

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Struktura i svojstva anorganskih  
nemetalnih materijala  
**VJEŽBE**

Interna skripta za studente  
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije

Priredila dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, listopada 2006.

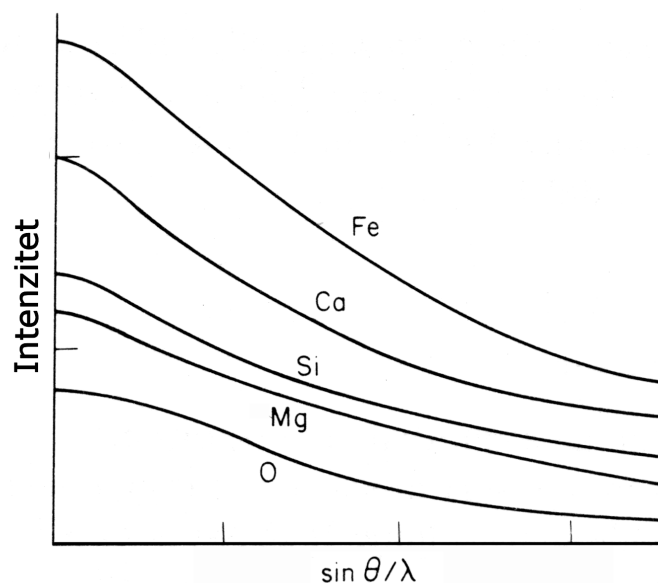
# 1. Rendgenska difrakcijska analiza

## 1.1. Rendgensko zračenje

Rendgensko zračenje vrsta je elektromagnetskog zračenja visokih frekvencija i energija (samo  $\gamma$ -zračenje ima više frekvencije). Valna duljina rendgenskog zračenja vrlo je mala, reda veličine razmaka među atomima kristala. Stoga se kristalični uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Naime, ako zrake vidljive svjetlosti padnu na optičku rešetku dolazi do rasipanja ili *difrakcije* svjetlosti. Pri tome se amplituda upadnog vala *interferencijom* pojačava ili smanjuje, ovisno o tome dolazi li do preklapanja vrha vala s vrhom ili dolom drugog vala. Razmak između vrhova valova naziva se *faznim pomakom*. Kad je fazni pomak jednak polovici valne duljine, dolazi do potpunog poništenja preklapanjem dva vala. Max von Laue prvi je zamijetio da bi međuatomski razmaci kristalne rešetke odgovarali optičkoj rešetci za difrakciju rendgenskog zračenja. Eksperimentalno zabilježena pojava difrakcije rendgenskog zračenja na kristalima tako je istovremeno poslužila kao dokaz valne prirode rendgenskog zračenja i kao metoda određivanja njegove valne duljine.

Difrakcija rendgenskog zračenja zapravo je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma. Rendgenska zraka predaje svoju energiju elektronskom omotaču, a atom zatim zrači rendgensko zračenje iste valne duljine (*koherentno* zračenje) u svim smjerovima. Pri tom dolazi do interferencije kao kod vidljive svjetlosti. Intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja opada s kutom otklona od primarnog snopa, a amplituda mu je proporcionalna broju elektrona u elektronskom omotaču, tj. atomskom broju (slika 1).

Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi. U njoj se elektroni s katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20-60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu. Kako se najveći dio energije elektrona (99 %) prilikom udara u anodu gubi u toplinu, anodu je potrebno stalno hladiti tekućom vodom.

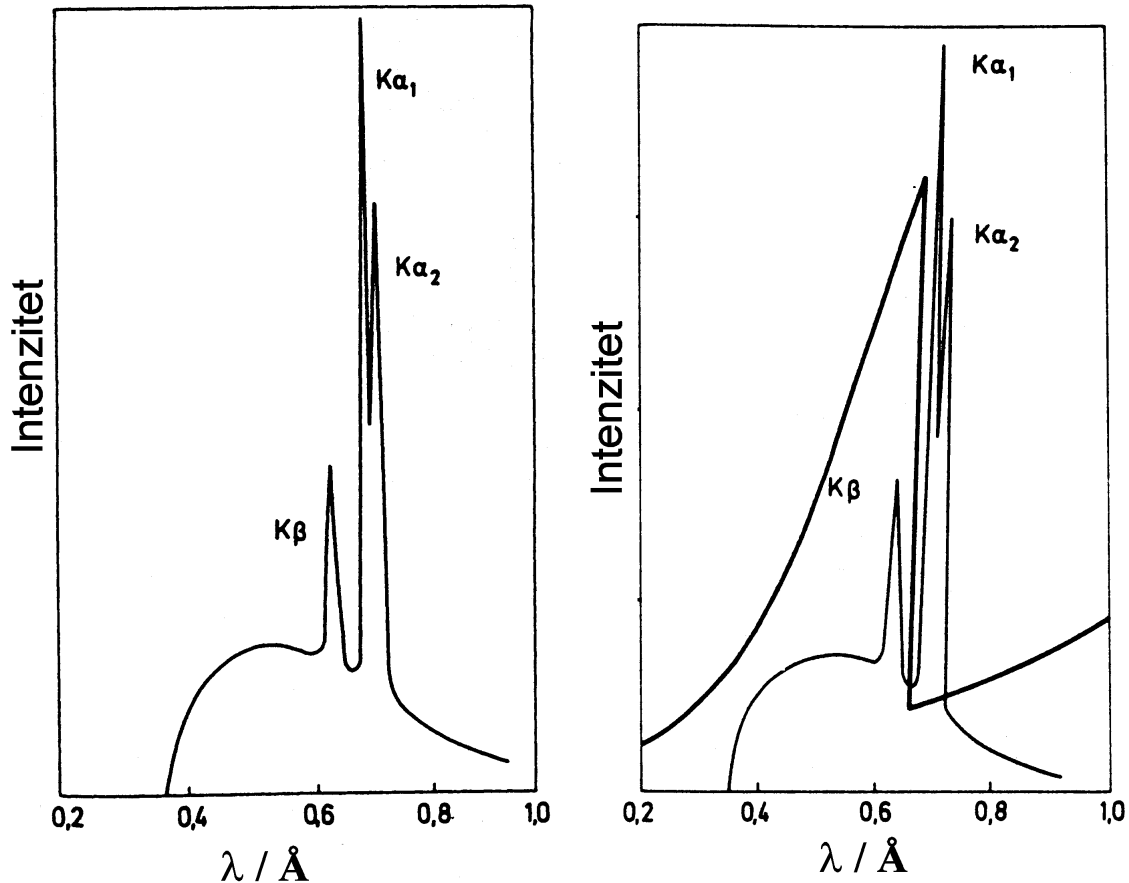


Slika 1 – Ovisnost intenziteta rendgenskog zračenja o atomskom broju i kutu otklona od primarnog snopa,  $\theta$ , normaliziranog valnom duljinom zračenja,  $\lambda$

Brzi elektroni prilikom sudara izbijaju elektrone iz atoma anode, koji povratkom u ravnotežno stanje oslobađaju višak energije u obliku rendgenskog zračenja. Tako nastaje *diskontinuirani* (linijski) spektar rendgenskog zračenja, a valna duljina linija spektra ovisi o energiji oslobođenoj skokom elektrona u ravnotežno stanje. Linije rendgenskog spektra označuju se prema ljuskama u koje se elektroni vraćaju. Tako elektroni koji u K ljusku skaču iz L ljuske oslobađaju  $K_{\alpha}$  zračenje, oni iz M ljuske  $K_{\beta}$  zračenje, itd. Kako L ljuska ima nekoliko različitih energetske podrazina, dolazi do cijepanja  $K_{\alpha}$  linije u  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  liniju, male razlike valnih duljina. Linijski spektar karakterističan je za materijal od kojeg je izrađena anoda, tj. spektri različitih materijala međusobno se razlikuju. Kočenjem brzih elektrona u elektronskom omotaču atoma anode nastaje pak *kontinuirani* ("bijeli") rendgenski spektar. Intenzitet kontinuiranog spektra ovisi o materijalu anode, dok raspodjela valnih duljina ovisi o razlici potencijala, tj. brzini elektrona. Što je atomski broj materijala anode veći, to je jači intenzitet kontinuiranog spektra. Stoga se za izradu anode rabe srednje teški metali, jer laki metali daju  $K_{\alpha}$  zračenje prevelike valne duljine, dok se kod teških metala  $K_{\alpha}$  linija gubi u intenzitetu kontinuiranog spektra.

Za kvalitetnu analizu većinom je potrebno *monokromatsko* rendgensko zračenje točno određene valne duljine, i obično se radi s  $K_{\alpha}$  zračenjem. Da bi se

uklonile ostale valne duljine rabe se metalni filtri koji apsorbiraju nepoželjni dio spektra, kao i kristalični monokromatori (optičke rešetke), obično grafitni. Metalni filtar apsorbira sve zračenje čija je valna duljina ispod apsorpcijskog praga tog metala (slika 2). Izbor materijala za filtar ovisi stoga o metalu od kojeg je načinjena anoda u rendgenskoj cijevi, i bira se tako da mu apsorpcijski prag bude nešto ispod valne duljine  $K_{\alpha}$  linije.



Slika 2 – Linijski i kontinuirani spektar rendgenskog zračenja i uklanjanje nepoželjnog dijela spektra odgovarajućim filtrom

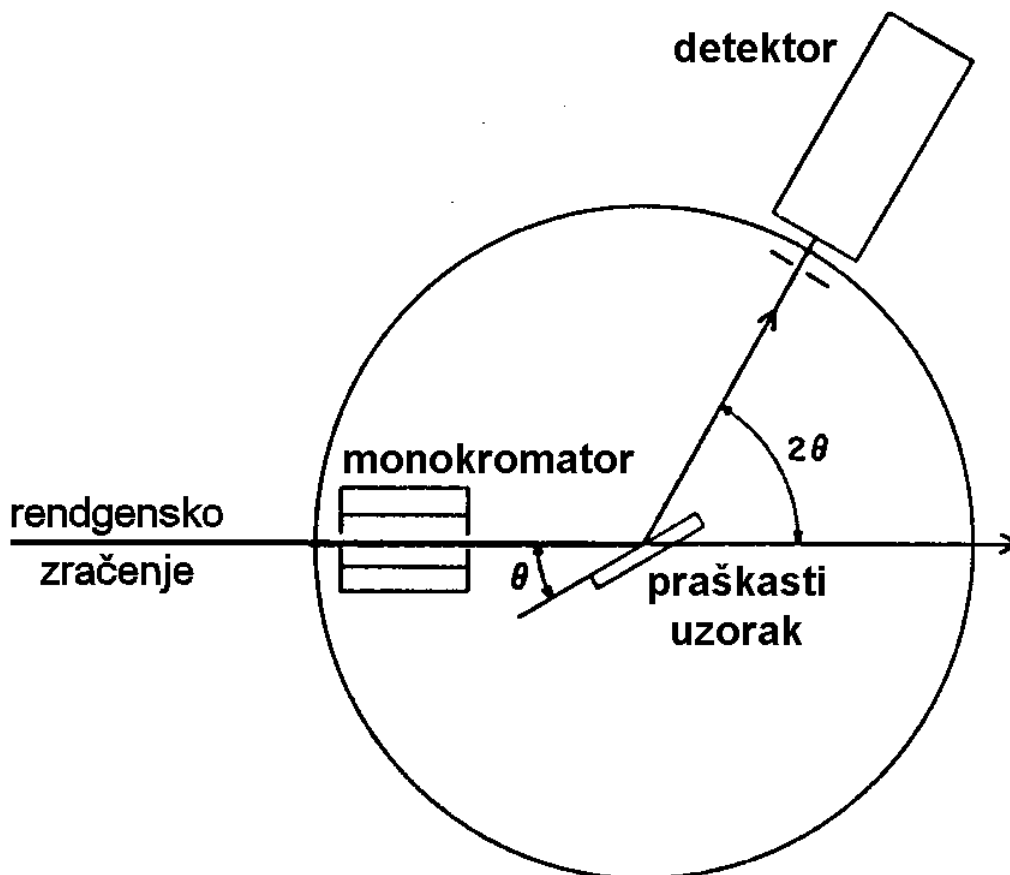
Uz pojave difrakcije i apsorpcije, kod obasjavanja uzorka rendgenskim zračenjem može doći i do *fluorescencije*. Kod fluorescencije atomi uzorka apsorbiranjem upadnog rendgenskog zračenja i sami prelaze u pobuđeno stanje i oslobađaju rendgensko zračenje svojstvenih valnih duljina. Time se povećava šum (smetnje) kod analiza, koji je to izraženiji što je jača apsorpcija rendgenskog zračenja. Stoga treba izbjegavati da valna duljina  $K_{\alpha}$  zračenja anode bude bliska apsorpcijskom pragu fluorescirajućeg elementa u uzorku (što je npr. slučaj kod snimanja uzoraka koji sadrže željezo  $\text{CuK}_{\alpha}$  zračenjem).

Također se javlja i *Comptonov efekt* – povećanje valne duljine difraktiranog elektromagnetskog zračenja uslijed elastičnog sudaranja sa slabo vezanim elektronima uzorka. Taj efekt je posljedica čestične prirode elektromagnetskog zračenja.

### 1.2. Instrumenti za rendgensku difrakcijsku analizu

Rendgenska difrakcijska analiza koristi se za analizu *kristaličnih* uzoraka. Njome se može identificirati analizirani kristalični materijal (razlikovanje polimorfa koji kristaliziraju u različitim kristalnim sustavima), doznati njegova struktura, otkriti postojanje defekata u građi te definirati onečišćenja, i sl., a moguća je i kvantitativna analiza. Uzorci za rendgensku difrakcijsku analizu većinom su praškasti *polikristalični* uzorci, koji se sastoje od mnoštva sitnih kristalića bez posebne međusobne orijentacije. *Monokristali*, komadni uzorci koji su cijeli jedan kristal, ispituju se većinom u mineraloškim istraživanjima, radi preciznog određivanja položaja atoma u kristalu i detaljnije strukturne analize. Analiza monokristala radi određivanja strukture primjenjuje se također u organskoj kemiji te biologiji (virusi).

Polikristalični praškasti uzorci u današnje se vrijeme većinom analiziraju instrumentom *difraktometrom*. Uzorak se rotira *goniometrom* (slika 3) čime se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut,  $\theta$ . Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom, brojačem koji radi na principu ionizacijske komore. Dobiveni električni signal se pojačava i šalje na pisač ili danas na računalo, čime nastaje *difraktogram*, grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu (slika 4). Instrument bilježi kut zakretanja brojača, koji je jednak  $2\theta$ . Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram: položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. Dvije različite tvari ne mogu dati isti difraktogram, pa ako su dva difraktograma identična znači da su i oba uzorka identična. To je i temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije nepoznatih kristaličnih uzoraka.

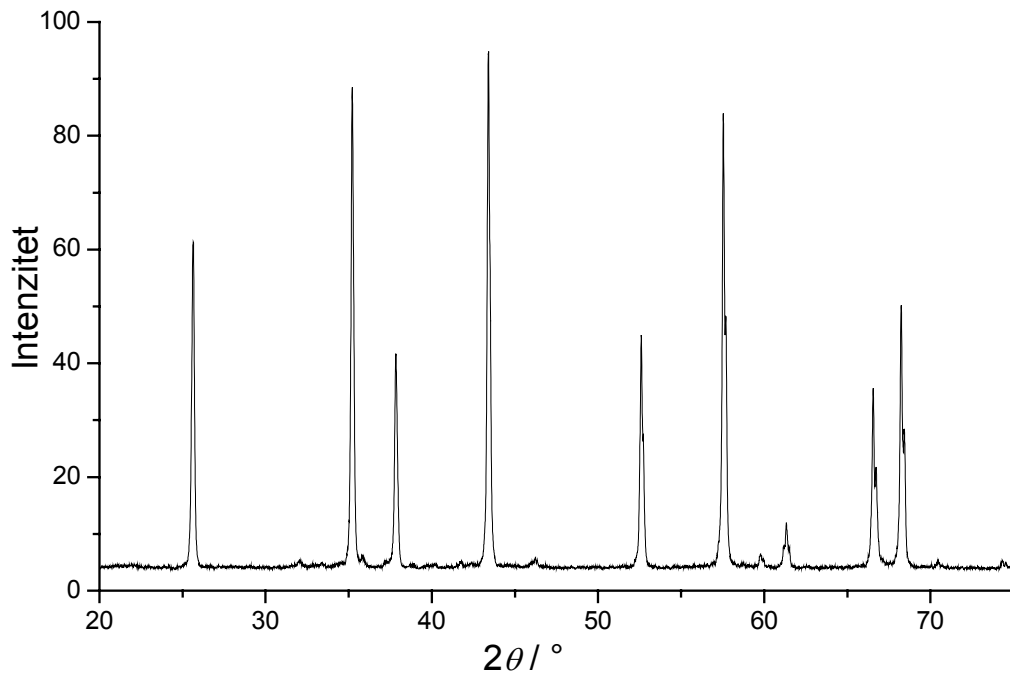


Slika 3 – Shema goniometra s označenim difrakcijskim kutom ( $\theta$ ) i kutom zakretanja goniometra ( $2\theta$ )

Kako se može vidjeti na slici 4, pri višim kutovima ( $> 65^\circ$ ) dolazi do udvajanja maksimuma, pri čemu je drugi maksimum upola niži od prvog. To je posljedica već spomenutog cijepanja  $K_\alpha$  linije u  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  linije. Zbog njihovih različitih valnih duljina nastaju maksimumi na različitim položajima, ali pri nižim kutovima razlika njihovih položaja je zanemariva pa se maksimumi u potpunosti preklapaju.

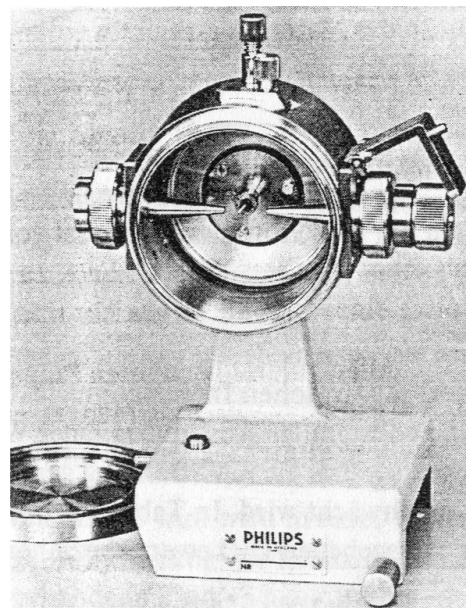
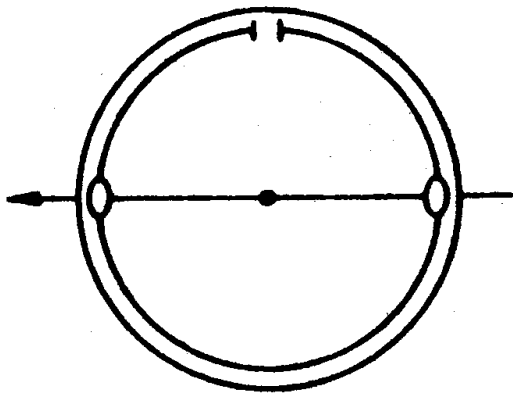
Manje praktične za primjenu su *okrugle* i *ravne* kamere (slika 5), koje danas sve više gube važnost. Zasnivaju se na osvjetljenju fotografskog filma difraktiranim rendgenskim zračenjem. Dobivena slika naziva se *Debyeogram*, pri čemu udaljenost *difrakcijskih prstenova* od središnjeg snopa odgovara difrakcijskom kutu kod difraktometra. Mane ovih kamera su manja točnost očitavanja intenziteta, sporije dolaženje do rezultata (zbog razvijanja filma) i potreba za tamnom komorom, dok je prednost jedino u cijeni. Njima se istovremeno bilježe položaji svih maksimuma, za razliku od difraktometra koji ih

bilježi sekvencijalno. Duljim vremenom snimanja (*ekspozicijom*) dobije se Debyeogram s jasnije izraženim intenzitetima maksimuma.

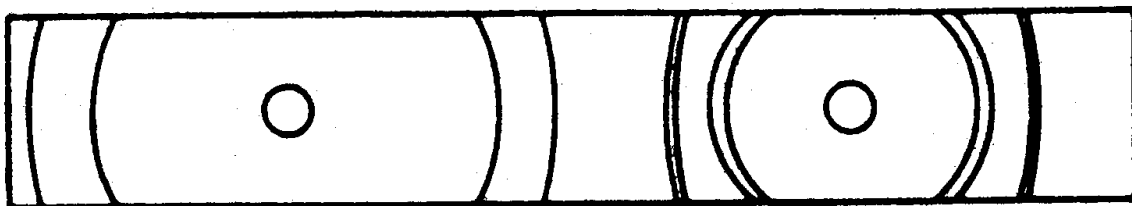


Slika 4 – Difraktogram korunda ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

(a)



(b)



Slika 5 – Shema i fotografija okrugle kamere (a) i Debyeogram (b)

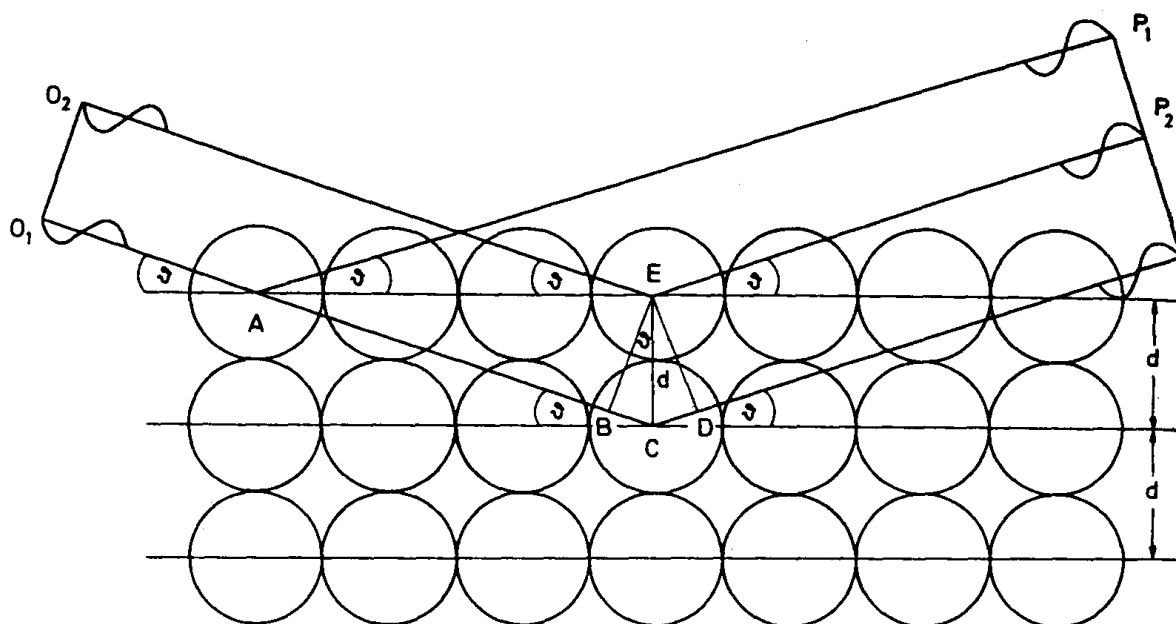
### 1.3. Rendgenska kvalitativna analiza

Kvalitativna rendgenska analiza zasniva se na *Braggovoj* interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. William Henry Bragg i sin mu William Lawrence Bragg tumačili su da se rendgensko zračenje reflektira od tzv. *ekvidistantnih ploha* u kristalu, ploha iste energetske razine koje su sve međusobno jednako udaljene. Interferencija tako reflektiranih zraka shematski je prikazana na slici 6. Da bi došlo do pozitivne interferencije među zrakama, pomak u fazi ( $2x = BC + CD$ ,  $BC = CD = x$ ) mora biti cjelobrojni višekratnik valne duljine  $\lambda$ :

$$2x = n\lambda \quad (1)$$

Pomak u fazi,  $x$ , može se trigonometrijski povezati s *međuplošnim razmakom* ekvidistantnih ploha,  $d$ , preko difrakcijskog kuta,  $\theta$ :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$



Slika 6 – Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka

Dobiveni izraz (2) jest *Braggova jednadžba*. Iz nje se mjerenjem difrakcijskog kuta,  $\theta$ , kod kojeg se javlja difrakcijski maksimum i poznavajući valnu duljinu rendgenskog zračenja,  $\lambda$ , može odrediti međuplošni razmak ekvidistantnih ploha,  $d$ .

Kako se kroz jednu kristalnu rešetku može provući više ovakvih ploha, nastaje više difrakcijskih maksimuma. Za određenu valnu duljinu rendgenskog



zračenja,  $\lambda$ , najmanji određivi međuplošni razmak,  $d_{\min} = \lambda/2$ , jer tada vrijedi  $\sin\theta_{\max} = 1$ . Najveći međuplošni razmak,  $d_{\max}$ , funkcija je veličine ćelije. Refleksi višeg reda,  $n > 1$ , zanemaruju se u računu, i ugrađuju u vrijednost međuplošnog razmaka. Tako se  $n$ -ti refleks ploha međuplošnog razmaka  $d$  može opisati kao prvi refleks ploha međuplošnog razmaka  $d/n$ , koje u kristalu ne moraju ni postojati.

Da bi se kristalične tvari mogle lakše identificirati preko svojih karakterističnih međuplošnih razmaka, primjenjuje se *Hanawaltov* sustav identificiranja. U Hanawaltovom indeksu tvari su složene prema intenzitetu svojih difrakcijskih maksimuma. Stoga se kod kvalitativne analize nakon određivanja međuplošnih razmaka za sve maksimume izračunaju i njihovi relativni intenziteti (100 za najintenzivniji). Hanawaltov indeks podijeljen je u odjeljke od kojih svaki obuhvaća određeni raspon vrijednosti  $d$  najintenzivnijeg maksimuma, a odjeljci su složeni od najviših do najnižih  $d$ . Unutar pojedinog odjeljka, tvari su složene po vrijednosti  $d$  drugog pa trećeg po veličini difrakcijskog maksimuma, ponovno od viših prema nižim vrijednostima. Da bi se olakšalo identificiranje ispitivanih tvari, svaka tvar je u Hanawaltovom indeksu navedena tri puta: prvi put sa stvarnim redoslijedom maksimuma,  $d_1 d_2 d_3$ , a zatim još i pod redoslijedima  $d_2 d_3 d_1$  i  $d_3 d_1 d_2$ .

Difraktogram *smjese* kristaličnih tvari pokazuje difrakcijske maksimume svih prisutnih tvari, ali je intenzitet maksimuma ovisan o udjelu u smjesi. Odnosi intenziteta difrakcijskih maksimuma za pojedinu komponentu pri tom ostaju nepromijenjeni. Kod analize sastava smjese rendgenskom difrakcijskom analizom glavni je problem odrediti koji maksimumi na difraktogramu odgovaraju pojedinoj komponenti smjese. Jednom kad se identificira prva komponenta, preostali maksimumi mogu se pripisati drugoj komponenti, što olakšava njezinu identifikaciju. Naravno, postoji mogućnost da se maksimumi dvaju komponenata nađu na istom položaju (jednaki  $d$ ) pri čemu dolazi do njihovog preklapanja u jedan maksimum većeg intenziteta, što dodatno otežava identifikaciju komponenata. Što ima više komponenti u smjesi analiza je složenija, no prethodno poznavanje djelomičnog sastava (npr. kemijskom analizom) uvelike olakšava postupak. Komponente čiji je maseni udio ispod 3 % teško se mogu

odrediti rendgenskom difrakcijskom analizom (osim ako su izuzetno kristalične) jer im se maksimumi gube među sitnijim maksimumima glavne komponente i u šumu instrumenta.

Kada se pomoću Hanawaltovog indeksa nađe tvar čiji najintenzivniji maksimumi odgovaraju onima nepoznate tvari, točnost identifikacije provjerava se uz pomoć kartica Datoteke za difrakcijsku analizu prašaka (engl. Powder Diffracton File, American Society for Testing & Materials, Joint Commission of Powder Diffraction, slika 7). Kako su na kartici navedeni svi maksimumi identificirane tvari, može se provjeriti postoji li potpuno poklapanje difraktograma s podacima na kartici i time konačno potvrditi identifikaciju.

18-154

d	3.99	2.91	4.73	9.47	Ba(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ★				
I/I <sub>1</sub>	100	80	70	20	Barium Azide				
Rad.	λ	Filter	Dia.	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off		I/I <sub>1</sub> Visual		9.47	20	001	2.295	40	21 $\bar{1}$
Ref. Tokar, Krischner and Radl, Montash. Chem. 96, 3, 932-40 (1965)				5.33	20	100	2.282	40	210
				5.03	60	10 $\bar{1}$	2.196	70	020, 113
Sys. Monoclinic		S.G.		4.73	70	002	2.182	20	202
a <sub>0</sub> 5.42	b <sub>0</sub> 4.39	c <sub>0</sub> 9.59	A	4.35	30	101	2.152	10	211
α	β 99.75°	γ	Z 2	3.99	100	011	2.083	30	014
Ref. Ibid.			Dx 3.25	3.39	60	110	2.046	10	11 $\bar{4}$
				3.27	20	102	2.030	10	120
				3.15	30	003	2.013	40	12 $\bar{1}$
εα	nωβ	εγ	Sign	3.08	70	111	1.992	60	213, 022
2V	D 3.22	mp	Color	2.943	20	10 $\bar{3}$	1.961	30	121
Ref. Ibid.				2.909	80	11 $\bar{2}$	1.952	30	212
				2.693	40	20 $\bar{1}$	1.942	10	204
				2.673	30	200	1.893	20	005, 203
				2.627	10	112	1.823	20	122
				2.562	70	013	1.803	30	023
				2.537	10	103			
				2.514	10	20 $\bar{2}$			
				2.468	20	201			
				2.366	10	004			

Slika 7 – Kartica Datoteke za difrakcijsku analizu prašaka

Glavni podaci u tablici su kemijska formula i naziv spoja, te popis međuplošnih razmaka, *d*, difrakcijskih maksimuma, njihovih relativnih intenziteta i odgovarajućih *Millerovih indeksa* (hkl). Uz te podatke svaka kartica sadrži i oznaku pouzdanosti, literaturu i eksperimentalne uvjete određivanja podataka, kristalografske podatke i druga svojstva te tvari, te eventualno bilješke. Ako je kemijska formula spoja u uglatim zagradama, uzorak je sintetski priređen.

Oznake pouzdanosti:

- ★ – najpouzdaniji podaci,
- i – podaci srednje pouzdanosti,
- O – najnepouzdaniji podaci,
- c – računski dobiveni podaci (prema engl. *calculated*).

Kristalografski simboli:

- S.G. – trodimenzijska prostorna grupa (engl. *space group*),
- a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – parametri kristalne rešetke,
- A = a/b, C = c/b – omjeri parametara rešetke,
- Z – broj jedinica kemijske formule po ćeliji,
- Dx – gustoća izračunata iz volumena kristalne rešetke, broja jedinica kemijske formule po ćeliji, Z, i molarne mase kemijske formule.

Oznake uz vrijednosti Millerovih indeksa u tablici:

- b – difuzni maksimum,
- d – dublet (stari standard, povučena oznaka),
- n – maksimum nije dozvoljen za navedenu prostornu grupu (po starom standardu – nije naveden u svim izvorima),
- nc – maksimum nije izračunat za tu ćeliju (stari standard, povučena oznaka),
- ni – nedozvoljeni indeks za tu ćeliju (stari standard, povučena oznaka),
- np – maksimum nije dozvoljen za tu prostornu grupu (stari standard, povučena oznaka),
- x – intenzitet maksimuma nesiguran zbog preklapanja s  $\beta$  linijom (oznaka po starom standardu:  $\beta$ ),
- tr – trag (stari standard, povučena oznaka),
- + – mogući dodatni Millerovi indeksi,
- c – izračunati Millerovi indeksi.

## Vježba 1: Rendgenska kvalitativna analiza

Cilj vježbe jest identificirati nepoznati uzorak iz snimljenog difraktograma, pomoću Hanawaltovog indeksa. Međuplošni razmaci,  $d$ , računaju se prema Braggovoj jednadžbi:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{2\theta}{2}} \quad (3)$$

Za izračunavanje  $d$  kod jednostrukih maksimuma rabi se srednja vrijednost valnih duljina  $K_{\alpha}$  zraka bakra,  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha}) = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Kod dvostrukih maksimuma koji se javljaju na višim kutovima očitava se viši maksimum i za račun se rabi  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1,5405 \text{ \AA}$ .

$2\theta / ^{\circ}$	$d / \text{Å}$	$I / I_{\max}$

Iz dobivenih vrijednosti  $d$  i  $I / I_{\max}$  može se identificirati uzorak preko Hanawaltovog indeksa.

### Identifikacija uzorka snimljenog okruglom kamerom

Kod okruglih kamera vrijedi udaljenost difrakcijskih prstenova od upadne zrake,  $l$ , može se povezati s difrakcijskim kutom,  $\theta$ , prema sljedećoj jednadžbi:

$$\frac{l}{2R\pi} = \frac{4\theta}{360} \quad (4)$$

$$4\theta = \frac{180l}{R\pi} \quad (5)$$

Male okrugle kamere izrađuju se tako da im promjer bude  $2R = 180/\pi = 57,3 \text{ mm}$ .

Tada vrijedi:

$$\theta = \frac{l / \text{mm}}{2} \quad (6)$$

$l / \text{mm}$	$d / \text{Å}$	$I_{\text{rel}}$

## Vježba 2: Rendgenska kvalitativna analiza smjese

U ovoj vježbi cilj je kvalitativno odrediti sastav dvokomponentne smjese. Komponente se identificiraju pomoću Hanawaltovog sustava, na isti način kao u prvoj vježbi. Kod analize smjese pretpostavi se da tri najintenzivnija maksimuma pripadaju istoj komponenti i pokuša se naći odgovarajuća tvar u Hanawaltovom indeksu. Ako se pronađe, nužno je provjeriti odgovaraju li i maksimumi nižeg intenziteta toj tvari i eliminirati sve maksimume koji odgovaraju prvoj komponenti. Tada je prva komponenta određena, a drugu je lako pronaći iz preostalih maksimuma.

U slučaju da se ne uspije pronaći odgovarajuća tvar za prva tri maksimuma, jedan od njih se odbacuje i uzima idući po intenzitetu, i tako se kombinira nekoliko najintenzivnijih maksimuma dok se ne uspije identificirati prvu komponentu.

### 1.4. Rendgenska kvantitativna analiza

Intenziteti,  $I$ , difrakcijskih maksimuma pojedinih komponenti u višefaznom sustavu proporcionalni su udjelu tih komponenti u smjesi. No ta zavisnost nije linearna, pa nije moguće izravno odrediti sastav smjese iz intenziteta maksimuma. Na intenzitet maksimuma osim udjela komponente utječe i *apsorpcijski koeficijent* smjese,  $\mu_s$ , definiran Lambert-Beerovim zakonom apsorpcije elektromagnetskog zračenja:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_s l} \quad (7)$$

gdje je  $l$  debljina sloja u kojem se zračenje apsorbira, a  $I_0$  intenzitet upadnog zračenja.

Da bi se riješio problem nelinearnosti, najčešće se rabe tri metode: metoda vanjskog standarda, metoda unutarnjeg standarda i metoda poznatog dodatka. One se zasnivaju na Alexander-Klugovoj jednadžbi koja daje ovisnost intenziteta maksimuma o udjelu tvari u smjesi:

$$I_{ij} = K_i \frac{\varphi_j}{\mu_s} \quad (8)$$

$I_{ij}$  – intenzitet i-tog maksimuma j-te komponente,

$\varphi_j$  – volumni udio j-te komponente u smjesi,

$\mu_s$  – linearni apsorpcijski koeficijent smjese (iz Lambert-Beerovog zakona),

$K_i$  – "konstanta" koja ovisi o maksimumu, kemijskom sastavu komponente, instrumentu i valnoj duljini zračenja; ukratko, konstanta je samo kod snimanja iste smjese u istim uvjetima.

Kako je za krutine uobičajeno izražavanje sastava u masenim a ne volumnim udjelima, jednadžba (8) obično se transformira u sljedeći oblik:

$$I_{ij} = K_i \frac{x_j}{\rho_j \mu_s^*} \quad (9)$$

$x_j$  – maseni udio j-te komponente u smjesi,

$\rho_j$  – gustoća j-te komponente,

$\mu_s^*$  – maseni apsorpcijski koeficijent smjese, suma  $\mu^*$  pojedinih komponenti prema njihovim masenim udjelima; neovisan je o fizikalnom stanju tvari, ali ovisi o  $\lambda$  zračenja.

Rendgenskom kvantitativnom analizom preciznije se mogu odrediti tvari koje daju intenzivne i oštre maksimume. To su tvari koje sadrže teške atome (jači intenzitet difrakcije), vrlo kristalične tvari (intenzitet maksimuma raste s kristaličnošću), kao i one s vrlo simetričnom rešetkom (malobrojniji maksimumi većeg intenziteta koji nastaju preklapanjem refleksa s više simetričnih ploha). Prilikom odabiranja maksimuma za kvantitativnu analizu nastoji se da budu što intenzivniji radi veće točnosti, da se ne preklapaju s drugim maksimumima, te, u

slučaju metoda unutarnjeg standarda i poznatog dodatka, da maksimumi određivane komponente i standarda budu u međusobnoj blizini.

### Metoda vanjskog standarda

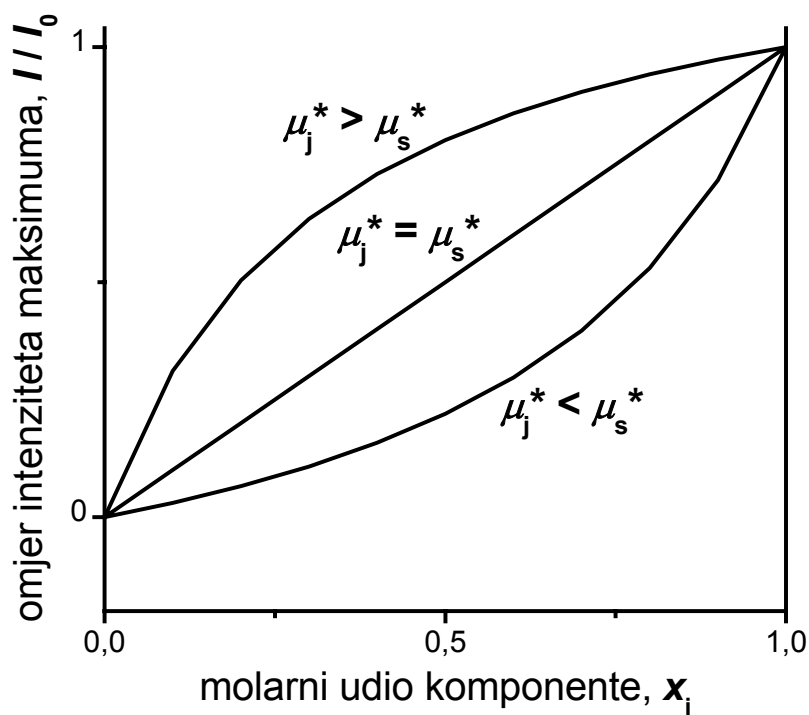
Kao vanjski standard u ovoj metodi rabi se čista komponenta čiji udio treba odrediti. To se postiže usporedbom intenziteta,  $I_{ij}$ , s intenzitetom istog maksimuma za čistu komponentu:

$$I_{ij,0} = K_i \frac{1}{\rho_j \mu_j^*} \quad (10)$$

iz čega slijedi:

$$\frac{I_{ij}}{I_{ij,0}} = x_j \frac{\mu_j^*}{\mu_s^*} \quad (11)$$

U ovom slučaju omjer intenziteta linearno ovisi o sastavu samo kada  $\mu_j^* = \mu_s^*$ , to jest kada sve komponente smjese imaju isti kemijski sastav (slika 8). Dakle, ova metoda se može izravno upotrebljavati samo za analizu smjesa polimorfnih modifikacija. U ostalim slučajevima krivulja može aproksimirati pravcu za male raspone  $x_j$ , te se crta baždarni pravac.



Slika 8 – Metoda vanjskog standarda

Egzaktna ravnotežna krivulja za dvokomponentni sustav jest:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\mu_1^* x_1}{x_1(\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*} \quad (12)$$

### Metoda unutarnjeg standarda

Ova metoda razvijena je da bi se izbjegli nedostaci metode vanjskog standarda. U ispitivani uzorak dodaje se uvijek jednaka količina standarda (npr. 10 % na ukupnu masu). Za standard tada vrijedi:

$$I_{nd} = K_n \frac{x_d}{\rho_d \mu_s^*} \quad (13)$$

(n – redni broj maksimuma standarda; d – oznaka za standard). Tako je omjer intenziteta maksimuma određivane tvari i standarda:

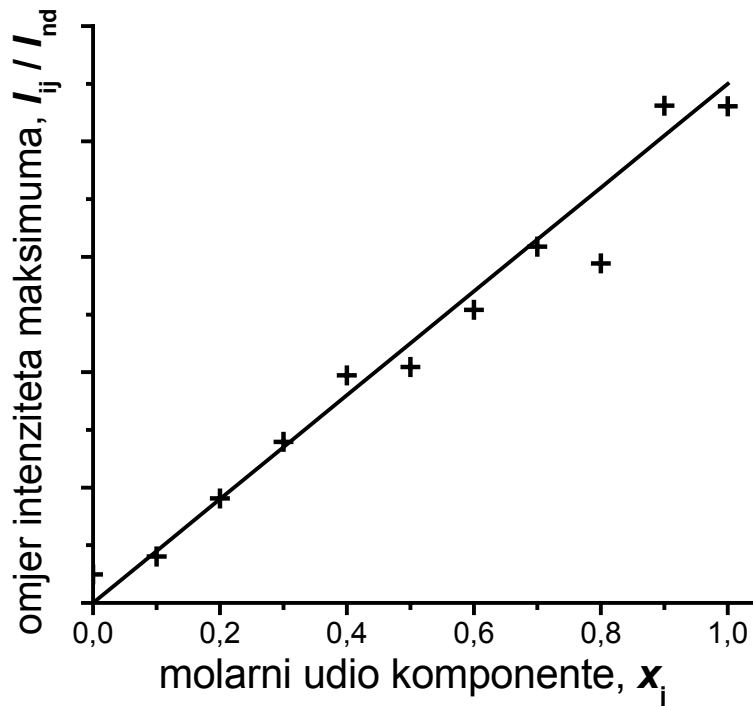
$$\frac{I_{ij}}{I_{nd}} = \frac{K_i x_j \rho_d \mu_s^*}{K_n x_d \rho_j \mu_s^*} = \alpha \frac{x_j}{x_d} \quad (14)$$

Kako je standard sastavni dio ispitivanog uzorka, apsorpcijski koeficijent je jednak, pa je  $\alpha$  konstantna za smjesu koje ima iste komponente, i za jednake uvjete snimanja. Ako se uvijek dodaje ista količina standarda, i  $x_d$  je konstantan, pa se dobiva linearna ovisnost omjera intenziteta o masenom udjelu komponente. Zbog linearne ovisnosti ova metoda predstavlja napredak u odnosu na metodu vanjskog standarda.

Da bi se mogao odrediti udio nepoznate tvari u uzorku, potrebno je napraviti baždarni pravac snimanjem difraktograma niza smjesa poznatog sastava (slika 9). Tvari iz kojih se rade uzorci za baždarni pravac moraju biti strukturno jednake komponentama nepoznate smjese, i svi sastojci se moraju precizno vagati i dobro homogenizirati. Izrada takvog baždarnog pravca je naporan posao, i isplativ je ako se planira raditi niz analiza istovrsnih smjesa. Kod metode unutarnjeg standarda baždarni pravac obavezno prolazi kroz nulu!

Standard mora biti vrlo kristaličan da bi mu maksimumi bili izraženi i pri manjim udjelima u smjesi. Također mora biti stabilan, tj. ne smije reagirati sa zrakom, vlagom, ili komponentama uzorka. Važno je da nema znatnijeg preklapanja između maksimuma standarda i komponentata uzorka.





Slika 9 – Baždarni pravac za metodu unutarnjeg standarda

### Metoda poznatog dodatka

Pri određivanju malih udjela neke komponente dodatkom standarda još više se smanjuje njezin udio, a time i točnost određivanja. Tada je bolje koristiti metodu poznatog dodatka, koja je također prikladna kada je matica (tj. ostatak uzorka) toliko komplicirana da ju je teško umjetno reproducirati prilikom izrade baždarnih smjesa. Kod ove metode tako nije potrebno poznavati sve komponente smjese.

Kao standard uzima se bilo koji difrakcijski maksimum druge komponente u smjesi. Udio te komponente treba biti stalan, a dobro bi bilo da ispunjava zahtjeve za unutarnji standard. U uzorak se dodaju poznate količine komponente čiji udio treba odrediti. Kako su i u ovom slučaju uzorak i standard u istoj smjesi, u omjeru intenziteta  $\mu_s^*$  se poništava, te vrijedi:

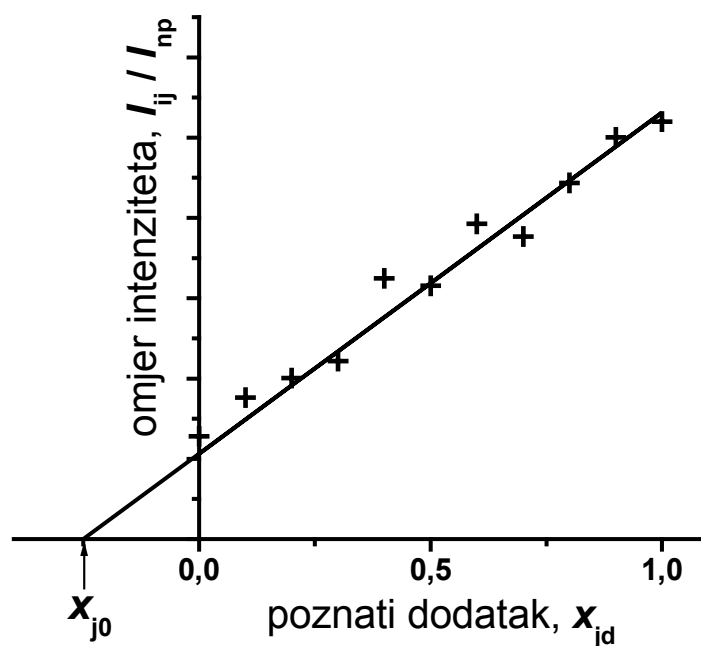
$$\frac{I_{ij}}{I_{np}} = \alpha(x_{j0} + x_{jd}) \quad (15)$$

$x_{j0}$  – količina određivane komponente u uzorku,

$x_{jd}$  – dodana poznata količina određivane komponente,

$p$  – oznaka druge komponente koja je odabrana kao standard.

Iz baždarnog pravca može se odrediti  $x_{j0}$ , kako je prikazano na slici 10.



Slika 10 – Određivanje udjela određivane komponente,  $x_{j0}$ , metodom poznatog dodatka

### Vježba 3: Rendgenska kvantitativna analiza

Cilj ove vježbe je odrediti maseni sastav smjese kalcita ( $\text{CaCO}_3$ ) i kasiterita ( $\text{SnO}_2$ ), s dodatkom 10 % anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) kao standarda. Intenzitet je proporcionalan površini ispod difrakcijskog maksimuma. Baždarni pravac izrađuje se snimanjem difraktograma prethodno pripremljenih smjesa poznatih udjela kalcita i kasiterita. Nepoznati uzorak se snima na isti način kao i baždarni pravac.

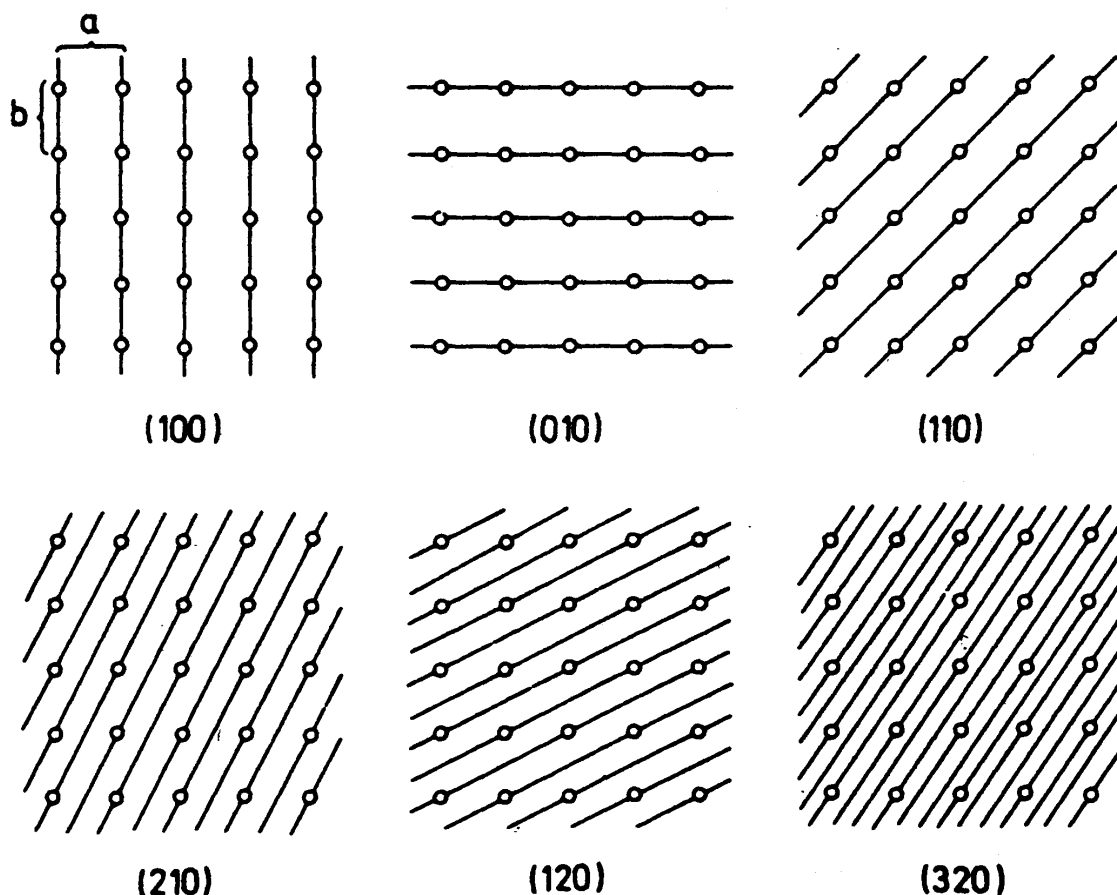
$w(\text{SnO}_2) / \%$	$I_{\text{kas}}$	$I_{\text{kal}}$	$I_{\text{ana}}$	$I_{\text{kas}} / I_{\text{ana}}$	$I_{\text{kal}} / I_{\text{ana}}$
10					
15					
.					
.					
.					
<i>nep. uzorak</i>					

Baždarne pravce za kalcit i kasiterit potrebno je nacrtati metodom najmanjih kvadrata. Točnost metode može se provjeriti zbrajanjem neovisno izračunatih vrijednosti udjela kasiterita i kalcita u smjesi nepoznatog sastava.

### 1.5. Određivanje parametara elementarne ćelije

Atomi ili molekule kristala pravilno su raspoređeni kroz njegov volumen, tako da se isti uzorci periodički ponavljaju u sve tri dimenzije. Položaj atoma ili molekula određuje se prema *kristalnim osima*, koje međusobno ne moraju biti pod pravim kutom, i koje se u kristalografiji označavaju slovima  $a$ ,  $b$  i  $c$ . Dio volumena čijom se translacijom u smjeru sve tri kristalne osi može opisati cjelokupni raspored atoma u kristalu naziva se *jediničnom* ili *elementarnom ćelijom*. Elementarna ćelija kristalnih tvari bira se tako da bude najmanjeg mogućeg volumena a da još uvijek posjeduje punu simetriju kristala. Prema kutu između kristalnih osi i omjeru duljina stranica elementarne ćelije svi se oblici kristala mogu svrstati u 7 kristalnih sustava: kubični, tetragonski, rompski, trigonski, heksagonski, monoklinski i trikliniski. Kutovi između kristalnih osi i duljine stranica u potpunosti određuju elementarnu ćeliju i stoga se nazivaju *parametrima kristalne rešetke*.

Da bi se parametri kristalne rešetke mogli odrediti iz difraktograma, potrebno je naći vezu između međuplošnih razmaka,  $d$ , i parametara rešetke. Svaka ekvidistantna ploha prolazi kroz elementarnu ćeliju pod nekim kutom, pri čemu siječe osi elementarne ćelije na određenim udaljenostima. Te udaljenosti mogu se prikazati kao  $a/h$ ,  $b/k$  i  $c/l$ , gdje su  $h$ ,  $k$  i  $l$  *Millerovi indeksi* za određenu plohu, a  $a$ ,  $b$  i  $c$  duljine bridova ćelije. Millerovi indeksi uvijek se svode na najmanji cijeli broj, što znači da sve paralelne plohe imaju iste indekse. Ako je ploha paralelna s jednom od osi ona siječe tu os u beskonačnosti, pa je Millerov indeks za tu os  $a/\infty = 0$ . Millerovi indeksi u obliku zagradama simboliziraju plohu: (321). Negativni Millerovi indeksi označavaju se s crtom preko odgovarajuće znamenke: (110)



Slika 11 – Primjeri ekvidistantnih ploha s odgovarajućim Millerovim indeksima u dvodimenzijskoj kvadratičnoj rešetki

Ovisnost  $d$  o parametrima rešetke funkcija je samih parametara, ali i vrste kristalne rešetke. Za ortogonalne rešetke  $d$  se može izračunati iz prostorne dijagonale kvadra prema sljedećoj jednađbi:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (16)$$

Za kubičnu rešetku  $a = b = c$ , pa se gornja jednađba pojednostavljuje u:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (17)$$

Kako se iz difraktograma izravno mogu izračunati jedino  $d_{hkl}$ , za svaku vrijednost  $d_{hkl}$  potrebno je odrediti Millerove indekse. Kod kubične rešetke to je jednostavno postići postavljanjem sljedećeg omjera:

$$\left( \frac{1}{d_{hkl}^2} \right)_1 : \left( \frac{1}{d_{hkl}^2} \right)_2 = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{a^2} : \frac{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}{a^2} \quad (18)$$

Kraćenjem se dobiva:

$$\frac{\left(\frac{1}{d_{hkl}^2}\right)_1}{\left(\frac{1}{d_{hkl}^2}\right)_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} \quad (19)$$

Kako su Millerovi indeksi cijeli brojevi, suma njihovih kvadrata nužno je također cijeli broj, pa omjeri  $(1/d^2)$  moraju biti omjeri cijelih brojeva. Sve se vrijednosti  $(1/d^2)$  podjele s prvom, a dobiveni omjeri se zatim po potrebi množe zajedničkim množiteljem da bi se dobili cijeli brojevi. Ti brojevi odgovaraju sumi  $h^2 + k^2 + l^2$  za pojedini  $d_{hkl}$ , i iz njih je moguće pretpostaviti Millerove indekse  $h$ ,  $k$  i  $l$ . Jednom kad su Millerovi indeksi poznati, parametar kubične rešetke računa se prema:

$$a = \sqrt{d^2(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (20)$$

Preciznije se  $a$  izračunava grafički, iz nagiba pravca provučenog metodom najmanjih kvadrata:

$$d = a \cdot \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (21)$$

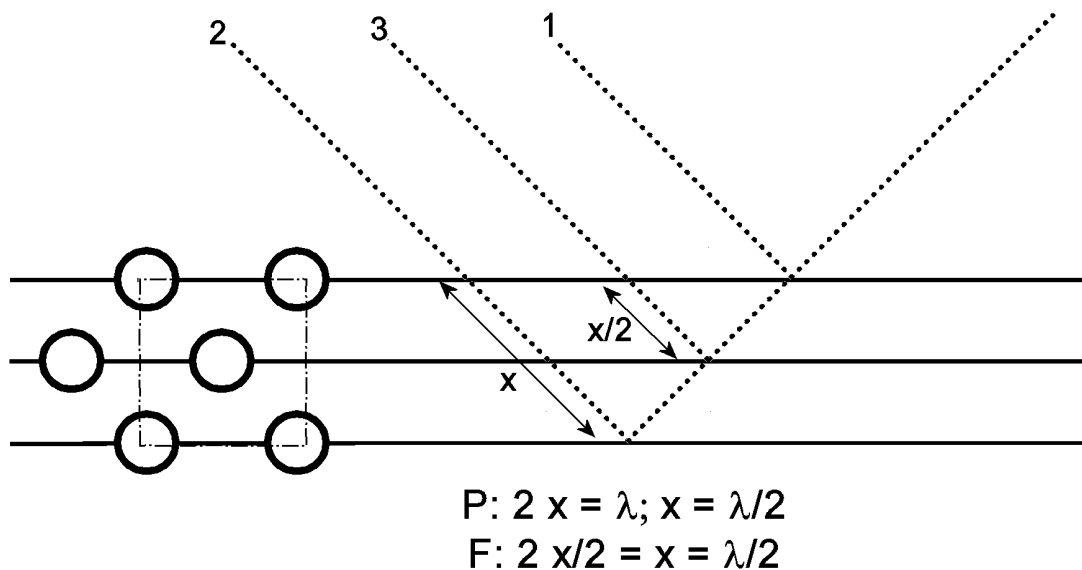
Iz dobivenih vrijednosti Millerovih indeksa također se može odrediti vrsta kubične rešetke: primitivna (P), plošno centrirana (F, prema njem. *Flächenzentrierte*) ili prostorno centrirana (I, njem. *Innenzentrierte*) kocka. Kod primitivne kubične rešetke moguće je postojanje refleksa za sve vrijednosti Millerovih indeksa. Kod prostorno centrirane kocke ne mogu se javiti ("zabranjeni su") refleksi za ekvidistantne plohe čiji je zbroj Millerovih indeksa,  $h + k + l$ , neparan. To je posljedica negativne interferencije refleksa s takvih ploha, kako je pojednostavljeno prikazano na slici 12.

Kod plošno centrirane kubične rešetke iz istih se razloga mogu javiti samo refleksi koji zadovoljavaju sva tri sljedeća uvjeta:

$$h + k = \text{paran broj,}$$

$$k + l = \text{paran broj,}$$

$$h + l = \text{paran broj.}$$



Slika 12 – Poništavanje refleksa s ekvidistantnih ploha za koje je suma  $h + k$  neparna (na primjeru dvodimenzijske kvadratične rešetke)

Da bi se parametri rešetke odredili sa što manjom pogreškom, u računu se koriste maksimumi kod viših kutova. Kod njih pogreška u kutu manje utječe na točnost vrijednosti  $d$ , a i račun s vrijednošću  $\lambda$  za  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  je precizniji. Radi veće točnosti određivanja položaja maksimuma, po potrebi se može dodati i standard s poznatim vrijednostima  $d$ .

#### Vježba 4: Određivanje parametara elementarne ćelije

Cilj ove vježbe je odrediti parametar kubične rešetke za zadanu tvar, te odrediti u kojoj kubičnoj rešetki kristalizira.

$2\theta$	$d/\text{Å}$	$1/d^2 / \text{Å}^{-2}$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a / \text{Å}$

Grafički prikaz za izračunavanje  $a$  metodom najmanjih kvadrata.

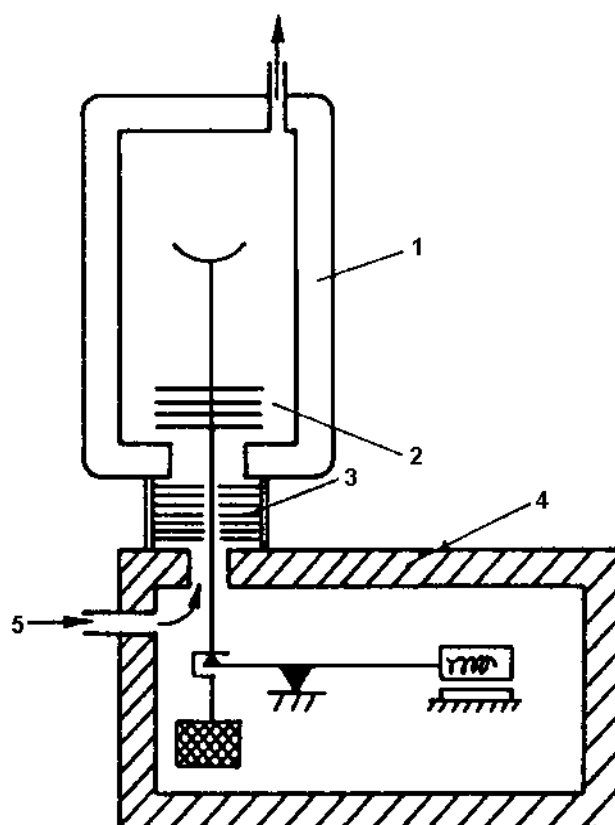
Dobivenu eksperimentalnu vrijednost  $a$  treba usporediti s literaturnom vrijednosti, i izračunati pogrešku.

## 2. Metode toplinske analize

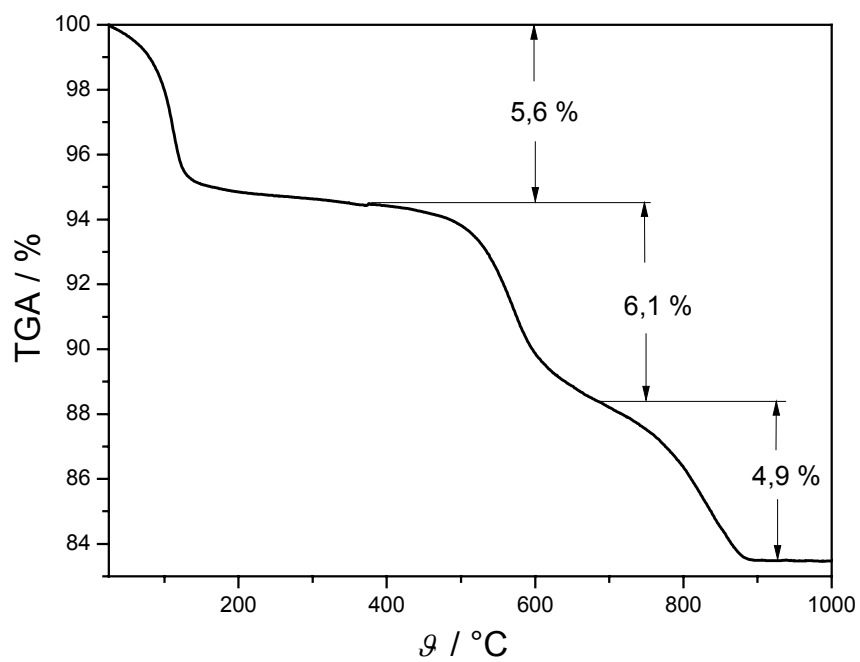
Metode kojima se određuju fizikalna i kemijska svojstva ispitivane tvari u ovisnosti o temperaturi nazivaju se metodama toplinske analize. Pri tome mjerenja mogu biti *izotermna*, ako se tvar izloži stalnoj temperaturi i prate se promjene u vremenu, ili *neizotermna*, ako se uzorak zagrijava ili hladi u pravilu stalnom brzinom ( $\beta / \text{K min}^{-1}$ ) do konačne temperature. Neke od najčešćih metoda toplinske analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, iz engl. *differential scanning calorimetry*), toplinska mehanička analiza (TMA) i diferencijalna mehanička (toplinska) analiza (DMTA). Same po sebi ove metode nisu dovoljne za nedvosmislenu identifikaciju uzorka. Stoga služe uglavnom kao dopunske metode za detaljnije karakteriziranje već poznatih uzoraka. Vrlo su prikladne za određivanje tališta, staklastog prijelaza, toplinskog kapaciteta, toplinske postojanosti materijala, njegove reaktivnosti, faznih dijagrama itd.

Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka (npr. gubitak mase raspadom uzorka, porast oksidacijom, itd.). Instrument kojim se to mjeri naziva se *termovaga* i shematski je prikazan na slici 13. Princip rada termovage je jednostavan: zdjelica na koju se stavlja uzorak uvlači se u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Termovage su vrlo precizne, i redovito imaju osjetljivost od 0,1 mg ili manje. Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se održava termostatiranjem. Može se regulirati i atmosfera u peći, tako da se reakcije provode u inertnoj atmosferi, reaktivnoj (recimo oksidativnoj) atmosferi, ili čak u vakuumu.

Tipična krivulja gubitka mase dana je na slici 14. Mogu se primijetiti tri odvojena koraka gubitka mase, koji se mogu kvantificirati. Da bi se olakšala identifikacija procesa koji uzrokuju promjenu mase, TGA metoda se sve više koristi u kombinaciji s DSC ili DTA metodama. Povezivanjem s odgovarajućim detektorom (spektrometrom u infracrvenom području ili masenim spektrometrom) također se mogu analizirati oslobođeni plinovi, i ta metoda naziva se EGA (engl. *evolved gas analysis*).



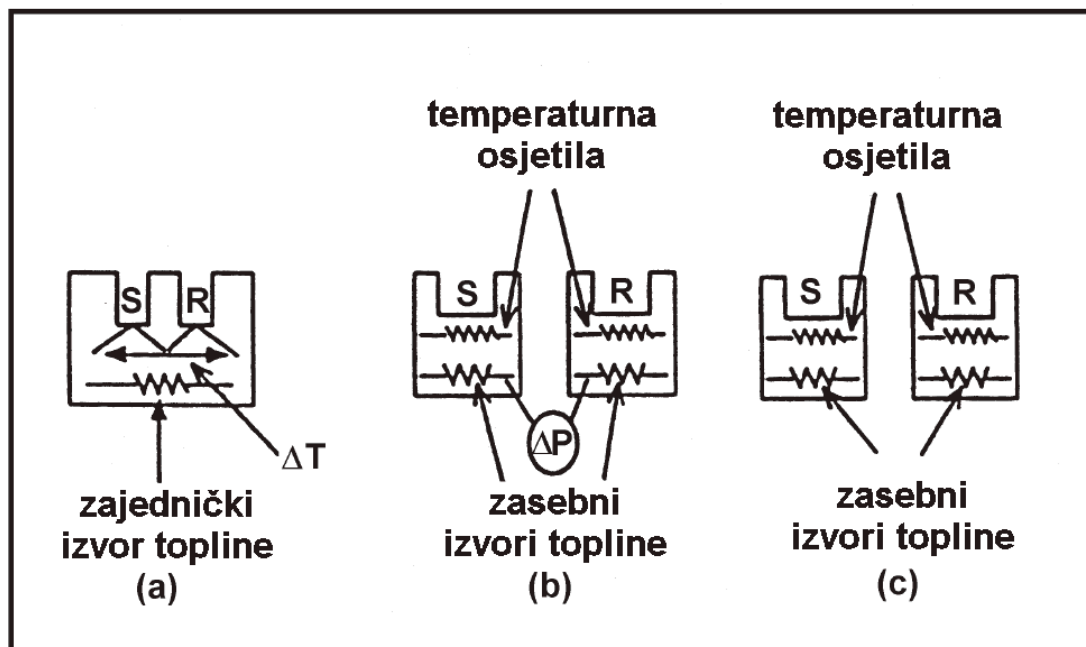
Slika 13 – Shema termovage. (1) peč, (2) zdjelica za uzorak s toplinskim štitovima, (3) dodatna izolacija vage, (4) kućište vage, (5) ulaz inertnog plina



Slika 14 – Primjer TGA krivulje s tri stupnja gubitka mase



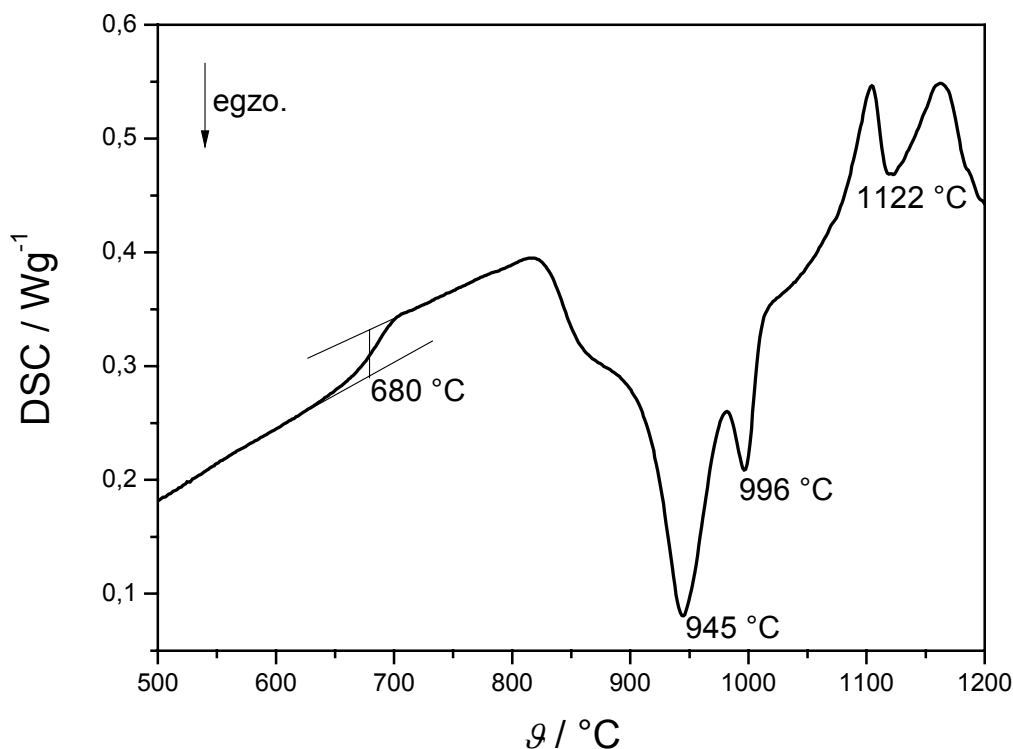
Diferencijalna toplinska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija slične su metode. Obje su *komparativne*, tj. uspoređuju ispitivani uzorak s inernim *referencijskim uzorkom*. Referencijski uzorak ne smije prolaziti kroz fazne promjene (staklište, talište, reakcija) u mjernom temperaturnom području. Stoga se najčešće odabire korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) koji je postojan do  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Kod DTA termoparom se mjeri razlika temperatura između ispitivanog i referencijskog uzorka. Pri tom u ispitivanom uzorku uslijed reakcije dolazi do odstupanja temperature od zadanog temperaturnog programa, što se bilježi kao DTA signal:  $dT/dt$ . DSC instrument pak mjeri snagu,  $dH/dt$ , koja je potrebna da se razlika temperature između ispitivanog i inernog uzorka svede na nulu. DSC instrumenti se po načinu rada dijele na dvije vrste: DSC na principu toplinskog toka (engl. *heat flux*) i DSC na principu kompenzacije snage (engl. *power compensation*). Kod prvih se mjeri toplinski tok između uzoraka koji se javlja zbog temperaturne razlike među njima, dok se kod drugih izravno mjeri razlika snaga grijača koji održavaju uzorke na jednakim temperaturama. Sheme DTA i DSC instrumenta dane su na slici 15.



Slika 15 – Shema instrumenata: (a) DTA, (b) DSC na principu kompenzacije snage i (c) DSC na principu toplinskog toka; S = ispitni uzorak, R = referencijski uzorak

Prednosti su instrumenata na principu toplinskog toka mogućnost rada s većim uzorcima, visoka osjetljivost i mogućnost rada na temperaturama iznad

800 °C. No oni nisu upotrebljivi pri velikim brzinama zagrijavanja. Glavne su prednosti instrumenata na principu kompenzacije snage što ne zahtijevaju kalibraciju, jer se toplina može odrediti izravno iz električne energije dovedene mjernom ili referencijskom uzorku, te što mogu raditi s velikim brzinama zagrijavanja. Mane su im nužnost upotrebe vrlo osjetljive elektronike (koja sprečava primjenu pri temperaturama iznad 800 °C) i iznimna osjetljivost na promjene u okolišu.



Slika 16 – Primjer DSC krivulje uzorka sa staklastim prijelazom pri 680 °C i tri egzotermna maksimuma

DTA i DSC metodom mogu se određivati fizikalne i kemijske promjene uzorka, tj. fazni prijelazi ili reakcije pri kojima dolazi do promjene entalpije. U kombinaciji s TGA metodom omogućavaju i kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka. Kod endotermnih promjena u uzorku DTA bilježi negativan otklon signala pošto uzorak troši vlastitu energiju prilikom reakcije i time njegova temperatura pada u usporedbi s referencijskim uzorkom. DSC, naprotiv, bilježi pozitivan otklon signala jer se uzorku dovodi toplina da bi mu se temperatura održala na jednakoj vrijednosti kao kod referencijskog uzorka. U slučaju egzotermnih promjena otkloni su suprotni. Dogovorno se na grafičkom prikazu egzotermne reakcije prikazuju negativnim vrijednostima, ali to može varirati

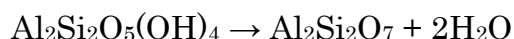
ovisno o instrumentu. Stoga se ta orijentacija redovito dodatno naznačuje. Na slici 16. dan je primjer DSC krivulje s označenim staklištem i nekoliko egzotermnih reakcija. Kod staklišta dolazi do karakterističnog skoka u baznoj liniji kao posljedica promjene toplinskog kapaciteta ispitivanog uzorka. Kao temperatura staklastog prijelaza obično se uzima točka infleksije krivulje.

Kalibracija DSC i DTA instrumenata ključna je ponajprije radi određivanja temperature, a zatim i topline reakcije, pogotovo stoga što intenzitet signala ovisi i o brzini zagrijavanja. Postoje različite metode kalibracije DSC instrumenata, a najpopularnije su one pomoću Jouleova efekta i toplina taljenja. *Jouleov efekt* naziv je za pojavu zagrijavanja otpornika kroz koji teče struja, pri čemu je oslobođena toplina razmjerne jakosti struje. Ta pojava omogućuje jednostavan način kalibracije, postavljanjem električnih grijača na mjesto uzoraka. Usprkos mogućem gubitku topline u žicama grijača, točnost je te kalibracije bolja od 0,2 %. Taljenje vrlo čistih tvari pak omogućuje usporednu kalibraciju temperature i topline reakcije, jer se rabe tvari koje se tale pri dobro definiranim temperaturama i imaju poznatu toplinu taljenja. Preporučljivo je kalibrirati s nekoliko tvari i uz nekoliko različitih brzina zagrijavanja, jer osjetljivost instrumenta osim o temperaturi ovisi i o brzini zagrijavanja. Kako toplinska vodljivost može utjecati na odziv instrumenta, poželjno je da masa tvari koja se rabi za kalibraciju bude što bliža masi uzorka. Glavni je nedostatak toga postupka potreba korištenja više standardnih tvari kod kalibracije širih temperaturnih područja.

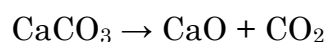
## Vježba 5: Metode toplinske analize

Potrebno je kvantitativno odrediti sastav smjese kaolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),  $\alpha$ -kvarca ( $\text{SiO}_2$ ) i kalcita ( $\text{CaCO}_3$ ) simultanom DSC/TGA analizom, uz korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kao standard, i stalnu brzinu zagrijavanja  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ . Zagrijavanjem smjese redom se odvijaju sljedeće reakcije:

1. oslobađanje adsorbirane vode (određivanje vlage u uzorku),
2. pri  $515,8 \text{ °C}$  kaolinit prelazi u metakaolinit uz gubitak vode:



3. pri  $569,3 \text{ °C}$   $\alpha$ -kvarc se pregrađuje u  $\beta$ -kvarc, bez gubitka mase,
4. pri  $781,2 \text{ °C}$  kalcit se raspada uz gubitak  $\text{CO}_2$ :



5. pri  $971,1 \text{ °C}$  metakaolinit se pregrađuje u aluminijsko-silicijski spinel, bez gubitka mase.

Kvantitativni sastav uzorka može se odrediti iz gubitka mase pri pojedinim reakcijama.

$$w(\text{kaolinit}) =$$

$$w(\text{kalcit}) =$$

$$w(\alpha\text{-kvarc}) =$$

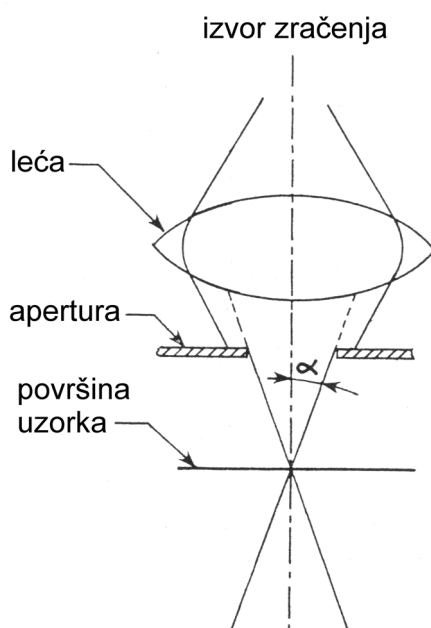
$$w(\text{vlaga}) =$$

### 3. Elektronska mikroskopija

U mikroskopiji osim povećanja bitna je i *razlučivost* ili rezolucija tako dobivene povećane slike. Razlučivost se definira kao razmak između detalja koji se još mogu razlikovati, tj. razlučiti. Ako visoko povećanje nije praćeno izrazitom razlučivošću slike će biti bezvrijedne. Razlučivost svjetlosnih mikroskopa ograničena je valnom duljinom svjetlosti, i definirana je Abbeovom jednadžbom:

$$d = \frac{0,612\lambda}{n \sin \alpha} \quad (22)$$

gdje je  $d$  razlučivost (to bolja što joj je vrijednost niža), 0,612 empirijski utvrđen faktor,  $\lambda$  valna duljina,  $n$  indeks loma medija (za vakuum i zrak 1), a  $\alpha$  *aperturni kut*, kako je prikazano na slici 17. U praksi razlučivost ovisi jedino o valnoj duljini svjetlosti, i bolja je što je valna duljina manja. Da bi se postigla veća povećanja treba dakle upotrebljavati manje valne duljine. Stoga se otkrićem valne prirode stvari počelo raditi na primjeni elektrona kao izvora "svjetlosti" vrlo malih valnih duljina.



Slika 17 – Aperturni kut u mikroskopiji

Valna duljina elektrona definirana je de Broglieovom jednadžbom:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (23)$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina elektrona,  $m$  njegova masa,  $v$  brzina, a  $h$  Planckova konstanta. Prema tome, valna duljina elektrona obratno je proporcionalna njegovoj brzini. Elektroni se ubrzavaju prolaženjem kroz električno polje napona  $U$  i tako postižu kinetičku energiju,  $E_k$ :

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = Ue \quad (24)$$

gdje je  $e$  naboj elektrona, pa se valna duljina elektrona može povezati s tzv. *naponom ubrzanja*,  $U$ , sljedećim izrazom:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mUe}} \quad (25)$$

Primjerice, za napon od 80 kV valna duljina elektrona je 4,2 pm, a za 200 kV 2,5 pm. Tako se primjenom elektrona mjesto svjetlosti razlučivost mikroskopa poboljšala do razine desetine nanometra, drugim riječima do razine atoma. Teorijski bi razlučivost mogla biti i 100 puta bolja, no zbog većih optičkih pogrešaka elektromagnetskih leća mora se rabiti manja apertura čime se smanjuje razlučivost.

Prema tome stvaraju li sliku elektroni koji prolaze kroz uzorak ili pak oni koji se odbijaju od njegove površine, razlikuju se *transmisijski* i *skenirajući* elektronski mikroskopi (TEM i SEM).

### 3.1. Transmisijski elektronski mikroskop

TEM daje sliku unutarnje građe tvari, ali kako se radi na vrlo tankim uzorcima ne može se dobiti dubinska slika. Primjena elektronske mikroskopije u proučavanju materijala napokon je omogućila izravno promatranje pojava koje su dotad bile samo teorijski opisane ili neizravno dokazivane: defekata rešetke, uklopaka druge faze, granica zrna i sl.

Klasični TEM omogućuje povećanja od oko 200 000 puta. Razlučivost koja se može postići ovisi o kontrastu, a viša je kad se razlučuju dvije usporedne linije nego dvije točke. To omogućuje izravno promatranje ekvidistantnih ploha kristalnih rešetaka. Kontrast nije posljedica apsorpcije kao u svjetlosnoj mikroskopiji, već raspršenja elektrona na atomima uzorka. Kako atomi više atomske mase jače raspršuju elektrone, manje njih prolazi kroz otvor *zaslona* ili

blende, pa su ta područja slike tamnija. Tako se uporabom užih objektnih zaslona postiže bolji kontrast, ali istodobno cijela slika postaje tamnija, jer se propušta manje ukupne "svjetlosti". Isti utjecaj na kontrast i ukupno osvjetljenje slike ima i smanjivanje napona ubrzanja pri radu. Kontrast na slici posljedica je i različite debljine uzorka, jer se elektroni znatnije raspršuju ako moraju prolaziti kroz deblji sloj.

Elektroni se difraktiraju na kristaličnim uzorcima jednako kao i rendgensko zračenje, što omogućuje difrakcijsku analizu uzoraka na potpuno istim postavkama. U kristaličnim uzorcima kontrast između različitih zrna mijenja se zakretanjem uzorka, da bi se kut zakrenutosti pojedinog zrna poklopio s pozitivnom interferencijom difraktiranih elektrona. Kako su kutovi difrakcije zbog male valne duljine elektrona vrlo mali, dovoljno je zakrenuti uzorak za nekoliko stupnjeva. Ta pojava omogućuje i snimanje uzoraka u *tamnom polju*: na difrakcijskoj slici odabere se i centrira difrakcijski maksimum koji odgovara određenoj orijentaciji kristala. Tada se na slici kao svijetli vide samo kristali koji su te orijentacije, tj. na kojima nastaje pozitivna interferencija upadnog elektronskog snopa.

Kod TEM-a najzahtjevniji dio rada je priprava je uzoraka, koji ne smiju biti deblji od 200 nm da bi elektroni mogli proći kroz njih. To je vjerojatno najsloženiji i vremenski najzahtjevniji dio postupka u elektronskoj mikroskopiji. Tako mikroskopi mogu stajati neiskorišteni ili ne rade kako valja zbog neodgovarajuće opreme za pripravu uzoraka.

### *3.2. Skenirajući elektronski mikroskop*

SEM rabi fokusirani snop elektrona visoke energije koji sustavno prelazi preko površine uzorka. Pritom međudjelovanjem s uzorkom nastaju *sekundarni elektroni* nižih energija koji se detektiraju i prikazuju na ekranu koji radi poput televizora. Iscrtavanje slike na katodnoj cijevi ekrana sinkronizirano je s prelaženjem snopa preko uzorka, pa povećanje ovisi o površini uzorka koja se skenira. Elektroni s dijela uzorka koji je okrenut od detektora djelomično su zaklonjeni samim uzorkom, tako da je ta površina tamnija od one okrenute detektoru. Prema tome, dobivena slika predmeta prividno je osvjetljena iz

smjera detektora. Kako su sekundarni elektroni nižih energija, uzorak lako resorbira sve osim onih koji dolaze s površine, pa SEM daje izvrsnu sliku površine, ali isključivo nje. Obratno od TEM-a, kod SEM-a atomi veće atomske mase daju više sekundarnih elektrona pa time i svjetliju sliku. Kontrast dodatno pojačava izraženija emisija elektrona s vrhova i rubova uzorka te s kosih površina koje daju razmjerno više elektrona. Osim vrlo dobre razlučivosti, prednost je SEM-a velika *dubina polja* (tj. područja u kojem je predmet u fokusu) pri svim povećanjima. Zahvaljujući malom aperturnom kutu ona je nekoliko puta veća nego u optičkoj mikroskopiji.

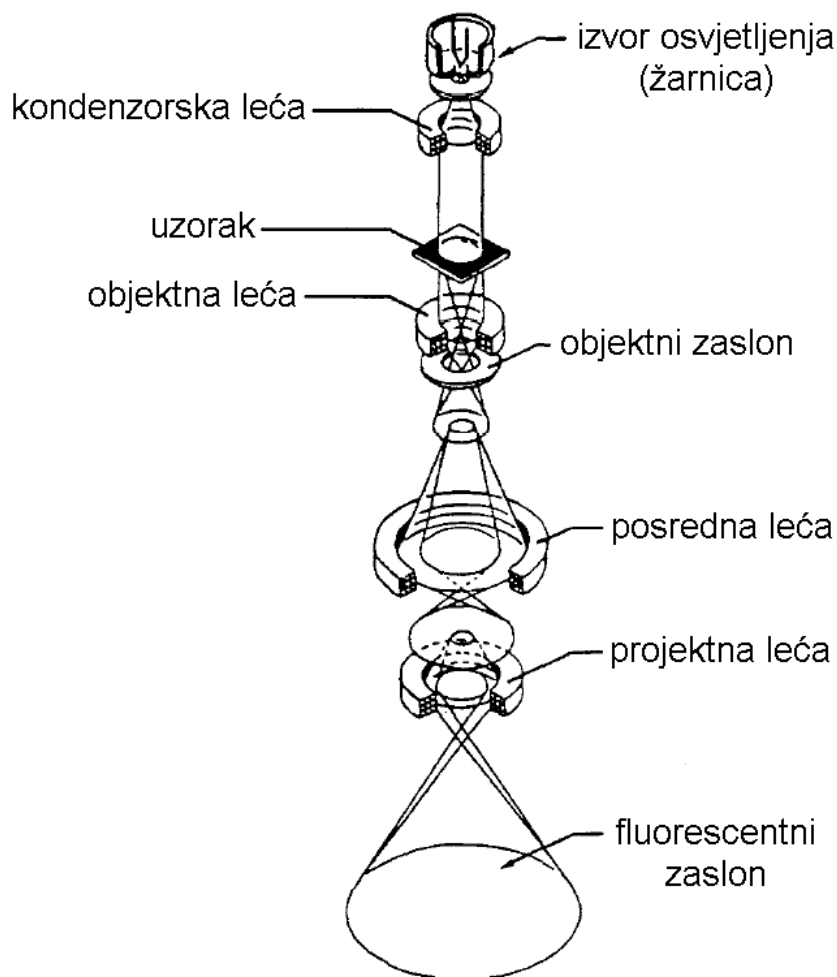
### *3.3. Izvedba elektronskog mikroskopa*

U mikroskopu, izvor elektronskog snopa je *žarnica*, katoda od volframa, koja se nalazi na vrhu kolone mikroskopa. Kad se na katodu narine napon ubrzanja, oslobađaju se elektroni čija je brzina, pa time i valna duljina, određena tim naponom. Povećanjem struje koja teče kroz katodu povećat će se i količina emitiranih elektrona, no samo do određene granice, *struje zasićenja* pri kojoj se dobiva optimalan omjer količine elektrona prema struji. Dok je za TEM poželjan što veći napon (do 200 kV) da bi elektroni lakše prolazili kroz uzorak, za SEM preveliki napon šteti razlučivanju površine upravo zbog prejakog prodiranja u dubinu uzorka. Stoga se za SEM rabe manji naponi od 1 do 50 kV. Da bi se postiglo bolje i usredotočenije osvjetljenje te bolja monokromatičnost elektronskog snopa, rabe se katode od lantanskog heksaborida, LaB<sub>6</sub>. Te katode traže vrlo visoki vakuum koji se postiže tek ionskim pumpama, a ni izrada monokristala LaB<sub>6</sub> nije jednostavna. I volfram i LaB<sub>6</sub> *termionski* su izvori iz kojih se elektroni oslobađaju zagrijavanjem. Postoje još i "hladni" izvori *emisijom polja*, kod kojih se elektroni oslobađaju iz precizno orijentiranog kristala volframa pomoću električnog polja. Ti izvori emitiraju s još manjeg područja, pa se time postiže bolja razlučivost i dubina polja kod SEM-a.

Optički sustav u TEM-u (slika 18) odgovara onom klasičnih mikroskopa i sastoji se od tri glavne leće: kondenzorske kojom se regulira širina pa time i intenzitet snopa, objektne kojom se fokusira snop na uzorak i projektne kojom se dobiva konačno povećanje slike. Moderni TEM obično ima dvije kondenzorske



leće, od kojih jedna služi za ograničenje područja uzorka koje snop osvjetljuje da bi se smanjio utjecaj snopa na uzorak i moguća oštećenja. Objektne leće obuhvaćaju uzorak i najvažnija je od svih leća, jer njezina optička pogreška određuje granice razlučivosti instrumenta. Kako je riječ o elektromagnetskoj leći, magnetsko polje u blizini uzorka prilično je jako. To ograničava primjenjivost TEM-a u proučavanju magnetskih materijala, posebno ako je potrebna visoka razlučivost. Sklop projektnih leća koje se nalaze ispod uzorka služi isključivo postizanju različitih stupnjeva povećanja. U SEM-u nije potrebna projektna leća, jer sliku daju odbijeni elektroni.



Slika 18 – Optički sustav transmisijskog elektronskog mikroskopa

Zaslone se također dijele na kondenzorske, objektne i projektne. Oni služe za ograničavanje snopa elektrona, te povećanje kontrasta i dubine vidnog polja. Kod SEM-a objektne zasloni služe za smanjenje optičke pogreške leće. Manji

otvori zaslona daju bolji kontrast i dubinu polja, ali smanjuju osvjetljenje uzorka. Dubina polja u SEM-u može se poboljšati i udaljivanjem uzorka od objektne leće, ali time se smanjuje razlučivost.

Objekte vrste elektronskih mikroskopa moraju raditi u vakuumu, da ne bi izgorjela vrela žarnica i da elektroni mogu slobodno prolaziti kroz kolonu mikroskopa. U suprotnom došlo bi do njihovog raspršenja sudaranjem s molekulama zraka, pa bi im prosječni slobodni put bio kraći od duljine kolone. Vakuum također pomaže održavanju čistoće kolone, a time i dobre fokusiranosti snopa. Naime, vlaga iz zraka može izazvati koroziju, a eventualna prašina može blokirati snop ili se nabiti pa ga svojim utjecajem otklanjati. Vakuum se postiže spregom mehaničkih rotacijskih pumpi s difuzijskim pumpama. Rotacijske pumpe spuštaju tlak zraka do niskog vakuuma na kojemu mogu raditi difuzijske pumpe, koje onda stvaraju pravi vakuum. Ako je potreban još veći vakuum, rabe se ionske pumpe.

## Literatura:

Ivan Filipović i Stjepan Lipanović, *Opća i anorganska kemija I dio – opća kemija*, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

Aleksandar Bezjak, *Cement* 7(2) (1963) 51; *Cement* 7(4) (1963) 147.

Harald Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. preradeno izdanje, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1987.

Christopher Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, 1997.

J. B. Bindell: *SEM: scanning electron microscopy*, i K. E. Sickafus: *TEM: transmission electron microscopy*, u *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, Ur: C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1992