

Az anyagtudományokban használatos műszeres

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

Anyagtudományok analitikai kémiai műszeres vizsgálati módszerei

- 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) koncentráció az egyes alkotóknak? :
(**c_i**, **i=1, ..., n**)=? --- **mennyiségi elemzés**
 - **Lokális** (pontbeli, vonalmenti, felületi, mélységi, 3D), ill. **időbeli koncentrációprofil**, azaz komponens-eloszlás
c_i(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: (önreklám helye!)
 - Termikus viselkedés, hőstabilitás, hőkezelések hatása, hőbomlás, hőbontás (TG, DTA, **EGA**,)
(speciális reagens: a hőközlés (termikus bomlás gázfejlődése) **EGA** Evolved Gas Analysis)
 - Különleges elektromos, mágneses, optikai, ... és egyéb tulajdonságok.
- 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)
 - Diffrakció jelensége kristályos anyagokon, **XRD**, X-ray diffraction (egy kristály-, 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')

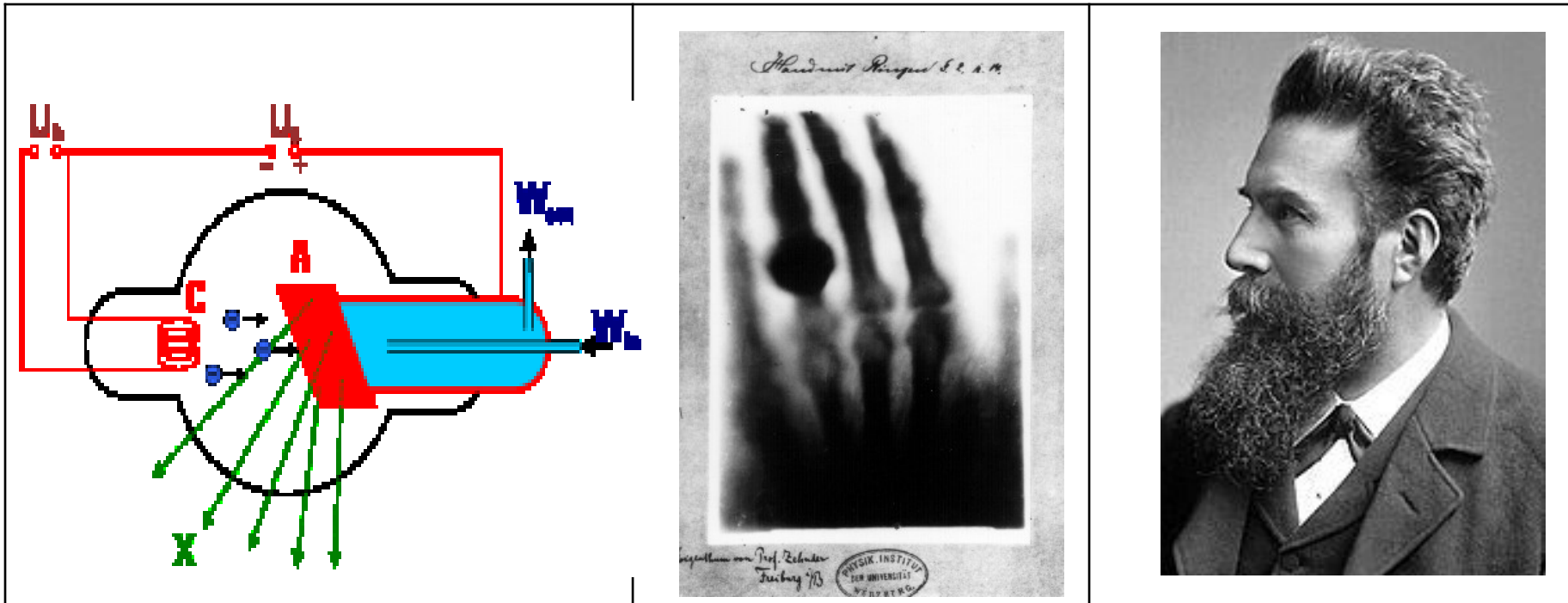
- 1.lépés: Kalibrációs görbe: $J = f(c_{i, \text{ismert}})$ kimérése

- 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,

- ρ , sűrűség,

- μ_m , tömegabszorpciós tényező

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

- Az atomi μ_m rendszám (Z) és hullámhossz (λ) függése:

- N_A , Avogadro szám,

- A , atomtömeg

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

- Keverésekre, vegyületekre:

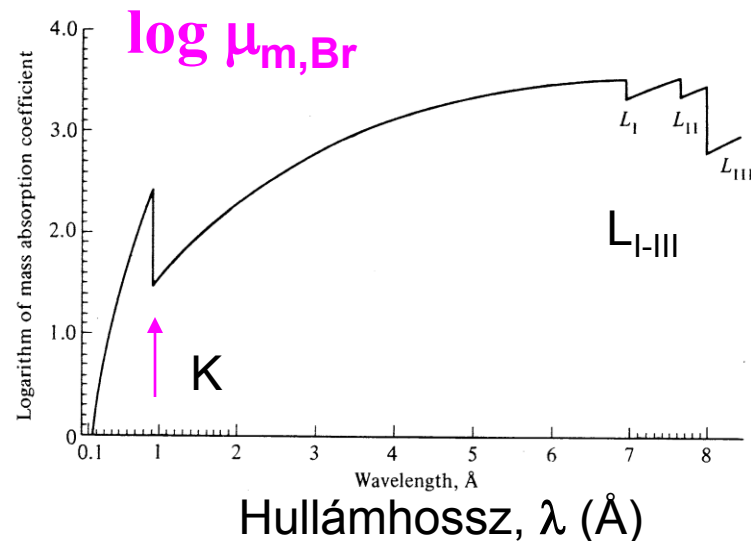
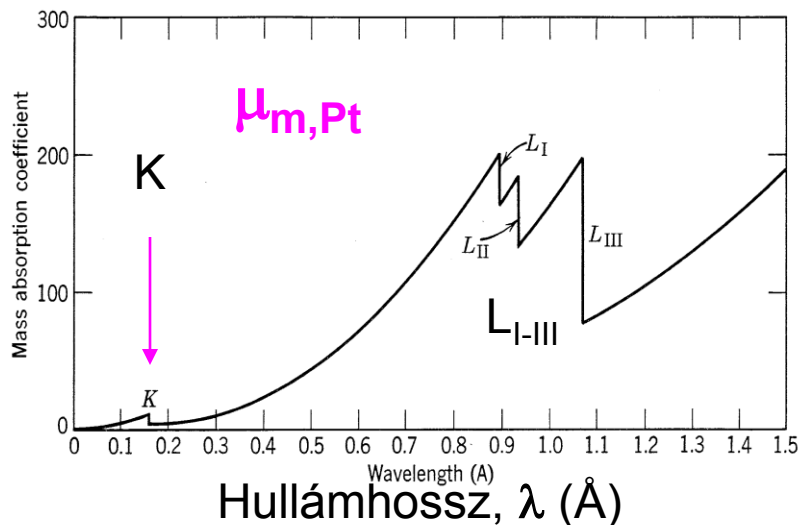
- Az átlagos $\mu_{m,T}$:

- 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_I**-, **L_{II}**-, **L_{III}**-, **M_{I-V}**-, **N_{I-VII}**-, ... st.

- Ugrásszerűen változik a μ_m .
- **Belső** (atommag) **ionizáció** játszódik le.
- A lezárt atomhéjak **elektronkötési energiájára**, energiaszintjeire következtethetünk.

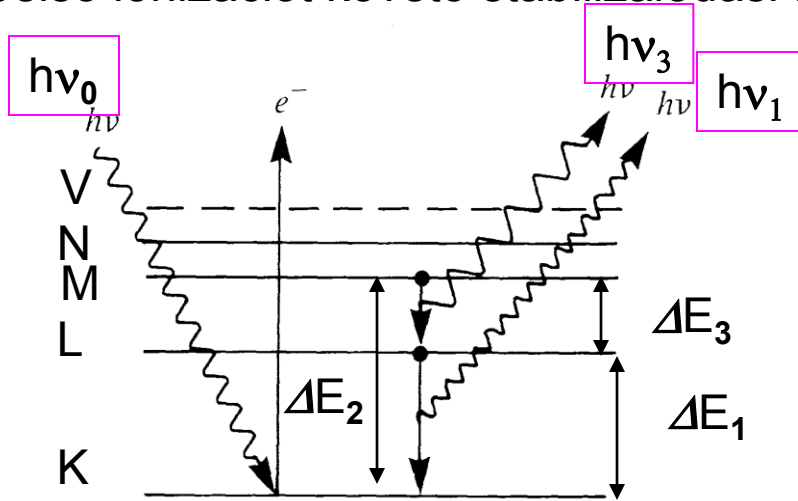
Röntgenabszorpciós spektroszkópia (XAS):

- Ha csak egy 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)

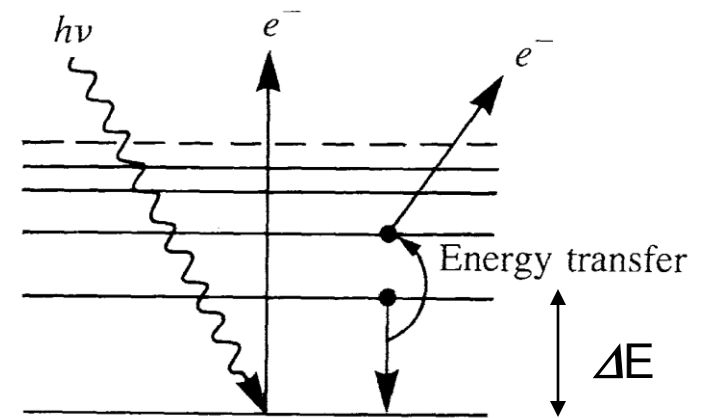
A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

2. Fluoreszcens röntgenemisszió

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



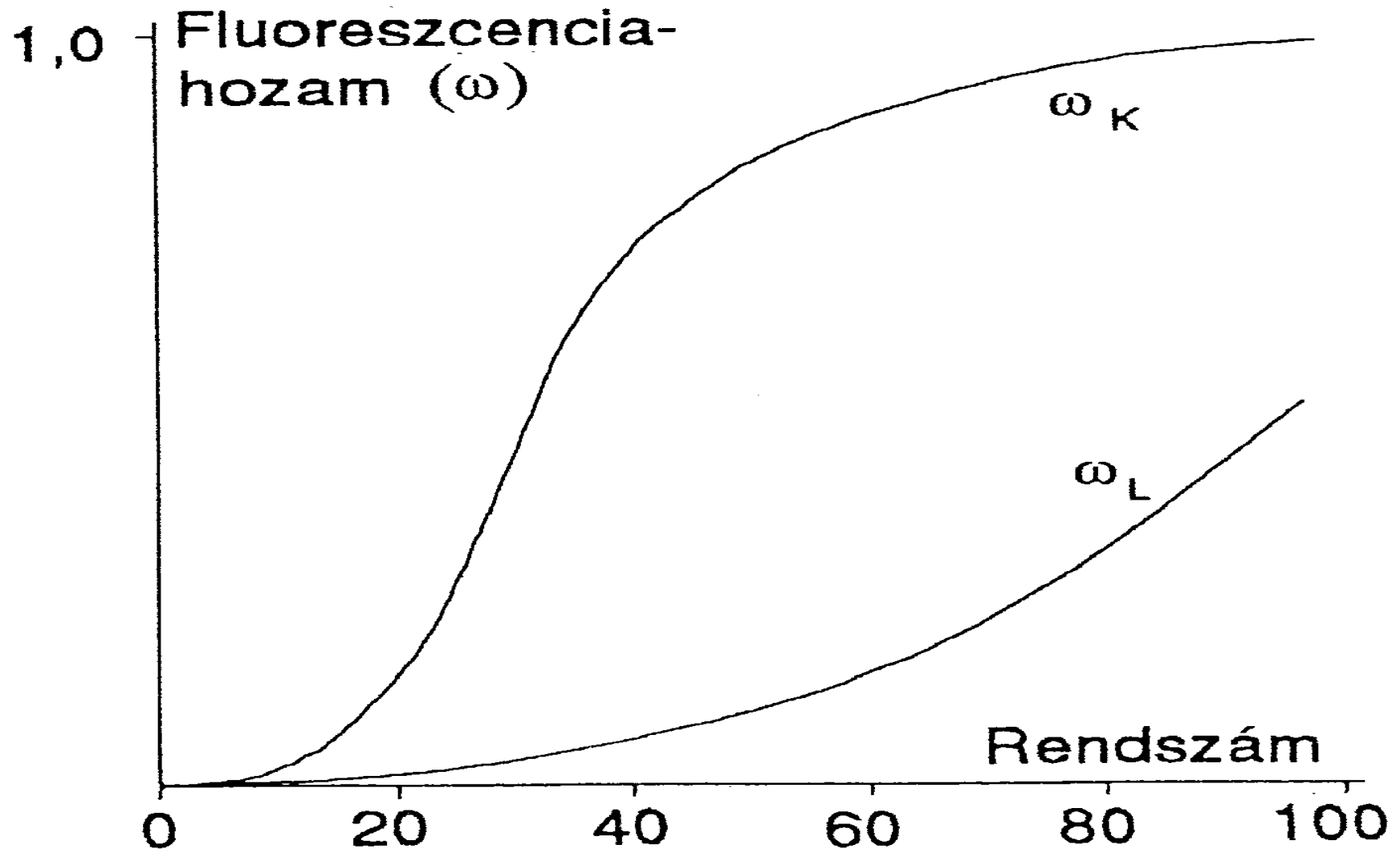
1. Stabilizálódás $E_i = h\nu_i = \Delta E_i$ röntgenfotonsorozat (karakterisztikus röntgensugárzás) kibocsátásával



2. Auger e⁻-emisszióval

- Karakterisztikus röntgenvonalak
 - Nagy rendszámú elemekre jelentős a valószínűsége;
 - $\nu_0 > \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$, 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 monoton függvénye \rightarrow mennyiségi elemzés;

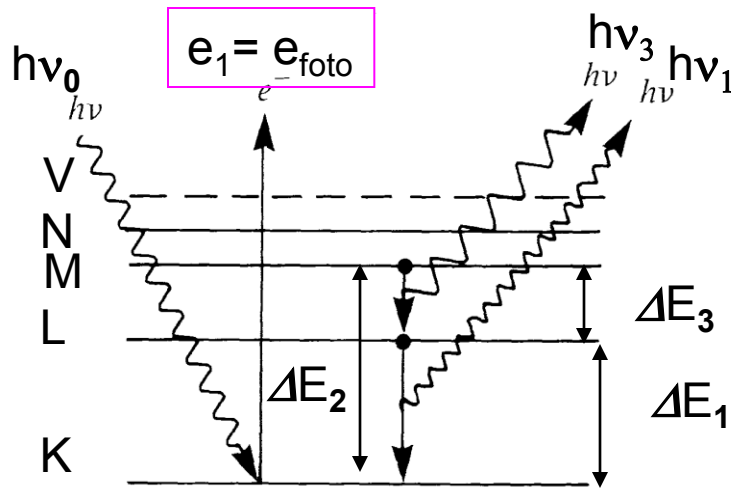
A fluoreszcencia (a karakterisztikus röntgensugárzás) hozama



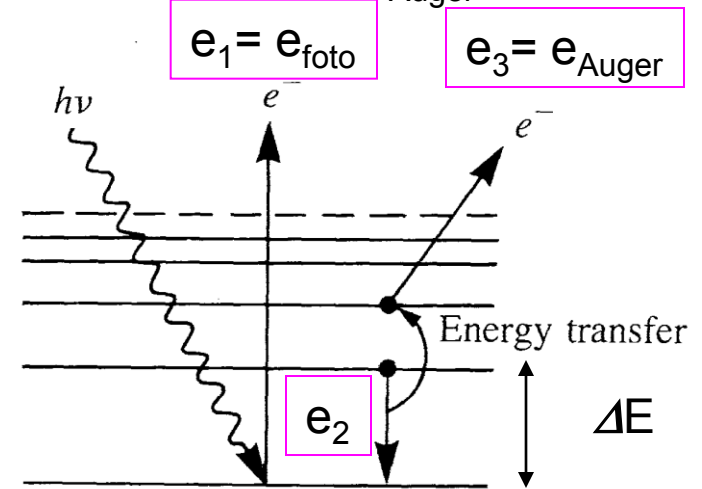
A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

Foto- és Auger-elektronemisszió

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



1. Belső ionizáció: fotoelektron megjelenése



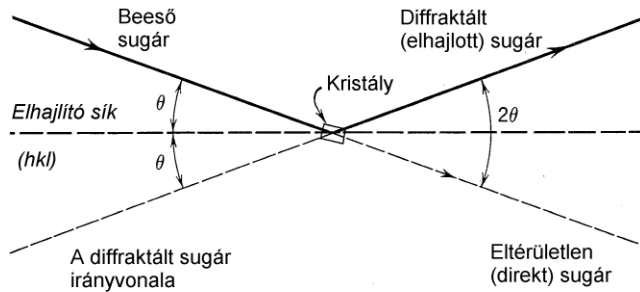
2. Auger e⁻-emisszióval

- A felület közeléből jellegzetes foto-elektron, ill. Auger-elektron emisszió:
 - Kis rendszámú elemekre igen jelentős az Auger-elektron kibocsátás a 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 → minőségi elemzés keverékben is;
 - A kilépő elektronok intenzitása a jelenlévő elemek koncentrációjának monoton függvénye → mennyiségi elemzés;

A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

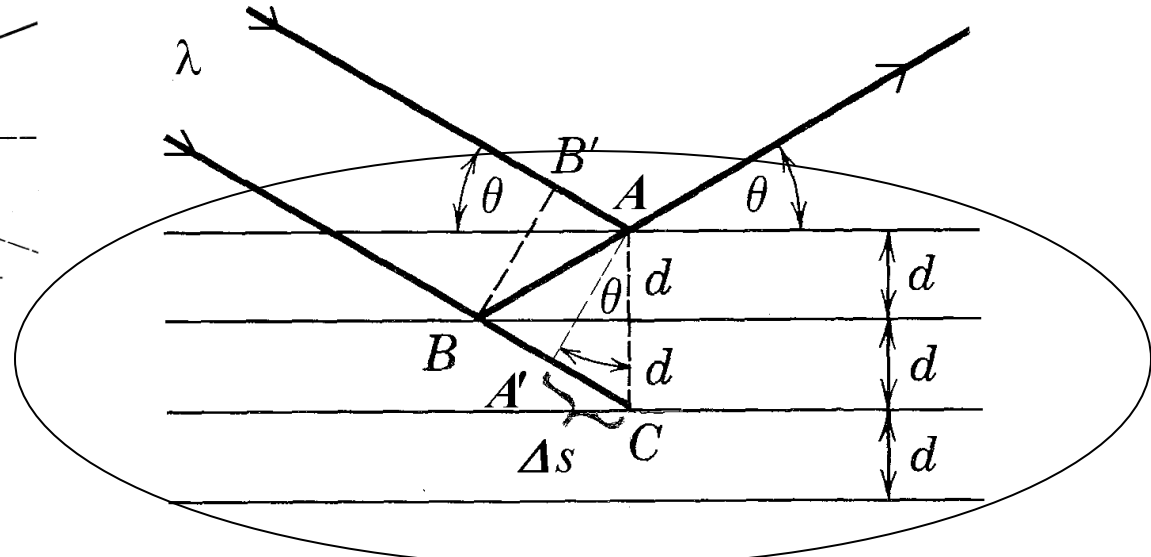
3. Röntgensugarak diffrakciója kristályokon

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



Bragg-egyenlet:

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



A periodikusan ismétlődő, hosszú távú rendet mutató kristályrácson **erősítés** csak **kitüntetett (ún. reflexiós) irányokban** jelentkezik (**elhajlás**), egyéb irányokban teljes kioltás tapasztalható. Az **erősítés geometriai feltételét** a **Bragg-egyenlet** adja meg: (az interferáló hullámok **útkülönbsége** egyezzen meg azok **hullámhosszának egészszámú többszörösével**)

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

- λ , a diffraktálódó röntgensugarak hullámhossza (Å),
- $n = 1$ vagy kis egészszám (ált. $n=1$ -nek tekintjük),
- d , az elhajlást okozó síksereg jellegzetes rácssíktávolsága (Å),
- θ , 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:

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d_i \sin \theta_{i,n}$$

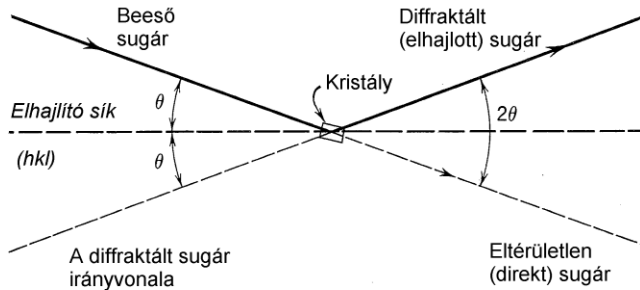
$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_{i,n}}$$

- 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 (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 $d = \text{állandó, ismert}$) **különböző** hullámhosszúságú sugárnyalábbal:
 - Az eltérő hullámhosszúságú röntgensugarak különböző szögek alatt térülnek el rajta, így az egyes λ_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 anyagokon adott (λ = 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 ráccstávolságok meghatározhatók az egyes $2\theta_i$ -k mérésén keresztül ($n=1$, feltételezésével):

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

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

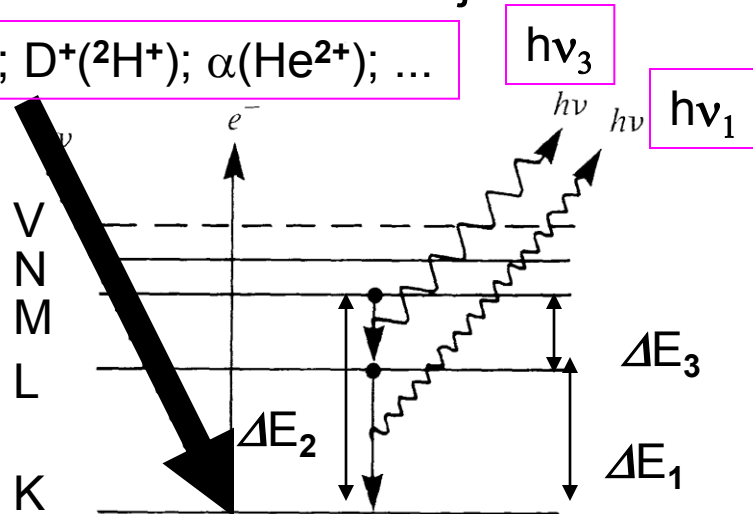
- Pordiffrakciós kép: $d_i(2\theta_i) - I_{rel}$ (= 100 $I_i/I_{100\%}$) adatkár-sorozat
 - A pordiffrakciós kép minden kristályos fázisra egyedileg jellemző (bár hasonló fémkomplex-szerkezeteknél egészen hasonlóak is lehetnek; de kristályszerkezetileg különbözők esetén különösen eltérőek lesznek).
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

A röntgensugárzást keltő egyéb kölcsönhatások:

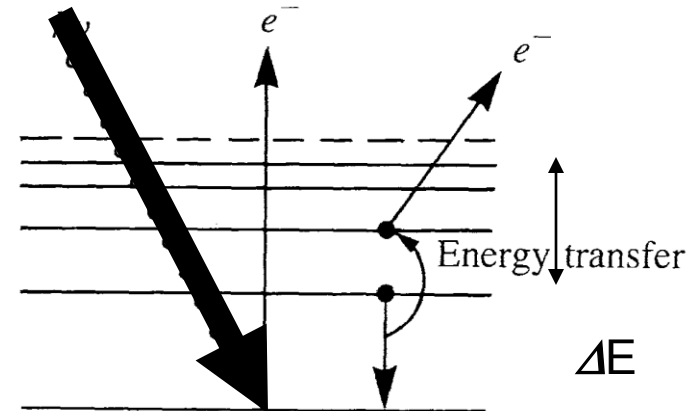
Röntgenemisszió bombázó töltött részecskékkel

- 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:

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



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



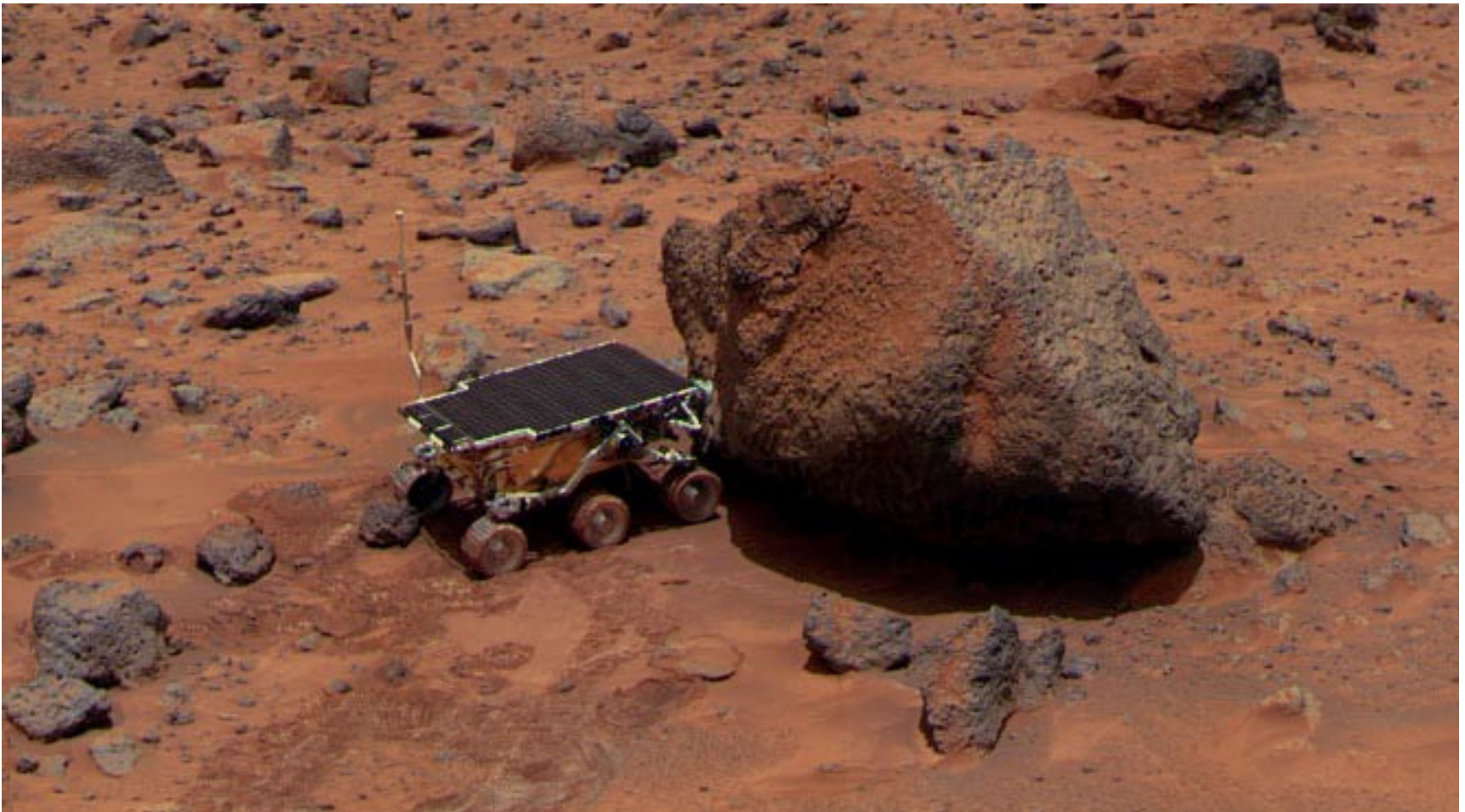
1. Stabilizálódás $E_i = h\nu_i = \Delta E_i$ röntgenfotonsorozat (karakterisztikus röntgensugárzás) kibocsátásával

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. α (He^{2+}) - APXS (Sojourner/Spirit/Opportunity/Curiosity Mars-szondák)

MER-A Spirit APXS X-Ray

