

Eksperimentalne tehnike u fizici

istraživački smjer, 3. godina

Sadržaj

1. Uvod
2. Planiranje znanstvenog istraživanja: proučavanje literature
3. Dizajn eksperimenta
4. Pregled eksperimentalne instrumentacije
5. Odabrane eksperimentalne tehnike

Zbog čega nam trebaju
eksperimenti u fizici?

Znanstvena metoda

- Mo Di (Mozi), Kina, ~ 400. g. BC:
- Ljudi mogu utjecati na okolnosti i smjer života, i to na način da:
- koriste osjetila da **promatraju** svijet
- prosuđuju objekte i događaje prema uzrocima, funkcijama i povijesnim osnovama

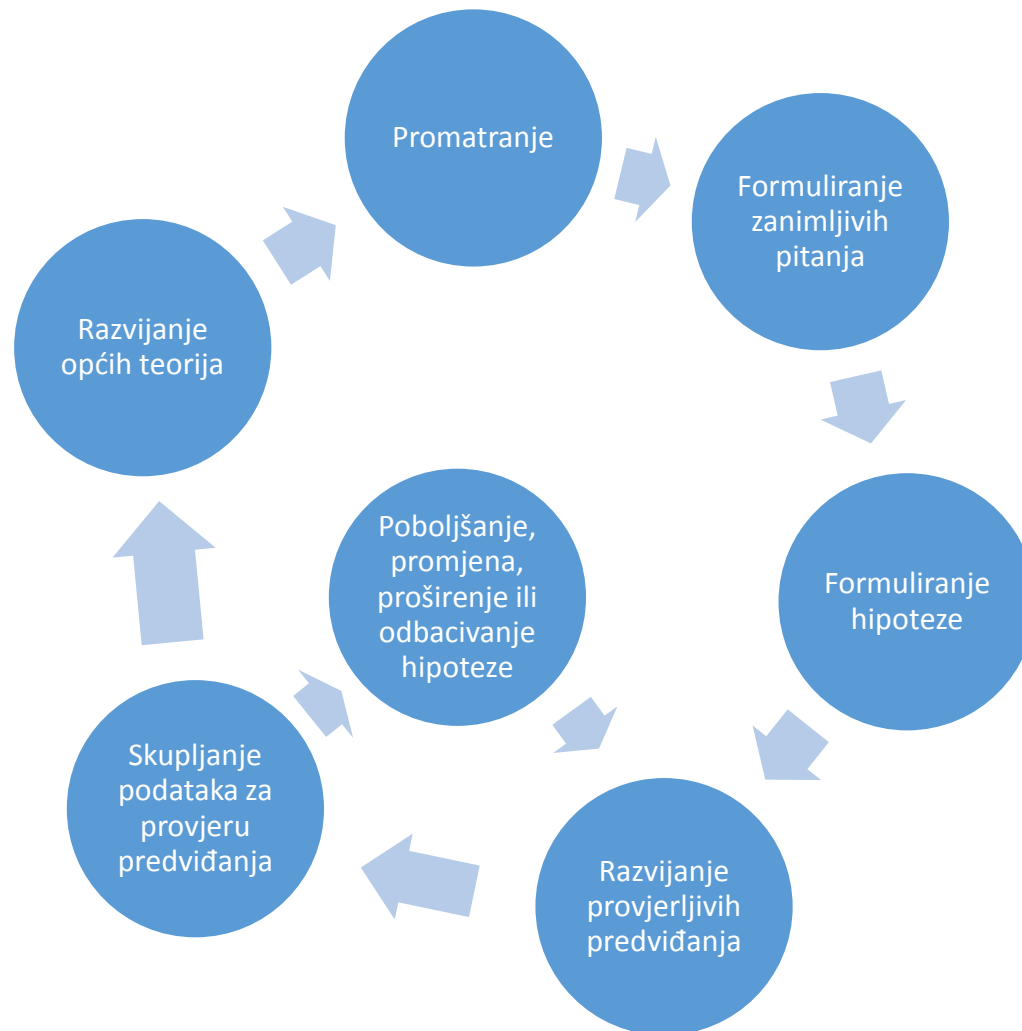
Znanstvena metoda

- Ibn al-Ḥaytham (Alhazen), Irak, Egipat ~ 1000. g.:
- Znanstvena hipoteza mora biti **potvrđena eksperimentom** baziranim na provjerljivim procedurama ili matematičkim dokazima
- „Zadaća onoga tko proučava znanstveni tekst, ako mu je cilj da spozna istinu, da bude neprijatelj onoga što čita i da to napada sa svih strana. Također, treba sumnjati na sebe dok vrši to kritičko čitanje, kako bi izbjegao upadanje u predrasude ili pristranost.”

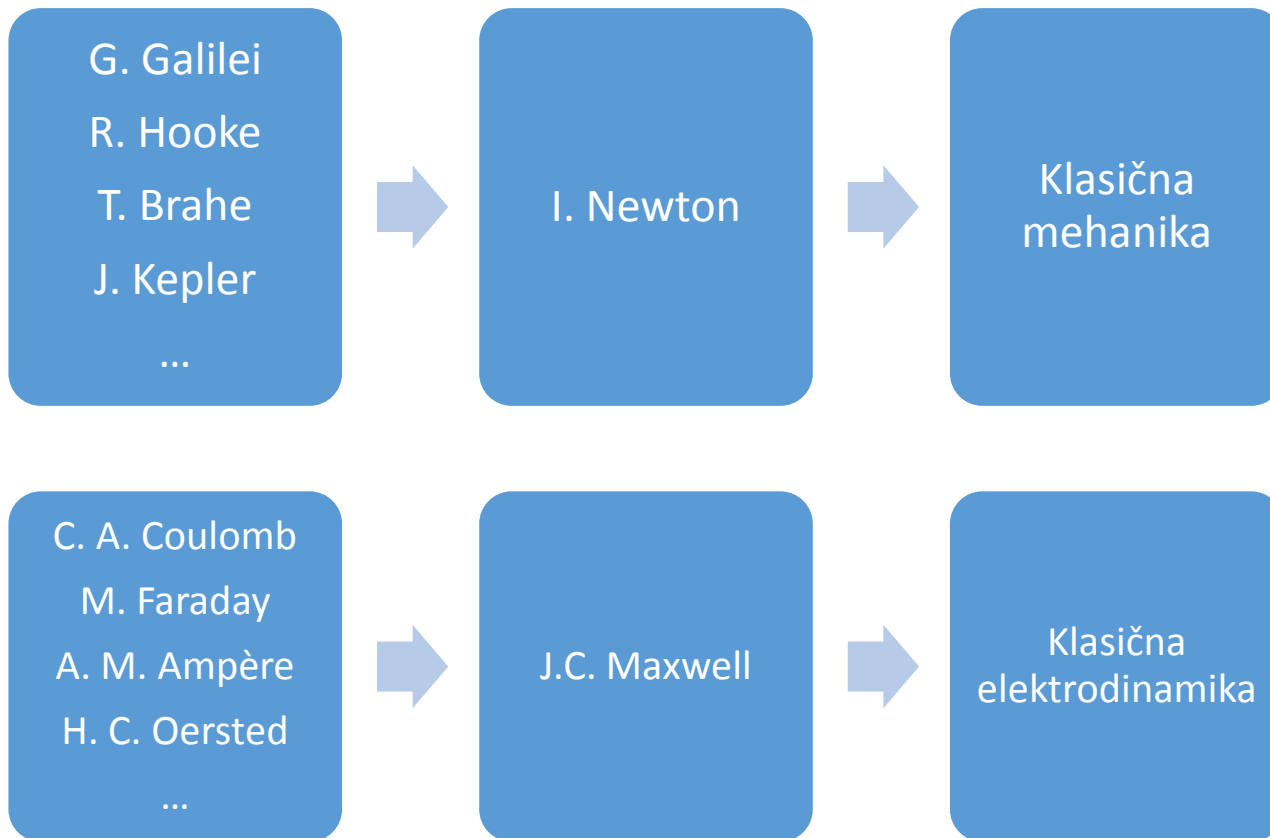
Znanstvena metoda

- J. Liebing (~1850. g.):
- „Razvoj kulture, tj. proširenje čovjekove duhovne domene, ovisi o razvoju pronalazaka koji određuju napredak civilizacije. **O svijetu saznajemo najviše opažanjem i vršenjem eksperimenata.** Stoga, što znamo prirodi, ovisi o onome što možemo učiniti, a to ovisi o uređajima kojima raspolažemo, materijalima kojima raspolažemo za gradnju uređaja i vještini kojom koristimo te uređaje.”

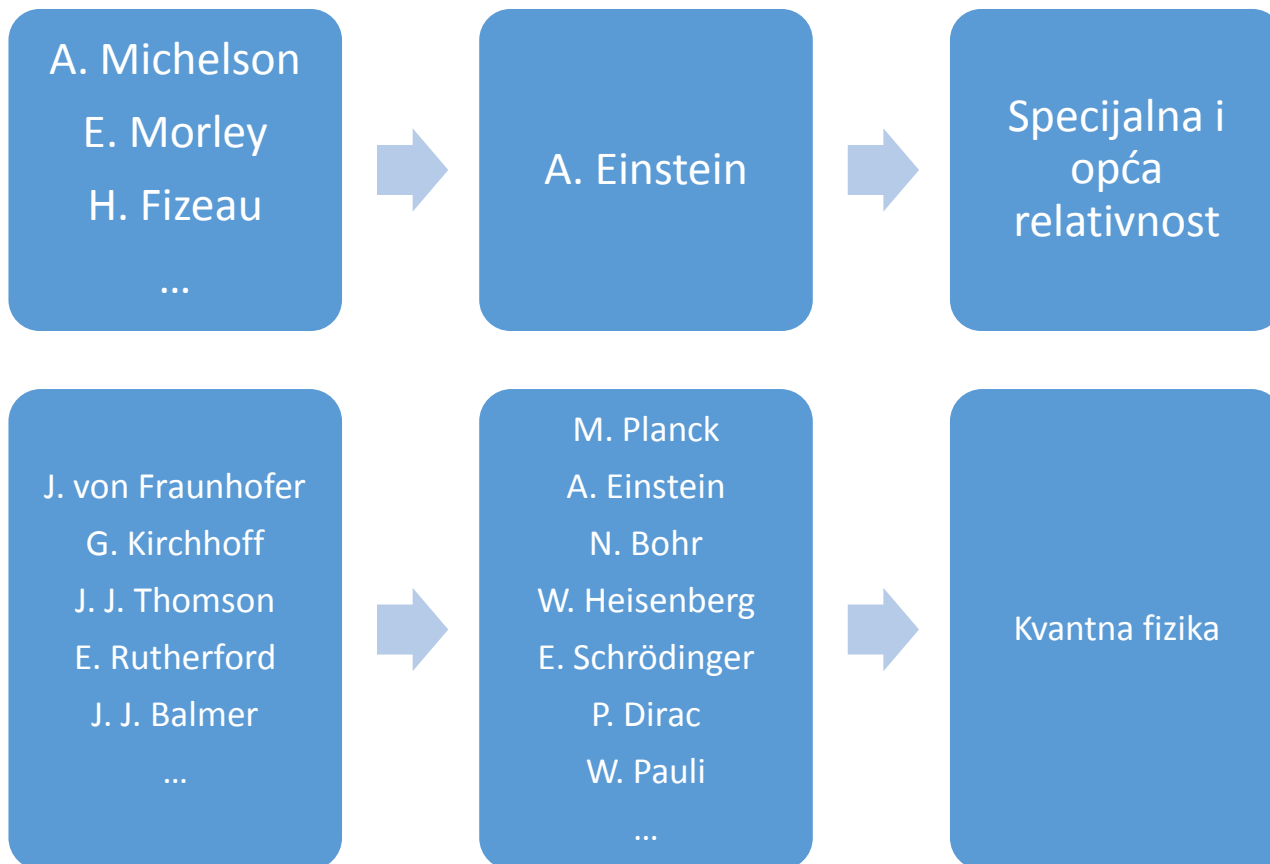
Znanstvena metoda



Nastanak općih teorija



Nastanak općih teorija



Dugo očekivane potvrde hipoteza

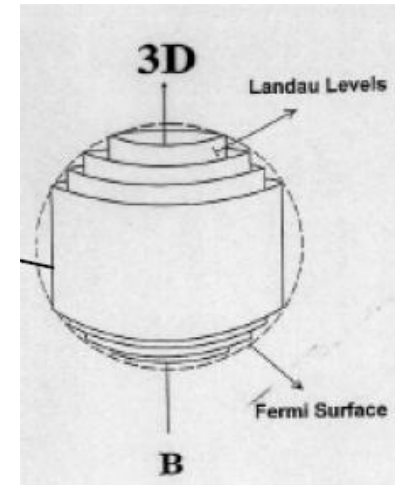
- Higgsov boson:
 - P. Higgs predložio mehanizam 1964. g.
 - LHC: potvrđeno (uvjetno) 2013. g.
- Gravitacijski valovi:
 - predviđeno općom teorijom relativnosti A. Einsteina 1916. g.
 - LIGO: potvrđeno 2016. g.

Zašto nam treba laboratorij

- laboratorij je mjesto u kojem možemo kontrolirati parametre
- možemo eliminirati neželjene utjecaje
- proučavamo samo ovisnost neke fizikalne veličine o **samo jednoj varijabli**, dok su svi drugi parametri **konstantni**

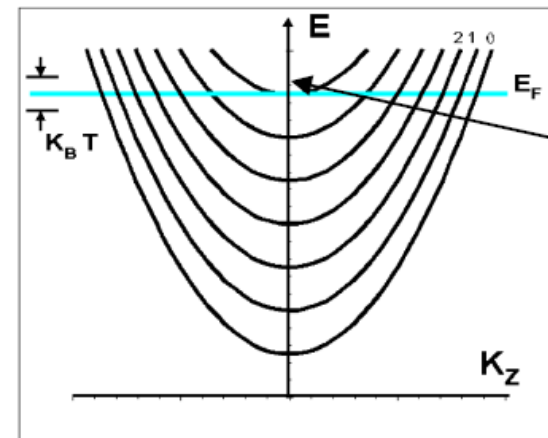
Primjer: niskotemperaturna fizika:

- Na niskim temperaturama smanjuju se termalna gibanja
- iščezavaju fononi
- „vidi se” kvantna priroda



$$H = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$H = \sum_n n\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \quad \omega_c = eB/m_H$$



Laboratorij fizike čvrstog stanja

Proizvodnja uzorka materijala koji se koriste u fizikalnim mjerenjima u laboratoriju fizike čvrstog stanja

Sinteza uzoraka je kao kuhanje” svi načelno znamo recept dok rezultati sinteze ovisi o iskustvu poznavanje recepta je nužno potrebno ali neće nam pomoći bez potrebnog eksperimentiranja, poznavanja primijenjene kemije i poboljšavanja sinteze u eksperimentalnom ponavljanu recepta sinteze i stjecanja iskustva

Materijali koje proučavamo u fizici čvrstog stanja

PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

1 1 1.008 H																	2 4.003 He
3 6.941 Li	4 9.012 Be											5 10.81 B	6 12.01 C	7 14.01 N	8 16.00 O	9 19.00 F	10 20.18 Ne
11 22.99 Na	12 24.30 Mg	← VIII →								13 26.98 Al	14 28.09 Si	15 30.97 P	16 32.07 S	17 35.05 Cl	18 39.95 Ar		
19 39.10 K	20 40.08 Ca	21 44.96 Sc	22 47.87 Ti	23 50.94 V	24 52.00 Cr	25 54.94 Mn	26 55.85 Fe	27 58.93 Co	28 58.69 Ni	29 63.55 Cu	30 65.39 Zn	31 69.72 Ga	32 72.61 Ge	33 74.92 As	34 78.96 Se	35 79.90 Br	36 83.80 Kr
37 85.47 Rb	38 87.62 Sr	39 88.91 Y	40 91.22 Zr	41 92.91 Nb	42 95.94 Mo	43 98.91 Tc	44 101.1 Ru	45 102.9 Rh	46 106.4 Pd	47 107.9 Ag	48 112.4 Cd	49 118.8 In	50 118.7 Sn	51 121.8 Sb	52 127.6 Te	53 126.9 I	54 131.3 Xe
55 123.9 Cs	56 137.3 Ba	La-Lu	72 178.5 Hf	73 188.9 Ta	74 183.8 W	75 186.2 Re	76 190.2 Os	77 192.2 Ir	78 195.1 Pt	79 197.0 Au	80 200.6 Hg	81 204.4 Tl	82 207.2 Pb	83 209.0 Bi	84 210.0 Po	85 210.0 At	86 222.0 Rn
87 223.0 Fr	88 226.0 Ra	Ac-Lr	104 Db	105 Jl	106 Rf	107 Bh	108 Hn	109 Mt	110 Uun	111 Uuu							

← s → ← d → ← p →

LANTANIDI
4f-orbitale

57 138.9 La	58 140.1 Ce	59 140.9 Pr	60 144.2 Nd	61 146.9 Pm	62 150.4 Sm	63 152.0 Eu	64 157.2 Gd	65 158.9 Tb	66 162.5 Dy	67 164.9 Ho	68 167.3 Er	69 168.9 Tm	70 173.0 Yb	71 175.0 Lu
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

AKTINIDI
5f-orbitale

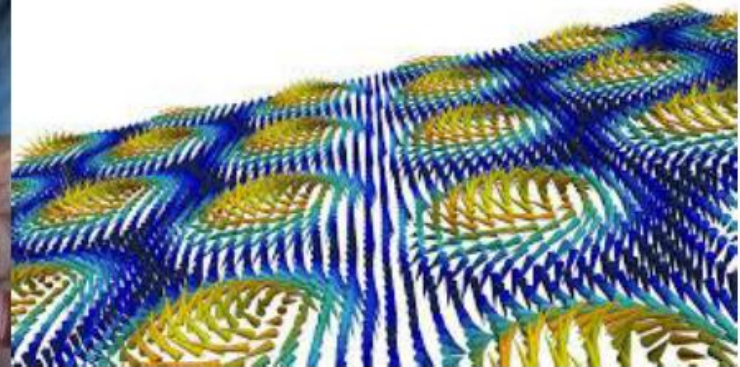
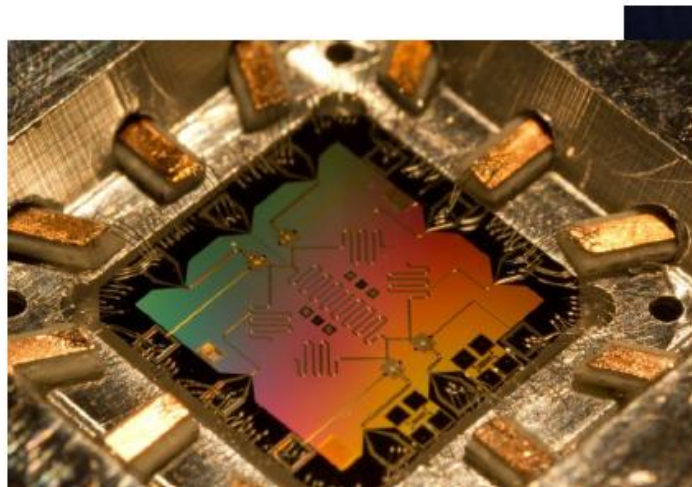
89 227.0 Ac	90 232.0 Th	91 231.0 Pa	92 238.0 U	93 237.0 Np	94 239.1 Pu	95 241.1 Am	96 244.1 Cm	97 249.1 Bk	98 252.1 Cf	99 252.1 Es	100 257.1 Fm	101 258.1 Md	102 259.1 No	103 262.1 Lr
-------------------	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

← f →

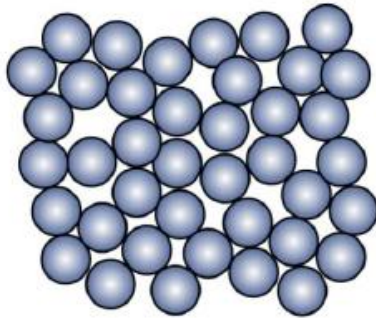
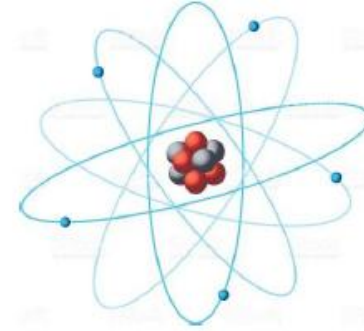
Kako uzgojiti kristale?

- U fizici se stalno traga za novim materijalima zanimljivih svojstava → otkrivanje nove fizike i tehnološka primjena.

Kako napraviti uzorke novih materijala i pripremiti ih za fizikalna mjerenja?



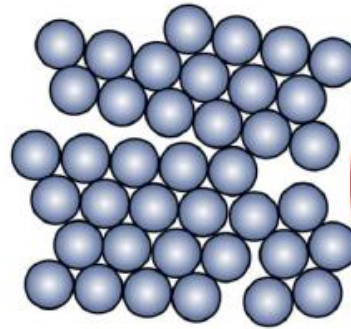
Struktura čvrstih tvari



Amorfna



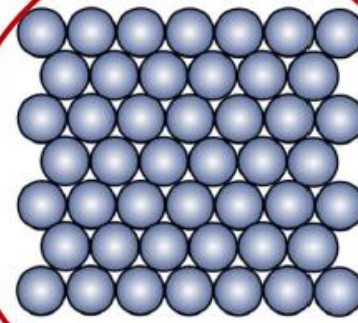
Nasumično raspoređeni atomi.



Polikristalna



Sitna zrna u kojima su atomi periodički složeni.

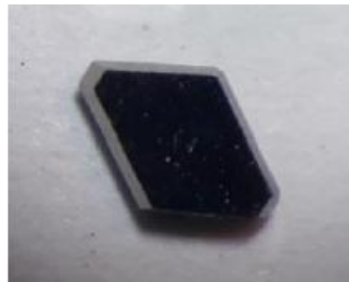


Kristalna



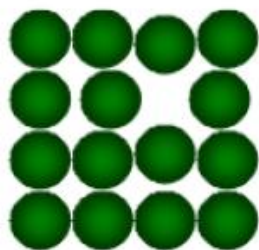
Svi atomi su složeni u periodičku rešetku.

kristalni uzorak → makroskopski komad materijala kristalne strukture.

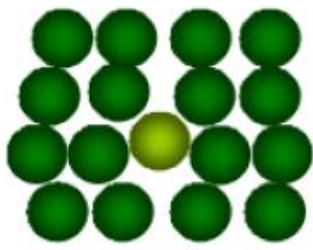


Struktura čvrstih tvari

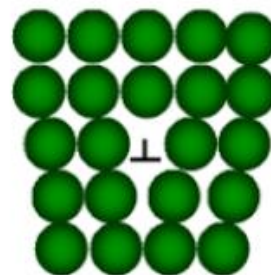
- Ne postoje savršeni kristali → defekti u kristalnoj strukturi!



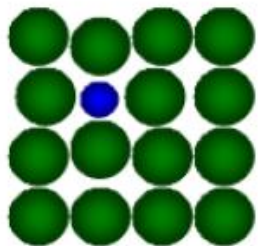
Praznina



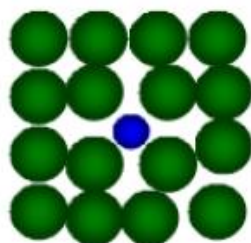
Intersticijski atom



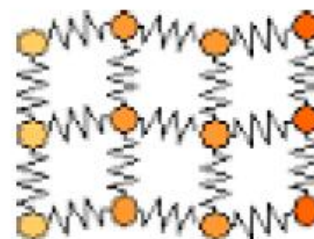
Linijski defekt



Regularna nečistoća



Intersticijska nečistoća

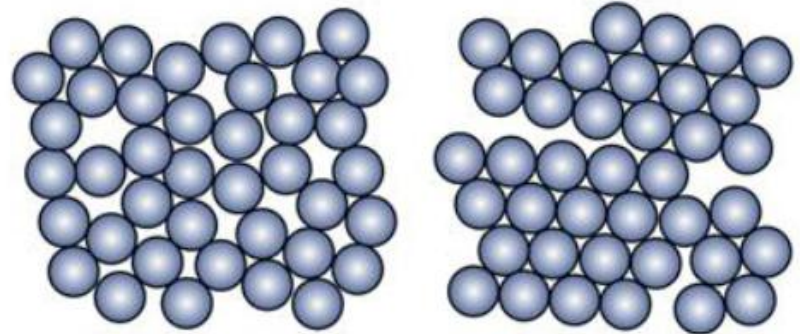


Vibracije rešetke

Želimo kristalni uzorak sa što manje defekata.

Sinteza uzoraka

- Jako čisti kemijski elementi (99.9999%)



Sinteza uzoraka

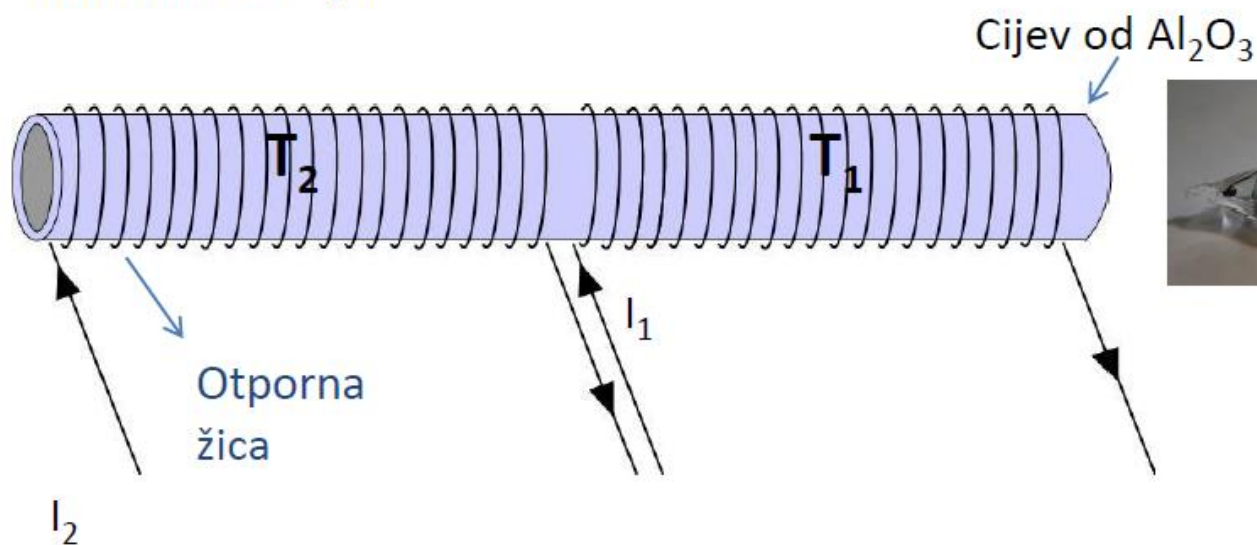
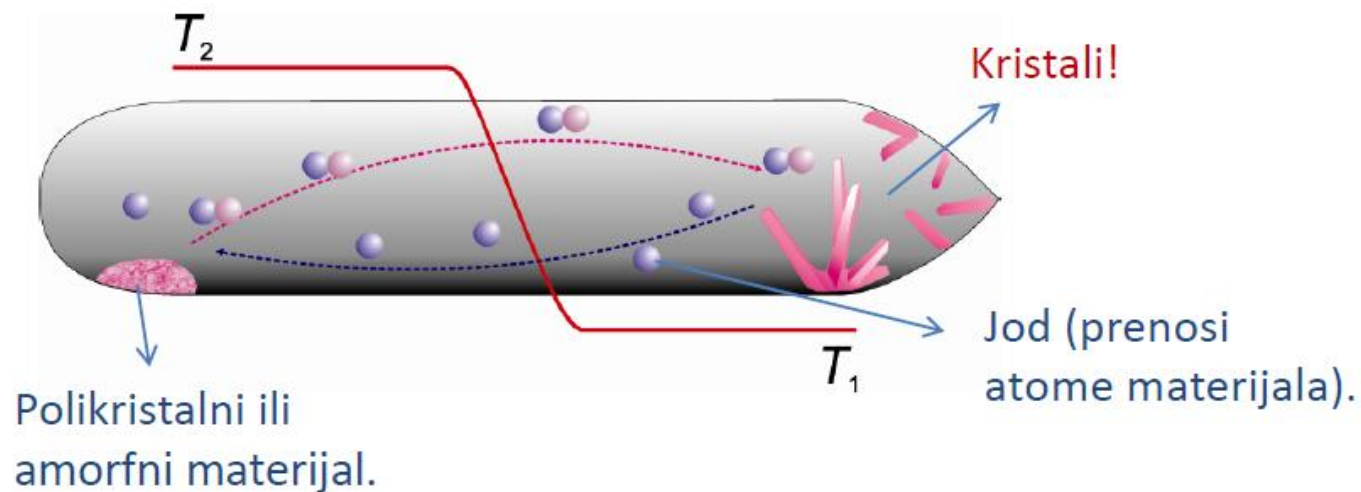
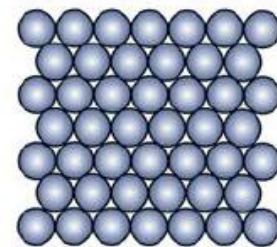
- Elementi se zatvaraju u kvarcnu (SiO_2) ampulu. Unutar ampule je visoki vakuum (10^{-6} mbar)



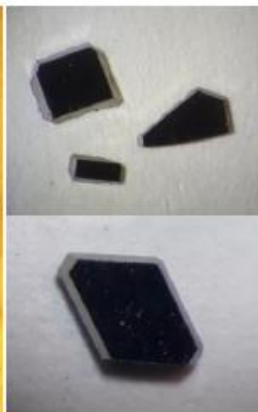
Zataljivanje ampule .

Plamen mješavine vodika i kisika.

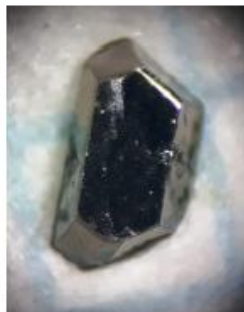
Kako kristal raste?



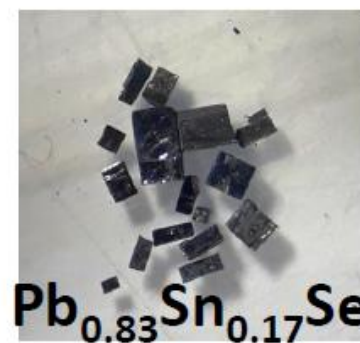
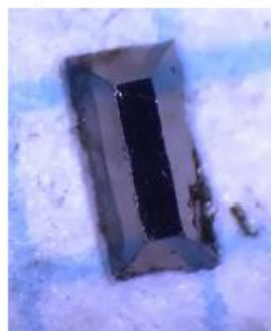
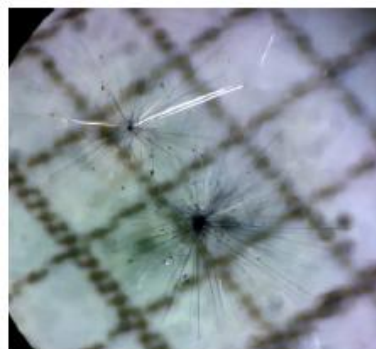
Kristali



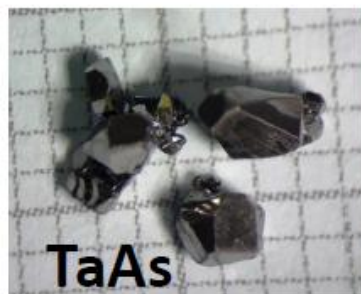
Cd_3As_2



BiSbTeSe_2



$\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Se}$



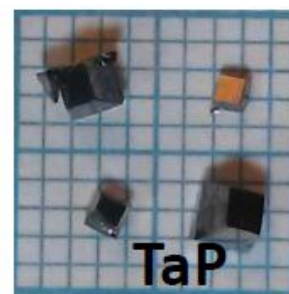
TaAs



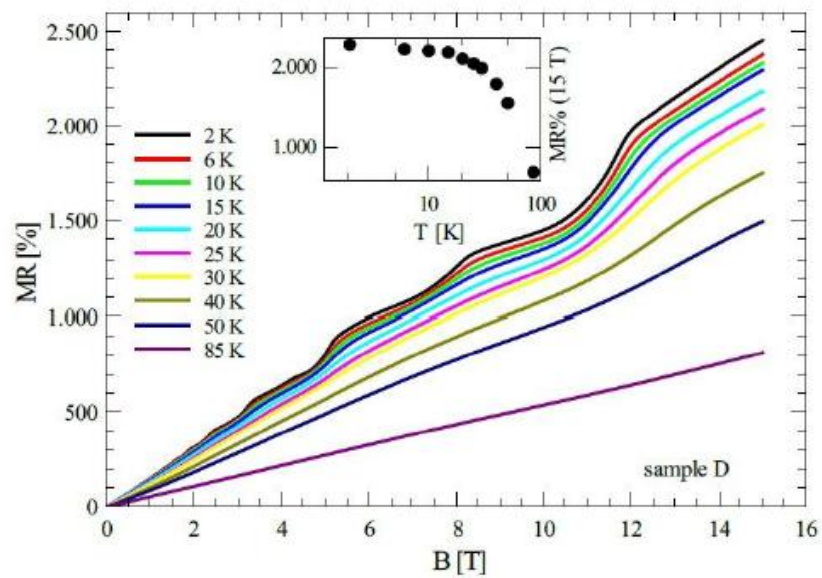
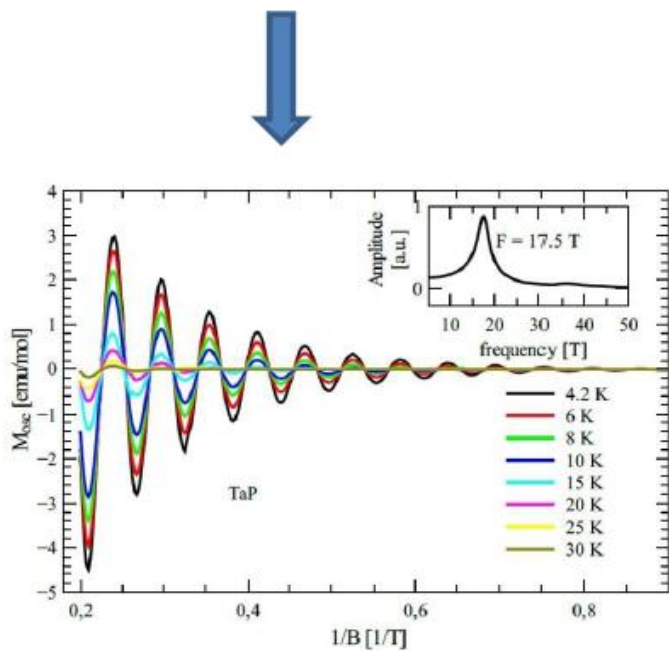
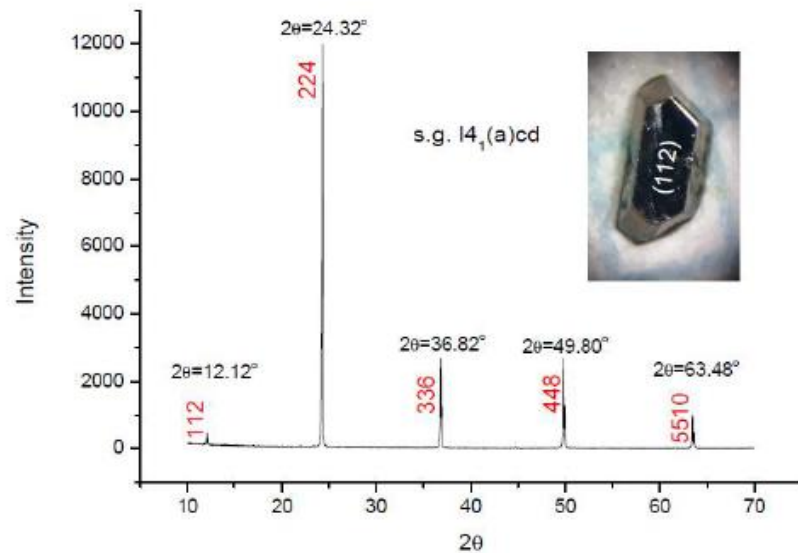
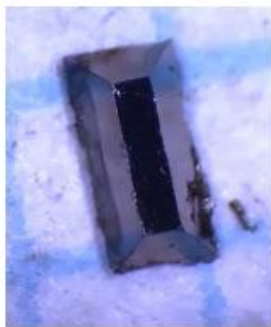
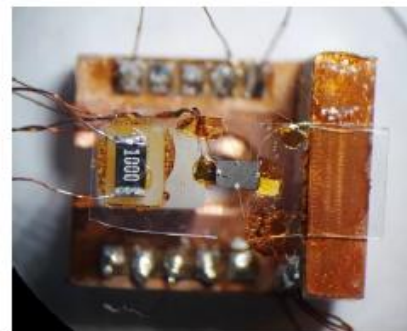
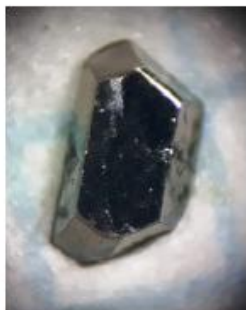
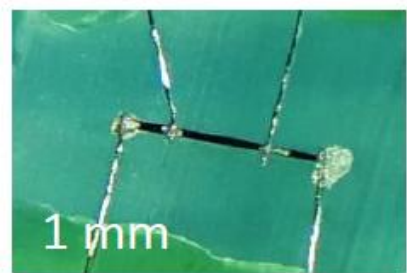
NbP



ZrSiS



TaP



Metali, legure i intermetalni spojevi

Metali: **Zr, Ni, Bi, Sb**

Legure: Sn/Pb= 63/37 -"lem"

Smjesa dva ili više metala

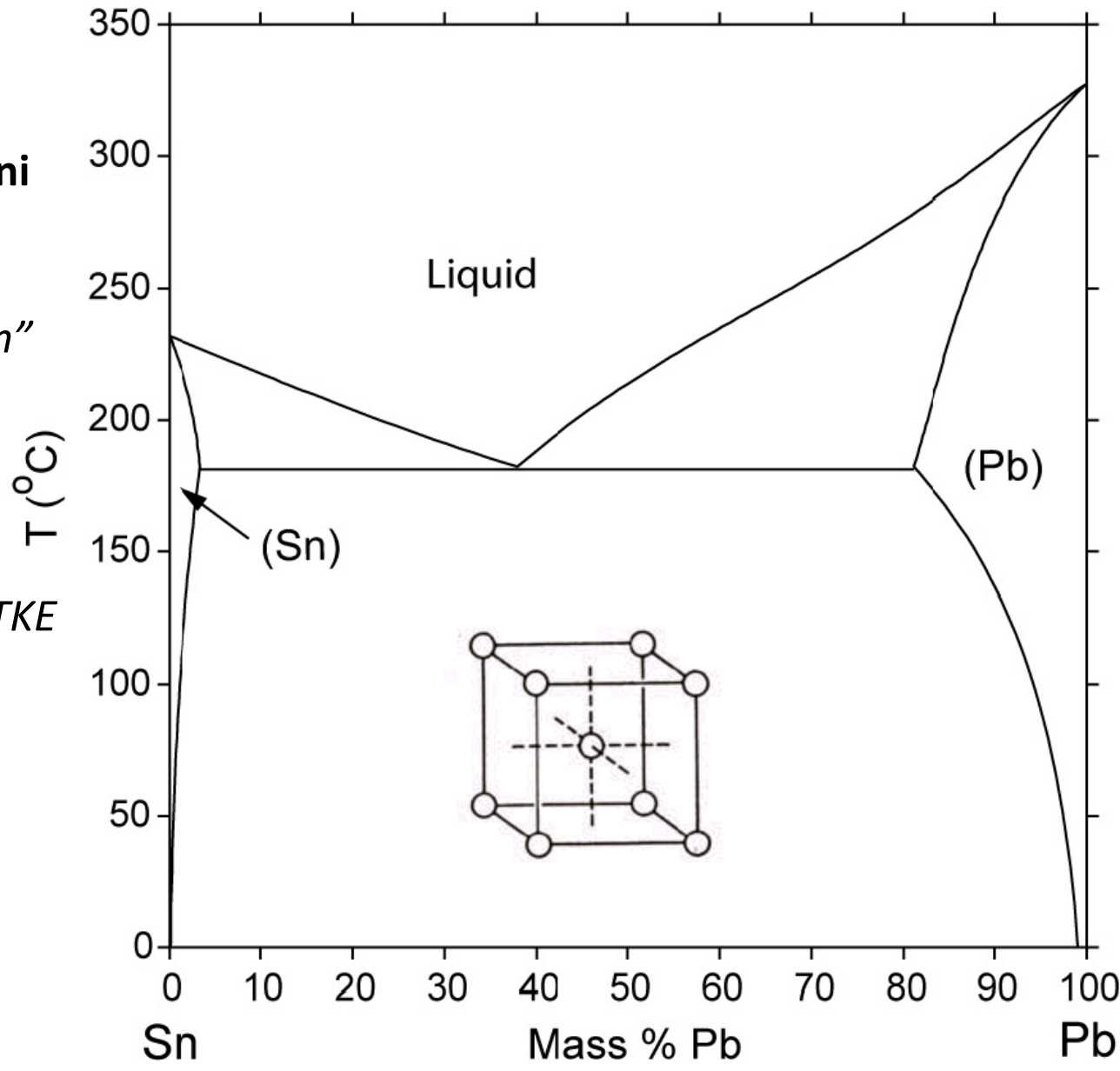
KRISTALNA REŠETKA

ATOMI NASUMIČNO

„random” ZAUZIMAJU

ČVORIŠTA KRISTALNE REŠETKE

„SOLID SOLUTION”



METODE SINTEZE POLIKRISTALA

Solid-state reaction” Rast kristala iz čvrste faze

Kristali se stvaraju bez taljenja konstituenata. Dobiveni uzorci su vrlo homogeni.

Pogodno za materijal s vrlo visokom temperaturom taljenja

Veličina kristala je u mikrometrima!

Pogodan za sintezu supravodiča



Miješanje elemenata



Zagrijavanje + sinteriranje



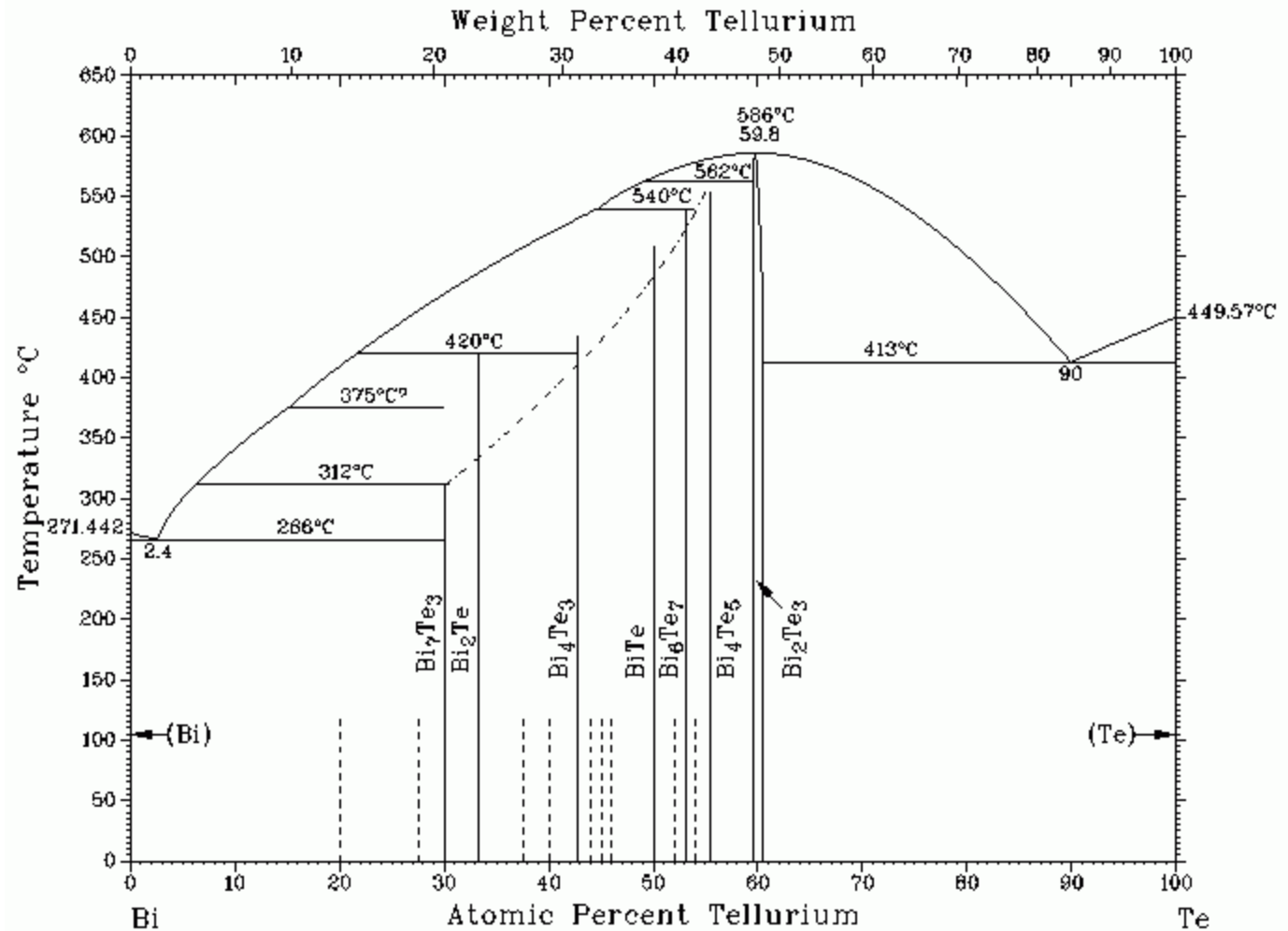
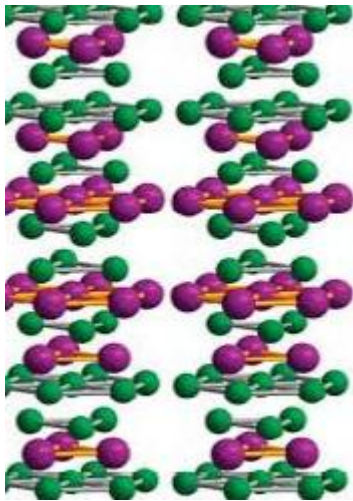
Mljevenje elemenata
kugličnim mlinom

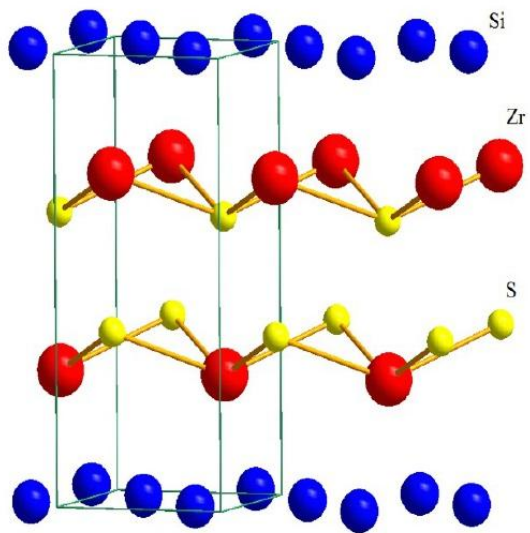
Inter.met. spojevi: Bi-Te

STOHIOMETRIJSKI SPOJEVI

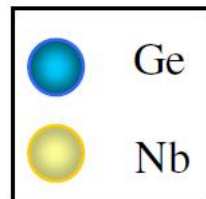
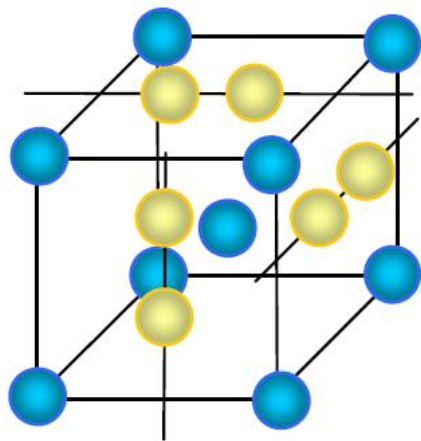
Dva ili više metala

Atomi imaju dobro definirane pozicije
na čvorovima kristalne rešetke

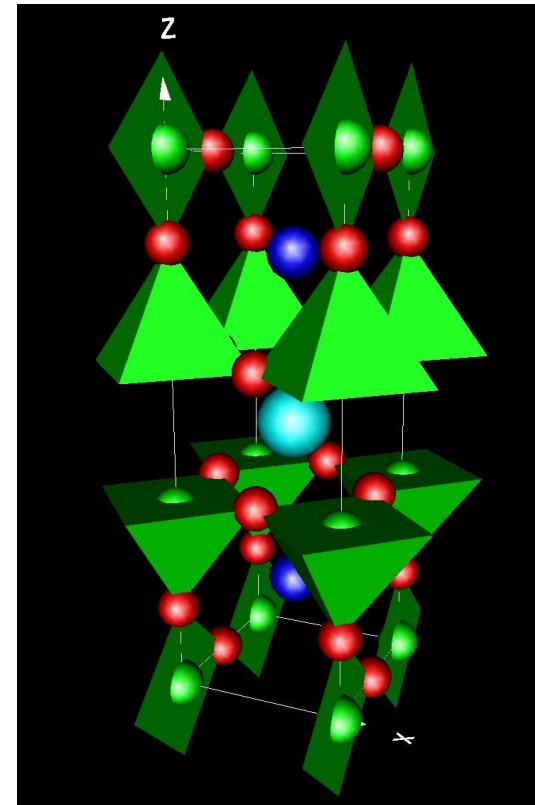




Kristalna struktura ZrSiS
topološkog izolatora.

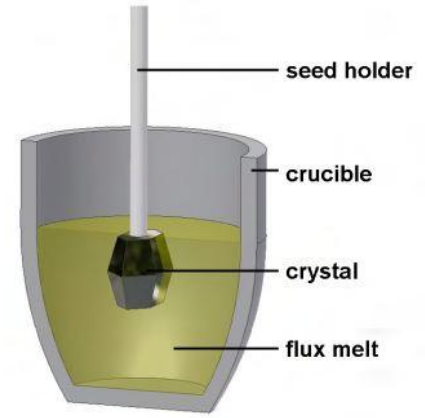


YBCO visoko temperaturni supravodič $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

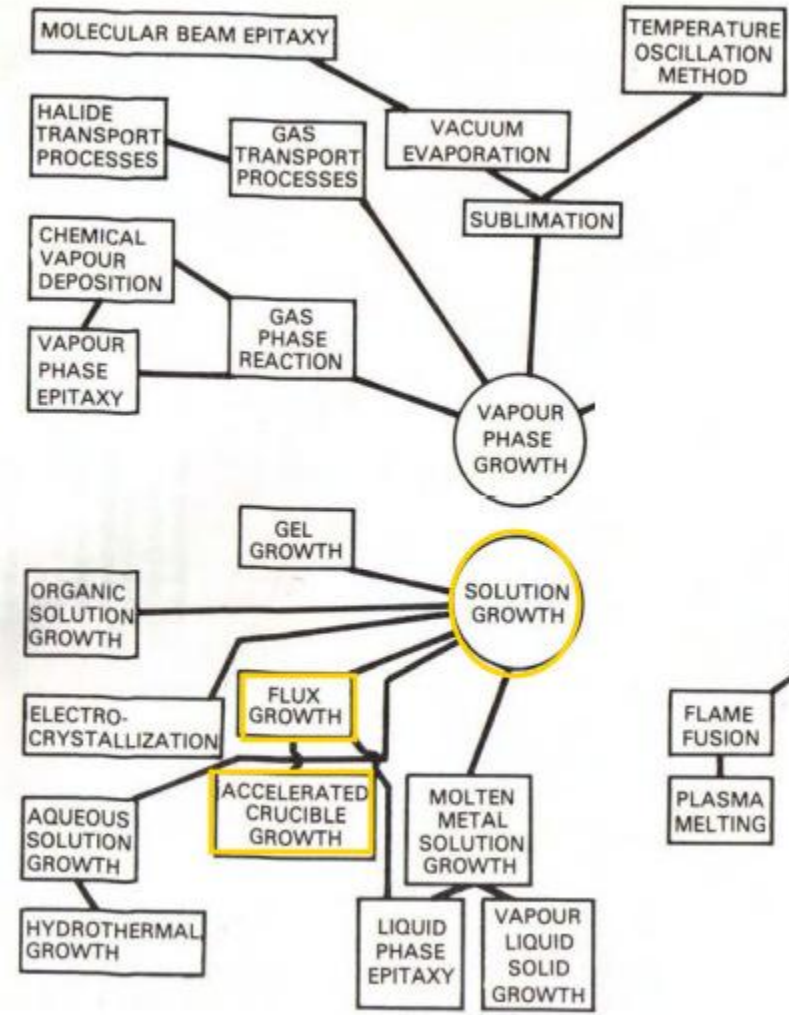
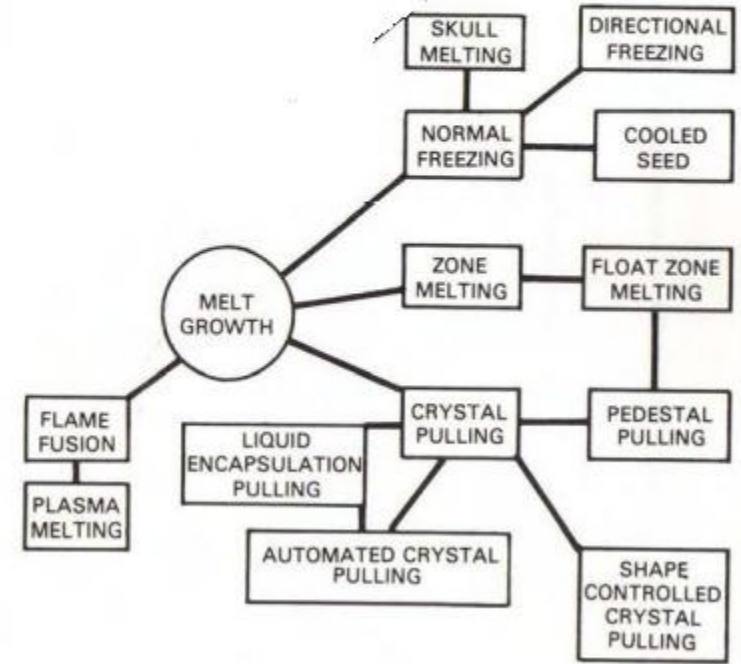


A15 legure supravodljivih materijala
kristalne strukture tipa Nb_3X ili V_3X
visoke kritične temperature i magnetska polja
supravodljivog prijelaza

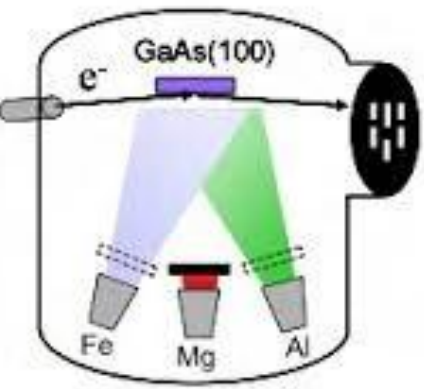
METODE SINTEZE MONOKRISTALA



Melt growth
Rast kristala iz taljevine



Molecular beam epitaxy (MBE)



Flux growth
Rast kristala u mediju



ŠTO NAM JE POTREBNO ZA RAST MONOKRISTALA



Kontrolirana atmosfera
Sustav za zatvaranje ampula s materijalom
pod vakuumom (bez kisika)



Kvarc
Si2O3

$T_{max}=1100C$

Vrlo čisti element i/spojevi (>4N, >99,99)
Glove box **Kvarc**
Si2O3



Al2O3
 $T_{max}=2000C$
ZrO2
 $T_{max}=2700C$



„Muffle furnace”



„Tube furnace“



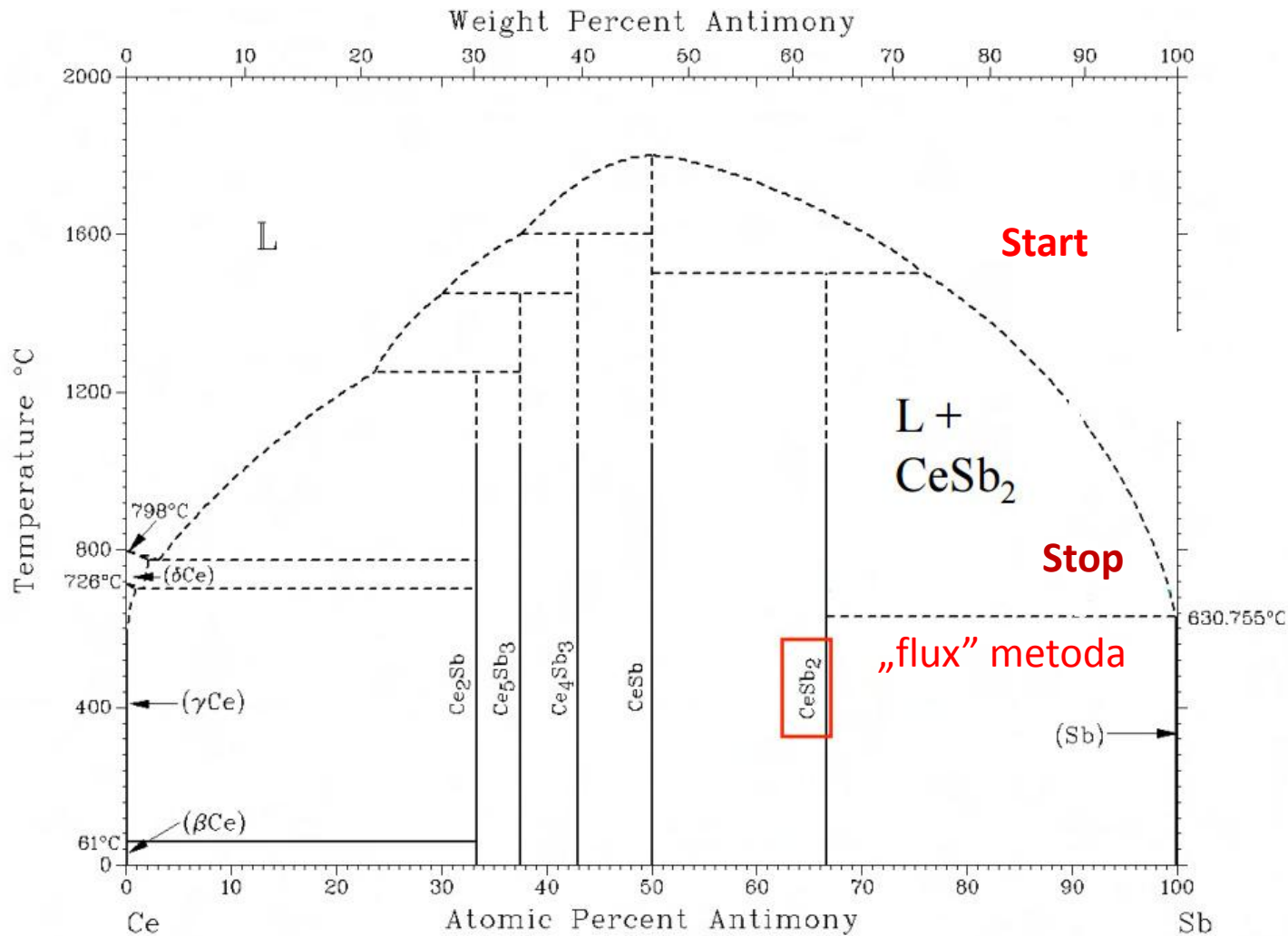
„Tube furnace“ s kontroliranom atmosferom

Tmax=1200 C, 1300 C, 1500 C, 1600C; Različiti tipovi grijača

Bitni koraci u sintezi uzoraka

Potražiti što više informacija o konstitucijskim elementima/spojevima

- temperatura taljenja
- tlak para
- spojevi s kisikom
- kako pročistiti oksidirani materijal
- da li reagira s kvarcom, aluminom, ...



Kako dobiti CeSb_2 ?

Pronaći i dobro proučiti fazni dijagram

AMORFNI MATERIJALI

Kroz mnoga desetljeća u fizici čvrstog stanja su istraživanja bila usmjerena na proučavanje kristalnih sistema.

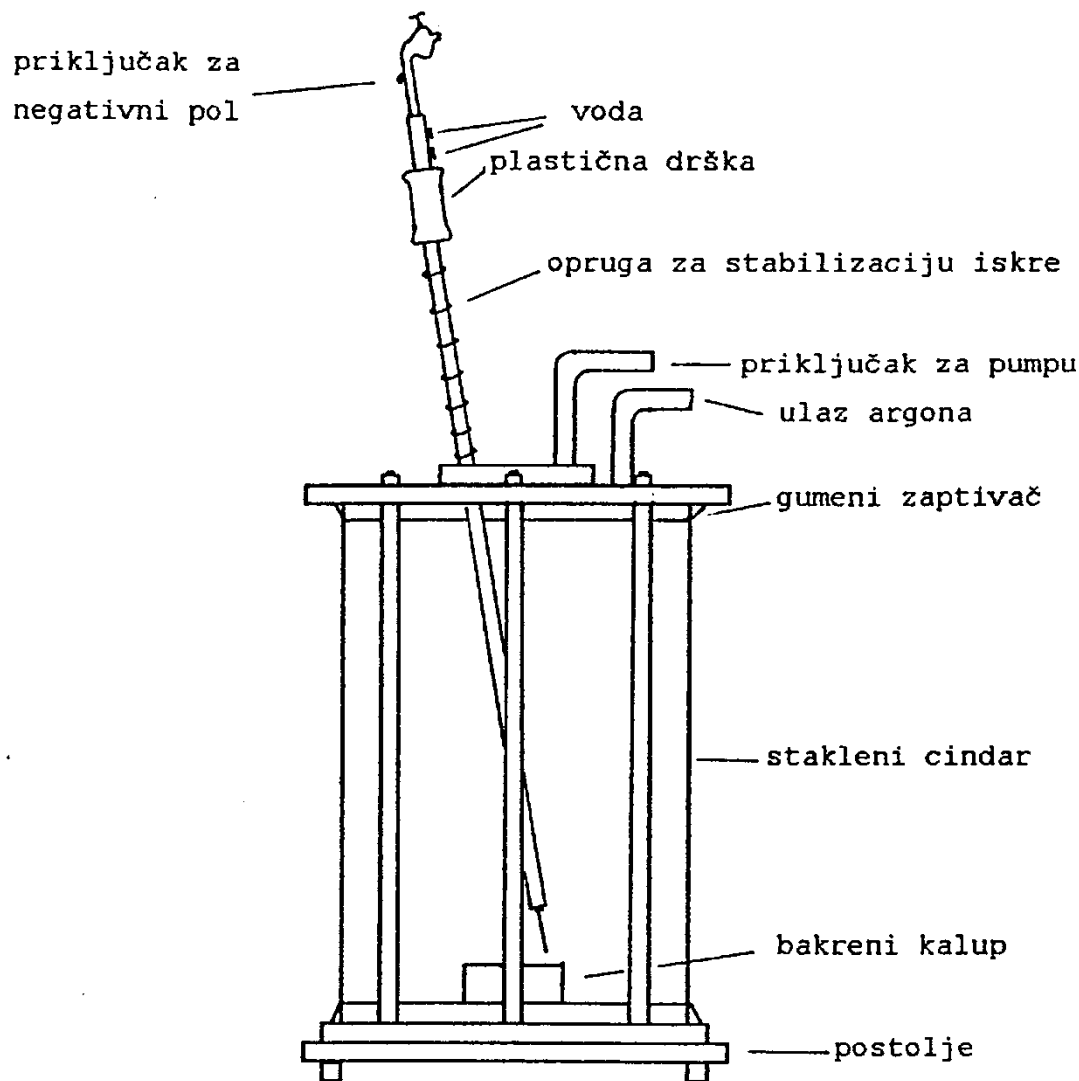
1960. godine Duwez i suradnici [1] su proizveli ultrabrzim kaljenjem iz taljevine amorfnu Au-Si metalnu slitinu čime su počela istraživanja u novom području znanstvenog i tehnološkog interesa, amorfnim metalima.

Amorfni metali su topološki neuređeni sistemi koji ne pokazuju prisustvo dugodosežnog uređenja periodične kristalne rešetke. Karakterizira ih uređenje kratkog dosega na udaljenostima nanometra. Zato se često nazivaju "metalnim staklima" ili nekristaliničnim slitinama.

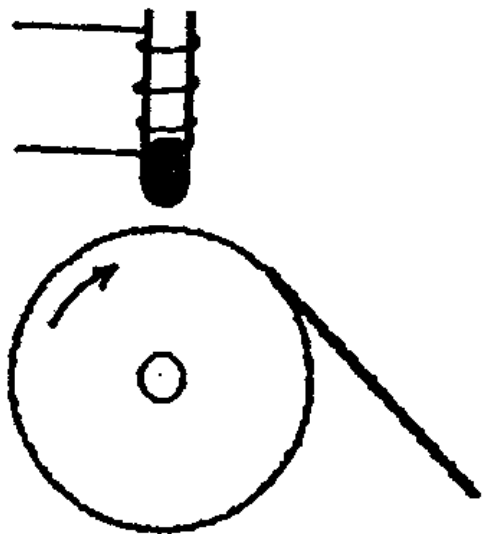
Staklasti prijelaz

Dovoljno velike brzine hlađenja sprečavaju kristalizaciju tekuće faze tako da se zamrzne atomska konfiguracija koja postoji u tekućoj fazi. Formiranje stakla odvija se lako u nekim nemetalnim materijalima kao što su silikati i polimeri. Priroda kemijskih veza u ovim materijalima ograničava brzinu kojom atomi i molekuli mijenjaju svoj položaj u tekućoj fazi tako da se ostakljivanje odvija pri malim brzinama hlađenja (10^{-2} Ks^{-1}).

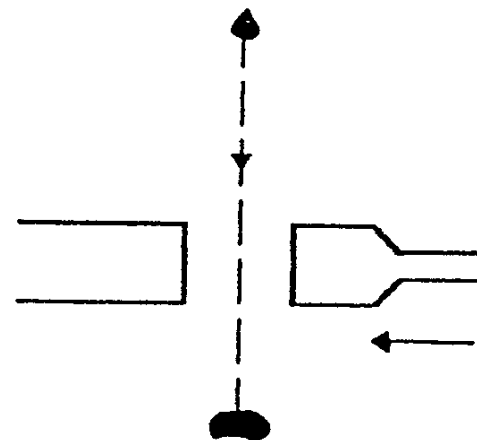
U metalnim taljevinama preraspodjele atoma se odvijaju brzo tako da za proizvodnju metalnog stakla treba biti velika brzina hlađenja. Pri brzinama hlađenja većim od 10^5 K s^{-1} staklasti metal zadržava amorfnu strukturu u kojoj su atomi gusto pakovani s uređenjem kratkog doseg većim nego u tekućoj fazi.



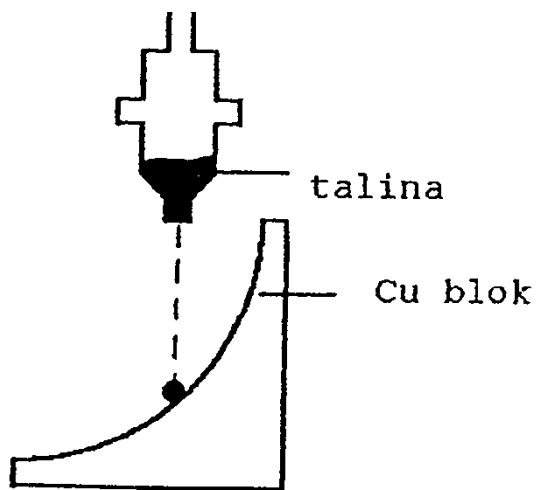
Slika 5 Argonska peć



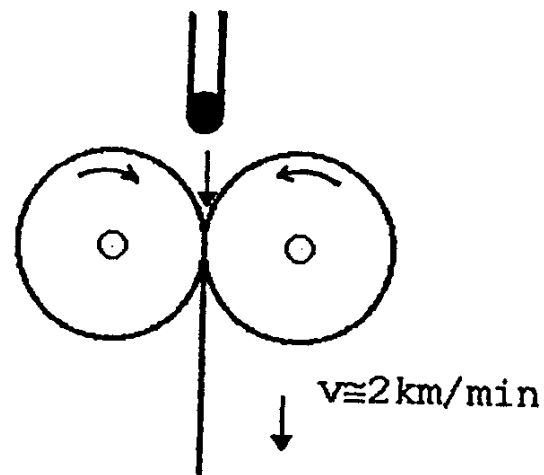
Tehnika dobivanja metalnih stakala ultrabrzim kaljenjem iz tekuće faze



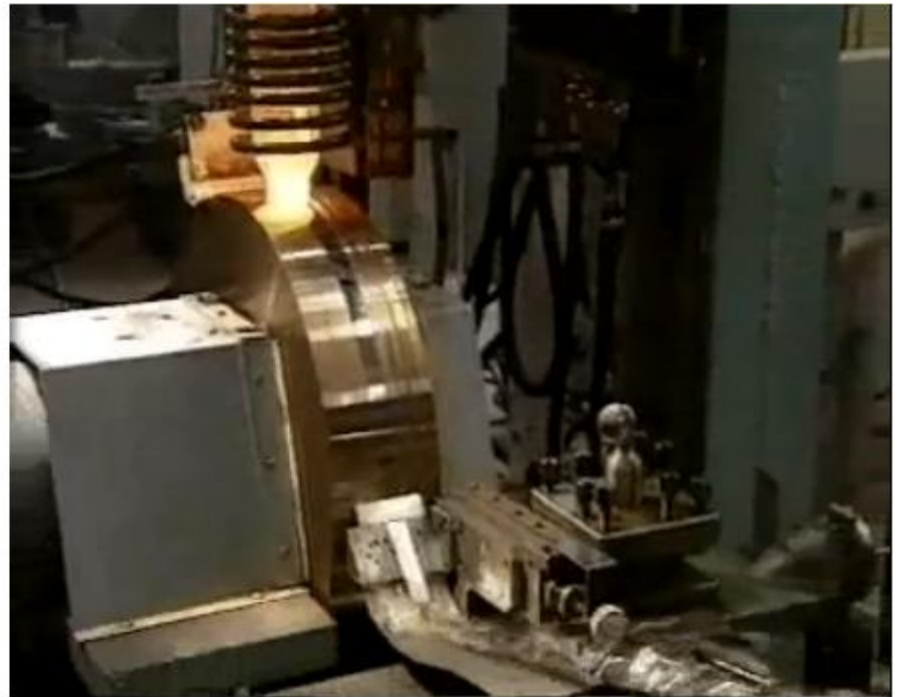
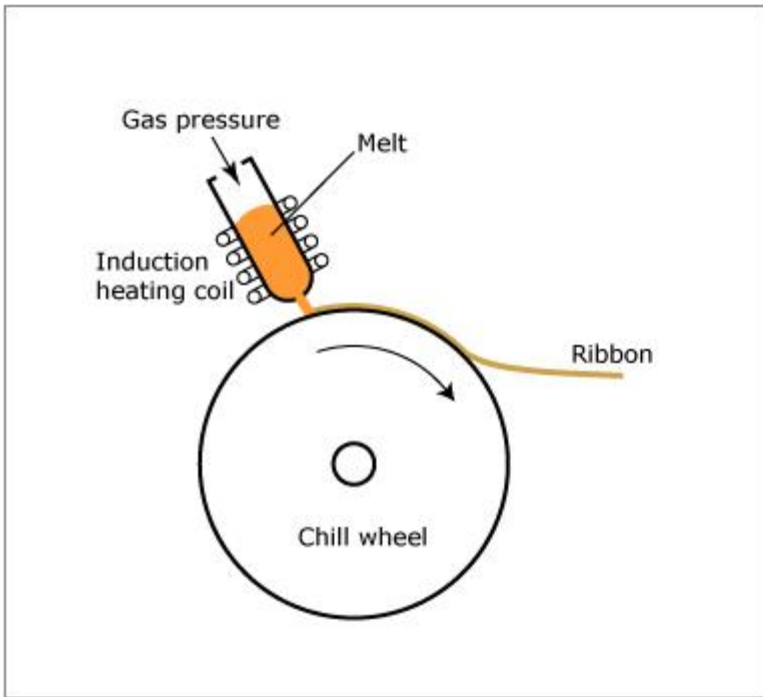
Klip i nakovanj tehnika



Pištolj tehnika

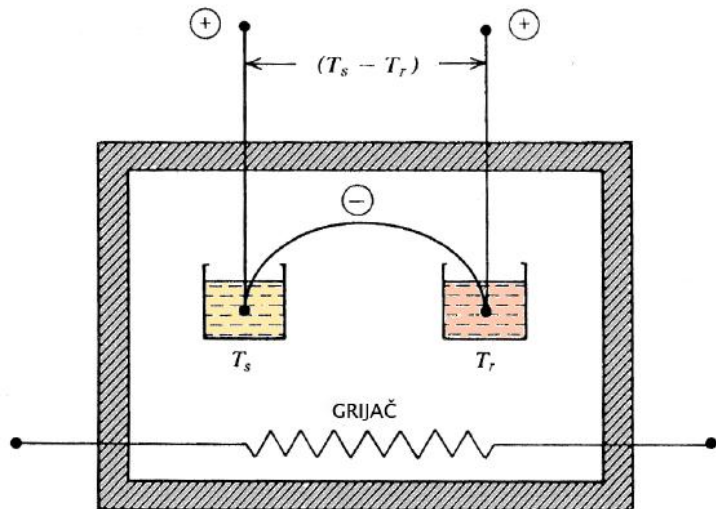


Mlin za brzo kaljenje

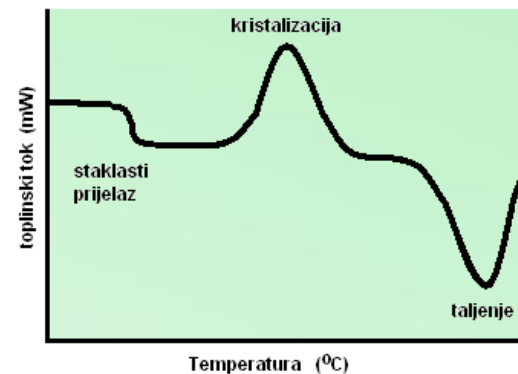


Tehnika dobivanja metalnog stakla ultrabrzim kaljenjem iz tekuće faze

Diferencijalna termička analiza



Skica DSC uređaja

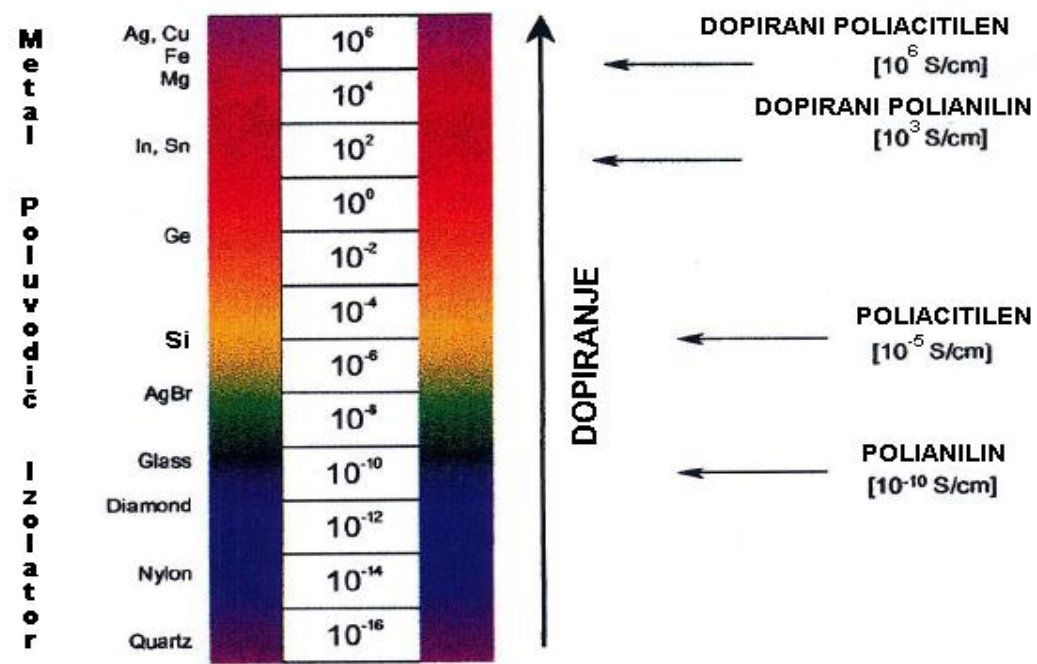


Značajke DSC krivulje

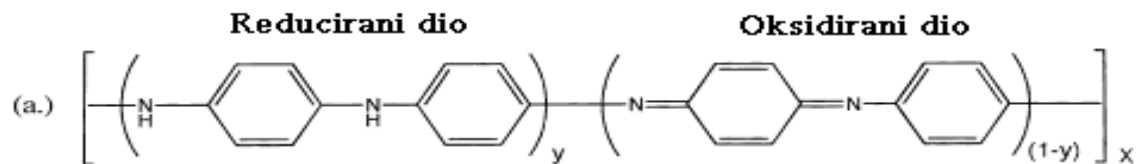
POLIMERI

Pregled svojstava i primjena polianilina

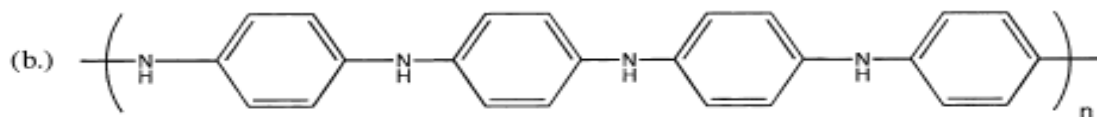
- Polianilin poznat je već od 1862 godine
- 1987 godine je A. MacDermid sa suradnicima dopiranjem polianilin preveo u vodljivo stanje
- Polianilin se uglavnom proizvodi direktnom oksidacijskom polimerizacijom anilina ($C_6H_5NH_2$)



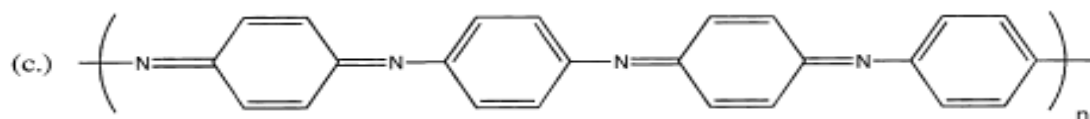
Opći oblik strukturne formule oksidiranog polianilina



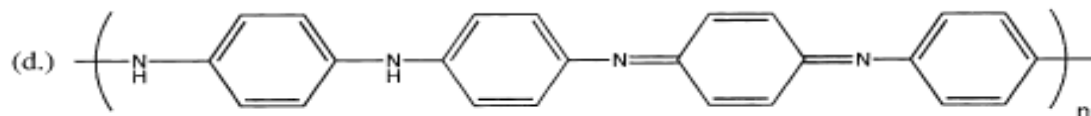
Potpuno reducirana baza polianilina
(Leukoemeraldinska baza, svjetložute boje)



Potpuno oksidirana baza polianilina
(Perniganilinska baza, plavo-ljubičaste boje)



Poluoksidirana baza polianilina
(Emeraldinska baza, plave boje)

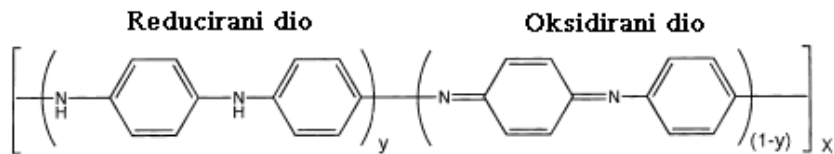


Slika 2.1: a) Opći oblik strukturne formule polianilinske baze, b) Potpuno reducirana polianilinska baza, c) Potpuno oksidirana polianilinska baza, d) Emeraldinska baza.

- Polianilin je polimer odnosno plastika
- Osnovna građevna jedinica mu je mer
- Cijeli polimerski lanac dobije se spajanjem velikog broja merova

■ Opći oblik mera polianilina

Opći oblik strukturne formule oksidiranog polianilina



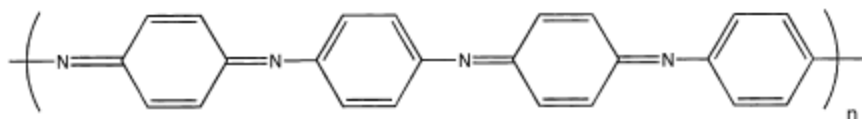
Parametar y nosi informaciju o prosječnoj oksidaciji molekule

Ima vrijednost između $y=0$ i $y=1$

■ Potpuno oksidirano stanje (Prenigranilinska baza)

Potpuno oksidirana baza polianilina

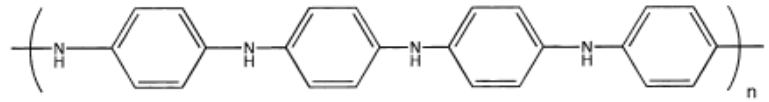
(Pernigranilinska baza, plavo-ljubičaste boje)



Parametar $y=0$

- Potpuno reducirano stanje (Leukoemeraldinska baza)

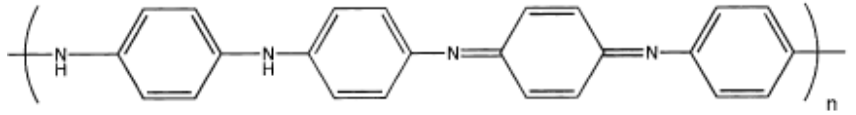
Potpuno reducirana baza polianilina
(Leukoemeraldinska baza, svijetložute boje)



Parametar $\gamma=1$

- Polu-oksidirano stanje (Emeraldinska baza) (Pani-ES)

Poluoksidirana baza polianilina
(Emeraldinska baza, plave boje)



Parametar $\gamma=0.5$

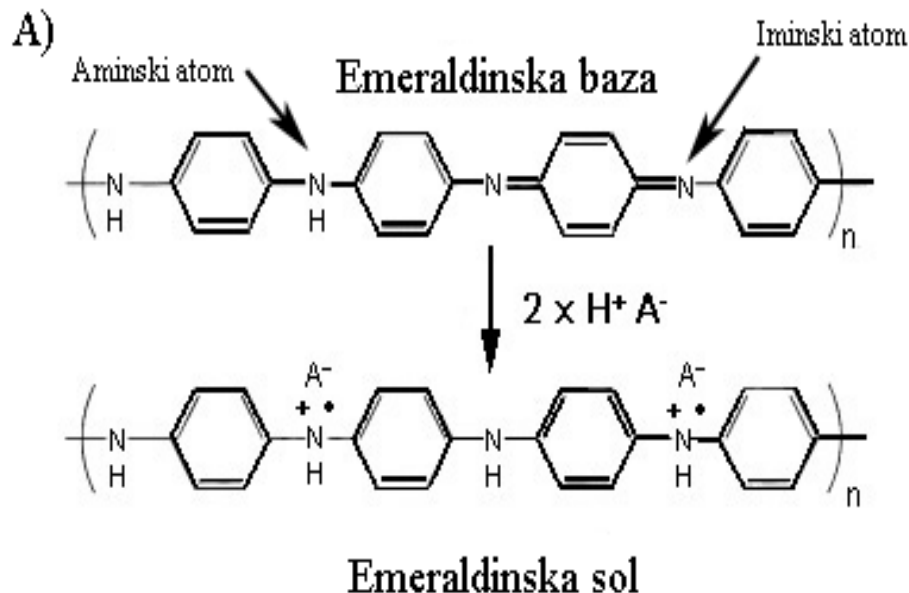
- Svako oksidacijsko stanje može postojati u obliku baze ili soli

Dopiranje polinilina

- Polianilin je u nedopiranom stanju izolator
- Dopiranjem se postiže konačna gustoća stanja na Fermijevo nivou
- Polianilin se u vodljivo stanje može prevesti na dva načina:

■ Protonacija emeraldinske baze

Dopiranje emeraldinske baze sa protonskom kiselinom



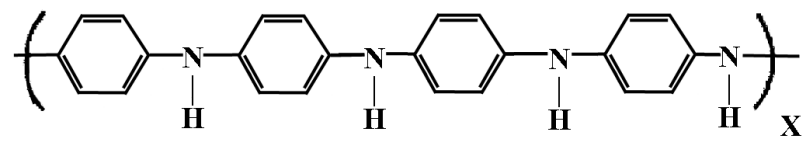
- ne-redoks dopiranje
- vrši se u otopina protonske kiseline
- Broj protoniranih iminskih mjesta ovisi o pH otopine protonske kiseline

- Oksidacija leukoemeraldinske baze

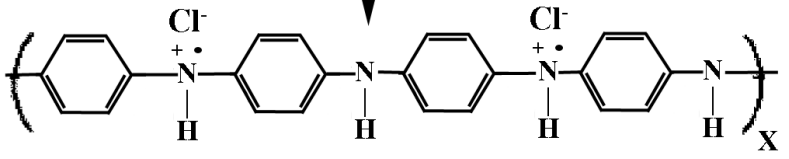
Oksidacijsko dopiranje leukoemeraldinske baze

B)

Leukoemeraldinska baza



$-2e^- + 2Cl^-$ Oksidacijsko dopiranje

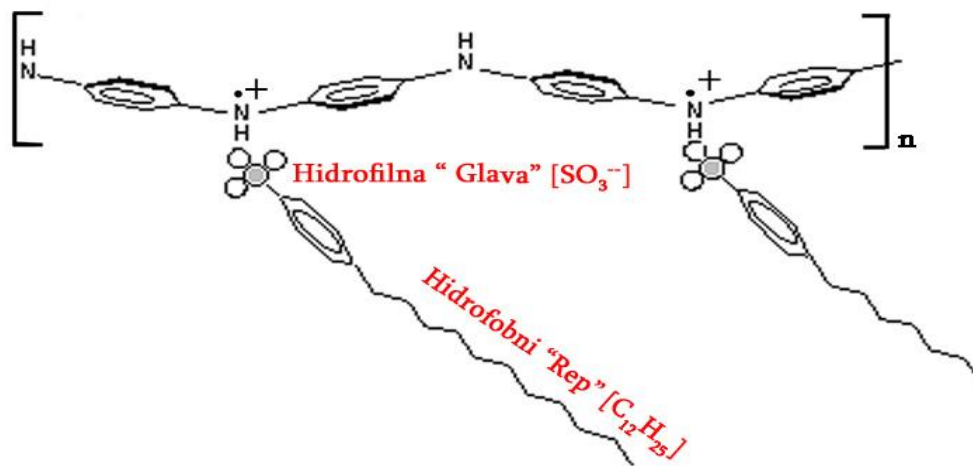


Emeraldinska sol

- Pernegranilinska baza se ni na koji način nemože prevesti u vodljivo stanje

Topivost polianilina

- Temperatura taljenja i omekšavanja polianilina je viša od temperature njegove degradacije
- Nedopirani polianilin je topiv u *N*-metilprolin (NMP)
- Hidroklorirani polianilin gotovo je netopiv
- Topivost dopiranog polianilina (Pani-ES) postiže se dopiranjem pomoću funkcijskih protonskih kiselina (FPK)

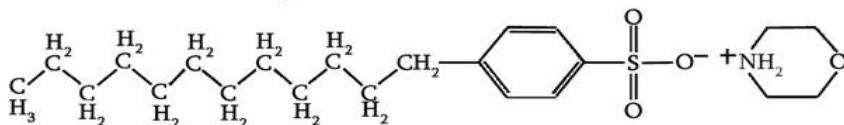


Tipočne FPK su:

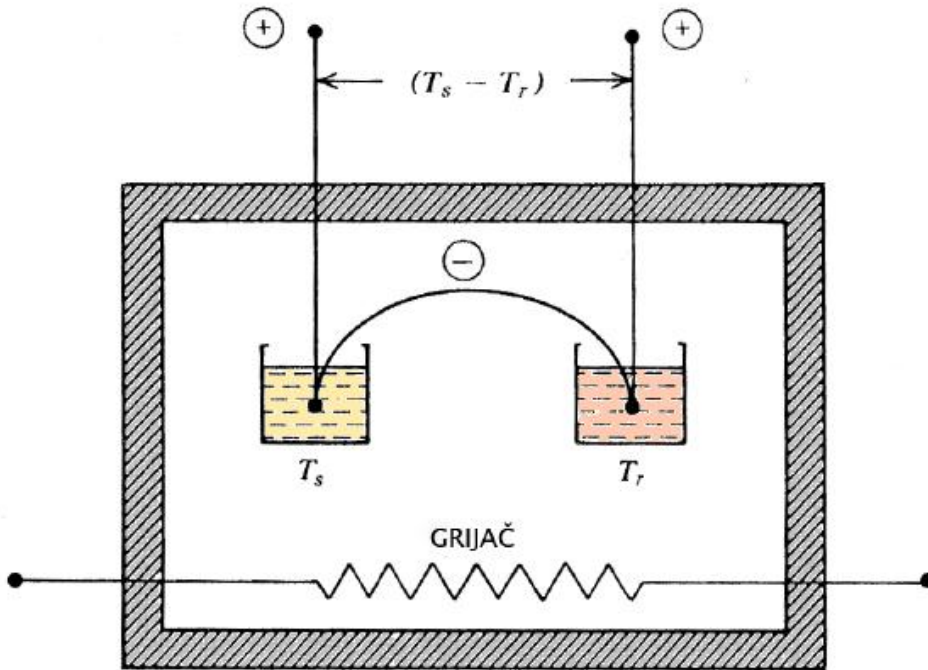
Dodecil-benzen-sulfonska kiselina (DBSA)

Kamfor-sulfonska kiselina (CSA)

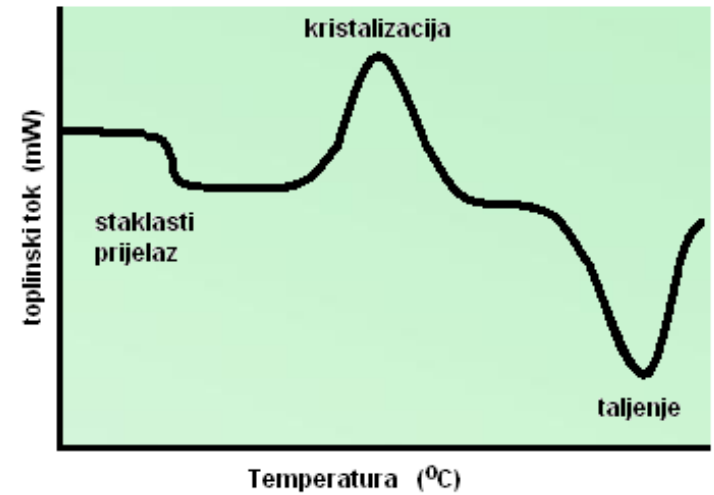
Molekula 4-Dodecylbenzensulfoničke Kiseline (DBSA)



Diferencijalna termička analiza



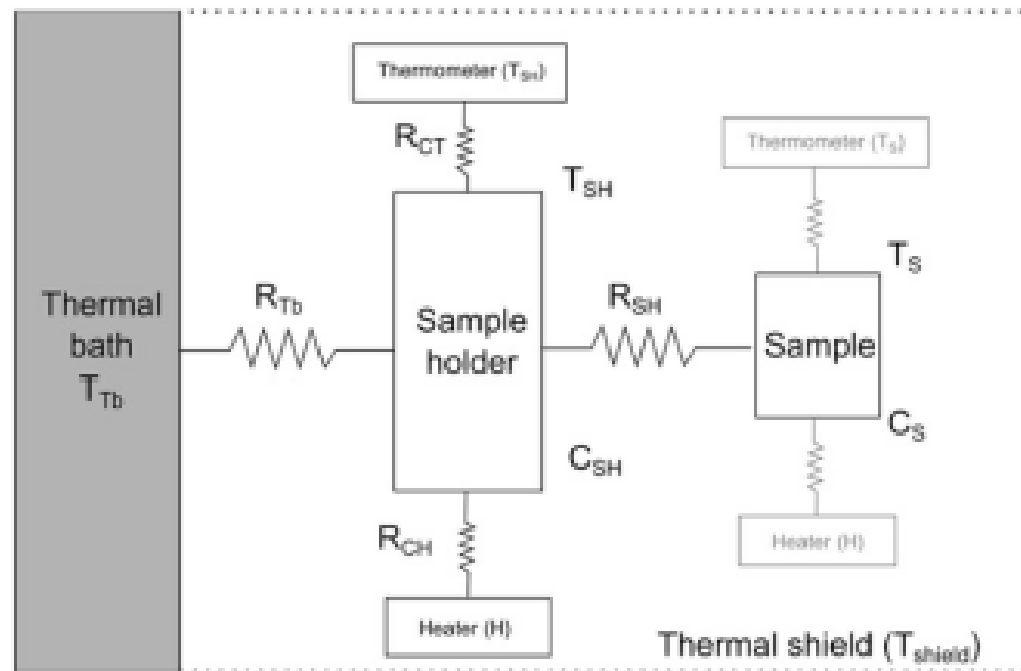
Skica DSC uređaja



Značajke DSC krivulje

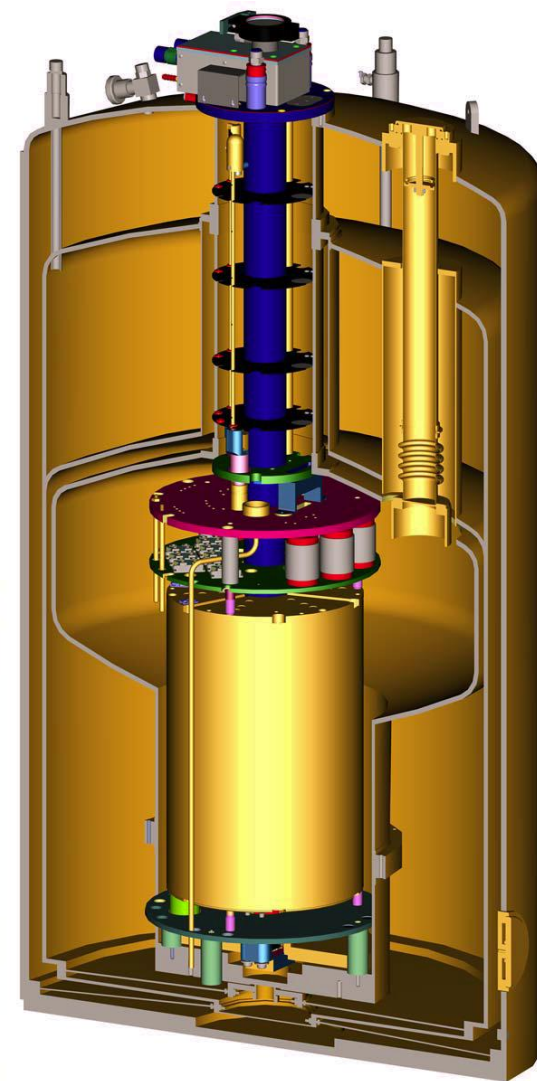
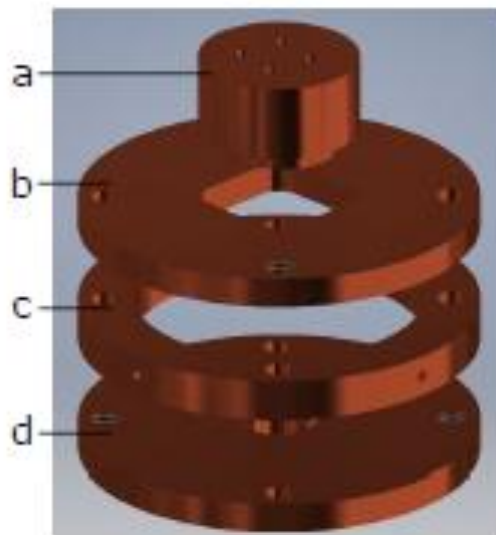
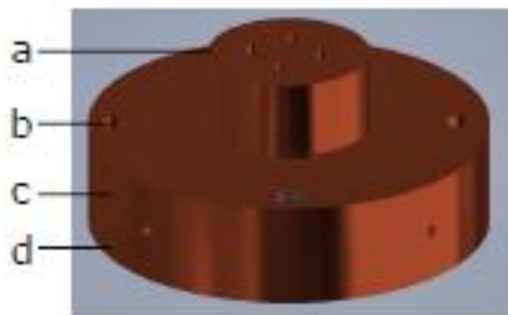
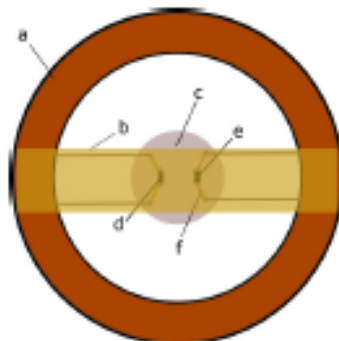
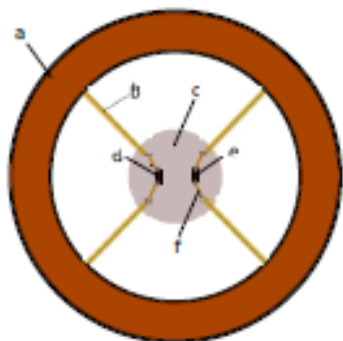
Mjerenje toplinskog kapaciteta

$$C = \frac{Q}{(T_f - T_i)}$$



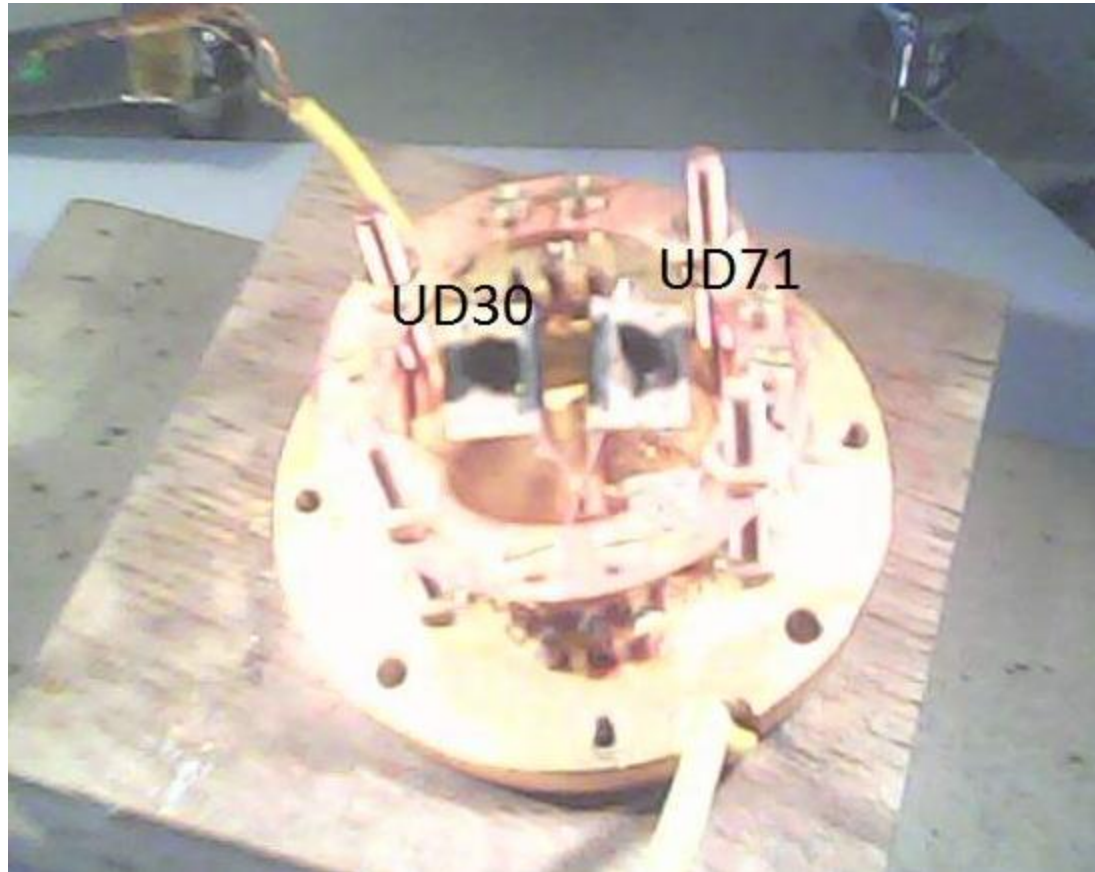
$$C_{add} = C_{plax\ form} + C_{Th} + C_H + \frac{1}{3}C_{wires}$$

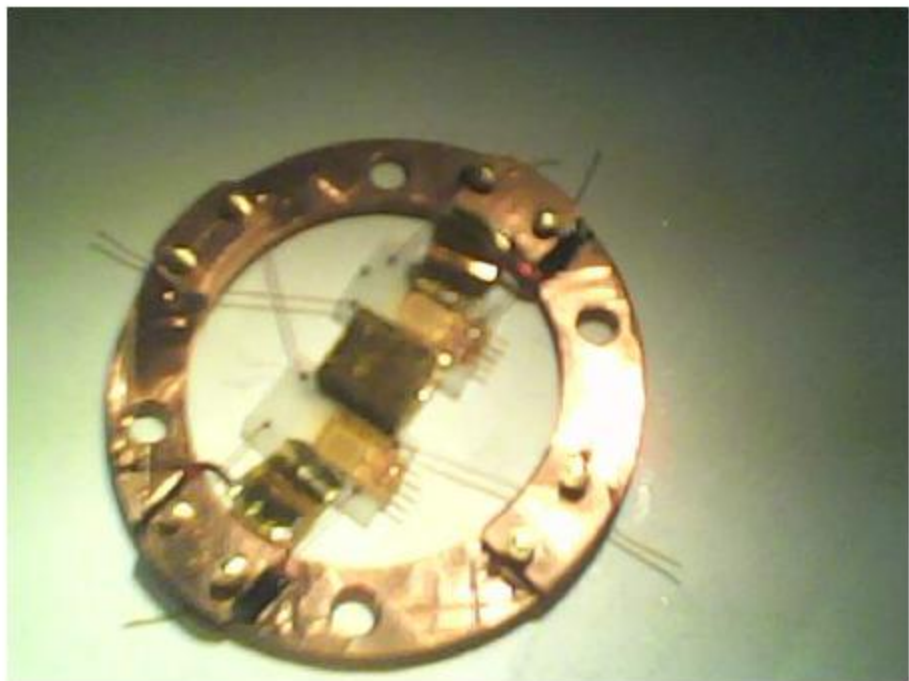
Postav za mjerenje toplonskog kapaciteta

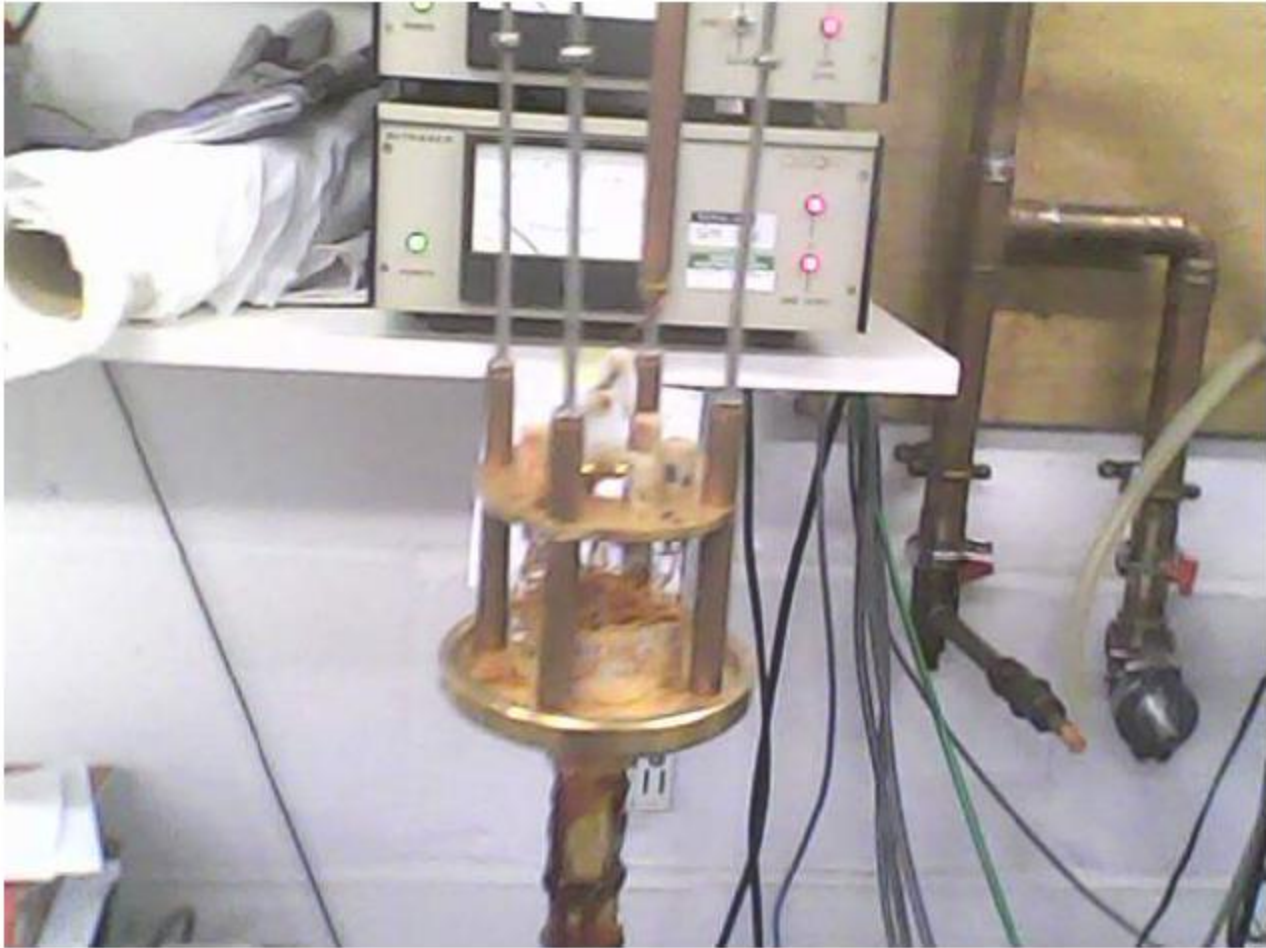


PPMS 16

Diferencijalni mikro toplinski kalorimetar
Mjerenje toplinskog kapaciteta



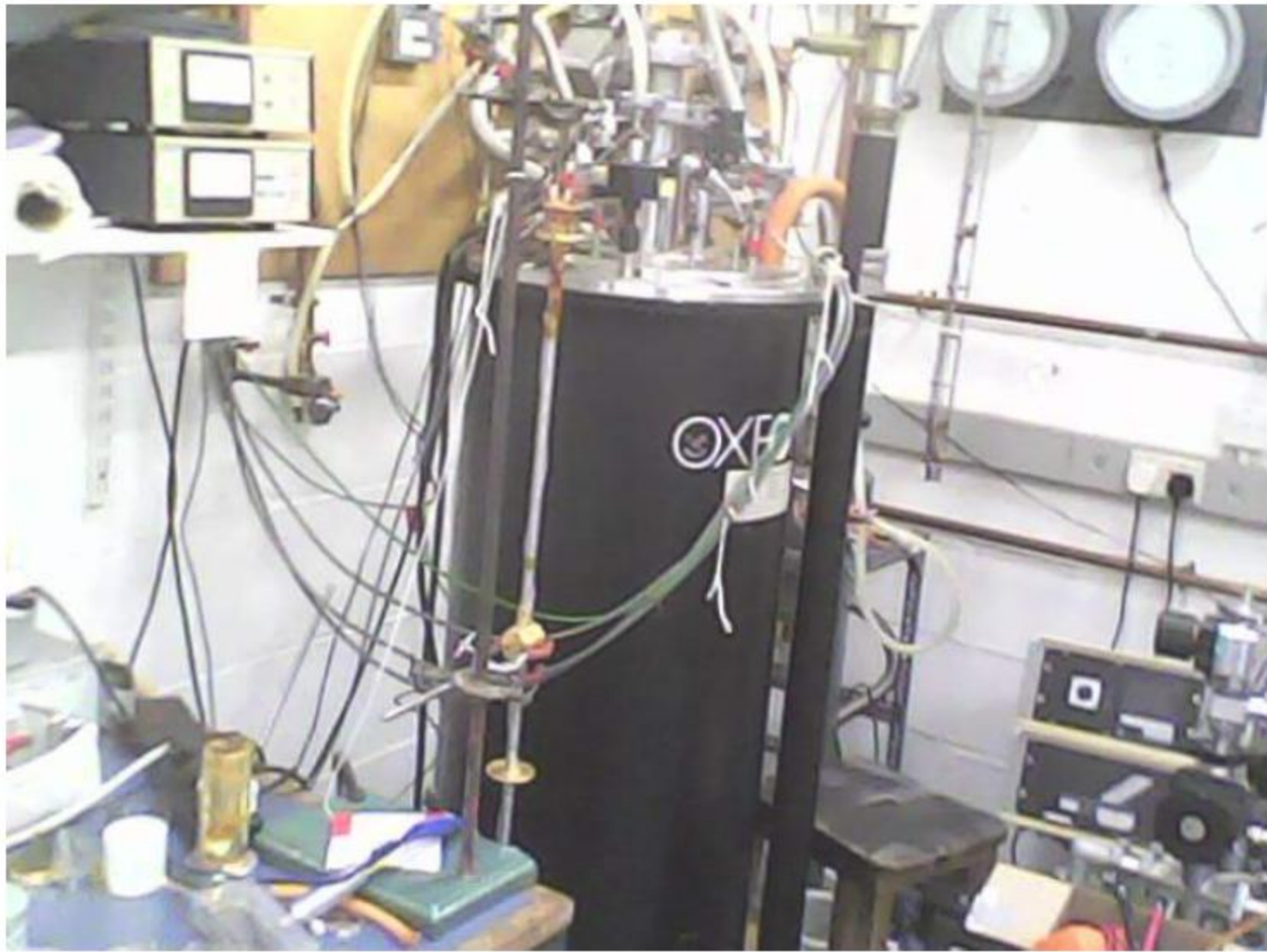




Nosač postolja za uzorke

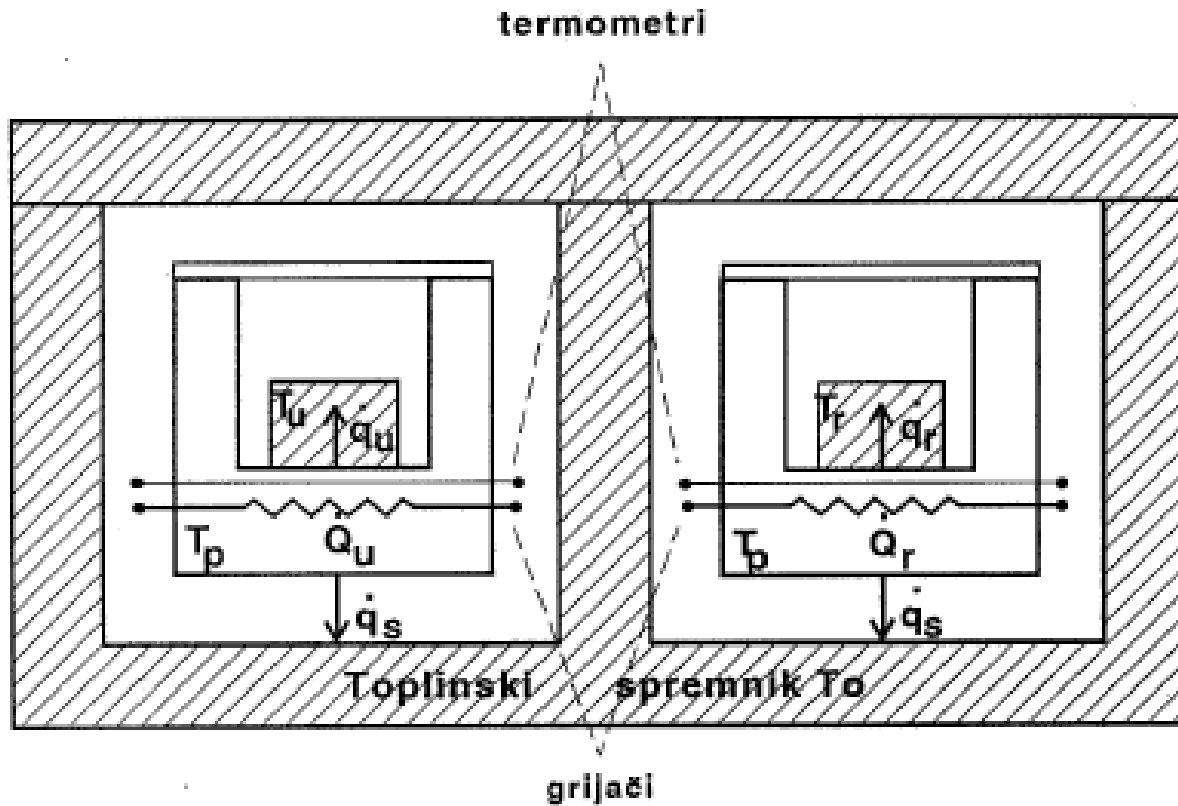


Dio glavnog nosača za gornje postolje uzoraka sa zatvorenim prostorom visokog vakuma.



Kriostat za ultra precizno mjerenje toplinskog kapaciteta uzoraka

Diferencijalni skenirajući kalorimetar



Shematski prikaz DSC-uredaja. Prikazan je i tok topline iz grijača.

Temperatura toplinskog spremnika održava se na konstantnoj temperaturi T_0 pomoću protoka vode ili tekućeg dušika. Unutar toplinskog spremnika nalaze se platinasti nosači uzorka i referentnog uzorka. U svaki nosač ugrađeni su grijač i termometar. Termički kontakt između toplinskog spremnika i nosača ostvaruje se preko inertnog plina. Na nosačima, u odgovarajućim posudicama, nalaze se uzorak temperature T_u i referentni uzorak temperature T_r . Posudice su aluminijske (Al je inertni metal). Temperatura se mijenja linearno u vremenu, jednako na oba nosača, odnosno, uzorci se griju konstantnom brzinom. Temperatura nosača dana je kao $T_p = T_0 + \Delta T + \alpha t$, gdje je α brzina grijanja. Pritom se mjeri razlika toplina koje je u jedinici vremena potrebno dovesti nosačima da bi ih se grijalo konstantnom brzinom. Promatranjem ove razlike, kao funkcije vremena, odnosno temperature, mjeri se toplinski kapacitet uzorka i promjena entalpije. Opisani proces grijanja ostvaruje se odgovarajućim elektronskim povratnim vezama između grijača i termometara smještenih u nosačima, tako da su u svakom trenutku temperature oba nosača jednake programiranoj temperaturi T_p . Toplina $\dot{Q}_u \equiv dQ_u/dt$ koja se u jedinici vremena dovodi nosaču uzorka temperature T_p dijelom \dot{q}_u odlazi na uzorak temperature T_u , a dijelom \dot{q}_s odlazi na toplinski spremnik temperature T_0 . Vrijedi: $\dot{Q}_u = \dot{q}_u + \dot{q}_s$. Prema Newtonovom zakonu hlađenja⁶ ove su topline proporcionalne odgovarajućim razlikama temperatura.

$$\dot{q}_u = \frac{T_p - T_u}{r_u} \quad (4.1)$$

$$\dot{q}_s = \frac{T_p - T_0}{R_u} \quad (4.2)$$

r_u je termički otpor između nosača uzorka i uzorka, a R_u termički otpor između nosača uzorka i toplinskog spremnika. Analogne relacije vrijede i za nosač referentnog uzorka. DSC mjeri razliku toplina dovedenih nosaču uzorka i referentnog uzorka, $\dot{Q} = \dot{Q}_u - \dot{Q}_r$, kao razliku snaga električnih grijača smještenih u nosaču uzorka i u nosaču referentnog uzorka. Koristeći relacije (4.1) i (4.2) i analognih relacija za referentni uzorak dobiva se izraz za DSC signal \dot{Q} .

$$\dot{Q} = \dot{q}_u - \dot{q}_r - (T_p - T_0) \left(\frac{1}{R_u} - \frac{1}{R_r} \right) \quad (4.3)$$

Oko temperature faznog prijelaza T_c (u ovom slučaju kristalizacija metalnog stakla) dolazi do promjene entalpije i toplinskog kapaciteta uzorka. Promjena entalpije može biti egzotermna ili endotermna. U slučaju kristalizacije promjena je egzotermna jer dolazi do oslobađanja energije u uzorku (kristalno stanje je energijski povoljnije). Ako postoji promjena entalpije, za \dot{q}_u vrijedi:

$$\dot{q}_u = C_u \dot{T}_u - \dot{H}. \quad (4.4)$$

C_u je toplinski kapacitet uzorka. Izjednačavanjem relacija (4.4) i (4.1) dobiva se izraz za temperaturu uzorka T_u kao funkcija vremena.

$$T_u(t) = T_p(t) - \alpha\tau_u (1 - e^{-t/\tau_u}) \quad (4.5)$$

Gdje je $\tau_u = r_u C_u$. U stacionarnom stanju ($t \gg \tau_u$) temperatura uzorka mijenja se jednakom brzinom kao i temperatura nosača, α , ali se razlikuje od temperature nosača za $\alpha\tau_u$.

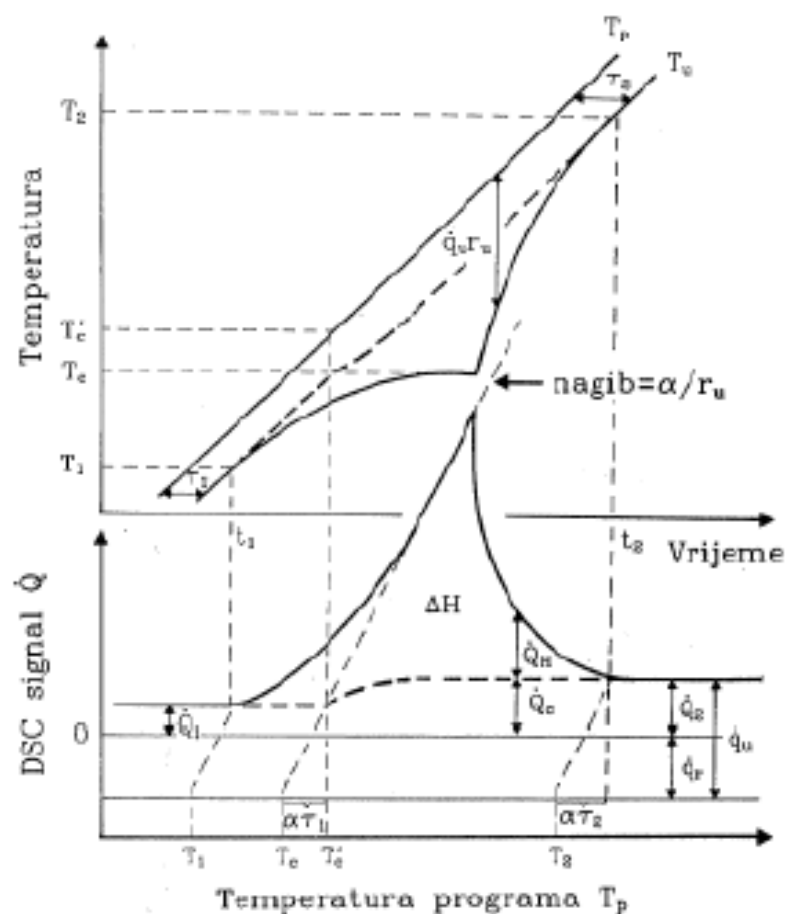
Može se dobiti diferencijalna jednadžba za \dot{Q} u slučaju kada postoji promjena entalpije \dot{H} [20].

$$\dot{Q} + \tau_u \ddot{Q} = \alpha(C_u - C_r) - \dot{H} \quad (4.6)$$

Razmotrimo prvo slučaj temperaturnog intervala u kojem nema faznog prijelaza. Tada je $\dot{H} = 0$, a iščezava i \ddot{Q} jer je $\dot{T}_p = \dot{T}_u$. Mjerena veličina \dot{Q} je tada direktno proporcionalna razlici toplinskih kapaciteta $C_u - C_r$.

$$\dot{Q} = \alpha(C_u - C_r) \quad (4.7)$$

Neka su C_1 i C_2 toplinski kapaciteti u pojedinim fazama, tada su, prema relaciji (4.7), $\dot{Q}_1 = \alpha(C_1 - C_r)$ i $\dot{Q}_2 = \alpha(C_2 - C_r)$ ravnotežne vrijednosti DSC signala u pojedinim fazama, slika (4.8).



Slika 4.8: Izgled tipične DSC-krivulje s označenim karakterističnim veličinama. U ovom slučaju je prikazan endoterman proces (taljenje). Preuzeto iz (REF(Aviani)).

U idealiziranom slučaju fazni prijelaz započinje u trenutku $t = t_c$ ($T_u(t_c) = T_c$). Uzorak zadržava temperaturu prijelaza sve dok ne oslobodi latentnu toplinu ΔH potrebnu za fazni prijelaz. Tada se, zbog $T_u = T_c$, iz relacije (4.1) dobiva $\dot{q}_u(t) = \dot{q}_u(t_c) + (\alpha/r_u)(t - t_c)$, a koristeći relaciju $\dot{Q} = \dot{q}_u - \dot{q}_r$ ($\dot{q}_r = C_r \dot{T}_p$) dobiva se da je $\dot{Q}(t)$ linearna funkcija vremena, slika (4.8).

$$\dot{Q}(t) = \dot{Q}_1 + \frac{\alpha}{r_u}(t - t_c) \quad (4.8)$$

Nakon završetka faznog prijelaza ponovno vrijedi $\dot{H} = 0$, ali je $\ddot{Q} \neq 0$ jer je $\dot{T}_p \neq \dot{T}_u$ u ovom slučaju. Iz relacije (4.6) dobiva se da \dot{Q} eksponencijalno poprima ravnotežnu vrijednost \dot{Q}_2 , slika (4.8).

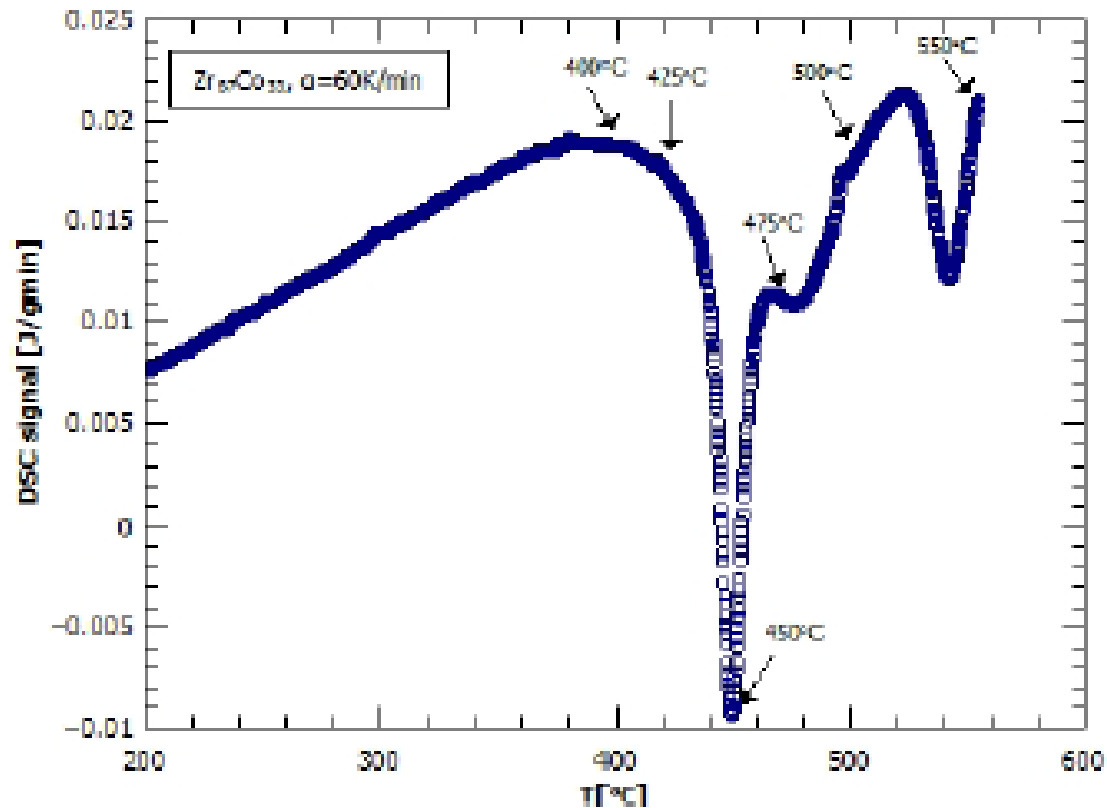
Zbog pojave predkristalizacije uzrokovane postojanjem nehomogenosti latentna toplina počinje se oslobađati i na temperaturama manjim od T_c , slika (4.8). Površina između krivulje DSC signala i crtkane linije na slici (4.8) predstavlja ukupnu promjenu entalpije (latentnu toplinu prijelaza) ΔH . Crtkana linija označava promjenu u \dot{Q} koja dolazi zbog promjene toplinskog kapaciteta.

Kalibracija DSC uređaja

DSC uređaj se baždari indijem čija su svojstva poznata. Indij se u DSC-u zagrijava do temperature taljenja (endoterman proces), koja je poznata, te se onda temperatura na kojoj se pojavljuje maksimum u signalu uspoređuje s poznatom temperaturom taljenja. Na taj način se određuje vremenska konstanta τ_u . DSC uređaj za temperaturu uzima T_p pa se dobivena temperaturna skala, prema relaciji (4.4), korigira za $\alpha\tau_u$ što u ovom slučaju iznosi $5.75K$.

Dakle, DSC slika uzorka sastojat će se od jednog ili više minimuma (egzoterma), a temperatura na kojoj dolazi do početka padanja DSC signala predstavlja temperaturu na kojoj započinje proces kristalizacije određene faze u amorfnoj strukturi. Uzorak metalnog stakla $Zr_{67}Co_{33}$ zagrijavao je brzinom od $60K/min$ u rasponu temperature od sobne do $560K$.

DSC analizom uzorka metalnog stakla $Zr_{67}Co_{33}$ pronađeno je, da u analiziranom temperaturnom području, dva puta dolazi do procesa kristalizacije, slika (4.9).



Slika 4.9: DSC metalnog stakla $Zr_{67}Co_{33}$. Označene su temperature na kojima su uzorci napušteni

Rezultati

DSC i x-ray mjerenja

- $Zr_{80}Ni_{20}$ uzorci su grijani brzinom 10 ili 60 K/min
- Javlja se oštar egzoterm iznad 600 K, na većoj temperaturi za uzorak grijan većom brzinom
- Blaži egzoterm uočljiv je na nižoj temperaturi, posljedica izlučivanja ω -Zr faze
- Prema Kissingerovom modelu temperature ta dva egzoterma povezane su relacijom:

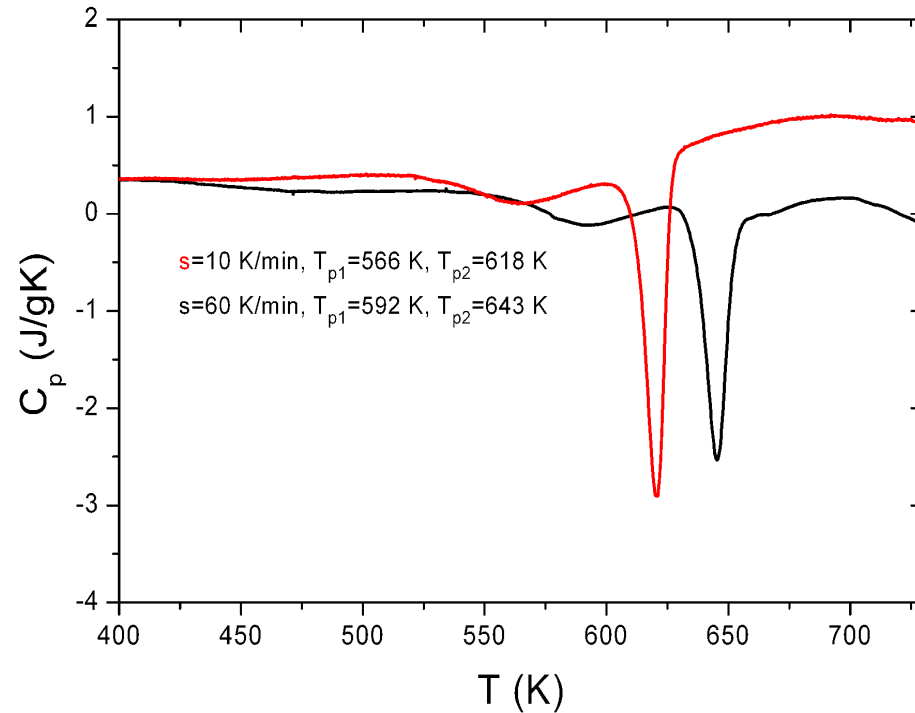
$$s = AT_{p1,p2}^2 \exp \left[-\frac{E_{ai}}{k_B T_{p1,p2}} \right]$$

- Aktivacijske energije uzoraka su:

$$E_{a1} = (2.0 \pm 0.1) \text{ eV}$$

$$E_{a2} = (2.4 \pm 0.1) \text{ eV}$$

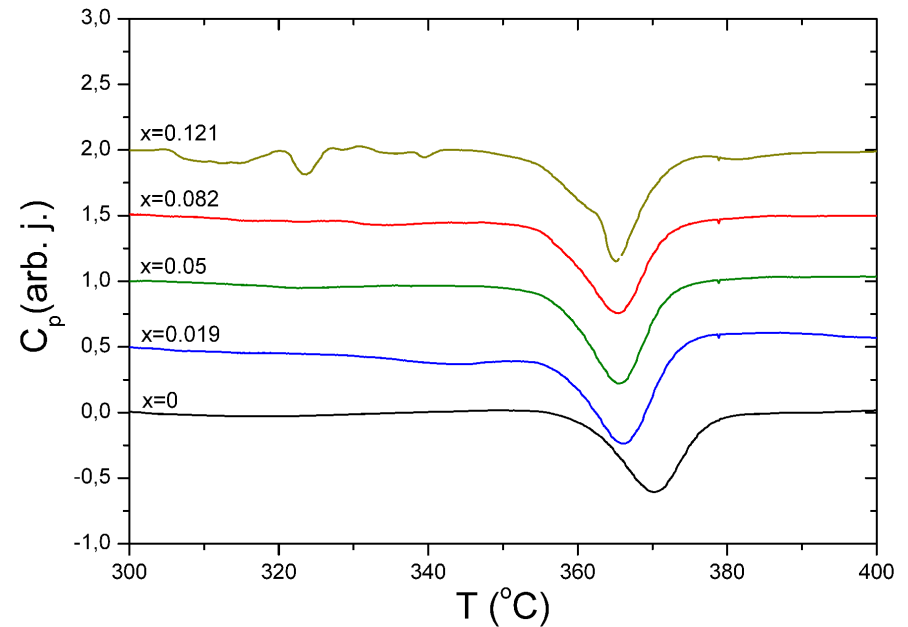
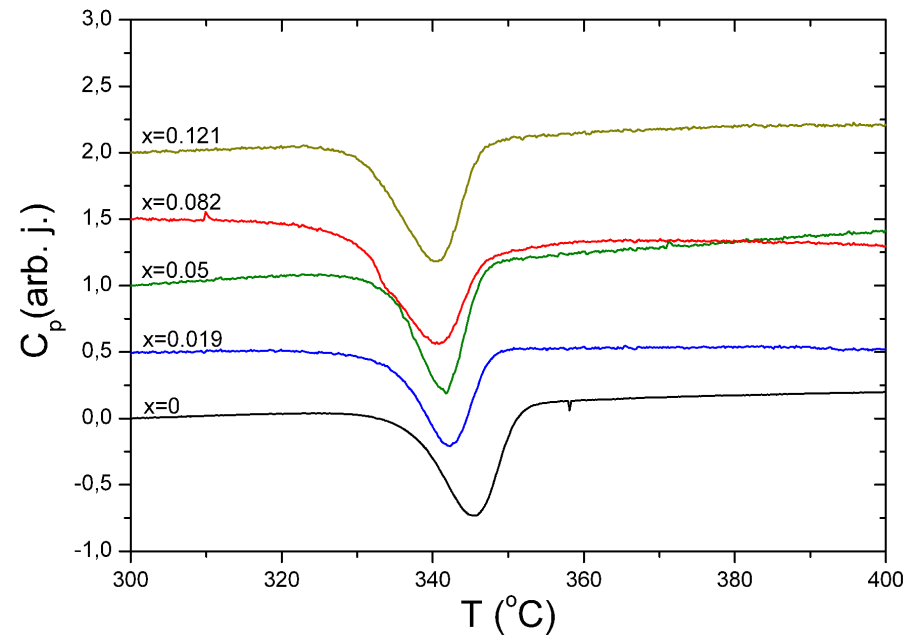
- Za određivanje energija se koriste rezultati više brzina grijanja

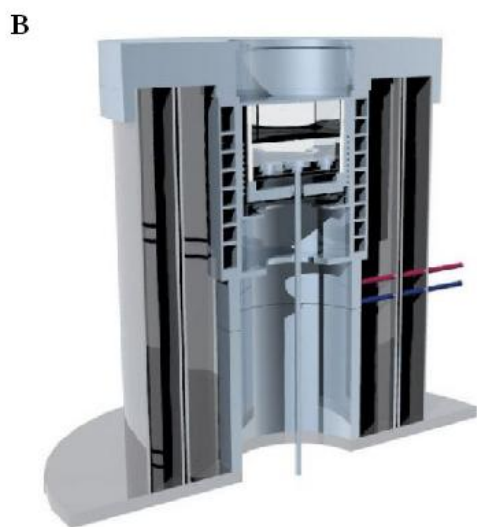
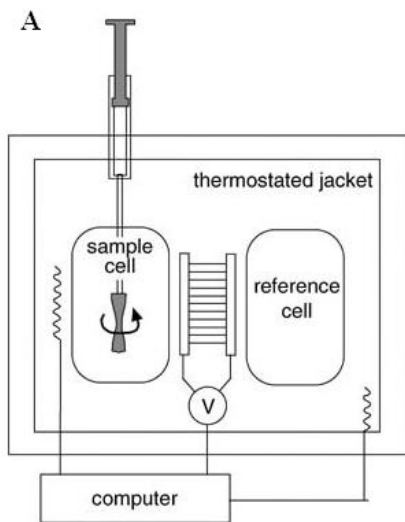


Toplinski tok c_p uzoraka $Zr_{80}Ni_{20}$ metalnog stakla pri aniliranju

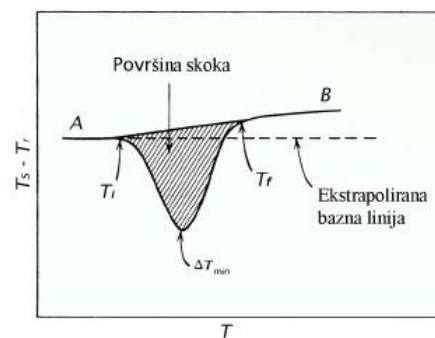
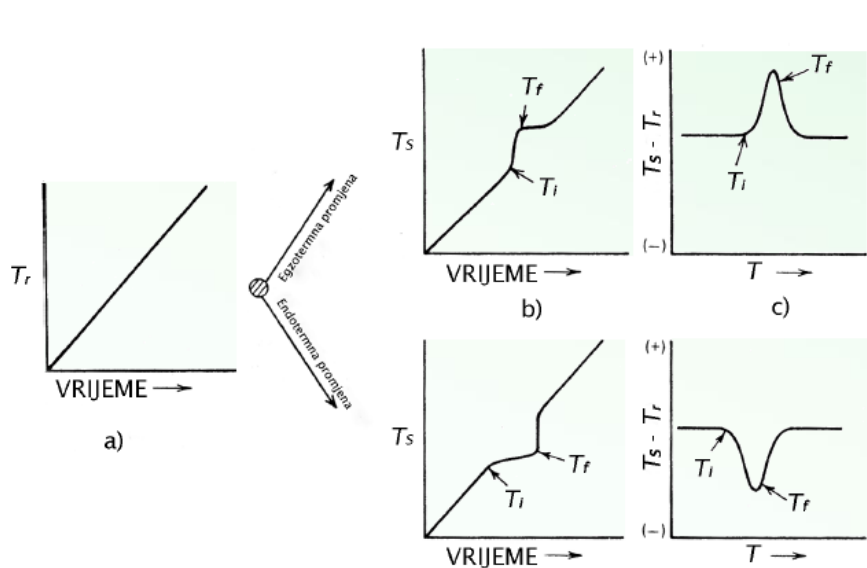
Utjecaj vodika na stabilnost: 10 K/min

- Povećanje koncentracije vodika smanjuje temperaturu egzoterma
- Ovisnost je jača za manju koncentraciju vodika (x_H)
- Slična ovisnost kod grijanja brzinom 10 K/min i 60 K/min
- Uvođenjem vodika ekspandira amorfna struktura, povećava se difuzivnost pa se atomi lakše pomiču prema stabilnijim konfiguracijama
- Time se smanjuje E_a i T_p
- Viša temperatura egzoterma za veću brzinu grijanja
- Proces je aniliranja se pokazao kao ireverzibilan





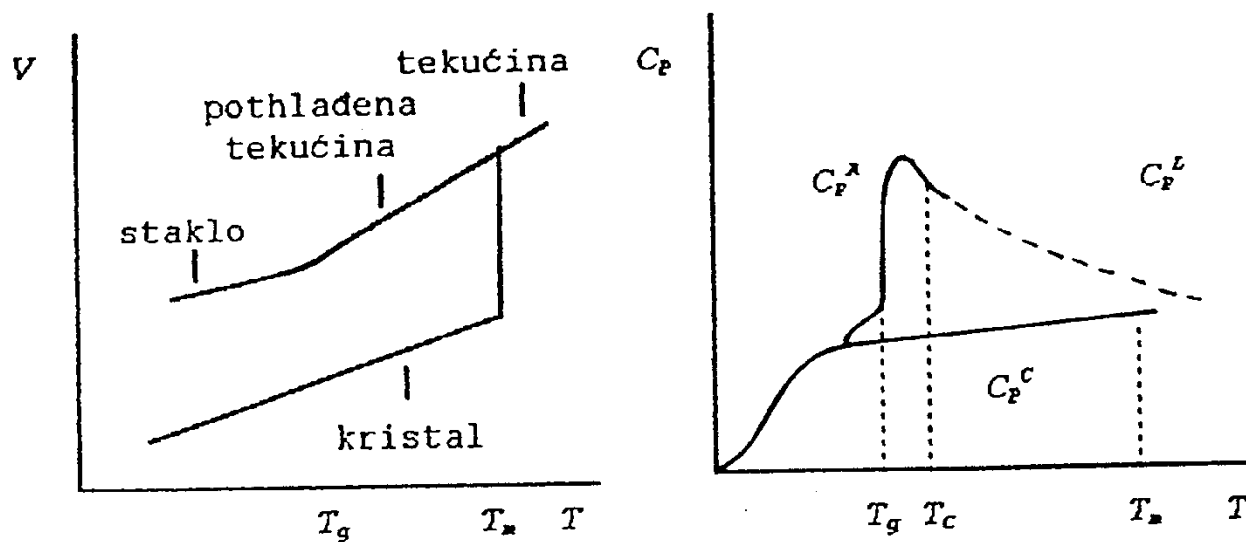
Aparatura za DTA i DSC; a) shematski prikaz DTA ćelije, b) presjek ćelije za DTS, c) DTA/DSC uređaj



Ekstrapolacija i procjena bazne linije

Prikaz diferencijalne termičke analize

Kod temperature staklastog prelaza T_g nagib krivulje se mijenja kada pothlađena tekućina prelazi u staklo. Specifični toplinski kapacitet C_p skokovito pada kod temperature T_g , koja se iz tog razloga definira kao točka infleksije krivulje $C_p(T)$ (slika 1).



Slika 1. Promjena volumena i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta u slučaju kristalizacije i ostakljivanja

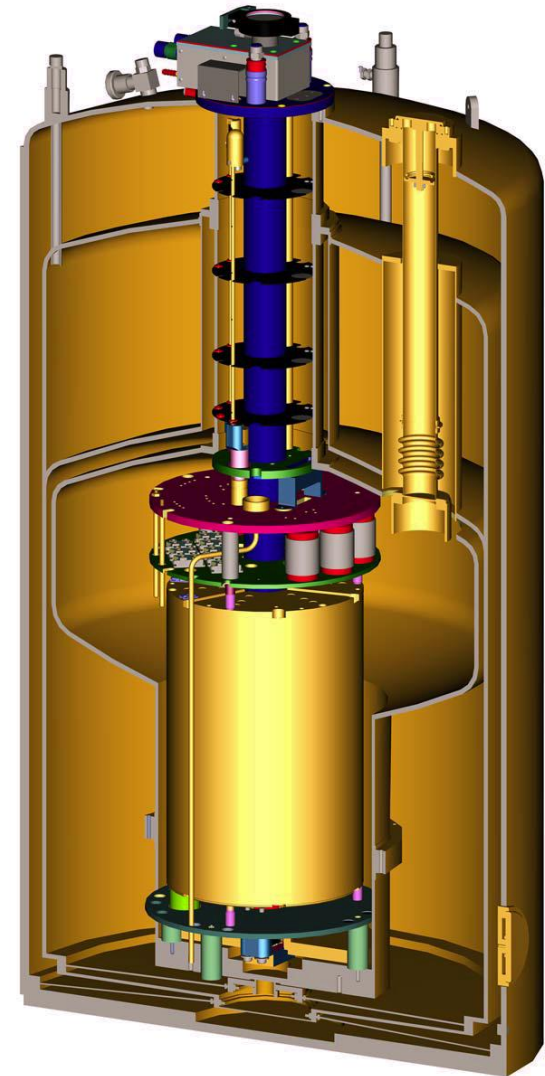
Karakterizacija uzoraka i optimizacija procesa do dobivanja uzoraka željenih fizikalnih svojstava



XRD

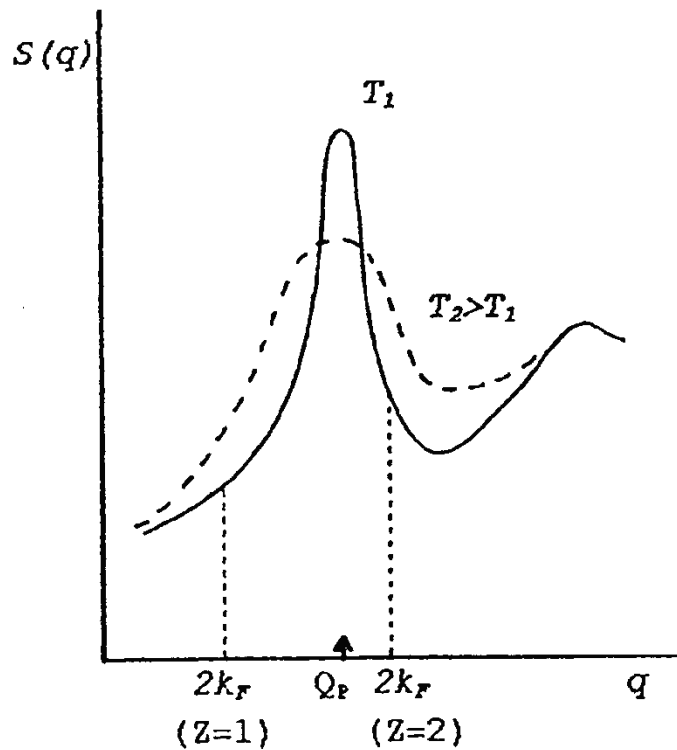


Elementna analiza uzoraka

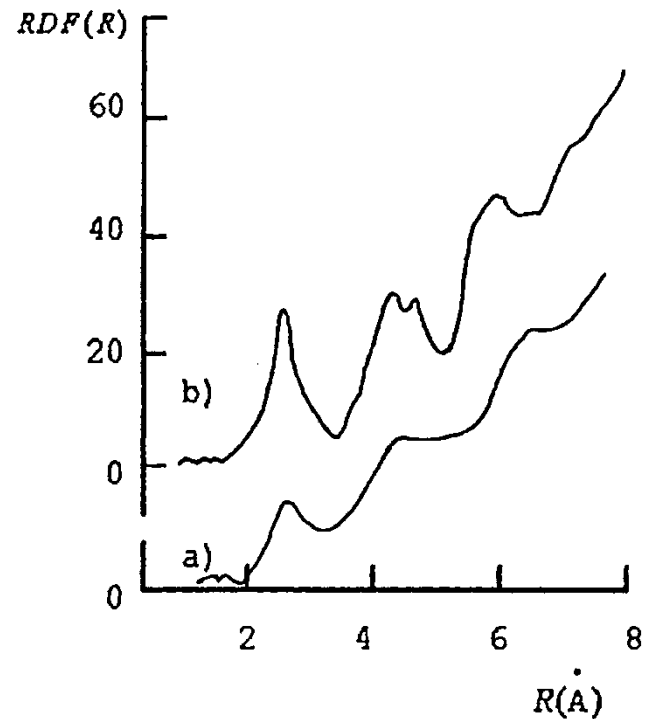


PPMS-16

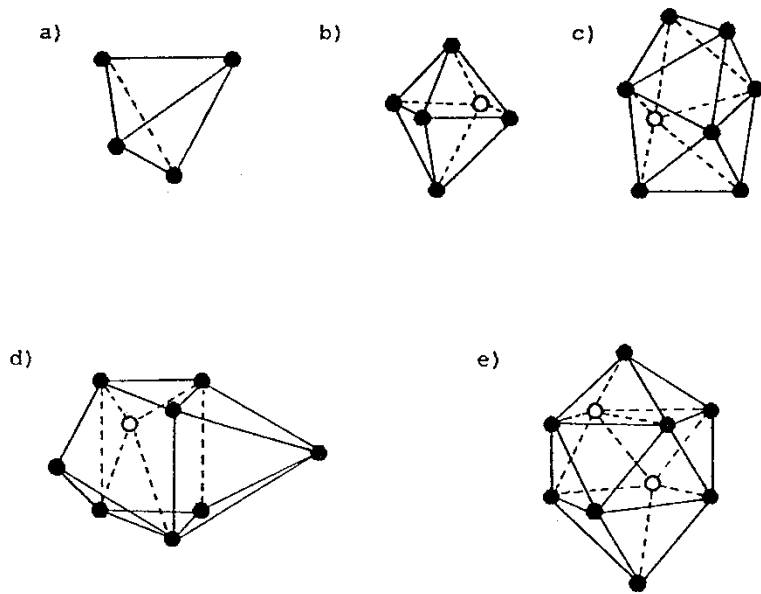
Strukturna ispitivanja metalnih stakala



Slika 2 Strukturni faktor metalnih stakala



Slika 3 Funkcija radijalne distribucije za
a) tekući metal
b) metalno staklo



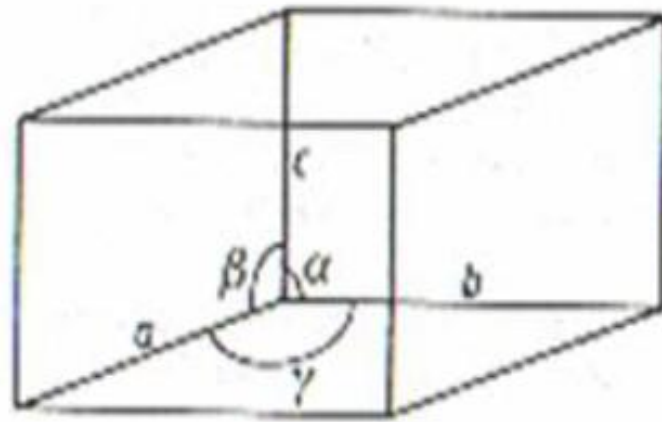
Slika 4. Bernalove šupljine

- a) tetraedarska
- b) oktaedarska
- c) dodekaedarska
- d) trostrana prizma
- e) Arhimedova antiprizma

Strukturu amorfnih metalnih sistema možemo danas uspješno opisati strukturnim modelima: a) mikrokristaliničan model
 b) Bernalov model gustog nasumičnog pakovanja krutih sfera.

Mikrokristaliničan model pretpostavlja postojanje diskretnih visoko uređenih područja reda-veličine nanometra, čija je atomska konfiguracija identična malom dijelu trodimenzionalnog kristala. Mikrokrystaliti su orijentirani nasumično, bez korelacije, pa ne postoji uređenje dugog dosega.

Bernalov model tretira atome kao krute sfere, a njihova lokalna struktura se određuje uz ograničenja postavljena na popunjavanje prostora. Pakovanje je takvo da su preostale šupljine manje od volumena sfere.



Slika 2.1. Elementarna ćelija

Ona će biti jednostavna ako su vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , jednostavni. To je paralelepiped sa stranicama $a \equiv |\vec{a}_1|$, $b \equiv |\vec{a}_2|$ i $c \equiv |\vec{a}_3|$, te kutovima α , β , i γ . Tih šest veličina nazivamo parametrima rešetke.

Zahvaljujući pravilnom rasporedu čvorova, kristali se odlikuju određenim svojstvima simetrije. To su različite transformacije koje vraćaju kristal u početni položaj. Pa ih prema tome možemo podijeliti u operacije simetrije:

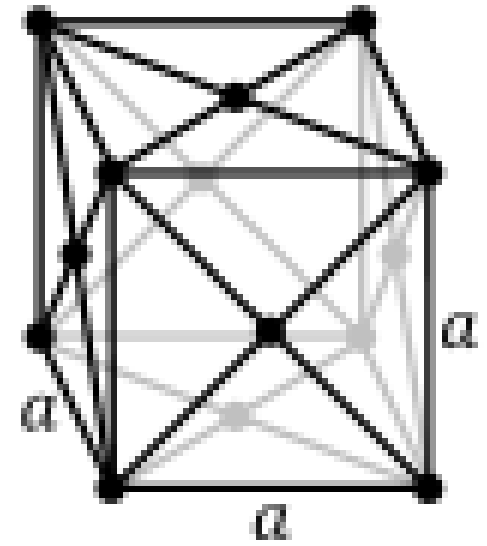
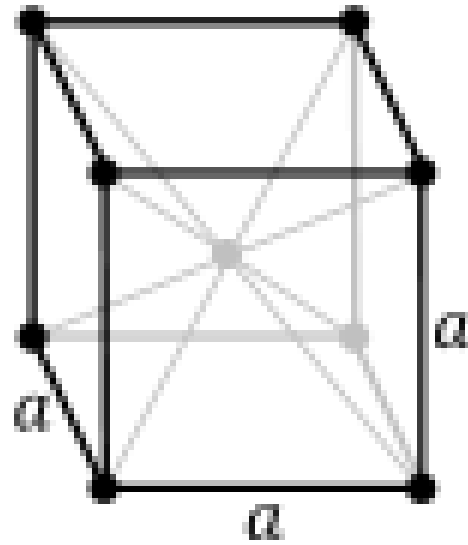
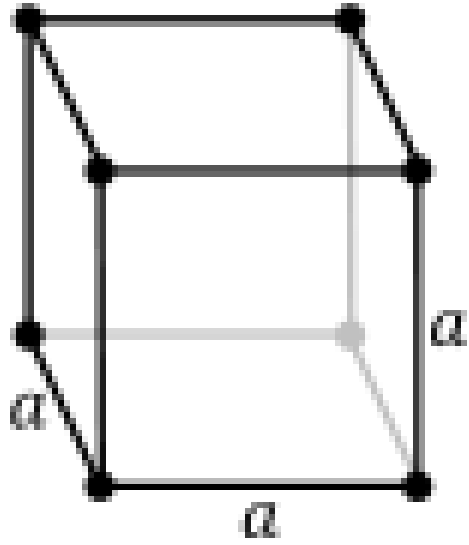
1. Translacija – rešetka je invarijantna s obzirom na \vec{R} .
2. Refleksija – kristal se zrcali na nekoj ravnini. Ravnina koja dijeli kristal na dva dijela, pri čemu je jedan dio zrcalna slika drugog dijela, naziva se ravninom simetrije kristala.
3. Rotacija – promatramo zakret kristala oko neke osi za određeni kut. Ako je kristal invarijantan prema zakretima za kut $360^\circ / p$ oko osi rotacije, tada tu os nazivamo os p -tog reda. U kristalu mogu postojati samo osi, prvog, drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda; tj. kristal može biti invarijantan samo prema zakretima za 360° , 180° , 120° , 90° i 60° . Prema tome, ne možemo naći rešetku koja se poklapa sa samom sobom nakon rotiranja za neke druge vrijednosti kutova, kao što su $360^\circ / 5$ ili $360^\circ / 7$.
4. Inverzija – sastavljena je od rotacije za 180° i refleksije u ravnini koja je okomita na os rotacije. Potrebno je u konačnom rezultatu promijeniti predznak vektora \vec{r} u $-\vec{r}$.

Kombiniranjem pojedinih operacija simetrija mogu se konstruirati složenije transformacije.

KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ČELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

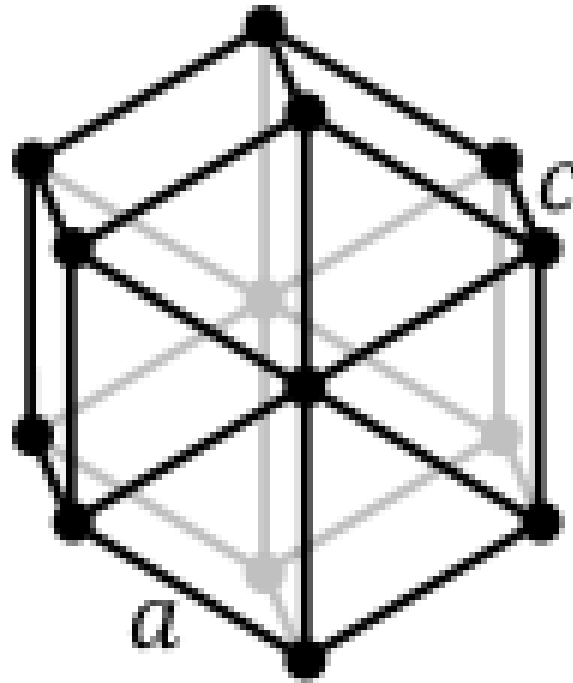
Tabela 2.1. Sedam kristalografskih sistema

Kubični



Heksagonski

$$a \neq c$$



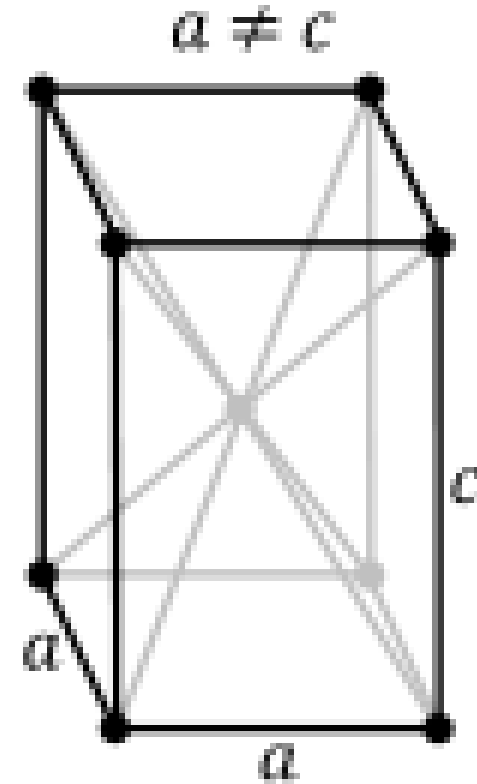
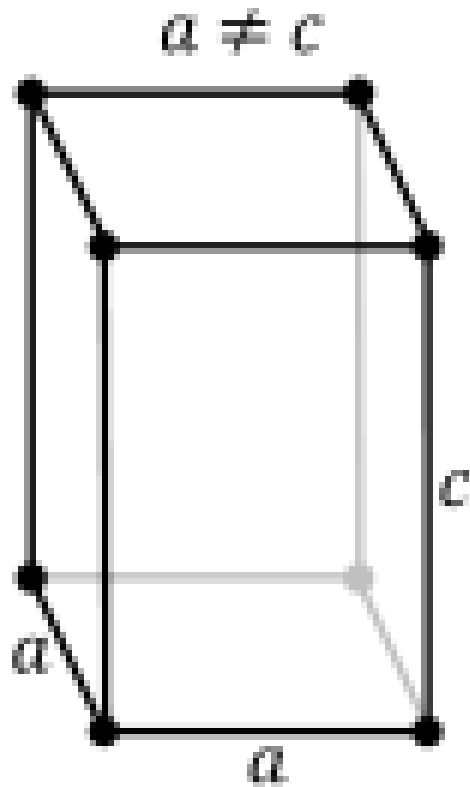
KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI KUTOVI ELEMENTARNE ĆELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Tabela 2.1. Sedam kristalografskih sistema

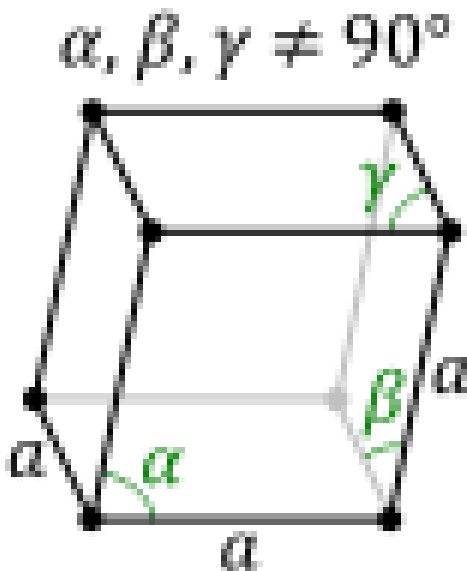
KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ČELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Tetragonski

Tabela 2.1. Sedam kristalografskih sistema



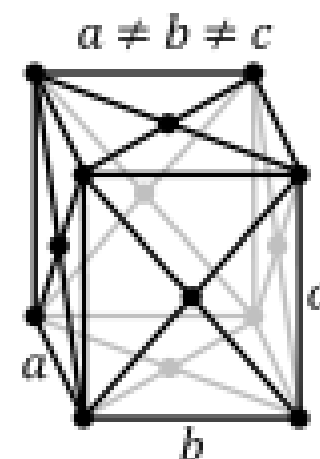
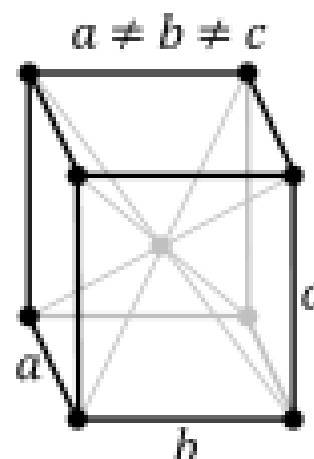
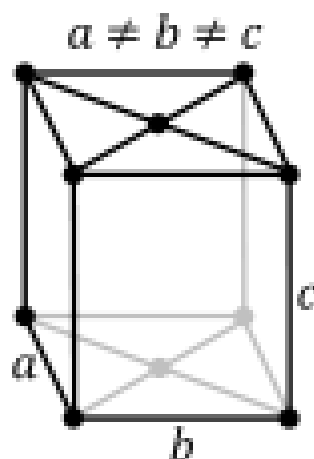
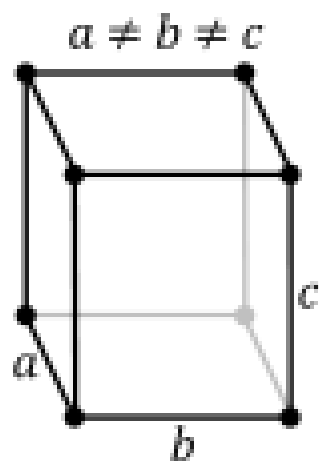
Trigonski



KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ĆELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Tabela 2.1. Sedam kristalografskih sistema

Ortoromski



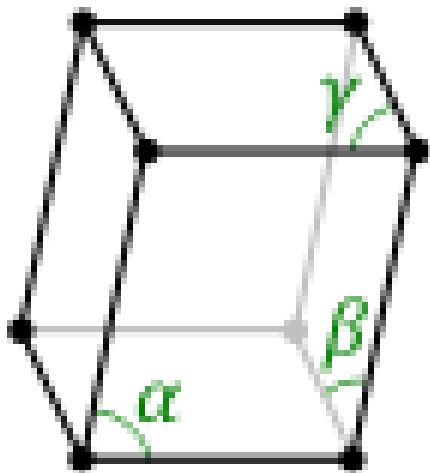
KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI KUTOVI ELEMENTARNE ĆELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Tabela 2.1. Sedam kristalografskih sistema

Kristalni sustavi

Triklinski

$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



Bravaisove rešetke

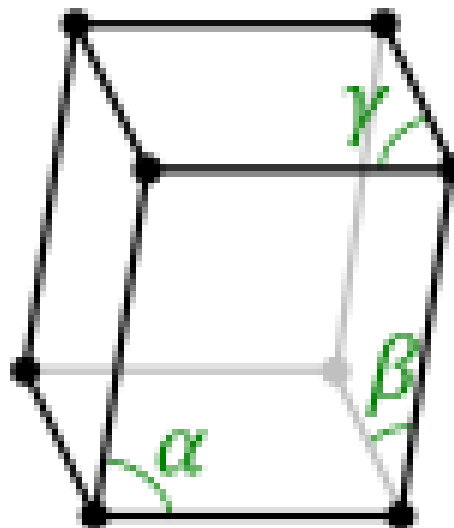
KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ČELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Tabela 2.1. Sedam kristalografskih sistema

Monoklinski

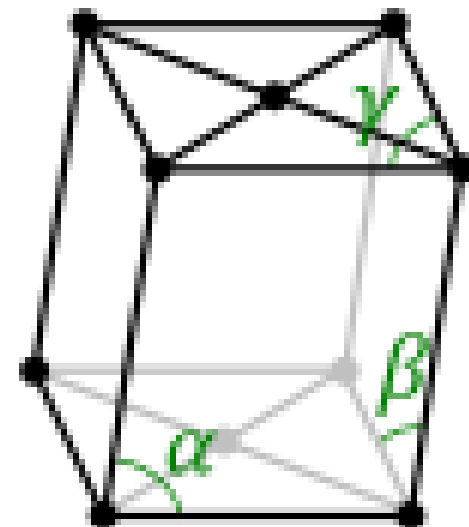
$$\alpha \neq 90^\circ$$

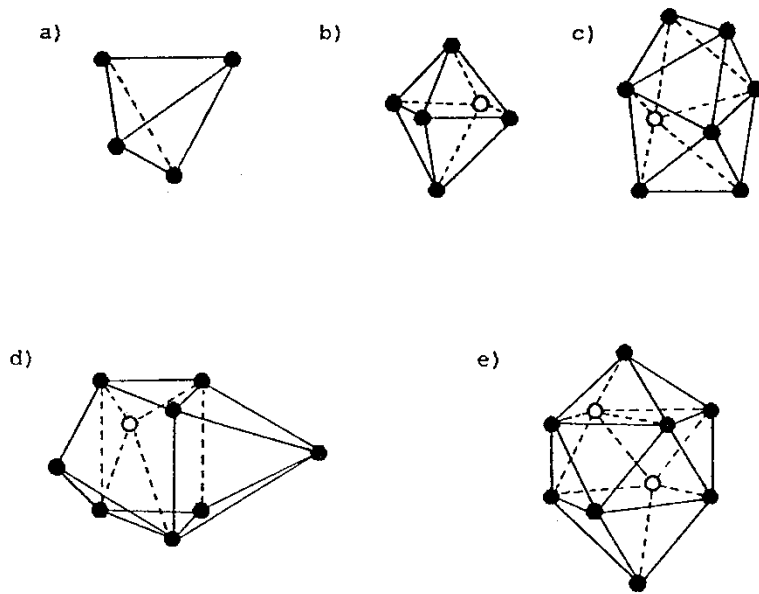
$$\beta, \gamma = 90^\circ$$



$$\alpha \neq 90^\circ$$

$$\beta, \gamma = 90^\circ$$





Slika 4. Bernalove šupljine

- a) tetraedarska
- b) oktaedarska
- c) dodekaedarska
- d) trostrana prizma
- e) Arhimedova antiprizma

Strukturu amorfnih metalnih sistema možemo danas uspješno opisati strukturnim modelima: a) mikrokristaliničan model
 b) Bernalov model gustog nasumičnog pakovanja krutih sfera.

Mikrokristaliničan model pretpostavlja postojanje diskretnih visoko uređenih područja reda-veličine nanometra, čija je atomska konfiguracija identična malom dijelu trodimenzionalnog kristala. Mikrokrystaliti su orijentirani nasumično, bez korelacije, pa ne postoji uređenje dugog dosega.

Bernalov model tretira atome kao krute sfere, a njihova lokalna struktura se određuje uz ograničenja postavljena na popunjavanje prostora. Pakovanje je takvo da su preostale šupljine manje od volumena sfere.

Vektori recipročne rešetke

$$l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3.$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)$$

Volumen elementarne ćelije recipročnog prostora određen je relacijom

$$\Omega_b = \vec{b}_1 (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

Recipročna kubna rešetka

$$\Omega_b = (2\pi)^3 / \Omega$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} .$$

Plošno centrirana kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) .$$

Prostorno centrirana kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{z}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y}) .$$

Millerovi indeksi

Da bismo mogli proučavati kristalnu anizotropiju, moramo označiti pojedine ravnine i smjerove u kristalu. To činimo pomoću Millerovih indeksa. Ako imamo ravninu kojoj su odsječci na kristalografskim osima jednaki $s_1 a_1$, $s_2 a_2$ i $s_3 a_3$. Tada možemo definirati tri najmanja cijela broja h , k i l kojima je omjer jednak omjeru recipročnih vrijednosti brojeva s_1 , s_2 i s_3 :

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = h : k : l$$

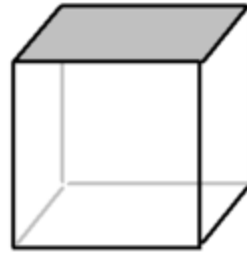
Zbog kristalne simetrije veći broj kristalnih ravnina može biti ravnopravan, pa prema tome skup ekvivalentnih ravnina označavamo $\{hkl\}$. Tako u kristalima s kubnom simetrijom ravnine (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ i $(00\bar{1})$ su ravnopravne, te ih označavamo $\{100\}$.

Istim postupkom možemo definirati i smjerove u kristalu. Smjer radijus-vektora $r_1 \bar{a}_1 + r_2 \bar{a}_2 + r_3 \bar{a}_3$ određen je s tri broja r_1 , r_2 , i r_3 . Taj ćemo smjer označiti Millerovim indeksima $[uvw]$, gdje su u , v i w najmanji cijeli brojevi koji se međusobno odnose kao r_1 , r_2 , i r_3 .

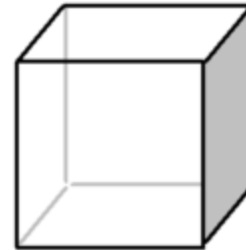
$$r_1 : r_2 : r_3 = u : v : w$$

Skup ekvivalentnih smjerova označavamo $\langle uvw \rangle$.

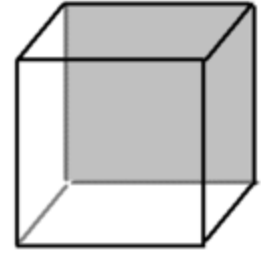
Millerovi indeksi



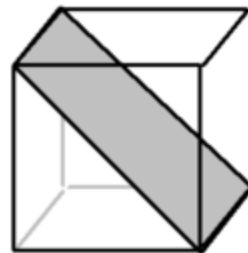
(001)



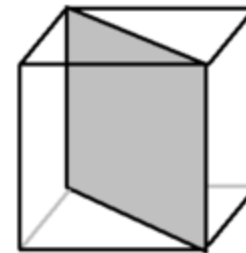
(100)



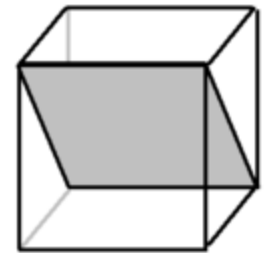
(010)



(101)



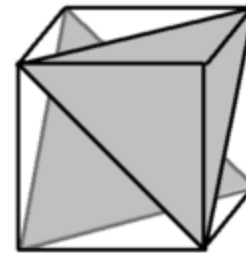
(110)



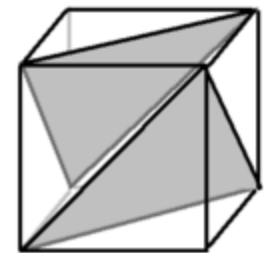
(011)



(111)

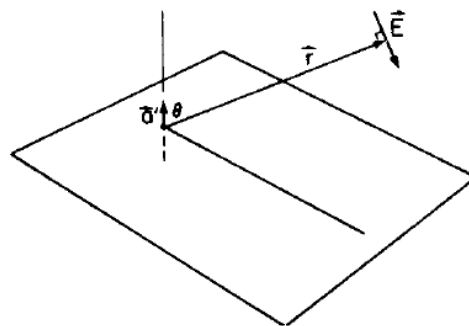
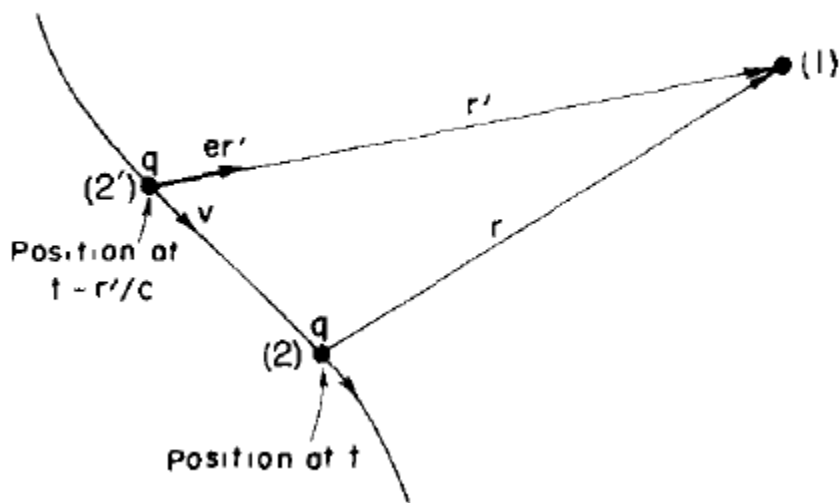


(11̄1)



(1̄11)

MAXWELLOVE JEDNADŽBE. ELEKTROMAGNETSKI VALOVI



$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e_{r'}}{r'^2} + \frac{r'}{c} \frac{d}{dt} \left(\frac{e_{r'}}{r'^2} \right) + \frac{1}{c^2} \frac{d^2}{dt^2} e_{r'} \right]$$

$$cB = e_{r'} \times E.$$

$v \ll c$ i udaljenosti na kojima gledamo E su velike

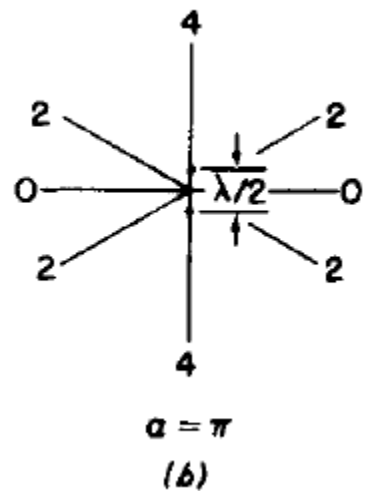
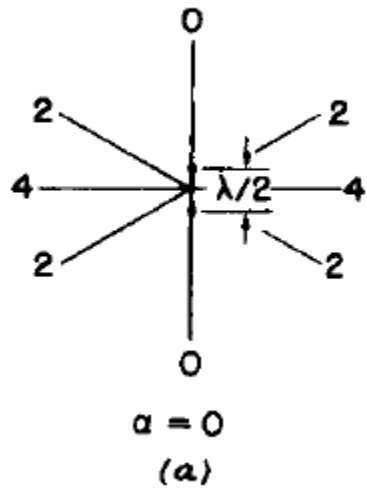
$$E = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 c^2 r'} \left[\begin{array}{l} \text{acceleration of the charge at } (t - r'/c) \\ \text{projected at right angles to } r' \end{array} \right]$$

$$cB = e_{r'} \times E.$$

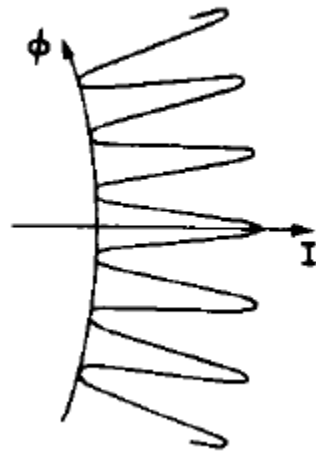
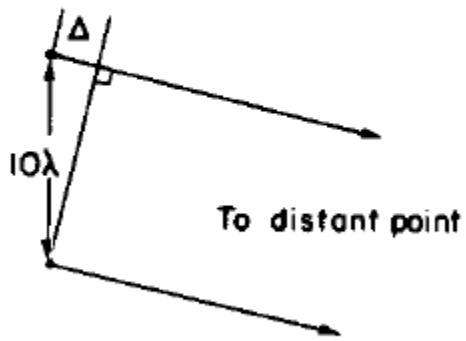
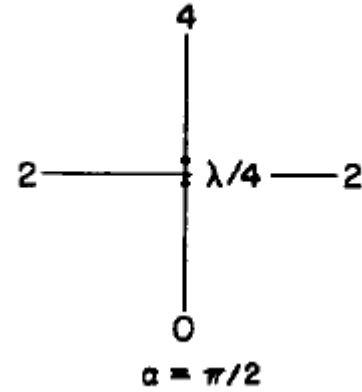
$$E(t) = \frac{-qa(t - r/c) \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 c^2 r}$$

$$a = -\omega^2 x_0 \cos \omega t = a_0 \cos \omega t$$

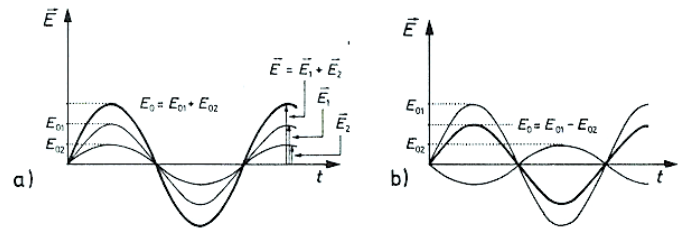
$$E = -q \sin \theta \frac{a_0 \cos \omega(t - r/c)}{4\pi\epsilon_0 r c^2}$$

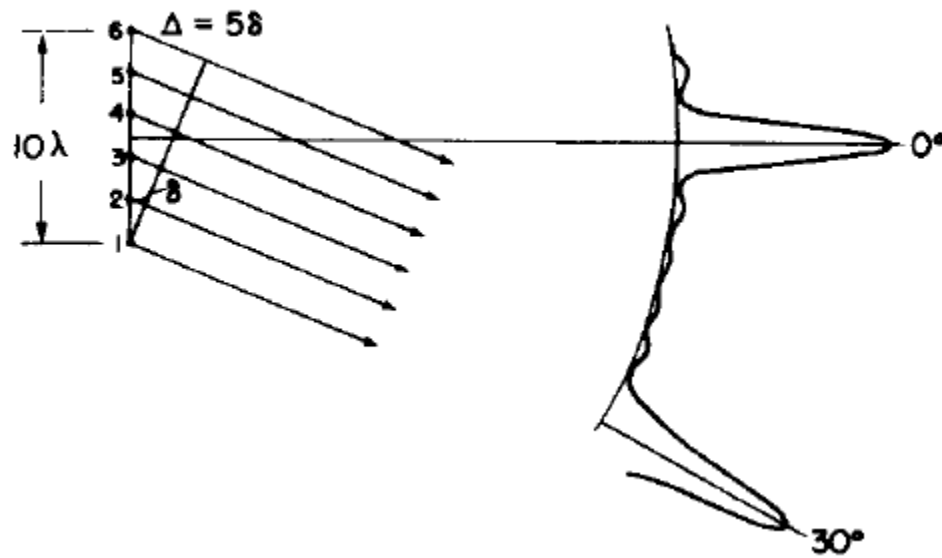


$$\varphi = \alpha + 2\pi \frac{d \sin \theta}{\lambda} = \alpha + kd \sin \theta$$



Intenziteti 2 oscilatora koji se razlikuju u fazi





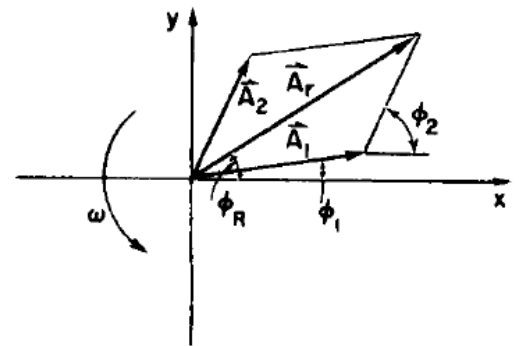
Antena s 6 oscilatora i raspored intenziteta za neke kuteve

$$R = A_1 \cos(\omega t + \phi_1) + A_2 \cos(\omega t + \phi_2)$$

$$R = A[\cos(\omega t + \phi_1) + \cos(\omega t + \phi_2)].$$

$$\cos A + \cos B = 2 \cos \frac{1}{2}(A + B) \cos \frac{1}{2}(A - B).$$

$$R = 2A \cos \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2) \cos(\omega t + \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{2}\phi_2)$$



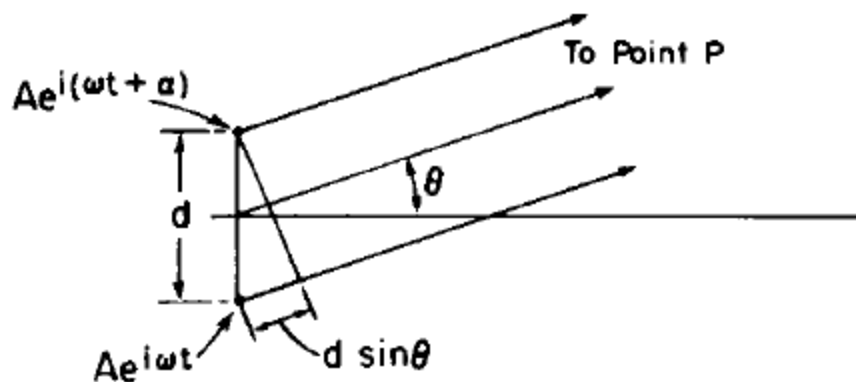
$$R = A_1 e^{i(\omega t + \phi_1)} + A_2 e^{i(\omega t + \phi_2)} = (A_1 e^{i\phi_1} + A_2 e^{i\phi_2}) e^{i\omega t}$$

$$\hat{R} = A_1 e^{i\phi_1} + A_2 e^{i\phi_2} = A_R e^{i\phi_R}$$

$$A_R^2 = (A_1 e^{i\phi_1} + A_2 e^{i\phi_2})(A_1 e^{-i\phi_1} + A_2 e^{-i\phi_2})$$

$$e^{i\theta} + e^{-i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta + \cos \theta - i \sin \theta$$

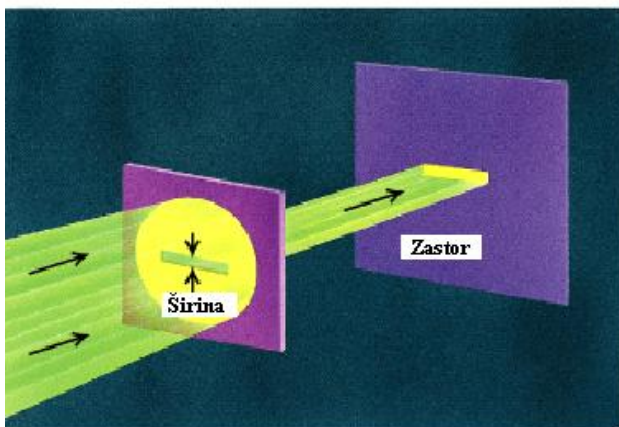
$$A_R^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos(\phi_2 - \phi_1)$$



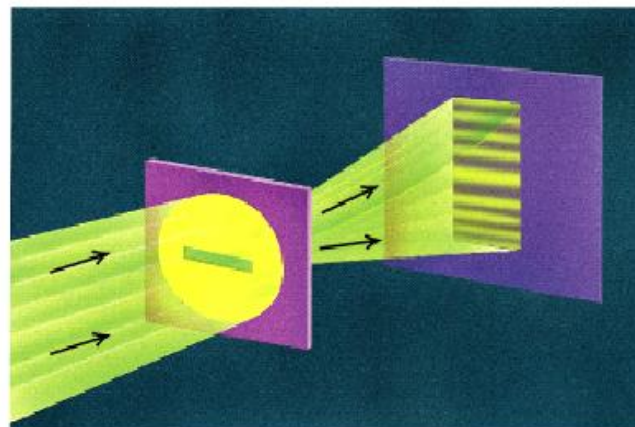
$$\phi_2 - \phi_1 = \alpha + 2\pi d \sin \theta / \lambda$$

Ogib svjetlosti

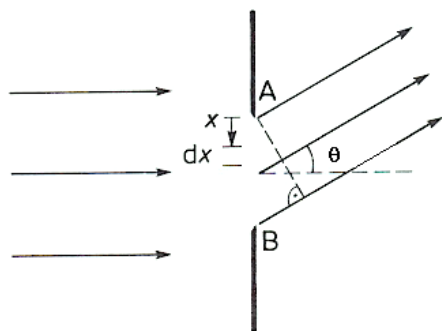
- **ogib (difrakcija) - kao i interferencija, tipična valna pojava**
 - svojstvo valova da zalaze iza zapreke**
 - opaža se kada su dimenzije prepreke ili pukotine usporedive sa valnom duljinom**



(a)



(b)



Razlika u fazi između vala iz točke A i onoga iz točke s koordinatom x je

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} x \sin \theta = kx \sin \theta$$

Valovi iz krajnjih točaka pukotine (tj. iz A i B) najviše se razlikuju u fazi, i to za

$$\varphi_m = k a \sin \theta$$

Ogib na pukotini

- **uvjet za minimum:**

$$a \sin \theta = n \lambda$$

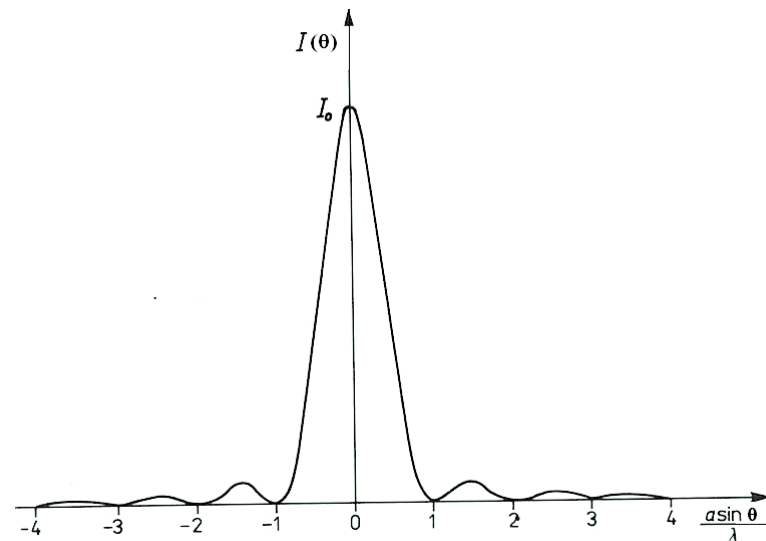
$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- **ogibna slika - od svijetlih i tamnih pruga tj. minimuma i maksimuma ogiba**

-središnji maksimum

najintenzivniji;

maksimumi višeg

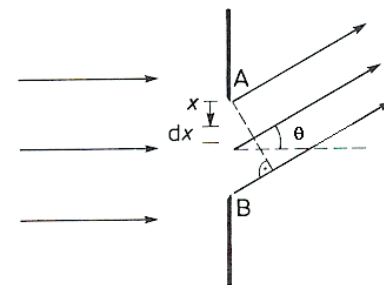


Kako se povećava a , središnji maksimum postaje sve uži, **reda sve slabiji** u slučaju $a \gg \lambda$, ne vidi se ogib, nego samo geometrijska slika pukotine.

$$dE = E_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \frac{dx}{a} \quad E = \int_0^a E_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \frac{dx}{a} = \int_0^a \frac{E_0}{a} e^{i\omega t} e^{ikx \sin \theta} dx \quad E = E_0 \frac{e^{ika \sin \theta} - 1}{ika \sin \theta} e^{i\omega t}$$

$$I = I_0 \frac{\sin^2 \left(\frac{ka \sin \theta}{2} \right)}{\left(\frac{ka \sin \theta}{2} \right)^2}$$

raspodjelu intenziteta po kutu dobivamo



Youngov pokus

- dvije pukotine- u laserskom snopu

-dva koherentna vala
jednake amplitude,
frekvencije i faze

- na zastoru (točka P) elektromagnetski valovi iz jednog i drugog izvora se zbrajaju

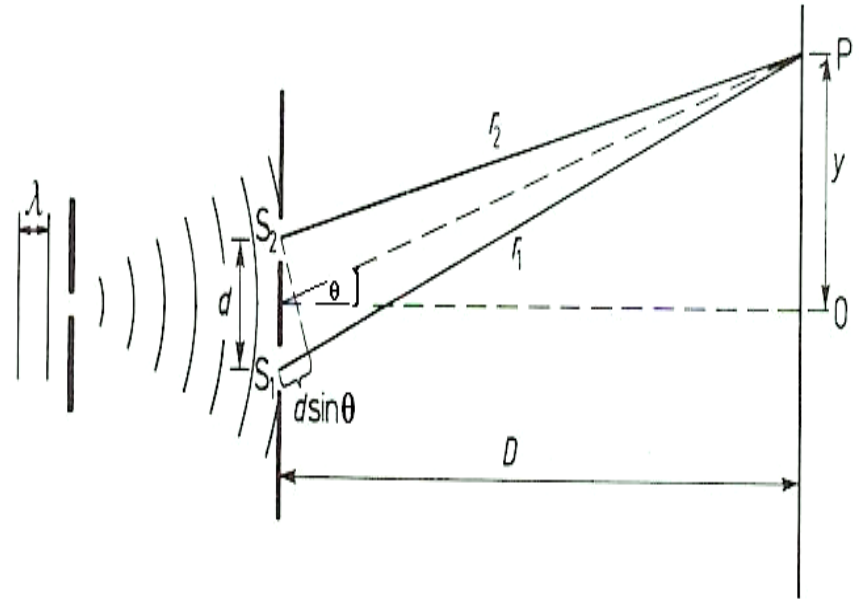
⇒ interferencijska

slika

Oduzimanjem ovih dviju relacija dobivamo:

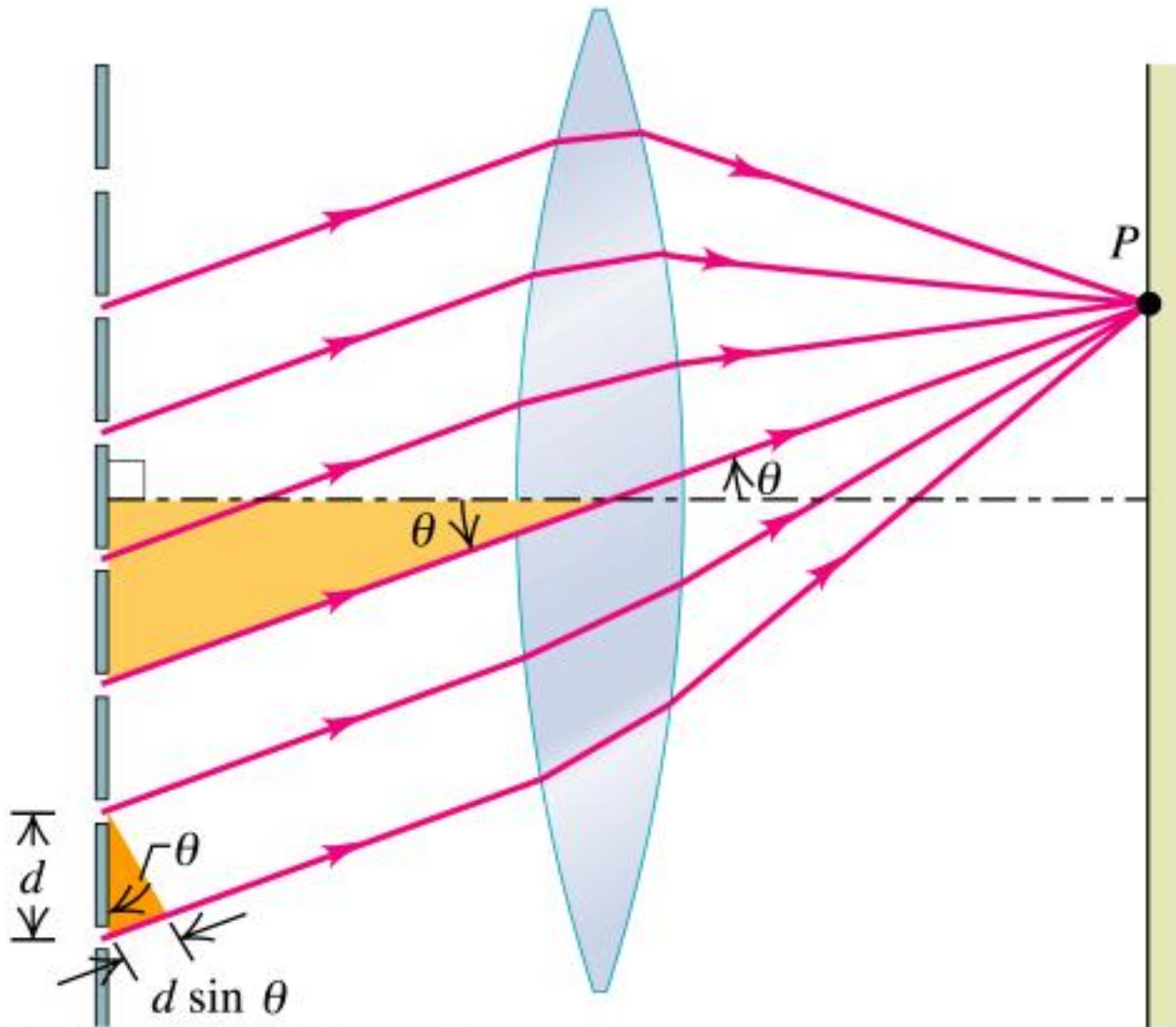
$$r_2^2 = D^2 + \left(y - \frac{d}{2}\right)^2 \quad r_1^2 - r_2^2 = 2yd, \quad (r_1 - r_2)(r_1 + r_2) = 2yd.$$

$$r_1^2 = D^2 + \left(y + \frac{d}{2}\right)^2 \quad \text{Za dvije susjedne svijetle (tamne) pruge vrijedi}$$
$$r_1 + r_2 \approx 2D \quad r_1 - r_2 = \lambda$$



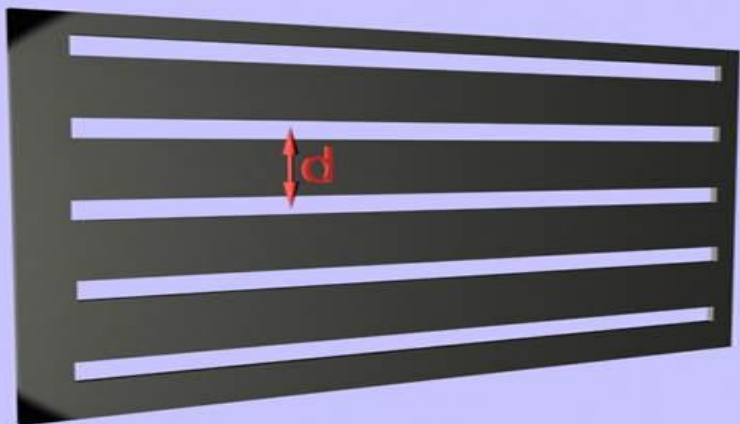
razmak između dviju susjednih svijetlih (tamnih) pruga interferencije

$$y = \frac{D\lambda}{d}$$



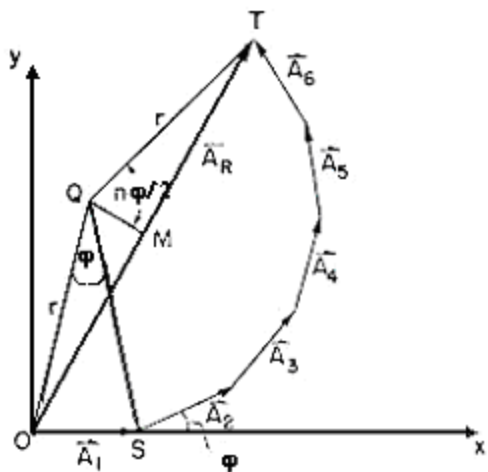
Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

Ogib na optičkoj rešetki



- ploha na koju su urezani mnogobrojni, paralelni i ekvidistantni zarezi
- temeljno svojstvo rešetke – konstanta rešetke d
- na uskim plohamu među zarezima – svjetlost pravilno reflektira ili kroz njih nesmetano prolazi

Razmatrat ćemo n ekvidistantnih oscilatora gdje su susjedni oscilatori razmaknuti za d . Svi oscilatori imaju jednaku amplitudu, ali različitu fazu.



$$R = A[\cos \omega t + \cos(\omega t + \phi) + \cos(\omega t + 2\phi) + \dots + \cos(\omega t + (n - 1)\phi)]$$

$$\phi = \alpha + 2\pi d \sin \theta / \lambda$$

$$A_R = A \frac{\sin \frac{n\phi}{2}}{\sin \frac{\phi}{2}}$$

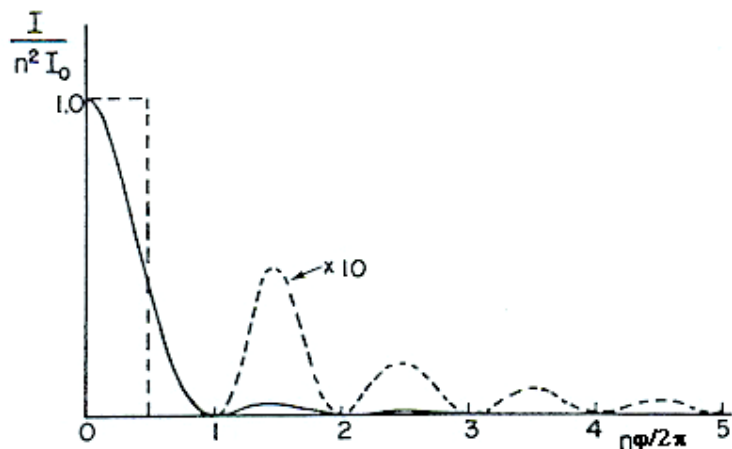
$$I = I_0 \frac{\sin^2 \frac{n\phi}{2}}{\sin^2 \frac{\phi}{2}}$$

Ogib na optičkoj rešetki

- **optička rešetka u prolaznoj svjetlosti – niz ekvidistantnih paralelnih pukotina**
- **ogibom upadnog ravnog vala – svaka pukotina postaje izvor cilindričnih valova**
 ⇒ **koherentni valovi međusobno interferiraju ⇒ daju sliku na zastoru**
- **uvjet maksimuma:**

$$d \sin \theta = m \lambda \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Intenzitet kao funkcija faznog kuta za velik broj oscilatora jednake snage



Ako je n dovoljno velik, kut je veoma mali i sinus je jednak kutu

$$I = I_0 \frac{\sin^2 \frac{n\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad \begin{array}{l} \varphi = \frac{2\pi}{n} \text{ odgovara prvom minimumu krivulje} \\ \sin \frac{n\varphi}{2} = 1 \text{ veoma blizu maksimuma} \end{array}$$

sljedeću maksimalnu vrijednost postiže za $\frac{n\varphi}{2} = \frac{3\pi}{2}$

$$\sin \frac{3\pi}{2n} = \frac{3\pi}{2n} \quad I = I_0 \left(\frac{4n^2}{9\pi^2} \right)$$

Linearni niz n jednakih oscilatora s prikazom faze prvog i n plus prvog oscilatora

Gdje je prvi minimum? za $\phi = \frac{2\pi}{n} \quad 2\pi \frac{d \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{n}$

$$nd \sin \theta = \lambda$$

$\theta = \sin^{-1} \frac{\lambda}{L}$ javlja se prvi minimum

$$\phi = \alpha + 2\pi \frac{d \sin \theta}{\lambda} = \alpha + kd \sin \theta$$

Da bismo dobili jake sporedne maksimume, razmak raspodjele d mora

biti veći od λ $\phi = 2\pi, 4\pi, 6\pi,$

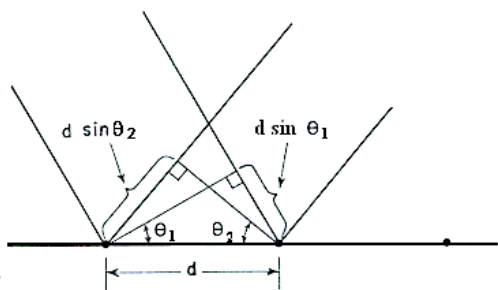
$$2\pi d \sin \theta / \lambda = \phi = 2\pi m$$

u slučaju $d < \lambda$ nema druge mogućnosti osim $m = 0$

u slučaju previše malog razmaka moguća je samo nulta pruga

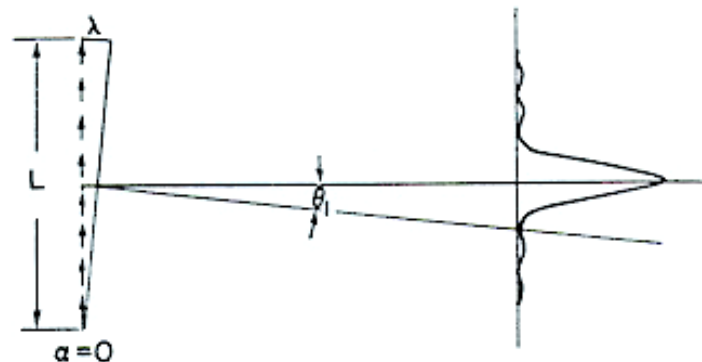
Razlika putova za dvije zrake raspršene na susjednim zarezima rešetke dana je izrazom

pustimo da broj raspršivača ide u beskonačnost

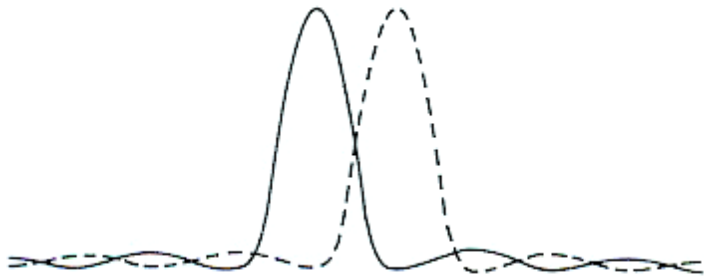


$$I = 4I_m \frac{\sin^2 \frac{\Phi}{2}}{\Phi^2}$$

Intenzitet interferentne slike sadrži jedan jaki i mnogo sporednih maksimuma



Moć razlučivanja ogibne rešetke



Koliko valne duljine mogu biti bliske, a da ih rešetka može razlučiti?

Moć razlučivanja rešetke

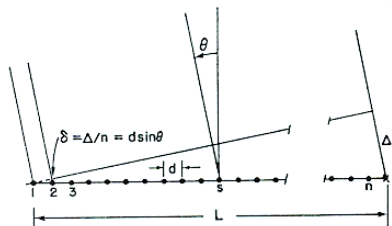
$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{mn} \quad \Delta\nu = \frac{1}{T}$$

Ilustracija Rayleighijevog kriterija

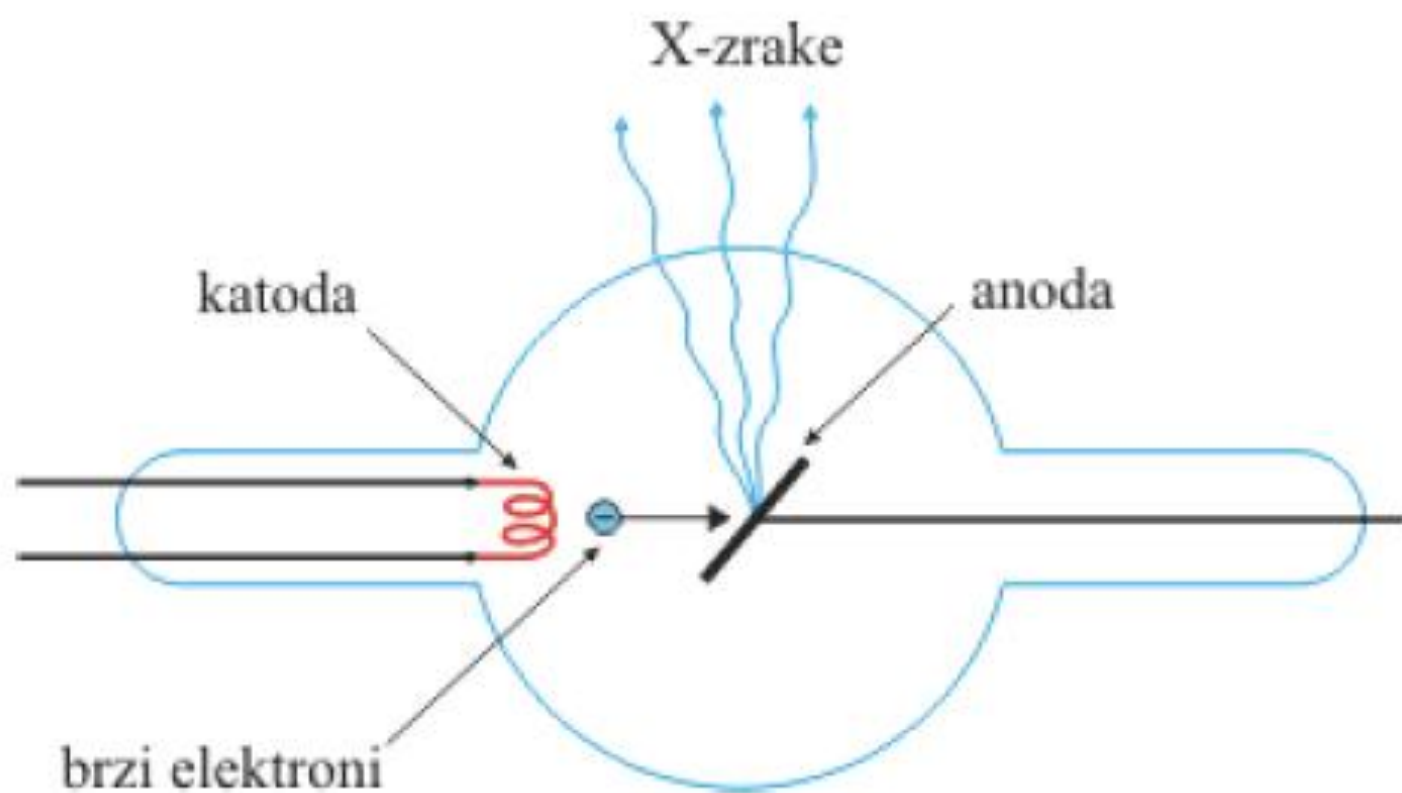
Pogreška u frekvenciji jednaka recipročnoj vremenskoj razlici između graničnih putanja koje omogućavaju interferenciju

Kod određivanja moći razlučivanja ogibne rešetke koristi se takozvani Rayleighijev kriterij koji kaže da minimum jedne valne duljine mora sjesti na maksimum druge valne duljine koje želimo razlučiti (sl. 4.10). Želimo odrediti kolika je minimalna razlika u valnim duljinama dviju boja koje ogibna rešetka još uvijek može razlučiti.. Najbolji način za to je geometrijski.

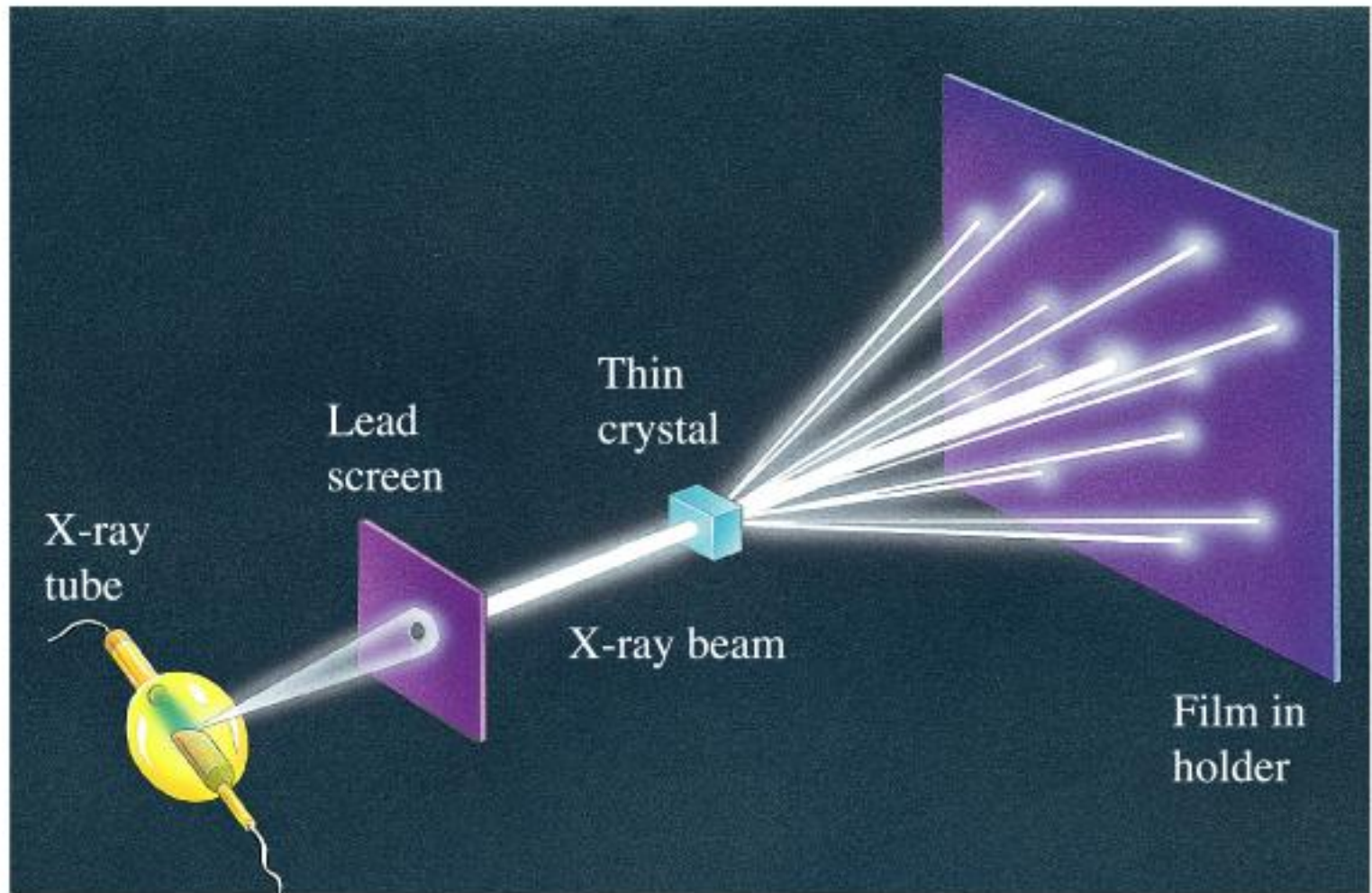
$$T = \frac{\Delta}{c} = \frac{mn\lambda}{c} \quad \Delta = mn\lambda + \lambda = mn\lambda' \quad \Delta\nu = \frac{c\Delta\lambda}{\lambda^2}$$



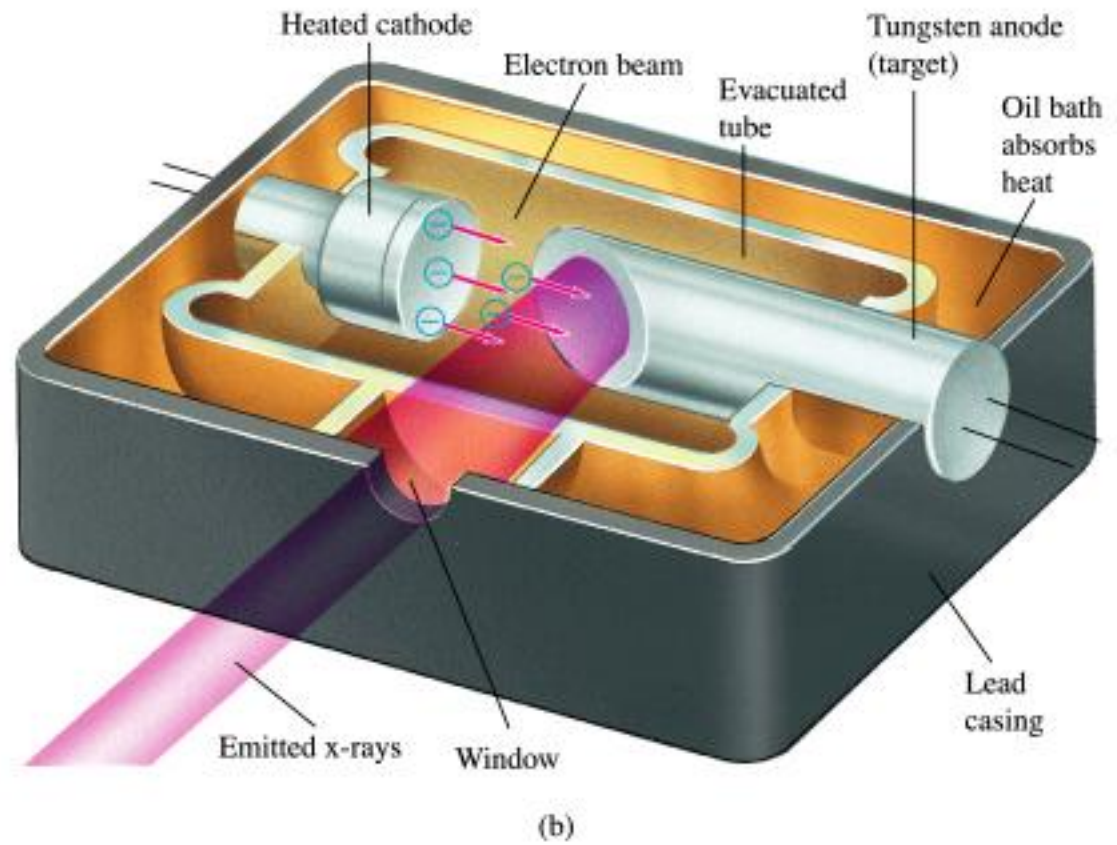
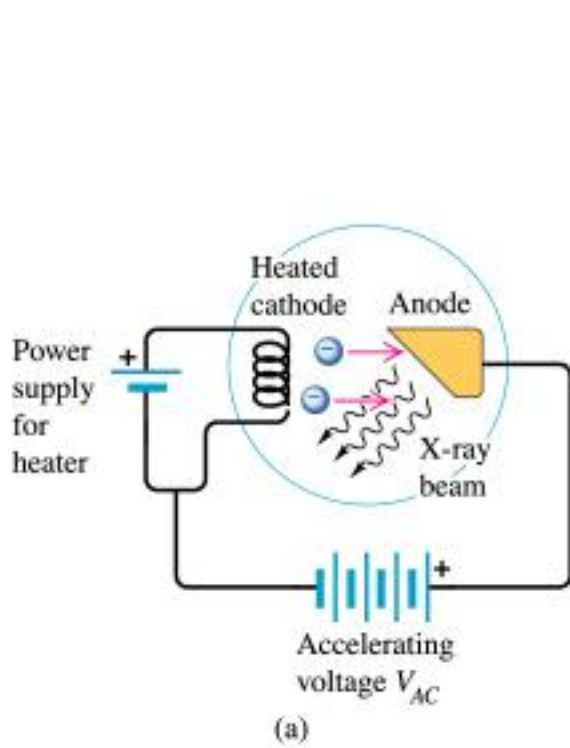
Da bismo dobili maksimum za valnu duljinu λ' , udaljenost Δ (slika 4.7) mora biti $n\lambda'$, a za promatrani m -ti ogibni red $mn\lambda'$. Drugim riječima $2\pi d \frac{\sin\theta}{\lambda'} = 2\pi m \Rightarrow nd \sin\theta = mn\lambda'$. Za drugu zraku valne duljine λ želimo imati minimum pod tim kutom tako da Δ bude točno za jednu valnu duljinu veći od $mn\lambda$, odnosno, $\Delta = mn\lambda + \lambda = mn\lambda'$. Iz toga slijedi da uz $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$ vrijedi

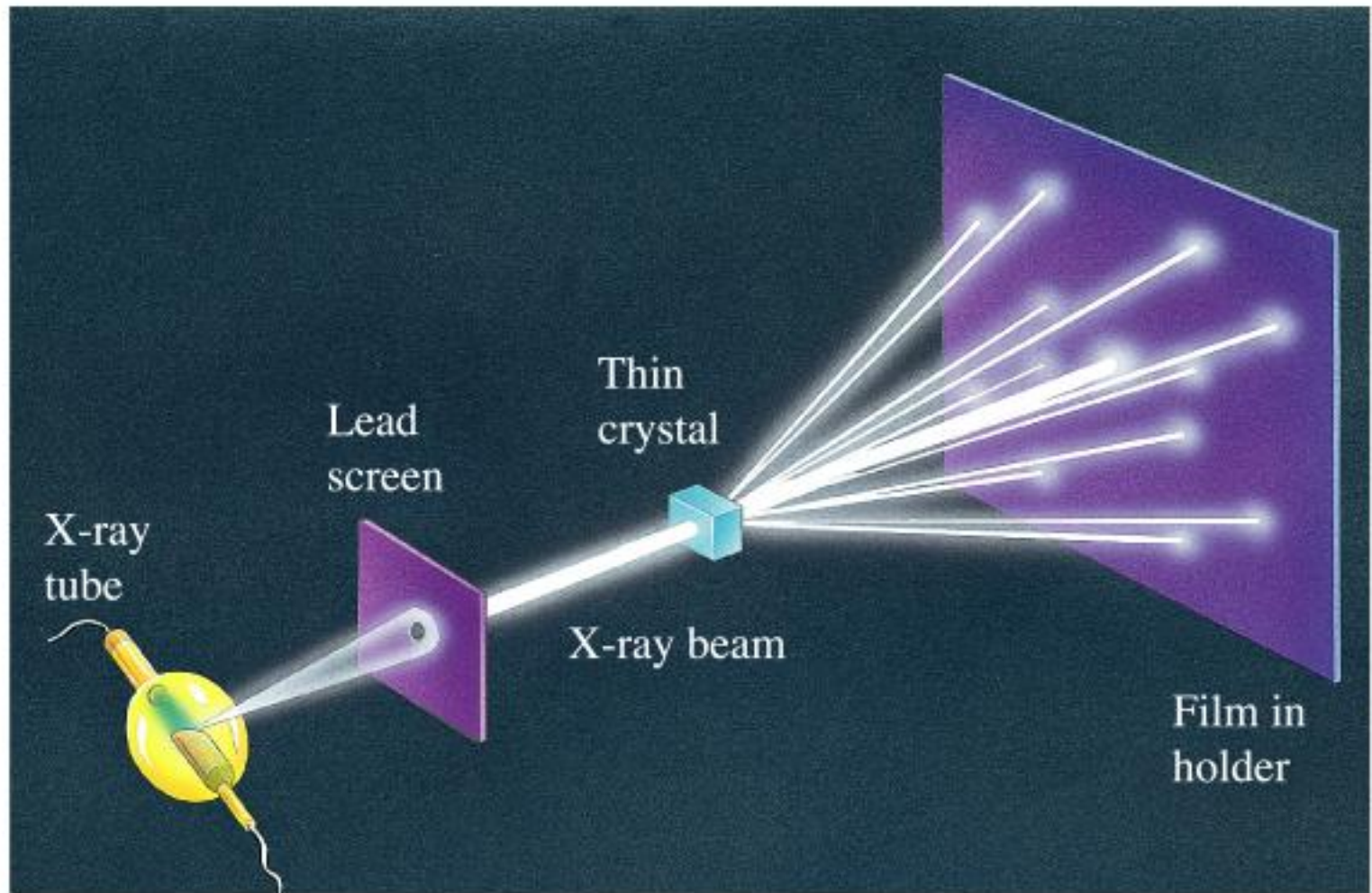


Slika 2.10. Rendgenska cijev

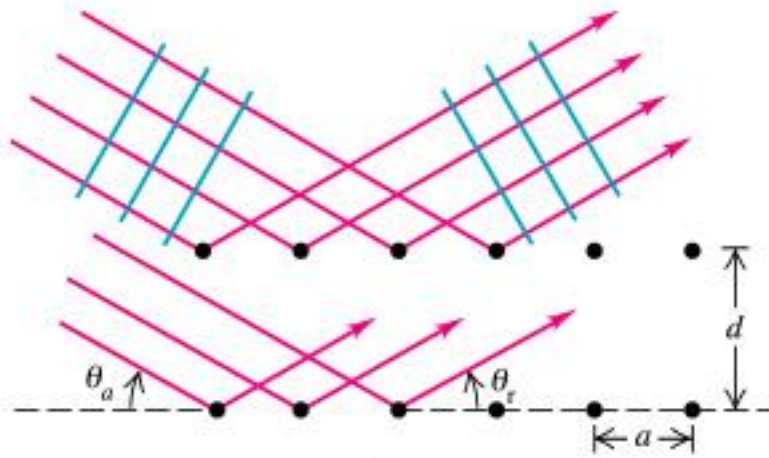


(a)

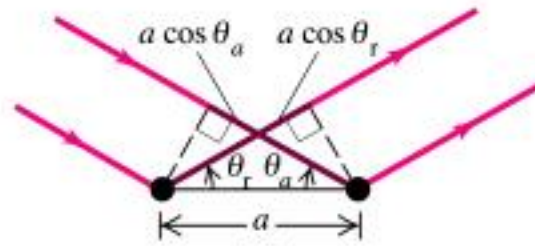




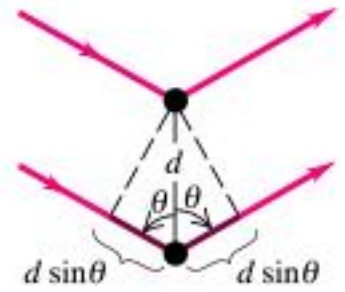
(a)



(a)

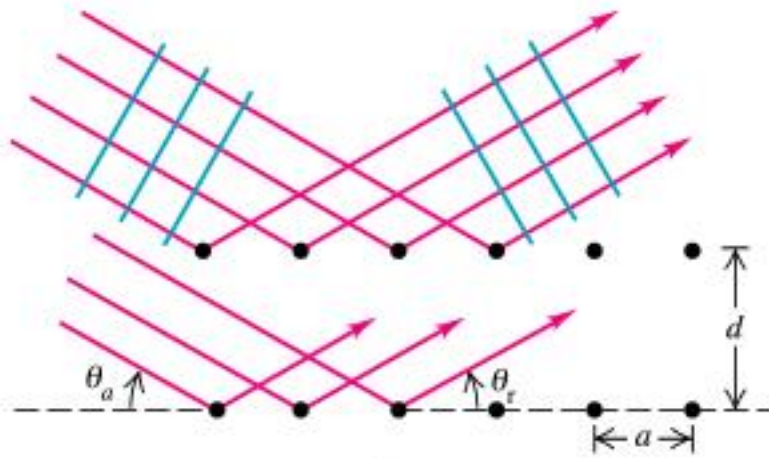


(b)



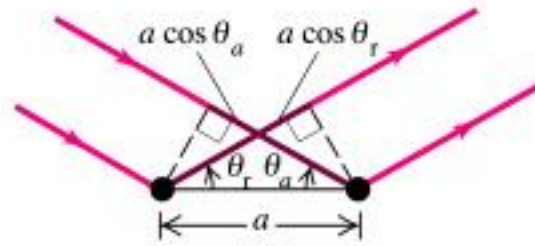
(c)

Braggov zakon

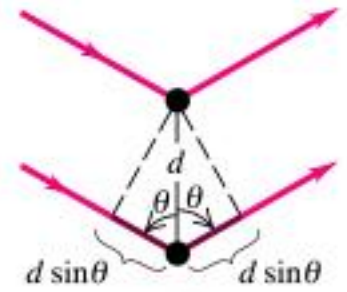


(a)

Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.



(b)



(c)

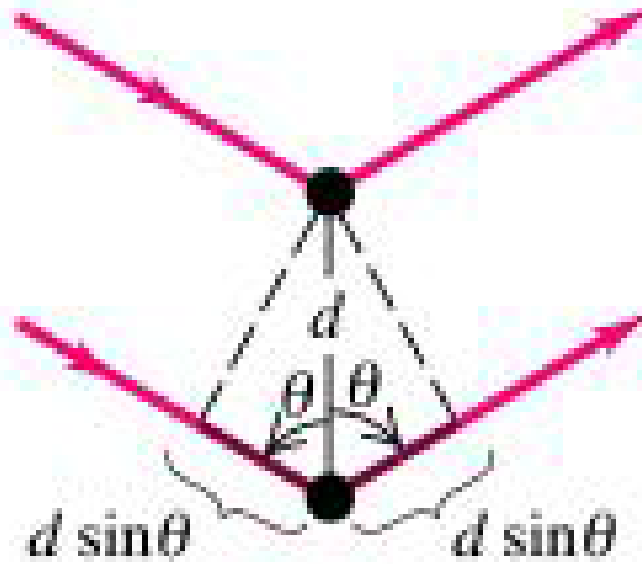
$$2d \sin \theta = n \lambda$$

$$a \sin \theta_1 = h \lambda,$$

$$b \sin \theta_2 = k \lambda,$$

$$c \sin \theta_3 = l \lambda,$$

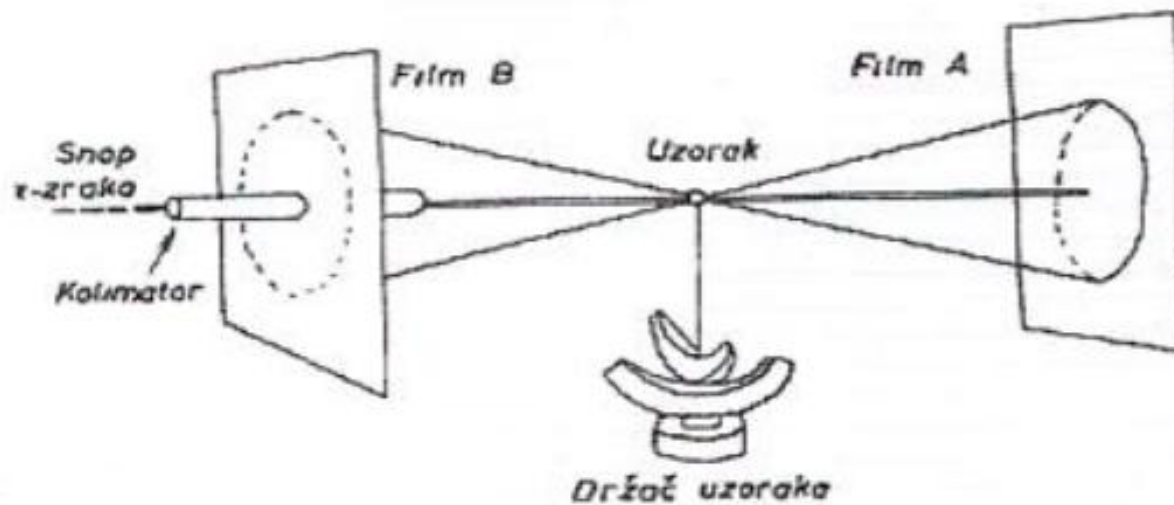
Braggov zakon



(c)

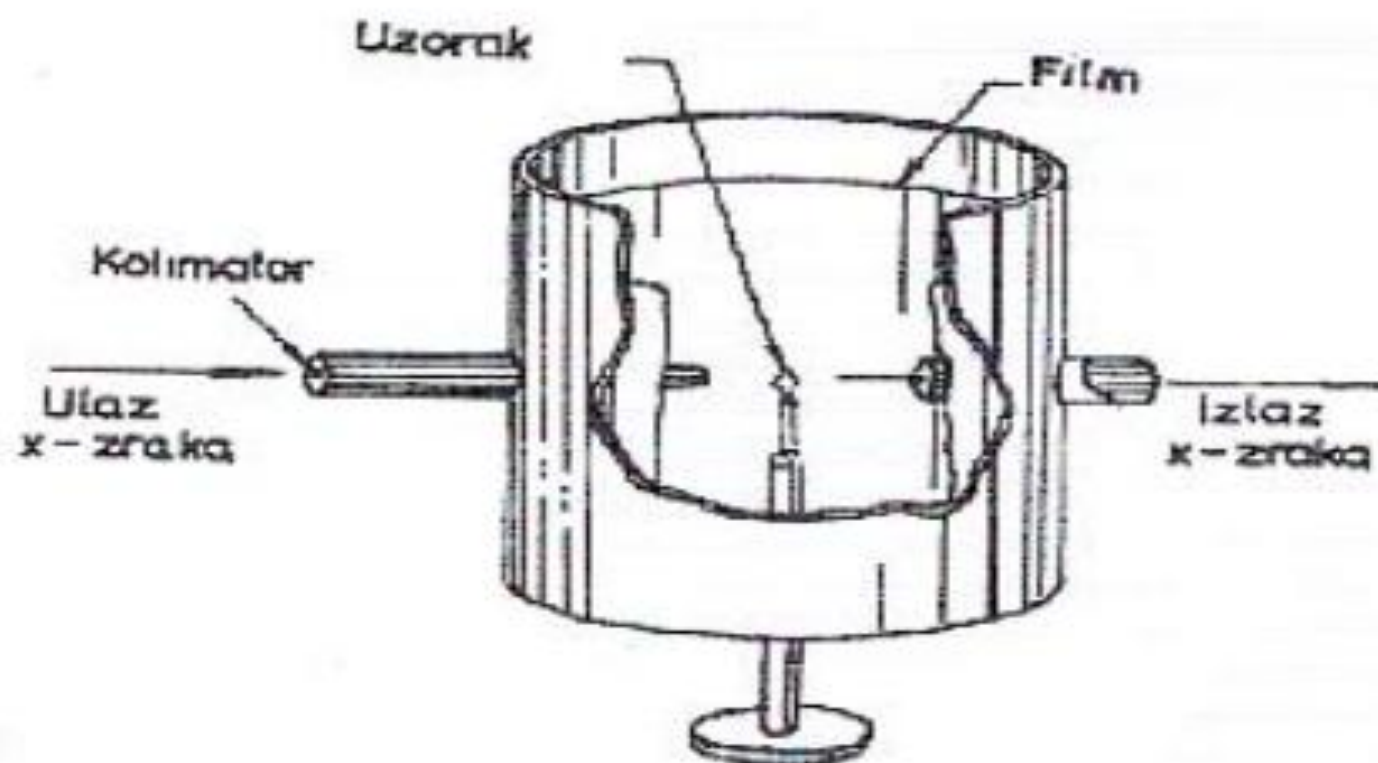
$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Primjena X-zraka u kristalografskim istraživanjima počinje 1912. godine kada je Laue otkrio, da kristali raspršuju X-zrake slično kao optička mrežica vidljivo svjetlo. Već sama ta činjenica je pokazala da se kristal mora shvatiti kao izvanredno pravilan niz atoma, koji tada djeluju kao optička rešetka za X-zrake. Nedugo nakon toga snimljena je i difrakcijska slika smrvljenih kristala, ali zadovoljav Braggov zakon. Ova metoda je pogodna za određivanje simetrije kristala i njegove orijentacije. Također se koristi i za proučavanje stupnja nesavršenosti kristala pri djelovanju mehaničkih i termičkih utjecaja.

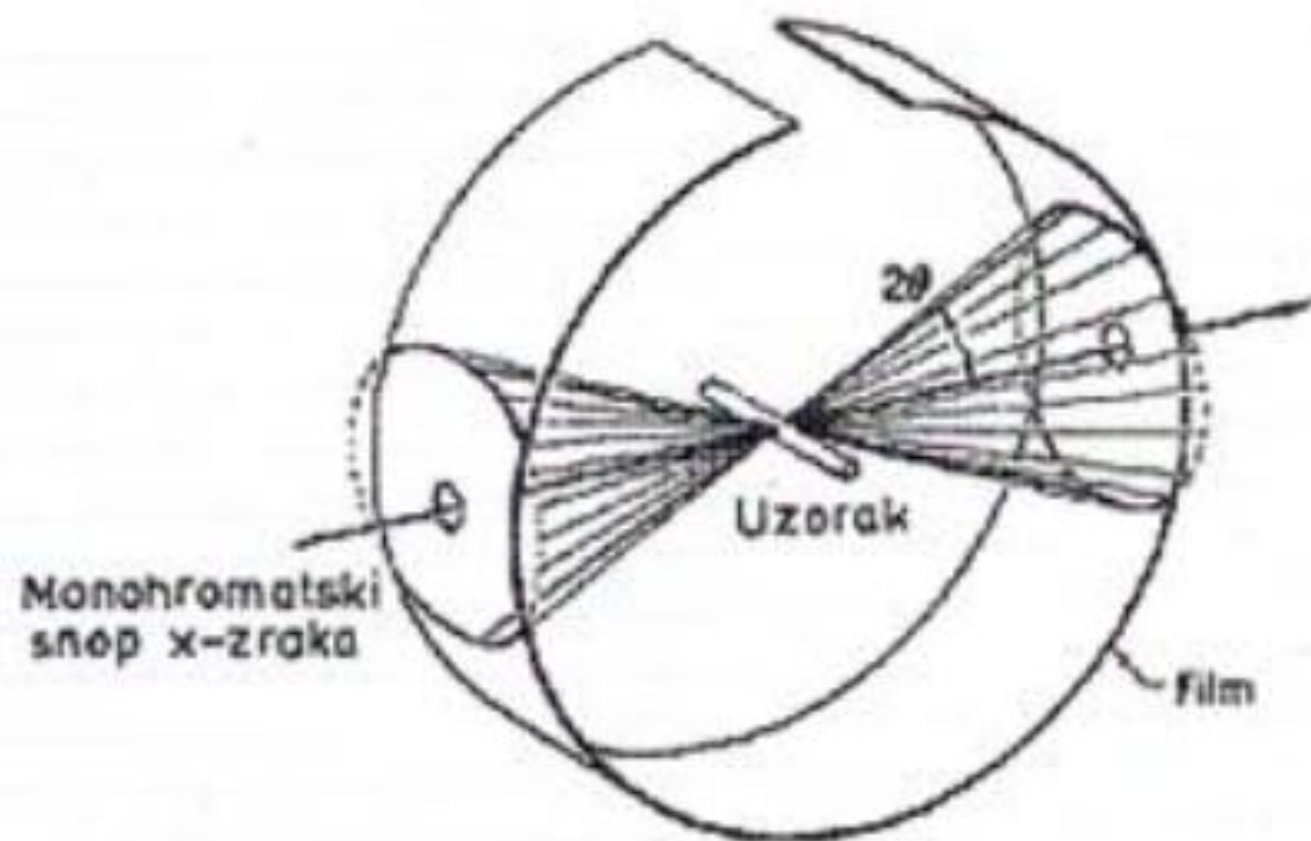


Slika 2.11. Laueova rendgentska kamera

Laueova metoda se gotovo nikad ne koristi za određivanje kristalne strukture. Zbog širokog spektra valnih duljina, moguće je da za nekoliko snopova različitih λ dođe do refleksija različitih redova od jedne ravnine, tako da se mogu superponirati u jednu točku. Ovo otežava određivanje intenziteta reflektiranog snopa, pa prema tome i određivanje strukturne jedinice, tj. strukture kristala.



Slika 2.12. Kamera sa okretnim kristalom



Slika 2.13. Rendgenska kamera za metodu kristalnog praha

Uvod

- Veza između valne i čestične prirode elektrona dana je de Broglie-vom relacijom

$$\lambda = h/p$$

pri čemu je λ valna duljina, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js , a p impuls čestice

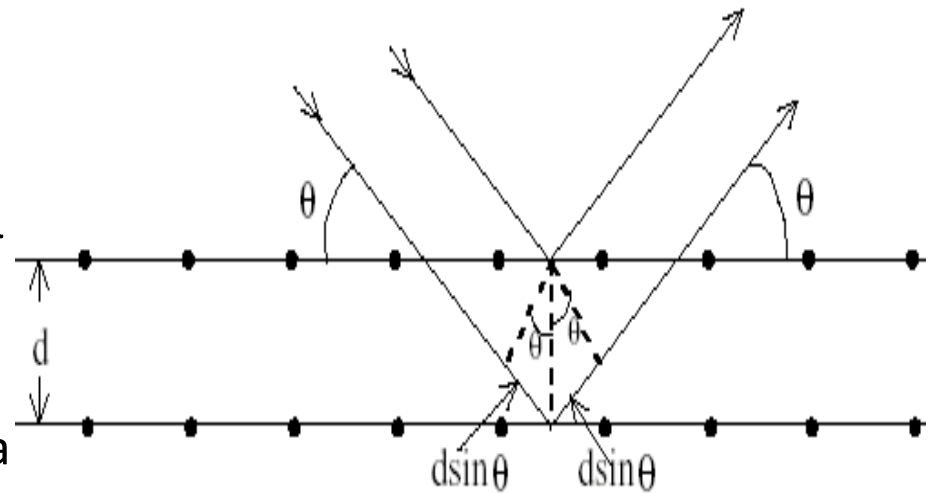
- Kinetička energija koju elektroni dobiju zbog ubrzavajućeg djelovanja električnog polja uspostavljenog anodnim naponom U jednaka je $E = eU$, odakle slijedi da je valna duljina elektrona:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}$$

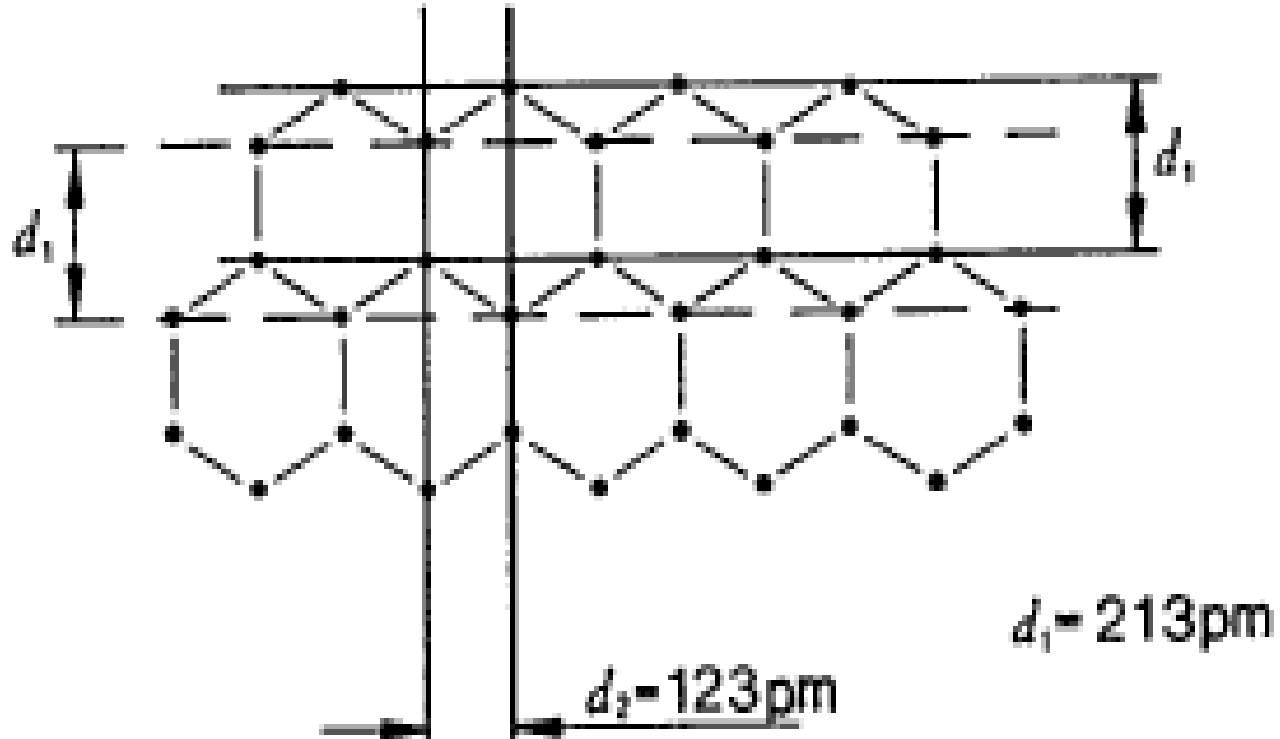
- Veza između kuta i međusobnih udaljenosti ravnina dana je Braggovim zakonom:

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

gdje je d razmak grafitnih ravnina, θ je Braggov kut (kut između snopa elektrona i grafitnih ravnina), a n je prirodan broj.



Slika 1. Bragg-ova difrakcija na kristalu



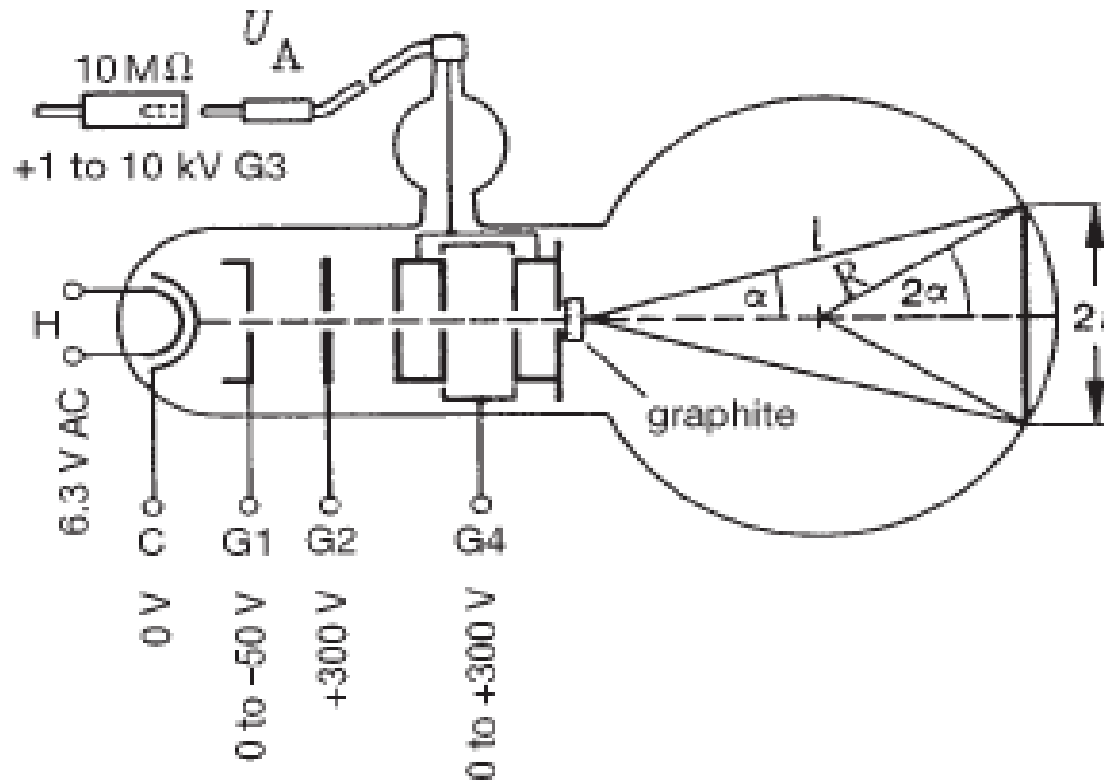
Slika 2. Ravnine grafita za prva dva interferencijska prstena

Eksperimentalni postav



Slika 3. Eksperimentalni postav

Elektronska difrakcija



Slika 4. Shematski prikaz uređaja

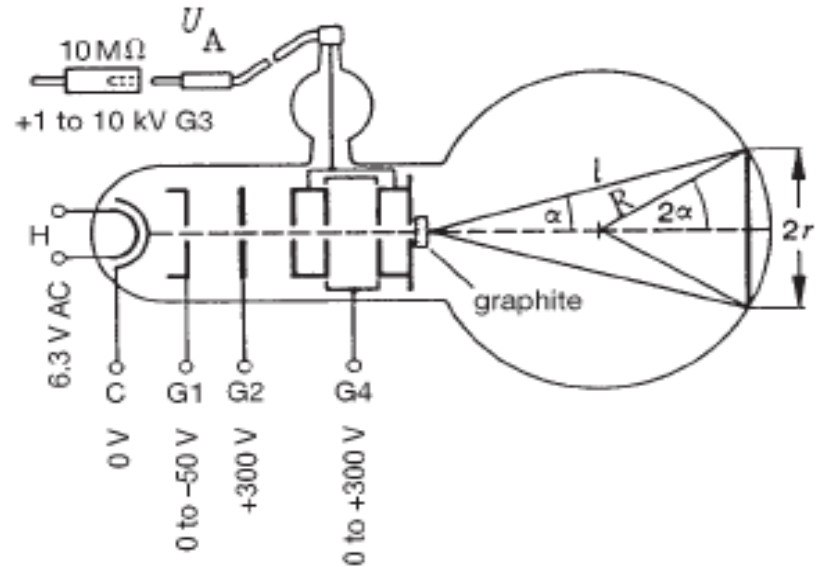
Iz slike:

$$\sin 2\alpha = \frac{r}{R}$$

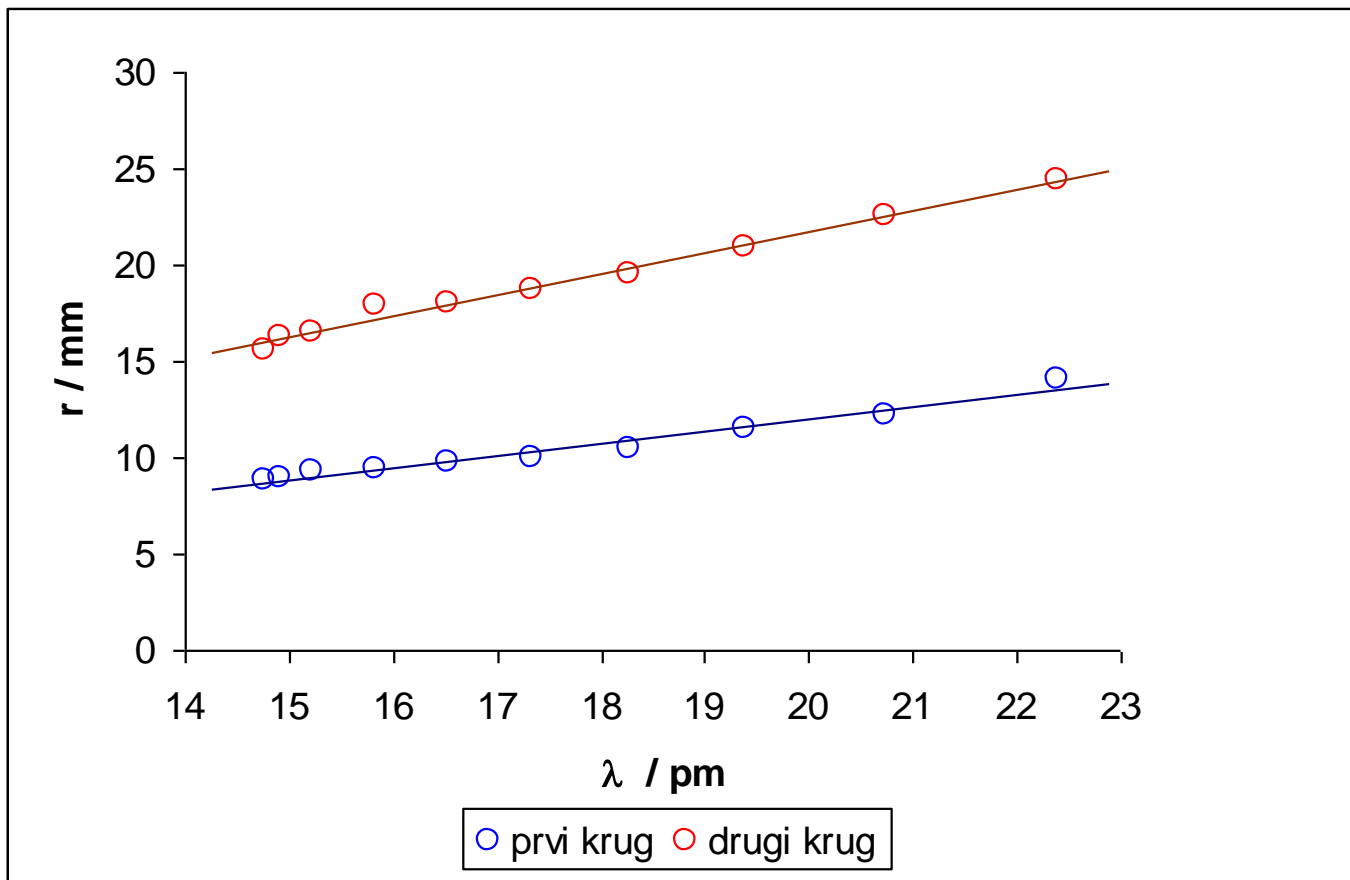
$R = 65\text{mm}$ polumjer staklene sfere

U eksperimentu se mjeri promjer interferencijskog prstena , a Braggov kut je dan sa $\theta = \alpha/2$. U aproksimaciji malih kuteva slijedi:

$$r = \frac{2R}{d} n\lambda$$



Rezultati



Slika 5. Radijus prva dva interferencijska prstena u ovisnosti o valnoj duljini upadnih elektrona.

- Linearnom regresijom izračunati su koeficijenti nagiba pravaca sa slike te iz toga izračunate udaljenosti ravnina:

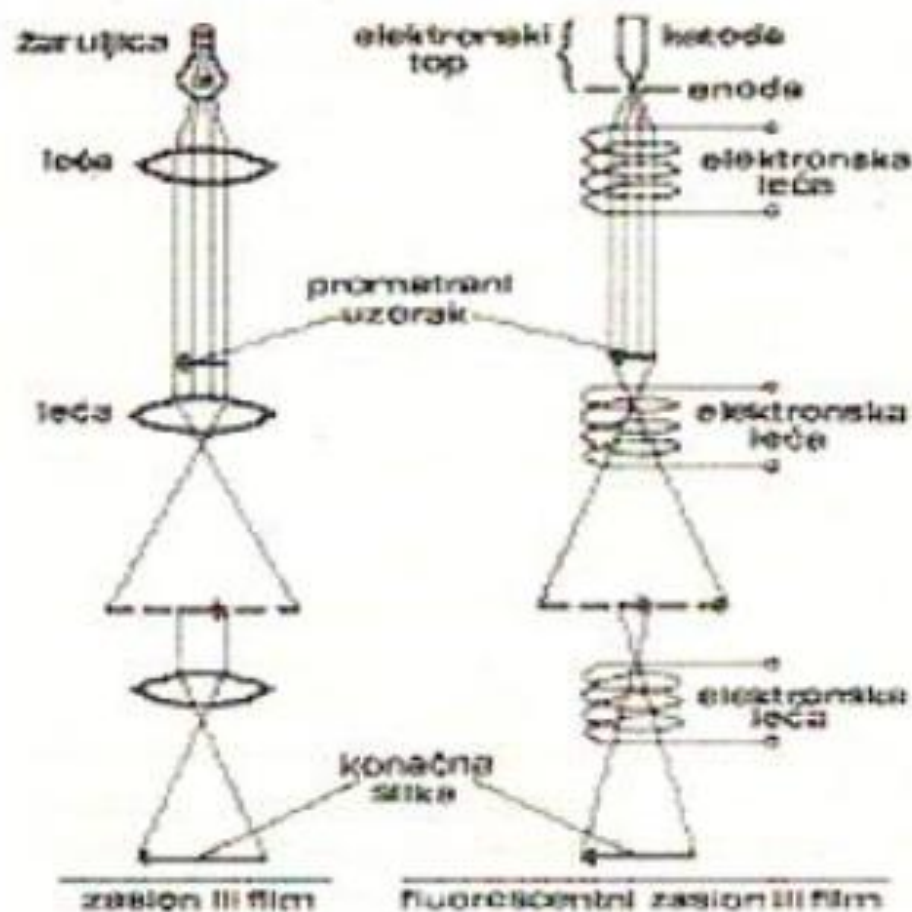
$$d_1 = (205 \pm 13) \text{ pm}$$

$$d_2 = (120 \pm 4) \text{ pm}$$

Mjerenja su pokazala linearnu ovisnost radijusa interferentnih prstenova na zaslonu i valnih duljina upadnih elektrona.

Izračunati su razmaci dvije mrežne ravnine u grafitu.
Eksperimentalni podatci: $d_1 = (205 \pm 13) \text{ pm}$ i $d_2 = (120 \pm 4) \text{ pm}$ pokazuju zadovoljavajuće slaganje s teorijskim podacima.

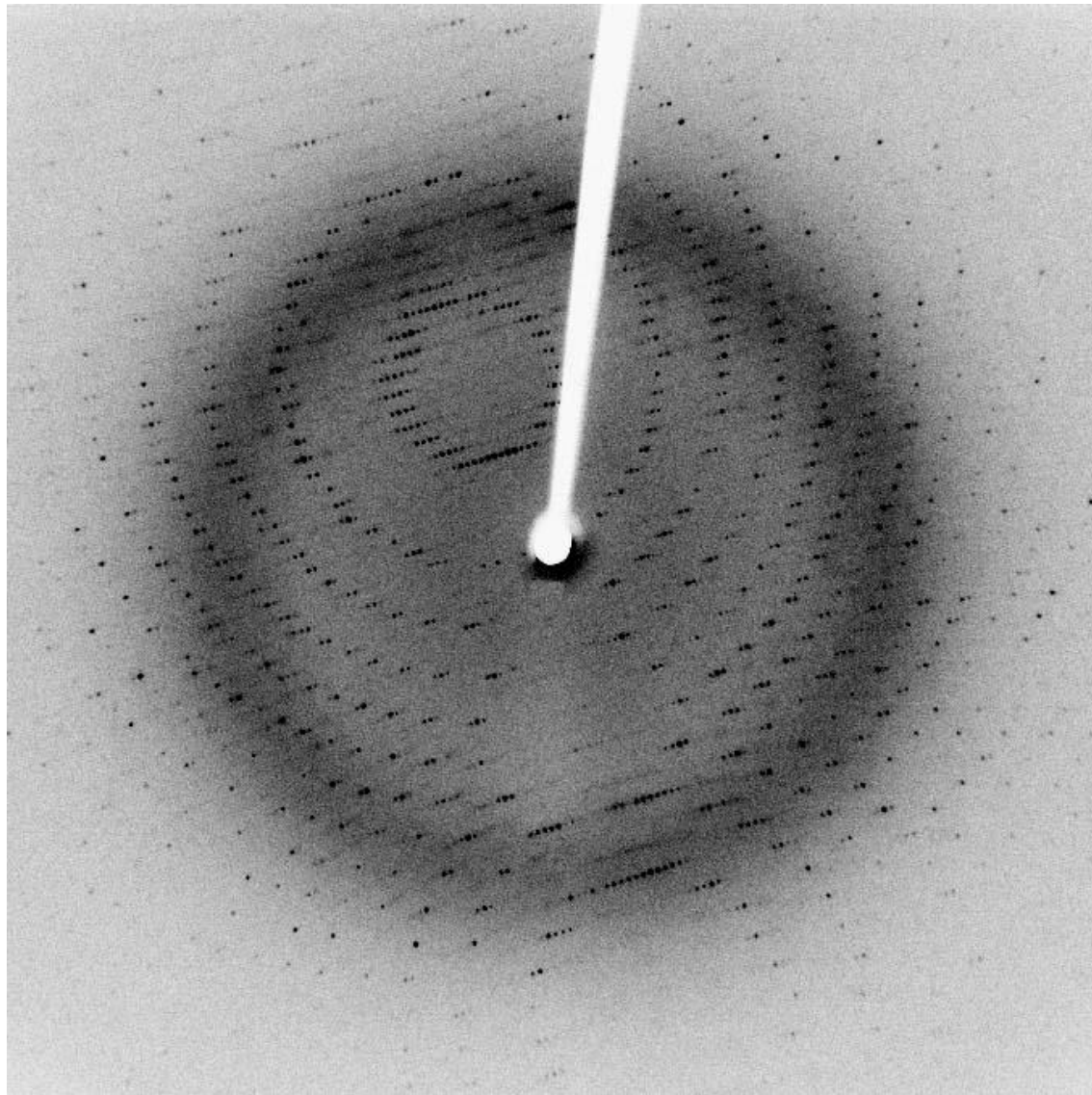
Uz poboljšanje eksperimentalnog postava mogući su još bolji rezultati.

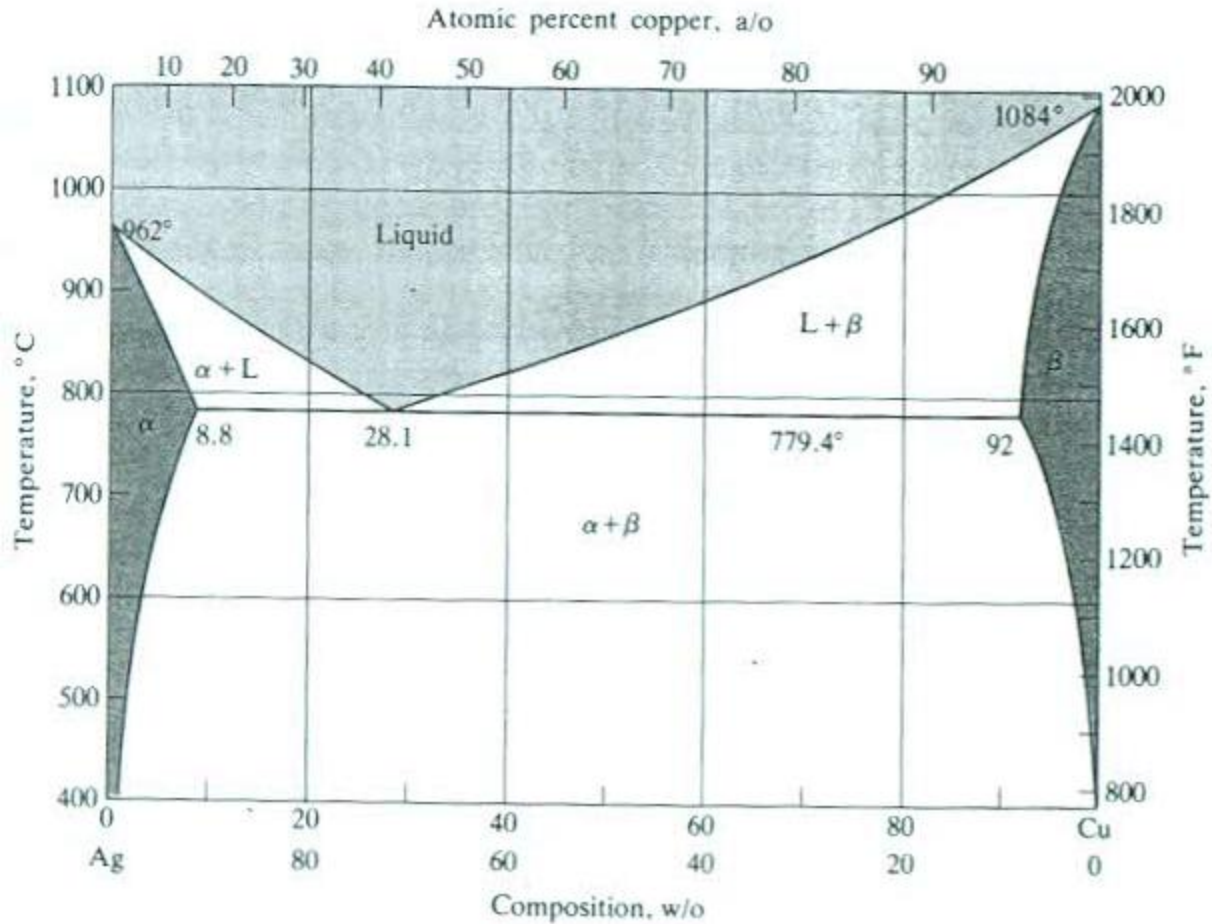


Slika 2.17. Elektronski mikroskop uspoređen s optičkim mikroskopom

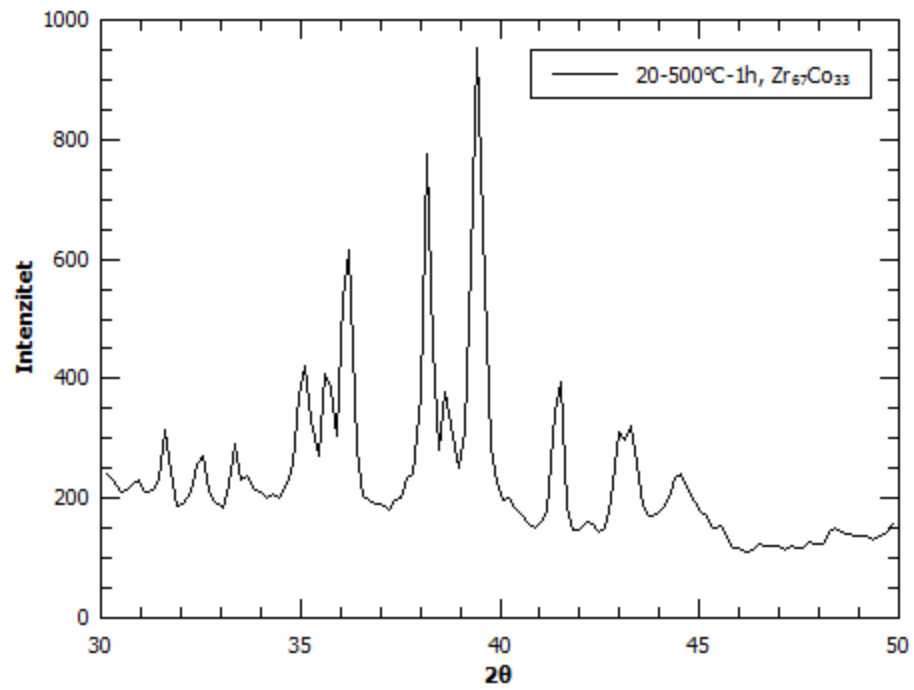
XRF Spectrometer



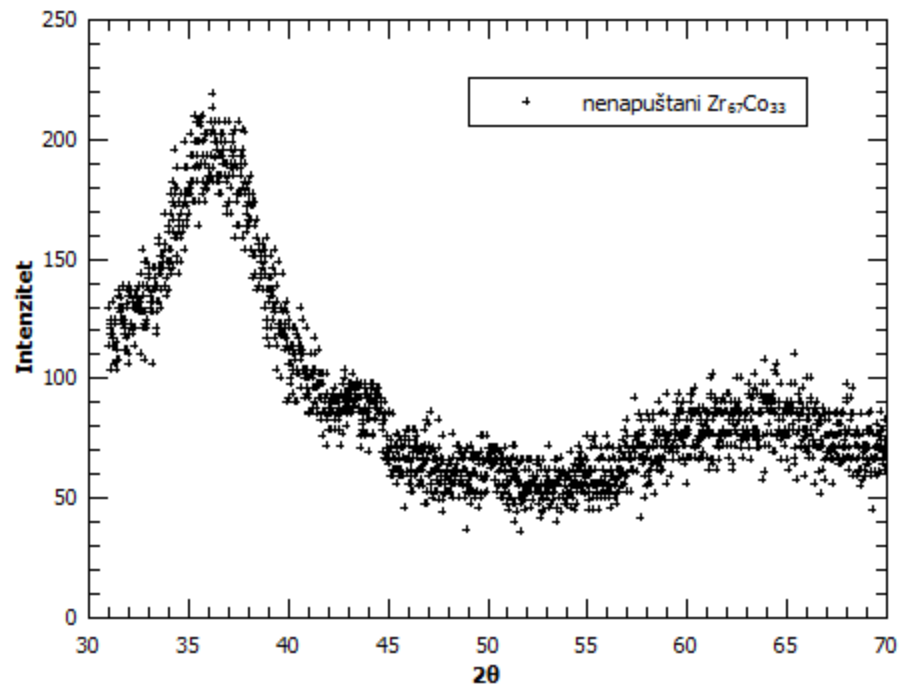




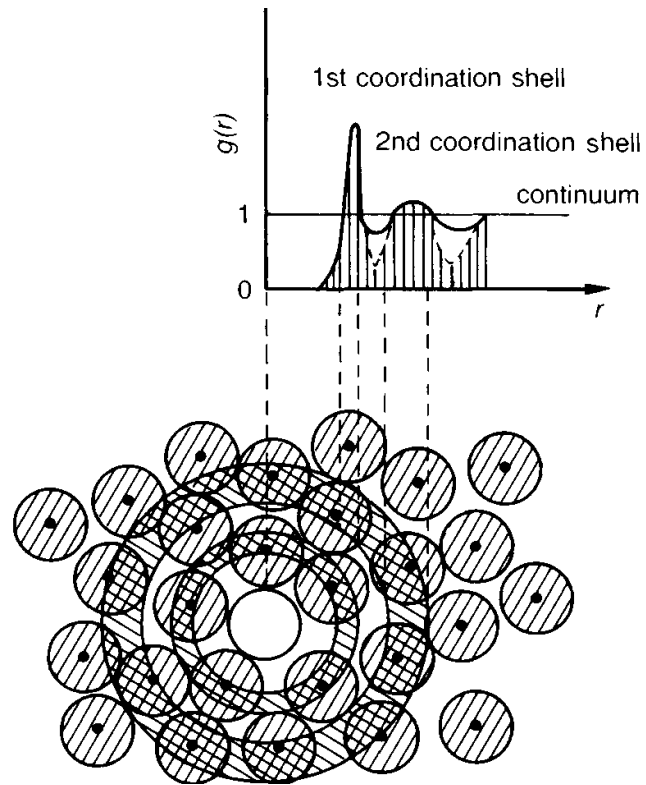
Ag-Cu fazni diagram



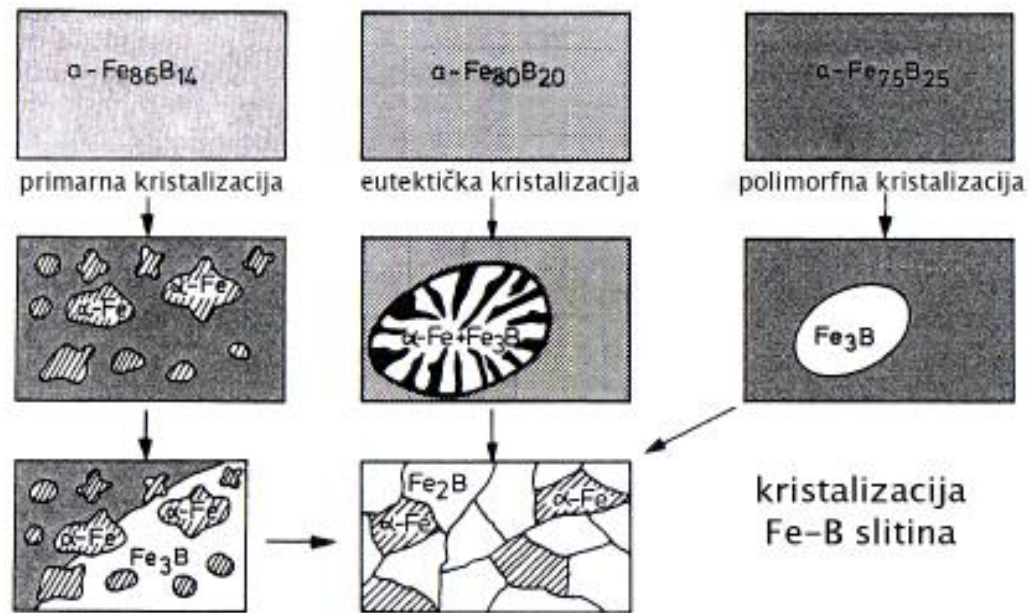
Tipična slika rentgenske difrakcije polikristala



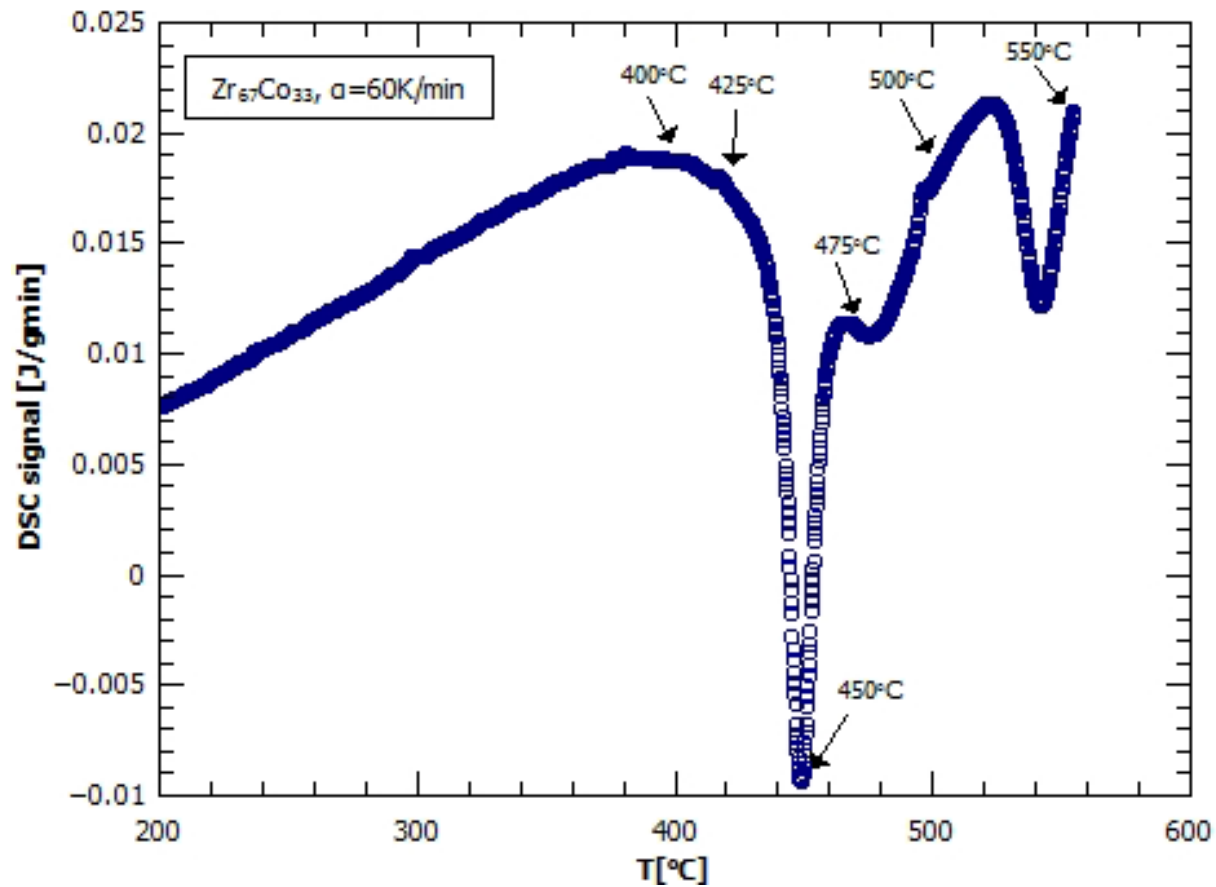
Tipična slika rentgenske difrakcije amornog materijala



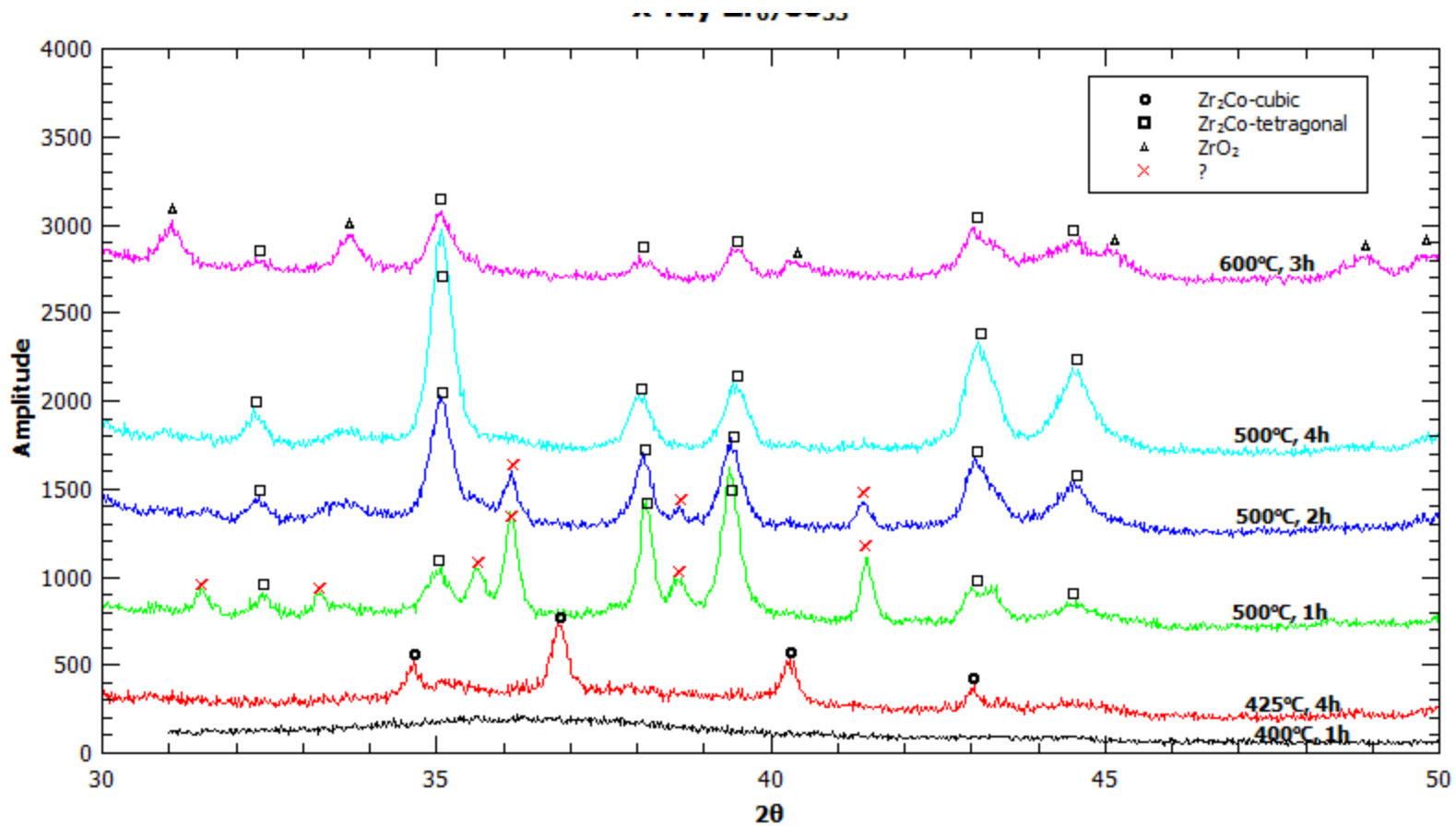
Radijalna distribucijska funkcija $g(r)$ za amorfni materijal.



Procesi kristalizacije ne primjeru Fe-B slitina.



DSC signal metalnog stakla $Zr_{67}Co_{33}$. Označene su temperature na kojima su uzorci napušteni



Slika rentgenske difrakcije grijanih uzoraka na različitim temperaturama i vremenima

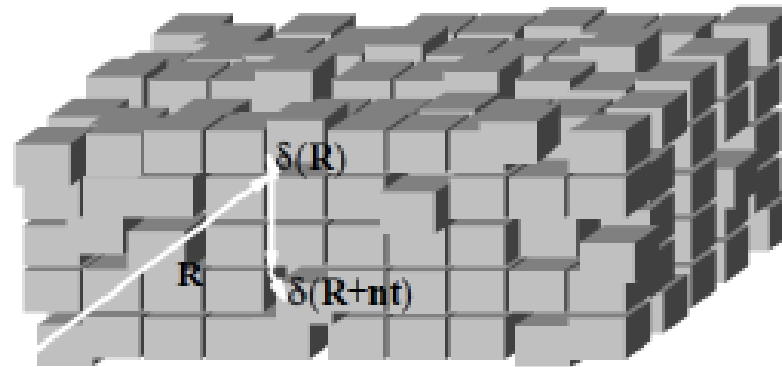
Određivanje konačne dimenzije kristalnih zrna

Postoje dva doprinosa širini difrakcijskog maksimuma. Prvi dolazi od konačne dimenzije kristalnih zrna i dan je Scherrerovom formulom

$$\Delta\beta_s = \frac{K\lambda}{D\cos\theta},$$

gdje je $\Delta\beta_s$ širina na pola visine danog maksimuma u radijanima, λ valna duljina x-zraka, K konstanta koja ovisi o obliku zrna (aproksimativno se uzima $K = 0.9$), θ polovica kuta na kojem se dani maksimum pojavljuje u difrakcijskoj slici, a D je srednja dimenzija zrna u smjeru okomitom na kristalne ravnine koje čine dani difrakcijski maksimum.

Drugi doprinos dolazi od defakata u kristalnom zrnu (mikrodeformacija), slika (4.12). Za očekivati je da će defekti u malim kristalnim zrnima biti izraženiji nego u većim kristalitima (puno veći udio površinskih atoma).



Slika 4.12: Pojednostavljeni prikaz kristala koji posjeduje mikrodeformacije. Preuzeto iz [24].

Prema Wilsonu $\Delta\beta_w = 4\epsilon \tan\theta$.

Gdje je $\epsilon = 1.25\langle\epsilon_{xy}^2\rangle^{1/2}$, a ϵ_{xy} predstavlja deformaciju u smjeru okomitom na kristalnu ravninu kojoj odgovara dani difrakcijski maksimum (ϵ_{xy} je komponenta tenzora). $\langle\epsilon_{xy}^2\rangle^{1/2}$ je tada korjen srednje vrijednosti kvadrata deformacije u danom smjeru (pretpostavka je da sve deformacije imaju istu vjerojatnost pa je $\langle\epsilon_{xy}\rangle = 0$).