

3. OPIS METODA KARAKTERIZACIJE

3.1. DIFRAKCIJSKE TEHNIKE

Najvažnija tehnika je rentgenska difrakcija koja daje podatke o uređenju dugog dosega u masivnim uzorcima, ali ima taj nedostatak da daje prosječnu vrijednost za cijeli uzorak i ne može se promatrati difrakcija vrlo malog pojedinačnog kristala, ili nekoliko nanometrijskih kristalita. Za takve slučajeve mora se koristiti elektronska difrakcija kojom se mogu ispitivati vrlo mala područja. LEED daje slične podatke za površine materijala, dok su RHEED i neutronska difrakcija komplementarne metode za određivanje struktura, pogotovo ako zakazuju prve dvije; npr. neutronska difrakcija je pogodna za istraživanje magnetskog uređenja u čvrstim tijelima.

3.1a) Rentgenska difrakcija/difrakcija rentgenskih zraka (*X-ray Diffraction-XRD*)

Uvod

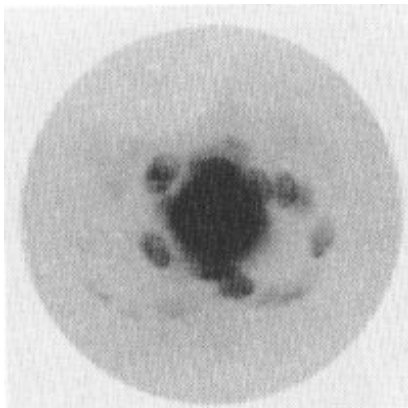
Možemo bez ustezanja reći, da na svijetu u svakom laboratoriju fizike čvrstog stanja ili fizike materijala, pa tako i na Fizičkom, Kemijskom i Geološkom Odsjeku PMF-a, IF-u i IRB-u, osim drugih eksperimentalnih uređaja, postoje rentgenski difraktometri (za monokristale ili polikristale), odnosno elektronski mikroskop kao nadgradnja. Naime, danas se ni jedno fizičko svojstvo ne može objašnjavati da se ne zna kakva je struktura tog materijala, odnosno kako se struktura mijenja pod različitim uvjetima. Istraživanje metala, slitina i spojeva, odnosno općenito materijala, praktički se ne može zamisliti bez rentgenske difrakcije. To je razlog zašto ćemo malo detaljnije opisati metodu rentgenske difrakcije.

Rentgenske zrake je otkrio W.C. Röntgen 1895.g. prilikom proučavanja katodnih zraka i nazvao ih je X-zrake, izraz koji se i danas koristi u engleskom i francuskom jeziku ("X-rays" odnosno "rayons X"), dok se u hrvatskom jeziku koristi izraz rentgenske zrake kao i u njemačkom ("Röntgen schtrallen"). Sve do 1912.g. trajala je rasprava jesu li "X-zrake" čestice ili valovi, i čak je William Henry Bragg zagovarao korpuskularnu prirodu rentgenskih zraka za razliku od J.J. Thompsona (otkrio elektron 1897.g.) i drugih. Prošlo je više od 17 godina od otkrića rentgenskih zraka do trenutka kada je M. Laue došao na ideju da analizira interakciju rentgenskih zraka s kristalom. Sve je počelo 1912.g. doktoratom Petera Ewalda (koji je bio doktorand u Münchenu u teorijskoj grupi kod prof. A. Sommerfelda i Röntgena) "o interferentnim efektima svjetlosti na dipolima" u kojem je između ostalog pisao o "recipročnoj rešetki i prikazivanju refleksije pomoću sferne geometrijske konstrukcije". Prema sjećanjima prof. Sommerfelda, Max von Laue, koji je u to vrijeme bio mladi profesor (također u grupi prof. Sommerfelda) i koji je smatrao je da su rentgenske zrake valovi vrlo kratkih valnih duljina (10^{-10} - 10^{-11} m), diskutirajući s Ewaldom došao je na ideju da bi se odgovarajućom "optičkom rešetkom" moglo provjeriti jesu li rentgenske zrake valne prirode. Kako se drugim metodama zaključivalo da bi razmak atoma u kristalima trebao biti istog reda veličine kao rentgenske zrake (10^{-10} m), Laue je zaključio da bi kristal mogao poslužiti svrsi, odnosno za interferentne pojave. Ako bi trodimenzijski raspored atoma u kristalnoj rešetki, nakon propuštanja rentgenskih zraka kroz kristal, mogao dati interferencijske pojave, bio bi to dokaz o valnoj prirodi rentgenskih zraka. O svojim zaključcima nije dobio nikakvu podršku svojih kolega, jer su smatrali da će toplinsko gibanje/titriranje atoma zasjeniti bilo kakve difrakcijske pojave. Na sreću, nije se obeshrabrio, te je nagovorio Waltera Friedricha (također asistent Sommerfelda) i Paula Knippinga (koji je upravo doktorirao pod mentorstvom Röntgena) da naprave pokus (ispao je povijesni) difrakcije rentgenskih zraka na monokristalu bakarnog sulfata ("jer se baš našao u laboratoriju") (**slika 3.1-1a**). Iako je slika ispala dosta mutna s širokim zacrnjenjem oko direktnog snopa, Laue je odmah zaključio da okolna zacrnjenja predstavljaju difrakrirane snopove. Nakon poboljšane eksperimentalne postavke napravili su niz difrakcija na monokristalima drugih spojeva, između ostalog ZnS (**slika 3.1-1b**). Odmah se uočili da difrakcijska slika ovisi o orijentaciji kristala prema smjeru upadnog snopa i da se za dobru orijentaciju monokristala dobiva simetrični raspored spotova (zacrnjenja na difrakcijskoj slici/difraktogramu). Takve difrakcijske slike se od tada nazivaju Laueovi dijagrami, a difrakcija Laueova difrakcija. Time je Laue potvrdio svoje uvjerenje o valnoj prirodi rentgenskih zraka, iako je W.H. Bragg i dalje tvrdio da su promatrani spotovi (zatamnjenja) na filmovima "čestice koje prolaze kroz kanale između atoma u kristalnoj rešetki".

Laue je 8.6.1912. g. pokazao 12 difrakcijskih slika/difraktograma na sastanku Bavorske akademije znanosti. Jedna od njih je bila i difrakcija u ZnS prikazana na **sl. 3.1-1b**. No Laueovo objašnjenje tih slika bilo je matematički toliko komplicirano za prisutne, da njegovi povijesni eksperimenti u prvom trenutku nisu pobudili veću pažnju. Naime Laue je pogrešno pretpostavio da su difraktirani snopovi nastali interferencijom fluorescentnih zraka pobuđenih rentgenskim zračenjem (što je svojstvo atoma, a ne kristalne rešetke), te njegove matematičke proračune nitko nije uspio razumjeti. Međutim, promatrajući te slike, William Lawrence Bragg (sin od William Henry Bragga) je uočio da su spotovi na fotografskoj ploči eliptičkog oblika, kao što je se zastoru vidi oblik svjetlosnog snopa reflektiranog na zrcalu. To opažanje je nakon 7 mjeseci kasnije rezultiralo svjetski poznatom Braggovom jednadžbom ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin \vartheta$) pomoću koje se moglo jednostavno povezati razmak d_{hkl} između susjednih ravnina skupa (hkl) u kristalu i difrakcijskog kuta, tako da se Laue praktički u tom kontekstu skoro više i ne spominje. Max von Laue dobio je je Nobelovu nagradu za fiziku 1914. g. "za otkriće difrakcije rentgenskih zraka u kristalu", a W.H Bragg i W.L. Bragg 1915.g. "za analizu kristalne strukture pomoću

rentgenskih zraka" (W.L. Bragg je tada imao 25 godina i ostao je najmlađi znanstvenik koji je ikada dobio Nobelovu nagradu).

Jednadžba oca i sina Bragga je posebno zanimljiva uslijed toga, što su oba do 1912.g. bili zagovornici da su rentgenske zrake "prije specifično svojstvo materijalnih čestica nego da su elektromagnetski valovi". No, Stokesova teorija, da su rentgenske zrake vrlo kratki pulsevi EM zračenja, kao i Laueov pokus, dala im je ideju, kao što je spomenuto, da bi se ti pulsevi mogli reflektirati na slojevima atoma uslijed eliptičkog oblika Laueovih



Slika 3.1-1a

spotova. Pomoću tog jednostavnog prikaza, otac i sin Bragg ne samo da su uspjeli objasniti oblik difraktiranih snopova, nego su dobili i jednostavnu geometrijsku osnovu za analizu kristalnih struktura, čime su omogućili nevjerovatno brz razvoj analize rentgenskih difrakcijskih slika za razliku od Laueove predodžbe. Već u studenom 1912.g. W.H. Bragg definitivno mijenja svoje stavove i prelazi s korpuskularne na valnu prirodu rentgenskih zraka.

No moramo biti pravedni prema Laueu i reći da je njegov pristup fizikalno ispravan (trebalo je samo malo ispraviti Laueovu zaključivanje) jer ravnine atoma ne reflektiraju rentgenske zrake kao takve, već dolazi do raspršenja na svakom pojedinom atomu trodimenzijske kristalne rešetke. Međutim Braggovo zaključivanje je ispravno u geometrijskom smislu i daje jednostavnu relaciju za analizu kristalne strukture, poznatu gore spomenutu Braggovu jednadžbu. Moguće je vrlo jednostavno matematički povezati oba pristupa i izvod se može naći praktički u svim knjigama o rentgenskoj difrakciji.

Nakon Braggove interpretacije Laueovog povijesnog pokusa, analiza kristalne strukture pomoću difrakcije rentgenskih zraka razvijala se ubrzanim tempom. Kako se većina materijala pojavljuje u polikristalnom obliku, nije se moralo dugo čekati na odgovarajuću metodu. 1915. g. je u Njemačkoj (Univerzitet u Göttingenu) snimljena prva difrakcijska slika smrvljenih kristala litijevog fluorida (smatra se da je ideju dao P. Debye, a da je P. Scherrer konstruirao kameru). Godinu dana kasnije je to napravio i A. W. Hull u SAD-u, ali je prvenstvo ostalo Debyeu i Scherreru te se po njima metoda naziva Debye-Scherrerova metoda ili "metoda praška" koja se i danas pokazuje kao najbolja metoda za mjerenje i proučavanje osnovnih veličina i svojstva polikristalinih materijala. Ona ima prednost pred drugim sličnim metodama, jer za nju nije potrebno imati monokristale, a metali, slitine i oksidi, odnosno praktički svi materijali, u praksi se uglavnom i pojavljuju u polikristalnom obliku.

Osnovni principi difrakcije rentgenskih zraka

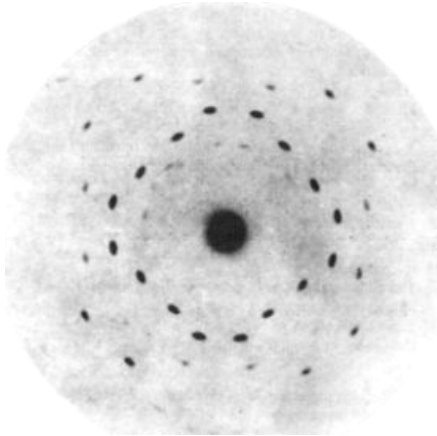
Rentgenske zrake su po prirodi elektromagnetski valovi (EMV). To znači da su nosioci promjenljivog elektromagnetskog polja. Ako se elektron nađe na putu takvog elektromagnetskog vala (npr. elektron u atomu), on biva pobuđen na vibracije i sam postaje izvor elektromagnetskog vala iste frekvencije i valne duljine. Uslijed interakcije osnovnog vala i elektrona nastaje novi kuglasti val s elektronom kao ishodištem. Kažemo da je došlo do raspršenja prvotnog snopa. Kako se atom sastoji iz većeg broja elektrona, koji okružuju pozitivno nabijenu jezgru, rentgenske zrake se raspršuju na svim elektronima, pa tako intenzitet raspršenih zraka ovisi o broju elektrona u atomu.

No nas ne zanima raspršenje na jednom atomu, nego na nizu atoma, koji su pravilno raspoređeni u rešetki nekog kristala. Kada EMV padne na rešetku, tada svaki element rešetke (atom) djeluje kao izvor novog kuglastog vala, pa će intenzitet biti funkcija kuta raspršenja. Dobivamo difrakciju. Intenzitet raspršenog snopa imaće svakako jedan maksimum u smjeru upadnog snopa, no postojat će i sporedni maksimumi u onim smjerovima, gdje razlika hoda među valovima nastalim na susjednim atomima iznosi 1, 2, 3, ... n valnih duljina. Tako govorimo o spektru prvog, drugog, trećeg... n -tog reda. Spektar u smjeru upadnog snopa je nultog reda.

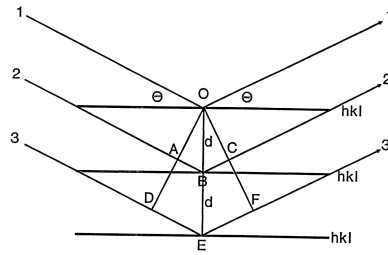
Međutim, umjesto da opisujemo difrakciju rentgenskih zraka na gore navedeni način (Laueov pristup) iz edukativnih razloga i zornijeg objašnjenja, često se služimo jednom geometrijskom analogijom koju su razradili William Henry Bragg i njegov sin William Lawrence Bragg 1913.g., shvativši jednostavno kristalne/mrežne ravnine kao niz međusobno ekvidistantnih polupropusnih zrcala, na koja pada snop rentgenskih zraka, djelomično se reflektirajući na prvoj, ali ulazeći dublje i reflektirajući se na svakoj slijedećoj i ulazeći i do nekoliko milijuna slojeva u dubinu prije nego se sasvim apsorbiraju. Reflektirani dijelovi snopa izlaze van paralelno i međusobno interferiraju. Na **slici 3.1-2** prikazane su tri ravnine danog skupa ravnina Millerovih indeksa (hkl). Prema Braggu upadni rentgenski snop dolazi s lijeva i reflektira se na skupu ravnina (hkl). Prema "Snellovom zakonu" kut refleksije jednak je kutu upada, te odmah vidimo da će zraka 2' prema zraci 1' proći dulji put za ABC, a zraka 3' za DEF. Znači, svi valovi raspršeni od unutrašnjih ravnina zaostajat će u hodu za snopom reflektiranim na prvoj ravnini. Vidimo da je DEF jednako $2 \times ABC$, i ako je $ABC = \lambda$, onda svi valovi koji dolaze iz

unutrašnjosti će biti u fazi i imat ćemo konstruktivnu interferenciju. S obzirom da je $AB = d_{hkl} \sin\vartheta$, dobivamo poznati Braggov zakon ($\lambda = 2 d_{hkl} \sin\vartheta$).

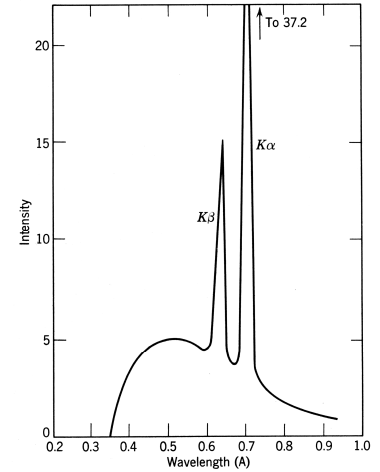
Iako je ova jednadžba dobivena uz pretpostavku da se svi valovi "reflektiraju" od imaginarnih polupropusnih ravnina, te da su u fazi (s razlikom hoda između valova reflektiranih od susjednih ravnina jednakom λ), Braggov zakon je rigorozno ispravan i kako god ga pokušamo izvesti, uvijek se dobiva gornja jednadžba (već je spomenuto da se može vrlo jednostavno matematički povezati Laueovu i Braggovu formulaciju). Napomenimo jedino da se iz povijesnih razloga upadni kut definira između upadne zrake i reflektirajuće ravnine, dok se upadni kut kod svjetlosti uzima između smjera upadnih zraka i okomice na reflektirajuću ravninu.



Slika 3.1-1b



Slika 3.1-2

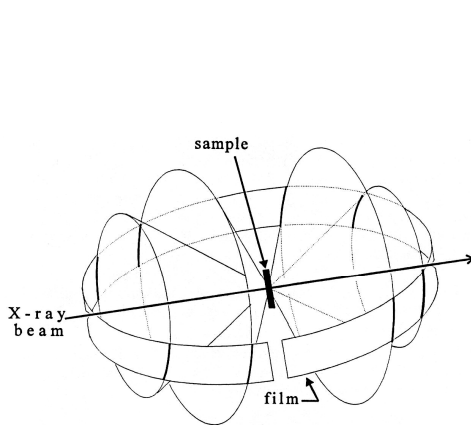


Slika 3.1-3

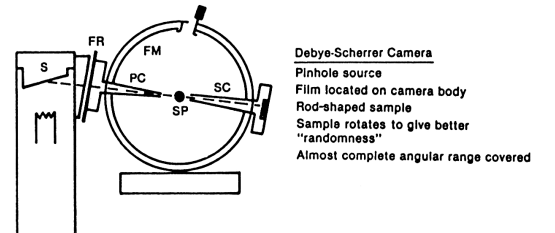
Na **slici 3.1-2** je upadni kut označen sa Θ , a u tekstu se koristi oznaka ϑ . Naime ovisno o pojedinim autorima koristi se bilo oznaka Θ , bilo ϑ . Može se reći da su oba načina prihvaćena.

Svakom skupu mrežnih ravnina u kristalu danog razmaka d_{hkl} pripada u pravilu jedan difrakcijski maksimum/refleks pod "Braggovim kutom ϑ_{hkl} ". Međutim, vidjet ćemo u nastavku da su neki maksimumi pogađeni, ovisno o kristalnoj strukturi

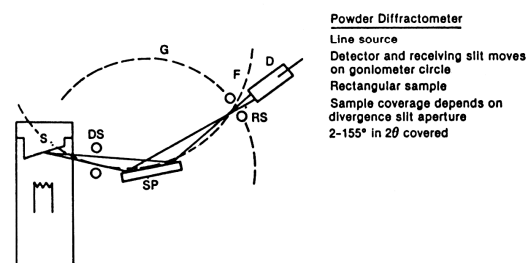
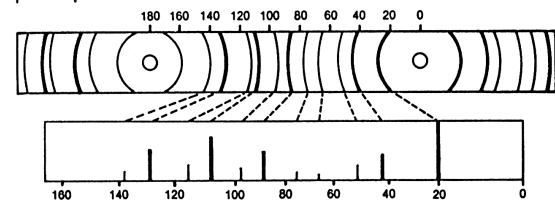
Pomoću Braggove jednadžbe, s obzirom da tri veličine, koje ulaze u jednadžbu, tj. λ , d_{hkl} i ϑ , međusobno nisu neovisne, možemo uočiti tri osnovne metode rentgenske difrakcije (radi lakšeg tumačenja podsjetimo se kako izgleda rentgenski spektar nekog elementa, konkretno molibdena kod napona 35 kV (**slika 3.1-3**), uz napomenu da se u praksi kod rentgenske difrakcije najviše koristi bakarna anoda.



Slika 3.1-4



Debye-Scherrer Camera
Pinhole source
Film located on camera body
Rod-shaped sample
Sample rotates to give better "randomness"
Almost complete angular range covered



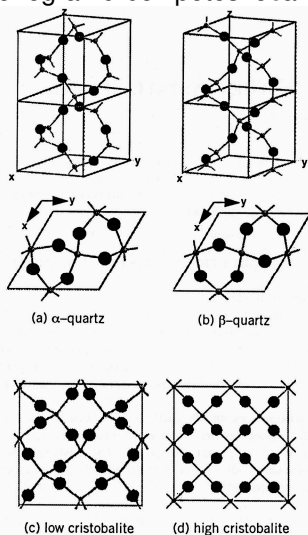
Powder Diffractometer
Line source
Detector and receiving slit moves on goniometer circle
Rectangular sample
Sample coverage depends on divergence slit aperture
2-155° in 2θ covered

Slika 3.1-5

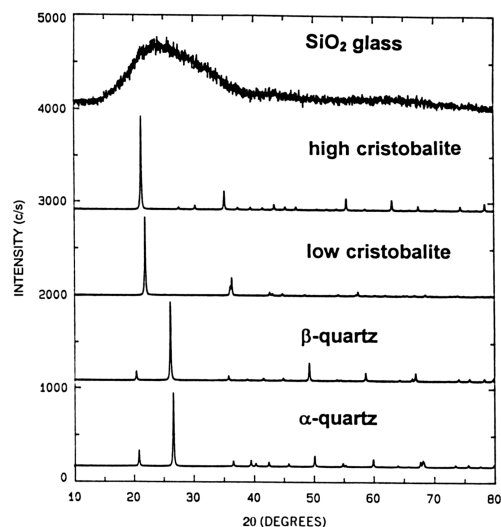
a) Laueova metoda (*Laue method*): uzorak je monokristal, ϑ je konstantan, λ promjenljiv; difrakcijsku sliku moguće je dobiti jedino ako se koristi cijeli spektar. Na filmu (nekad, danas pomoću detektora), dobiju se tamne točke na mjestima gdje je Braggov uvjet zadovoljen. Međutim, zacrnjenja su vrlo neravnomjerna, jer ovise o valnoj duljini. Ako je valna duljina karakteristična $K\alpha$ linija, zacrnjenje je jako uočljivo. Danas se Laueova metoda vrlo rijetko koristi (primjerice za određivanje orijentacije monokristala) i više je povijesnog značenja (**Slika 3.1-1** je primjer Laueovog difraktograma).

b) metoda monokristala/Weissenbergova metoda (*Weissenberg method*): uzorak je monokristal, λ je konstantna (za monokromatizaciju koriste se monokromatori), mijenja se kut ϑ tako da kristal oscilira oko određene osi. Koristi se u laboratorijima koji se bave isključivo određivanjem struktura novih materijala u obliku monokristala. No, ako se monokristali ne mogu dobiti ili je njihova priprema vrlo skupa, kao npr. kod metala i slitina, koji se uz to još nalaze uglavnom u polikristalnom obliku, postojali bi problemi da nema Debye-Scherrerove metode.

c) Debye-Scherrerova metoda za kristalni prah (*Debye-Scherrer powder method*): uzorak je polikristal, λ je konstantan (za monokromatizaciju koriste se monokromatori), mijenja se ϑ uslijed toga što u polikristalima imamo uvijek vrlo veliki broj kristalita svih mogućih orijentacija tako da u svakom trenutku neki kristaliti zadovoljavaju Braggovu relaciju za neki skup kristalnih/mrežnih ravnina. Kada takav uzorak obasjamo monokromatskim rentgenskim zračenjem (još često pomaže dodatno okretanje uzorka da se time još više poveća nasumična orijentacija kristalnih/mrežnih ravnina) dani skup mrežnih ravnina dat će difrakcijski maksimum u obliku konusa (**slika 3.1-4**). Ako oko uzorka stavimo rendgenski film konusi rentgenskih zraka sjeći će film na određenim mjestima ostavljajući na filmu tragove koje zovemo Debye-Scherrerovi prstenovi. Ako još stavimo u komoru film u tzv. asimetričnom položaju vrlo se jednostavno izbaždari film (razmak između okruglih rupica iznosi točno 180° ; **slika 3.1-5**) te uopće nije potrebno poznavati promjer komore niti se obazirati na stezanje filma prilikom razvijanja. Danas se umjesto filma koristi detektor ("filmske" metode su praktički nestale), koji registrira rentgenske zrake u obliku impulsa koji se prenose na pisač ili se memoriraju pomoću kompjuterskih sistema i mogu kasnije analizirati. Primjeri rentgenske difrakcije, intezitet u ovisnosti o kutu, za različite strukture (amorfni i razne modifikacije kristalnog SiO_2 , koje se po strukturi malo razlikuju (**slika 3.1-6**) ali se na rentgenogramu bez poteškoća razlikuju, prikazani su na **slici 3.1-7**.



Slika 3.1-6



Slika 3.1-7

Najvažnija je možda činjenica, da postoji veza između d_{hkl} i parametara jedinične ćelije. Time se može, mjereći jednostavno kutove ϑ , odakle se dobiva d , i koristeći se relacijama u **Tablici 3.1-8**, izračunati dimenzije jedinične ćelije. No to nije sve. Pogledajmo sada kakve sve informacije možemo dobiti proučavajući difrakcijske maksimume/linije.

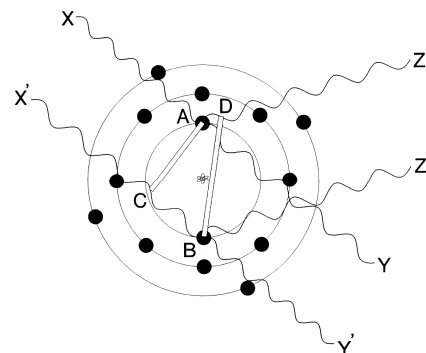
Intenzitet difrakcijskih linija (*diffraction lines intensity*)

Sva dosadašnja razmatranja bila su usmjerena na određivanje položaja difrakcijskih linija, koji je direktno vezan za veličinu i oblik jedinične ćelije. No puno dodatnih podataka može se dobiti znajući što sve utječe na intenzitet pojedinih maksimuma linija (usporediti **slike 3.1-6** i **3.1-7**). U tu svrhu potrebno je najprije znati koliki je intenzitet koherentnog raspršenja na jednom elektronu, pa onda koliki je doprinos svih elektrona u atomu, uz činjenicu da atomi nisu nepomični u čvorovima rešetke već vibriraju. Konačno treba pogledati interferentne pojave raspršenja na različitim atomima iz različitih mjesta jedinične ćelije. Na kraju kažimo da tek dobro poznavanje relacija potrebnih za izračunavanje intenziteta difrakcijskih maksimuma može pomoći da se točno

izračuna difrakcijska slika (dat ćemo samo nekoliko najvažnijih osnovnih ideja-detalji se mogu pogledati u popisu priložene literature ili saznati na doktorskom studiju iz fizike čvrstog stanja u kolegiju *Eksperimentalna ispitivanja u fizici čvrstog stanja*).

Crystal system	$\frac{1}{d_{hkl}^2}$
Isometric	$\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$
Tetragonal	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal:	
Hexagonal indices	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
Rhombohedral indices	$\frac{1}{a^2} \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 - 2 \cos^2 \alpha + 3 \cos^2 \alpha}$
Monoclinic	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} + \frac{l^2}{c^2}$ (first setting)
	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} + \frac{k^2}{b^2}$ (second setting)
Triclinic	$\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$
	$+ \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$ $1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$

Tablica 3.1-8



Slika 3.1-9

Raspršenje rentgenskih zraka na elektronu

Proučavanje raspršenja rentgenskih zraka na čvrstim tijelima se obično započinje Thompsonovom relacijom (J.J. Thompson, 1906.g.) za intenzitet (I_T) raspršenja EMV na jednom elektronu

$$I_T = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha$$

gdje je I_0 intenzitet upadnog snopa, a α je kut između smjera raspršenja i smjera ubrzanja elektrona. K je konstanta iznosa

$$K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \times \left(\frac{e^4}{m} \right) = 7.94 \times 10^{-30} \text{ m}^2$$

To je vrlo mala vrijednost i tek ako se nađe zajedno puno elektrona (čvrsto tijelo) intenzitet raspršenja poprima lako mjerljive vrijednosti. Električno polje upadnog rentgenskog zračenja potaknut će elektron uzduž smjera paralelnog s vektorom električnog polja. S obzirom da upadni val nije polariziran, a u procesu raspršenja se polarizira, ukupni intenzitet raspršenja je suma intenziteta dvaju polarizacija, što zbrajanjem daje

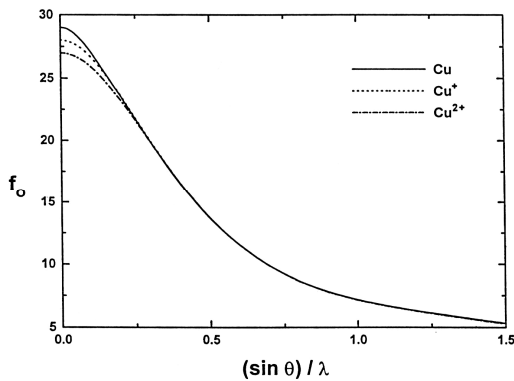
$$I = I_0 \frac{K}{r^2} (1 + \cos^2 2\vartheta) / 2$$

Član sa kosinusom zove se polarizacijski faktor (za detalje vidjeti M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007, 294-296).

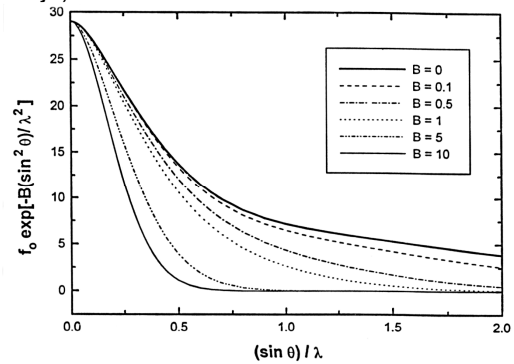
Atomski faktor raspršenja (atomic scattering factor)

Činjenica da su dimenzije atoma reda veličine valne duljine rentgenskih zraka uzrokuje interferentne pojave uslijed raspršenja iz različitih područja atoma. To je pojednostavljeno prikazano na **slici 3.1-9**, gdje se rentgenski snopovi X i X' raspršuju koherentno na elektronima A i B , od kojih se onda šire sferni valovi na sve strane. Gledajući pod nultim kutom raspršeni valovi Y i Y' su u fazi, no gledano pod bilo kojim drugim kutom, snop Z' prijeđe za $CB-AD$ duži put nego snop Z . Znači, dolazi do pomaka u fazi i eventualno do destruktivne interferencije. No kako su dimenzije atoma reda veličine valne duljine, razlika $CB-AD$ će uvijek biti manja nego jedna valna duljina, tako da interferencija neće biti ni destruktivna ni konstruktivna. Ta pojava se zove atomski faktor raspršenja i označava se s f_0 . Očito pod nultim kutom f_0 će biti jednak broju elektrona u atoma, i opada s porastom kuta. Točna vrijednost dobiva se integriranjem preko svih elektrona. Primjer za Cu vidi se na **sl. 3.1-10**. S obzirom da fazna razlika ovisi o valnoj duljini i kutu, funkcija f_0 se crta u ovisnosti o $\sin \vartheta / \lambda$. To zahtijeva kvantne aproksimativne računске metode. Podaci za sve atome mogu se naći u *International Tables of Crystallography* (naime treba imati na umu da je naša slika vrlo pojednostavljena, u stvarnim proračunima

primjerice mora se uzeti da je elektron vezan za atom i da postoje kvantna ograničenja na energije raspršenja (to spada u korekcije raspršenja pod nazivom anomalno raspršenje).



Slika 3.1-10



Slika 3.1-11

Toplinsko titranje (thermal vibration)

Usljed toga što su veličine atoma reda veličine valne duljine rentgenskih zraka, dolazi do parcijalno destruktivne interferencije za kutove različite od nule. No atomi titraju u rešetki oko položaja ravnoteže, čime se čine prividno većima, pa dolazi da jačeg gašenja atomskog raspršenja. To se opisuje pomoću parametra

$$B=8\pi^2U^2$$

koji se zove Debye-Wallerov faktor i direktno je povezan s srednjom kvadratnom vrijednošću U^2 amplitude vibracije atoma. Kako se amplituda titranja povećava s temperaturom, povećava se B i to utječe na atomski faktor raspršenja preko relacije

$$f = f_0 [-B \sin^2 \vartheta / \lambda^2]$$

Primjer kako povišenje temperature (povećanje B) utječe na f prikazano je na **slici 3.1-11**.

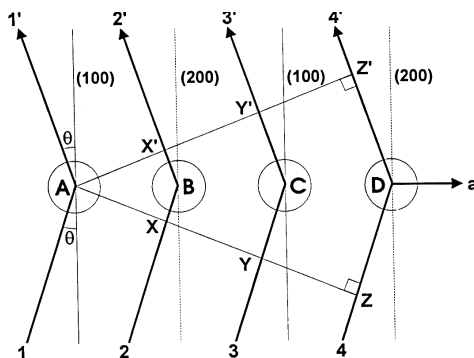
Strukturni faktor raspršenja

Spomenuli smo da pojedini elektroni raspršuju rentgensko zračenje prema Thompsonovoj relaciji, i da treba uzeti u obzir, da u svakom atomu postoji više elektrona, uslijed čega dolazi do interferentnih pojava, na što treba dodati još efekte anomalne disperzije i toplinskog titranja. Sada treba ići korak dalje ("odnosno zadnja stepenica"). Naime, treba uzeti u obzir da se jedinična ćelija ne sastoji samo od jednog atoma i da treba pogledati moguće interferentne efekte između atoma unutar ćelije.

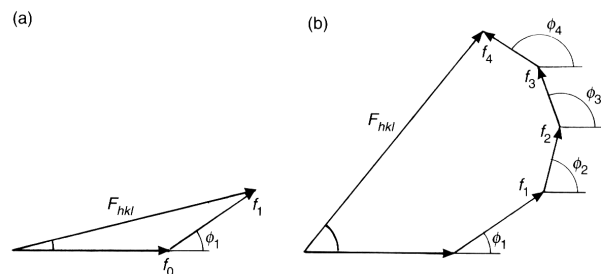
Pomoću **slike 3.1-12**, pokušat ćemo to objasniti. Radi jednostavnosti uzimamo jednodimenzijски raspored Cu atoma, kojeg obasjavamo s $CuK\alpha$ zračenjem valne duljine 1.5406 Å (0.15406 nm). Uzmimo da je dimenzija jedinične ćelije jednaka AC odnosno 5.112 Å i privremeno zanemarimo atom B. Kada zrake 1 i 3 padaju na atome A i C, to je ustvari razmak između susjednih ravnina skupa (100) ($d_{100} = 5.112$ Å) i do konstruktivne interferencije (zrake 1' i 3') će doći prema Braggovoj jednadžbi $\lambda=2 d_{hkl} \sin \vartheta$

$$1.5406=2 \times 5.112 \sin \vartheta$$

za kut $\vartheta=8.667^\circ$. Možemo sada izračunati $\sin \vartheta/\lambda=0.1$, i iz krivulje na **sl. 3.1-10** dobivamo $f_0 = 27.5$ za neutralni Cu atom. Kad bi se cijeli uzorak sastojao samo od atoma A i C ukupni atomski faktor raspršenja pod kutom $\vartheta=8.667^\circ$ bio bi $2 \times 27.5=55$ jedinica i pripisan raspršenju na dvije ravnine (100).



Slika 3.1-12



Slika 3.1-13

Međutim, u stvarnosti nije tako. Na slici vidimo da postoji atom B, na pola puta između A i C. Put YCY', ako imamo konstruktivnu interferenciju, ima tačno duljinu λ , dakle put XBX' ima onda $\lambda/2$, te su zrake 2' i 4' potpuno

izvan faze sa zrakama 1' i 3'. S obzirom da se radi o istim atomima, atomski faktor raspršenja je isti, te ćemo ustvari umjesto konstruktivne interferencije imati potpuno gašenje. Drugim riječima, za takvu kristalnu rešetku refleksi od skupa ravnina (100) neće postojati. Kažemo da ćemo imati ispunjen uvjet za **sistematsko pogašenje**. Uočimo činjenicu da ako atom B nije Cu već neki drugi, recimo Al, nećemo imati ispunjen uvjet za potpuno pogašenje, ali intenzitet će biti jako slab za refleksi od skupa ravnina (100).

Pogledajmo što je sa refleksom od skupa ravnina (200). Razmak između susjednih ravnina u tom skupu je $5.112 \text{ \AA}/2 = 2.556 \text{ \AA} \sin \vartheta$. Ona je od ishodišta elementarne ćelije udaljena za 2.556 \AA te iz Braggove jednadžbe

$$1.5406 = 2 \times 2.556 \sin \vartheta$$

slijedi kut refleksije $\vartheta = 17.54^\circ$ i put XBX' mora biti jednak točno λ , odnosno YCY' , te ZDZ' moraju imati 2λ , odnosno 3λ te će svi valovi 1', 2', 3' i 4' biti točno u fazi. Za $\vartheta = 17.54^\circ$ slijedi sa **slike 3.1-10** da je za $\sin \vartheta/\lambda = 0.2$. Za intenzitet linije (200) moramo pogledati krivulju koja daje za $\sin \theta/\lambda = 0.2$ $f = 26$ jedinica, odnosno za 4 atoma $4 \times 26 = 104$ jedinica; intenzitet je razmjernan s f_0^2 , pa je refleksi od skupa ravnina (200) vrlo jak. Naravno u stvarnim strukturama, gdje ima više atoma po jediničnoj ćeliji, stvari su kompliciranije i treba naći sve moguće interferentne situacije. Potrebno je zbrojiti sve amplitude od svih raspršenih valova svakog atoma. U tom slučaju je poželjno da se amplitude raspršenih valova pojedinih atoma f_j predoče pomoću vektora u polarnom koordinatnom sustavu, gdje je modul vektora proporcionalan atomskom faktoru raspršenja, a kut (fazni kut) između vektora jednak je

$$\Phi_j = 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

gdje su hkl Millerovi indeksi skupa ravnina, a x_i, y_i i z_i su koordinate atoma u jediničnoj ćeliji. S obzirom da je to kompleksni broj možemo ga prikazati pomoću vektora (**sl. 3.1-13**). Ukupno raspršenje od svih atoma u jediničnoj ćeliji bit će vektorska suma svih individualnih vektora raspršenja. To je tzv. Argandov dijagram, a vektorska suma po svim atomima u jediničnoj ćeliji poznata je pod imenom **strukturni faktor** F_{hkl} , koji je kompleksni broj

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)].$$

Kvadrat strukturnog faktora, odnosno F_{hkl} množen sa konjugirano kompleksnim brojem F_{hkl}^* razmjernan je intenzitetu difrakcijskog maksimuma hkl , nastalog refleksom rentgenskih zraka od skupa ravnina (hkl)

$$I_{hkl} = F_{hkl} F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2$$

Za detaljniji postupak, kako se dolazi do izraza za F_{hkl} može se pogledati u odgovarajućoj priloženoj literaturi. Zašto se fazni kut definira na taj način dovoljno je samo da se podsjetimo da je funkcija $\exp(n\pi i)$ jednaka +1 za parne n , odnosno -1 za neparne cijele brojeve.

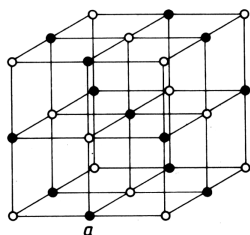
Sistematsko gašenje ekstinkcija (systematic extinction)

Pogledajmo primjer kristalne rešetke NaCl (**slika 3.1-14**) koja ima 8 atoma po ćeliji. Ako je prvi atom lociran na 0,0,0 onda svi ostali imaju slijedeće koordinate:

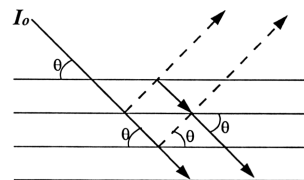
Na ⁺	0,0,0	1/2, 1/2, 0	1/2, 0, 1/2	0, 1/2, 1/2
Cl ⁻	1/2, 1/2, 1/2	0, 0, 1/2	0, 1/2, 0	1/2, 0, 0

Uvrštavanjem u F_{hkl} može se pokazati da se pojavljuju slijedeći slučajevi:

- 1) h, k, l svi neparni
 $F = 4f_{Na} - 4f_{Cl}$ slabi refleksi (da je kojim slučajem $f_{Na} = f_{Cl}$, $F = 0$)
- 2) h, k, l svi parni
 $F = 4f_{Na} + 4f_{Cl}$ jaki refleksi
- 3) h, k, l 2 parna, jedan neparni
 $F = 0$
- 4) h, k, l 2 neparna, jedan parni
 $F = 0$



Slika 3.1-14



Slika 3.1-15

Znači, rentgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku NaCl pojavljuju se samo refleksi kod kojih su Millerovi indeksi ili svi neparni ili svi parni (111, 200, 220, 311, 400, 331, 420), s tim da su neparni slabijeg intenziteta.

Slično se može naći za sve rešetke. Za FCC rešetku općenito vrijedi da miješani parni i neparni indeksi iščezavaju.

Za BCC rešetku slijedi da zbroj Millerovih indeksa uvijek mora biti paran: imamo dakle redom reflekse 110, 200, 211, 220, 310, 222 itd.

Ti uvjeti zovu se **sistematska** pogašenja. No katkada se dogodi da se vektori atomskog raspršenja poništavaju uslijed razloga koji ne proizlazi iz uvjeta simetrije odnosno građe rešetke, onda se takva gašenja zovu **slučajna**.

Tu smo došli do prve važne spoznaje, da se proučavajući sistematska gašenja na nekome difraktogramu može zaključiti o tipu rešetke, a iz intenziteta refleksa o položaju atoma u jediničnoj ćeliji.

Važno je uočiti da svaki raspored atoma daje drugačiji raspored intenziteta po kutnom području, tako da se uspoređivanjem poznatih i nepoznatih difraktograma može identificirati materijal (element ili slitina), odnosno ako je nepoznat difraktogram (nova sinteza) može se proučavanjem difraktograma odgonetnuti struktura (**slike 3.1-6 i 3.1-7**).

Izračunavanje difrakcijske slike

Iz strukturnog faktora je vidljivo da intenziteti difrakcijskih linija ovise o položaju atoma, popunjenosti jedinične ćelije i toplinskom titranju. Međutim, realne strukture su ipak kompliciranije i dodatna razmatranja su potrebna da bi se dobili kvantitativni proračuni. Ta dodatna razmatranja ili bolje rečeno korekcije spadaju u dvije kategorije: jedne ovise o položaju difrakcijskog maksimuma, a druge utječu samo na apsolutni intenzitet i širinu linija i u određenom odnosu doprinose intenzitetu svim linijama. Opišimo samo najvažnije doprinose.

Geometrijski faktori

Multiplicitet (mnogostrukost) Braggovih refleksa difrakcijskih linija: primjerice kubna rešetka ima 6 ekvivalentnih skupova (100) ravnina, dakle 6 različitih kristalnih orijentacija skupova ravnina (100) doprinoseći intenzitetu difrakcijskih maksimuma 100. U tom slučaju multiplicitet $M=6$. Za skupove ravnina (110) bit će $M=12$.

Ekstinkcija (extinction): pojava se može najbolje objasniti pomoću **slike 3.1-15**. Svaki put kada se snop "reflektira" na nekoj ravnini, dolazi do pomaka u fazi za $\pi/2$, dakle nakon dvije refleksije imamo pomak za π te se vraćajući ponovo prema unutrašnjosti zraka susreće s upadnim snopom potpuno van faze i dolazi do destruktivne interferencije, čime se smanjuje intenzitet upadnog snopa i kao krajnji rezultat i intenzitet difraktiranog snopa. Smanjenje intenziteta se nastoji ublažiti tako da se kristali mrve ne bi li dubina prodiranja rentgenskih zraka bila što manja. Međutim, ako se smrve kristali ispod $1 \mu\text{m}$, dolazi do neželjenih pojava (proširenja linija, o tome više kasnije).

Fizički faktori

Smanjenje veličine kristalita: zašto su difrakcijske linije velikog/debelog uzorka u principu vrlo oštre iako bi se u principu trebale reflektirati i zrake koje su malo izvan Braggovog kuta jer za njih ne postoji potpuno gašenje. Objasnimo to pomoću **slike 3.1-2**. Zaključili smo da u slučaju skupa ravnina za koje je razlika faza točno λ , 2λ itd. dolazi do konstruktivne interferencije. Ako pak upadni kut podesimo tako da je razlika faza ABC upravo 0.5λ , DEF će biti onda 1.0λ ,...itd, dakle svaki par ravnina točno poništava međusobna susjedna raspršenja. To je tzv. Braggovo poništenje refleksije. Zamislimo sada da upadni snop pada pod takvim kutom da je ABC 10% veći od jedne λ , dakle da je ABC 1.1λ . Onda je DEF 2.2λ , itd., da bi recimo kod šeste ravnine bilo 5.5λ , što znači da je točno van faze (0.5λ) s valom raspršenim na prvoj ravnini. Znači raspršenja na prvoj i šestoj ravnini se poništavaju. Kad se promatraju sve ravnine od svih jediničnih ćelija u kristalu, ispada da neće biti raspršenja pod tim upadnim kutom jer će svaka zraka naći svog "partnera" udaljenog za pet ravnina s kojim će se poništiti (1 i 6, 2 i 7, 3 i 8, itd.)

Uzmimo sljedeću mogućnost: upadni kut ϑ je vrlo blizu Braggovog kuta, primjerice da je ABC jednako $1,001\lambda$. Poništenje će nastati tek u dubini gdje je 501. ravnina, jer će tek tamo biti razlika $500,5\lambda$. Slično, ako je ABC 1.00001λ , raspršenje na 1. ravnini će se poništiti tek s raspršenjem na 50001. ravnini. Jasno je dakle, da će Braggov uvjet biti ispunjen točno za Braggov difrakcijski kut, dajući oštar maksimum, odnosno za veliki/debeli, odnosno prividno beskonačni kristal dobit ćemo oštri maksimum točno za Braggov kut (**slika 3.1-16a**), iako ćemo u realnosti i kod velikih kristalita imati određeno tzv. instrumentalno proširenje (primjerice uslijed toga što upadni snop rentgenskih zraka nije striktno paralelan već više ili manje divergentan). Međutim, ako je kristal npr. deo samo 100 nm (1000 \AA), ima oko 1000 ravnina s međusobnim razmakom od 0.1 nm (1 \AA). U slučaju da se treba poništiti raspršenje na takvom skupu ravnina za slučaj $ABC=1.0001\lambda$, parovi bi bili 1. i 5001. ravnina skupa; slijedi da zbog male debljine kristala takvih parova razmaknutih 5000 ravnina nema. Znači da difrakcijski maksimum počinje pokazivati intenzitet na nešto manjem i većem kutu od Braggovog uvjeta. Što

je uzorak tanji, to je proširenje Braggovog kuta veće. To je izvor tzv. proširenja difrakcijskog maksimuma uslijed malih kristalita ("particle/crystallite size broadening") i postaje uočljivo-mjerljivo za kristalite promjera ispod 1 μm . Za veće kristalite taj efekt nema utjecaja na proširenje linija i imamo samo tzv. instrumentalno proširenje Braggovog refleksa/maksimuma. U praksi se proširenje uzima kao kutno područje širine maksimuma na polovici visine ("the full width at half maximum"-FWHM) i skraćeno govorimo o poluširini (**slika 3.1-16b**). Na **slici 3.1.16c** poluširina maksimuma 110 je oko jedan stupanj i proračun daje za veličinu kristalita oko 10 nm. Naime, može se vrlo lako naći veza između malih dimenzija kristalita i proširenja Braggovog maksimuma.

Pretpostavimo da imamo kristal debljine t , u kojem ima m ravnina međusobno razmaknutih za d ($t=md$). Pretpostavimo da maksimum počinje kod kuta $2\theta_1$ i završava na $2\theta_2$. Poluširina (FWHM) onda iznosi približno

$\omega = (2\theta_1 - 2\theta_2)/2$ (jer profil nema oblik trokuta). Za srednji kut θ_B ($\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$) vrijedi Braggova relacija $m\lambda = 2t \sin\theta_B$,

odnosno za "krajeve" poluširine $(m+1)\lambda = 2t \sin\theta_1$ i $(m-1)\lambda = 2t \sin\theta_2$.

Nakon oduzimanja jednadžbi slijedi $\lambda = 2t (\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = 2t \cos(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}) \sin(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2})$

Kako je $(\theta_1 + \theta_2) \approx 2\theta_B$ i $\sin(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}) \approx \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$ dobivamo $t = \lambda / (\omega \cos\theta_B)$.

Međutim od mjerenog proširenja treba oduzeti poluširinu instrumentalnog proširenja ω_{ins} (inače ćemo dobiti premale vrijednosti za debljinu uzoraka), tako da je stvarno proširenje

$$\omega_{stv}^2(\theta) = \omega^2(\theta) - \omega_{ins}^2(\theta) \quad (\text{vrijedi ako se difrakcijske linije mogu predočiti Gaussovom funkcijom})$$

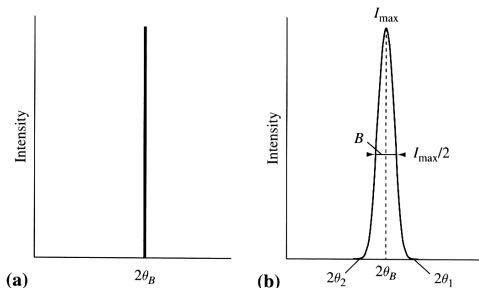
što daje konačno za debljinu kristalita

$$t = \frac{K\lambda}{\sqrt{\omega_{stv}^2 \cos\theta}},$$

gdje je K tzv. korekcijski faktor, obično 0.9. Relacija je poznata pod imenom Sherrerova relacija. Za praktične svrhe može se koristiti jednostavnija relacija:

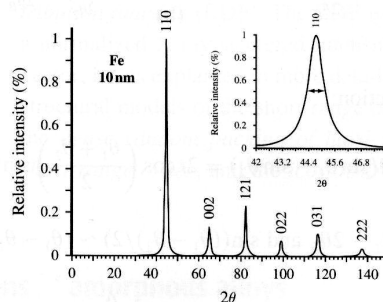
$$t = \frac{K\lambda}{\omega_{stv} \cos\theta}$$

gdje je $\omega_{stv}(\theta) = \omega(\theta) - \omega_{ins}(\theta)$ (vrijedi ako se difrakcijske linije mogu predočiti Cauchyjevom funkcijom). Za kristalite oko 50 nm poluširina $2\theta^\circ$ je oko 0.2 stupnja, a za kristalite od 10 nm poluširina $2\theta^\circ$ je oko 1 stupanj. U praksi se na taj način mogu mjeriti/procjenjivati veličine čestica do 1 nm, uz uvjet da ne postoje naprezanja koja dodatno proširuju maksimum. Za mjerenje instrumentalnog profila obično se uzima prašak (standard) veličina čestica koje ne uzrokuju proširenje i koje nemaju unutarnjih naprezanja, primjerice LaB_6 . Proširenje linija sa smanjenjem veličine kristalita ima za posljedicu, da u graničnom slučaju ponekad ne možemo razlikovati između ekstremno sitnih kristalita i amornog materijala i trebamo "pomoć" elektronskog mikroskopa (**slika 3.1-16d**).

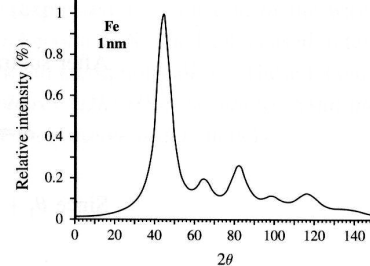


Slika 3.1-16a

Slika 3.1-16b



Slika 3.1-16c

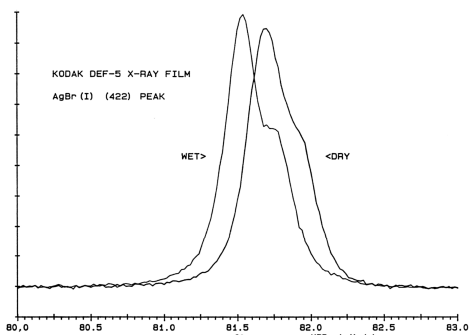


Slika 3.1-16d

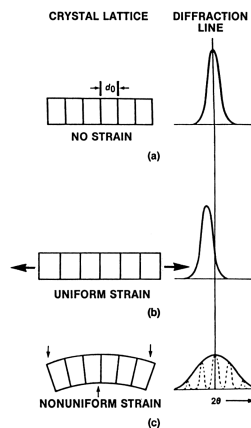
Rezidualno naprezanje i deformacija: Tu se javljaju dvije pojave. Ako je naprezanje jednoliko i kod rastezanja i kod kompresije, pojava se zove makronaprezanje i uzrokuje pomak difrakcijske linije bez deformacije (proširenja) linije. Na **slici 3.1-17**, prikazan je jedan maksimum AgBr (emulzija) na fotografskom filmu, suhom i mokrom. Različito toplinsko rastezanje suhog i mokrog supstrata uzrokuje trajno naprezanje AgBr rešetke što se uočava na pomaku Braggovog maksimuma.

Na **slikama 3.1-18 i 3.1-19** prikazani su slučajevi koji utječu, bilo na položaj difrakcijskog maksimuma, bilo na širinu difrakcijskog minimuma. Ako su jedinične ćelije podvrgnute jednolikom napreznju, mijenja se položaj maksimuma (**slika 3.1-18b**: direktna posljedica Braggove jednadžbe: veći $d \rightarrow$ manji kut). Ako su napregnute nejednoliko, širina maksimuma se povećava (također direktna posljedica Braggovog zakona, manji $d \rightarrow$ veći kut i obratno) (**slika 3.1-18c**). Kažemo da u rešetki postoje mikronaprezanja koja lokalno elastično deformiraju

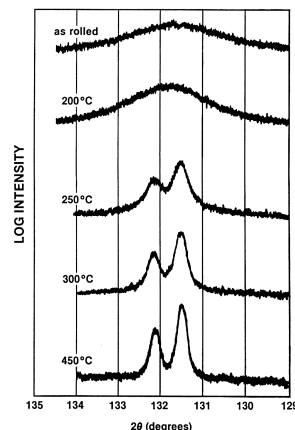
rešetku i uzrokuju proširenje difrakcijske linije. Izvori mikronapreznja mogu biti dislokacije (najvažniji faktor), praznine, homogene mikroprecipitacije i drugo. Na **slici 3.1-19** prikazan je slučaj valjanog uzorka mjedi gdje se pojavljuje vrlo prošireni maksimum uslijed uvedenih napreznja, koji pak grijanjem postepeno nestaju, što se dobro vidi izoštravanjem Braggovih maksimuma. Ako je struktura tako deformirana da je uređenje dugog reda poništeno, govorimo o amorfnom materijalu. No treba biti oprezan prilikom promatranja Braggovog maksimuma "na prvi pogled" i ne brzopleto zaključivati radi li se o kristalinom ili amorfnom materijalu. Potrebno je obratiti pažnju ne samo na proširenje već i na kutno područje. Na **slici 3.1-19**, proširenje difrakcijskih linija uzorka, snimljenog odmah nakon deformacije ("as-rolled"), proteže se otprilike preko kutnog područja 130 do 134 stupnja, dok se "amorfni" maksimum na **slici 3.1-7** ("SiO₂ glass") proteže preko kutnog područja 15 do 35 stupnjeva.



Slika 3.1-17



Slika 3.1-18



Slika 3.1-19

Također izgled proširenog maksimuma, kao na **slici 3.1-18c** mogao bi se pogrešno objasniti nanometarskim kristalinitima. Međutim, za razliku od proširenja maksimuma uslijed malih kristalita, proširenje (odnosno poluširina) uslijed elastičnih deformacija ("strain") za iznos ϵ , povezana je s Braggovim kutom relacijom

$$\omega_{\epsilon} = 4\epsilon \tan \theta$$

S obzirom da u uzorku možemo imati istovremeno i sitne kristalite i mikronapreznja, postavlja se pitanje kako ih možemo razlučiti promatranjem proširenog profila linije. Tu pomaže činjenica da proširenje uslijed mikronapreznja pokazuje ovisnost $\tan \theta$, a proširenje uslijed malih kristalita ovisnost $1/\cos \theta$, tako da mjerenje većeg broja linija omogućuje uslijed navedenih ovisnosti razlučiti obje pojave.

Trebamo se podsjetiti da bi idealni difrakcijski maksimum trebao izgledati kao vrlo uski (prirodna širina linije) simetričan maksimum na položaju koji je određen veličinom i simetrijom jedinične ćelije, odnosno za veličine kristalita od 1 do 10 μm , fizički izgled profila bi trebao biti delta funkcija. No već na samom startu maksimum je proširen (često i nesimetričan) uslijed "instrumentalnog" utjecaja (najviše uslijed divergentnosti rentgenskog snopa, a i loše namještenog difraktometra). Utjecaj instrumentalnog profila nastoji se korigirati korištenjem standarda (već spomenuti praškasti uzorak LaB₆). Nakon toga se pretpostavlja da na oblik/profil maksimuma utječu razni fizički faktori (**Tablica 3.1-20**; mogući razlozi odstupanja difrakcijskog maksimuma od idealnog oblika i položaja).

Tablica 3.1-20

	pomak	proširenje	asimetrični oblik
Dislokacije (<i>dislocations</i>)		+	+
Pogreška u slijedu slaganja (mrežnih) ravnina (<i>stacking faults</i>)	+	+	+
Unutarnja napreznja dugog dosega (<i>long-range internal stresses</i>)	+		+
Sraslaci (<i>twins</i>)	+	+	+
Granice zrna (<i>grain boundaries</i>)	+	+	
Unutarnje deformacije (<i>internal strains</i>)		+	
Podgranice (<i>sub-boundaries</i>)	+	+	
Unutarnje napreznje (<i>internal stress</i>)	+		
Koherentne deformacije (<i>coherent deformations</i>)	+	+	+
Kemijska heterogenost/neujednačenosti (chemical heterogeneous)	+	+	+
Točkasti defekti (<i>point defects</i>)	+		
Precipitati i inkluzije (<i>precipitation and inclusions</i>)		+	+
Veličina kristalita $<1 \mu\text{m}$ (<i>crystallite size</i>)		+	

Pogledom na tu tablicu odmah je jasno da zaključivanje nije jednostavno, jer osim rijetkih iznimaka, u svakom uzorku ima nekoliko faktora koji utječu na proširenje. Postoji niz (komercijalnih i besplatnih) programa pomoću kojih se korištenjem "dekonvolucije" profila mogu izračunati veličina kristalita, iznos mikro naprezanja i drugo. Treba međutim napomenuti da "posao" dekonvolucije nije jednostavan uslijed navedenih mnogobrojnih faktora koji utječu na proširenje maksimuma, i potrebno je dugogodišnje iskustvo istraživača bi se moglo dobiti koliko-toliko prihvatljive rezultate.

Kažimo na kraju da se sve objavljene strukture skupljaju u "International Center for Diffraction Data"-ICDD, Pennsylvania, SAD, (prije JCPDS) koje i te kako pomažu u rutinskim preliminarnim mjerenjima određivanja struktura/faza u nekom materijalu. Naravno pristup ICDD-u nije besplatan. U **Tablici 3.1-21** prikazan je primjer za Ni-Zr (za taj binarni sistem kartica ima kod "ICDD-PDF No. 50-1095").

Tablica 3.1-21

50-1095		Wavelength= 1.5418			
NiZr	2 θ	Int	h	k	l
Nickel Zirconium	27.969	12	0	2	1
	35.773	100	0	4	0
	38.470	18	1	3	0
	42.229	21	0	4	1
	43.953	47	0	0	2
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: d-sp: Diff.	45.584	9b	0	5	0*
Cut off: Intl.: l/lor.:	56.451	9	2	0	0
Ref: Patt, M., State Univ. of New York, Binghamton, NY, USA, Dissertation, (1993)	58.407	17	0	4	2
	60.077	18	1	3	2
	72.098	14	1	5	2
	76.154	12	1	1	3
Sys.: Orthorhombic S.G.: Cmcm (63)					
a: 3.257(6) b: 9.944(1) c: 4.118(4) A: 0.3275 C: 0.4141					
α : β : γ : Z: 4 mp:					
Ref: Ibid.					
Dx: 7.466 Dm: SS/FOM: F ₁₀ = 2 (0.177, 28)					
B Cr type. C.D. Cell: a=4.118, b=9.944, c=3.257, a/b=0.4141, c/b=0.3275, S.G.=Amam(63). ~Not permitted by space group. Silicon. PSC: oC8. Mwt: 149.92. Volume[CD]: 133.37.					

© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

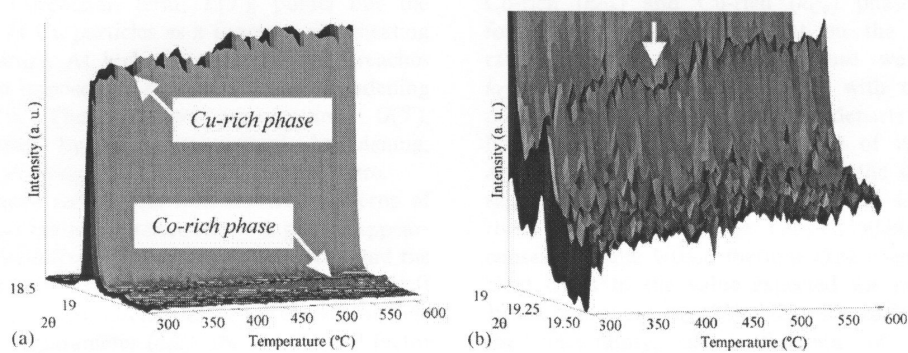
71-0543 Zirconium Nickel	Zr2 Ni7	2.09	2.00	2.34M
51-0772 Nickel Zirconium	Ni10 Zr7	2.39	2.40	2.260
51-0771 Nickel Zirconium	Ni10 Zr7	2.24	2.37	6.190
50-1095 Nickel Zirconium	Ni Zr	2.51	2.06	2.140
49-1690 Nickel Zirconium	Ni2 Zr3	2.33	2.63	2.55X
47-1027 Nickel Zirconium	Ni10 Zr7	2.38	2.24	2.300
41-0898 Nickel Zirconium	Ni Zr2	2.36	2.50	2.17C
40-1035 Nickel Zirconium	Ni42 Zr58	2.33	2.63	2.03C
38-1170 Zirconium Nickel	Zr2 Ni	2.54	1.32	2.05T
37-0925 Nickel Zirconium	Ni7 Zr2	2.01	1.93	2.36C
37-0924 Nickel Zirconium	Ni5 Zr	2.01	1.93	2.36C
35-1398 Nickel Zirconium	Ni3 Zr	2.00	1.12	2.12H
33-0963 Nickel Zirconium	Ni11 Zr9	2.27	2.21	1.29T
29-0946 Nickel Zirconium	Ni3 Zr	2.03	2.16	2.31H
26-1291 Nickel Zirconium	Ni7 Zr2	2.09	2.00	2.44M
22-0758 Nickel Zirconium	Ni7 Zr2	2.25	1.32	1.87M
19-0857 Nickel Zirconium	Ni Zr2	2.53	2.05	2.04T
12-0478 Nickel Zirconium	Ni Zr	2.46	2.02	2.040
12-0413 Nickel Zirconium	Ni Zr	2.03	1.76	1.24X
10-0229 Nickel Zirconium	Ni5 Zr	2.02	2.36	1.93C

R. Jenkins, R. L. Snyder: *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Wiley&Sons, New York, 1996.

C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

Vremenski razlučiva rentgenska difrakcija (*Time Resolved X-ray Diffraction-TRXRD*)

Ako se snimanje difraktograma podesi tako da se može pratiti nekoliko maksimuma istovremeno u ovisnosti, primjerice O temperaturi, dobivamo TRXRD. Primjer takvog eksperimenta je promatranje slitine elemenata Co i Cu konkretno Cu₈₅Co₁₅, koji su međusobno netopivi, ali se posebnim tehnikama (primjerice ultrabrzim kaljenjem) može dobiti određena metastabilna topivost. Dodatnu poteškoću predstavlja činjenica da su Cu i Co bliskih atomskih rednih brojeva uslijed čega su potrebna velika razlučivanja i intenziteti upadnog snopa, što je ostvarivo jedino sinkrotronskim zračenjem. Na **slici 3.1-22** prikazano je kao se mijenjaju intenziteti 111 linije α -Cu i β -Co u ovisnosti o temperaturi. Analizom profila (položaj, intenzitet) može se primjerice vidjeti kako se mijenjaju parametri jedinične ćelije i veličina kristalita α -Cu i β -Co faza s temperaturom (C. Meneghini et al., *Time-resolved X-ray diffraction experiments during annealing of Co₁₅Cu₈₅ granular alloy*, J. Magn.Magnet. Mater. 262 (2003) 92-96).



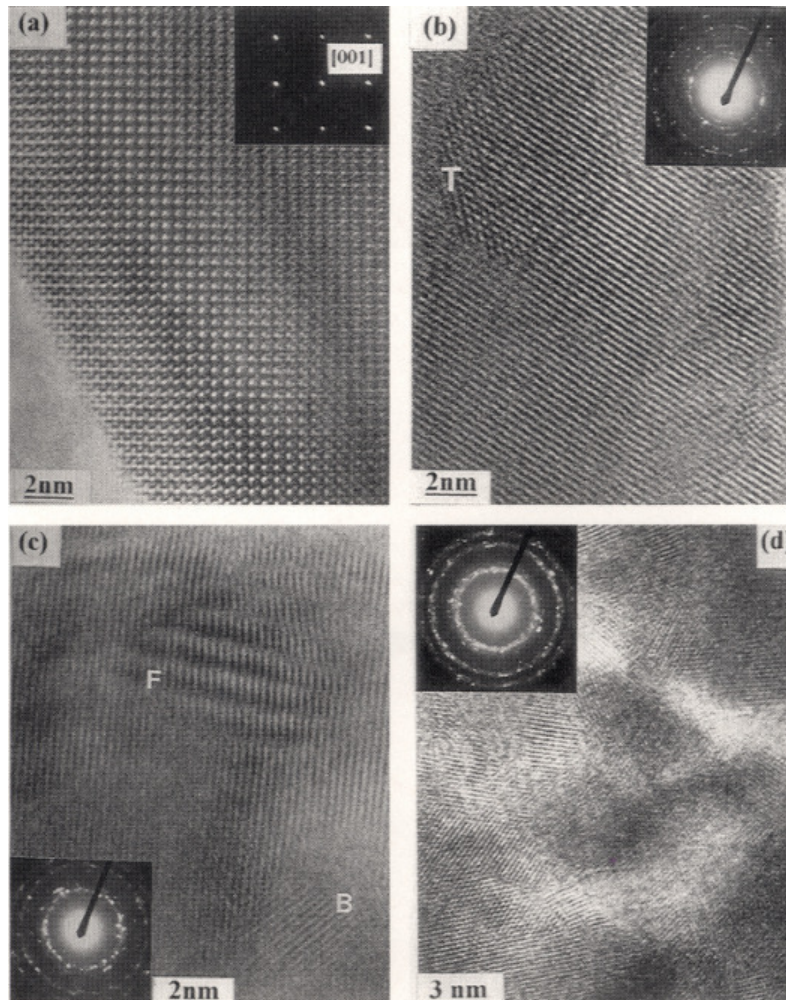
Slika 3.1-22

3.1b) Elektronska difrakcija (*Electron Diffraction-ED*)

Transmisijska visokoenergijska elektronska difrakcija (*Transmission High Energy Electron Diffraction-THEED*)

Valna duljina elektrona u elektronskom mikroskopu ovisi o primijenjenom naponu ubrzanja V i može se izračunati aproksimativnom relacijom

$$\lambda = \sqrt{\frac{1.5}{V}} \text{ (nm)}. \text{ Znači u 200 kV EM } \lambda \approx 0.0027 \text{ nm}$$



Slika 3.1-23

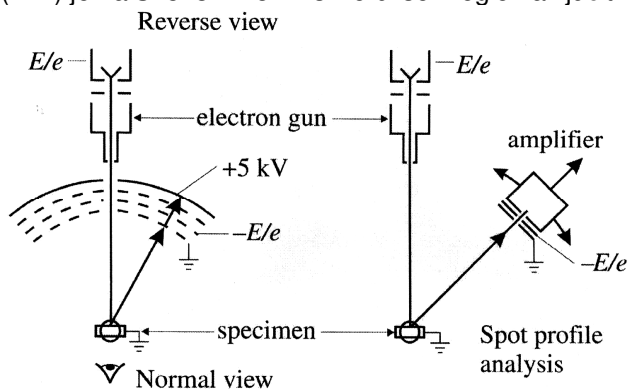
Uslijed velike apsorpcije uzorci ne smiju biti deblji od oko 100 nm. U osnovi nema razlike u usporedbi s XRD, osim što je valna duljina manja, pa je automatski i kutno područje manje. To pak ima posljedice na točnost i preciznost mjerenja tako da je u tom pogledu XRD daleko nenadmašena tehnika. Nežgodna pojava je tzv. sekundarna difrakcija, do koje dolazi kada se difraktirani snop na prvim ravninama počinje ponašati kao upadni

snop za slijedeće ravnine, uslijed čega se pojavljuju dodatni maksimumi, što djeluje zbujujuće prilikom identifikacije, te je uslijed toga također nemoguće točno odrediti intenzitet koji je nužno potreban da bi se moglo odrediti nepoznatu strukturu. S druge strane to je jedina moguća tehnika ako se ne raspolaže s dovoljno velikim monokristalima za rentgensku difrakciju. Na **slici 3.1-23** (ubačene difrakcije; slučaj legiranja 2.5 g ZrO_2 i 0.5 g Y_2O_3) može se pomoću elektronske difrakcije pratiti smanjenje kristalita od 200 nm do ispod 10 nm, od tipične difrakcijske slike monokristala (insert na **slici 3.1-23a**) do Debye-Scherrerovih prstenova na insertu **slike 3.1-23d**.

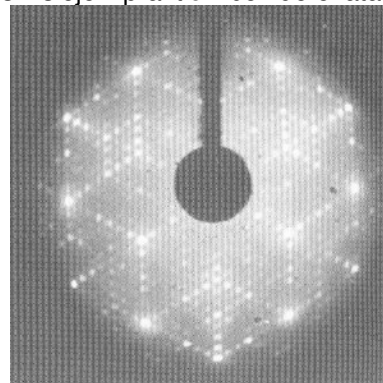
3.1c) Difrakcija elektrona niske energije/niskoenergijska elektronska difrakcija (*Low-energy Electron Diffraction-LEED*)

To je površinska difrakcija. Difrakcijska slika se formira pomoću elastično raspršenih elektrona u tankom površinskom sloju kristala. Shematski izgled uređaja je na **slici 3.1-24**. Potrebno je energijsko filtriranje elektrona da se eliminiraju neelastično raspršeni elektroni. Postoje tri tipa LEED uređaja: a) uzorak se promatra "preko" uzorka ("*Normal view*" na **slici 3.1-24**), koji uslijed toga mora biti dovoljno mali da ne zaklanja pogled; b) kod novijih uređaja difrakcija se gleda iz smjera elektronskog topa ("*Reverse view*" na **slici 3.1-24**), koji uslijed toga mora biti što manji i difrakcija se gleda na ekranu u transmisiji; taj način omogućava korištenje većih uzoraka kao i dodatnih opcija za uzorak (grijanje, hlađenje, deformacija,...); c) kod trećeg načina, koji je najoptimalniji, difrakcijski spotovi, osim što se gledaju na ekranu, mogu se promatrati visoko-razlučujućim detektorom, što omogućava analizu difrakcijskih spotova. Tehnika se zove SPA-LEED ("*spot profile analysis*"). LEED se koristi za strukturnu analizu površinskih slojeva (određivanje dimenzije jedinične ćelije).

Primjer LEED slike načinjene difrakcijom sa 100 eV elektronima na monokristalu silicija na skupu ravnina (111) je na **slici 3.1-25**. Iz slike bi se moglo zaključiti da su površinski slojevi praktički bez defekata



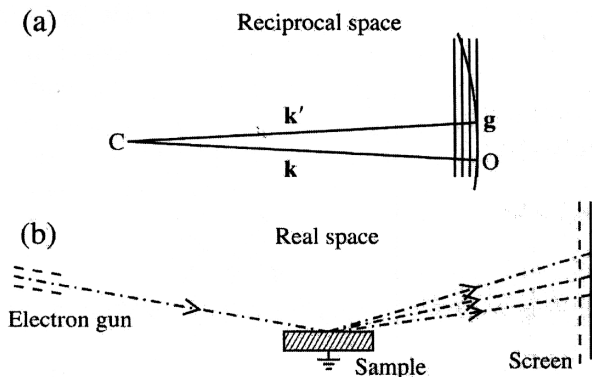
Slika 3.1-24



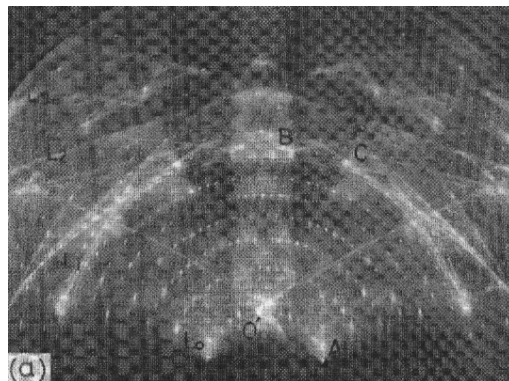
Slika 3.1-25

3.1d) Visokoenergijska refleksijska elektronska difrakcija (*Reflection high-energy electron diffraction-RHEED*)

Osnova RHEED tehnike je slična LEED-u, osim što se koristi niskokutna geometrija, kutovi manji od 10° (**slika 3.1-26**) uslijed čega su difrakcijski spotovi razvučeni. Izgled RHEED slike (napravljen pomoću 20 kV elektrona) površinskog sloja monokristala silicija je na **slici 3.1-27**. Postoji rasprava oko toga je li duguljasti ("streaks") oblik spotova kao i različitost u intenzitetu odražava kvalitetu površine.



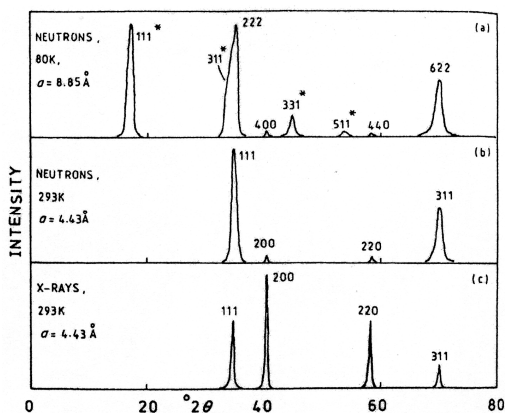
Slika 3.1-26



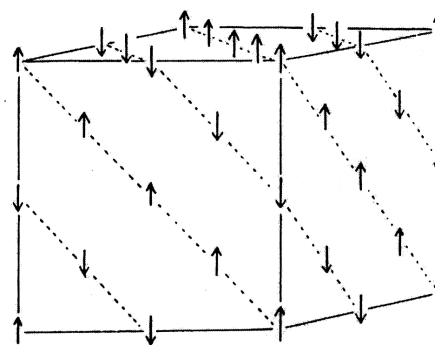
Slika 3.1-27

3.1e) Neutronska difrakcija (*Neutron Diffraction-ND*)

Vrlo skupa tehnika; potrebno je raspolagati sa stalnim izvorom neutrona (nuklearni reaktor) i neutronske detektorom. Malo laboratorija u svijetu može priuštiti tu tehniku (primjerice: Grenoble-Francuska, The Argonne Laboratory-SAD). Zato se i koristi samo u slučaju kada druge tehnike zakazuju, primjerice rentgenska difrakcija u slučaju magnetskih materijala. Neutronske snopovi su obično slabog intenziteta te su potrebni relativno veliki uzorci. Difrakcijska slika izgleda otprilike isto kao rentgenska (**slika 3.1-28**). Osnovna razlika između neutronske i rentgenske snopovi sastoji se u tome da neutroni imaju kontinuirani spektar bez karakterističnih valnih duljina, kao što postoji kod rentgenskih zraka. Valne duljine su u principu između 0.05 do 0.3 nm, koriste se kristalni monokromatori, tako da se na kraju dobiva vrlo slabi snop i baš ne previše monokromatski.



Slika 3.1-28



Slika 3.1-29

Druga velika razlika prema rentgenskim zrakama sastoji se u "snazi raspršenja" koja je kod rentgenskih zraka obična funkcija rednog broja atoma uslijed čega je primjerice rentgenska difrakcija na vodikovom atomu praktički zanemariva; međutim neutroni se raspršuju na jezgri koja je jaki "raspršivač", tako da se intenziteti difrakcije, iako su na istim kutovima kao kod rentgenske difrakcije, mogu međusobno za isti uzorak jako razlikovati (**slika 3.1-28**). Dodatna otežavajuća okolnost se pojavljuje uslijed činjenice da neutroni na nekim jezgrama prilikom raspršenja doživljavaju skok u fazi za π odnosno $\lambda/2$.

Već smo spomenuli da se neutronska difrakcija koristi tamo gdje rentgenska zakazuje. Primjerice, u slitinama gdje su glavni sastojci recimo Mn, Fe, Co i Ni, nije moguće uočiti postojanje magnetskih superrešetki (uređenja) uslijed vrlo sličnih intenziteta raspršenja tih elemenata za rentgenske zrake; što nije slučaj kod neutronske difrakcije. Naime, magnetska svojstva ovise o nesparenim elektronima pogotovo kod d i j orbitala. S obzirom da neutroni posjeduju magnetski dipolni moment, međudjeluju s takvim elektronima te se raspršuju ne samo na jezgri već i na nesparenim elektronima, čime se dobiva snažan eksperimentalni postupak za proučavanja magnetske strukture materijala. Tipičan primjer je antiferomagnetska struktura nekih oksida kao MnO, FeO i NiO (**slika 3.1-28**). Oksidi imaju antiferomagnetsko uređenje na niskim temperaturama, koje nestaje ako se uzorak grije iznad Néelove temperature. Za rentgensku difrakciju struktura je nepromijenjena na svim temperaturama i daje isti položaj linija kao neutronska difrakcija iste valne duljine, osim što dolazi do promjene intenziteta; u slučaju neutronske difrakcije imamo mnogo manje intenzitete jer su amplitude raspršenja na ionima Mn^{2+} i O^{2-} suprotnog predznaka, ali se ne poništavaju jer nisu sasvim istog iznosa, dok se kod rentgenske difrakcije amplitude raspršenja zbrajaju. Smanjenjem temperature ispod Néelove dolazi do antiferomagnetskog uređenja kojeg rentgenske zrake "ne vide", dok u slučaju neutrona imamo sada dvostruko veću jediničnu ćeliju te skup ravnina (111) postaje sada (222) u jediničnoj ćeliji dvostruko veće stranice odnosno 8 puta većeg volumena.

Ako se koriste "spori" neutroni, njihova energija je usporediva s toplinskom energijom (fononskom) kristala, oni se neelastično raspršuju na fononima te se iz analize energije raspršenih neutrona dobivaju informacije o fononskom spektru i međuatomskim silama.

Posljednjih godina neutronska difrakcija počela se koristiti za spintroničke materijale ("spintronic materials"). H. Zabel: *Neutron reflectivity of spintronics materials*, Materialstoday 1-2 (2006) 42-50.

3.1f) Rentgensko raspršenje pod malim kutom za mali/okružujući upadni kut (*Grazing-incidence Small-angle X-ray Scattering-GISAXS*)

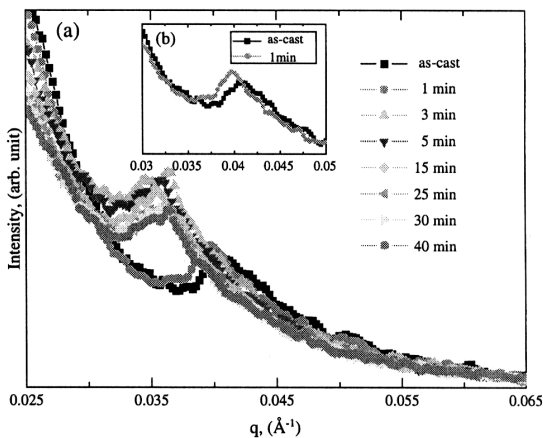
3.1g) Rentgenska difrakcija/raspršenje pod malim kutom (*Small-angle X-ray Diffraction/Scattering-SAXS*)

Kao i sve druge površinske metode tako je i SAXS dobio na važnosti razvojem izvora **sinkrotronskog zračenja**. Sinkrotronsko zračenje je ekstremno "svijetlo" (velik broj fotona po jedinici vremena i površine). Primjerice, tipično rentgensko zračenje koje se koristi za rentgensku difrakciju (radni uvjeti rentgenske cijevi

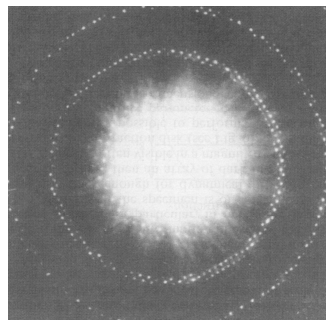
60kV i 50 mA) daje oko 10^8 fotona/s, dok sinkrotronsko zračenje daje više od 10^{11} fotona/s i k tome se može bolje kolimirati te je učinak stoga još veći.

Osnovna razlika između SAXS-a i GISAXS je u tome što je SAXS u osnovi metoda gdje se raspršenje promatra u području vrlo malih kutova ($2\theta < 8^\circ$) oko direktnog snopa, dok je GISAXS raspršenje, također pod malim kutom, ali neprozirnog uzorka za rentgensko zračenje, ili tankog filma na nekoj podlozi tako da upadne zrake upadaju kvazi tangentno na površinu uzorka. U obje metode (SAXS i GISAXS) detektira se raspršenje mono ili polikromatskog rentgenskog zračenja, pri malom kutu. Ako uzorak ima velike periodičnosti (5, 10 i više nm), a koristi se monokromatsko zračenje, može se pri malom kutu uočiti Braggova difrakcija. Iz kutne ovisnosti raspršenja intenziteta mogu se dobiti podaci o nakupinama atoma (mikroklasterima) u uzorku, koji imaju različitu elektronsku gustoću od uzorka.

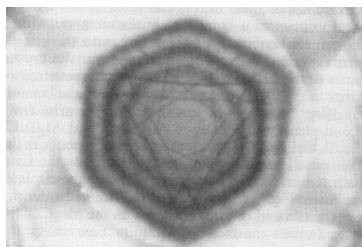
Raspršenje pod malim kutom je bila do razvoja HRTEM-a vrlo korištena metoda jer se njom moglo određivati nakupine atoma (mikroklastere) u nekom materijalu. Međutim, uslijed nedovoljno velikog intenziteta kao i relativno velike konvergencije rentgenskih snopova metoda je bila vrlo nepouzdana i zahtijevala je mukotrpa računanja (nije bilo ni dovoljno jakih računala). Međutim, primjenom sinkrotronskog zračenja stvari su se promijenile. Uslijed jače "svjetlosti" (intenziteta), monokromatiziranosti i paralelnosti snopa, kao i svakodnevne primjene jakih osobnih računala, SAXS doživljava zadnjih godina renesansu. Intenzitet raspršenog snopa se obično crta kao funkcija od $q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$, gdje je 2θ kut raspršenja. Primjer proučavanja početka kristalizacije stakla $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ prikazan je na **slici 3.1-29** gdje se vide krivulje raspršenja (korišteno je sinkrotronsko zračenje) na uzorcima grijanim na 615 K u različitim vremenima (od 0 do 40 min). Postoji relativno jednostavna aproksimativna relacija između položaja maksimuma krivulje i veličine čestica $L = 2\pi/q_{max}$. Važna napomena: metoda SAXS ne "vidi" unutrašnjost čestice, je li amorfna ili kristalna već samo vanjsku dimenziju. Za pogled u



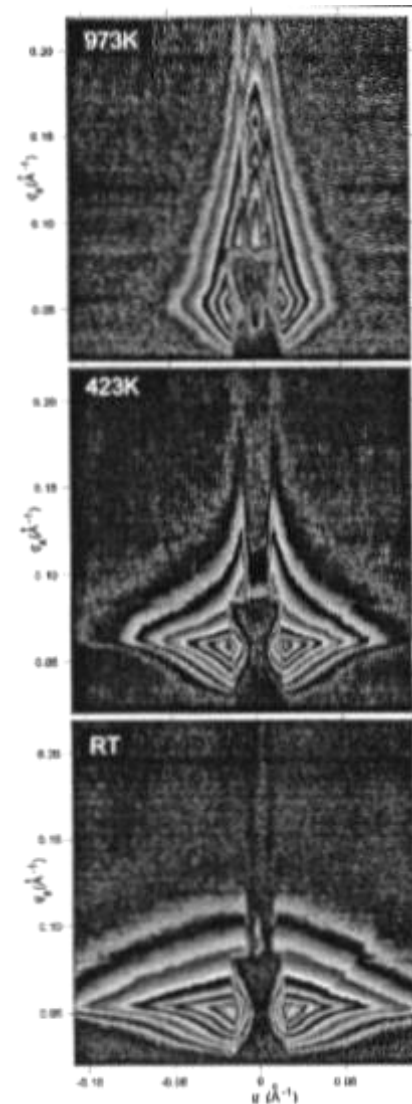
Slika 3.1-29



Slika 3.1-31



Slika 3.1-32



Slika 3.1-30

"unutrašnjost" treba koristiti komplementarne metode kao HRTEM i XRD. Također mnogi autori koji se bave SAXS-om, klasičnu rentgensku difrakciju XRD nazivaju široko kutna **rentgenska difrakcija/raspršenje pri velikom kutu (Wide Angle X-ray Diffraction/Scattering-WAXD/WAXS)**.

Iz krivulje na **slici 3.1-29** slijedi da već u netom kaljenjem priređenim ("as-quenched") uzorcima postoje čestice/precipitati veličine oko 15 nm, koje grijanjem 3 min na 615 K narastu do oko 18 nm i ostaju toliki daljnjim grijanjem za 40 min (X.L. Liu et al. *In situ synchrotron SAXS study of nanocrystallization in Zr₆₅Ni₂₅Ti₁₀ metallic glass*, Intermetallic 16 (2008) 10-15).

Primjer GISAXS tankog filma nc-Ni, deponiranog na monokristalu silicija za tri različite temperature podloge, snimanog pod kutom 0.7°, prikazano je na **slici 3.1-30**. Analizom intenziteta dobilo se da postoje dvije vrste nanočestica, izotropne (oko 13 nm) i izdužene (11-150 nm), što se potvrdilo i snimanje AFM metodama (N. Radić, P. Dubček, S. Bernstorff, I Đerđ, A. M. Tonejc, *Structural Study of nanocrystalline nickel thin films*, J. Appl. Cryst. 40 (2007) 377-382).

Sinkrotronsko zračenje sve više zamjenjuje rentgensko u strukturnim istraživanjima u biologiji, fizici, kemiji, fizici materijala, medicini, itd., a da ne spominjemo nanoznanost i nanotehnologiju. Naime da bi se moglo strukturno ispitivati klastere atoma koji se sastoje od samo nekoliko tisuća atoma potrebno je raspolagati s rentgenskim snopovima nanometarskog promjera. Primjerice, u svezi vrlo poznatog sinkrotronskog istraživačkog centra u Grenoblu kojeg financira 18 europskih država, je 25. listopada 2008.g. donijeta odluka da se uloži 177 milijuna Eura za nadogradnju sinkrotronskog prstena, s predviđenim završetkom u 2015.g. Najveće poboljšanje, osim većeg intenziteta snopa, odnosi se na promjer snopa koji će iznositi 10 nm i time omogućiti istraživanja uzoraka nanometarskih dimenzija kao i lakše određivanje kristalne strukture, pogotovo lijekova (imaju jako velike jedinične ćelije).

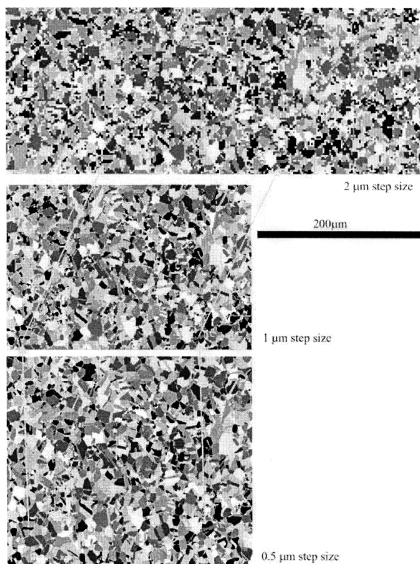
Primjerice, u 2010.g. je pušten u pogon sinkrotron kod Hamburga ("PETRA-III"), opseg prstena 2.3 km, valne duljine rentgenskog zračenja od 6.2 do 0.03 nm, 14 "radnih mjesta" (ili izlaznih snopova), s mogućnošću korištenja snopa promjera 1 nm, što će omogućiti primjenu rentgenske difrakcije na vrlo malim uzorcima.

Mnogi hrvatski znanstvenici koriste sinkrotronsko zračenje u blizini Trsta, gdje se nalazi sinkrotronski prsten ELETTRA, za svoja istraživanja.

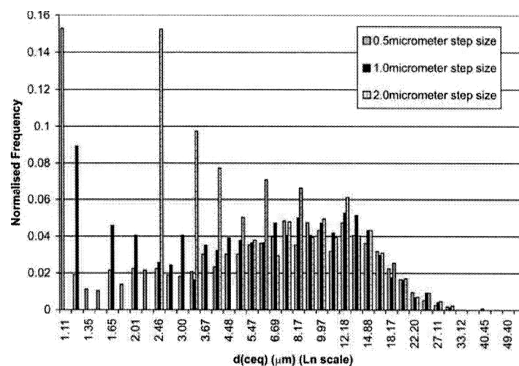
3.1h) Elektronska difrakcija konvergentnim snopom (*Convergent Beam Electron Diffraction-CBED*)

Za standardnu elektronsku difrakciju koristi se paralelan koherentan snop elektrona tako da su difrakcijski maksimumi u principu vrlo oštri (**slika 3.1-23 inserti**) i uz uvjet da je uzorak dovoljno tanak. No u modernim mikroskopima elektronska optika omogućava promatranje difrakcije pod većim kutovima nego kod standardne difrakcije i tehnika se zove CBED. Kao rezultat te tehnike uočavaju se t.z. Laueove zone višeg reda (*high-order Laue zones-HOLZ*) koje se na **slici 3.1-31** vide kao dva točkasta prstena iz kojih se može odrediti debljina uzorka. Centralni spot, koji je na **slici 3.1-31** pre-eksponiran, da se bolje vide prsteni, sadrži puno dodatnih informacija. Primjer CBED za bakar je na **slici 3.1-32**. Uočava se više HOLZ linija skoro okruglog oblika koje omogućavaju mjerenje parametra jedinične ćelije s većom točnošću nego pomoću standardne difrakcije. Tanke simetrično smještene tamne crte, zovu se Kikuchi linije i pojavljuju se uvijek kod debljih uzoraka. Kikuchi linije dolaze od difrakcije neelastično raspršenih elektrona i omogućuju vrlo točno određivanje orijentacije kristala.

3.1i) Elektronska difrakcija povratnim raspršenjem elektrona (*Backscattered Electron Diffraction-BSED/ Electron Backscattered Diffraction-EBSD*)



Difrakcija prema nazad se obično koristi u pretražnim/skenirajućim elektronskim mikroskopima. Međutim ne dobivaju se difrakcijske točke već slike slične transmisivskim EM slikama relativno debelih uzoraka. Razvojem te tehnike u zadnjih 10 godina moguća je kvantitativna analiza strukture kristalita (oblik, veličina).



Slika 3.1-33

Naime, u većini polikristalnih materijala raspodjela veličine kristalita određuje se pomoću optičke mikroskopije, jer se mogu pregledati relativno velike površine. Međutim, to ne vrijedi kod materijala nanomaterskih kristalita, te je potrebno koristiti tzv. "backscatter detector" u STEM-u ili SEM-u, pomoću kojeg se može pregledavati nanokristalite do oko 1000 nm veličine. Primjer EBSD slike nehrđajućeg čelika s pripadnim histogramom prikazan je **na slici 3.1-33**.

3.2. MIKROSKOPSKE METODE

Koliko je mikroskopija važna metoda je ustanovio već Robert Hook u svojoj knjizi *Micrographia* 1665.g. "...by the help of Microscopes, there is nothing so small, as to escape our inquiry; hence there is a new visable World discovered to the understanding", a zbunjivala je čak i pisce i filozofe, što se vidi i iz citata Johanna Wolfganga Von Goethea (*Wilhelm Meister's Travels*, 1829): "*Microscopes and telescopes really confuse our minds*".

(<http://microscopy.org/ProjectMICRO/>).

S obzirom na Rayleighov kriterij

$$\sin\theta \approx 1.22 \lambda/d$$

najmanji razmak između dvije točke koji se može razlučiti ograničen je duljinom upotrijebljene valne duljine, koja za vidljivu svjetlost iznosi od 400 do 800 nm, što ujedno znači da se ne mogu vidjeti predmeti manji od 200 nm, a pogotovo ne pojedini atomi koji su reda veličine 0.1 nm. Prema Rayleighovom kriteriju moguća su i dva načina povećanja razlučivanja.

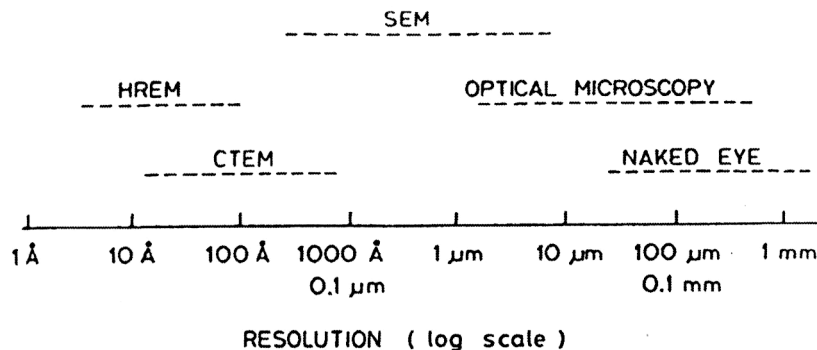
Prvi način temelji se na smanjenju valne duljine za što bi bile idealne rentgenske zrake, za koje međutim ne postoji nešto kao optičke leće za vidljivu svjetlost.

Drugi pristup se zasniva na primjeni valne duljine elektrona umjesto svjetlosti. Relativistički izraz za valnu duljinu elektrona glasi

$$\lambda = h/p = \frac{hc}{\sqrt{eV(eV + 2mc^2)}} \quad \text{ili aproksimativno} \quad \lambda = \sqrt{\frac{1.5}{V}} \quad (\text{nm})$$

te se za napon 20 kV dobiva valna duljina oko 0.009 nm, što je manje nego promjer atoma, tako da valna duljina više nije limitirajući faktor, već aberacije.

Razlučivanje za različite tehnike, od oka do atomskog razlučivanja pomoću HRTEM-a prikazano je na **slici 3.2-1**. Slika nije najnovijeg datuma tako da se crtkana linija kod HREM treba povući do 0.5 Å (0.05 nm).



Slika 3.2-1

3.2a) Optička mikroskopija (*Optical Microscopy-OM*)

Prostim okom možemo razlučiti razmak oko 0.1 mm (na udaljenosti oko 25 cm). Za manje detalje, potreban je optički mikroskop. Moderni optički mikroskopi omogućuju povećanja do 1500 puta, odnosno granica razlučivanja je oko 100 nm. Kažimo jedino da se optičkim mikroskopom mogu uočavati detalji (čestice) veličine nekoliko μm . Razvojem TEM-a i SEM-a, optički mikroskop je izgubio na važnosti u istraživanju metala i slitina, iako se ne može poreći da nije jako pogodan za mjerenje kristalita mikrometerskih veličina. Više se koristi prilikom određenih površinskih ispitivanja-recimo mjerena dubine indentacije prilikom mjerenja tzv. mikrotvrdoće ili veličina zrna većih od 1 μm . Koristi se tzv. metalurški optički mikroskop, koji je za ispitivanje nanomaterijala praktički neupotrebljiv. Veliki napredak optičke mikroskopije nastao je razvojem **konfokalnog mikroskopa- "Confocal Microscope"** (M. Minsky, 1957.g.). Detalji se mogu naći u C.J.R Sheppard; *Confocal Microscopy*, G.I.T.Imaging&Microscopy 4 (2008) 41-44.

Ako se kaže da se u principu ne mogu vidjeti predmeti dimenzija manjih od pola valne duljine, onda je Huber sa suradnicima probio tu granicu tehnikom koju je nazvao "tetrahertz near-field nanoscopy", pomoću koje se mogu razlučiti detalji dimenzija oko 40 nm (A.J. Huber et al.: *Nano Letters* 8 (2008) 3766-3770).

3.2b) Transmisijska elektronska mikroskopija (*Transmission Electron Microscopy-TEM*)

Standardna/uobičajena transmisijska elektronska mikroskopija (*Conventional Transmission Electron Microscopy-CTEM*)

Analitička elektronska mikroskopija s mikroanalizom (*Analytical Electron Microscopy with Microanalysis-EMMA*)

Analitička transmisijska elektronska mikroskopija (*Analytical Transmission Electron Microscopy-ATEM*)

Transmisijska elektronska mikroskopija i mikroanaliza elektronskom sondom (*Transmission Electron Microscopy with Electron Probe Microanalysis-TEM-EPMA*)

Visokorazlučujuća transmisijska elektronska mikroskopija (*High-resolution Transmission Electron Microscopy-HRTEM*)

Ultravisoko razlučujuća transmisijska elektronska mikroskopija (*Ultra High-resolution Transmission Electron Microscopy-UHRTEM*)

Pretražna/skenirajuća transmisijska elektronska mikroskopija (*Scanning Transmission Electron Microscopy-STEM*)

Transmisijska elektronska mikroskopija u uvjetima okoliša (*Environmental Transmission Electron Microscopy-ETEM*)

Energijski filtrirana transmisijska elektronska mikroskopija (*Energy-filtering Transmission Electron Microscopy-EFTEM*)

Niskonaponska elektronska mikroskopija (*Low-voltage Electron Microscopy-LVEM*)

Sredjenaponska elektronska mikroskopija (*Intermediate Voltage Electron Microscopy-IVEM*)

Prvi TEM je napravljen 1931.g. u Njemačkoj (Ernst Ruska; Nobelova nagrada za fiziku 1936.g.) i imao je razlučivanje oko 100 nm, što je bilo oko dva puta bolje od optičkog mikroskopa. Prvi komercijalno dostupan TEM pojavio se 1939.g., također u Njemačkoj. Transmisijska elektronska mikroskopija se pokazuje kao ekstremno uspješna tehnika za dobivanje strukturnih informacija u velikom području povećanja. Današnji visoko razlučujući transmisijski elektronski mikroskopi postižu razlučivanja na atomskoj ljestvici, zahvaljujući standardnom razlučivanju od oko 0.2 nm ("lattice imaging") koje u najboljim mikroskopima dostiže razlučivanje 0.1 nm, što omogućava uočavanje individualnih atoma. U tada (2008.g.) najboljem mikroskopu na svijetu granica razlučivanja se spustila već do 0.05 nm (*Berkeley News 22 January 2008-<http://www.lbl.gov>*). Ti mikroskopi zovu se UHRTEM i osnovna poboljšanja su: a) potpuna kompenzacija sferne aberacije; b) monokromatizacija elektronskog snopa od standardnih 0.7 eV na 0.2 eV; c) ugrađivanje posebnog energijskog filtra koji drastično poboljšava analitičke sposobnosti mikroskopa. Skraćenica CTEM koristi se za mikroskope koji nemaju tzv. visoko razlučivanje.

Na **sluci 3.2-2** prikazan je razvoj/poboljšanje razlučivanja HRTEM-a od 0.38 nm u 1970. do 0.078 nm u 2004.g. s ekstrapolacijom do 2010.g. prema ≈ 0.055 nm, što je ustvari već krajem 2007.g. dostignuto i premašeno (0.05 nm; *Berkeley News*). Kao zanimljivost napomenimo da takva istraživanja mogu priuštiti samo najbogatije države jer nabava i postavljanje mikroskopa s razlučivanjem ispod 0.07 nm stoji između 4 i 5 milijuna eura.

TEM u principu može raditi u transmisijskom ili refleksnom modu. Potrebno je dosta iskustva i znanja za priređivanje uzoraka, koji moraju biti u pravilu tanji od 200 nm jer u suprotnom slučaju dolazi do prevelike apsorpcije elektrona. Kažemo da uzorci moraju biti transparentni za elektrone. Tehnike su raznovrsne, od stanjivanja ionskim bombardiranjem do kemijskog nagrizanja. Još je najjednostavnije pripremiti uzorke tvrdih materijala (oksidi) koji se jednostavno drobe nadajući se da će se u nekom zrnu naći rub transparentan za elektrone. Izrađuje se i tzv. **pretražni/skenirajući transmisijski elektronski mikroskop (*scanning transmission electron microscope-STEM*)**, koji imaju određene prednosti pred klasičnim TEM-om.

Osnovne informacije koje se dobivaju odnose se na veličinu čestica (STEM i TEM), veličinu nanokristalita (HRTEM), defekte kristalne rešetke (dislokacije, pogreške u slaganju, sraslaci, granice kristalnih zrna i fazne granice, precipitati, raspadi čvrstih otopina, kemijski sastav uzoraka (za klasičnu kemijsku analizu potrebno je mnogo materijala), određivanje strukture (tu je XRD ipak na prvom mjestu, međutim ako raspolažemo s vrlo malo materijala, primjerice s nekoliko nanokristala, onda je EM jedina mogućnost).

Ako su u TEM ugrađene dodatne opcije, primjerice za kemijsku analizu uzoraka, onda se za takve mikroskope koriste skraćenice EMMA, ATEM ili TEM-EPMA (za kemijsku analizu vidjeti opis odgovarajućih metoda).

Na **sluci 3.2-3** vidi se primjer tzv. linijskog razlučivanja u slučaju granice između dva kristalita u slitini Si_3N_2 , dok na **sluci 3.2-4** vidimo nekoliko kristalita slitine Al-20t.%Si-1t.%Ni, u kojima imamo primjer linijskog razlučivanja (kristaliti E i D; linije predstavljaju ravnine u kristalu), odnosno točkastog (atomske) razlučivanja (kristalit C), a u kristalitim A i B se točkasto razlučivanje nazire. Kristaliti A do D nalaze se unutar jednog većeg kristalnog zrna. Kristaliti C je primjer tzv. atomske razlučivanja jer svaka točka prividno predstavlja jedan atom. D linijskog razlučivanja jer svaka linija predstavlja ravninu u kristalu. Međutim, u stvarnosti svaka točka predstavlja sliku stupca atoma.

Treba napomenuti da ni s HRTEM-om s najvećim/najboljim razlučivanjem nije moguće vidjeti raspored atoma u amorfnom materijalu. To se može najbolje objasniti pomoću shematskih **slika 3.2-5 i 3.2-6**. Ako bismo imali jednoslojni atomski film, (**slika 3.2-5**), onda bi se atomi mogli u principu razlučiti i vidjeti amorfnu strukturu. Kako takav uzorak nije moguće napraviti, u višeslojnom (realnom) uzorku (**slika 3.2-6**) atomi se prekrivaju i transmisijnska slika, kako kod veliko povećanje i razlučivanje imali, atomsko razlučivanje nije moguće vidjeti, pa prema tome ni amorfnu strukturu.

Ako je u TEM ugrađen poseban magnetski filter koji omogućuje korištenje samo elektrona iste kinetičke energije (monokromatičnost) tehnika se naziva **Energijski filtrirana transmisijnska elektronska mikroskopija (Energy-filtering Transmission Electron Microscopy-EFTEM)**.

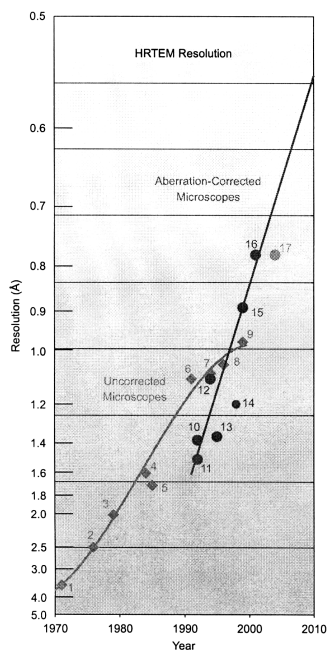
Na početku poglavlja je spomenuto da današnji visoko razlučujući transmisijnski elektronski mikroskopi praktično omogućuju uočavanje pojedinih atoma. Treba napomenuti da se to odnosilo na elementa viših rednih brojeva, a da to nije vrijedilo za lagane atome kao što su bor, ugljik, dušik ili kisik. To je bio relativno veliki nedostatak jer se nije moglo uočavati primjerice položaje u inače tvrdom materijalu borov nitrid (BN). To se promijenilo početkom 2010.g. jer je grupa istraživača iz "Oak Ridge National Laboratory", Oak Ridge, USA, objavila u časopisu *Nature* da su vrhunskom tehnikom (elektronskim mikroskopom), u kojem su primijenili najnovija dostignuća u otklanjanju smetnji, posebno aberacije, uspjeli razlučiti/vidjeti/identificirati individualne atome ugljika, kisika i dušika. Smatraju da su to uspjeli postići radeći na naponima ispod 80 kV jer na višim naponima je kinetička energija elektrona dovoljno velika da uzrokuje pomake navedenih atoma i čime se smanjuje razlučivanje. Smatraju da su uspjeli dostići granicu razlučivanja od 0.01 nm.

O. L. Krivanek et al "Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy", *Nature* 464 (2010) 571-574.

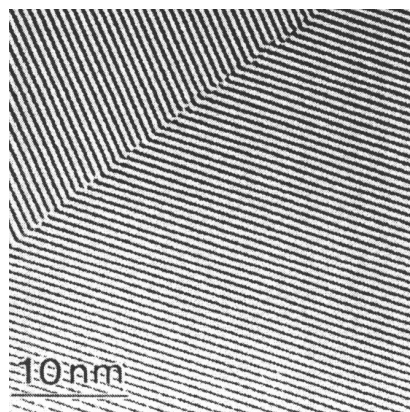
3.2c) Rentgenska mikroskopija/oslikavanje (X-ray Microscopy/Imaging)

Metoda je krenula praktički istovremeno s otkrićem rentgenskih zraka 1895.g., kada je Röntgen snimio i ruku svojoj supruzi. Svi koji su zbog nekih razloga bili poslani na "rentgensko" snimanje (pogotovo nakon loma kostiju ili upale pluća) dobro znaju kako se metoda koristi u praksi. No, za bolje razlučivanje potrebno je povećati razmak između uzorka i detektora, smanjiti širinu izvora rentgenskih zraka, praktički na "point-like X-ray source", kao i primijeniti vakuum. Uslijed toga se moderna rentgenska mikroskopija počela kombinirati sa SEM uređajima, dostiže već razlučivanje od 50 nm i omogućava konstrukciju 3D slike (tomografija) (**slika 3.2-7**)

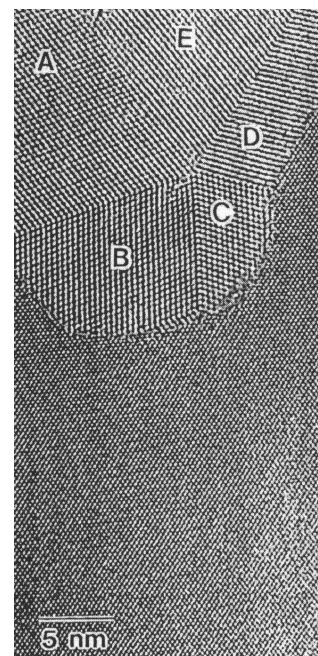
L.Brownlow, S. Mayo, P. Miller, J.S.Sheffield-Parker: *Towards 50-nanometre resolution with SEM-hosted X-ray microscope*, *European Microscopy and Analysis* 3 (2006) 13-15.



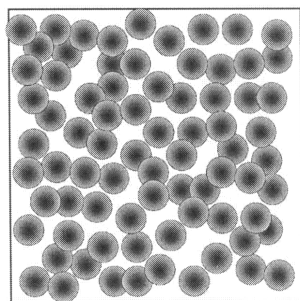
Slika 3.2-2



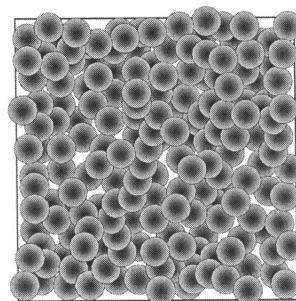
Slika 3.2-3



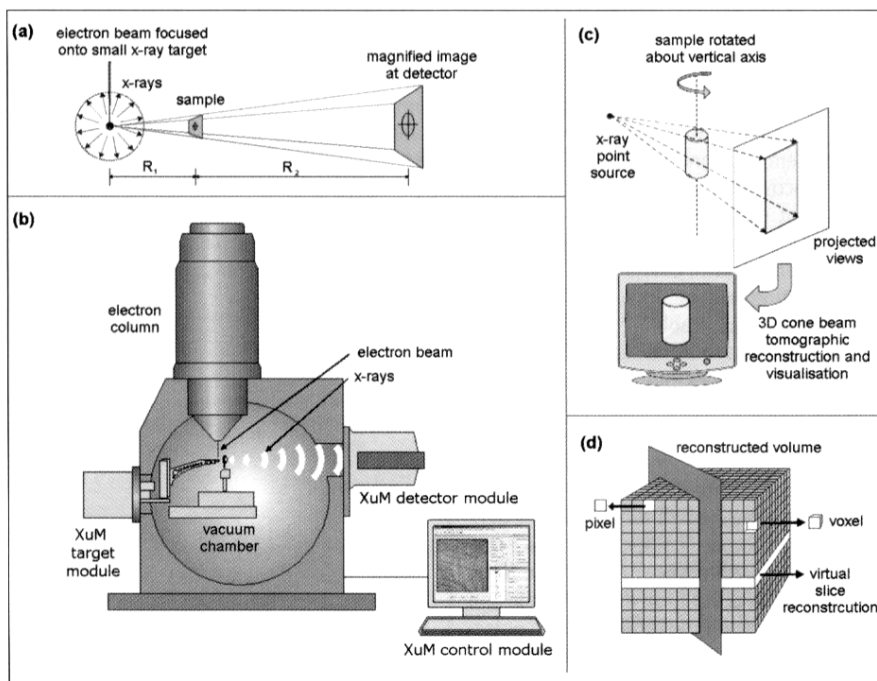
Slika 3.2-4



Slika 3.2-5



Slika 3.2-6



Slika 3.2-7 Geometry and schematics of the instrumentation. (a) Point-projection geometry (b) Main XuM system components (c) Cone-beam geometry of the system for tomographic imaging (d) 'Virtual cross sectioning' of a tomographic dataset.