

# Az anyagtudományokban használatos műszeres

- analitikai kémiai módszerek
  - röntgenanalitikai módszerek
    - röntgenfluoreszcenciás (XRF) és
    - röntgendiffrakciós (XRD) módszerek

# Anyagtudományok analitikai kémiai műszeres vizsgálati módszerei és céljai

• Kémiai összetétel kérdései a mérendő (kiindulási, köztitermék, ill. termék) mintákról:

- Egnemű-e? Az-e ténylegesen, aminek deklarálták, vagy aminek hisszük?  
---- **azonosítás**  
Ha nem, mi más, ill. hány más összetevő (vegyület, elem) van még mellette?  
(**n=?** db komponens)
- Melyek ezek a (kísérő) komponensek?  
(**i=1, ..., n**): --- **minőségi elemzés** (XRD, FTIR-, Raman-, optikai spektroszkópiák...)
- Mekkora az (átlagos) koncentrációi az egyes alkotóknak? :  
(**c<sub>i</sub>**, **i=1, ..., n**)=? --- **mennyiségi elemzés** (XRF, atomspektroszkópiák)
- **Lokális** (pontbeli, vonalmenti, felületi, mélységi, 3D), ill. **időbeli koncentrációprofil**, azaz komponens-eloszlás  
**c<sub>i</sub>(x, t)=?** (felületi rétegek, vékony filmek, rétegek, bevonatok), (EDX, XPS, AES, SIMS, ...)

• Mikroszkópiás felületi kép(ek), képértékelés, -feldolgozás:

- topológia, morfológia, érdesség, ....
- texturáltság, szemcsézettség, pórusosság, ....  
(optikai mikroszkóp, tűszondás mikroszkópiák: SEM, TEM, STM, AFM, ...)

• A minta specifikusan hasznos tulajdonságai:

- Különleges mechanikai, elektromos, mágneses, optikai, ... és egyéb tulajdonságok.
- [Termikus viselkedés, hőstabilitás, hőkezelések hatása, hőbomlás, hőbontás (TG, DTA, **EGA**, ....)  
(speciális reagens: a hőközlés (termikus bomlás gázfejlődése) **EGA** Evolved Gas Analysis)]

• Modern speciális analitikai reagensünk: **Röntgensugárzás → Röntgenanalitikai módszerek**

- Abszorpciója (különösen az ún. abszorpciós élek és finom szerkezetük: atomi vegyértékállapot, kötési koordinációs környezet, EXAFS, XANES)
- Fluoreszcenciája (**XRF**, roncsolásmentes, sokelemes, szimultán mennyiségi elemzés)
- Diffrakciója, kristályszerkezetről, anyagi minőségről, **XRD**, X-ray diffraction (egykristály-, szál - és por-)

# Kémiai analízis általános módszertana

- 0. lépés: Jelképző folyamat keresése

M(inta) + R(eagens) → (köölcsönhatás, reakció) →

M(inta)' + R(eagens)' → változás(ok) mérése → ... →

Analitikai Jel:  $J = f(c_i)$ ,  $J = f(\underline{c})$ ,  $\underline{J} = f(\underline{c})$

Reagens: anyag avagy elektromágneses hullám.  
(Röntgensugárzás? R és/vagy R')

- 1.lépés: Kalibrációs görbe:  $J = f(c_{i, \text{ismert}})$  kimérése

- [belső standardos kalibrációs görbe :

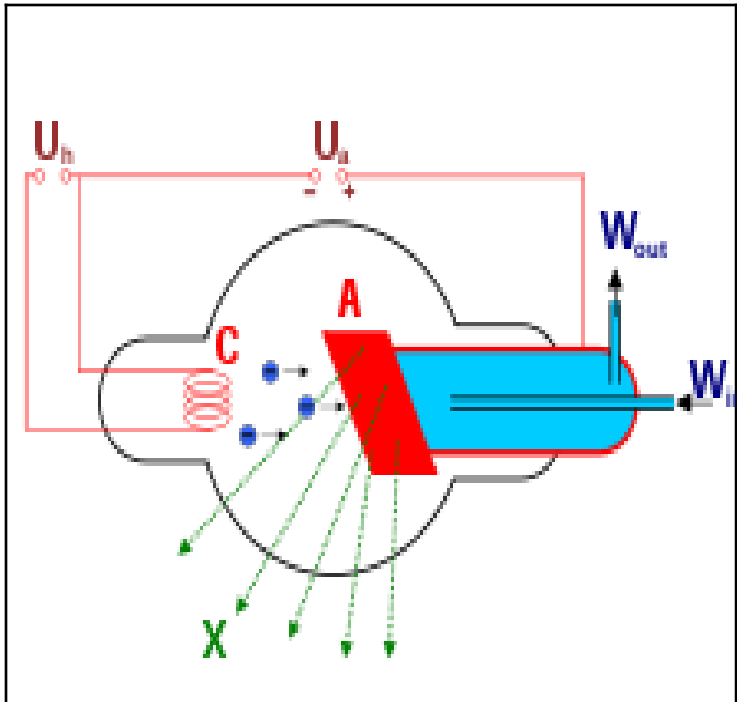
$$J_{\text{rel, st}} = J_i / J_{\text{st(szikron)}} = f(c_{i, \text{ismert}} / c_{\text{st, ismert}})]$$

- 2.lépés: mérés és visszakövetkeztetés  
(a kalibrációs görbe inverz használata)

$c_i = f^{-1}(\underline{J})$  , az inverz-függvényképzés akkor és csak akkor lehetséges, ha a kalibrációs görbe szigorúan monoton függvénye a koncentráció(k)nak.

# A röntgensugárzás, mint analitikai reagens

- Felfedezése (1895, W. C. Röntgen, katódsugárcső, fluoreszcens ernyő, X-[ismeretlen]-sugárzás, X-ray, Röntgen-Strahlung)



# A röntgensugárzás, mint analitikai reagens

- Elektromágneses, nagy energiájú és nagy áthatoló képességű sugárzás
- Minőségi jellemzői (és azok egyedi mértékegységei)
- Energiája:  $E=h\nu=hc/\lambda$   
ekvivalens elektronenergia:  $E=e\cdot U_{gy}$  (keV)  
(0,1 – 1000 keV)
- Hullámhossza és mértékegysége: 0,01-100 Å;  
1 Å = 0,1 nm

$$\lambda(\text{Angström}) = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{e\cdot U_{gy}} = \frac{hc}{e} \frac{1}{U_{gy}} = 12,393 \frac{1}{U_{gy}(\text{kV})}$$

- Csoportosítása: folytonos, vonalas, ezek összeadódása, monokromatikus sugárzás

# A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal

## Alapjelenségek. 1. Abszorpció

- 1. Abszorpció (elnyelődés, gyengülés)

- $x$ , rétegvastagság,

- $\rho$ , sűrűség,

- $\mu_m$ , tömegabszorpciós tényező

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_m \rho x}$$

- Az atomi  $\mu_m$  rendszám ( $Z$ ) és hullámhossz ( $\lambda$ ) függése elemekre:

- $N_A$ , Avogadro szám,

- $A$ , atomtömeg

$$\mu_m = k Z^4 \lambda^3 \frac{N_A}{A} \approx Z^3 \lambda^3$$

- Keverésekre, vegyületekre:

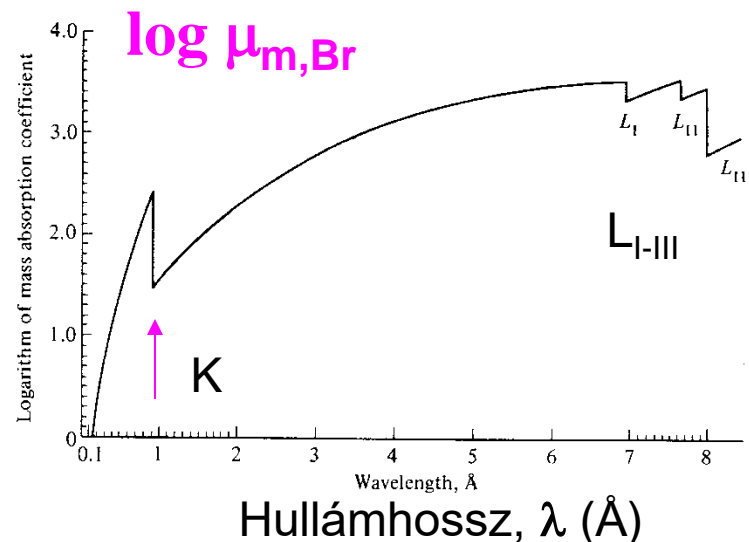
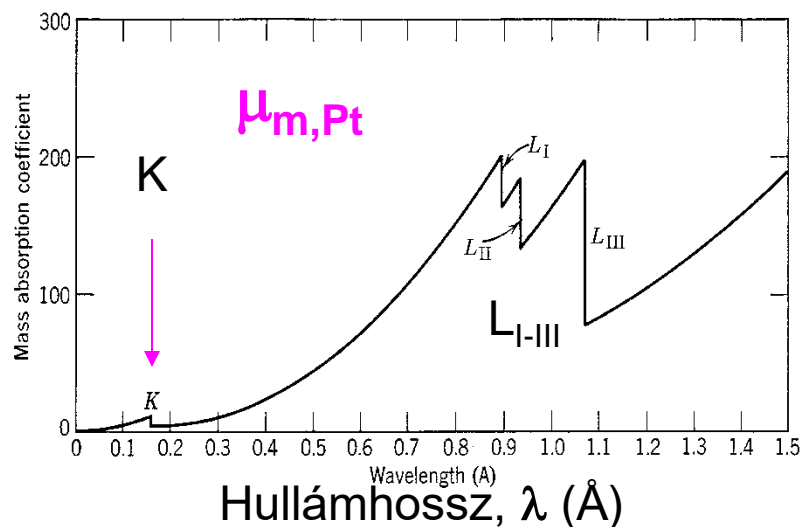
- Az átlagos  $\mu_{m,T}$ :

- $w_j$ , atomi tömegtörtek

$$\mu_{m,T} = \sum_{i=1}^n \mu_{m,i} w_i$$

# A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal: Belső ionizáció, röntgenabszorpciós élek

- Eltérések a  $\mu_m \sim \lambda^3$  összefüggéstől:



- Abszorpciós élek ( $\lambda=hc/E$ ): **K-**, **L<sub>I</sub>-**, **L<sub>II</sub>-**, **L<sub>III</sub>-**, **M<sub>I-V</sub>-**, **N<sub>I-VII</sub>-**, ... sit.

- Ugrásszerűen változik a  $\mu_m$ .
- **Belső** (atommag) **ionizáció** játszódik le.
- A lezárt atomhéjak **elektronkötési energiájára**, atommag energi szintjeire következtethetünk.

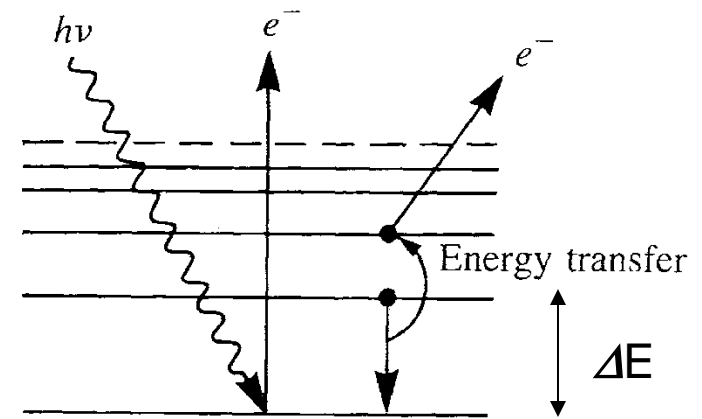
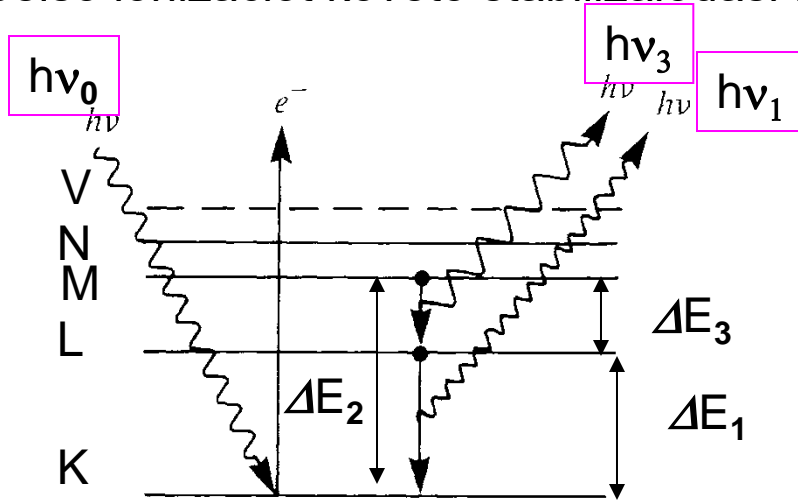
- Röntgenabszorpciós spektroszkópia (XAS):

- Ha csak egyetlen nagy rendszámú elem van jelen kis rendszámú elemekből álló mátrixban: a nagy rendszámú elem abszorpciós éle előtt és után mérni;
- Röntgenabszorpciósél-közeli (XANES), Kiterjesztett röntgenabszorpciósél -finomszerkezeti (EXAFS) spektroszkópiák (atomi vegyérték és atomkoordinációs, kémiai környezeti információk gyűjtése)

# A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

## 2. Fluoreszcens röntgenemisszió

- A belső ionizációt követő stabilizálódási folyamatok típusai: 1.)  $\Delta E \rightarrow E = h\nu$  emissziója



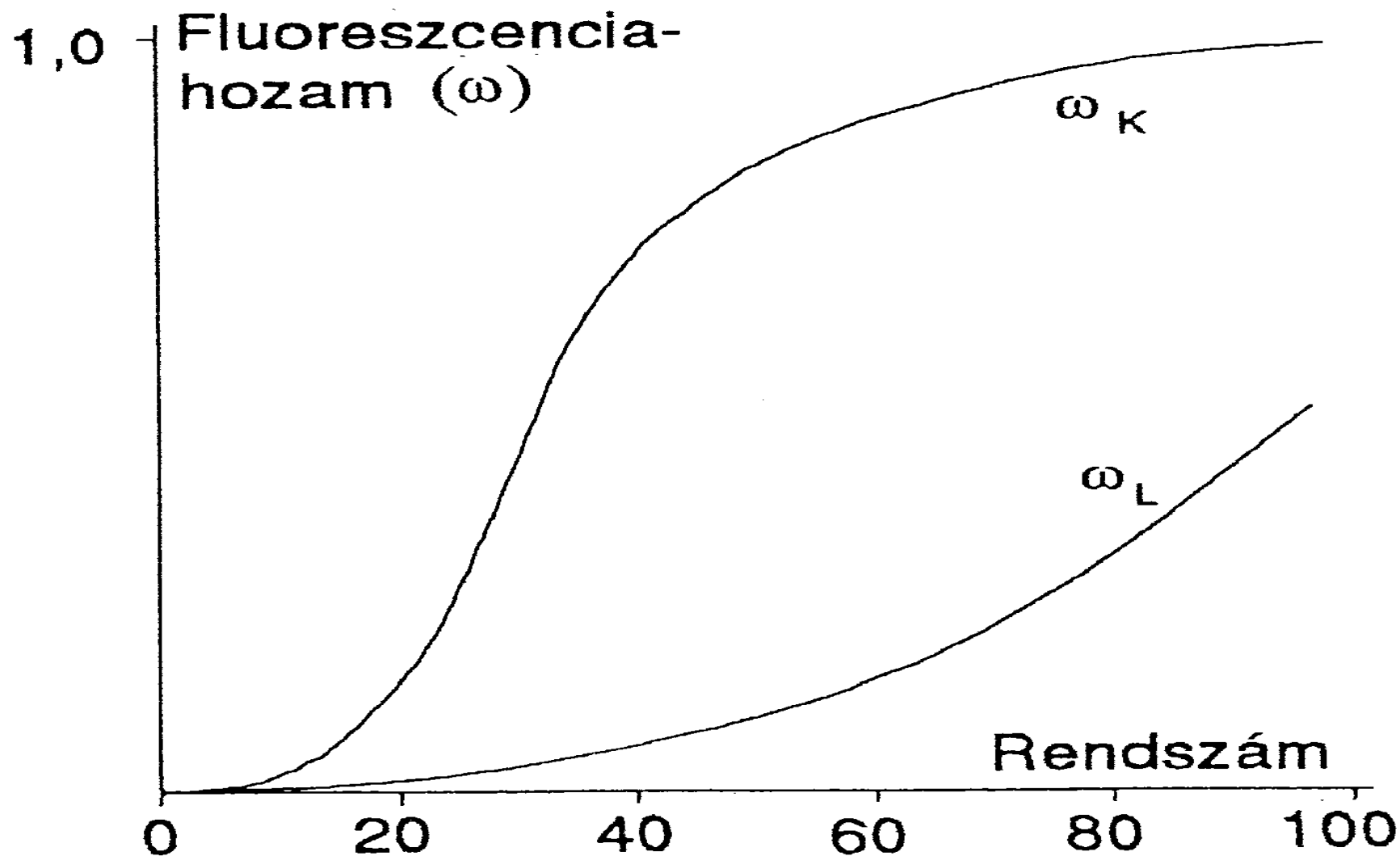
1. Stabilizálódás  $E_i = h\nu_i = \Delta E_i$  röntgenfotonsorozat (karakterisztikus röntgensugárzás) kibocsátásával

2. Auger  $e^-$ -emisszióval

- Karakterisztikus röntgenvonalak
  - Nagy rendszámú elemekre jelentős a valószínűsége;
  - $\nu_0 > \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ , fotonsorozat, de még röntgensugarak (fluoreszcencia);
  - A lezárt atomhéjak energiaszintjeinek különbségeire következtethetünk.
- Röntgenfluoreszcenciás spektroszkópia:
  - Adott rendszámú elemre jellemző energiájú, ill. hullámhosszúságú röntgenvonalsorozat  $\rightarrow$  minőségi elemanalízis keverékben is;
  - A vonalak intenzitása a jelenlévő elemek koncentrációjának (szigorúan) monoton függvénye  $\rightarrow$  mennyiségi elemzés;



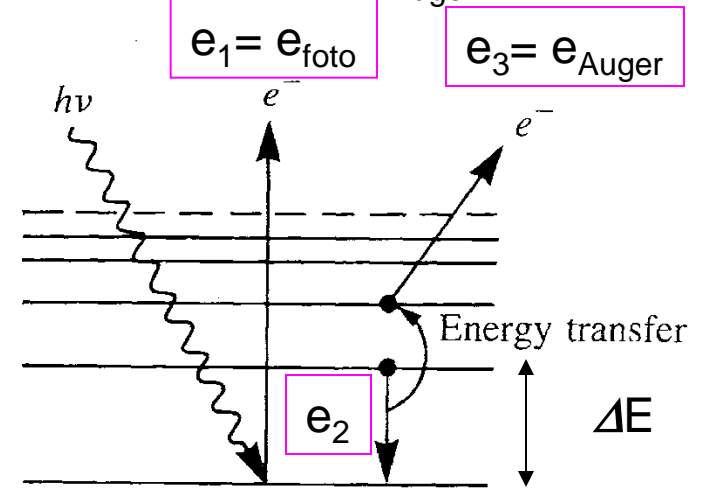
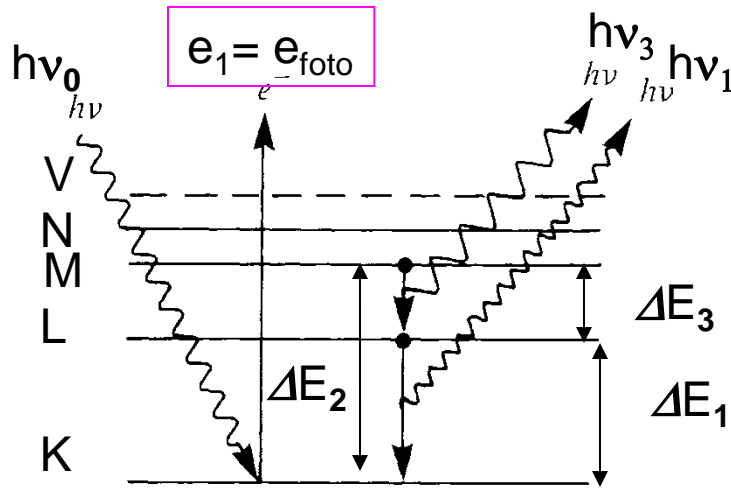
# A fluoreszcencia (a karakterisztikus röntgensugárzás) hozama



# A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

## Foto- és Auger-elektronemisszió

- A belső ionizációt követő stabilizálódási folyamatok típusai: 2.  $\Delta E \rightarrow e_{\text{Auger}}$  emissziója



1. Belső ionizáció: fotoelektron megjelenése

2. Auger  $e^-$ -emisszióval

### A felület közeléből jellegzetes foto-elektron-, ill. Auger-elektron-emisszió:

- Kis rendszámú elemekre igen jelentős az Auger-elektronkibocsátás valószínűsége;
- Vákuumban a kirepülő elektronok kvantáltan megmaradó kinetikus energiája mérhető meg,
- amiből a lezárt atomhéjak energiaszintjeinek különbségeire következtethetünk ismét.

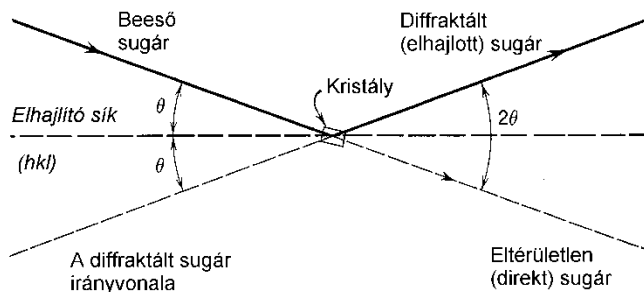
### Foto-elektron-, ill. Auger-elektron-spektroszkópia (XPS és AES, ill. együtt ESCA):

- Adott rendszámú elemre jellemző energiájú elektronok sora lép ki  $\rightarrow$  minőségi elemzés keverékben is;
- A kilépő elektronok intenzitása a jelenlévő elemek koncentrációjának monoton függvénye  $\rightarrow$  mennyiségi elemzés;

# A röntgensugárzás kölcsönhatása kristályos anyaggal:

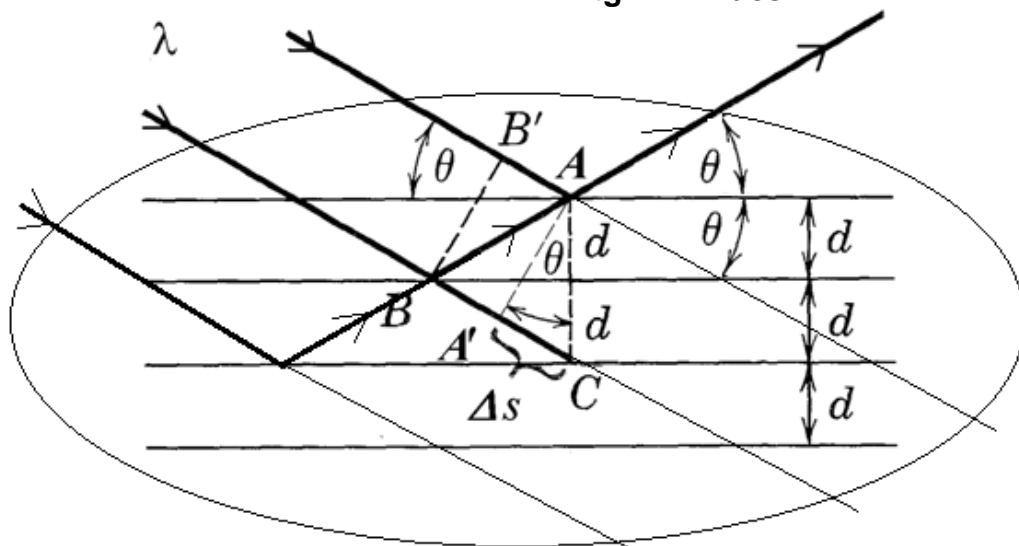
## 3. Röntgensugarak diffrakciója kristályokon

Diffrakció (hullámok elhajlása és interferenciája) alapfeltétele:  $\lambda_{\text{rtg}} \approx d_{\text{rács}}$



Bragg-egyenlet:

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d \sin \theta$$



A hosszú távon szigorúan periodikusan ismétlődő rendet mutató kristályrács elhajlás (teljes erősítésként) csak kitértett (ún. reflexiós) irányokban jelentkezik, egyéb irányokban teljes kioltás tapasztalható. A szögben való elhajlás (diffrakció) geometriai feltételét a Bragg-egyenlet adja meg: (az interferáló hullámok útkülönbsége egyezzen meg azok hullámhosszának egészszámú többszörösével)

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d \sin \theta$$

- $\lambda$ , a diffraktálódó röntgensugarak hullámhossza (Å),
- $n = 1$  vagy kis egészszám (ált.  $n=1$ -nek tekintjük),
- $d$ , az elhajlást okozó síksereg jellegzetes rácstávolsága (Å),
- $\theta$ , a diffraktáló sík és a röntgensugár (hegyes)szöge, a beesési szög pótszöge

## A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

### 3a. Röntgendiffrakció egykristályokon

- Diffrakció **egyetlen egykristályon**  $\lambda = \text{állandó, ismert}$  hullámhosszúságú monokromatikus sugárzással
  - Adott kristályra jellemző szubmikroszkópikus rácssíktávolságok  $d_i$  meghatározhatók az egyes  $\theta_{i,n}$ -k mérésén keresztül:

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d_i \sin \theta_i$$

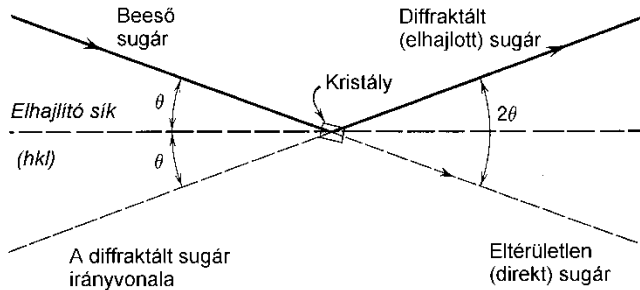
$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_i}$$

- Az összes lehetséges **eltérülési irányt**, ill. az abban az irányban mérhető **eltérülési intenzitást** kimérve, matematikai módszerekkel igen pontosan visszakövetkeztethetünk a kristály **kristálytani elemi cellájára**, ill. az abban jelenlévő **atomok minőségére és geometriai** elhelyezkedésére  $\rightarrow$  rác-, ill. molekulaszervezet (atomkoordináták, atomtávolságok, kötésszögek megadása) megoldása = egykristály-diffrakciós szerkezetmeghatározás
  - Az **eltérülési irányok** csak a kristálytani elemi cella geometriai paramétereitől ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) és a kristály **külső és belső szimmetriáitól** (**tércsoportjától**) függenek;
  - míg az adott eltérülési irányban észlelhető röntgensugár-intenzitás a jelenlévő atomok minőségétől ( $f_i \sim Z_e$ ) és rácsbeli pontos helyétől, különösen a rácssíkok közötti helyzetétől ( **$\cos \psi$  fg. szerint**) függ;

## A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

### 3b. Röntgendiffrakció ún. analízátorkristályokon

- Difrakció **adott síkja mentén polírozott nagyméretű egykristályon** (ahol **d = állandó, ismert**) **különböző** hullámhosszúságú sugárnyalábbal:
  - Az eltérő hullámhosszúságú röntgensugarak különböző szögek alatt térülnek el rajta, így az egyes  $\lambda_i$  hullámhosszak szétválaszthatók és meghatározhatók az egyes  $2\theta_i$ -k mérésén keresztül:



$$\Delta s_{i,n} = (n)\lambda_i = 2d \sin \theta_i$$

$$\lambda_i = \frac{2d \sin \theta_i}{(n)}$$

- Felhasználási lehetőségek:
  - **Monokromatikus** (egy adott hullámhosszúságú) **röntgensugár** kiválasztása, előállítása
  - Adott hullámhosszúságú röntgensugár **hullámhosszának** számítása (továbbá intenzitásának **mérése**)

## A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

### 3c. Röntgendiffrakció kristályok finom porán

- Diffrakció **véletlenszerűen rendezetlen orientációban elhelyezkedő kristályporon, ill. polikristályos (polikrisztallitos) anyagokon** adott ( $\lambda \equiv$  **állandó, ismert**) hullámhosszúságú (monokromatikus) sugárnyalábbal:
  - A kristálytanilag azonos síkseregek reflexiói sugárkúpokba rendeződnek, amelyek félkúpszögei éppen  $2\theta_i$  nagyságúak lesznek, segítségükkel az egyes  $d_i$  jellemző rácsávolságok meghatározhatók az egyes  $2\theta_i$ -k mérésén keresztül ( $n=1$ , feltételezésével):

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d_i \sin \theta_i$$

$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_i}$$

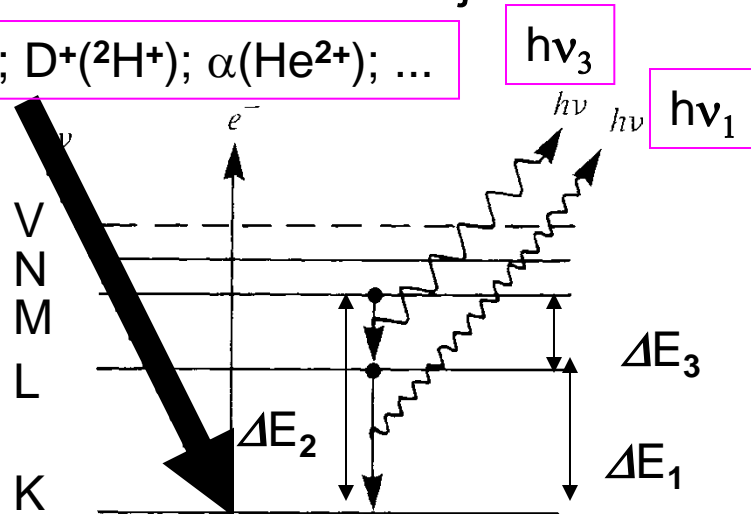
- Pordiffrakciós kép:  $d_i(2\theta_i) - I_{rel}$  ( $= 100 I_i/I_{100\%}$ ) adatkár-sorozat
  - A pordiffrakciós kép minden kristályos szilárd fázisra egyedileg jellemző (bár hasonló fémkomplex-szerkezeteknél egészen hasonlóak is lehetnek; de kristályszerkezetileg különbözők esetén különösen eltérőek lesznek).
    - Az egyes kristályos anyagok (vegyületek, elemek) minőségük szerint azonosíthatók (eltérő **kristályos fázisokként**, pl. egyes polimorf módosulatok, eltérő oxidációs fokú oxidok, eltérő savanyúságú sók, vesekő típusok);
    - Még kristályaik keverékében is megtartják önálló diffrakciós képüket  $\rightarrow$  **röntgendiffrakciós fázisanalízis (XRD)**, azonosítás szilárd keverékekben;

## A röntgensugárzást keltő egyéb kölcsönhatások:

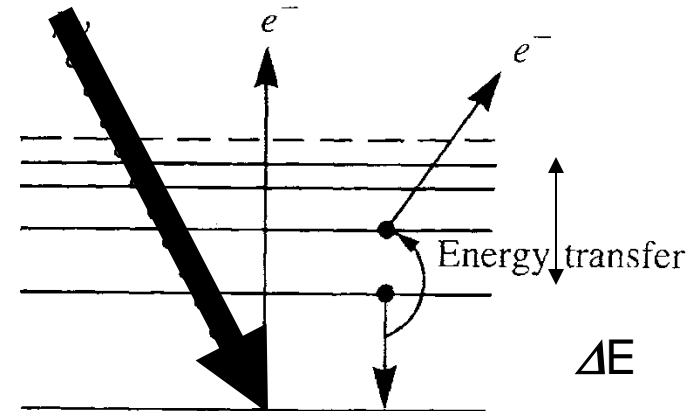
# Röntgenemisszió bombázó töltött részecskékkel

- A belső ionizációt, ill. az azt követő stabilizálódási folyamatokat, így a röntgenfotonok  $\Delta E \rightarrow E = h\nu$  emisszióját nagy energiájú bombázó töltött részecskékkel is elérhetjük:

$e^-; p^+; D^+(^2H^+); \alpha(He^{2+}); \dots$



$e^-; p^+; D^+(^2H^+); \alpha(He^{2+}); \dots$



1. Stabilizálódás  $E_i = h\nu_i = \Delta E_i$  röntgenfotonsorozat (karakterisztikus röntgensugárzás) kibocsátásával

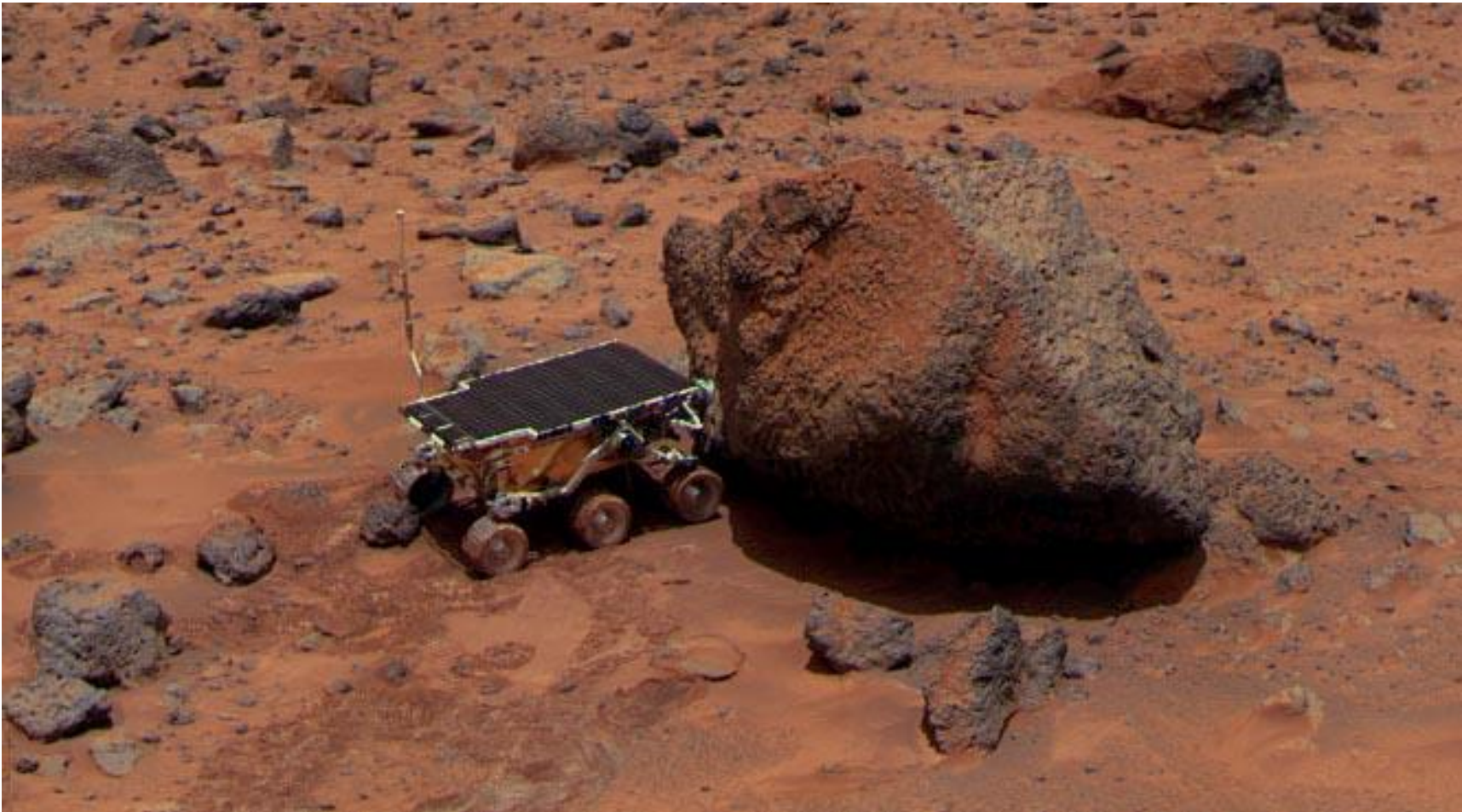
2. Auger  $e^-$ -emisszióval, kis rendszámú elemeknél

- Elektrongerjesztéses röntgenanalízis, elektron-mikroszonda (EMP, EPMA):
  - Adott rendszámú elemre jellemző energiájú, ill. hullámhosszúságú röntgenvonalsorozat helye és intenzitása  $\rightarrow$  minőségi és mennyiségi elemzés;
- Pozitivan töltött részecske indukálta röntgenemisszió (PIXE): ua.  
Pl.  $\alpha(He^{2+})$  - APXS (Sojourner/Spirit/Opportunity/Curiosity Mars szondákon)



# Sojourner-1997-APXS-mérés

(alfa-részecskés röntgenspektroszkópai elemvizelés)





# PIXE, pl. $\alpha$ ( $\text{He}^{2+}$ ) - APXS (Sojourner/Spirit/Opportunity/Curiosity Mars-szondák)

MER-A Spirit APXS X-Ray

