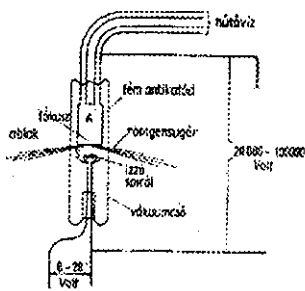


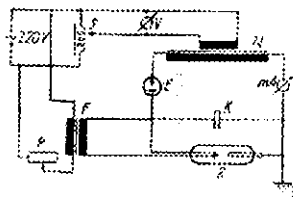
Röntgendiffrakciós fázisanalízis (a mérést vezeti: Dr. Lovas A. György egyetemi docens)

Az anyagvizsgálatok során a klasszikus analitika két alapvető kérdésre keres választ; **a.** milyen elemekből áll a minta és **b.** ezen elemek milyen fázisok (vegyületek) formájában vannak jelen a vizsgálandó anyagban. A röntgensugárzás (X-sugárzás) és az anyag kölcsönhatásai között találhatunk mindkét kérdés megválaszolására alkalmasakat. A fázisanalízis során azt a kölcsönhatást használjuk ki, amelynek során a röntgensugár a vizsgálandó minta fázisainak kristályrácsát felépítő atomok elektronhéján rugalmasan és koherensen szóródik. Ez a kölcsönhatás a diffrakció.

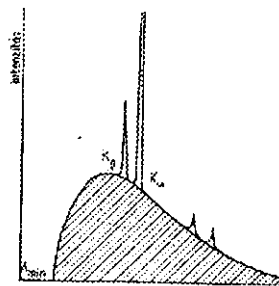
De mi is valójában a röntgensugárzás? A röntgensugár egy elektromágneses sugárzás, melynek hullámhossza a kovalens kötések nagyságrendjébe esik, azaz néhányszor 10^{-10} m nagyságú. Előállítására egy speciális légritkított elektroncsőben történik (1. ábra), ahol az alacsony feszültséggel fűtött katódon a termikus elektron emisszió következtében keletkező elektronokat különlegesen nagy stabilitású 20-100 kV feszültségkülönbséggel (2. ábra) gyorsítjuk és ez a nagyenergiájú elektron-nyaláb egy megfelelően kiválasztott fémből készült anódba (tartget/antikatód) csapódik.



1. ábra



2. ábra



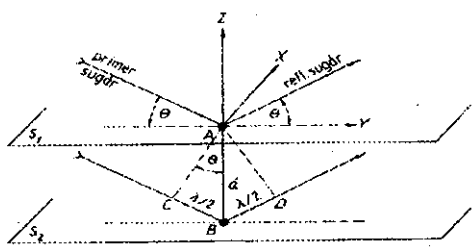
3. ábra

A target terében lefékeződő elektronok energiája nagyrészt hővé alakul, kisebb része azonban egy nagy áthatolóképességű sugárzás formájában jelenik meg, mely az elektronsugár irányára közel merőlegesen lép ki a röntgensőből. Spektrális eloszlására (3. ábra, vonalkázott rész) az jellemző, hogy diszkrét λ_{min} értéknél indul, és aszimptotikusan közelíti a hullámhossz tengelyt. Ezt a sugárzást fékezési, folytonos vagy „fehér” röntgensugárzásnak nevezzük, melynek spektruma független a target anyagi minőségétől, maximális energiája (λ_{min}) megegyezik azon elektronnal, amelynek teljes - az adott gyorsító feszültséggel jellemzett - mozgási energiája röntgensugárzássá alakul, és lefutása is e feszültség függvényében változik. Amikor az elektronnyaláb energiája eléri ill. meghaladja a target anyagát alkotó elem legbelső (K, L) elektronhéjának ionizációs energiáját, akkor a kölcsönhatás alapvetően megváltozik. Ekkor az elektronsugár gerjeszti a belső héjakat és a keletkező elektronhiány valamely szomszédos héjról (L, M, ..) pótlódik. Ez az energiaátmentet már szigorúan kvantált és a kisugárzott energia két szomszédos elektronhéj energiakülönbségével megegyező hullámhosszúságú ún. karakterisztikus röntgensugárzásként jelenik meg. Ennek spektruma már diszkrét hullámhosszokból áll, mely nagyságrendekkel nagyobb intenzitásokkal a folytonos spektrumra szuperponálódik (3. ábra). A karakterisztikus röntgensugárzás hullámhossza a target anyagi minőségétől függ, e összefüggést az ún. Mosley formula írja le:

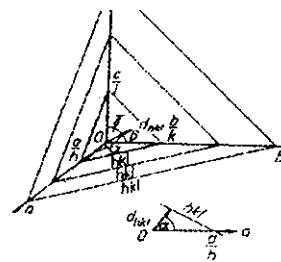
$$\nu^* = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ahol ν^* a spektrumvonal hullámszáma, Z a targetet alkotó elem rendszáma, R a Rydberg állandó, σ egy un. árnyékolási tényező, n_1 és n_2 pedig a gerjesztett és pótló pályák főkvantumszámai. Mivel a karakterisztikus röntgenspektrum intenzitása a domináns, megfelelően választott nagystabilitású fűtő- és gyorsító feszültség (generátor), valamint target anyag (röntgenső) alkalmazásával olyan röntgen-sugárforráshoz jutunk, amely – monokromatizálást követően - gyakorlatilag egyetlen hullámhosszat és hosszú távon stabil sugár-intenzitást szolgáltat. E sugárzást használjuk a bevezetőben említett diffrakciós kölcsönhatás létrehozásához.

A röntgensugár szóródását egy kristályrácson – leegyszerűsítve - ugyanúgy értelmezhetjük, mint a fénysugár szóródását egy optikai rácson.



4. ábra



5. ábra

A kristályrác ekvivalens atomi pozíciói által meghatározott S_1 és S_2 rácssíkok (4.ábra) távolsága d , az ezeken szóródó párhuzamos röntgensugár nyalábok Θ szög alatt reflektálódnak. A mérhető effektus ezen sugarak interferenciája. A párhuzamosan haladó azonos hullámhosszúságú nyalábok interferenciájának feltétele az, hogy köztük útkülönbség legyen. A jól mérhető **erősítő** interferencia kialakulásához ezen útkülönbségének a hullámhossz egész számú többszörösének kell lennie. Az AC beeső és AD kilépő hullámfrontokon értelmezhető teljes útkülönbség nagysága $2d \cdot \sin \Theta$, így az erősítő interferencia feltétele az alábbiak szerint írható le;

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

Ezt az összefüggést nevezzük *Bragg-féle* egyenletnek, mely a röntgendiffrakciós fázisanalízis egyik alapösszefüggése. Az ebben található mennyiségek egyike a méréshez használt röntgensugár ismert és állandó hullámhossza λ , a másik az a Θ szögérték, amely irányban az erősítő interferencia mérhető, míg a harmadik mennyiség a vizsgálandó szilárd fázis kristályrácsára jellemző d rácssíktávolság. Ha megmérünk minden (ill. elegendően sok) olyan irányt, ahol erősítő interferenciát tapasztalunk, akkor a hullámhossz ismeretében a *Bragg*-egyenlet segítségével kiszámíthatjuk az ezekért felelős rácssíkok periodicitását (d -távolságok), ezek pedig egyértelműen meghatározzák a vizsgálandó szilárd fázis

kristályrácsának geometriáját. A kristályrács erre épülő azonosítása pedig egyenértékű a keresett fázis (vegyület) és a kapcsolódó allotróp módosulat meghatározásával.

Nézzük meg, hogy a d rácssíktávolság hogyan fejthető ki a kristályrács alapvető paramétereivel. Az egyszerűség kedvéért válasszuk a derékszögű koordinátarendszerrel leírható rombos kristályrendszert. Az általános helyzetű rácssík leírására vezessük be a *Miller-félt* indexet (h,k,l) , mely nem más, mint a sík tengelymetszeteinek és a megfelelő tengelyek egység-távolságainak azaz a rácállandóknak (a,b,c) hányadosa. Az 5. ábrán látható hkl rácssíkhöz tartozó d_{hkl} vektor nagysága (abszolút értéke) a fentebb megismert rácssíktávolsággal (d), iránya pedig három iránykoszinuszával írható le. Az iránykoszinuszokat a megfelelő *Miller*-indexekkel, rácállandókkal és a vektor abszolút értékével adhatjuk meg;

$$\cos \alpha = d \cdot \frac{h}{a}, \cos \beta = d \cdot \frac{k}{b}, \cos \gamma = d \cdot \frac{l}{c}$$

A térbeli Pithagorasz-tétel felhasználásával a hkl -síkhöz tartozó rácssíktávolság kifejezhető a rácállandók segítségével

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ezt behelyettesítve a *Bragg*-féle egyenletbe átrendezés után jutunk az un. „négyzetes” formulához, mely megmutatja, hogy a diffrakciós képben **az egyes reflexiók iránya** (helye) kizárólag a kristályrács elemi cellájának méretétől azaz a rácállandóktól, tehát **a rács geometriai jellemzőitől** függ:

$$\sin^2 \Theta = \frac{n^2 \lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

Egy kiválasztott hkl röntgen-interferencia azonban nem egymagában az irányával (szórási szögével), hanem az adott irányban mérhető szórt intenzitással együttesen jellemezhető. A szórt intenzitás a diffrakció általános elméletéből ismert módon az F_{hkl} szerkezeti tényező értékétől függ:

$$I_{hkl} = c \cdot Lp \cdot |F_{hkl}|^2$$

ahol c egy arányossági tényező, Lp a Lorenz- és polarizációs faktor, míg F_{hkl} a szerkezeti tényező. Ez utóbbi kifejtése;

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

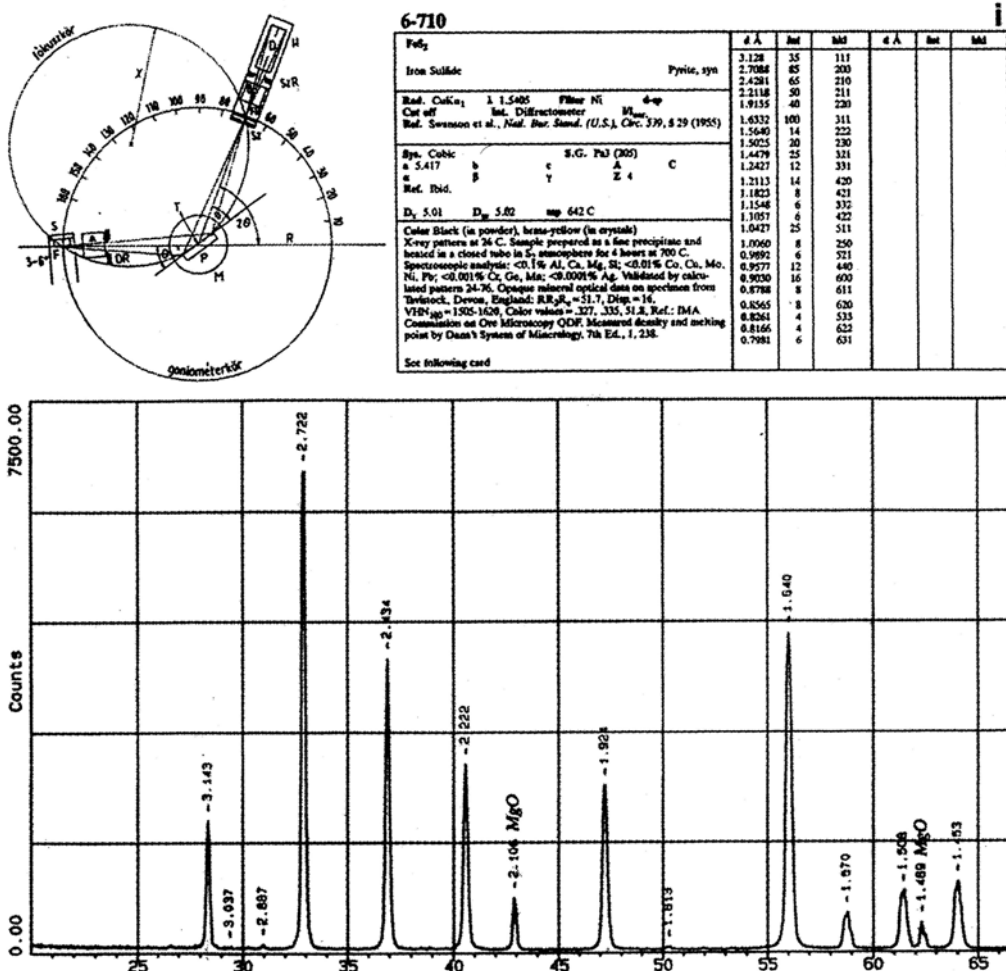
ahol f_j az atomi szórás tényező;

$$f_j^Z = c + \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right)$$

megmutatja, hogy **a hkl irányban szórt intenzitást** a kristályrács **elemi cellájának a tartalma** szabja meg, ahol a tartalmat a benne elhelyezkedő atomok x, z, y helykoordinátákkal leírt elrendeződése és az f_j szórástényezők által jellemzett milyensége (Z) határozza meg.

Láthatjuk tehát, hogy koherens szórási kölcsönhatásban megmérve az észlelhető interferenciák irányát és nagyságát egyértelműen meghatározhatjuk a kölcsönhatásban résztvevő fázis kristályrácsát (méretét, szimmetriáját és a felépítő atomok milyenségét valamint elrendeződését), azaz a fázis (vegyület) anyagi minőségét. A röntgendiffrakciós fázisanalízis stratégiája tehát az, hogy a mintát alkotó fázisok (vegyületek) kristályrácsán megmérjük az interferenciákat irány és nagyság szerint. Az irányokat a *Bragg* egyenlet alapján rácssíktávolságokra konvertáljuk és az így nyert **d-érték - intenzitás** adatpárok sorozatát összehasonlítjuk egy adatbázissal, mely ismert standard anyagok hasonló adatait tartalmazza. Amelyik standard adathalmazával a mért adatok a mérési hibahatáron belül megegyeznek, azzal azonosítjuk a vizsgálandó fázist.

A mérés gyakorlati megvalósításához biztosítani kell, hogy a mintát alkotó fázisok kristályrácsának valamennyi rácssíkja interferencia helyzetbe kerüljön. Mivel láttuk, hogy ennek szigorú geometriai (orientációs) feltételei vannak, a minta igen finom porrá ($\sim 1\mu\text{m}$) őrlésével biztosítjuk, hogy a parányi krisztallitok statisztikusan minden lehetséges orientációt - így a kívánatosakat is - felvegyenek a mérés során. Ezek után a röntgen sugárforrás mellett már csak egy pontos szögmérőre (goniometer) és a szórt röntgensugárzás észlelésére alkalmas detektorra van szükség ahhoz, hogy felépítsük mérőberendezésünket a **röntgen polikristály (por) diffraktométert**.



Az ábra bal felső sarkában látható séma szerint a goniométer-kör F pontján rögzítjük a sugárforrást (röntgencső). A goniométer geometriai tangelyére (T) illeszkedik a vizsgálandó minta porát tartalmazó preparátum síkja (P). A goniométer kör mentén haladó detektor (D) mozgását úgy rendeljük össze a minta síkjának elfordulásával, hogy azok szögaránya mindig 1:2 legyen. Ezzel biztosítjuk, hogy Bragg-egyenlet szerinti reflexiók feltétel a detektor minden szögállásában a minta síkjára fennálljon, azaz ha az adott irányban valamely fázisnak van interferenciája akkor az létre is jön. Ha ezek után a kívánt szögterületen végigmegyünk és a szórt intenzitásokat észlelő detektor jelét megfelelő mérőelektronikával feldolgozva ábrázoljuk a szórás szög függvényében, akkor megkapjuk a vizsgálandó anyagnak az ábra alsó felében látható diffrakciós profilját, a *diffraktogramot*.

A diffraktogram csúcsait levetítve a szög-tengelyre meghatározhatók az egyes interferenciák irányai (szórás szögek), melyeket a Bragg-egyenlet alapján átszámítva az ezekért felelős rács-síktávolságokhoz (d) jutunk. Az egyes csúcsok alatti terület az adott hkl rácssíkról származó szórt intenzitással arányos. Ílymódon kimérhetjük a mintára jellemző valamennyi **d-érték - intenzitás adatként** és a fázis minőségi azonosításához ezt az adathalmazt márcsak össze kell vetni a fentebb jelzett standard adatbázissal. Az összehasonlításhoz használatos ún. **Hanawalt-féle módszer** sémája látható az alábbi ábrán:

$d(\text{Å})$	order
4.25	2
3.34	1
2.455	7
2.278	5
2.235	9
2.125	6
1.978	4
1.815	3
1.670	2
1.658	6
1.538	4
1.451	2
1.381	6
1.374	7
1.371	8
1.286	2
1.254	2

3.39 - 3.32 (±.02)										File No.	Ik
i	3.34	8.58	3.04	4.13	3.18	1.69	2.65	1.86	(Mg,Fe)2SiO4/Corundum, ferroan	9- 472	
	3.32	6.72	3.19	8.09	3.26	5.12	3.10	4.90	C4H10N2O2	29-1714	0.20
	3.31	6.40	4.10	3.85	2.77	6.70	3.48	2.64	C2H4O	17-1034	
	3.28	6.12	4.66	3.26	3.29	9.70	4.57	3.46	C4H10N2O2	26-1749	
	3.24	5.93	5.19	3.71	3.65	3.51	2.94	1.67	C4H10N2O2	26-1843	3.30
	3.27	5.85	3.86	3.73	3.52	3.03	2.70	7.72	C4H10N2O2	5- 439	
	3.21	5.73	3.43	3.90	3.16	4.74	3.19	3.97	C2H6O	36-1865	
	3.20	5.44	4.63	3.24	4.97	6.58	4.58	3.15	(NH4)2CO3	28-102	1.00
	3.24	5.20	3.49	3.90	2.80	3.38	3.14	2.99	SiF4	18- 509	
	3.28	5.21	4.86	4.33	4.04	3.90	3.25	2.73	B-C6H11NO2	22-1874	
	3.40	5.01	3.09	4.10	3.00	4.03	6.74	3.45	C4H10	24-1454	
	3.30	4.79	4.18	5.75	2.92	3.96	2.36	2.35	CaSO4	37-1919	
	3.31	4.71	3.50	3.56	3.84	3.03	7.02	2.30	C4H10O	29-1827	
	3.39	4.48	3.43	2.01	4.09	2.92	1.76	3.18	NH4OH	23-1161	
	3.24	4.43	10.1	1.48	2.36	1.68	1.28	1.23	Al2SiO5(COP), 2H2O/Orthopyrox-HOA	9- 431	
	3.40	4.38	2.88	3.76	2.61	4.09	2.76	1.76	V2O5/Schweblinite, syn	9- 387	1.00
	3.33	4.26	3.92	4.06	4.21	3.01	3.01	2.29	(NH4)2SiO4	22-1037	2.30
	3.37	4.28	1.84	1.53	2.47	2.31	1.39	2.14	APPO/Barite, syn	10- 423	
	3.35	4.26	1.82	1.54	2.45	2.32	1.38	2.14	Ca2O/CaO, low, syn	23-1161	3.60
	3.36	4.23	3.37	3.27	3.72	4.04	3.97	7.19	C4H10O	30-1944	
	3.35	4.23	3.25	4.43	3.67	6.22	2.89	3.55	C4H10O	37-1915	
	3.35	4.22	3.78	4.97	3.46	6.46	2.41	3.41	C4H10O	25-1841	
	3.35	3.88	3.73	3.34	2.91	2.59	2.32	1.92	C4H10O	25-1925	
	3.39	3.87	3.79	3.26	3.92	2.94	1.99	2.43	H2SO4	21- 867	
	3.41	3.84	3.52	3.26	3.87	3.03	2.74	2.37	KHSO4/Marsalite, syn	11- 649	
	3.31	3.77	4.22	3.74	3.29	2.99	3.47	2.90	KAlSi3O8/Orthoclase	31- 266	
	3.36	3.75	3.95	4.16	3.84	3.14	2.79	3.09	C4H10O/C4H10O, syn	28-2002	
	3.35	3.50	3.04	3.56	4.00	3.15	3.58	2.46	(NH4)2SiO4	31- 69	
	3.36	3.56	4.02	3.56	3.92	3.26	3.56	2.61	NaAlSi3O8/Calsium, syn	38-1450	
	3.36	3.47	4.32	2.99	3.02	3.28	3.36	2.61	NaAlSi3O8/Calsium, syn	38-1450	
	3.30	3.47	3.44	4.87	3.06	3.03	2.86	2.86	K2O/C2O7, syn	27- 380	0.63
	3.37	3.46	3.76	3.56	3.26	3.26	3.91	3.73	(K,Na)AlSi3O8/Orthoclase, leucocr	19- 2	
	3.38	3.45	3.44	2.28	6.30	2.75	2.75	3.07	KPO/Potassium metaphosphate	35- 819	
	3.39	3.43	2.21	2.29	2.34	2.62	1.92	1.25	Al2SiO5/Andalusite, syn	18- 778	
	3.39	3.41	2.31	2.84	3.82	2.14	2.03	2.00	NH4F/Ferrocite, syn	11- 671	
	3.41	3.39	2.31	2.84	3.82	2.14	2.03	2.00	NH4F/Ferrocite, syn	11- 671	
	3.38	3.39	3.53	3.11	2.90	3.37	2.41	2.37	CaSO4	28-1056	
	3.39	3.38	2.53	3.11	2.79	3.37	2.41	2.37	CaSO4	28-1056	
	3.38	3.29	4.76	4.16	3.74	2.92	3.96	2.96	CaSO4	27-1919	
	3.33	3.28	2.97	3.81	2.36	2.34	2.35	2.31	CaSO4	14- 353	

PDF# 33-1161

I/I_1	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$
22	4.25	4.257
100	3.34	3.342
8	2.455	2.457
8	2.278	2.282
4	2.235	2.237
6	2.125	2.127
4	1.978	1.979
14	1.815	1.818
4	1.670	1.672
2	1.658	1.659
9	1.538	1.542
1	1.451	1.454
6	1.381	1.382
7	1.374	1.375
8	1.371	1.372
2	1.286	1.288
2	1.254	1.256

33-1161

d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	Ref.
4.257	22	4.25	22	4.257	22	1
3.342	100	3.34	100	3.342	100	2
2.457	8	2.455	8	2.457	8	3
2.282	8	2.278	8	2.282	8	4
2.237	4	2.235	4	2.237	4	5
2.127	6	2.125	6	2.127	6	6
1.979	4	1.978	4	1.979	4	7
1.818	14	1.815	14	1.818	14	8
1.672	4	1.670	4	1.672	4	9
1.659	2	1.658	2	1.659	2	10
1.542	9	1.538	9	1.542	9	11
1.454	1	1.451	1	1.454	1	12
1.382	6	1.381	6	1.382	6	13
1.375	7	1.374	7	1.375	7	14
1.372	8	1.371	8	1.372	8	15
1.288	2	1.286	2	1.288	2	16
1.256	2	1.254	2	1.256	2	17

Ez az adatbázis az ábra alsó részén látható adatelemekből épül fel. A kiválasztott adatelem részletes információkat szolgáltat a meghatározott fázis elemi összetételéről, kristályszerkezetéről és legfontosabb fizikai jellemzőiről.

Végezetül néhány szó röviden a mennyiségi meghatározás lehetőségeiről. Alapvetően a klasszikus mennyiségi analízis alapelvei használhatók, mivel ismert fázis esetén az egyes reflexiók csúcs alatti területe a fázis jelenlévő relatív mennyiségének függvénye. Kalibrációs etalon-sorozatok azonos körülmények közötti kimérésével kiválaszthatók azok a reflexiók, amelyek intenzitása az adott koncentráció tartományban a koncentrációval lineárisan változik. Az így elkészített kalibrációs diagramokról egy ismeretlen mintában kimérve ugyanazt a reflexiót, az adott fázis mennyisége leolvasható.

Nem nehéz belátni, hogy ha a vizsgálandó mintánk több fázist is tartalmaz, akkor a diffrakciós képe - lévén az egyes fázisok diffrakciós profiljainak szuperpozíciója - az átfedések miatt igen komplexsé válhat. Ekkor már korán sem triviális az egyes röntgen interferenciák hozzárendelése az egyes fázisokhoz, és már a minőségi elemzés is csak hatékony adatfeldolgozási módszerek alkalmazásával kecsegtet sikerrel. Az összetett rendszerek mennyiségi analízise még komolyabb kihívást jelent, mivel itt nemcsak az átfedések miatt igényel a megfelelő elemzővonalak kiválasztása szinte mintasorozatonként egyedi analitikai stratégiát, de a mátrix-effektus hatása sem elhanyagolható. Ilyen esetekben a klasszikus eljárásban csak a mátrix modellezésen alapuló kalibráció és/vagy más analitikai módszerekkel nyert információk együttes felhasználása hozhat eredményt. Az összetett rendszerek röntgendiffrakciós mennyiségi analitikájának legkorszerűbb módszere a kristályszerkezet vizsgálaton alapuló Rietveld-módszerű eljárás. Ez első közelítésben nem igényel standardizálást, mivel a röntgendiffrakció inherens és abszolút szerkezeti információinak felhasználásán alapul. Sikeres alkalmazásához azonban nélkülözhetetlenek a különlegesen jó minőségű mérési adatok (korszerű diffraktométer), sokszor különleges sugárforrások és detektorok és a hatékony, gyors számítógépes adatfeldolgozási háttér.

Dr. Lovas A. György egyetemi docens
ELTE TTK Ásványtani Tanszék
Röntgendiffrakciós Laboratórium