

IZMEĐU NEREDA I REDA - RENTGENSKA I ELEKTRONSKA KRISTALOGRAFIJA NA INSTITUTU ZA FIZIKU U ZAGREBU ^(†)

Ognjen Milat i Krešimir Salamon, Mirko Stubičar* i Dragan Kunstelj*

Laboratorij za strukturna istraživanja, Institut za fiziku, Zagreb

* Odjel fizike metala I, Institut za fiziku, Zagreb (od 1968. do 1990.)

^(†)U znak sjećanja na umrle kolege kristalografe s Instituta za fiziku, naše suradnike, voditelje i profesore: prof. dr. Katarinu Kranjc, prof. dr. Davora Duževića, prof. dr. Antuna Bonefačića

Ključne riječi: elektronska mikroskopija i difrakcija, stupanj kristalnog uređenja, amorfnost struktura, periodični i neperiodični kristali

Elektronska kristalografija (EC) je specifična metoda i tehnika koja ima dugu tradiciju na Institutu za fiziku u Zagrebu. To je metoda kvantitativnog određivanja kristalne strukture, koja rezultira mapom elektrostatičkog potencijala u jediničnoj ćeliji, analogno mapi elektronske gustoće u rentgenskoj kristalografiji (XRC). Teorijski, EC kombinira strukturnu informaciju, koja je sadržana u obliku elektronske difrakcije (ED), s informacijom sadržanom u pripadnim slikama visokog razlučivanja (HREM). Praktično, to je optička metoda vizualizacije lokalne kristalne strukture u obliku njene dvodimenzijske (2D) projekcije. Nasuprot tehnikama XRC, kojima defekti, djelomični nered, dodatno uređenje, neperiodičnost i modulacija u realnoj kristalnoj strukturi čine metodološku poteškoću, tehnike EC su najmoćnije u karakterizaciji upravo takvih odstupanja od *idealne*, periodične, strukture. U radu su opisani neki primjeri naših ranijih ali i nedavnih strukturnih istraživanja: potpuno neuređeni (amorfni) i djelomično uređeni kristali, fazni prijelazi tipa red-nered u trodimenzijskim (3D) periodičnim kristalima i dvodimenzijskim liotropskim tekućim kristalima, difrakcijske sličnosti i razlike nanokristalne faze prema amorfnoj fazi, neperiodični red kvazikristala, vrsta i doseg uređenja u slojevitim naslagama.

1. Uvod

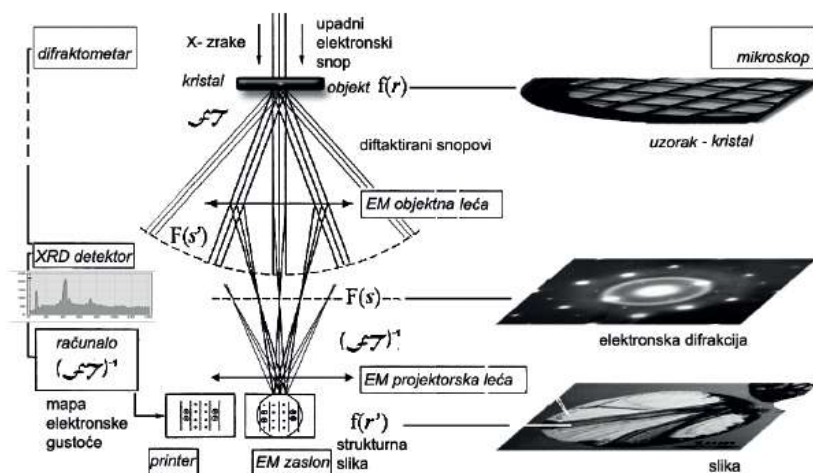
Kristalografija se na Institutu za fiziku u Zagrebu (prije: Institutu za fiziku Sveučilišta), od svojih početaka 1960/70-ih godina osnivala, osim na tehnici rentgenske difrakcije (XRD), naglašeno i na tehnici transmisivne elektronske mikroskopije (TEM). Ove se dvije tehnike plodonosno nadopunjuju naročito pri istraživanju nepravilnosti periodične kristalne strukture (točkastih, linijskih, ravninskih defekata), i/ili lokalnih varijacija u strukturi neravnotežnih metastabilnih faza, te dodatnog uređenja (domene, nadstrukture, sumjerljive i nesumjerljive modulacije) u fazama funkcionalnih materijala neobičnih fizičkih svojstava.

U to su se vrijeme dominantno istraživali učinci brzog hlađenja, s naglaskom na povezanost neravnotežne strukture i fizičkih svojstva tako dobivenih metala i metalnih slitina (najčešće s aluminijem kao glavnom komponentom). Uređaji za vrlo (ultra) brzo kaljenje (UBK) kućne izrade omogućavali su brzine hlađenja od oko 10^6 °C/s (Franetović 1979), a u pripremljenim uzorcima nađene su metastabilne kristalne i amorfne faze. Struktura UBK uzoraka uglavnom je istraživana ili nekom od tehnika XRD, ili tehnikom ED. U grupi koju su činili A. Bonefačić, K. Kranjc, A. Kirin, D. Dužević, M. Stubičar, D. Kunstelj, V. Franetović, A. Tonejc, A.M. Tonejc, O. Milat, (i dijelom: M. Očko, Z. Vučić), svi su koristili XRD osim D. Kunstelja (isključivo TEM), te D. Duževića, A.M. Tonejc, O. Milata (obje tehnike: XRD i TEM). Instrumentaciju su činili rentgenski difraktometri i kamere za monokristal i prah: *Siemens, Univac, Anton Paar*, te elektronski mikroskop *Philips EM300*.

2. Kristalografija rentgenskim difraktometrom i elektronskim mikroskopom

Od posebnog je interesa uočiti sličnosti i razlike u kristalografskom istraživanju tehnikama XRD i TEM, te istaknuti njihove usporedne prednosti i slabosti.

Sličnost je vidljiva na slici 1 (Milat 1995), s tim što je ekvivalentna valna duljina elektrona energije 200 keV oko sto puta manja od rentgenske $\text{CuK}\alpha$, pa je difrakcijska informacija sažeta u manjem kutnom intervalu ($2\theta < 3^\circ$). Zato se ne rasprostire po cijelom prostornom kutu kao u rentgenskoj difrakciji, nego je usmjerena naprijed i propagira se duž optičke osi kroz stražnju žarišnu ravninu objektivne leće, te dalje kroz projekcijsku leću, do zaslona mikroskopa. Razlika, koja se ne vidi na sl. 1, proizlazi iz 10^6 puta jače interakcije upadnog elektrona (200 keV) u odnosu na upadni X-foton (8keV; $\text{CuK}\alpha$) s elektronima i atomima u kristalnoj rešetci uzorka, pa je volumen za mjerljivu difrakciju razmjerno manji. Zato je i vidljivost lokalne nepravilnosti (nereda, neperiodičnosti, ...), ili nadstrukturnog uređenja, kroz pojavu difraktiranog intenziteta (difuznog ili točkastog nadrefleksa) između osnovnih čvorova recipročne rešetke, puno veća u ED (vidi sl. 2, 4, 5) u odnosu na XRD.



Slika 1 Prikaz kristalografske analize rentgenskom difrakcijom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom. U sredini je skicirano kako raspršenje upadnog snopa/zrake u niz difraktiranih snopova predstavlja Fourierovu analizu, t.j. direktnu transformaciju $FT \{f(r)\} \rightarrow F(s)$. Lijevo je shematizirano kako XRD detektor registriira difrakcijsku informaciju i prenosi u računalo, gdje se inverznom transformacijom $FT^{-1} \{F(s)\} \rightarrow f(r)$ određuje kristalna struktura. Desno je skicirano kako se obje transformacije zbivaju unutar mikroskopa: direktna - kroz difrakciju $F(s)$ u stražnjoj žarišnoj ravni objektivne leće, pa inverzna kojom se strukturalna slika $f(r')$ stvara na zaslonu unutar mikroskopa; tu realnu sliku možemo preko CCD kamere prikazati i na vanjskom monitoru. Sasvim desno je slikoviti prikaz dva alternativna oblika strukturalne informacije o kristalu kao objektu: kroz difrakciju u recipročnom, ili sliku (povećanu) u direktnom prostoru.

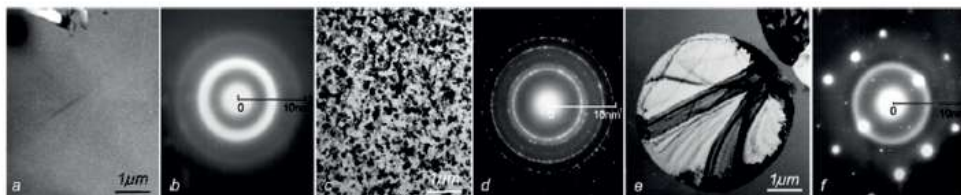
Međutim, prejaka interakcija upadnog visokoenergijskog elektrona s elektroni- ma i atomima materijala uzrokuje dinamičnost difraktiranog intenziteta, pa ni struk- turna slika nije jednoznačna (Amelinckx 1992); jako ovisi o instrumentalnim uvjetima (žarišna daljina objektivna, položaj objektivnog otvora, ...), i o uzorku (debljina kristala, otklon od zonske orijentacije, ...).

Dodatno treba spomenuti mogućnost *in situ* eksperimenata u elektronskom mi- kroskopu: moguće je analizirati difrakcijsku sliku i sliku s istog odabranog djelića materijala – kristala; i to pri grijanju/hlađenju (sl. 4) ili nagibanju oko izabrane kri- stalografske osi (sl. 5). I sve to “preskakivanjem” iz recipročnog prostora difrakcije u direktni prostor slike, pritiskom prsta na preklopnik DIFF/IM!

3. Uređenje i kristalizacija amorfne metalne slitine Zr-Fe

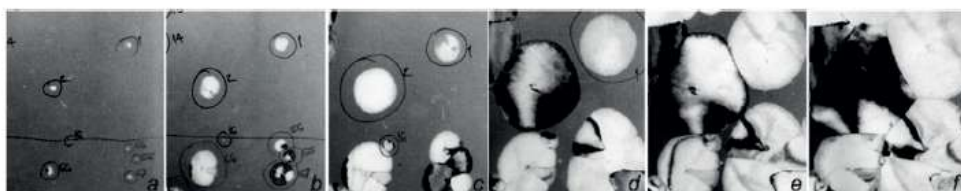
Kućnom izradom uređaja za vrlo brzo kaljenje metodom levitacije (Milat 1977) bilo je moguće zagrijavati do 1800 °C te rastaliti uzorke metala i metalnih slitina

mase od 50mg do 5g (bez kontakta taljevine sa stijenjkama reaktorske posude), te ih zakaliti brzinom od 10^6 °C/s. Osim tada već poznate slitine $\text{Pd}_{.80}\text{Si}_{.20}$, zakaljena je u amorfno stanje (prvi puta u svijetu) i čisto metalna slitina $\text{Zr}_{.75}\text{Fe}_{.25}$ (Milat 1978), sl. 2a, b.



Slika 2 Kristalizacija amorfne slitine $\text{Zr}_{.75}\text{Fe}_{.25}$; elektronsko-mikroskopijske slike s pripadnim difrakcijskim slikama; (a) beskontrastno područje amorfne faze, s difuznim raspršenjem (b); (c) sitnozrnata polikristalna faza s prstenastom difrakcijskom slikom (d); (e) veliki monokristal faze Zr_3Fe s točkastom difrakcijskom slikom (f). Okrugli kristal u (e) izrastao je nukleacijom i radijalnim rastom iz okolne amorfne faze pri *in situ* grijanju na 350°C . Kontrast tamnih pruga u (e) odražava ispušćenje diskolikog kristala, a pravokutna mreža svijetlih točaka-spotova u (f) otkriva njegovu kubnu strukturu sa simetrijom $Pm3m$ (s podrešetkom $Fm3m$). Označene su mjere u direktnom i recipročnom prostoru.

U difrakcijskim profilima snimljenim tehnikom XRD uvijek su, uz difuzne maksimume, bili registrirani i tragovi kristalnih linija. Elektronska difrakcija je pokazala da su samo najtanji dijelovi uzorka potpuno amorfne strukture dok su deblji dijelovi polikristalni sa zrnima veličine $\approx 10^{-1}\mu\text{m}$ (sl. 2c, d). Amorfni profili (sl. 2b) analizirani su vlastitom verzijom računalnog programa po G.G. Johnsonu Jr. Ustanovljeno je da se struktura i ove slitine može zadovoljavajuće opisati modelom topološki neuređene politetraedarske slagaline koji dobro opisuje strukturu amorfne slitine s metaloidnim komponentama.

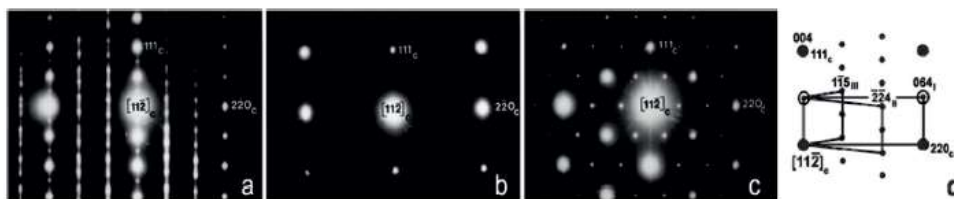


Slika 3 Kinetika rasta kubnih kristala Zr_3Fe iz amorfne faze $\text{Zr}_{.75}\text{Fe}_{.25}$ pri izotermnom popuštanju na 350°C u elektronskom mikroskopu. U (a) nukleacija je inducirana početnim pregrijavanjem 1 min na 390°C ; rast okruglih kristala praćen je mjerenjem njihovih dijametara (do koalescencije) u snimkama od (b) do (f), slijedom 4, 8, 16, 32, i 64 minute grijanja. Širina svake sličice je $4,5\mu\text{m}$.

Nađena je zavidna stabilnost amorfne faze jer trenutno kristalizira tek zagrijavanjem na oko 400°C. Kinetika rasta velikih okruglih monokristala *in situ* grijanjem na 350°C (sl. 3), otkriva spori aktivacijski proces u napredovanju granice kristalna-amorfna faza (Milat 1979).

4. Superstrukturno uređenje mobilnih kationa Cu_{1-x} u Cu-Se rešetci superionskog kristala Cu_{2-x}Se

Problem određivanja kristalne strukture niskotemperaturne faze $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ datira od *davnine* kada je ustanovljeno (Rahlf's 1936) da niti jedna jednostavna struktura, poput kubne (antifluoritne), ne može objasniti tadašnje eksperimentalne XRD nalaze.



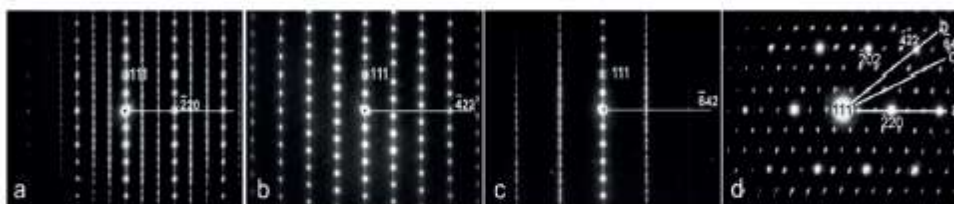
Slika 4 Transformacija strukture kristala Cu_{2-x}Se je dokumentirana *in situ* grijanjem u elektronskom mikroskopu; (a) i (c) - difrakcijske slike niskotemperaturne monoklinske β -faze na sobnoj temperaturi; (b) difrakcijska slika visokotemperaturne kubne α -faze na 150°C; osnovni spotovi indicirani su pomoću kubne podrešetke α -faze. Vrpce nadstrukturnih refleksa u (a), i slabi spotovi između osnovnih u (c), odražavaju reorijentaciju domenskog uređenja Cu_{1-x} kationa u β -fazi po trigonskim međumjestima unutar različitih ravnina $\{111\}$ podrešetke; odsustvo nadstrukturnih spotova u (b) posljedica je neuređenosti Cu_{1-x} kationa po svim intersticijskim mjestima imobilne Cu-Se rešetke, i njihove mobilnosti u α -fazi. U (d) je skica preklapanja čvornih mreža triju domenskih varijanti monoklinske rešetke β -faze pomoću kojih je interpretirana difrakcijska slika (a).

Naime, takvom jednostavnom strukturom visoke kubne simetrije, $Fm\bar{3}m$, moguće je karakterizirati strukturu visokotemperaturne faze $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$. U ovoj se fazi iznad 140°C (za $x \approx 0$) iskazuje svojstvo tzv. superionske vodljivosti. Ono se može strukturno objasniti u modelu mobilnosti Cu kationa po višestruko brojnijim međumjestima unutar Cu-Se kubnog skeleta-kaveza simetrije $F\bar{4}3m$ (Borchert 1945) zvanog imobilni podsistem.

Naše EM&D istraživanje (Milat 1990) trebalo je ustanoviti strukturni model niskotemperaturne (ionski nevodljive) faze, te dati razumijevanje strukturne promjene pri faznom prijelazu iz visokotemperaturne (tzv. superionske) α faze, u niskotemperaturnu β fazu.

Analizom elektronskih difrakcijskih slika snimljenih pri *in situ* grijanju i hlađenju unutar mikroskopa (slika 4) za nekoliko uzoraka kristala Cu_{2-x}Se , s rastućom nestehiometrijskom devijacijom x , po prvi su put vizualizirane strukturne promjene pri

faznom prijelazu $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ (Vučić 1981). Vrpce nadrefleksa s učtverostručenjem periodičnosti duž osi $[hhh]^*$, skraćene za 1,5% u sl. 4a, odražavaju slojevitu uređenost Cu-kationa s utrostručenjem perioda unutar romboedarski razvučenih četveroslojeva (111) Cu-Se ravnina; isčezavanje nadrefleksa s anuliranjem skraćivanja duž osi $[hhh]^*$ u sl. 4b odražava promjenu red-nered u kationskom podsistemu s isčezavanjem romboedarskog istegnuća kubnog Cu-Se skeleta; slabi spotovi na sl. 4c odražavaju preusmjerenje kationskog uređenja ali s romboedarskim istegnućem duž druge osi $[\bar{1}11]$, tj. druge prostorne dijagonale kubne ćelije Cu-Se skeleta.

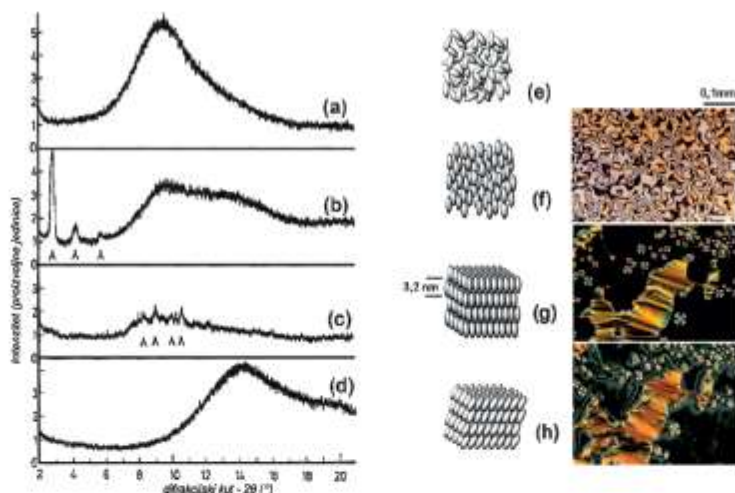


Slika 5 Studij recipročnog prostora faze β -Cu_{2x}Se kroz tri difrakcijske zone snimljene nagibanjem kristala unutar mikroskopa, oko zajedničke $[111]_c$ osi kubne podrešetke. Nagibna os koincidira s pravcem kroz središnje vrpce spotova u (a), (b), i (c), a izlazi okomito iz središnje točke ravnine (d), u kojoj su označeni polutragovi odgovarajućih recipročnih ravnina (a), (b) i (c).

Razumijevanje strukturnih promjena svodi se na sljedeće (Milat 1987): romboedarsko istegnuće imobilnog Cu-Se skeleta duž jednog smjera $[111]$ ima za posljedicu zatvaranje kanala za Cu-kationsku difuziju duž okomitih $\langle \bar{1}10 \rangle$ smjerova. To rezultira imobilizacijom Cu-kationa po podskupinama međumjesta, s potrostručenjem periodičnosti unutar slojeva podskupa ravnina (111). Takvim sređivanjem može nastati dvanaest varijanti monoklinske nadrešetke (parametri jedinične ćelije objavljeni u radu Milat, 1987). Naime, simetrijska analiza redukcije simetrije s kubne $T_d^2 (F43m)$ na monoklinsku $C_2^3 (Cm)$, pri faznom prijelazu prvog reda $\alpha \rightarrow \beta$, pokazuje da postoje četiri puta po tri orijentacijske varijante monoklinske nadćelije (Gladić 1992). Po tri varijante monoklinskih domena grupiraju se u okviru svake od četiri simetrijski ekvivalentne romboedarske deformacije.

5. Slojevito molekulsko uređenje u liotropskom tekućem kristalu

Struktura koloidnih precipitata jedno-, dvo-, i tro-valentnih dodecil benzen-sulfonata, tj. soli dodecil benzen-sulfonske kiseline (HDBS) s metalnim kationima, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, i/ili Al, istraživana je tehnikama polarizacijske mikroskopije, svjetlosnog raspršenja, rentgenskog raspršenja pod malim kutom (SAXS) i rentgenske difrakcije na sobnoj temperaturi (Težak 1984a, slika 6).



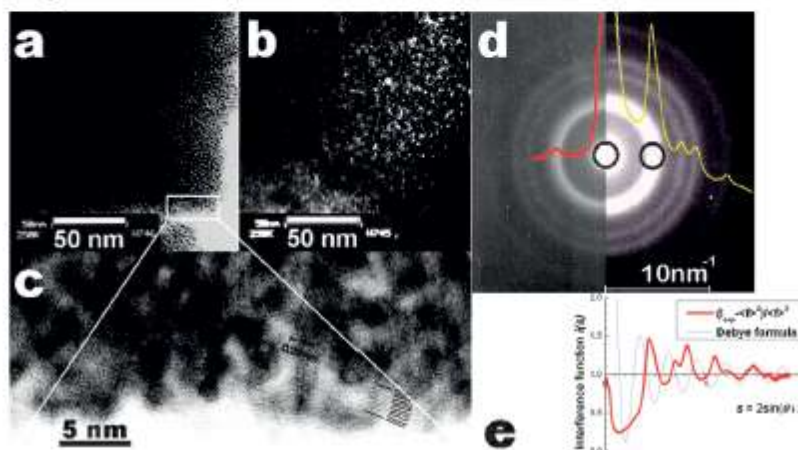
Slika 6 Uređenje u fazi liotropskog tekućeg kristala karakterizirano pomoću rentgenske difrakcije: (a) potpuno neuređena tekuća faza koncentriranog deterdženta (HDDBS kiselina); (b) 2D uređena faza $Mg(DBS)_2$ soli u vodenoj otopini; (c) djelomično uređena 3D kristalna faza u isušenom talogu $Mg(DBS)_2$ soli; (d) nered u tekućoj fazi H_2O . Markirani refleksi na niskim kutovima u (b) opisuju višeslojno uređenje organskih molekula karakteristično za smektičke faze -A i -C tekućih kristala - skice (g) i (h); (f) je skica nematičke faze djelomično orijentiranih molekula bez međuslojnog uređenja. Uz skice su pripadne mikroskopske slike s karakterističnim kontrastom u polariziranoj svjetlosti (širina slika 500 μm). (e) je skica izotropne faze t.j. nereda – s odsustvom i orijentacijskog molekulskog uređenja.

Opažene su i karakterizirane dvije djelomično kristalizirane faze za $Mg(DBS)_2$; osim djelomično neuređene 3D kristalne faze u sasušanim talozima (sl. 6c) pri izvjesnim precipitacijskim uvjetima, nađeno je da postoji šire područje koncentracija DBS/Mg^{2+} , gdje je uljasti precipitirani materijal u fazi liotropskog tekućeg kristala. Oblik molekulskog uređenja u precipitiranoj uljastoj fazi razotkriva se u XRD slici (slika 6b), karakterističnom za smektičku fazu A tekućeg kristala. Naime, markirani maksimumi na niskom kutu predstavljaju više redova difrakcijskih maksimuma za slojevitú strukturu s međuslojnim razmakom (debljinom sloja) od 3,2 nm; opaženo je da ovaj međuslojni razmak jako ovisi o valenciji kationa. Molekulsko uređenje unutar pojedinog sloja je djelomično i ograničeno na prve susjede, a između susjednih slojeva je vrlo slabo. Prosječni međurazmak susjednih molekula unutar slojeva proizlazi iz položaja difuznog maksimuma na kutu od oko 9° (2θ) i iznosi oko 0,9 nm (Težak 1984b).

U ovisnosti o stupnju molekulskog uređenja mijenjaju se optička svojstva tekućih kristala; od prozirnosti do nepropusnosti za neke boje vidljive svjetlosti, te u drugim dijelovima spektra izvan vidljivog područja.

6. Nanokristali faze WC_{1-x} u amorfnoj naslagi tankog W-C filma na Si-podlozi

Struktura tankih filmova volfram karbida, dobivenih mangetronskim nanošenjem na razne podloge (staklo, monokristalni silicij, čelik, zlato, ...) istraživana je tehnikama rentgenske i elektronske difrakcije (Radić 1998). Difrakcijski profili snimljeni XRD tehnikom pokazivali su difuzne maksimume karakteristične za amorfne strukture,



Slika 7 Nanokristalna struktura tankog filma volframovog karbida WC_{1-x} analizirana elektronskim mikroskopom: (a), (b) i (c) slike u direktnom prostoru, (d) difrakcijska slika- recipročni prostor. Neuređenost strukture odražava se u difuznosti prstenova u (d) (lijevo – kraća, desno – duža ekspozicija); radijalni profil intenziteta u (d) i interferencijska funkcija u (e) ukazuju na nanokristalnu strukturu nasuprot potpuno amorfne strukture. To potvrđuju sve slike, a posebno (b) - slika *tamnog polja*, gdje svijetle točkice predstavljaju nanokristale osvijetljene kroz necentrično postavljene objektivni otvor (kružić na difrakcijskom maksimumu u (d). Označene su mjere u direktnom i recipročnom prostoru.

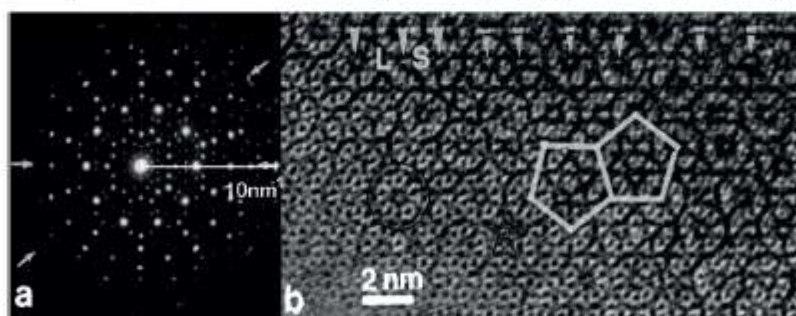
ali i za jako neuređene kristalne faze WC , W_2C i WC_{1-x} . Elektronsko mikroskopijska istraživanja uzoraka W-C nanosa na Au i Cu podloge otkrila su kompaktne grozdove (agregate) nanokristala kubne faze $\beta-W_2C$ (slika 7). Opažena je ujednačena veličina kristalita od 2,9 nm, i to oslikavanjem u tzv. *svijetlom polju* –BF (sl. 7a), u *tamnog polju* –DF (sl. 7b), u *visokom razlučivanju* –HREM (sl. 7c), i difrakciji –ED (sl. 7d). Iako sve slike pokazuju isto, t.j. – nanokristale faze $\beta-W_2C$, (što je i razumljivo jer prikazuju isto mjesto istog uzorka), vrijedi istaknuti razlike između ovih vidova oslikavanja i informacija sadržanih u njima. HREM slika (sl. 7c), s velikim povećanjem i visokim razlučivanjem, dobivena je propuštanjem cijele difrakcijske informacije prikazane u sl. 7d; zato se može razlučiti razmak kristalnih ravnina od 0,23 nm. BF slika (sl. 7a) dobivena je kroz mali centrirani otvor propuštanjem samo središnjeg dijela difraktiranog intenziteta, a DF slika (sl. 7b) propuštanjem dijela difrakcijskog maksimuma kroz mali necentrični otvor označen na sl. 7d. Zato se na DF slici vide kao svijetle

točkice samo oni nanokristali koji su orijentirani tako da im difrakcijski maksimum upravo prolazi kroz necentrični otvor; sve drugo je tamno, pa tamne točkice na sl. 7b predstavljaju okolne nanokristale koji su tako orijentirani, da difraktiraju u ostatak prstenastog maksimuma blokiranog necentričnim otvorom. Ovakvo se oslikavanje koristi u elektronskoj mikroskopiji kao bitan dokaz nanokristalne strukture nasuprot amorfnoj strukturi. I difrakcijski difuzni prstenovi na sl. 7d, iako naizgled sličie raspršenju u amorfnoj tvari (usporedi sl. 2b), ipak ukazuju na nanokristalnu strukturu jer zapravo predstavljaju niz proširenih fcc linija kubne faze β - W_2C . Pripadni difrakcijski profil nije moguće opisati Debyeovom formulom (sl. 7e) za statistički neuređenu strukturu (Milat 2007).

7. Zabranjena simetrija petog reda i neperiodičnost dekadonskog kvazikristala AlCuCo

Odnos nereda nasuprot redu u kristalnim strukturama posebno je interesantan u slučaju neperiodične strukture kakva se opaža u kvaziperiodičnim kristalima, za koje se uvriježio naziv *kvazikristali*. Iako istraživanje strukture kvazikristala nije vezano uz Institut za fiziku, osim preko imena autora, *susret s kvazikristalima* datira od 1992. godine (Milat 1996), kroz međunarodnu suradnju.

Kao i u regularnih kristala, istraživanje čijih struktura se povijesno temeljilo (a i danas se temelji) na analizi difrakcijskih maksimuma, tj. na razumijevanju strukturne informacije u recipročnom prostoru, tako se i u kvaziperiodičkih kristala lakše može razumjeti i analizirati višedimenzijaska difrakcijska slika (sl. 8a), nego njihova višedimenzijaska struktura u direktnom prostoru, te pripadna 2D projekcija (sl. 8b).



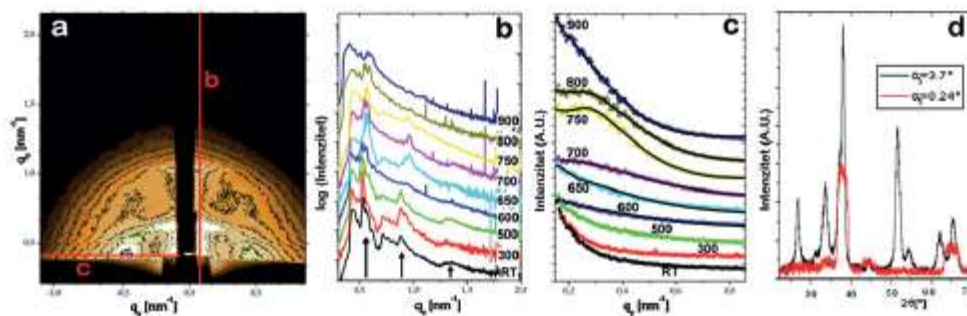
Slika 8 Neperiodično strukturalno uređenje u dekadonskom kvazikristalu $Al_{0.5}Cu_{20}Co_{1.5}$, kako se opaža u elektronskoj difrakcijskoj slici (a) i mikroskopijskoj slici (b), za *zabranjenu* os petog (desetog) reda. U (a), osim što nema 2D periodičnosti u mreži difrakcijskih spotova, ne postoji ni 1D periodičnost ni u jednom recipročnom smjeru. Omjer razmaka spotova duž nekog istaknutog smjera svodi se na *zlatni rez*: $\tau = 1.618\dots$ (omjer dijagonale L , i stranice S , peterokuta). To odgovara neperiodičnim slijedovima motiva *kotača* na slici (b), s dotičućim i preklapajućim razmacima L i S ; vidi se visoka uređenost motiva, te pravilan, ali samo neperiodični red (nered) u njihovom ponavljanju.

8. Uređenje u tankim filmovima i višeslojnim nanosima na debeloj podlozi

Karakterizacija strukture tankog filma i/ili višeslojnih naslaga na debeloj podlozi je zahtjevno istraživanje jer podrazumijeva opis same površine (hrapavost, kompozicijska i morfološka nehomogenost), potpovršinskog sloja (ili slojeva) s jednom ili više međuslojnih granica i lateralnih nehomogenosti unutar svakog sloja, te strukturnih karakteristika (hrapavost, oštrina) međugranice sloja i podloge.

Kako je riječ o strukturnim karakteristikama u širokom rasponu dimenzija, od razine atoma (10^{-1} nm) preko nanostrukture (10^0 - 10^2 nm) do mikrostrukture (10^1 - 10^3 μ m), primjenjuje se tehnika raspršenja rentgenskog zračenja pod malim kutom uz okružujući upadni kut, tzv.: GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*). Prateće tehnike su rentgenska reflektancija, XRR (*X-ray Reflectivity*), i difrakcija, GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*). Sve tri navedene tehnike i prateće metode analize, razvijene su na Institutu (Salamon 2009a), na tragu iskustva i institutske tradicije (K. Kranjc, M. Stubičar), a zahvaljujući preuređenju i modernizaciji stare Kratkyjeve kamere (iz 1960-ih godina).

Primjer GISAXS istraživanja - formiranja i karakterizacije germanijskih nanoprecipitata, prikazan je na slici 9 a,b,c. Naime, priređeni su višeslojni germanosilikatni nanosi (Ge:SiO_2) (Salamon 2009b) s ciljem dobivanja monodisperznih nanočestica Ge, kao osnove za neuobičajena optička svojstva novih materijala s takvim nanosima. Termičkom obradom na povišenim temperaturama inducirana je precipitacija čestica Ge unutar slojeva SiO_2 .



Slika 9 Uređenje u tankim višeslojnim nanosima (filmovima) Al/nSi/pSi/SnO_2 na SiO_2 podlogu.

(a) GISAXS raspršenje snimljeno 2D detektorom (s jednog uzorka, za upadni kut $\alpha_i = 0,37^\circ$; sjena po sredini potječe od vertikalnog attenuatora). Označeni su normalni i lateralni tragovi –b, i –c, duž kojih su profilirani 1D spektri prikazani na slikama (b) i (c), za niz uzoraka grijanih na označenim temperaturama. Strukturu slojeva po dubini određuju maksimumi u (b), a precipitaciju čestica unutar slojeva odražava pojava maksimuma u lateralnim spektrima (c). U (d) su 1D difrakcijske slike (2θ : 23-70°; $\lambda\text{CuK}\alpha$) s jednog te istog uzorka ali za dva upadna kuta; pod manjim kutom ($\alpha_i = 0,37^\circ$) vide se samo difrakcijske linije aluminijske završnog zaštitnog filma (do dubine 50 nm), a pod većim upadnim kutom ($\alpha_i = 3,7^\circ$) vide se dominantno difrakcijske linije SnO_2 , koji čini podpovršinski aktivni sloj do dubine od 400 nm.

Analiza veličine precipitiranih čestica, njihova oblika, i lateralne i dubinske korelacije, izvedena je iz 2D spektara raspršenja pod malim kutom (sl. 9a), preko normalnih i lateralnih profila (sl. 9b, c). Maksimumi u normalnim profilima karakteriziraju debljinu sveukupnog višeslojnog nanosa i debljinu svakog pojedinog sloja, te homogenost i hrapavost međuslojnih granica. Maksimum u lateralnim profilima otkriva pojavu nanočestičnih precipitata koje mogu imati uređenu kristalnu strukturu ili neuređenu strukturu; sama SiO₂-matrica je amorfna.

Izborom određenog upadnog okružujućeg kuta moguće je analizirati slojeve po dubini; za najniži upadni kut $\alpha_1 < 0,24^\circ$ dobivaju se podatci samo za nanometarski tanki površinski sloj, kako to pokazuje difrakcija u vanjskom zaštitnom sloju alumina na sl. 9d; za viši upadni kut zračenje prodire dublje u potpovršinski sloj, pa registrirani spektri odražavaju strukturne karakteristike integralno do različite dubine.

9. Zaključak

Elektronsko-mikroskopijske slike i difrakcijske slike savršenih periodičnih kristalnih faza, kao i potpuno neuređenih – amorfni faza, jednolične su i neinteresantne, zapravo - *dosadne*. Tek ih nepravilnosti – defekti i neperiodičnosti čine *interesantnim!*

Literatura

- Amelinckx S., Milat O. & Tendeloo van G. (1992). *Ultramicroscopy* 51, 90-108.
- Borchert W. (1945). *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 106, 5-27.
- Franetović V., Milat O., Ivček D. & Bonefačić, A. (1979). *Journal of Materials Science Letters* 14, 498-500.
- Gladić J., Milat O., Vučić Z. & Horvatić V. (1992). *Journal Sol. State Chemistry* 91, 213-224.
- Milat O. & Dužević D. (1977). *Elektrotehnika* 5, 420-423.
- Milat O. (1978a). *Magistarski rad: Strukturna svojstva Zr-Fe slitine kaljene metodom levitacije*, Zagreb 1978.
- Milat O. & Kunstelj D. (1978b). *Fizika* 10 (Suppl. 2), 305-310.
- Milat, O., Vučić, Z. & Ruščić, B. (1987). *Solid State Ionics* 23, 37-47.
- Milat O. (1990). *Doktorski rad: Istraživanje superstrukturnog uređenja u niskotemperaturnim fazama nekih čvrstih elektrolita*, Zagreb 1990.
- Milat O., Tendeloo van G., Landuyt van J. & Amelinckx S. (1995). U: *Proc. Multinational Congress on Electron Microscopy*, Stara Lesna 1995. Ur. V. Ciampor, Slovak Academic Press, Bratislava 1995, str. 86-90.
- Milat O. (1996). *Matematičko-fizički list*, 187, 159-166.

- Milat O., Salamon K. & Radić N. (2007). U: *Proc. 8th MCM Prague 2007*. Ur. Hozak P. (ISBN: 978-80-239-9397-4) Prague, str. 289-290.
- Salamon K. (2009a). *Doktorski rad: Raspršenje X-zračenja s površina pri malom upadnom kutu: istraživanje nano-strukture i morfologije tankih heterogenih površinskih slojeva*, Zagreb 2009.
- Salamon K., Milat O., Buljan M., Desnica U.V., Radić N., Dubček P. & Bernstorff S. (2009b). *Thin Solid Films* 517, 1899-1903.
- Radić N., Gržeta B., Milat O., Ivkov J. & Stubičar M. (1998). *Thin Solid Films* 320, 192-197.
- Rahlf P. (1936). *Zeitschrift für Physikall. Chem.* B31 H3, 157-163.
- Težak Đ., Strajnar F., Šarčević D., Milat O. & Stubičar M. (1984a). *Croatica Chemica Acta* 57, 93-107.
- Težak Đ., Strajnar F., Milat O. & Stubičar M. (1984b). *Progress in Colloid & Polymer Science* 69, 100-105.
- Vučić, Z., Milat, O., Horvatić, V. & Ogorelec, Z. (1981). *Physical Review*, B24, 5398-5401.