

Úloha I.S ... rentgenové metody

10 bodů

1. Na monokrystal ruthenia Ru byla naprašována vrstva iridia Ir po dobu 240 min. Po naprašování jsme v XPS ($Al\ K\alpha$, $hf = 1486,71\text{ eV}$) změřili útlum podkladového signálu Ru, přičemž výsledné spektrum je na obrázku 3 v textu seriálu. Určete tloušťku nadeponované vrstvy Ir. Uvažujte emisi kolmou k povrchu a efektivní střední volnou dráhu fotoelektronů v Ir $\lambda_{Ir} = 1,6\text{ nm}$. – 3 body
 2. Uvažujte, že máme vzorek iridia, který je na povrchu pokrytý 2 nm vrstvou oxidu IrO_2 . Naším cílem je zkoumat pouze aktivní IrO_2 . Toho by šlo dosáhnout měřením na synchrotronu, kde bychom nastavili primární energii fotonů na $\approx 150\text{ eV}$, abychom se s energií fotoelektronů pohybovali v minimu křivky na obrázku 2 seriálového textu. Jak bychom tento problém mohli alternativně řešit, pokud nemáme synchrotron? Zkuste najít konkrétní podmínky, které by to umožnily i s laboratorní rentgentkou o energii $1486,71\text{ eV}$, při které je střední volná dráha fotoelektronů $\lambda_{IrO_2} = 3,2\text{ nm}$. Má tento postup nějaké nevýhody? – 3 body
- Nápověda: Využijte rovnici 1 v textu seriálu.
3. Na obrázku 9 v textu seriálu vidíme naměřený difraktogram pro polykrystalický oxid ceritý při energii fotonů 77 keV . Jakým mezirovinným vzdálenostem odpovídají první tři maxima? Jak tyto roviny vypadají v krystalické mřížce? A na jakém úhlu 2θ bychom je naměřili, kdybychom použili rentgen o energii 90 keV ? – 4 body

Jarda s Tomášem si vás prosvítí hned v první sérii.

Upozornění

V zadání bylo původně uvedeno, že první podúloha je za 4 body, druhá za 2 a třetí opět za 4. Po revizi obtížnosti jednotlivých částí jsme ovšem přešli při hodnocení došlých řešení na následující bodování: 3 body za první podúlohu, 3 za druhou a 4 za třetí. Věříme, že toto rozdělení lépe odráží obtížnost úloh a omlouváme se za změnu.

Úloha 1 Protože jsme na ruthenium nadeponovali vrstvu iridia, tak fotoelektrony emitované v rutheniu musí ještě přejít přes tuto vrstvu, kde se část z nich rozptýlí, a nedostane se tak do vakua a ani do detektoru. Počet detekovaných fotoelektronů (neboli intenzita) se tedy sníží. Protože rentgenové záření, které způsobuje fotoemisi, má v našem případě mnohem větší střední volnou dráhu než generované fotoelektrony, tak přítomnost nadeponované vrstvy iridia nebude mít na intenzitu rentgenového záření interagujícího s ruthenium prakticky žádný vliv. Vrstva iridia také neovlivňuje samotný proces fotoemise uvnitř ruthenia, takže počet fotoelektronů jdoucích z ruthenia kolmo k povrchu je stejný před i po depozici iridia. Označme tento tok fotoelektronů jako j_0 . Detektorem pak detekujeme intenzitu (počet elektronů s danou energií) I_0 , její hodnota je přímo úměrná toku elektronů (některé elektrony třeba nemíří do detektoru nebo z nějakých důvodů neprojdou analyzátozem, to by ale nemělo záviset na jejich počtu).

Po depozici iridia se ale část z j_0 elektronů rozptýlí v deponované vrstvě, a to podle vztahu ze seriálu

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ir} \cos \theta}\right) \Rightarrow I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ir} \cos \theta}\right).$$

Podle zadání máme uvažovat normálovou emisi, tedy kolmo k povrchu, což znamená $\theta = 0^\circ$, odkud $\cos \theta = 1$, takže ho pro další výpočty nemusíme uvažovat. Pokud tedy najdeme poměr intenzit rutheniového signálu před a po depozici, dokážeme určit tloušťku vrstvy d jako

$$d = \lambda_{\text{Ir}} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) .$$

Zbývá nám teď tedy určit z grafu intenzitu I a I_0 . Mohli bychom odečíst hodnoty intenzity v maximu a ty porovnat. Kvůli pozadí nebo případnému šumu, či dokonce fyzikálním rozdílům ve spektrech, by tento postup nemusel být nejpřesnější. Celkovou intenzitu od daného prvku tak najdeme jako plochu pod křivkou v celé oblasti dvou rutheniových maxim.

Pro větší přesnost ještě odečteme pozadí. Existuje několik teorií, jak by mělo pozadí vypadat, my si ale vystačíme s lineární aproximací. Určíme tedy úsečku, která jde z oblasti 288 eV k 278 eV, a plochu ke křivce budeme počítat od ní. To uděláme pro každou křivku zvlášť. Protože nás zajímá pouze poměr intenzit, můžeme použít libovolné jednotky plochy, jen musí být pro oba grafy stejné. Určení plochy můžeme udělat např. v programu *Geogebra*, kde uděláme mnohoúhelník kopírující křivku a odečtené pozadí a najdeme jeho obsah. Pro křivku před depozicí určíme $I_0 \doteq 13,3 \text{ a.u.}$, pro druhý případ pak $I \doteq 8,0 \text{ a.u.}$. Dosazením do vztahu pro d dostáváme tloušťku vrstvy jako

$$d = \lambda_{\text{Ir}} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \doteq 0,8 \text{ nm} .$$

Energii záření jsme nakonec nepotřebovali, protože jsme měli v zadání přímo střední volnou dráhu pro danou situaci. Jinak bychom si ji ale pro energii fotoelektronů museli najít na univerzální křivce.

Úloha 2 V první části jsme připomněli seriálový vztah

$$I = I_0 \exp \left(- \frac{d}{\lambda_{\text{Ir}} \cos \theta} \right) .$$

Vidíme, že intenzita závisí na úhlu θ , pod kterým se fotoelektrony pohybují v materiálu a vystupují ze vzorku směrem k detektoru. Pokud totiž elektrony prochází přes tenkou vrstvu pod úhlem, a ne kolmo, tak elektrony prochází větším množstvím materiálu, a tedy se jich i více rozptýlí.

Podle zadání máme najít takové podmínky, při kterých dokážeme studovat vrstvu tlustou 2 nm pomocí laboratorního vybavení. Jinak řečeno nás zajímá, jak moc musíme natočit vzorek tak, abychom dostávali minimum signálu z hlubších vrstev než 2 nm. Zde si musíme určit nějakou hranici se kterou budeme spokojeni – kvůli exponenciálnímu charakteru útlumu intenzit fotoelektronů neexistuje (v rámci našeho modelu!) konečná hloubka, ze které bychom nedostali elektrony. Musíme se tedy rozhodnout, jak malé množství elektronů z vrstev hlubších než 2 nm budeme tolerovat: řekněme třeba, že $I_{\text{lim}} = 5\%$ z celkové intenzity I_0 , což už je velmi nízká hodnota, takže se tyto elektrony projeví spíše jako šum. Jiné hodnoty I_{lim} by ovšem byly také v pořádku, záleží na konkrétním experimentu. Pro tuto podmínku musíme najít střední volnou dráhu fotoelektronů v experimentu na synchrotronu λ_s z rovnice

$$I_{\text{lim}} = I_0 \exp \left(- \frac{d}{\lambda_s} \right) \quad \Rightarrow \quad \lambda_s = d \left(\ln \left(\frac{I_0}{I_{\text{lim}}} \right) \right)^{-1} ,$$

kde d je tloušťka povrchová vrstvy oxidu iridia. Takovou střední volnou dráhu kolmo k povrchu bychom chtěli dosáhnout také v naší laboratorní aparatuře. Naklopením vzorku tedy můžeme udělat projekci reálné střední volné dráhy směrem kolmo k povrchu a tyto dvě hodnoty porovnat

$$\lambda_s = \lambda_{\text{IrOx}} \cos \theta,$$

odkud nakonec dostáváme hodnotu hledaného úhlu

$$\theta = \arccos \left(\frac{d}{\lambda_{\text{IrOx}}} \left(\ln \frac{I_0}{I_{\text{lim}}} \right)^{-1} \right) \doteq 78^\circ,$$

a to směrem od kolmice.

Pod tímto úhlem vůči normále musíme fotoelektrony detekovat, aby v povrchové vrstvě urazily ty vzniklé v iridiu dostatečně dlouhou vzdálenost a jejich intenzita se dostatečně snížila. Vidíme, že náš výsledek je závislý na tom, kolik elektronů z hlubších vrstev si „dovolíme“ detekovat: pokud více, tak nám stačí menší naklonění, ale zase budeme mít větší chybu, pokud naopak méně, dosáhneme větší přesnosti, ale za cenu výrazně většího naklonění vzorku. Problémem v tomto přístupu mohou být limity technologického uspořádání: V aparatuře musíme mít posunovadlo nebo motor, které umožňuje nastavení orientace vzorku, protože točit s analyzátozem a detektorem vzhledem k jejich velikosti a technické složitosti není možné. Při natočení vzorku a detekci pod úhlem ale navíc dochází k výraznému snížení detekovaného signálu. Elektrony totiž z materiálu vystupují s kosinovým rozdělením, tedy nejvíce jich směřuje kolmo k povrchu a s rostoucím úhlem od kolmice φ se jejich počet snižuje úměrně $\cos \varphi$ (proto kosinové rozdělení). Signál z tenké vrstvy je i při kolmé detekci kvůli nízké tloušťce vrstvy malý, při naklopení se sice vůči složce signálu z podpovrchového materiálu zvýší, celkové intenzita ale výrazně klesne, takže nakonec s výsledkem ani tak nemusíme být spokojeni. Na synchrotronu je navíc kromě volitelné energie další výhodou i výrazně větší intenzita rentgenového záření, a tedy i celkově větší intenzita signálu oproti šumu.

Úloha 3 První maximum je na úhlu $2\theta_1 = 2,96^\circ$, druhé na $2\theta_2 = 3,42^\circ$ a třetí na $2\theta_3 = 4,84^\circ$. U každého tedy najdeme úhel θ vydělením dvěma a můžeme dosadit do Braggova zákona

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

kde také známe vlnovou délku

$$\lambda \doteq 0,0161 \text{ nm}.$$

Dostáváme mezirovinné vzdálenosti jako

$$d_1 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1} \doteq 312 \text{ pm},$$

$$d_2 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_2} \doteq 270 \text{ pm},$$

$$d_3 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_3} \doteq 191 \text{ pm}.$$

Mřížková konstanta oxidu ceričitého je dle údajů na internetu $a \doteq 541 \text{ pm}$ a krystalizuje v kubické plošně centrované mřížce. Můžeme si všimnout, že poměry difragujících mezirovinných vzdáleností ku hraně elementární buňky jsou

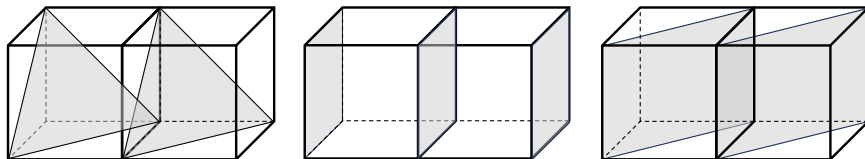
$$\frac{a}{d_1} \doteq \sqrt{3}, \quad \frac{a}{d_2} \doteq \sqrt{4}, \quad \frac{a}{d_3} \doteq \sqrt{8}.$$

První odpovídá vzdálenostem mezi rovinami, které jsou vůči krychli natočené tak, že procházejí stěnovými úhlopříčkami tří na sebe kolmých stěn. Druhý by odpovídal rovinám, které jsou rovnoběžné se stranami elementární buňky, ale krychli půlí. Takové roviny obsahující atomy však v krystalu nejsou. Reálně se tak jedná o druhý řád difrakce ($n = 2$), ale Braggův zákon jej popisuje pomocí rovin, aby se řád explicitně nemusel uvádět na druhé straně rovnice u vlnové délky. Podobně je tomu u třetího – tam se jedná o druhý řád rovin, které prochází paralelně s jednou hranou krychle, ale stranu na ni kolmou dělí v stranové úhlopříčce napůl. Nákres těchto rovin vidíme na obrázku 1, v pořadí, v jakém jsme je právě zmínili.

Když nyní použijeme Braggův zákon naopak, a dosadíme za vlnovou délku $\lambda_2 \doteq 0,0138 \text{ nm}$, dostáváme pro úhly $2\Theta_1$, $2\Theta_2$ $2\Theta_3$ hodnoty

$$2\Theta_1 \doteq 2,53^\circ, \quad 2\Theta_2 \doteq 2,92^\circ, \quad 2\Theta_3 \doteq 4,13^\circ.$$

Na těchto hodnotách bychom při této energii viděli tři maxima zmíněná v zadání.



Obrázek 1: Znázornění rovin v krystalu, na kterém vznikají zmíněná difrakční maxima.

Poznámky k došlým řešením

První část byla téměř bez problémů, vzhledem k nutnosti odečtení hodnot z grafu jsme netrvali na přesných hodnotách, šlo spíše o postup. Je ovšem vždy důležité v řešení napsat, z jaké energie byly hodnoty intenzity určeny.

Ve druhé části většina z vás správně uvedla změnu úhlu při měření, méně často už byly správně určeny nevýhody. Např. byla jako problém často uvedena nehomogenita vzorku, ale rentgenový svazek má průměr v řádu desetin milimetru, takže většina vzorků by s tímto problémem mít neměla.

Ve třetí části bylo poměrně obtížným úkolem určit, jak přesně vypadají dané difrakční roviny, mnoho řešitelů se do jeho řešení ani nepustilo. Toto se velmi snadno popisuje pomocí *Millerových indexů*, které jsme ale v textu seriálu nepředstavili, abychom udrželi jeho délku a obtížnost na rozumné úrovni. S tím se pojí i to, že maxima na vyšších úhlech nutně nemusí být způsobena vyšším difrakčním řádem, ale mohou vznikat na jinak orientovaných rovinách. Bez znalosti Millerových indexů je tak lepší počítat s $n = 1$ a pak se zamyslet, jestli roviny s výsledným d v krystalu opravdu existují, nebo jestli se jedná o vyšší řád. Přesně takto jsme

postupovali v tomto vzorovém řešení.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.