

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

ANORGANSKI NEMETALNI MATERIJALI

SKRIPTA ZA VJEŽBE

2024

Vilko Mandić

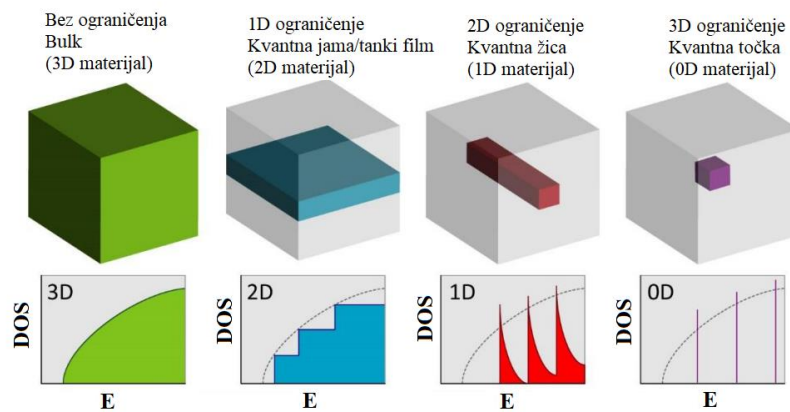
Arijeta Bafti

Floren Radovanović-Perić

Opći uvod

Nanotehnologija uključuje razvoj, dizajn i primjenu novih materijala kojima je najmanje jedna dimenzija ispod 100 nm. Glavni nedostatak makro (engl. *bulk*) materijala je fiksirani energetska procijep koji je određen izborom materijala. S druge strane, nanomaterijali i/ili nanostrukturirani materijali interesantni su jer mogu premostiti jaz između bulk (makro) i atomsko-molekularne (nano) razine čestica. Što za posljedicu ima potpuno nove mogućnosti za primjenu, posebice u elektronici i optoelektronici. Kada krutina pokazuje izrazitu promjenu optičkih i elektroničkih svojstava s promjenom veličine čestice može se nazvati nanomaterijalom (**Slika 1**) te se kategorizira kao:

- dvodimenzionalni (2D), npr. tanki filmovi ili kvantne jame (potencijalne jame)
- jednodimenzionalni (1D), npr. kvantne žice, cjevčice, štapići
- nuldimenzionalni (0D) tj. kvantne točke



Slika 1. Ilustracija ovisnosti diskretizacije gustoće stanja u ovisnosti o kvantnom ograničenju dimenzija.

Jedan od najvažnijih pojmova koji se povezuje s nanomaterijalima jest kvantno ograničenje prema kojem se određuje dimenzionalnost materijala (3D, 2D, 1D i 0D). Riječ kvant odnosi se na atomsko područje čestica dok ograničenje predstavlja ograničenje gibanja elektrona koji se nasumično gibaju u energetskim razinama – dolazi do diskretizacije gibanja/energije elektrona.

Naziv vježbe

Kemijske metode nanošenja tankih filmova

Cilj vježbe

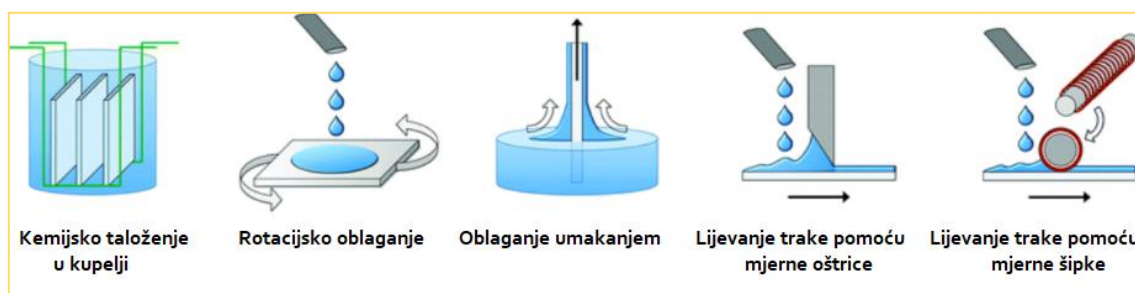
Zadatak ove vježbe bit će upoznati se sa sintezom nanostrukturiranih tankih filmova cinkova(II) oksida iz otopine te titanijeva(IV) oksida reakcijom anodizacije.

Ishodi

- Student će razumjeti teorijske osnove kemijskih metoda nanošenja tankih filmova. Student će razumjeti tehničke i izvedbene detalje instrumentarija (uređaj, elementi, konfiguracija) izvedbenih metoda.
- Student će se upoznati s osnovama metode rotacijskog oblaganja i metodom pripreme nanostrukturiranih tankih filmova taloženjem iz otopine.
- Student će se upoznati se s osnovama anodizacijskog pristupa sintezi nanostrukturiranih materijala u tankoslojnoj konfiguraciji.

Teorijski uvod

Sama definicija "tankog filma" vrlo je proizvoljna jer ovisi o području primjene. Tankim filmovima smatraju se svi slojevi nanoseni na neku površinu kojima je jedna dimenzija (visina) zanemariva u odnosu na preostale dvije dimenzije (duljinu i širinu). Debljina tankih filmova može varirati od jednog atomskog sloja pa sve do nekoliko mikrometara. Kontrolirana sinteza tankih filmova predstavlja temeljni korak u mnogim različitim primjenama tj. inženjerstvu materijala, tj. nanotehnologiji. Svojstva tankih filmova značajno ovise o debljini nanošenog materijala. Neovisno radi li se o fizikalnim ili kemijskim metodama, varijante taloženja su najčešći postupci dobivanja tankih filmova (**Slika 1**), što rezultira nastanku amorfnih, kristalnih ili mješovitih struktura. Električna i mehanička svojstva tankih filmova često se razlikuju od svojstava makro (engl. *bulk*) materijala, što se djelomično može objasniti nanostrukturom tankih filmova i činjenicom da su spomenuti filmovi uvijek pričvršćeni na posebno odabranu podlogu.



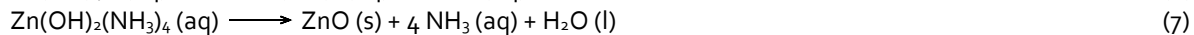
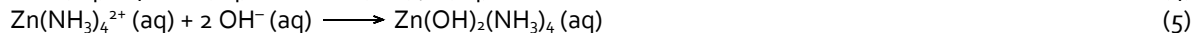
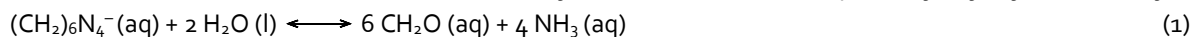
Slika 1. Shematski prikaz različitih tehnika dobivanja tankih filmova.

Tankim filmovima smatraju se svi slojevi nanoseni na neku površinu u takvom omjeru da je njihova debljina značajno niža od ostale dvije dimenzije (širina i duljina). Debljine tankih filmova kreću se u rasponu od nekoliko atomskih monoslojeva reda veličine 0,1 nanometara do debljina od nekoliko mikrometara. Ovisno o metodi sinteze materijala u geometriji tankog filma, svojstva dobivenih materijala mogu značajno varirati od svojstava makro materijala (engl. *bulk*). Razlog tome je što različit pristup sintezi tankog filma utječe na mnoge strukturne i morfološke značajke materijala, poput kristalnosti, specifične površine i poroznosti tankog filma. Tako na primjer postoje konvencionalne, odnosno otopinske metode nanošenja tankih filmova, gdje se na površinu odgovarajuće podloge nanese tanki sloj prekursora razvlačenjem (engl. *slot coating*, *tape casting*), rotacijskim oblaganjem (engl. *spin coating*) ili čak oblaganjem uranjanjem (engl. *dip coating*). Naknadno se taj sloj dodatno obrađuje kako bi se formirao tanki film željenog materijala. Oblaganje rotiranjem i uranjanjem, korisne su

metode za pripremu prevlaka iz sola nastalog u prvom koraku sol-gel sinteze te su one korištene u ovom radu. Oblaganje uranjanjem se provodi uranjanjem u sol i vađenjem podloge pri čemu se čestice sola nanese u obliku tankog filma. Može se provoditi s jedne ili s obje strane podloge. Oblaganje rotiranjem provodi se tako da se kap sola stavi na sredinu podloge koja se zatim rotira velikim brzinama.

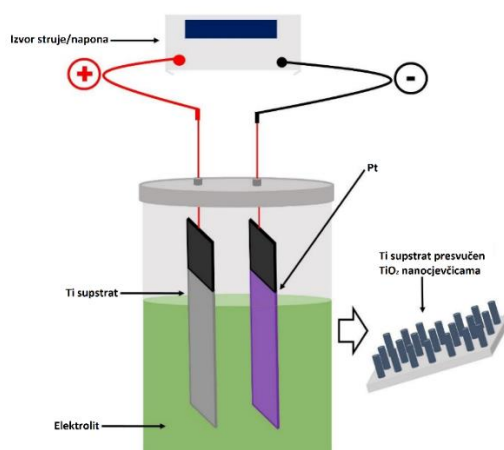
Pritom se kap jednoliko rasporedi po cijeloj površini, a debljina sloja ovisi o brzini rotacije. U obje metode nakon prekrivanja otapalo ispari, a na podlozi ostaje tanki film nanočestica.

Tanki filmovi raznih nanostrukture mogu se pripremiti kristalizacijom iz otopine. U ovoj vježbi pripremat će se cink(II) oksid (ZnO) nanostrukture, a mehanizam njihova rasta iz vodene otopine uključuje sljedeće reakcije:



Heksametilentetraamin (HMT-a, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) služi kao izvor hidroksilnih iona koji pokreću reakciju precipitacije cinkova(II) oksida, ali osim toga služi i kao pufer, odnosno za regulaciju pH vrijednosti sustava. Prilikom raspada HMT na povišenoj temperaturi, u otopini nastaju tetraamino- i tetrahidrosocinkati iz kojih se formira cinkov(II) hidroksid. Kad je otopina zasićena, započinje nukleacija nanočestica ZnO. U sljedećem koraku nanočestice ZnO kombiniraju se zajedno kako bi se smanjila slobodna površinska energija, jer su molekule na površini energetski manje stabilne od onih koje su se nalaze u unutrašnjosti. Kristali ZnO rastu duž smjera osi c , odnosno duž ravnine (002). Zrna s nižom energijom postaju veća i kristal raste u smjeru s najmanjom energijom. Zbog toga (002) najbrže raste i dovodi do preferirane orijentacije. Navedeno se može opisati Van der Driftovim modelom *survival of the fittest*, prema kojem u početnoj fazi nukleacije postoje zrna (nukleacijski centri) koja rastu u svim smjerovima i koja se međusobno "natječu", tako da rast nastavlja samo ona s najvećom brzinom rasta. Na taj način se tvore nanoštapići (engl. *zinc oxide nanorods*, ZNR). Nukleacijski centri koji se najčešće nanose rotacijskim oblaganjem, određuju omjer površine i volumena ZnO nanoštapića, a daljnji rast nanoštapića odvija se reakcijom dehidracije.

Osim čimbenika koji utječu na mikrostrukturu kao što su kemijski sastav otopine prekursora, koncentracija, pH otopine i slično, na krajnja svojstva filmova uvelike utječe i termička obrada: obrada između pojedinih slojeva te obrada nakon nanošenja sloja (temperatura, trajanje, atmosfera).

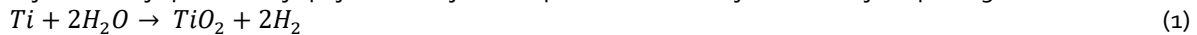


Slika 2. Shematski prikaz jednostavne izvedbe reaktora za elektrokemijsko dobivanje nanostrukturiranog TiO_2 .

Nadalje, postoje i mnoge druge, npr. elektrokemijske metode gdje podloga sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji, te se na njoj formira tanki film. Jedan od najvažnijih primjera takvih metoda je anodizacija, gdje podloga služi kao anoda, a njena se površina oksidira u elektrokemijskoj reakciji i raste tanki film specifične morfologije. Anodizacija je vrsta elektrokemijske pretvorbe površine metala (elektrode – anode) u oksidni film. Sintaza tankih filmova metalnih oksida korištenjem lokaliziranog kemijskog otapanja s kontroliranom, električnim poljem potpomognutom, oksidacijom metalnih površina posebno je vrijedna pažnje jer omogućuje postizanje visoko uređenih samoorganiziranih nanostrukturiranih materijala, **Slika 2.** Rast samoorganiziranih

TiO₂ nanocjevčica elektrokemijskom anodizacijom u elektrolitu koji sadrži fluorid određen je ravnotežom kemijskih procesa koji se odvijaju istovremeno. Prvo nastaje oksid na površini metala. U ovom koraku dolazi do oksidacije metala (Ti) na površini, uz stvaranje Ti⁴⁺ vrsta koje će reagirati s O²⁻ (iz H₂O). Nakon formiranja početnog sloja oksida, daljnji rast oksida kontrolira se ionskim transportom uz pomoć električnog polja, gdje O²⁻ anioni migriraju kroz oksidni sloj sve dok ne dosegnu granicu metal/oksid gdje reagiraju s metalom.

U jednadžbi je prikazana je pojednostavljena ukupna redoks reakcija anodizacije Ti podloge.



Struktura i svojstva anodnih, metalnih, oksida mogu se značajno razlikovati mijenjanjem parametara procesa, kao što su anodni potencijal, sastav elektrolita, temperatura i struja.

Zadatak

a) Sinteza tankog filma ZnO rotacijskim oblaganjem

Pripremiti 0,5 M otopinu cink(II) acetata dihidrata (ZnAc) u 2-metoksietanolu te dodati etanolamin (6% volumena 2-metoksietanola). Nakon pripreme otopine, propipetom otpipetirati 50 µL otopine te uniformno nanijeti na površinu mikroskopskog stakalca koje je prethodno očišćeno ultrazvučno u izopropanolu te tretirano ozonskom atmosferom. Nakon što se otopina nanijela, započeti oblaganje rotacijom na brzini okretaja od 4000 s⁻¹ u trajanju od 30 s. Nakon oblaganja stakalca otopinom prekursora, grijati stakalce na 150 °C na grijačoj ploči 15 min kako bi se formirao tanki film cinkova oksida.

Student će izračunati masu cink(II) acetata potrebnu za pripravu 10 mL otopine, kao i količinu dodanog etanolamina i zabilježiti opažanja vježbe.

b) Sinteza tankog filma ZnO nanoštapića kristalizacijom iz otopine

U drugom koraku tanki filmovi ZnO (iz a) dijela zadatka) su iskorišteni za rast nanostrukturiranog ZnO. Nakon termičke obrade uzorci su uronjeni u otopine cinkova nitrata kako bi se omogućio rast nanostrukture pri nižim temperaturama (taloženje iz otopine, engl. *chemical bath deposition*, CBD) ili u hidrotermalnim uvjetima. Rast je proveden u vodenoj otopini Zn(NO₃)₂+HMT, koncentraciji od 0,250 M pri temperaturi od 80 °C, u vremenu trajanja od 45 min.

Student će izračunati masu cink(II) nitrata i heksametilentetraamina potrebnih za pripravu 50 mL otopine zadane koncentracije i zabilježiti opažanja vježbe.

c) Sinteza tankog filma TiO₂ nanocjevčica anodizacijom

Titanijeva folija (podloga) izreže se na željene dimenzije te se podvrgne čišćenju u ultrazvučnoj kupelji (acetoni; etanol; destilirana voda) nakon čega se propuhuje dušikom. Nakon čišćenja na podlogu se, preko obostrano samoljepljive ugljikove trake, postavi bakreni kontakt. Tako pripremljena Ti-podloga postavlja se u kućište zajedno s teflonskim elektrokemijskim reaktorom koji na dnu ima otvor promjera 10 mm. Cijelu konstrukciju potrebno je dobro učvrstiti preko poklopca s krilnim maticama kako ne bi došlo do curenja elektrolita. Nakon što je sve učvršćeno, reaktor se puni s elektrolitom. Bakreni kontakt na Ti-supstratu spaja se kao anoda na pozitivan kontakt izvora struje, dok se platinska protuelektroda kao katoda spaja na negativan kontakt izvora, preko zapisivača podataka. Radna površina protuelektrode paralelna je s otvorom na dnu teflonskog reaktora. Kada je sve spremno za početak anodizacije, pokreće se računalni program preko kojeg se sprema ovisnost struje, *I* o vremenu, *t* te se nakon toga pali i izvor struje s prethodno postavljenim reakcijskim uvjetima. Nadalje, potrebno je pripremiti elektrolit s etilen glikolom u koji se doda 0,3 mas.% NH₄F i 12 mas.% destilirane H₂O. Miješati pripravljenu otopinu 30 minuta na magnetskoj miješalici (400 rpm) kako bi se osigurala homogenost sustava te ujednačila temperatura otopine i okoline.

Prije spajanja elektroda s izvorom struje/napona potrebno je namjestiti potenciostatske uvjete rada (*U* = 60 V) na upravljačkoj ploči uređaja. Također, izvor struje/napona spaja se sa zapisivačem podataka (engl. *data logger*) koji prati ovisnosti električne struje, *I* o vremenu, *t*.

Student će nacrtati graf ovisnosti električne struje, *I* o vremenu, *t* i prokomentirati ga.

Naziv vježbe

Fizikalne metode nanošenja tankih filmova

Cilj vježbe

Upoznati se sa sintezom tankog filma fizikalnim metodama nanošenja.

Ishodi

- Student će razumjeti teorijske osnove ablacije iskrom. Student će razumjeti tehničke i izvedbene detalje instrumentarija (uređaj, elementi, konfiguracija) ablatora.
- Student će razumjeti i znati primijeniti parametre pripreme uređaja, uzorka i provedbe same sinteze.
- Student će razumjeti utjecaj različitih parametara podešenja na strukturu i svojstva dobivenih uzoraka.

Teorijski uvod

Fizikalnim metodama sinteze i nanošenja tankih filmova i nanomaterijala podrazumijevaju se sve metode kod kojih do stvaranja osnovne građevne jedinice filma (npr. nanočestice, aglomerata ili agregata) dolazi pomoću fizikalnih pobuda, odnosno bez kemijskih reakcija. Najčešće takvi sustavi uključuju metu ili elektrodu čija je svrha da služi kao izvor materijala koji se želi nanijeti te izvor pobude čija je svrha da pomoću neke vrste visoke energije otkloni materijal sa mete ili elektrode. U reakcijskoj komori, osim ovih osnovnih dijelova potreban je i određeni vakuum. Ovisno o prirodi metode i svrsi nanošenja, podtlak varira od $10^1 - 10^6$ Pa. Ovisno o vrsti pobude za otklanjanje materijala, neke najčešće metode su:

1) Fizikalno napanje – meta, odnosno željeni materijal isparava pomoću indukcijskog grijača u komori vakuumiranoj na vrlo niske tlakove ($p < 10^{-5}$ Pa). Metalna para zatim putuje prema podlozi i kondenzira na njoj, stvarajući tanki film.

2) Radiofrekvencijsko magnetronsko rasprašenje (engl. *RF Magnetron Sputtering*) – metoda u kojoj metu željenog materijala pogađa magnetron, odnosno elektronska cijev za generiranje visokofrekventnih titraja. Materijal se zatim, uslijed djelovanja visokoenergetskog zračenja, otklanja sa mete i zadržava u reakcijskoj komori u obliku pare. Neposredno nakon formacije pare, stvaraju se prvobitne čestice čija se kinetička energija znatno povećava pomoću vakuuma i rezultirajućeg magnetskog polja. Pomoću visoke kinetičke energije, čestice udaraju u podlogu i ostaju na njoj te počinje proces stvaranja filma.

3) Ablacija – metoda u kojoj do formacije metalne pare dolazi naglom sublimacijom ("otkidanjem") elektrode željenog materijala. Izvor energije može biti laser ili iskra. U slučaju iskre, elektrode su spojene na izvor struje visokih frekvencija te se usred preopterećenja stvara plazma kao rezultat proboja struje kroz plin koji se nalazi između dvije elektrode. Nastala para kondenzira u čestice koje su nošene plinom te se formiraju primarne čestice koje ulaskom u vakuumiranu komoru ostvaruju dovoljnu kinetičku energiju kako bi bile ubrzane i uspješno zabijene na podlogu. Uvođenjem reaktivnih plinova u sustav moguće je i ostvariti reaktivnu ablaciju, odnosno postići stvaranje metalnih oksida.

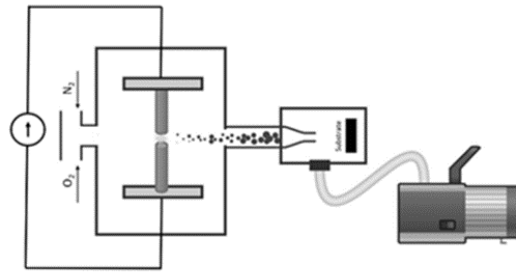
Zadatak

Sinteza tankog filma ZnO i TiO₂ pomoću ablacije iskrom.

Pripremiti eksperimentalnu aparaturu prema skici, umetnuti podlogu za nanošenje (silicijski vafer) u vakuumsku komoru. Upaliti uređaj te pustiti dušik kroz komoru pri protoku 1 slm^{-1} (eng. *standard liter per minute*).

Nakon puštanja inertnog plina, pokrenuti iskrenje pri uvjetima 1.3 kV i 10 mA te pustiti 0.1 slm^{-1} kisika u komoru. Pričekati da se stabiliziraju vrijednosti napona i struje te ugaziti iskra i pričekati 2-3 minute. Nakon toga upaliti pumpu, pričekati da se zagrije. Nakon što se pumpa zagrijala i reaktor pročistio, ponovno se pali iskra te se

odvija depozicija u trajanju od 5 minuta. Nakon što je nanošenje gotovo, pričekati da se tlak vrati na atmosferski te izvaditi podlogu iz komore.



Slika 1. Shematski prikaz reaktivne ablacije iskrom.

Student će napisati opažanja i zaključak, nakon čega će riješiti zadatak:

Zadana je sposobnost ablacije nepoznatog metala $\eta_{m, Ar}$ u argonu. Izračunajte masu filma koji je dobiven nanošenjem u vremenu t pri naponu U i struji I te brzinu nanošenja, v_{dep} . pri ovim uvjetima ako je dobiveni film debljine z . Uz pretpostavku da je film nanesen u obliku kruga d , izračunajte gustoću ρ dobivenog materijala.

$$\eta_{m, Ar} = \text{_____ g/kWh}$$

$$t = \text{_____ min}$$

$$U = \text{_____ kV}$$

$$I = \text{_____ mA}$$

$$z = \text{_____ nm}$$

$$d = \text{_____ mm}$$

Naziv vježbe

Priprema i provedba analize uzoraka korištenjem beskontaktnog načina rada metode mikroskopije atomskih sila (AFM)

Cilj vježbe

Upoznati se s principom funkcioniranja mikroskopa atomskih sila i analizom dobivenih podataka.

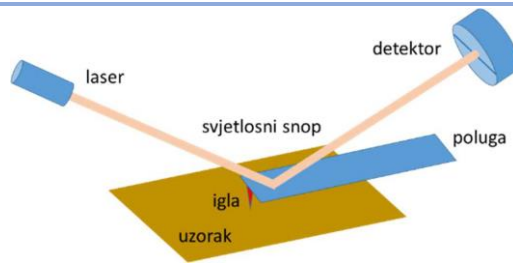
Ishodi

- Student će razumjeti teorijske osnove mikroskopije atomskih sila. Student će razumjeti tehničke i izvedbene detalje instrumentarija (uređaj, elementi, konfiguracija) mikroskopije atomskih sila.
- Student će razumjeti utjecaj različitih parametara podešenja na kvalitetu analize za beskontaktni način provedbe analize, tj. uspješno će optimirati provedbu analize za beskontaktni način.
- Student će biti u stanju koristiti programe i računalne alate kako bi interpretirao, kvalificirao i prikazao rezultate analize za beskontaktni način analize.

Teorijski uvod

Mikroskop atomskih sila (AFM) mjeri sile koje djeluju između igle (osjetila, sonde, ticala) i površine uzorka. Naime, na vrlo malim udaljenostima između igle i uzorka pojavljuje se privlačne sile (primjerice van der Waalsove), i odbojne sile (primjerice elektrostatske), nastale zbog odbijanja elektronskih oblaka atoma sonde i uzorka. Međutim, ovisno o izvedbi, sile koje djeluju između igle i površine, koje doprinose rezultatu mjerenja su pored van der Waalsovih i elektrostatskih i mehanička sila, kapilarne sile, kemijske veze, magnetske sile, Casimirove sile (sile između dva nenabijena tijela zbog kvantnih fluktuacija elektromagnetskog polja u vakuumu), solvatacijske sile (odbojne sile između polarnih tijela odvojenih tankim slojem polarnog otapala), itd. Igla je u AFM-u pričvršćena na finu polugu (engl. *cantilever*) koja dozvoljava pomicanje igle u pravcu okomitom na površinu. Približavanjem igle površini javljaju se privlačne sile zbog kojih se poluga pomiče bliže površini. Međutim, kada se igla nađe preblizu površini, ili s njom u kontaktu, javljaju se odbojne sile koje izazivaju odmicanje poluge od površine. Pomicanje poluge gore-dolje dovodi do promjena u nagibu poluge. Pomaci igle, odnosno promjena nagiba poluge, proporcionalni su sili između igle i uzorka. Pomak poluge najčešće se mjeri optičkim sustavom koji se sastoji od laserske zrake koja pada na polugu i s nje se reflektira u fotodetektorsku diodu osjetljivu na položaj (engl. *Position-Sensitive Photo Diode*, PSD). Posredstvom PSD i elektronskog sklopa pomak poluge pretvara se prvo u električni signal te potom u digitalni podatak. Podatak o visini igle koristi se i za korekciju njene udaljenosti od površine mehanizmom povratne veze. Na opisani način održava se ili konstantna sila kojom igla pritišće površinu, ili konstantna amplituda titranja poluge ili konstantna frekvencija titranja poluge. Sistematskim pomicanjem igle prema određenom rasteru po uzorku i registracijom napona potrebnog za korekciju visine igle (ili amplitude ili frekvencije titranja igle) u ovisnosti o njenom položaju, odnosno o koordinatama površine, generira se topografska slika površine uzorka.

Pomak poluge u odnosu na neutralni položaj mjeri se najčešće optički, detektorom osjetljivim na položaj (engl. *Position sensitive detector*, PSD), rjeđe piezoelektrički, postoje i druge metode ali se susreću relativno rijetko. Optički sustav sastoji se od lasera, detektora i pojačala (**Slika 1**). Laserska zraka reflektira se od zlatom prekrivene površine poluge u PSD koja se sastoji od dvije fotodiode smještene jedna do druge čiji se signal šalje u diferencijalno pojačalo. Izlazni signal diferencijalnog pojačala je razlika signala dviju fotodioda podijeljena sa zbrojem njihovih signala.



Slika 1. Shematski prikaz registracije visine igle primjenom lasera i fotodetektora.

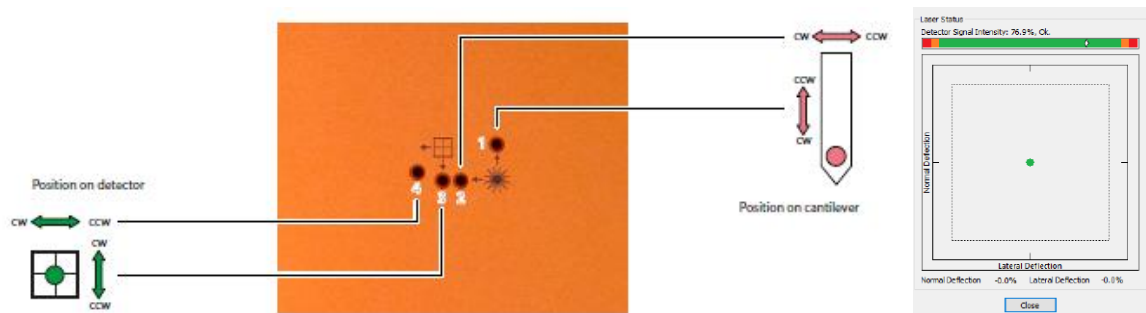
Zadatak

Umjeravanje uređaja

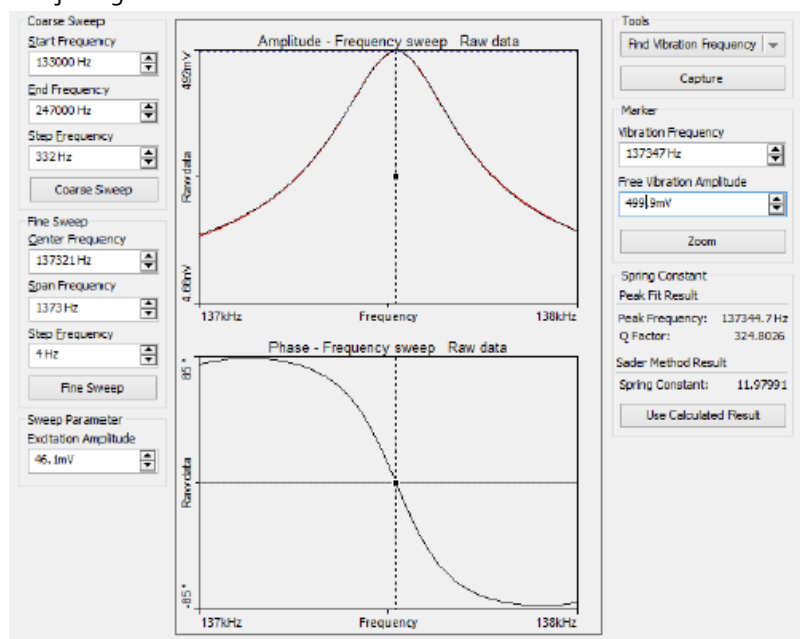
Upaliti *CoreAFM Controller*, upaliti *Isostage* (prekidač iza), uključiti *Spike Guard*, provjeriti da gore tri svjetla (žuto, crveno, plavo). Provjeriti da je *CoreAFM* spojen preko USB kabela na laptop. Upaliti laptop. Upaliti *NanosurfCoreAFM* program. Odabrati odgovarajući način snimanja: *Acquisition: Air / Vacuum / Liquid*, te zatim, *Static force / Dynamic force*, itd.

Provjeriti da je odabrano odgovarajuće osjetilo (*cantilever*): → *Dyn190A1*, → *Stato.2LAuD*, → *Multi 75-G*, itd. te nakon toga na kameri provjeriti položaj lasera (1/3 od vrha na sredini) nakon čega centrirati korištenjem *laser align* (dok zelena točkica nije na križiću u sredini).

Kada je laser centriran napraviti provjeru frekvencije osjetila: *Frequency Sweep* (napomena: za tu proceduru mora biti odabran *Dynamic mode*).



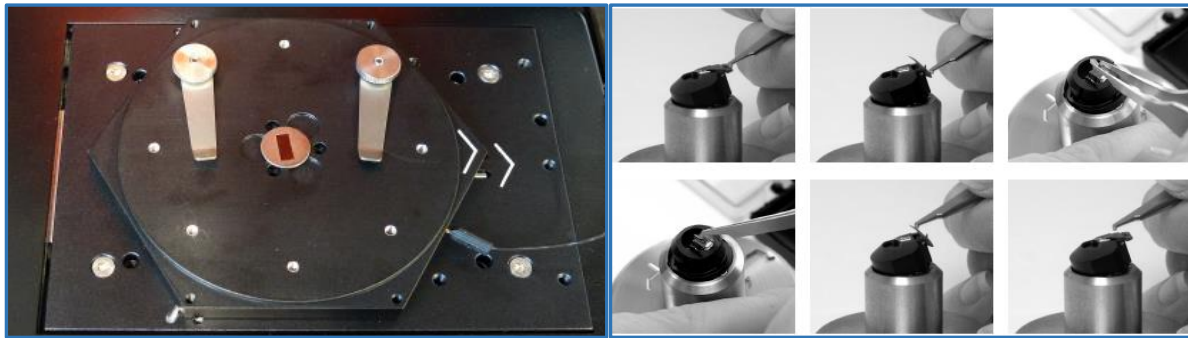
U *Frequency Sweepu* odbrati: *Find vibration frequency*, te pustiti program da odredi sam. Ako je pravilno odabrano osjetilo dobije se graf sličan slici. Izaći klikom na OK.



Odrediti frekvenciju i konstantu opruge odabranog osjetila korištenjem *Frequency sweep* u Nanosurf programu. Nakon što se odredi frekvencija i dobijemo graf potrebno ga je spremi u nid formatu te korištenjem *Pythona* učitati *resonance notebook* i odrediti konstantu opruge (*cantilever spring constant*): iz dobivene frekvencije rezonancije i Q faktora preko formule

$$k = A \cdot Q \cdot f^{1.3}$$

dobije se konstanta opruge. (A je geometrijski faktor koji je specifičan za svako osjetilo te se može pronaći na internetu). Svi potrebni programi (*Python 3.9. te numpy, matplotlib, scipy, jupyter notebook i NSFOpen programe*) su dostupni. Postaviti uzorak na nosač uzorka (*stage*) (max visina uzorka 5 mm!!!), te ga pričvrstiti vodljivom ugljičnom trakom, te metalnim pinovima. Postaviti osjetilo na nosač sukladno smjernicama sa slike.



Nakon što su uzorak i osjetilo pravilno postavljeni zatvoriti AFM uređaj i kutiju za akustičnu izolaciju i pristupiti podizanju nosača, PAŽLJIVO!!! korištenjem *Advance*, uz gledanje na kameri koliko se približavamo. Kada smo blizu završiti s *Approach*, vidi sliku. Uspješan pristup signalizira se sa *Approach done*, vidi sliku.

Mjerenje

Postaviti *Parameters: Image size* (10 μm), *Time/line* 0.78 s, *Points/line* 256, *Rotation* 0°, *Z controller: Setpoint* 50 %, *P Gain* 0, *I gain* 1000 (optimirati vrijednost *setpointa* i *I gain* ovisno o uzorku), *D gain* 0.

Započeti mjerenje na *Start*. Optimiranjem parametara kao što su udaljenost osjetila, I i P *gain* zadatak je dobiti što bolju mikrografiju uzorka. Problemi u procesu optimiranja dovode do nekih karakterističnih ishoda koji mogu poslužiti kao dobra indikacija za *troubleshooting*.

Prvi glavni zadatak će biti analizirati uzorak dinamičkim načinom analize kako bi se prikupila informacija o teksturi. Drugi glavni zadatak će biti analizirati uzorak dinamičkim načinom analize kako bi se kroz primarno prikupljenu informaciju o teksturi površine omogućilo određivanje hrapavosti površine uzorka.

Korištenjem dostupnih računalnih alata zadatak će biti interpretirati, kvalificirati, kvantificirati, obraditi i prikazati rezultate analize prikupljene dinamičkim načinom analize.

Student će odrediti hrapavost površine zadanog uzorka u Gwyddion programu i detaljno opisati što se i kako radilo na vježbama.

Naziv vježbe

Karakterizacija površinskih svojstava materijala u konfiguraciji tankog filma – difuzna refleksijska spektroskopija (DRS) i rendgenska difrakcija uz okružujući upadni kut (GIXRD)

Cilj vježbe

Okarakterizirati optička svojstva tankih filmova te se upoznati sa analizom strukture naprednim difrakcijskim metodama.

Ishodi

- Student će razumjeti teorijske osnove UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije. Student će razumjeti tehničke i izvedbene detalje instrumentarija (uređaj, elementi, konfiguracija) UV-Vis spektrofotometra.
- Student će razumjeti teorijske osnove rendgenske difrakcijske analize uz okružujući upadni kut. Student će razumjeti tehničke i izvedbene detalje instrumentarija (uređaj, elementi, konfiguracija) rendgenskog difraktometra.
- Student će biti u stanju koristiti programe i računalne alate kako bi interpretirao, kvalificirao i prikazao rezultate analize difuzne refleksijske spektroskopije i rendgenske difrakcijske analize.

Teorijski uvod

Difuzna refleksijska spektroskopija

Zbog kvantno-mehaničkih ograničenja elektroni u atomima imaju točno određene energije, odnosno diskretne energijske razine. Zbog brojnosti i malih razlika u energiji ta se diskretna energijska stanja nazivaju energijskim vrpčama. To su područja dopuštenih energijskih stanja elektrona u materijalu. Svojstva različitih materijala ovise o različitim energijama koje elektroni mogu poprimiti, ali u slučaju poluvodiča i o energijama koje elektroni ne mogu poprimiti, tj. područjima nedopuštenih energijskih stanja elektrona u materijalu, zabranjenim zonama te energijskim procijepima. Za opis elektronske strukture materijala najznačajnije su dvije vrpce najviše energije, valentna i vodljiva vrpca. Valentna vrpca je područje najviše energije elektrona pri kojima su oni još uvijek vezani za atom, dok je vodljiva vrpca područje najniže energije elektrona pri kojoj se oni slobodno kreću kroz kristalnu rešetku. Valentna vrpca može biti djelomično ili posve popunjena elektronima, dok je vodljiva vrpca prazna. Optički energijski procjep materijala, $E_{g,opt}$ (eng. *optical energy bandgap*) definiran je razlikom energija valentne i vodljive vrpce, a ugrubo predstavlja količinu energije koju foton mora imati kako bi pobudio elektron iz valentne u vodljivu vrpcu. Pravilno određivanje i poznavanje ovog parametra je neophodan korak za karakterizaciju i opisivanje svih fotoaktivnih materijala, odnosno svih materijala koji se pobuđuju pomoću svjetlosnog zračenja. S obzirom na to da kada bi tanki film promatrali kao cjelinu, većinu mase/volumena (>99 %) bi zauzimao materijal podloge a tek nešto malo materijal tankog filma, pa je iz tog razloga važno naći adekvatnu metodu s kojom će se sakupiti mjerni podaci tako da se vidi samo doprinos površine materijala. Jedan od takvih načina mjerenja optičkih svojstava je mjerenje difuzne refleksije. Difuzna refleksija podrazumijeva nepravilno raspršenje svjetlosnog zračenja pod utjecajem morfoloških defekata i nepravilnosti površine, za razliku od zrcalne refleksije kojoj je izlazni kut za idealnu kristalnu ravninu uvijek isti upadnom kutu s obzirom na os simetrije. Uređaj pomoću kojeg se mjeri difuzna refleksija je standardni UV-Vis spektrometar sa integriranom sferom koja je načinjena od materijala koji osigurava totalnu refleksiju zračenja reflektiranog sa uzorka. Na taj način, moguće je propustiti van zrcalnu refleksiju koja je puno većeg intenziteta i dolazi i od materijala filma i od materijala podloge, a sakupiti refleksiju s površine te koncentrirati njen intenzitet pomoću sfere. S pravilno prikupljenim podacima difuzne refleksije, moguće je točno procijeniti minimalnu energiju koju foton mora imati kako bi pobudio materijal koja je približna vrijednosti optičkog energijskog procjepa. To se radi pomoću Taucove grafičke metode opisane u nastavku.

Rendgenska difrakcijska analiza uz okružujući upadni kut

Rendgenska difrakcija je metoda koja koristi rendgensko elektromagnetsko zračenje kako bi se analizirale kristalne strukture materijala. Pomoću ove metode, moguće je identificirati i analizirati samo kristalne materijale zato što valna duljina rendgenskog zračenja odgovara redu veličine međuatomskih razmaka i simetrija u kristalnoj rešetci. Obasjavanjem nekog kristalnog materijala dolazi do elektronske pobude materijala koji koherentno ili nekoherentno raspršuje to zračenje. Najkorištenija jednažba za interpretaciju difrakcije rendgenskog zračenja te teorija preko koje je i postavljena moderna rendgenska difrakcija kao kvalitativna, a posljedično i kvantitativna metoda analize je Braggova jednažba. Ona polazi od pretpostavke da se atomi, odnosno centri raspršenja u kristalnoj strukturi mogu opisati paralelnim kristalnim ravninama na kojima su smješteni.

Svaka ploha određena je nizom jednako raspoređenih atoma te sve ekvidistantne ravnine imaju istu elektronsku gustoću. Svaki niz tih ravnina ima sebi pripisani označeni broj (Millerov indeks) te se može reći da svaka ravnina dio zračenja propušta a dio zrcalno reflektira. U trenutku kada se niz ekvidistantnih ravnina međusobnog razmaka d nađe pod određenim kutom, dolazi do pojačanja intenziteta zračenja koje je u idealnom slučaju monokromatsko i ovisi točno o tom upadnom kutu θ . Dakle, Braggova jednažba povezuje valnu duljinu rendgenskog zračenja, međuplošni razmak između kristalnih ravnina te Braggov kut pri kojem će doći do difrakcije:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Difraktometri se sastoje od izvora upadnog zračenja, odnosno katode, goniometra koji služi za precizno pomicanje i poznavanje kuta θ te detektora koji prikuplja intenzitet difraktiranog zračenja pri kutovima 2θ . Pomicanjem upadnog kuta θ te praćenjem intenziteta pri kutu 2θ moguće je konstruirati grafički prikaz zvan difraktogram ($I=f(2\theta)$) koji služi kao jedinstveni identifikator određene kristalne strukture. Dakle, svaka kristalna struktura je jedinstvena, a njen difraktogram njen "otisak prsta". Ovakva geometrija, gdje se upadni kut pomiče od $1-40^\circ$ a prati se 2θ u rasponu od $2-80^\circ$ naziva se Bragg-Brentano geometrija i služi za određivanje kristalne strukture makromaterijala, najčešće prahova. Kada je potrebno povećati osjetljivost na površini, odnosno povećati doprinos strukture sa površine kao npr. kod tankih filmova, koristi se rendgenska difrakcija pri okružujućem upadnom kutu. U tom slučaju, uzorak i izvor zračenja fiksirani su na jednoj poziciji, odnosno pri jednom upadnom kutu θ (blago iznad kritičnog kuta totalne refleksije filma) a detektor radi pomak te ispravljajući signal tako da odgovara $\theta/2\theta$ geometriji. Na taj način, rendgensko zračenje uvijek pada na uzorak na takav način da se lomi po površini i povećava doprinos signala sa površine.

Zadatak

Difuzna refleksijska spektroskopija

Snimiti difuznu refleksiju uzorka tankog filma zadanog materijala u rasponu od 250-1100 nm s rezolucijom od 2 nm. Difuzna refleksija snima se u integriranoj sferi od BaSO_4 koji osigurava totalnu refleksiju reflektiranog zračenja te eventualni dolazak svog difuzno reflektiranog zračenja na detektor. Za ovo mjerenje uzorak se nalazi u stražnjem dijelu sfere i zakrenut je za 8° .

Nakon što se dobiju podaci difuzne refleksije R (%), započinje obrada podataka.

1. Preračunati vrijednosti refleksije u decimalni broj ($R/100$)
2. Izračunati reemisiju funkciju $F(R_\infty)$ pomoću podatak refleksije (γ -os):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

3. Preračunati valnu duljinu u energiju fotona, gdje je λ valna duljina na x osi:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

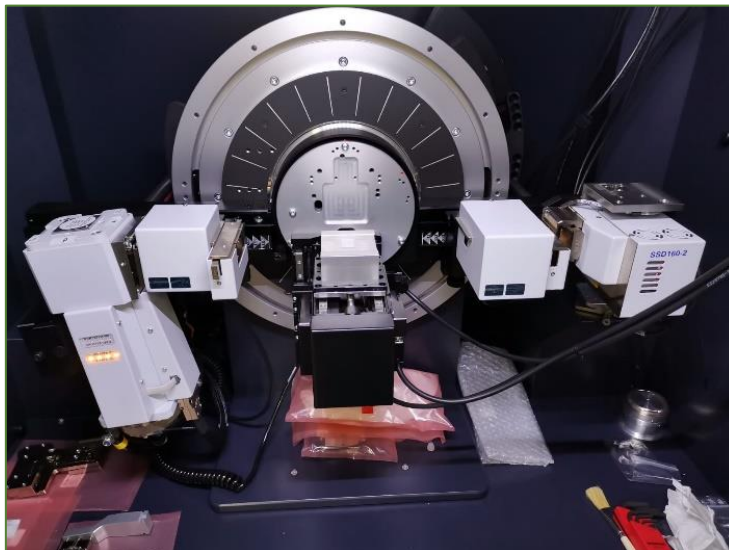
4. Grafički prikazati ovisnost $(F(R_\infty) \cdot E)^2$ (γ -os) o E (x-os) te na linearnom dijelu ekstrapolirati pravac na x-os te očitati vrijednost u eV, odnosno $E_{g,opt}$.

Planckova konstanta iznosi $4.135667516 \cdot 10^{-15}$ eVs a brzina svjetlosti $3 \cdot 10^{17}$ nms⁻¹.

Student će grafički prikazati ovisnost difuzne refleksije o valnoj duljini, te ovisnost reemisije funkcije o energiji fotona te izračunati energijski procjep student će napisati opažanja i zaključak.

Rendgenska difrakcijska analiza uz okružujući upadni kut

Postaviti uzorak te prema debljini započeti utočnjavanje geometrije. Prvo se radi **z – scan** pomoću kojeg se traži maksimum intenziteta s obzirom na visinu postolja za uzorak. Zatim se pokrenu **rocking scan** te **2 θ scan** kako bi se daljnje utvrdilo pri kojim vrijednostima će signal biti najintenzivniji. Nakon što je geometrija pravilno postavljena, započinje se s mjerenjem. Uvjeti snimanja su raspon ($^{\circ}2\Theta$), upadni kut ($^{\circ}\Theta$), korak ($^{\circ}$) te vrijeme zadržavanja između svakog koraka (s).



Slika 1. Geometrijska postava za snimanje rendgenske difrakcije uz okružujući upadni kut.

Student će detaljno opisati tijekom vježbe te naučiti kvalitativno raspoznavati kristalne strukture zadanih materijala iz dobivenog difraktograma.

Naziv vježbe

Karakterizacija uzoraka metodom raspršenja rendgenskog zračenja pri malom kutu (SAXS)

Cilj vježbe

Upoznati se sa naprednim metodama rendgenske spektroskopije te naučiti raspoznati glavne karakteristike SAXS spektara.

Ishodi

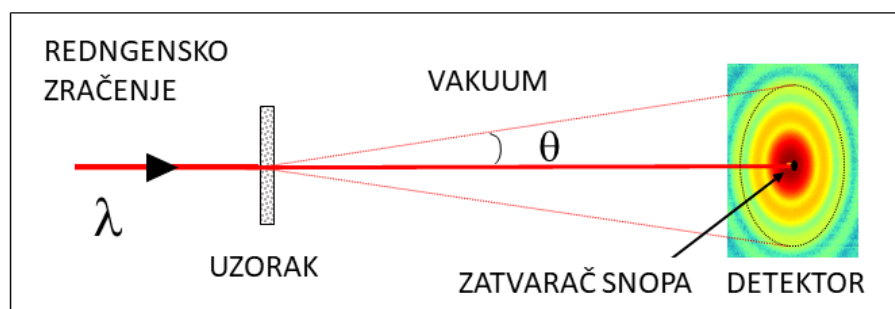
- Student će razumjeti tehničke i izvedbene detalje instrumentarija (uređaj, elementi, konfiguracija) rendgenskog difraktometra s konfiguracijom odgovarajućom za snimanje raspršenja pri malim kutovima.
- Student će biti u stanju koristiti programe i računalne alate kako bi interpretirao, kvalificirao i prikazao rezultate analize.

Teorijski uvod

Raspršenje rendgenskog zračenja pri malom kutu (SAXS)

Raspršenje rendgenskog zračenja pri malim kutovima najčešće se odnosi na raspon kutova od $0,1$ do $10^\circ 2\theta$. Navedeno kutno područje sadrži informacije o mezostrukтури djelomično uređenih sustava i makromolekula poput informacija o defektima u materijalu, veličini pora, superstrukтури, a također nam daje informacije o veličini raznih sustava poput virusa, proteina i slično. Velika prednost SAXS metode je što omogućuje analizu krutih i tekućih uzoraka, a domene unutar samih uzoraka mogu također biti krute, tekuće ili čak plinovite. Kao rezultat mjerenja dobiva se prosječna struktura svih ozračenih dijelova uzorka kroz koji prolazi rendgensko zračenje. SAXS metoda je dakle vrlo točna, nedestruktivna metoda s vrlo jednostavnom pripremom uzoraka.

Osnovni dijelovi SAXS instrumenta su izvor, sustav kolimatora, nosač uzorka, zaustavnik zrake i detektor. SAXS mjerenje sastoji se od obasjavanja uzorka monokromatskom zrakom rendgenskog zračenja, gdje većina zračenja prolazi kroz uzorak, a dio zračenja se raspršuje, a upravo raspršeno zračenje detektira se na detektoru postavljenom okomito na smjer upadne zrake. Dobiveni rezultati prikazuju se kao ovisnost intenziteta raspršenja o vektoru raspršenja (slika 1.), a gdje je vektor raspršenja definiran kako slijedi: $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, pri čemu je 2θ kut raspršenja, a λ valna duljina zračenja, definirana tipom katode odnosno izvora.



Kao izvor zračenja najčešće se koriste rendgenska cijev s rotirajućom anodom, vakuumska rendgenska cijev i mikrofokuserajuća rendgenska cijev. Sinkrotronsko zračenje kao zračenje najveće energije koristi se kada je potreban veći protok fotona ili kada je potrebno raditi analizu pri različitim valnim duljinama.

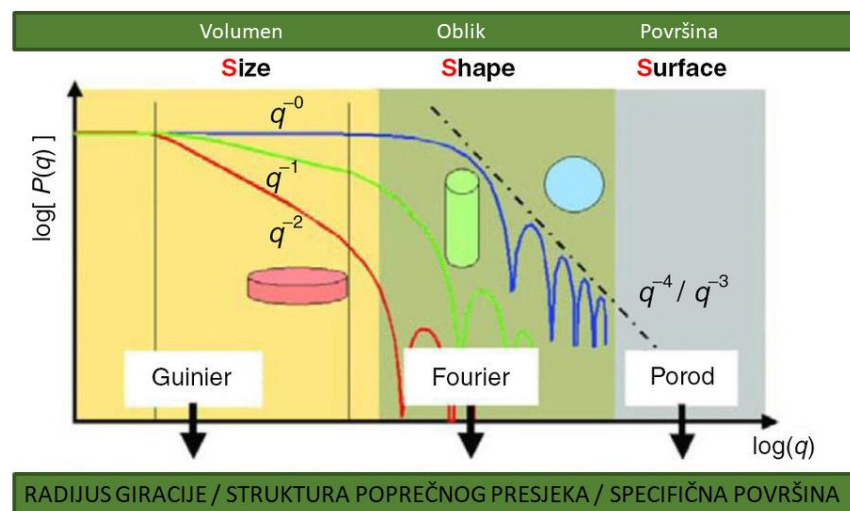
Intenzitet difraktiranog zračenja $I(q)$ je Fourierova Transformacija vektora raspršenja, odnosno korelacijska funkcija elektronske gustoće $\rho(r)$ koja odgovara vjerojatnošću da će se pronaći raspršeno zračenje na poziciji r u uzorku ukoliko je druga lokacija raspršenja na položaju o . Upravo eksperimenti raspršenja pri malom kutu osmišljeni su da mjere intenzitet raspršenja na vrlo malim vektorima raspršenja pri čemu 2θ varira između nekoliko mikro-radijana do nekoliko desetaka radijana, kako bi se omogućilo istraživanje sustava s

karakterističnom veličinom u vrijednostima od nekoliko angstrema (kristalografske udaljenosti) do čak nekoliko mikrona (koloidni sustavi).

Broj raspršenih fotona u jednom uzorku proporcionalan je s ukupnim volumenom sustava (V) i njegovim elektronskim kontrastom. U jednostavnom primjeru, npr binarnom sustavu, poput raspršenja objekata gustoće r_1 u otapalu gustoće r_2 , elektronski kontrast iznosi $\Delta r = r_1 - r_2$. Što je veći kontrast između čestica i uzorka, signal je bolji, odnosno intenzivniji.

Eksperimentalni podaci se obično usklađuju (engl. *fitting*) kako bi se odredili parametri poput gustoće ($r(r)$), veličina, oblik i struktura elementarne ćelije, kao i struktura i interakcije između pojedinih ćelija. Određivanje fizikalnih veličina poput molekulske mase, volumen čestica, specifične površine i slično, je moguće samo ako je mjerenje ($I(q)$) napravljeno u apsolutnoj skali.

Dio upadnog zračenja absorbira se u materijal. Broj fotona propuštenih kroz uzorak u 2θ smjeru treba se normalizirati u odnosu na broj fotona propuštenih kroz uzorak. To ukazuje na to da se treba kontrolirati nekoliko ključnih parametara, debljina uzorka ($e(\text{cm})$) i transmisija ($T(\%)$), kao i upadni fluks fotona ($I_0(\text{foton(s)})$), a na kraju i kruti kut eksperimenta (DW). U slučaju kada su navedeni parametri kontrolirani, apsolutni intenzitet može se mjeriti u apsolutnim jedinicama (cm^{-3}). Nakon provođenja mjerenja, treba provesti oduzimanje pozadinske krivulje, a nakon toga iz samih rezultata dobivaju se podaci koji nas zanimaju. Dobiveni podaci mogu se interpretirati kako slijedi: $\Delta I_{\text{abs}}(q) = K * P(q) * S(q)$ pri čemu je K konstanta koja se sastoji od kontrasta čestica, volumena, koncentracije itd., a vrlo je bitna u slučajevima kada se proučava molekulska masa spojeva.



Ostali parametri, $P(q)$ i $S(q)$ imaju vrijednosti samo u pojedinim dijelovima spektra, pa tako prema Shemi prikazanoj iznad možemo SAXS spektar podijeliti na tri glavna dijela:

1) **Veličina čestica**, odnosno njihov statistički volumen može se izraziti, odnosno interpretirati radijusom giracije R_G (engl. *radius of gyration*), koji je neovisan o modelu i računa se kao nagib pravca lineariziranog dijela u početku spektra ($q^2 = 0-1.5 \text{ nm}^{-2}$), a ovaj grafički prikaz naziva se **Guinierov** prikaz.

2) **Oblik čestica**, odnosno morfologija procjenjuje se iz faktora oblika ($P(q)$) te podrazumijeva oblik uzorka i unutrašnju distribuciju gustoće čestica. Strukturni faktor ($S(q)$) s druge strane, sadrži informaciju o interakcijama između pojedinih čestica, poput međumolekulskih udaljenosti.

Bilo koji faktor oblika može se aproksimirati Gaussovom krivuljom na malim kutovima. Prema Guinier-u, oblik odnosno zakrivljenost Gaussiana ovisi o prosječnoj veličini čestica, $P(q) = a_0 * e^{-(R_G^2 * q^2)/3}$, gdje je R_G radius giracije a neovisan je o modelima, što znači da ne sadrži informaciju o obliku i strukturi čestica. Ukoliko se može pretpostaviti struktura čestica, R_G se može koristiti za određivanje dimenzija čestica pomoću **Fourierovih** transformacija odnosno grafičkih prikaza

3) **Površina čestica po volumenu** koja se može izračunati iz **Porodovog** grafičkog prikaza uz pretpostavku da se može odrediti K_P koja je proporcionalna površini čestica po vlastitom volumenu. U slučaju da su svi eksperimentalni podaci poznati, omjer oplošja i volumena S/V može se odrediti pomoću jednadžbe:

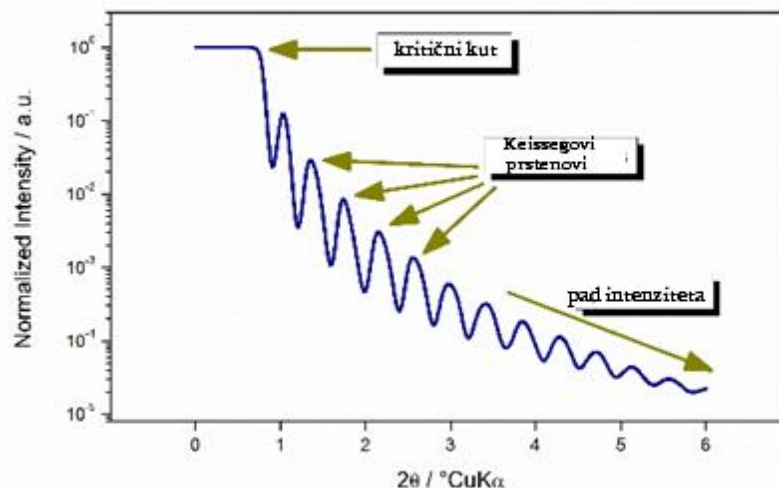
$$\frac{S}{V} = 1000\pi \frac{K_P}{Q_P} \rho(1 - \rho)$$

Rendgenska reflektancija (XRR)

Obzirom da je većina svojstava tankih filmova ovisna o debljini samog filma, određivanje debljine tankog filma često se smatra ključnim parametrom samog istraživanja. Upravo je rendgenska reflektancija jedna od metoda s kojima se može uspješno i vrlo precizno odrediti debljina filma, neovisno o strukturnoj prirodi filma (kristalni i amorfni uzorci mogu se analizirati ovom metodom). XRR se bazira na interferenciji rendgenskih zraka reflektiranih s površine uzorka (filma) s rendgenskim zrakama reflektiranim s površine supstrata.

Samo mjerenje sastoji se od nekoliko koraka: obasjavanje uzorka koji se sastoji od supstrata s jednim ili višeslojnim tankim filmom, rendgenskim zračenjem i mjerenje intenziteta reflektirane emisije, slika 1.

Iz dobivenih rezultata dalje se mogu računati različiti parametri tankog filma poput već navedene debljine filma, ali također i gustoća, hrapavost i indeks loma svjetlosti. Pri malim upadnim kutevima, površina uzorka ponaša se poput zrcala, odnosno reflektira svo upadno zračenje, tzv. totalna refleksija. Najveći upadni kut pri kojem uzorak reflektira svo upadno zračenje naziva se kritični kut, θ_c , i pri tom kutu dolazi do refleksije zračenja paralelno s površinom uzorka. Na kutovima većim od kritičnog kuta zračenje djelomično prodire u sam film, a pri čemu dolazi do interferencije reflektiranog zračenja s uzorka i sa supstrata, a tada dolazi do pojave tzv. **Kiessigovih prstenova**. Naravno, povećanjem upadnog kuta dolazi do povećanja dubine prodiranja zračenja u sam uzorak, ali intenzitet reflektiranog zračenja pada, a isti fenomen može se pripisati i uzorcima velike površinske hrapavosti.



Slika 1. Shematski prikaz normaliziranog XRR spektra.

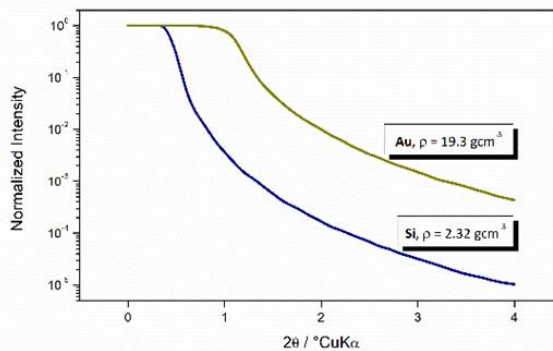
Prosječna gustoća filmova može se odrediti pomoću vrijednosti kritičnog kuta, dok se debljina filmova računa iz podatka periodičnosti Kiessigovih prstenova. Nadalje, hrapavost površine računa se upravo iz područja spektra u kojem dolazi do pada intenziteta reflektiranog zračenja.

Izračun **prosječne gustoće** filmova prati nekoliko zakona, a ukoliko su poznati sastav filma i kritični kut, računa se pomoću sljedeće formule:

$$\rho = \frac{\pi A \theta_c^2}{r_0 \lambda^2 Z N_A}$$

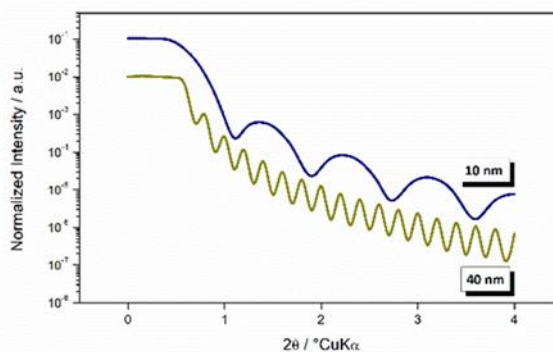
pri čemu je A molarna masa uzorka (kg mol^{-1}), θ_c označava kritični kut, r_0 je Bohrov radijus atoma ($5.29 \cdot 10^{-11}$ m), λ je valna duljina upadnog zračenja (m), Z je broj elektrona po atomu, dok N_A označava Avogadrovu konstantu ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Kritični kut vrlo jednostavno se može odrediti iz funkcije ovisnosti reflektiranog zračenja o upadnom kutu zračenja, odnosno to je upravo onaj kut pri kojem intenzitet reflektiranog zračenja naglo pada.



Slika 2. Prikaz intenziteta refraktiranog zračenja u ovisnosti o upadnom kutu za uzorke zlata i silicija.

Nadalje, ukoliko je upadni kut veći od kritičnog, zračenje će prodirati u film na granici faza zrak–tanki film, dok će obje granice faza (zrak–film, film–podloga) reflektirati zračenje, pri čemu će reflektirano zračenje interferirati. Prilikom navedenog dolazi do fluktuacije intenziteta zračenja (tzv. Kiessigove oscilacije), a pokazano je da deblji filmovi sadrže kraći fluktuacijski period, prikazano na slici 3.



Slika 3. Ovisnost intenziteta reflektiranog zračenja o upadnom kutu i oscilacijski period Kiessigovih prstenova za tanke filmove s različitom debljinom.

Kako bi se izračunala točna debljina filma mogu se koristiti različite formule, izvedene iz Fresnelovog koeficijenta ili pak iz trigonometrijskog pristupa za procjenu različitih optičkih puteva reflektiranog zračenja. Najjednostavniji pristup je koristiti Braggovu jednadžbu pri izračunu **debljine** filma: $d \approx \frac{m\lambda}{2\sin\theta_m}$

pri čemu je **d** debljina filma, θ_m je kut pri kojem dolazi do interferencije, a **m** je red refleksije. Dakle, za poznati ref refleksije, debljina tankog filma može se vrlo jednostavno odrediti iz nagiba pravca ovisnosti **mλ** o **2sinθ_m**.

U slučaju kada red refleksije nije poznat, odnosno krivulja reflektivnosti ne sadrži *prvi* maksimum iz koje bi isti bio određen, debljina filma može biti određena pomoću sljedeće formule: $d \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$ gdje $\Delta\theta = \theta_{m+1} - \theta_m$ odgovara periodu oscilacije Kiessigovih prstenova u radianima.

Ukoliko se pretpostavi da su n_1 i n_2 jednaki 1, debljina filma može se odrediti na još jednostavniji način, slijedeći formulu: $d = \frac{(k-m)\lambda}{2(\sin\theta_k - \sin\theta_m)}$, gdje su **k** i **m** bilo koji od maksimuma Kiessigovih prstenova, dok su θ_k i θ_m kutevi pri tim maksimumima. Dodatnim izvodima, uz uvjet da je $[(1 - n^2) / 2\sin\theta_m] \ll 1$ dolazimo do zaključka da se debljina filma može odrediti iz nagiba pravca ovisnosti $2(\sin\theta_k - \sin\theta_m)$ o $(k - m)\lambda$. U tom slučaju, uz zadovoljavanje danih uvjeta, red reflektancije nije potreban, već samo razlika reda reflektancije **k** i **m**, a što se može odrediti iz krivulje reflektancije.

Zadatak

Rendgensko raspršenje pri malim kutovima

Za dobiveni set podataka, izračunajte radijus giracije R_G kao nagib pravca ovisnosti $\ln I(q)$ o q^2 prema formuli: $\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{R_G^2}{3} q^2$. Ako pretpostavimo da je čestica sferična ($R_G^2 = \frac{3}{5} R^2$), izračunajte polumjer i volumen jedne nanočestice. Pretpostavimo li koloidni sustav nanočestica gustoće ρ gdje je zračeni volumen iznosio 0.05 mL u otopini koncentracije 2 mg/mL, izračunajte površinu čestica po njihovom volumenu.

Student će grafički prikazati ovisnost $\ln I(q)$ o q^2 , te izračunati površinu čestica. Student će napisati opažanja i zaključak.

Rendgenska reflektancija

Za dobiveni set podataka, izračunajte debljinu tankog filma koristeći red refleksije $m\lambda$ o $2\sin\theta_m$, te iz same krivulje reflektancije, bez poznatog reda reflektancije, tj. iz nagiba pravca $2(\sin\theta_k - \sin\theta_m)$ o $(k - m)\lambda$.

Student će izračunati debljinu filma koristeći dva različita pristupa. Student će napisati opažanja i zaključak.