

Metódy diagnostiky materiálov

Marcel MiGLiERiNi

1. Klasifikácia diagnostických metód

- spektroskopické metódy
- difrakčné metódy
- zobrazovacie metódy

Úvod

- podmienky absolvovania predmetu
 - cvičenia: 20 bodov – 12 účasť, 8 písomka
 - skúška: 80 bodov

- literatúra:
 - Miertuš S. a kol: Atómová a molekulová spektroskopia, Alfa, Bratislava, 1991
 - Milata V. a kol: Aplikovaná molekulová spektroskopia. Vydavateľstvo STU v Bratislave, 2008. ISBN 978-80-227-2960-4
 - Svanberg S.: Atomic and Molecular Spectroscopy, Springer, Berlin, 1997
 - Perkampus H.-H.: Encyclopedia of Spectroscopy, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995

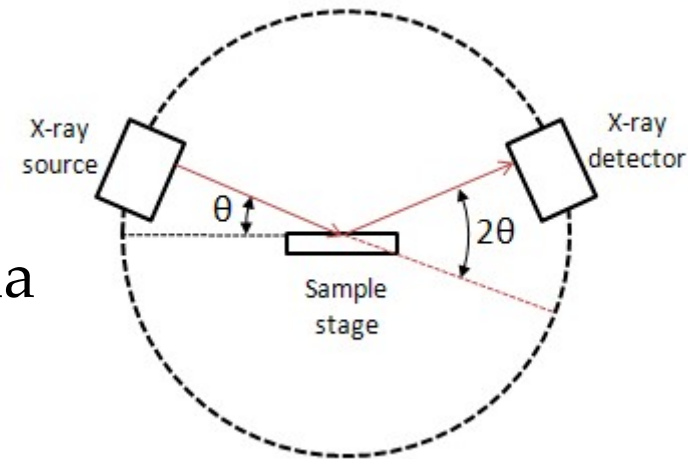
Metódy diagnostiky

- spektroskopické metódy
- difrakčné metódy
 - difrakcia röntgenového žiarenia
 - difrakcia neutrónového žiarenia
- zobrazovacie metódy
 - TEM
 - SEM
 - zobrazovanie v medicíne: gama kamera, CT, PET, MRI

Difrakčné metódy

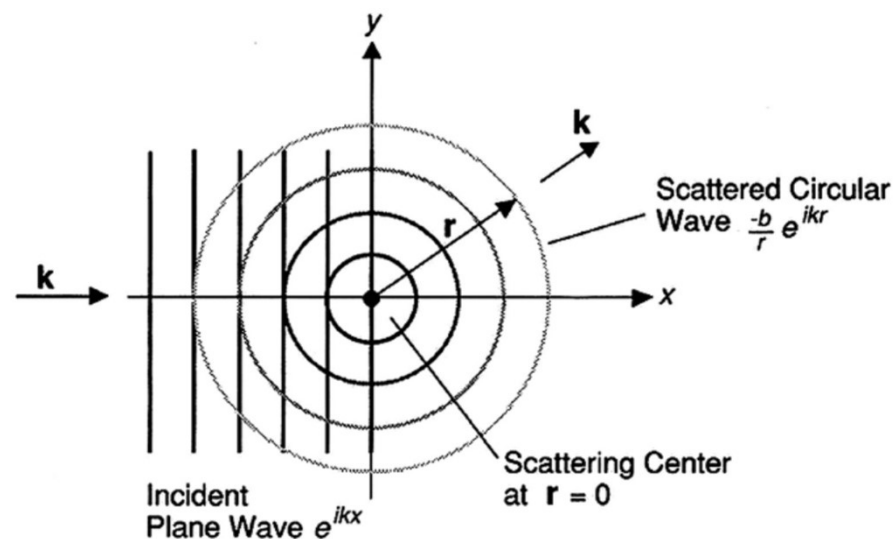
- XRD – difrakcia röntgenového žiarenia

- monoenergetické žiarenie
- závislosť intenzity od polohového uhla
- štúdium štruktúry



- neutrónová difrakcia

- rozptyl neutrónov
- štúdium štruktúry

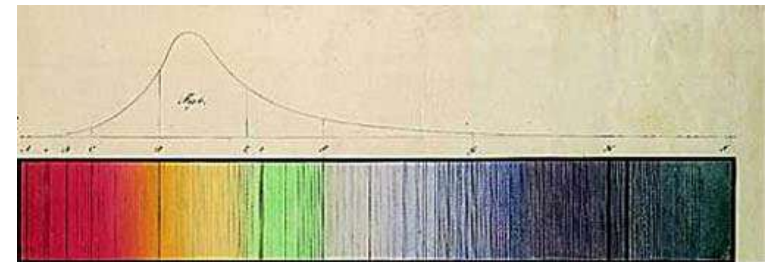
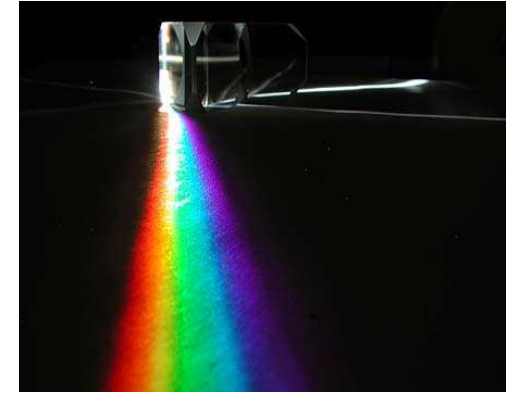


Zobrazovacie metódy

- priama vizualizácia vyšetrovaného objektu
 - fotóny: CT, MRI
 - elektróny: TEM, SEM
 - neutróny: neutrónografia

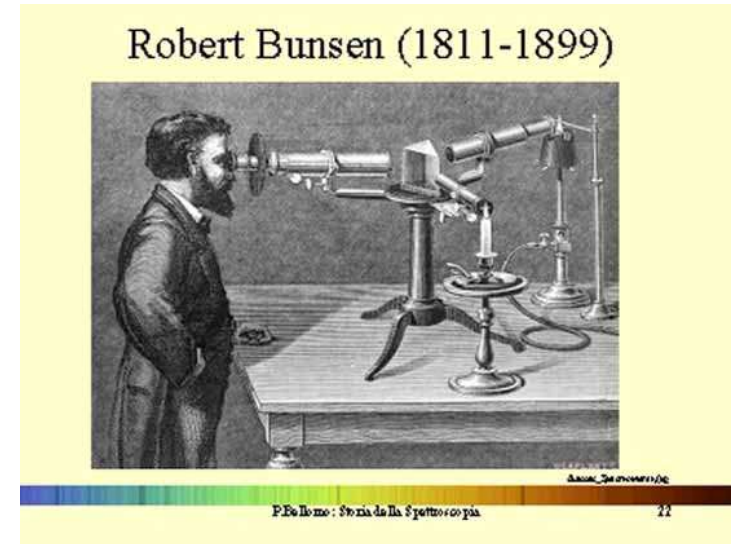
Spektroskopia: Historické poznámky

- Newton 1666
 - rozklad svetla hranolom (poznane skôr v oblasti **VIS**)
 - príčina: nie hranol ale svetlo
- Herschel 1800
 - rozklad **IF** - prostredníctvom tepelných efektov
- Ritter x Wollastom 1801
 - nezávisle – **UV**
 - štrbina – jej obraz je spektrálna čiara
 - tmavé čiary v slnečnom spektre
- Fraunhofer 1814
 - stovky tmavých čiar
 - 1821 – mriežka (prvý pokus 1785 Rittenhouse)
- Schwerd 1835
 - vysvetlenie rozptylu na mriežke vlnovou teóriou



Spektroskopia: Historické poznámky (pokr.)

- Kirchhoff a Bunsen 1859
 - atómová spektroskopia
- Ångström 1868
 - vlnové dĺžky viditeľného svetla
- Balmer 1885
 - výpočet 4 čiar H₂ meraním niektorej z nich
- Rydberg 1890 (Ritz 1908)
 - všeobecný vzorec pre jednoduché spektrá



$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5 \dots$$

$$R = 1.0973732 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Aby sa dala spektroskopia použiť na štúdium atómu, bolo treba vypracovať teóriu atómu a teóriu interakcie žiarenia s látkou.

Spektroskopia: Historické poznámky (pokr.)

■ Bohr 1913

- Planck-Einsteinovu kvantovú hypotézu na Rutherfordov model atómu
- zovšeobecnenie Balmerovej formuly
- vyjadrenie Rydbergovej konštanty
- vhodné len pre atóm vodíka

$$R = \frac{m.e^4}{8\varepsilon_0^2 c.h^3}$$

■ Sommerfeld 1916

- rozpracovanie Bohrovej teórie
- ťažkosti už pre He

■ kvantová teória 1925

- prekonáva väčšinu ťažkostí
- de Broglie, Heisenberg, Born, Schrödinger, Pauli, Dirac
- spektroskopia: IF ← VIS → UV → X

■ súčasnosť

- 1930 – r.f. – hyperjemná štruktúra
- 1949 – algoritmus rýchlej Fourierovej transformácie (FT IR)
- 1960 - lasery

Základné pojmy

■ Spektroskopia

- Použitie absorpcie, emisie alebo rozptylu **elektromagnetického žiarenia** látkou (atómami, molekulami, iónmi) na kvalitatívne alebo kvantitatívne stanovenie jej vlastností alebo na štúdium fyzikálnych procesov.

■ Absorpcia

- dopadajúca energia žiarenia excituje systém na vyššiu energetickú úroveň – identifikácia zložiek
- meranie koncentrácie – Lambert-Beerov zákon

■ Emisia

- atómy alebo molekuly excitované na vyššie energetické hladiny emitujú žiarenie pri prechode na nižšie hladiny

■ Rozptyl

- zmena smeru šírenia sa žiarenia v dôsledku jeho interakcie s prostredím
- môže no nemusí dôjsť k prenosu energie

Rozdelenie spektroskopických metód

- emisné
 - hlavne emisné spektrá atómov
 - zriedkavejšie molekúl
- absorpčné
 - najmä molekuly
- rezonančné
 - látky vo vonkajších magnetických alebo elektrických poliach
 - jadrová rezonancia
- difrakčné
 - odlišnosti v technike monochromatizácie a fyzikálnej povahe detekovaného žiarenia
- iné
 - nie elmg. žiarenie (hmotnostná **spektrometria**)

optické
spektroskopické
metódy

Emisné spektroskopické metódy

- UV/VIS
 - atómová emisná spektroskopia – AES (ICP-AES)
 - atómová fluorescenčná spektroskopia – AFS
 - Ramanova spektroskopia
- jadrové žiarenie
 - alfa, beta, gama spektrometria
 - pozitronová anihilačná spektroskopia
 - neutrónová aktivačná analýza
 - Mössbauerova spektrometria v odrazovej geometrii a CEMS, CXMS
- iónové zväzky
 - Rutherfordov spätný odraz – RBS
 - časticami indukované röntgenové žiarenie – PIXE

Absorpčné spektroskopické metódy

- UV/VIS
 - viditeľná spektroskopia – UV/VIS
- IČ
 - infračervená spektroskopia – IČ (IR)
- mikrovlnná oblasť
 - mikrovlnná spektroskopia
- jadrové žiarenie
 - Mössbauerova spektrometria
- atómová absorpčná spektroskopia – AAS

Rezonančné spektroskopické metódy

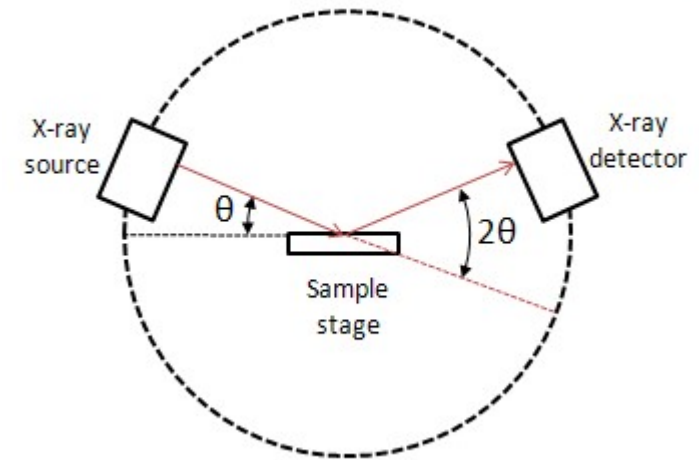
- elektrónová paramagnetická rezonancia – EPR, ESR
- jadrová magnetická rezonancia – NMR
- feromagnetická rezonancia – FMR
- jadrová kvadrupólová rezonancia – NQR
- bezodrazová jadrová gama rezonancia – Mössbauerova spektroskopia

Difrakčné spektroskopické metódy

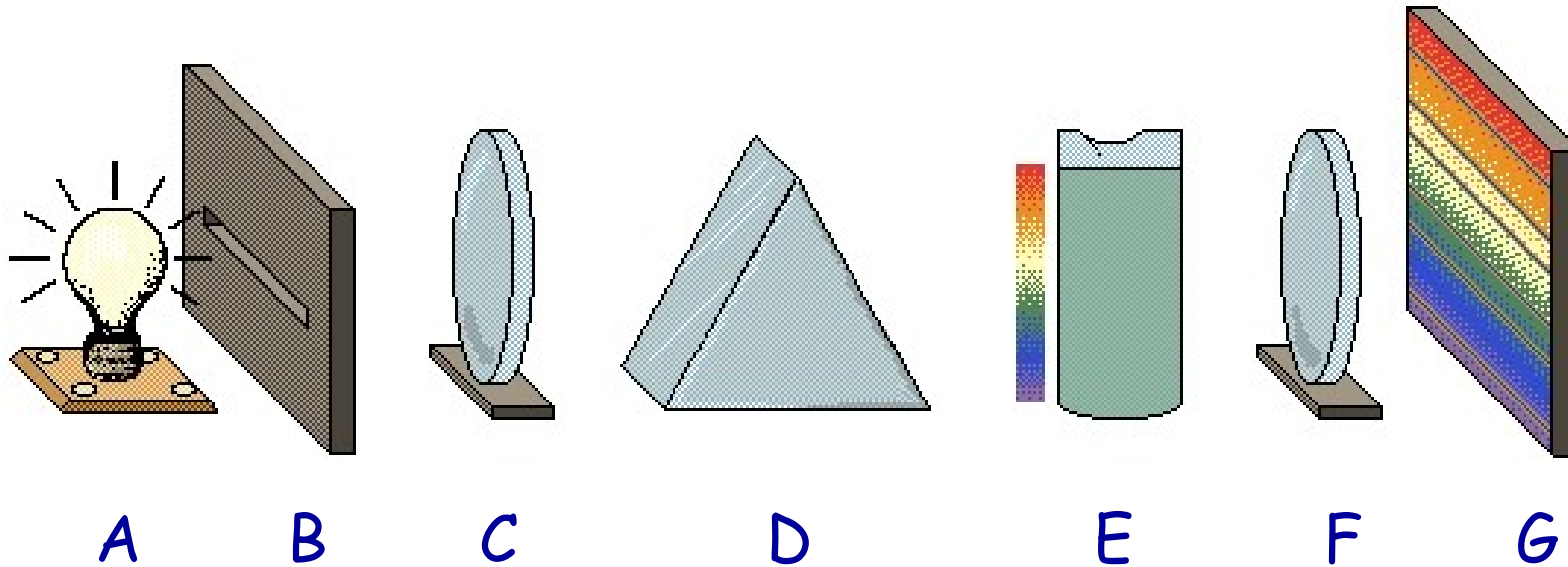
- Röntgenova analýza
- elektrónová mikroanalýza – mikrosonda
- spektroskopia Augerových elektrónov

Difrakčné metódy:

- ❖ monoenergetické žiarenie
- ❖ závislosť intenzity od uhla



Základná schéma spektroskopie



A. zdroj žiarenia

B. štrbina

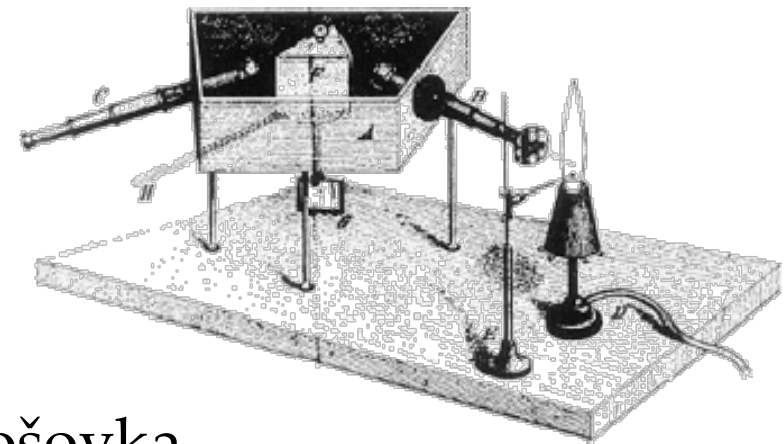
C. šošovka

D. optický hranol

E. vzorka

F. fokusačná šošovka

G. detektor



Základné komponenty spektrometrickej trasy

■ základná optika

- zrkadlá
 - ploché
 - sférické
- hranoly (mriežky)
- šošovky
- polarizátory

■ zdroje žiarenia

- čierne teleso
- výbojky
- oblúk
- žiarivky
- lasery
- plazma

■ separátory vlnových dĺžok

- filtre
- monochromátory
- interferometre

■ detektory žiarenia

- fotonásobiče
- polovodičové detektory
- nábojovo-viazané detektory (CCD)
- pole fotodiód

Zdroje žiarenia

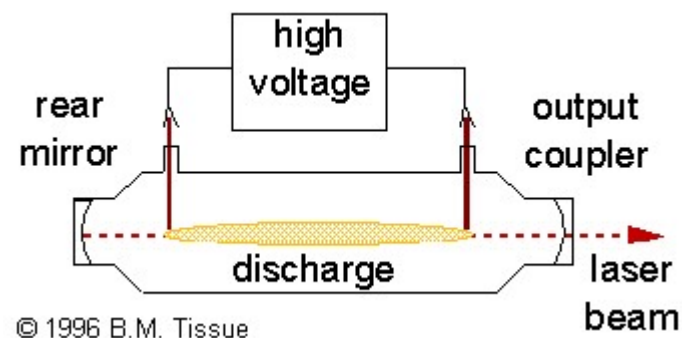
- čierne teleso – žeravené teleso (vlákno, tyčinka)
 - wolfrámový drôt: 350 nm – 2.5 μ m
 - viditeľná, blízka infračervená oblasť
 - glowbar: 1 – 40 μ m (žeravená tyčinka)
 - Nernstova tyčinka: 400 nm – 20 μ m
 - infračervená oblasť

- výbojky
 - excitácia plynovej náplne elektrónmi – prechod na nižšie hladiny
 - nízkotlakové – ostré čiarové emisné spektrum
 - vysokotlakové – širšie čiary na spojitom pozadí
 - vodíková alebo deutériová: 160 – 360 nm
 - ortuťová: 253.7 nm a slabé čiary vo viditeľnej a blízkej UV oblasti
 - Ne, Ar, Kr, Xe: veľa ostrých čiar
 - Xe oblúk: 300 – 1300 nm

Lasery

■ plynové

- excitované elektrickým výbojom
 - excimer: ArF – 248 nm
XeCl – 308 nm (pulzný)
 - dusíkový: 337 nm (pulzný)
 - Ar ióny: 488, 541 nm
 - CO₂: 10.6 μm

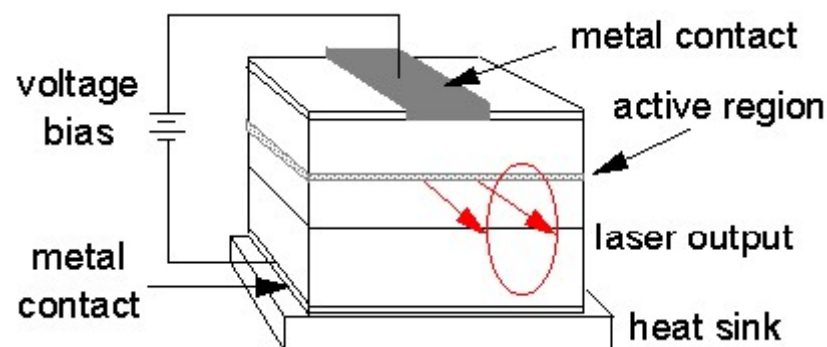
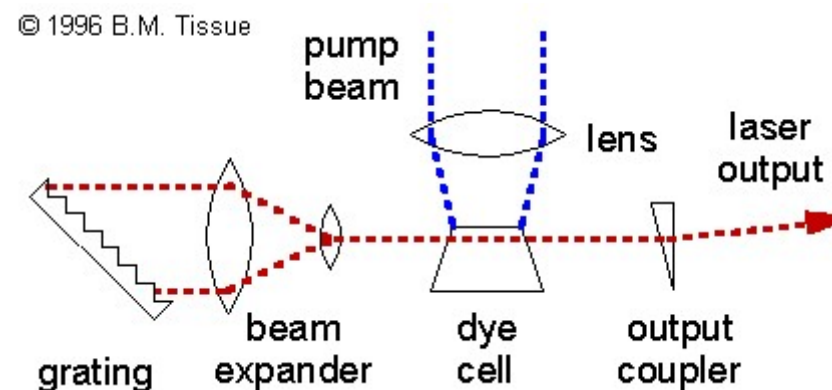


■ tuhé

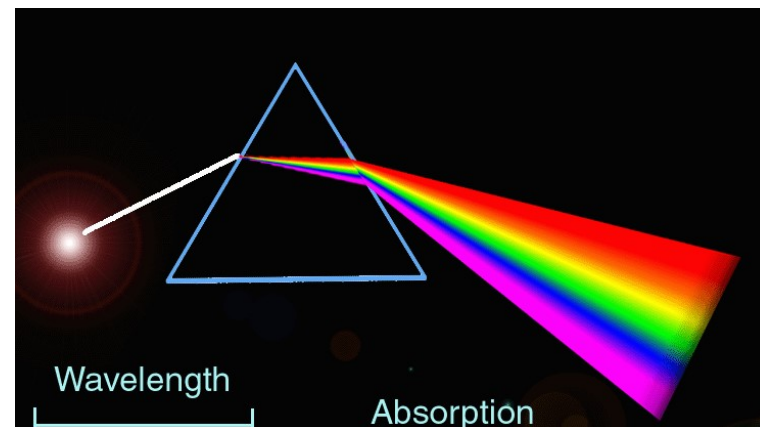
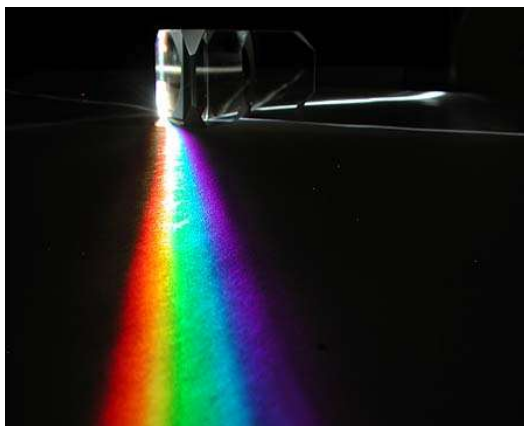
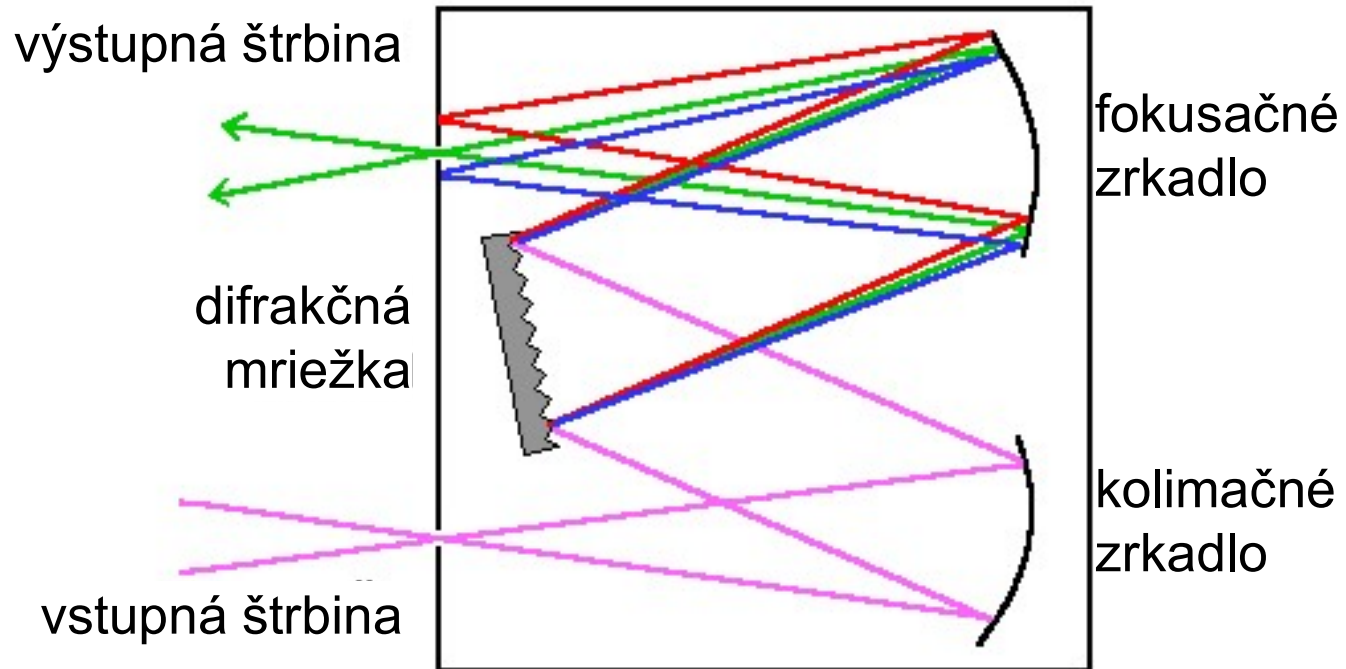
- nečistoty v kryštáli alebo skle
 - rubínový (Cr³⁺ v Al₂O₃): 694 nm
 - Nd³⁺ v Y₃Al₅O₈ (YAG): 1064 nm,
 - vysokoenergetické tiež na 2x(532 nm), 3x(355 nm) alebo 4x(266 nm)
 - 532 nm a 355 nm sa používajú na vybudzovanie (pumpovanie) preladiteľných laserov

Lasery (pokr.)

- preladiteľné
 - organické farbivo v rozpúšťadle
 - široké pásmo fluorescencie
 - preladiteľnosť cez 30 – 80 nm
 - oblasť využitia: 330 – 1020 nm
- polovodičové
 - fotodiódy s rezonančnou dutinou na povrchu alebo mimo
 - divergentný svetelný výstup
 - pumpovanie tuhých laserov
 - oblasti: 680, 800, 1300 a 1500 nm



Monochromátor



Detektory žiarenia

rozdelenie podľa registrovanej vlnovej dĺžky

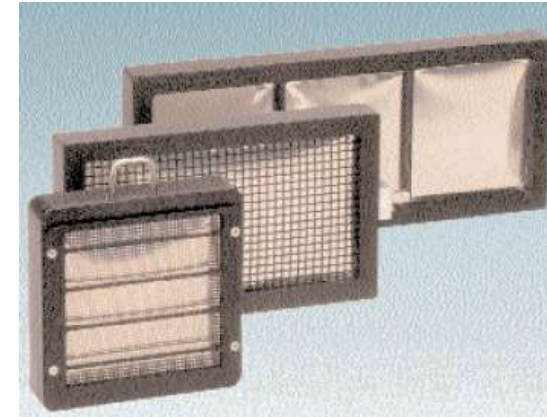
- detektory röntgenového a gama žiarenia

- detektory pre viditeľnú a infračervenú oblasť
 - fotonásobič
 - nábojovo-viazané detektorové pole (CCD)
 - pole fotodiód (PDA)
 - polovodičové (fotodiódy a fotovoltážne články)

- detektory pre rf oblasť
 - cievky

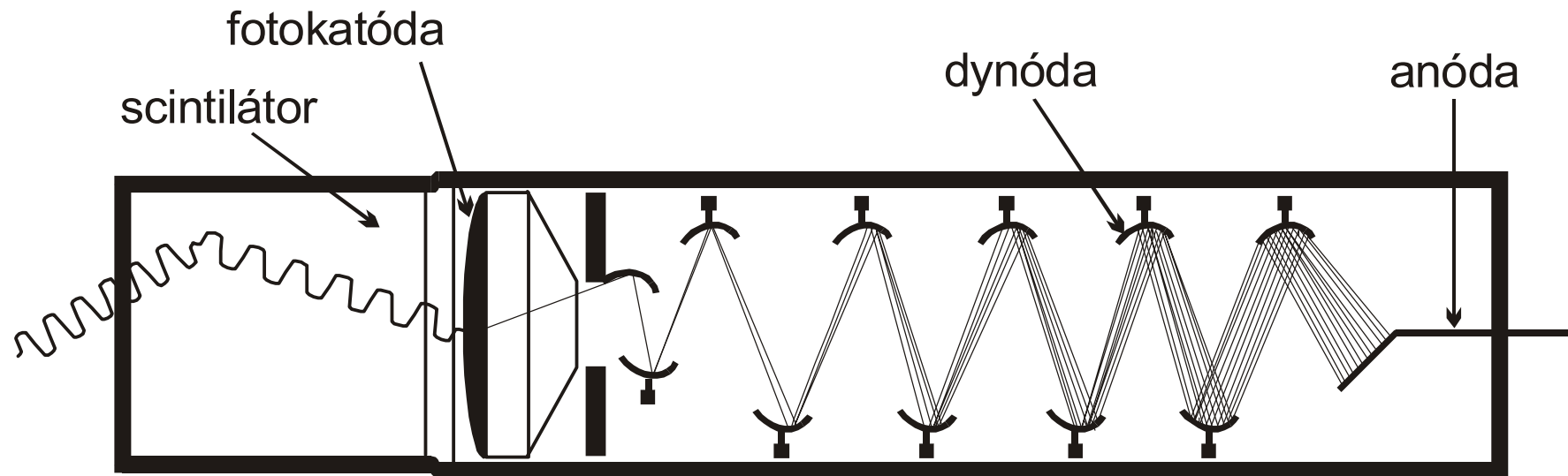
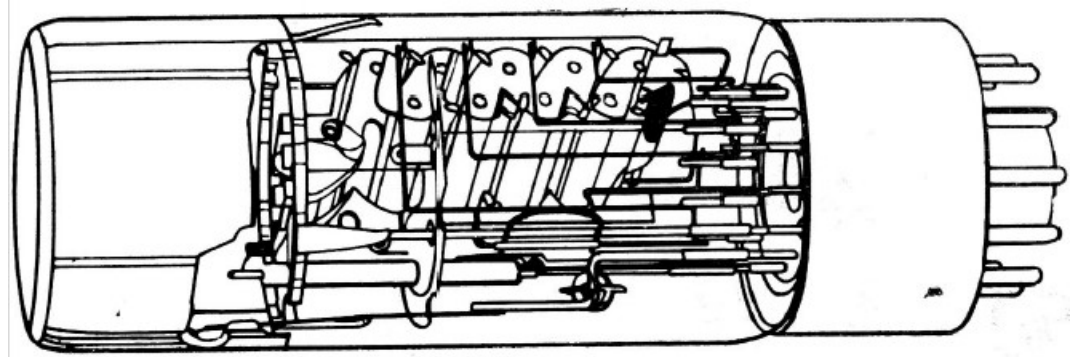
Detektory röntgenového a gama žiarenia

- plynom plnené detektory
 - ionizačné komory, proporcionálne, Geiger-Müllerove
- scintilačné detektory
 - anorganické, organické, plastické
 - tuhé, kvapalné, plynné
- polovodičové detektory
 - SiLi, GeLi, HPGe
 - povrchovobariérové, s difúznym prechodom



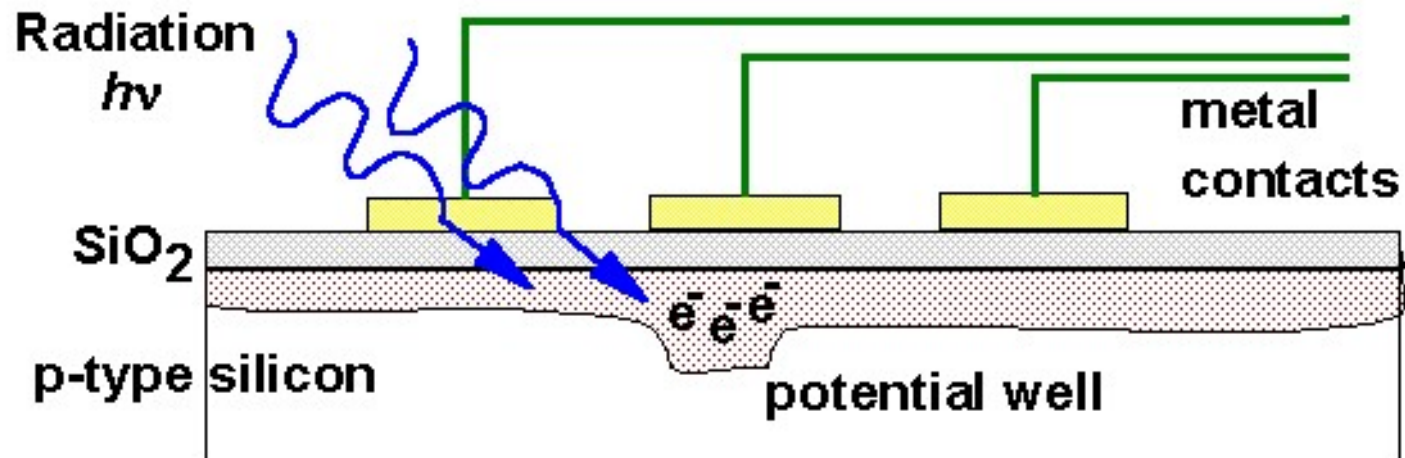
Fotonásobič

- zosilnenie $>10^6$
- okolo 15 dynód
- rozdiel napätí 80 – 120 V



CCD

- nábojovo-viazané detektory
 - pole kondenzátorov, ktoré akumulujú elektrický náboj vytvorený párom elektrón-diera prechodom žiarenia
 - citlivé na meranie nízkej úrovne žiarenia



PDA

■ pole fotodiód

- lineárne pole diskretných fotodiód na integrovanom čípe
- simultánna detekcia žiarenia
- UV/VIS oblasť

■ PDA

- 512, 1024, 2048 elementov
- 25 μm šírka, 1-2 mm hrúbka
 - Si: 0.2 – 1.1 μm
 - Ge: 0.4 – 1.8 μm
 - InAs: 1.0 – 3.8 μm
 - InSb (77K): 1.0 – 5.6 μm
 - HgCdTe (77K): 1.0 – 25.0 μm

