

3.4. SPEKTROSKOPSKE METODE (Spectroscopic Methods)

Spektroskopska mjerenja materijala nadopunjuju mjerenja materijala rentgenskom difrakcijom jer spektroskopska mjerenja daju informacije na nivou lokalne strukture ("short range order"), dakle podaci o lokalnom koordinacijskom broju, nečistoćama i nesavršenostima, dok se difrakcijskim metodama u principu dobivaju podaci o strukturi uređenoj na velikoj ljestvici ("long range order") za što su u principu potrebni dobri kristalni uzorci. Dobiveni rezultati su ustvari prosjek informacija na velikoj ljestvici. Za razliku od rentgenske difrakcije, spektroskopskim metodama mogu se jednako dobro ispitivati amorfni i kristalni materijali. Osnovni principi (proces) prikazani su na **slici 3.4-1**.

Vibracijske spektroskopije: IR spada među najstarije metode kemijske analize (uglavnom kompleksnih molekula, ali nije pogodna za metale), a koristi apsorpciju infracrvenog zračenja za dobivanje informacija o lokalnim vezama u molekulama. Danas se sve više nadopunjuje s LEELS metodom ("low-energy-electron loss spectroscopy"). Zračenjem površine niskoenergijskim elektronima može se pomoću promatranja gubitaka energije elektrona nakon refleksije dobiti uvid u kemijski sastav površine (**slika 3.4-1a**)

Fotoelektronske spektroskopije: Za razliku od vibracijskih, fotoelektronske spektroskopije daju informacije u elektronskim stanjima u uzorcima. To se postiže pobuđivanjem elektrona u uzorku monokromatskim zračenjem valnih duljina od infracrvenog zračenja sve do rentgenskog, a analiziraju se emitirani elektroni (fotoemisija). Ovisno o području valnih duljina korištenog EM zračenja metode se adekvatno zovu: UPS za ultraljubičasto; XPS za rentgensko (direktni procesi na **slici 3.4-1b**).

Augerova elektronska spektroskopija (AES) bazira se na početnom izbacivanju elektrona iz ljuske ispod valentne vrpce pomoću elektrona ili visoko energijskog zračenja, a ispražnjena mjesta se popunjavaju elektronom iz višeg kvantnog stanja. Tako stvoreni visoko energijski foton može imati dovoljno energije da izbacuje sekundarni elektron, tzv. Augerov elektron iz višeg kvantnog stanja ili energijske vrpce. Možemo reći da početno stanje u AES procesu ustvari odgovara konačnom stanju u XPS procesu.

3.4A) Optičke spektroskopije (Optical Spectroscopy)

3.4Aa) Elipsometrija (Ellipsometry)

Pomoću elipsometrije mjeri se zakretanje ravnine polarizacije svjetlosti nakon refleksije svjetlosti od neke površine (optička svojstva površine), a može se između ostalog koristiti za mjerenje debljine tankih filmova deponiranih na neku podlogu. S obzirom da se modernim elipsometrima mogu uočiti promjene debljine tankih filmova na nanometraskoj ljestvici, sve više postaju neophodni kod tankih poluvodičkih materijala.

3.4Ab) Infracrvena spektroskopija (Infrared Spectroscopy-IR)****

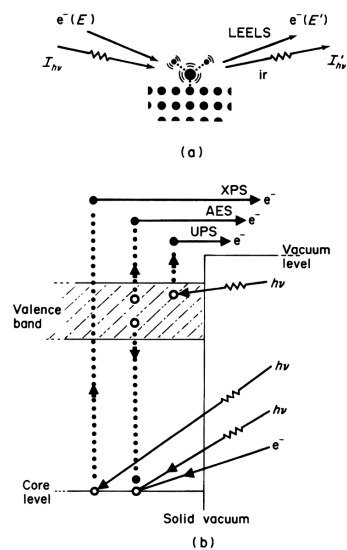
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR)****

Osnovna primjena IR je identifikacija nepoznatih supstanci pomoću infracrvenog zračenja. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Međutim, da bi došlo do pojave moraju atomi i molekule u uzorku titrati (titranje električnog dipolnog momenta) s frekvencijama u IR dijelu EM spektra. Kako atomi u metalu nemaju takvih dipolnih oscilacija, metoda se ne koristi za metale. Kod "Fourier-transform" spektrometara, sve frekvencije se mjere istovremeno i dobiveni interferogram se kompjuterski obrađuje da bi se dobilo traženo frekventno područje. FTIR se može koristiti i za površinsku karakterizaciju, pogotovo poluvodičkih materijala. Koriste se valne duljine od 850 do 1300 nm, a razlučivanje površinskih defekata je oko 1 μm .

3.4Ac) Ramanova spektroskopija (Raman Spectroscopy-RS)****

Površinski pojačano Ramanovo raspršenje (Surface-Enhanced Raman Scattering-SERS) ****

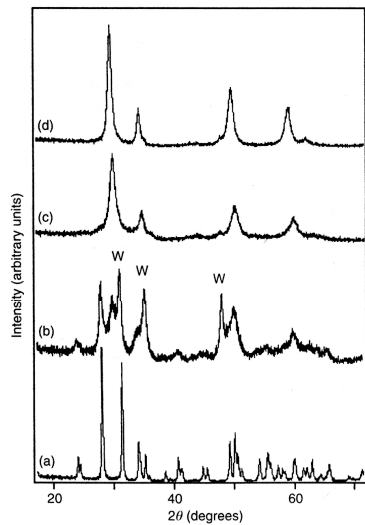
Atomi titraju frekvencijama između 10^{12} do 10^{13} Hz. Vibracijski modovi mogu biti pobuđeni u viša energijska stanja bilo apsorpcijom (IR) ili raspršenjem (RS). U IR tehnici mijenja se frekvencija upadnog zračenja te se mjeri transmitirano (propušteno) ili apsorbirano zračenje, dok se kod RS uzorak zrači monokromatskim laserskim izvorom ν_0 koji uzrokuje prijelaze u uzorku i upadni fotoni gube ili dobivaju energiju. Ako dolazi do promjene frekvencije za ν_1 , odgovarajuća Ramanova linija frekvencije $\nu_0+\nu_1$ se pojavi u raspršenom zračenju. IR i RS spektri su obično vrlo komplicirani i potrebno je dosta iskustva da se mogu objasniti. Pojavljuju se težnje da



(a) A schematic view of the vibrational techniques, infrared (ir) and low-energy-electron loss spectroscopies (LEELS), probing a simple molecule adsorbed on a solid surface. (b) A schematic representation of x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopies (XPS and UPS, respectively) and Auger electron spectroscopy (AES) probing a solid surface. Energy is plotted on the vertical axis with electrons bound to the solid being positioned below the vacuum level and the kinetic energy of ejected electrons is given by their position above the vacuum level

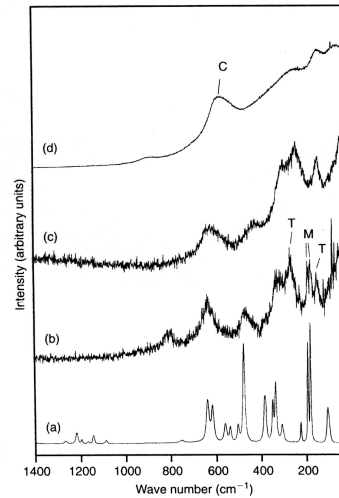
Slika 3.4-1

se uspostavi baza podataka kao za rentgensku difrakciju ali za sada je to ostalo više manje na idejama. U svakom slučaju, IR i RS je češće instrument kemičara nego fizičara koji se bave slitinama (bolje bi bilo reći da se za metale i slitine praktički ne koristi), pogotovo što se njima mogu dobro detektirati pojedine karakteristične grupe kao npr. veza O-H, a svakako je dobra komplementarna metoda rentgenskoj difrakciji. U svakom slučaju RS je korisna metoda za proučavanje nano materijala na ljestvici kemijskih veza. S obzirom da svaki Ramanov maksimum odgovara određenom vibracijskom modu neke kemijske veze, dobivaju se informacije o heterogenosti materijala, prirodni faza i njihovoj raspodjeli, o zaostalim naprezanjima, veličini čestica (iz proširenja poluširine maksimuma), itd. Određivanje faza pomoću RS ilustrirajmo primjerom legiranja smjese $ZrO_2-Y_2O_3$ i ZrO_2-CoO metodom intenzivnog mljevenja, gdje nakon 3 sata legiranja za oba sistema dobivamo potpuno jednake difraktogramme (**slika 3.4-2c i d**) iz kojih proizlazi da imamo u oba slučaja kubnu strukturu. Međutim RS pokazuje da se ipak radi u prvom slučaju o kubnoj, a u drugom slučaju o tetragonskoj strukturi, vrlo bliskoj kubnoj ali rentgenska difrakcija nije sposobna razlučiti tako male razlike, dok je kod RS razlika očita (**slika 3.4-3c i d**; A. Sekulić, K. Furić, A. Tonejc, A.M. Tonejc, M. Stubičar, *J. Mater. Sci. Letters*, 16 (1997) 260-262).



XRD patterns of monoclinic zirconia (a) as supplied, (b) after milling for 3 h, (c) with addition of 25 mol% CoO and milled for 3 h and (d) with addition of 10 mol% Y_2O_3 and milled for 3 h. W, tungsten carbide (see text).

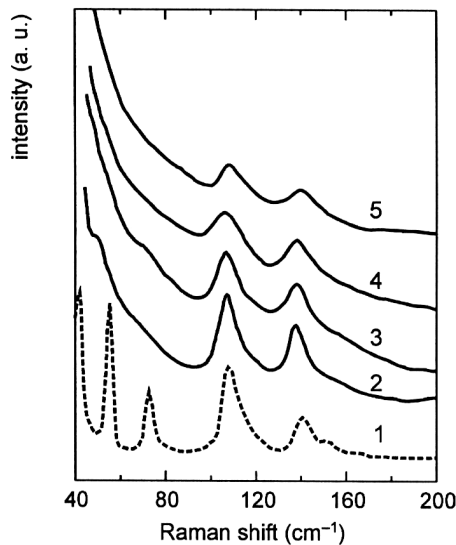
Slika 3.4-2



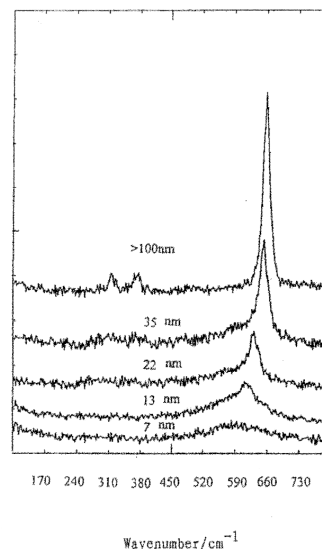
Raman spectra of (a) monoclinic ZrO_2 (laser power 100 mW) (b) sample of (a) milled for 3 h (laser power 100 mW), (c) ZrO_2-25 mol% CoO milled for 3 h (laser power 100 mW) and (d) ZrO_2-10 mol% Y_2O_3 milled for 3 h (laser power 100 mW). Important Raman bands, characterizing monoclinic, tetragonal and cubic structure, are marked M, T and C, respectively.

Slika 3.4-3

Na **slici 3.4-4** je pak prikazan primjer proširenja Ramanovih maksimuma sa smanjenjem čestica za slučaj mljevenja $SbSi$ praha od jednog sata do pet sati. Iz proširenja se može izračunati da se veličina kristalita smanjuje od početnih mikrometarskih dimenzija do konačnih 70 nm. To se još bolje vidi na **slici 3.4-5** za slučaj nanometarskog oksida Mn_3O_4 gdje se uočava suženje Ramanovog maksimuma uslijed povećanja kristalita do kojeg je došlo tokom postupka grijanja uzorka.



Slika 3.4-4



Slika 3.4-5

Površinski pojačano Ramanovo raspršenje (*Surface-Enhanced Raman Scattering-SERS*) koristi se za pojačanje slabih signala Ramanova raspršenja.

3.4Ad) Luminiscencija (*Luminescence*)

Elektroni uhvaćeni u pogrešku u kristalima mogu se osloboditi bilo grijanjem bilo zračenjem (fotonima, ionima) pri čemu se emitira svjetlost nazvana luminiscencija. Metoda se u novije vrijeme koristi primjerice za kontrolu mikrostrukturnih heterogenosti u keramičkim podlogama ili epitaksijalnim slojevima za mikroelektronske uređaje.

3.4Ae) Nelinearna optika (*Nonlinear Optics-NLO*)

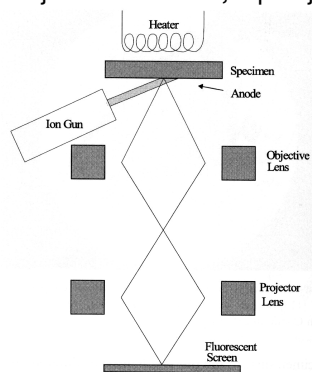
Metoda se zasniva na pojavi da se frekvencija upadne svjetlosti može promijeniti prolaskom kroz kristal ("second-harmonic generation"-SHG). Primjerice, zračenjem kristala LiNbO_3 infracrvenom (IR) laserskom svjetlošću, SHG efekt "proizvodi" vidljivu svjetlost, crvenu, zelenu ili plavu, ovisno o energije upadnog IR zračenja.

3.4Af) Mössbauerova spektroskopija (*Mössbauer spectroscopy-MS*)****

Mössbauerova spektroskopija se primjerice može koristiti za proučavanje fazne transformacije austenitne u feritnu fazu u čeliku.

3.4Ag) Elektronska mikroskopija fotoemisijom (*Photoemission Electron Microscopy-PEEM*)

PEEM metoda omogućuje proučavanje poliranih površina na povišenim temperaturama. Slika se stvara pomoću elektrona emitiranih iz površine uslijed pobuđivanja ultraljubičastim zrakama, bombardiranjem ionima i elektronima ili jednostavno uslijed grijanja. Kontrast slike je uzrokovan neravninama na površini. Shematski prikaz PEEM-a je na slici 3.4-6, a primjer slike čelika grijanog do 1263 K je na slici 3.4-7.



Slika 3.4-6



Slika 3.4-7

3.4Ah) Fluorescentna spektroskopija/spektroskopska analiza potpunom refleksijom rentgenskih zraka (*Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy (Analysis)- TXRFS(A)*)

TXRF se primarno koristi za određivanje iznosa kontaminacije u siliciju ili GaAs koji se koriste u poluvodičkoj primjeni. Rentgenske zrake upadaju na površinu silicija pod malim kutom i potpuno se reflektiraju jer je indeks loma rentgenskih zraka za silicij manji od 1. Reflektirane rentgenske zrake pobuđuju atome nečistoća/primjesa na rentgensku fluorescenciju što omogućuje kemijsku analizu atoma nečistoća.

3.4B) Elektronske i ionske spektroskopije *Elektronske spektroskopije*

3.4Ba) Kemijska analiza elektronskom spektroskopijom (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis-ESCA*)

Spektroskopija ultraljubičastim fotoelektronima (*Ultraviolet Photoelectron/Photoemission Spectroscopy-UPS*)

Spektroskopija rentgenskim fotoelektronima (*X-ray Photoelectron/Photoemission Spectroscopy-XPS*)

Tehnika XPS koristi niskoenergijske rentgenske fotone (obično $K\alpha$ aluminija ili magnezija) za ionizaciju površinskih atoma, a mjeri se energija izbačenih elektrona. Ponekad se koriste i fotoni većih energija (primjerice $K\alpha$ silicija), kao i većih valnih duljina, primjerice ultraljubičasto zračenje, i u tom slučaju tehnika se zove UPS. Energija izbačenih elektrona je $E = h\nu - E_f - \Phi$, gdje je ν frekvencija upadnog fotona, E_f je energija vezanja elektrona, a Φ izlazni rad. Mjereći energiju izlaznih elektrona i poznavajući upadnu energiju fotona, može se odrediti energija vezanja što omogućuje identifikaciju elemenata u površinskim slojevima. S obzirom da UPS

koristi niskoenergijske fotone, manje oštećuje materijal nego primjerice Augerova spektroskopija-XPS, SIMS ili SNMS metoda.

3.4Bb) Augerova elektronska spektroskopija/spektrometrija (*Auger Emission Spectrometry/Spectroscopy-AES*)

Spektrometrija/Spektroskopija Augerovim elektronima pobuđenim rentgenskim zrakama (*X-ray Induced Auger Electron Spectrometry"- XAES*)

Pretražna/Skenirajuća Augerova mikroskopija (*Scanning Auger Microscopy-SAM*)

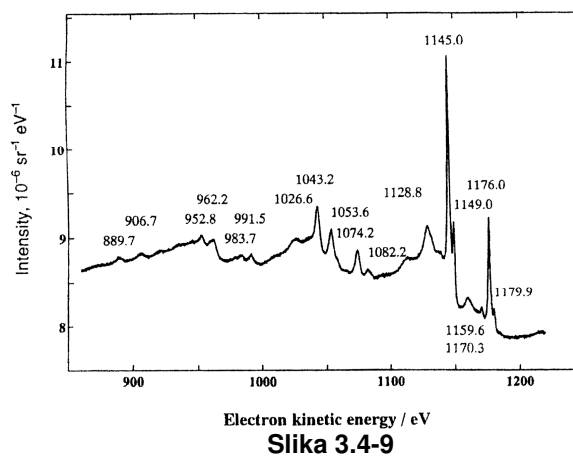
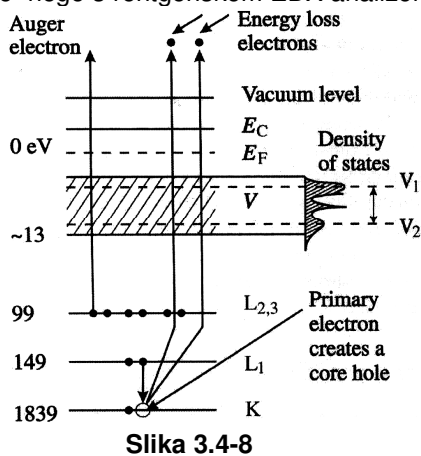
Augerov proces je otkrio Pierre Auger u godinama 1925-26 promatrajući tragove konstantnih udaljenosti u magličnoj komori, te je zaključio da čestice imaju jednake energije. Augerova metoda, kakvu poznajemo danas, nastala je tek između 1950. i 1960.g. Stvaranje Augerovih elektrona prikazano je na **sluci 3.4-8**. Upadni elektron izbacuje iz *K* ljuske elektrone (koji se mogu koristiti u EELS metodi) i njihova mjesta se popunjavaju elektronom iz kvantnog stanja L_1 . Tako stvoreni visoko energijski foton može imati dovoljno energije da izbaci sekundarni elektron, tzv. Augerov elektron iz $L_{2,3}$ stanja. U vrlo pojednostavljenom izrazu energija Augerovog atoma će biti

$$E_{Auger} = E_K(Z) - E_{L_1}(Z) - E_{L_{2,3}}(Z) - \Phi$$

S obzirom da je energija Augerovog elektrona karakteristična za dani atom, time se omogućuje kemijska analiza uzorka, pogotovo površinskih slojeva. Međutim fotoni na svom putu mogu izbiti i elektrone iz vrpce (V na **sluci 3.4-8**) te se na taj način može zaključivati iz energijske širine Augerovih elektrona o širini vrpce i gustoći stanja u vrpci. Širina Augerovog maksimuma je tipično 1 do 2 eV, a može biti dodatno proširen primjerice uslijed prekrivanja s drugim vrpcama. Primjer visoko razlučujućeg AES spektra za slučaj Ge zračenog elektronom 5 keV prikazan je na slici **3.4-9**.

Ako se za izbacivanje elektrona iz *K* ljuske umjesto elektrona koriste rentgenske zrake, metoda se zove **Spektrometrija/Spektroskopija Augerovim elektronima pobuđenim rentgenskim zrakama (*X-ray induced Auger Electron Spectrometry"- XAES*)**.

Najnoviji SEM instrumenti omogućuju korištenje Augerovih elektrona za kemijsku analizu površina. Tehnika se zove **Pretražna/Skenirajuća Augerova mikroskopija (*Scanning Auger Microscopy-SAM*)**. Razlučivanje je bolje nego s rentgenskom EDX analizom.



3.4Bc) Spektrometrija gubitka energije elektrona (*Electron Energy Loss Spectrometry-EELS*)

Struktura gubitka energije blizu ruba (*Energy loss near-edge structure-ELNES*)

Proširena fino strukturalna spektrometrija gubitka energije elektrona (*Extended Energy-loss Fine Structure-EXELFS*)

Elektronsko spektroskopsko oslikavanje (*Electron Spectroscopic Imaging -ESI*)

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

Refleksijska spektrometrija gubitkom energije (ili gubitka energije) elektrona (*Reflection Electron Energy-loss Spectrometry-REELS*)

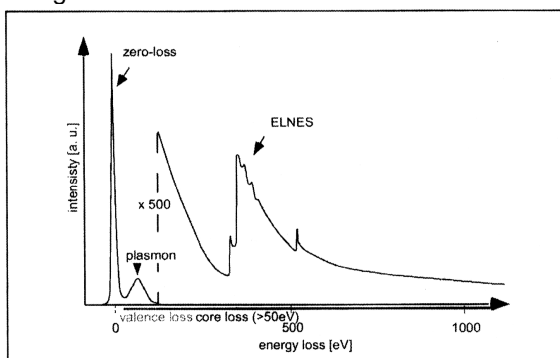
U TEM-u, elektroni pogađaju uzorak i pri tome gube energiju i taj proces se može koristiti za mikroanalizu elemenata malih rednih brojeva kao C, N, O i B, što je inače vrlo teško postići pomoću EPMA. Elektronski snop, pogađajući uzorak, pobuđuje elektrone unutarnjih ljusaka (**slika 3.4-8**), pri tome elektroni gube dio energije što dovodi do karakterističnih rubova ("edges") u spektru gubitaka energije elektrona. Početne vrijednosti energije na svakom rubu gubitka energije karakteristične su za svaki element u uzorku (**slika 3.4-10**).

Tipični EELS spektar sadrži tri odvojena područja: područje bez gubitaka energije ("zero-loss" ili "no-loss"), područje s malim gubicima ("low-loss"-plazmoni) i područje s velikim gubicima ("core-loss").

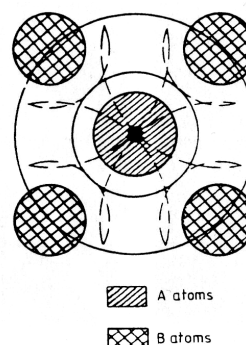
Energija upadnih elektrona iz prvog područja ("zero-loss") ima konačnu širinu uslijed nedovoljnog razlučivanja elektronskog spektrometra te se male razlike u energijama ne uočavaju. "Zero-loss" elektroni prolaze kroz uzorak, a da ne doživljavaju raspršenje, bilo elastično ili neelastično.

Područje energija "low-loss" elektrona široko je oko 50 eV i sadrži plazmوني maksimum koji se pojavljuje uslijed pobuđenja ili ionizacije elektrona u raznim vezanim stanjima, odnosno kod metala se pobuđuju slobodni elektroni. S obzirom da se položaj maksimuma vrlo malo razlikuje od metala do metala, vrlo je teško na taj način kemijski analizirati uzorak.

U području "core-loss" (iznad 50 eV) gubici energije upadnih elektrona dolaze uslijed neelastičnih interakcija s unutrašnjim elektronima, a sam pozadinski signal/šum od pobuđenja valentnih elektrona. Pojavljuje se oštar karakterističan rub koji se koristi za kemijsku analizu. Fina struktura spektra blizu ruba ("Energy loss near-edge structure ELNES") odražava gustoću stanja ("density of states"-DPS) u vodljivoj vrpici. Ako se koristi filtriranje energije elektrona u TEM-u, mogu se skupiti informacije o raspodjeli elektrona koji su doživjeli specifičan gubitak energije i tehnika se zove "electron spectroscopic imaging" (ESI). Rezultati dobiveni ELNES metodom mogu se uspoređivati s drugim spektroskopskim tehnikama, primjerice s XANES ("X-ray absorption near edge structure").



Slika 3.4-10

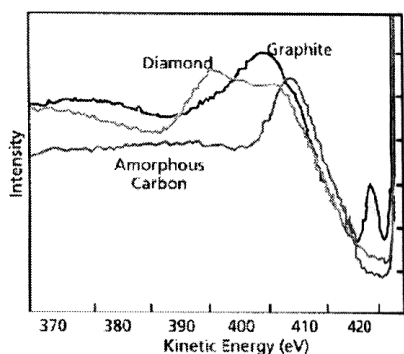


Slika 3.4-11

Korisni podaci ELNES metode dobivaju se u području 50 eV iza ruba ("extended energy-loss fine structure"-EXELFS). Naime, često se u tom visokoenergijskom dijelu EELS spektra uočavaju fine oscilacijske modulacije što je u neku ruku analogno pojavi koja je primijećena kod EXAFS u vezi s rentgenskim apsorpcijskim rubom što nam omogućuje dobivanje dodatnih strukturnih informacija. Te oscilacije se objašnjavaju kao interferentna pojava između izlaznih ionizacijom stvorenih elektromagnetskih valova i dijela tih valova koji se raspršuju prema natrag od susjednih atoma (slika 3.4-11). Interferencija je konstruktivna ili destruktivna $2\pi(2d/\lambda) + \psi = 2\pi m$ gdje je d među-atomski razmak, λ valna duljina i ψ fazni pomak. Na taj način se može procjenjivati razmak između najbližih susjeda u kristalnom i amorfnom materijalu s točnošću oko 0.01 nm. S obzirom da se međuatomski razmaci ne mogu mjeriti u amorfnim materijalima pomoću rentgenske difrakcije, EXELFS je vrlo koristan za amorfne materijale.

Spomenimo da se metoda ELNES mnogo više koristi i proučava nego EXELFS. U svakom slučaju, kako god navedeno objašnjenje EELS metode izgleda jednostavno, analiza EELS, EELS-ELNES i EXELFS spektara je sve osim jednostavna (J. Mayer, *Analysis of local structure, chemistry and bonding by electron energy loss spectrometry*, in *Electron Crystallography*, eds. T.E. Weirich et al., Springer, 2006, 219-232).

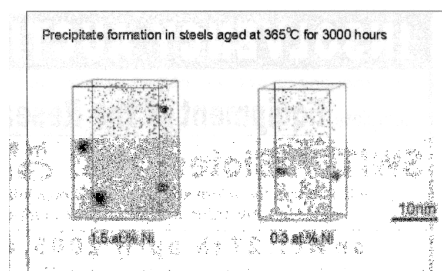
EFTEM koristi određeni dio EELS spektra bilo za kemijski "mapping", koristeći elektrone iz "core-loss" energijskog područja, bilo za elektronsku difrakciju, koristeći "zero-loss" elektrone jer se time izbjegavanju neelastično raspršeni elektroni. EFTEM tehnika se pokazuje vrlo uspješnom u karakterizaciji nanomaterijala.



Slika 3.4-12



Slika 3.4-13



Slika 3.4-14A

Kada nisko energijski elektroni izlaze iz površine (nisko energijski dio lijevo od ruba **na slici 3.4-10**), dio njih će gubiti energiju neelastičnim raspršenjem s atomima blizu površine, što će ovisiti i o kristalnom stanju površine, odnosno o sadržaju površine što je osnova tzv. "reflection electron energy-loss spectrometry"- REELS. Na **slici 3.4-12** prikazan je taj dio spektra s površine na kojoj je nanesen ugljik, te se uočava da se na deponiranoj površini pojavljuju tri oblika ugljika, dijamant, grafit i amorfni ugljik, a na **slici 3.4-13** različita zacrnjenja označavaju tri faze deponiranog ugljika.

3.4Bd) Niskoenergijska spektrometrija gubitka (gubitkom ?) energije elektrona (*Low-energy Electron Loss Spectrometry-LEELS*)

Zračenjem površine niskoenergijskim elektronima može se pomoću promatranja gubitaka energije elektrona nakon refleksije dobiti uvid u kemijski sastav površine (primjerice, promatranje koliko CO je apsorbirala neka metalna površina). LEELS se može koristiti u većem području gubitaka energije nego IR.

3.4Bđ) Kutno razlučiva fotoelektronska spektroskopija (*Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy-ARPES*)

Zračenjem materijala rentgenskim zračenjem (primjerice sinkrostronskim zračenjem) izbijaju se elektroni iz površine (fotoelektroni) i mjeri se energija izbijenih elektrona u ovisnosti o izlaznom kutu. Između ostalog dobivaju se podaci o elektronskim stanjima površinskih slojeva.

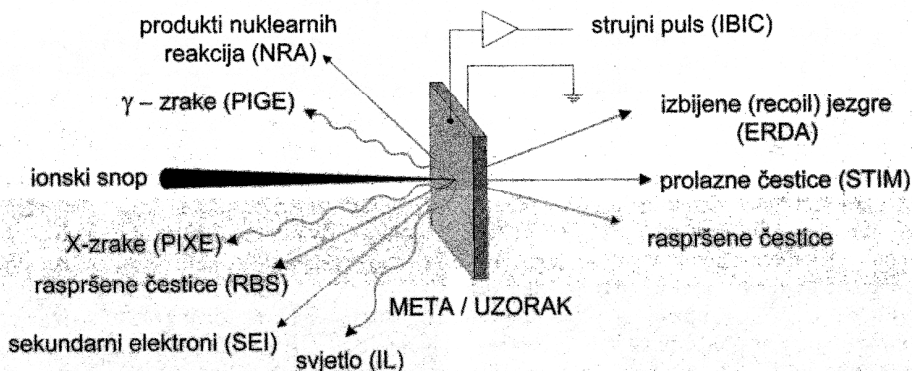
Ionske spektroskopije

U posebnim ubrzivačima (primjerice Van de Graaffov akcelerator/ubrzivač) se pomoću napona do nekoliko MeV-a protoni ili teži ioni ubrzavaju i usmjeravaju na metu. Pojavljuje se nekoliko vrsta međudjelovanja iona i atoma meta koje možemo grupirati u tri grupe:

- 1) Ionizacija: prolaskom kroz materijal proton/ion ionizira više od stotinu atoma mete, koji teže da ponovo postanu neutralni pri čemu emitiraju fotone.
- 2) Raspršenja: manje vjerojatno je elastično raspršenje protona sa samom atomskom jezgrom (Rutherfordovo raspršenje)
- 3) Nuklearne reakcije: najmanje vjerojatni su nuklearni procesi (proton ulazi u jezgru)

Za karakterizaciju materijala koriste se procesi iz grupa 1) i 2).

Shematski prikaz vrsta procesa koji se dešavaju prilikom ulaska ionskog snopa u materijal mete, te kratice metoda za karakterizaciju materijala prikazano je na **slici 3.4-14B**



Slika 3.4-14B

M. Jakšić, Od Rutherforda i Van de Graaffa do nanotehnologija, *Matematičko-fizički list LIX* (2008-2009) 3-9.

3.4Be) Emisija rentgenskih zraka pobuđenih česticama (*Particle Induced X-ray Emission-PIXE*)

Ionizacija atoma mete vodi na emisiju karakterističnih X-zraka čijom detekcijom (spektroskopijom) se može odrediti sastav materijala mete.

3.4Bf) Rutherfordova spektroskopija povratnim raspršenjem (*Rutherford Backscattering Spectrometry-RBS*)

Energija raspršenih čestica snopa na jezgrama atoma u meti ovisi o elementnom sastavu i dubinskoj raspodjeli elemenata.

3.4Bg) Particle induced gamma emission-PIGE

Pobuđivanjem atomskih jezgara u meti nuklearnim reakcijama, emitiraju se gama zrake čija je energija ovisna o izotopu elementa (nuklearne reakcije su najvjerojatnije kod lakih elemenata).

3.4Bh) Analiza nuklearnih reakcija (Nuclear Reaction Analysis-NRA)

Neelastični sudari iona snopa i atomskih jezgara u meti vode na nuklearne reakcije, pri čemu se emitiraju čestice produkti, čija energija i vrsta opisuje izotope elementa (nuklearne reakcije su najvjerojatnije kod lakih elemenata).

3.4Bi) Oslikavanje sekundarnim elektronima (Secondary electron imaging-SEI)

Ionizacija atoma na površini mete, vodi na emisiju sekundarnih elektrona, čijom detekcijom možemo kao u elektronskom mikroskopu "vidjeti" morfologiju mete.

3.4Bj) Ionoluminiscencija (Ionoluminescence-IL)

Ionizacija vodi i na emisiju svjetla koja ponekad daje podatak o kemijskoj formule ili kristalnoj strukturi mete.

3.4Bk) Analiza detekcije elastičnog odboja (Elastic Recoil Detection Analysis-ERDA)

Energija izbijenih čestica iz mete snopom teških jezgara ovisi o elementnom sastavu i dubinskoj raspodjeli elemenata. Dubinska je osjetljivost izuzetno dobra te se ova metoda koristi za određivanje sastava i debljine nanometarskih tankih slojeva.

3.4Bl) Pretražna/skenirajuća transmisijnska ionska mikroskopija (Scanning Transmission Ion Microscopy-STIM)

Ioni snopa prolaskom kroz materijal mete gube energiju, te se mjerenjem te promjene određuje debljina mete. DN: skenirajuća transmisijnska elektronska mikroskopija

3.4Bm) Naboj induciran ionskim snopom (Ion Beam Induced Charge-IBIC)

Prolaskom iona kroz poluvodički materijal s internim električnom poljem, inducira se naboj čiji iznos možemo izmjeriti i time odrediti elektronička svojstva analiziranog materijala.

3.4Bn) Masena spektroskopija sekundarnih iona (Secondary-ion Mass Spectroscopy-SIMS)

Masena spektroskopija sekundarno ioniziranih atoma (Sputtered/Secondary Neutral Mass Spectroscopy-SNMS)

Vrijeme proleta SIMS (Time of Flight SIMS-ToF-SIMS)

Spektroskopija ionskim raspršenjem (Ion Scattering Spectroscopy-ISS)

Osnovni koncept SIMS metode (određivanje kemijskog sastava mete) sastoji se u bombardiranju površine uzorka s ionima energija 10 do 30 keV. Ioni se sudaraju s atomima uzorka koji se uslijed dobivene energije dalje sudaraju s susjednim atomima i kao rezultat iz površine se izbacuju sekundarni ioni ("sputtering process"-rasprašenje) koje se odvajaju/analiziraju prema iznosu omjera m/z (z je električni naboj). Svi elementi se mogu detektirati, uključujući izotope. Smatra se da je SIMS najosjetljivija metoda za detekciju nekog elementa u uzorku ($1:10^9$). U slučaju metode **ToF-SIMS**, površina se bombardira kratkim ionskim pulsima. Između pojedinih pulsa, sekundarni ioni se dodatno ubrzavaju u elektrostatskom polju. Uslijed dobivene kinetička energija $E_k = zV_0 = mv^2/2$ lakši ioni će postići veće brzine i stići ranije na detektor ($t = L/v = L/(m/2zV_0)^2$, gdje je L duljina spektrometra.

Međutim ako se izbacuju atomi koji nisu ionizirani, te se naknadno ioniziraju, metoda se zove "Sputtered neutral mass spectroscopy"- SNMS

Uslijed velike mase iona postoji velika vjerojatnost oštećenja površine. Uslijed toga se nastoji koristiti najlakši ion, vodikov, odnosno proton. Međutim, ako se zrači malim energijama iona, ne mora doći do većih oštećenja/pomaka atoma. Metoda se zove "ion scattering spectroscopy"-ISS. S obzirom da se ne mogu spriječiti oštećenja dubljim prodiranjem u uzorak, metoda se koristi uglavnom za analizu površine i može se smatrati jednom od najosjetljivijih (najboljih).

3.4Bo) Trodimenzijska atomska proba/sonda (3-dimensional Atom Probe-3DAP)

3DAP je metoda koja se primjenjuje kao nadgradnja FIM metode ("Field-ion Microscope"). Prvi 3DAP napravljen je 1980.g. na Oxfordskom Sveučilištu. Ioni, koji se pomoću jakih polja izvučeni iz površine šiljka, prije dolaska na detektor prolaze elektrostatsko polje uslijed čega ioni s različitim omjerom masa/naboj ne dolaze istovremeno do detektora te se na taj način može raditi kemijska analiza šiljka. Uz pomoć prikladnog softvera može se dobiti 3 dimenzijska slika kemijskog sastava ispitivanog materijala. Primjer 3DPA slike je na **slici 3.4-14A**, gdje se vidi da čelik (Fe+0.5at.%Ni+1.5at.%Mn+0.75at.%Si) grijan 3000 sati na 365°C sadrži veće precipitate za veće koncentracije nikla. Također je moguće napraviti kemijsku analizu/sastav precipitata i pokazuje se da se precipitati sastoje od ljuske Ni, Mn, i Si atoma oko Cu klastera.

3.4C) Rentgenske spektroskopije

Imamo tri bitna načina : difrakcija, emisija i apsorpcija.

EMV u području rentgenskih valnih duljina su vrlo korisni za strukturalna ispitivanja, analizu i karakterizaciju materijala rentgenskom difrakcijom, emisijom i apsorpcijom. Difrakciju smo objasnili, dok se za emisijske tehnike koristi karakteristično rentgensko zračenje elemenata, tzv. rentgenska fluorescencija (XRF-"X-ray fluorescence") za masivne uzorke. U analitičkom elektronskom mikroskopu (AEM) metoda se zove "electron probe microanalysis"-EPMA, ili često "Energy Dispersive X-ray Spectrometry"-EDS, dok se za apsorpcijske tehnike koristi apsorpcija rentgenskih zraka blizu apsorpcijskih rubova ("absorption edges"), za što se koriste vrlo visoko energijski izvori koji nisu dostupni na laboratorijskoj ljestvici. To su obično laboratoriji koji raspolažu sa sinkrotronskim zračenjem (Orsay, Stanford,...).

3.4Ca) Emisijske tehnike

XRF spada u emisijsku tehniku. Zračenjem materijala visokoenergijskim elektronima izbacuju se iz unutrašnjih ljusaka elektroni, te na ta mjesta padaju elektroni vanjskih ljusaka i pri tom zrače rentgenske zrake karakteristične za taj atom. Na tom svojstvu se bazira rentgenska fluorescencija (XRF) pomoću koje se može kvantitativno odrediti kemijski sastav uzorka.

EPMA radi na istom principu kao XRF, osim što je uzorak u mikroskopu, a koriste se elektroni iz snopa koji se inače koristi za stvaranje mikroskopske ili difrakcijske slike, te možemo imati vrlo mali uzorak ili mali kristalit u nekom uzorku koji se promatra u elektronskom mikroskopu. Vrlo je korisna metoda za ispitivanja kemijskih heterogenosti u mnogim materijalima.

Rentgenska fluorescencija (X-ray Fluorescence-XRF)

Mikroanaliza elektronskom probom/sondom ((Electron Probe Microanalysis-EPMA)

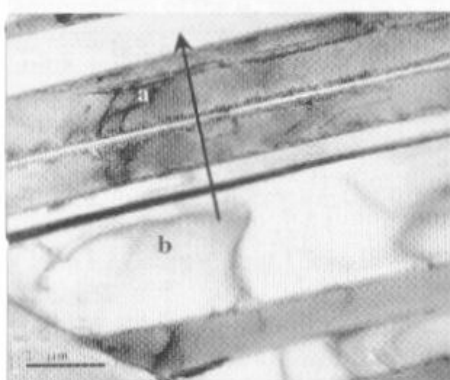
Energijski razlučujuća/disperzivna rentgenska spektrometrija (Energy Dispersive X-ray Spectrometry-EDS)

Energijski razlučujuća/disperzivna rentgenska analiza (Energy Dispersive X-ray Analysis-EDS)

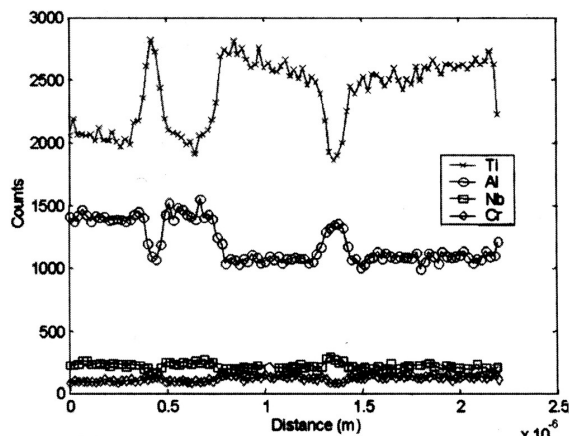
Spektrometrija razlučivanjem valnih duljina (Wavelength-dispersive Spectrometry-WDS)

EPMA je razvio Castaing u 1951.g. Osnova je zračenje uzoraka s visokoenergijskim elektronima i promatranje emitiranih rentgenskih zraka koje su karakteristične za pojedini element. Na taj se način može vršiti kemijska analiza uzorka, odnosno ako se radi u rasterskom (skenirajućem) modu može se dobiti kemijska topografija površinskih slojeva, odnosno do dubine prodiranja elektrona. Tehnika je pogotovo dobila na važnosti kad se počela koristiti u elektronskim mikroskopima, bilo u TEM ili SEM. S obzirom da se snop elektrona u mikroskopu može dobiti promjera manjeg od 2 nm, mogu se kemijski analizirati nanometarske površine odnosno volumeni.

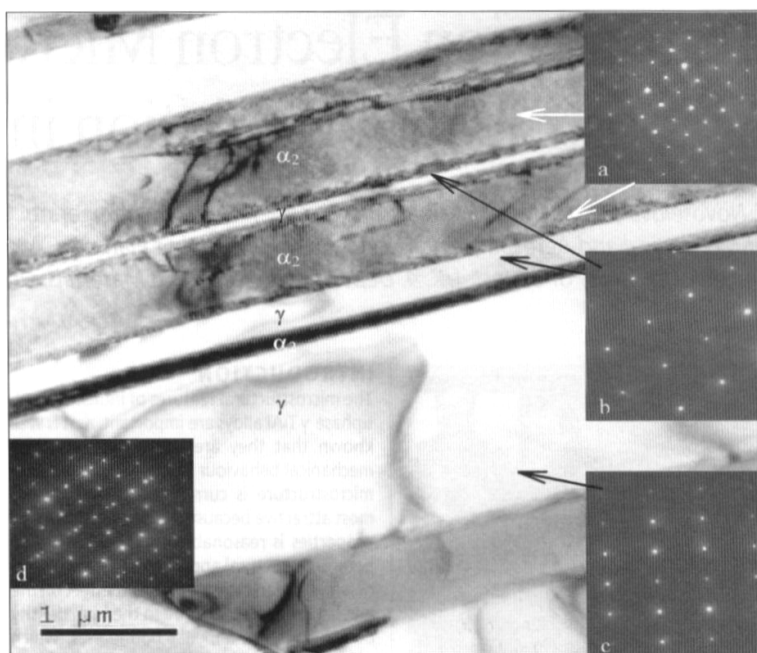
Koriste se dvije tehnike, EDS i WDS. U prvoj se mjeri energija emitiranih rentgenskih zraka, a u drugoj valna duljina. Obje metode imaju mane i prednosti u usporedbi jedna s drugom. EDS je češće korištena metoda jer je analiza relativno brza jer se kompletan energijski spektar mjeri u "jednom koraku", dok se u slučaju primjene WDS tehnike mora skenirati cijeli spektar valnih duljina. Međutim, razlučivanje je kod WDS tehnike mnogo bolje (2 do 20 eV u usporedbi s 70 do 130 eV kod EDS-a) što omogućuje detekciju nekog elementa u koncentraciji skoro za red veličine manjom nego primjenom EDS-a.



Slika 3.4-15



Slika 3.4-16



Slika 3.4-17

Pogledajmo primjer istovremenog korištenja metoda TEM, ED i EDS za ispitivanje mikrostrukture slitine početnog sastava 47.5Al-47.5Ti-2C3-3Nb, nakon lijevanja, kovanja u oblik lima, sporo grijane do 1450°C, i nakon 10 minuta polako hladene na sobnu temperaturu. TEM mikrografija (slika 3.4-15) prikazuje da se nakon toplinskog postupka slitina sastoji iz naizmjeničnih tamnih i svijetlih lamela. Izmjereni EDS profil uzduž strelice na slici 3.4-15 pokazao je uočljivu razliku o koncentraciji nekih konstitutivnih elemenata u tamnim i svijetlim lamelama. U tamnijim lamelama je povećana koncentracija titana i kroma, a smanjena koncentracija aluminija i niobija (slika 3.4-16). Kako je koncentracija (kemijski sastav) u svim istovrstnim lamelama jednaka, zaključuje se da su to strukturno dvije različite faze što potvrđuje elektronska difrakcija (inserti na slici 3.4-17). Tamne lamele su uređena Ti_3Al α_2 -faza, u kojoj su otopljeni atomi titana i kroma, dok svijetle lamele imaju blago deformiranu plošno centriranu tetragonsku strukturu.

3.4Cb) Apsorpcijske tehnike

Spektroskopija rentgenskom apsorpcijom (X-ray Absorption Spectroscopy-XAS)

Finostrukturalna spektroskopija rentgenskom apsorpcijom (X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy-XAFS)

Struktura rentgenske apsorpcije blizu ruba (X-ray Absorption Near Edge Structure-XANES)

Fina struktura rentgenske apsorpcije blizu ruba (Near-edge X-ray Absorption Fine Structure-NEXAFS)

Fina struktura apsorpcijskog ruba (Absorption Edge Fine Structure-AEFS)

Proširena fino strukturalna spektroskopija rentgenske apsorpcije (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy-EXAFS)

Površinska proširena fino strukturalna spektroskopija rentgenske apsorpcije (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (SEXAFS))

Fino strukturalna spektroskopija proširenog područja apsorpcije reflektiranih rentgenskih zraka (Reflected Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy-REFLEXAFS)

Osnovni fizikalni princip XAS metode je apsorpcija rentgenskih zraka intenziteta I_0 u materijalu i opisuje se pomoću apsorpcijskog koeficijenta $\mu(E)$ iz jednadžbe

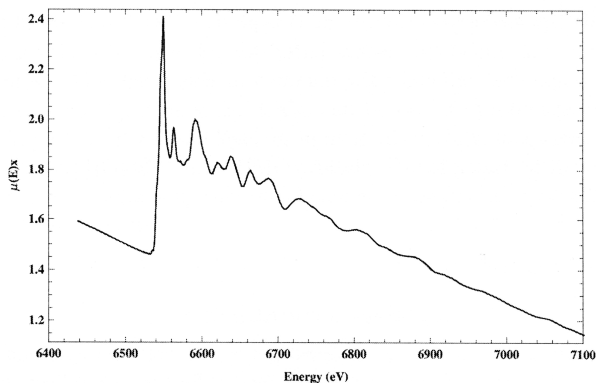
$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}$$

$\mu(E)$ obično jednoliko opada ($\approx 1/E^3$). Međutim kada energija upadnih rentgenskih zraka postigne vrijednost koja odgovara karakterističnim rentgenskim zrakama atoma (za određenu ljusku K , L , M ,...) u materijalu dolazi do skokovite apsorpcije, vrijednost se zove apsorpcijski rub ("X-ray absorption edge"), izbacuju se fotoelektroni i apsorpcijski koeficijent iznad praga bi trebala biti glatka funkcija energije. Međutim, izbačeni elektron može se smatrati kao sferni val koji pogađajući susjedne atome, može biti reflektiran ili vraćen prema natrag ("backscattered"). Ti "valovi" interferiraju s novim nadolazećim elektronima te dolazi do interferentnih pojava,

koje ovise o valnoj duljini fotoelektrona i međuatomskim razmacima. U slučaju konstruktivne interferencije imamo pojačanje koeficijenta apsorpcije, odnosno smanjenje u slučaju destruktivne interferencije. Uočavaju se periodičke oscilacije u koeficijentu apsorpcije koje ovise o broju atoma, rednom broju atoma i međuatomskim razmacima. Metoda se naziva XAFS i može se koristiti za amorfne, nanokristalne i kristalne materijale (na slici **slici 3.4-18** prikazan je primjer eksperimentalno dobivenog XAFS spektra za apsorpcijski rub *K* ljuske molibdena u spoju MnO). Obično se dijeli u dva područja. U području do 50 eV od apsorpcijskog praga, gdje su uočavaju višestruka raspršenja (interferencije) metoda se zove XANES ili NEXAFS, a područje od oko 50 eV do 500 eV zove se EXAFS. Iz XAFS spektra se može dobiti informacija u valentnosti i lokalnoj simetriji nekog atoma u materijalu, moguće je odrediti broja prvih i drugih najbližih susjeda, udaljenosti od odabranog atoma te informacija o toplinskom i strukturnom neredu. XAFS je praktički jedina metoda za određivanje uređenja atoma na bliskim udaljenostima u amorfnim materijalima gdje rentgenska difrakcija ne omogućava dobivanje spomenutih podataka. XAFS metoda se koristi za kristalne, nanostrukturne i amorfne materijale te za tekućine i plinove. U svakom slučaju, objašnjenje AFS krivulja zahtijeva sve prije nego jednostavne računske operacije.

Ako je tehnika tako priređena da se primarno analiziraju površinski slojevi (mogli bismo reći da je EXAFS za masivne uzorke) metoda se zove SEXAFS (površinska/"surface" EXAFS) i zasniva se na mjerenju atomskog koeficijenta apsorpcije površine kao funkcije energije ulaznih/upadnih fotona. XAFS metoda (kao i SEXAFS) je kao mnoge druge površinske metode dobila na važnosti primjenom sinkrotronskog zračenja. Postoji varijacija SEXAFS, t.z. REFLEXAFS metoda, koja je osjetljiva i na topografiju površine.

Napomenimo da klasične rentgenske cijevi imaju preslabi intenzitet i preusko područje valnih duljina rentgenskih zraka, tako da je XAS tehnika dobila na važnosti tek konstrukcijom sinkrotrona.



Slika 3.4-18