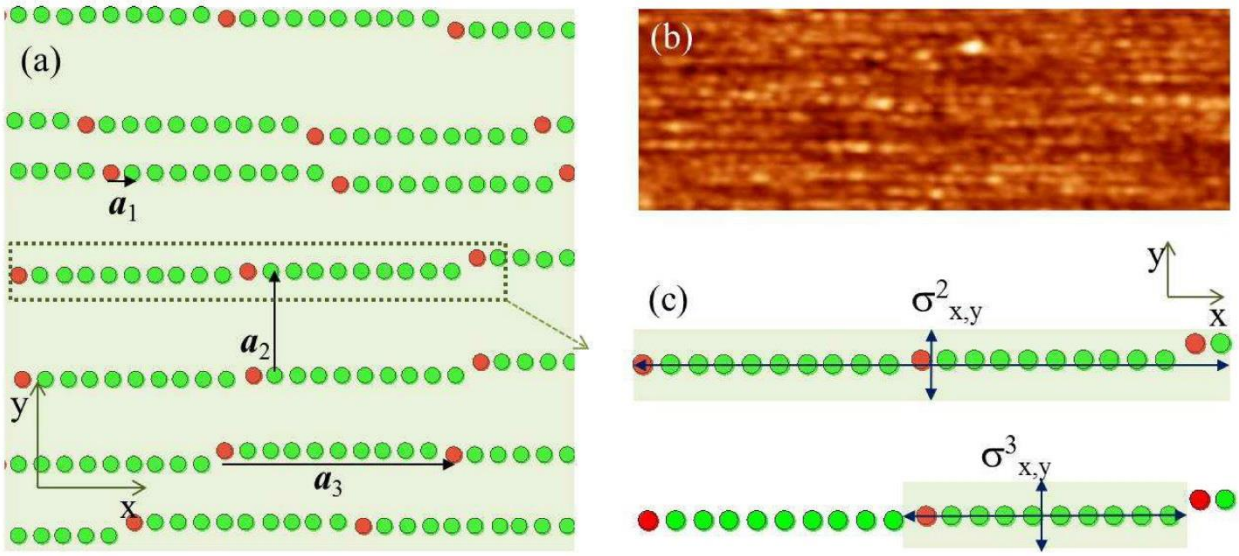


Slika 2.2.5. Ovisnost GISAXS raspodjele intenziteta o kutu ϕ za nekorelirane tragove iona [18]. Detalji simulacije se mogu naći u citiranom znanstvenom radu.

2.2.3. Korelirani ionski tragovi

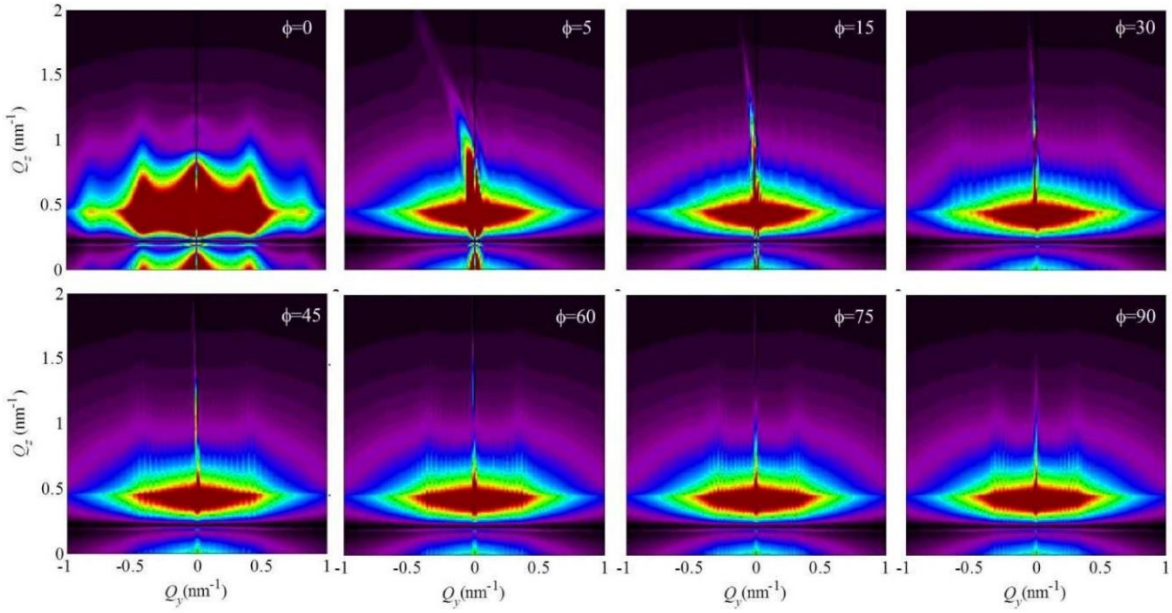
Ovaj model opisuje raspored nanočestica formiranih nakon iradijacije površine uzorka visokom dozom iona, što dovodi do preklapanja tragova iona.

To preklapanje u nekim slučajevima uzrokuje samouređenje nanočestica na površini uzorka, pa ionski tragovi dobivaju određene karakteristike. Nanočestice su uređene unutar traga (predstavlja smjer *x*) s periodom $\boldsymbol{a_1}$, dok je period susjednog traga u *y* smjeru dan vektorom $\boldsymbol{a_2}$. Zbog preklapanja tragova uvodi se i treći period ($\boldsymbol{a_3}$) koji opisuje periodično ponavljanje tragova u *x* smjeru, što je vidljivo na Slici 2.2.6. (a). MAS slika površine ozračenog materijala je prikazana na slici 2.2.6. (b). Odstupanja od idealnih položaja opisana su parametrima $\sigma_{1-3}^{x,y,z}$. σ_1 je opisan u prethodnom modelu, a $\sigma_{2,3}$ su označeni na Slici 2.2.6.(c).



Slika 2.2.6: Korelirani tragovi iona. (a) model idealnog uređenja u parakristalnu rešetku, (b) MAS slika površine Ge+ITO tankog filma ozračenog visokom dozom Xe iona, (c) prikaz parametara neuređenja

Simulacija GISAXS spektara za korelirane ionske tragove pri raznim kutovima ϕ prikazane su na Slici 2.2.7. Sa slike se može vidjeti da se za kut $\phi = 0°$ pojavljuje maksimumi sa strana, simetrično $Q_y = 0$. Ti maksimumi potječu od postojanja korelacije, tj. periodičnosti, među susjednim tragovima iona. uz nju, naravno postoji i periodičnost položaja nanočestica unutar svakog traga, što je opisano u prethodnom modelu. Ta periodičnost uzrokuje dodatne maksimume u GISAXS spektrima koji su vidljivi za kut $\phi > 0°$.



Slika 2.2.7: Ovisnost GISAXS raspodjele intenziteta o kutu ϕ za korelirane tragove iona. Detalji simulacije se mogu naći u [18].

2.3. Diskusija

Koristeći gore navedene modele moguće je dobiti strukturne parametre nanočestica unutar tragova dobivenih ozračivanjem ionskim snopom. Da bi se to realiziralo potrebno je provesti prilagodbu parametara modela eksperimentalnim podacima, što se radi procesom fitiranja. No, važno je napomenuti da se procedura fita treba provoditi sa dozom opreza jer se u fitu koristi veći broj parametara. Zbog toga je moguće dobiti netočne vrijednosti parametara uz relativno dobar fit. Kako bi se to izbjeglo vrlo je važno odabrati odgovarajući model te je korisno imati u vidu prihvatljive granice za svaki od potrebnih parametara. Korisno je i unaprijed znati oblik nanočestica i približno njihovu veličinu. U tu svrhu se za svaki uzorak radi dodatna MAS slika, pomoću koje se lakše može provjeriti točnost fita.

3. Poglavlje

Rezultati i analiza podataka

U ovom poglavlju analizirana su tri različita uzorka nanočestica. Uzorci su pripremljeni ozračivanjem Ge+ITO površine ionima. Detalji priprave uzorka prikazani su i Tablici 3.1.

Uzorak	Ion	Energija	Doza
1.	Si^{4+}	15 MeV	350 tragova/μm^2
2.	Si^{4+}	3 MeV	350 tragova/μm^2
3.	I^{6+}	23 MeV	20 tragova/μm^2

Tablica 3.1. Detalji priprave analiziranih uzoraka

Prva dva uzorka ozračena su ionima sa visokim brojem tragova po jedinici površine. Zbog toga kod ovih uzoraka očekujemo pojavu koreliranih ionskih tragova, te koristimo taj model za njihovu GISAXS analizu. Ioni korišteni za ozračivanje razlikuju se po energiji, te za prvi uzorak očekujemo stvaranje dužih tragova sa većim nanočesticama. Zadnji uzorak je ozračen vrlo niskom dozom, te se očekuje pojava nekoreliranih ionskih tragova.

Za svaki od uzoraka analizirana su po dva GISAXS spektra korištenjem *GISAXStudio* programa [18]. Uz svaki od dva uzorka prikazana je i mikroskopska slika koja olakšava traženje stvarnih parametara pri prilagodbi modela GISAXS raspršenja.

3.1. Rezultati fita

Za svaki od tri uzorka obrađuju se dva GISAXS spektra, za dva različita kuta ozračivanja. Najmanje dva kuta su neophodna zbog anizotropije rasporeda nanočestica. Kutovi najprikladniji za analizu su otprilike $\phi = 0°$ i $\phi = 5°$. Na slikama dolje se nalaze GISAXS spektri i popratne mikroskopske slike ionskih tragova koji su korišteni. Desno od svakog spektra nalazi se i slika GISAXS fita. GISAXS spektri za prvi uzorak snimljen je pod kutovima $\phi = -0.85°$ (1a) i $\phi = 4.5°$ (1b). Kutovi za drugi uzorak su $\phi = 0.9°$ (2a) i $\phi = 7.9°$ (2b), do su za treći $\phi = 0°$ (3a) i $\phi = 5.5°$ (3b). Manja odstupanja od ciljanih kutova (0° i 5°) se događaju zbog nemogućnosti vrlo preciznog namještanja kuta u aparaturi za snimanje GISAXS spektara.

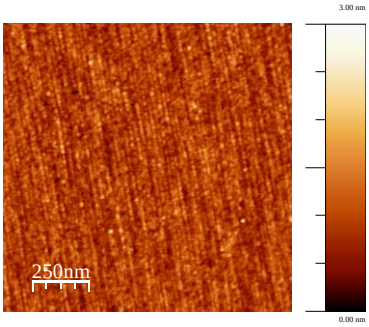
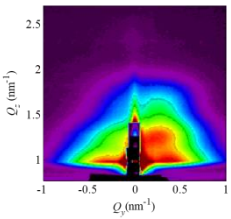
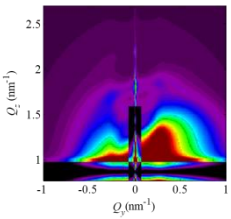
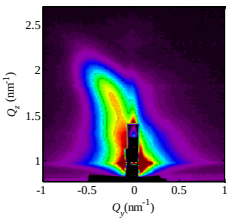
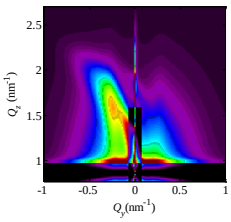
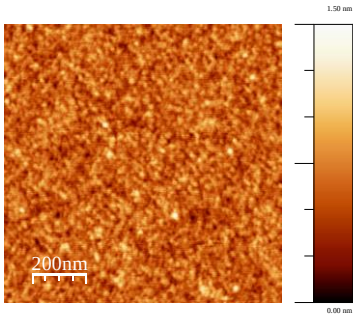
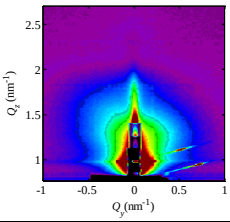
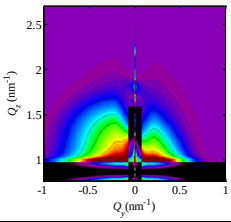
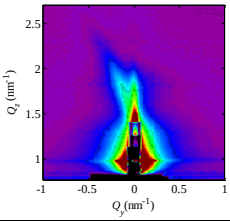
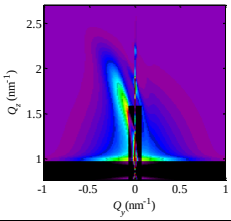
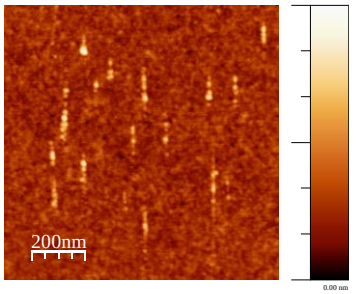
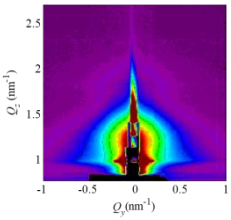
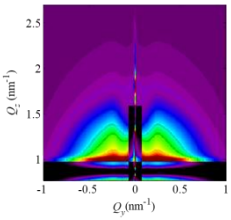
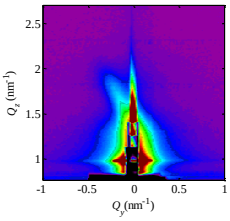
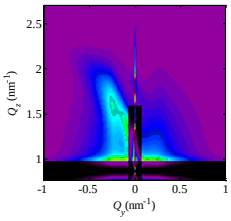
Parametri koji se dobiju ovom analizom su podijeljeni u 4 kategorije:

- Osnovni parametri fita - uključuju hrapavost površine (*sigma*), pozadinsko zračenje (bckg) i konstantu koja množi sveukupni intenzitet (c_wh). Detaljan opis ovih parametara može se naći u znanstvenom radu [18]. Također se odabire i jedan od modela GISAXS tragova: korelirani ili nekorelirani.
- Parametri modela GISAXS tragova - se odnose na parametre parakristalne rešetke $a_1 - a_n$, te broj nanočestica u tragu (N)
- Parametri odstupanja σ_{1-n}
- Parametri oblika nanočestica – uključuju parametre poluosi sfere, sferoida ili elipsoida, ovisno o obliku nanočestice R_x, R_y, R_z, te parametar γ koji opisuje širinu raspodjele veličina nanočestica.

Prilikom procesa fita za svaki spektar odabran je interval vrijednosti svakog od parametara koji bi ga najbolje prikazao. Taj proces je rađen korištenjem metode kontrole varijabli i promatranjem promjene spektra za promjenu pojedinog parametra. Nakon postavljanja

granica za svaki od parametara koji opisuju uzorak pokrenut je algoritam fita. Usrednjavanjem danih vrijednosti program je odabrao sljedeće rezultate koji nabolje opisuju analizirane GISAXS spektre.

Dobiveni parametri fita za svaki od GISAXS spektara se nalaze u tablici 3.1. Svaki od stupaca predstavlja fit jednog GISAXS spektra.

MAS snimak uzorka		GISAXS spektar	Fit
	1a		
	1b		
	2a		
	2b		
	3a		
	3b		

Tablica 3.1. prvi stupac – MAS snimka uzorka, drugi stupac - analizirani GISAXS spektri, treći stupac - slika fita

parametar/uzorak	**1**	**2**	**3**
a_1 (nm)	16.4	13.5	11.5
a_2(nm)	18.5	20.5	-
N	15	15	10
σ_1^x(nm)	13.9	7.8	7.8
σ_1^y(nm)	1.0	5.4	5.9
σ_2^x(nm)	4.1	5.6	-
σ_2^y(nm)	7.8	12.0	-
σ_3^x(nm)	35.7	24.2	-
σ_3^y(nm)	10.4	14.0	-
σ^z(nm)	0.6	0.3	0.8
R_x(nm)	3.3	2.1	3.6
R_y(nm)	2.9	2.1	3.2
R_z(nm)	1.3	1.0	1.3
em	10	13	14

Tablica 3.1: Rezultati fita

3.2. Analiza rezultata

O obliku i uređenju nanočestica u uzorcima možemo zaključiti sljedeće na temelju obrađenih GISAXS mjerenja:

Nanočestice u svim uzorcima su elipsoidalnog oblika s rasporedom i veličinama parametara koji ovise o ionima korištenim za ozračivanje.

Uzorak 1: Čestice su uređene unutar traga s periodom $a_1 = 16.4$ nm, dok je period susjednih tragova u y smjeru dan vektorom iznosa $a_2 = 18.5$ nm. Jedan trag iona sadrži 14 do 15 nanočestica.

Uzorak 2: Čestice su uređene unutar traga s periodom $a_1 = 13.5$ nm, dok je period susjednih tragova u *y* smjeru dan vektorom $a_2 = 20.5$ nm, srednji broj nanočestica u tragu je 15.

Uzorak 3: Ionski trag sadrži oko 10 nanočestica. Čestice su uređene unutar traga s periodom $a_1 = 11.5$ nm. Budući da su tragovi nekorelirani ne određujemo vektor a_2.

Najveće čestice generirane su uzorku 3, što je i očekivano jer su za taj uzorak korišteni ioni najviše energije. Dobiveni rezultati mjerenja su u skladu sa mjerenjima metodom MAS, sa razlikom što iz GISAXS podataka možemo izvući puno više podataka o uzorku. Dok iz MAS mjerenja možemo vidjeti prosječnu visinu nanočestica, njihov srednji broj u tragu te približnu udaljenost tragova, iz GISAXS podataka dobivamo puno točnije podatke za sve 3 prostorne dimenzije, to dobivamo podatke o neuređenosti sustava, tj. odstupanjima položaja nanočestica od idealnih koje bi imali u savršenoj rešetci.

4. Poglavlje

Prikaz modela u programu GeoGebra

Osuvremenjivanju nastave pomaže i praćenje razvoja tehnologije, odnosno uvođenje novih nastavnih sredstava kako bi se učenicima približila matematika i fizika, poboljšalo razumijevanje i otkrivanje matematičkih pojmova, pojava i zakonitosti. Nastavnici odabiru pojedine programe na računalu kao pomoć u nastavi. Ti programi sadrže jedan ili više matematičkih prikaza (grafičkih, simboličkih, tabličnih i drugih). To su alati dinamičke geometrije, grafički alati, tablični kalkulatori, te različiti programi koji se mogu koristiti i u poučavanju bilo kojeg drugog predmeta. Alati dinamičke geometrije imaju mogućnost lakog mijenjanja položaja nacrtanih geometrijskih objekata, pri čemu odnosi među objektima ostaju sačuvani. Najpoznatiji programi koji se koriste u našim školama su *GeoGebra* i The Geometer's Sketchpad, a prevedeni su i na hrvatski jezik [19]. Alat *GeoGebra* se koristi u nastavi matematike, te ujedinjuje geometriju, algebru i analizu. Dostupan je za besplatno preuzimanje.

4.1. Prednosti alata dinamičke geometrije *GeoGebra*

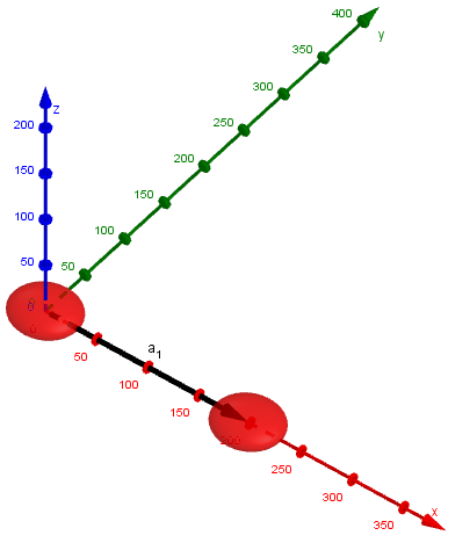
Konstrukcije u *GeoGebri* sastoje se od matematičkih objekata koji mogu biti izrađeni koristeći alate i naredbe. Možemo crtati osnovne elemente, kao što su točke, dužine, pravci i kružnice, ali i elemente sastavljene od osnovnih: mnogokute, kutove, paralele i slično, te grafove funkcija zadanih pravilom pridruživanja.

Osim konstrukcija u ravnini moguće je konstruirati krivulje i plohe u prostoru. Također je vrlo korisna jer se pri konstrukciji i crtanju mogu postaviti klizači koji omogućavaju jednostavno i brzo mijenjanje parametara ili konstanti nacrtanih funkcija ili objekata, čime se može pratiti promjena oblika i položaja u ovisnosti o određenom parametru. Takvom vizualizacijom objekata i modela učenici mogu bolje uočiti pravilnosti

te ih lakše razumjeti i zapamtiti. Primjenjujući istraživačku metodu u nastavi potičemo učenike da se više uključuju u nastavu, da samostalno istražuju i sami dođu do nekih zaključaka.

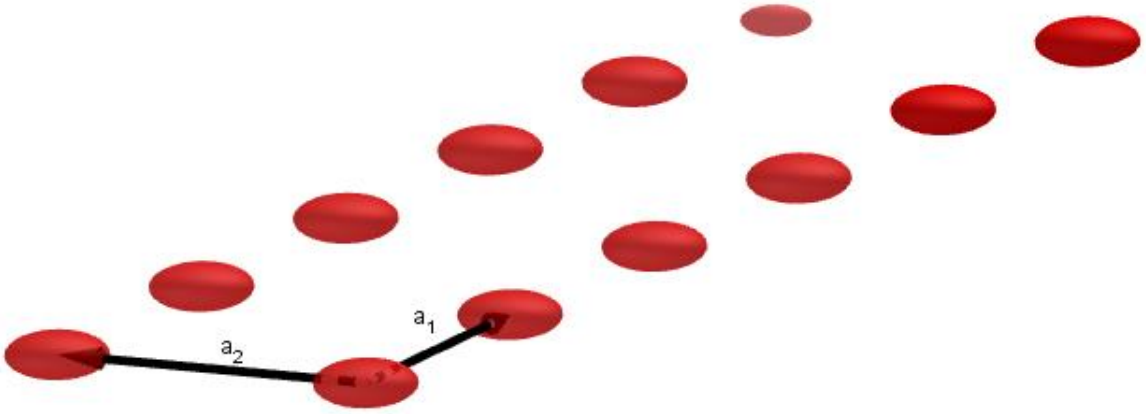
4.2. Prikaz modela ionskih tragova

U *GeoGebri* prikazan je 3D model ionskog traga nanočestica analiziranih uzorka. Trag sastavljen od dviju nanočestica dobiven je translacijom elipsoida u ishodištu s poluosima R_x, R_y i R_z za vektor a_1 (2.8) u x smjeru prikazano na slici 4.1. Svaka sljedeća nanočestica u tragu dobiva se translacijom elipsoida za vektor $(n-1)\cdot a_1$, gdje je n redni broj nanočestice u tragu.



Slika 4.2. Prikaz dviju nanočestica u tragu iona dobivenih translacijom

Za svaki od parametara vezanih uz oblik pojedine nanočestice u tragu, te vektore a_1 i a_2 su postavljeni klizači koji omogućavaju brzi i jednostavno mijenjanje njihovih vrijednosti. Na Slici 4.3. prikazan je model dvaju koreliranih tragova iona opisanih u poglavlju 2.



Slika 4.3. Model koreliranih tragova iona u programu *GeoGebra*

Zaključak

U ovom radu opisano je eksperimentalno istraživanje strukture uzoraka nanočestica metodom raspršenja X-zračenja pri malom upadnom kutu u mali izlazni kut. Opisana je metoda priprave uzoraka nanočestica ozračivanjem materijala ionima različitih doza i energija. Analizom spektara GISAXS metodom dobiveni su rezultati oblika i prostornog razmještaja nanočestica u tri uzorka, odnosno geometrija superrešetke. Možemo zaključiti da su nanočestice u svim uzorcima elipsodalnog oblika. Ova metoda analize uzoraka ima više prednosti u odnosu na druge, manje efikasne metode. No, zbog velikog broja parametara koji opisuju ovaj model procedura fita je kompleksna i potrebno ju je vršiti sa dozom opreznosti. Opisani model je prikazan u alatu dinamičke geometrije *GeoGebra* u kojem se vrlo jednostavno mogu mijenjati svi parametri povezani s grafičkim prikazom modela. Alat se koristi u nastavi matematike za vizualizaciju i analizu raznih matematičkih pojmova i objekata. Na ovaj način je pojednostavljen prikaz složenog modela.

Bibliografija

[1] Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, *Nanocrystals and Quantum Dots*. Science 271(1996), str. 933 – 937.

[2] Konchenko, A.; Nakayama, I.; Matsudu, I.; Hasegava, S.; Nakamura, Y.; Ichikawa, M. *Quantum confinement observed in Ge nanodots on an oxidized Si surface*. Phys Rev B 73(2006): 113311.

[3] Ziegler JF, Biersack JP, Littmak U. *Stopping Powers and Ranges of Ions in Matter*. Pergamon, New York (1985)

[4] Mousoulides, N.; Pittalis, M.; Christou, C.; Boytchev, P.; Sriraman, B.; Pitta, D. Mathematical Modelling Using Technology in Elementary School,

[5] D. Glasnović Garcin, Računalo u nastavi matematike, Miš, 46 (2008), 10-15.

[6] Bostedt, C. et al. *Strong quantum-confinement effects in conduction band of germanium nanocrystals*. Appl Psys Lett 84 (2004), str 4056-4058.

[7] Tersoff, J.; Teichert, C.;Lagally, M. G. *Self-Organisation in Growth of Quantum dot Superlattices*. Phys Rev Lett 76 (1996), str. 1675-1678.

[8] Springholz, G. *Three-dimensional stacking of self-assembled quantum dots in multilayer structures*. C R Physique 6(2005), str. 89-103.

[9] Buljan, M. *Svojstva poluvodičkih nanočestica u amorfnoj SiO_2 matrici*. Doktorski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet (2008).

[10] Buljan, M.; Pinto, S. R. C.; Rolo, A.G.; Sancher, M.; Gomez, M.J.M; Mücklich,S.; Bernstorff, V.; Holy; *Self-assembling of Ge quantum dots in an alumina matrix*, Phys. Rev. B 82 235407 (2010).

[11] Karlušić, M.; Bernstorff, S.; Siketić, Z.; Šantić, B.; Bogdanović-Radović, I.; Jakšić, M.; Schleberger, M.; Buljan, M. *Formation of swift heavy ion tracks on rutile TiO2 (001) surface* J. Appl. Cryst. 49, 1704 (2016).

[12] Buljan, M.; Desnica, U.V.; Dražić, G.; Ivanda, M.; Radić, N; Dubček, K.; Salamon, K.; Bernstorff, S.; Holý, V. " Formation of three-dimensional quantum dot superlattices in amorphous systems: Experiments and Monte Carlo simulations", Phys. Rev. B 79, 035310 (2009).

[13] Fantoni, M.; Tomellini, M. Film growth viewed as stochastic dot processes. J. Phys. C 17 (2005), str. R571-605.

[14] Tate Mp et al. Simulation of interpretation of 2D Diffraction Patterns from Self-Assembled Nanostructured Films at Arbitrary Angles of Incidence: from Grazing Incidence (above the critical angle) to Transmission Perpendicular to the Substrate. J. Phys. Chem. (2006) B 110:9882-9892.

[15] Buljan, M.; Radić, N.; Bernstrodd, S., Dražić, G.; Bogdanović-Radović, I.; Holy, V. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: aplication to the study of quantum dot latice. Acta Crystallographica A 68(1012), str 124-138.

[16] Sinha, S.K.; Sirota, E.B.; Garoff, S.; Stanley, H.B. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. Phys Rev B 38(1988), str. 2297-2311.

[17] Karlušić, M. Nanostripes and nanoripples in thin ITO films after grazing incidence swift heavy ion irradiation (u pripravi).

[18] M. Buljan, M. Karlušić, N. Nekić, M. Jerčinović, I. Bogdanović-Radović, S. Bernstorff, N. Radić, I. Mekterović, GISAXS analysis of ion beam modified films and surfaces, Comp. Phys. Comm. (2017) 212, 69-81.

[19] D. Glasnović Garcin, Računalo u nastavi matematike, Miš, 46 (2008), 10-15.

[20] GISAXSstudio: http://homer.zpr.fer.hr/gisaxstudio/doku.php?id=start

Sažetak

Materijali bazirani na prostorno uređenim nanočesticama i kvantnim točkama iznimno su zanimljivi zbog posebnih svojstava i velikih mogućnosti primjene u nanotehnologiji. Veličina i prostorno uređenje nanočestica u materijalu vrlo su važni jer bitno utječu na makroskopska svojstva materijala koja su bitna za njihovu primjenu. Razvijen je teorijski model za opis tih svojstava raznih materijala metodom raspršenja X-zračenja pod malim kutom u mali izlazni kut (GISAXS). Tema diplomskog rada je opis i analiza teorijskog modela, određivanje strukture nanočestičnih materijala GISAXS metodom te vizualizacija strukture materijala.

U okviru teme istražena je serija od 3 uzorka sastavljenih od kvantnih točaka u staklenoj matrici različitih po nekom strukturnom svojstvu. Primjenom metode GISAXS je određena struktura materijala uključujući veličinu i oblik nanočestica, te njihov raspored u matrici. Dobiveni rezultati su vizaulizirani korištenjem programa *GeoGebra* koji se koristi u školskoj nastavi matematike i fizike.

Summary

Materials based on three-dimensional nanoparticles and quantum dots are very interesting due to their specific properties and wide usage in nanotechnology. The nanoparticle sizes and their arrangement in the matrix are very important because they influence significantly the material macroscopic properties that are important for their applications. Theoretical models aimed for determination of these properties by small angle x-ray scattering (GISAXS) are developed. This thesis describes and applies the GISAXS models for the structural characterization of specific nanostructured materials and is provides visualization of the obtained structural properties.

A series consisting of three different samples consisting of nanoparticles in glass matrix have been analyzed within this thesis. Using GISAXS method it is determined the structure of these materials, including size and shape of nanoparticles and their arrangement in the matrix. The obtained results are visualized in program of dynamic geometry *GeoGebra* that is used in schools for teaching math and physics.