

Röntgensugárzást alkalmazó főbb tudományterületek

- Röntgenradiológia, Komputertomográfia (CT)
- Röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF)
- Röntgenkristallográfia
Röntgendiffrakció (XRD)

Történeti áttekintés

1895. W. K. Röntgen felfedezi a röntgensugárzást. (Katódsugárcső, ZnS-os ernyő, X-[ismeretlen]-sugárzás, X-ray, 1901. Nobel-díj)

1906. Ch. Barkla felfedezi, hogy a röntgensugárzás szóródik és az elemeknek vannak jellemző röntgensugárzásai. (1917. Nobel-díj)

1912. M. von Laue bizonyította a röntgensugárzás hullámtermészetét kristályrácsra való elhajlással. (1914. Nobel-díj)

1915. W. L. Bragg és W. H. Bragg Nobel-díjat kap a röntgendiffrakció kristályszerkezet-vizsgálata terén elért eredményeiért.

1917. A Philips cég röntgensöveket kezd gyártani.

1935. Le Galley elkészíti az első röntgen pordiffraktométert.

1945. Friedman elkészíti az első röntgenspektrométert.

1948. A Philips cég elkezd gyártani az első kereskedelmi röntgendiffraktométert.

1954. A Philips cég elkészíti az első kereskedelmi röntgenfluoreszcens spektrométert.

A röntgensugárzás

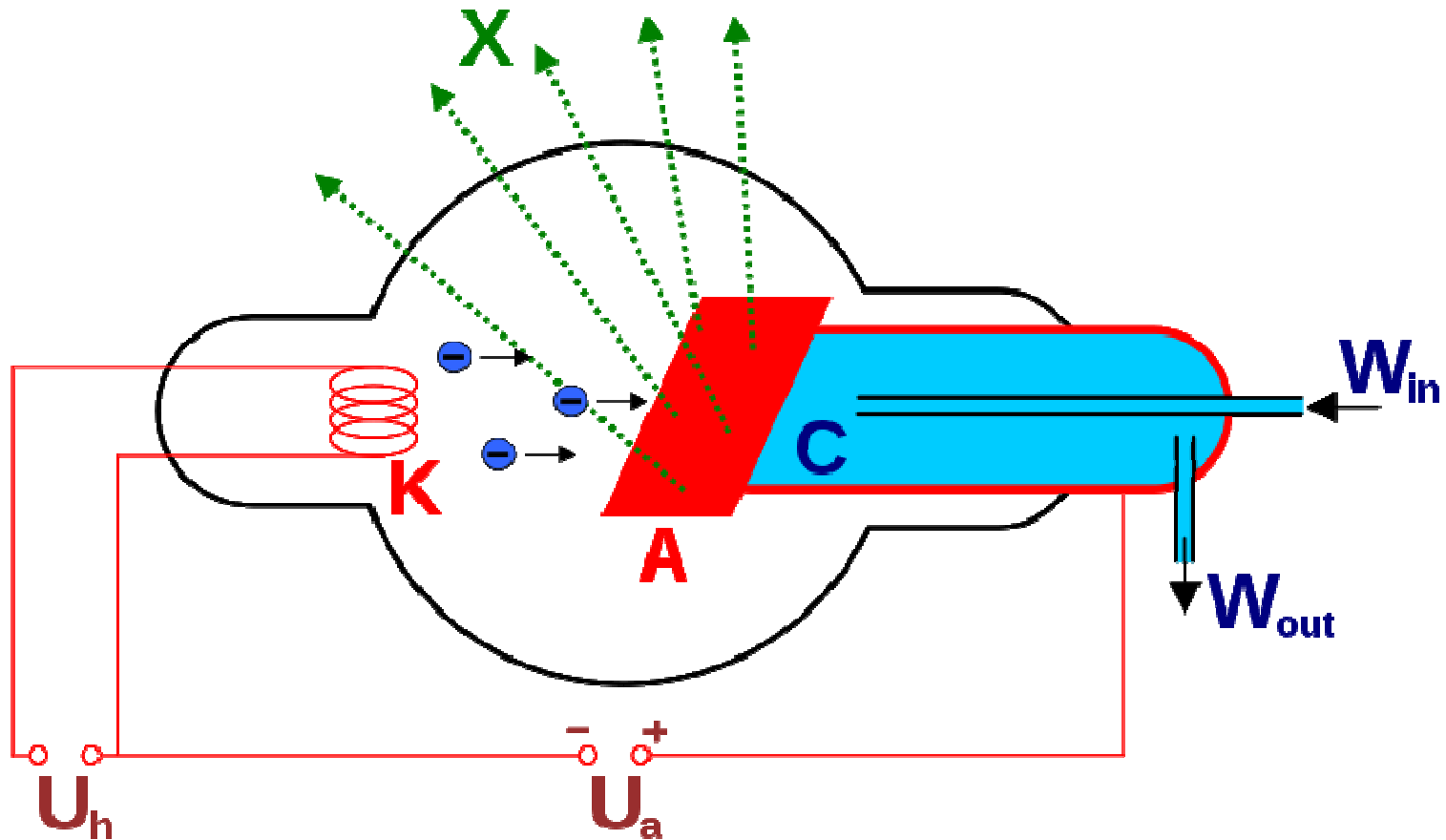
- Elektromágneses, nagy energiájú és nagy áthatoló képességű sugárzás.

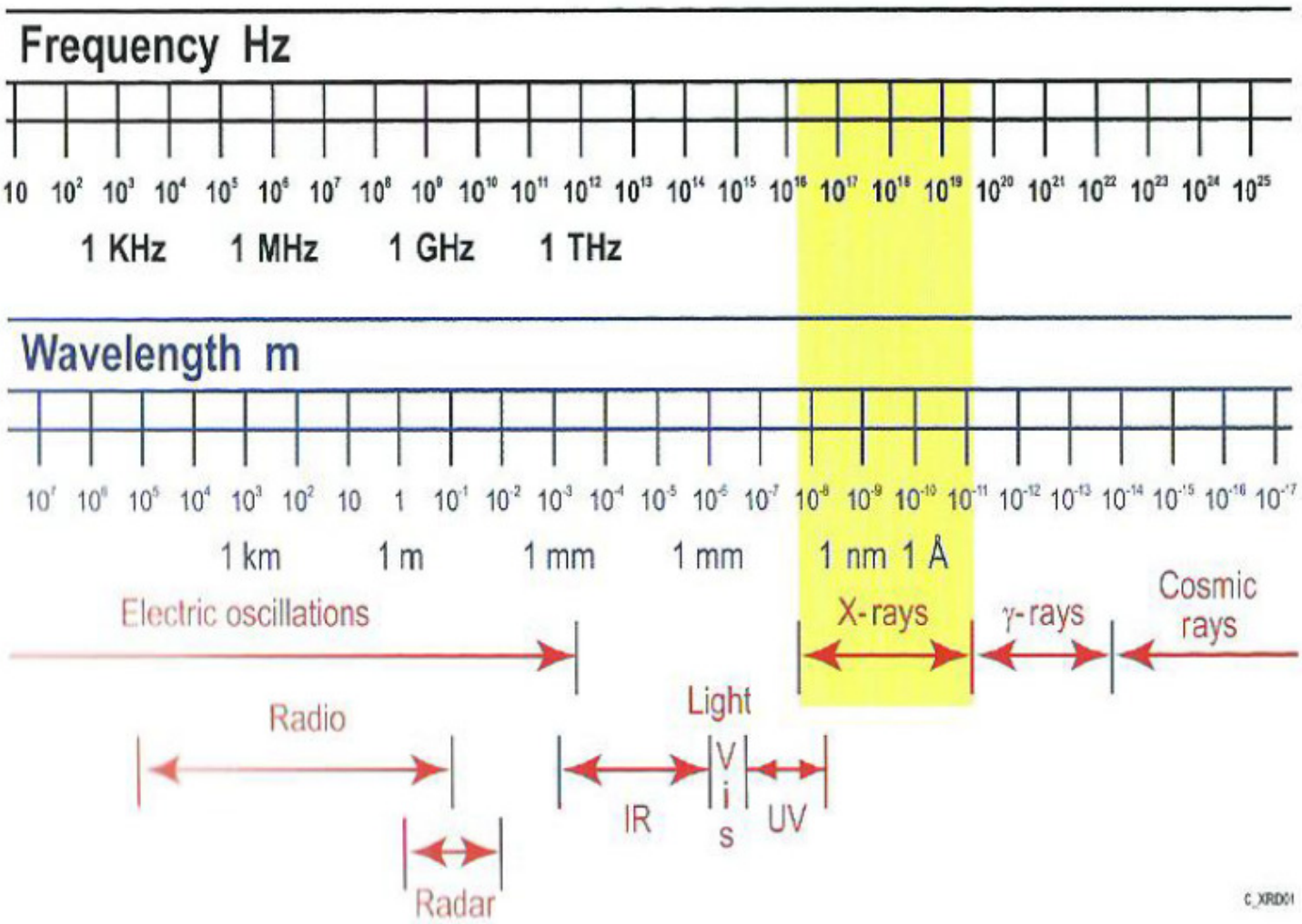
Jellemzői:

- Energiája: $E=h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$ 0,125 – 125 keV
- Hullámhossza: 0,01 - 10 nm
- Csoportosítása: folytonos (fékezési) sugárzás
karakterisztikus sugárzás

A röntgensugárzás előállítása

- Izzókatódos röntgenső (elektronokkal)





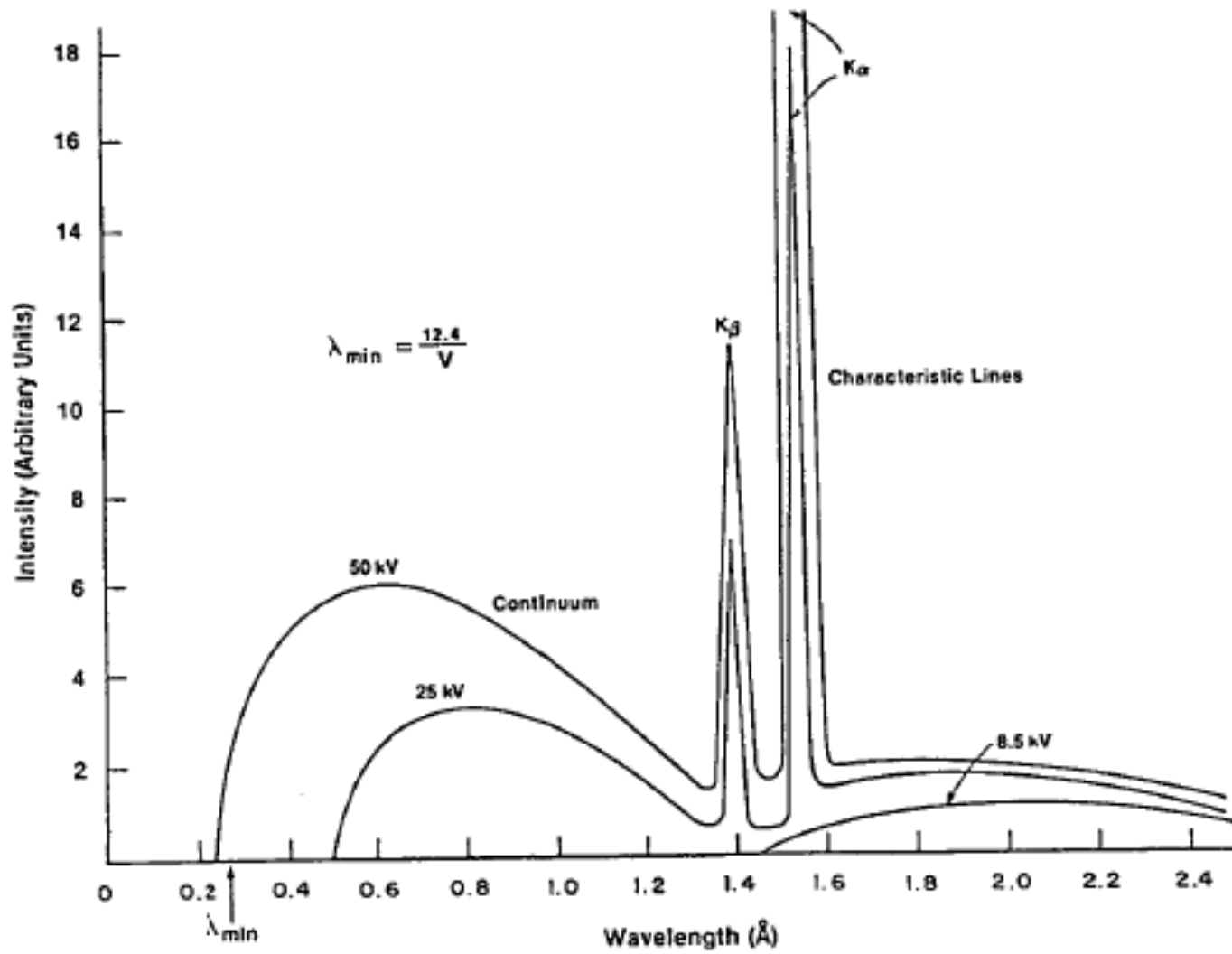


Figure 1.1. Continuous and characteristic radiation for copper.

A röntgensugárzás kölcsönhatása az anyaggal

- Abszorpció
- Fotoelektromos hatás (pl. Fluoreszcencia)
- Szórás koherens diffrakció
 inkoherens Compton-féle
- ...

1. Abszorpció (elnyelődés)

- x , rétegvastagság,
- ρ , sűrűség,
- μ_m , tömegabszorpciós tényező

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

- A μ_m rendszám (Z) és hullámhossz (λ) függése:

- N_A , Avogadro szám,
- A , atomtömeg

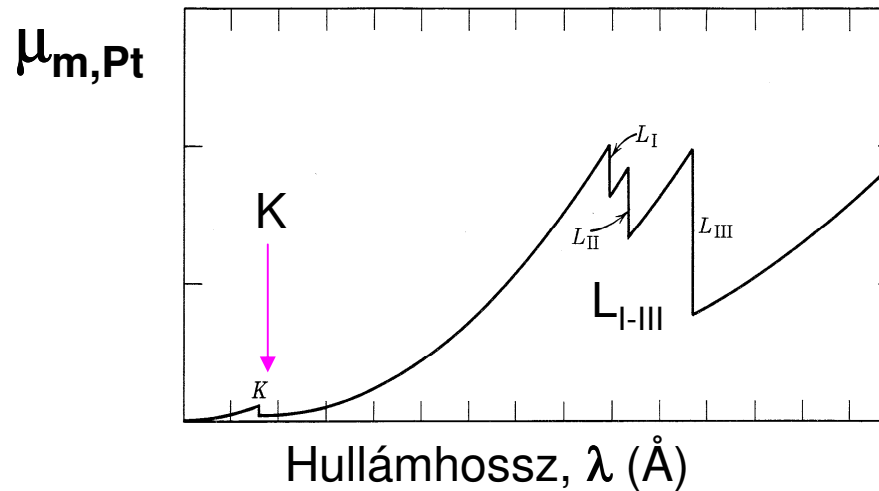
$$\mu_m = k Z^4 \lambda^3 \frac{N_A}{A} \approx Z^3 \lambda^3$$

- Keverésekre, vegyületekre:

- Az átlagos $\mu_{m,T}$:
- w_i , atomi tömegtörtek

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

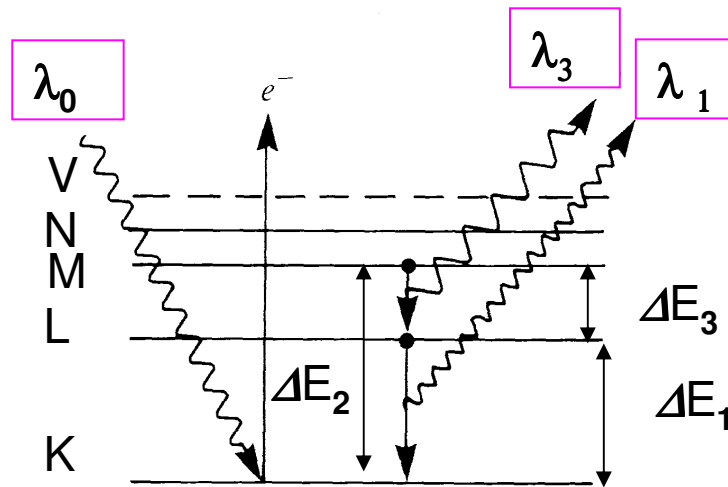
1. Abszorpció (elnyelődés)



- Abszorpciós élek: **K-**, **L_I-**, **L_{II}-**, **L_{III}-**, **M_{I-V}**, **N_{I-VII}**, ... stb.
 - Ugrásszerűen változik a μ_m .
 - Belső (atomtörzsi) ionizáció játszódik le.
 - A lezárt atomhéjak elektronkötési energiájára, energiaszintjeire következtethetünk.

2. Fluoreszcencia

$\Delta E \rightarrow E = h \cdot c / \lambda$ emissziója.



Stabilizálódás $E_i = h\nu_i = \Delta E_i$ röntgenfotonsorozat karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátásával

- Karakterisztikus röntgenvonalak

- Nagy rendszámú elemek több karakterisztikus vonalat emittálnak;
- $\lambda_0 < \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ emittált röntgensugarak (fluoreszcencia);
- A lezárt atomhéjak energiaszintjeinek különbségeire következtethetünk.

Table 1.1. Binding Energies for the *K*, *L*, and *M* Levels of Copper

Level	Binding Energy (keV)
<i>K</i>	8.978
<i>L</i> _{II}	0.953
<i>L</i> _{III}	0.933
<i>M</i> _{II}	0.078
<i>M</i> _{III}	0.075

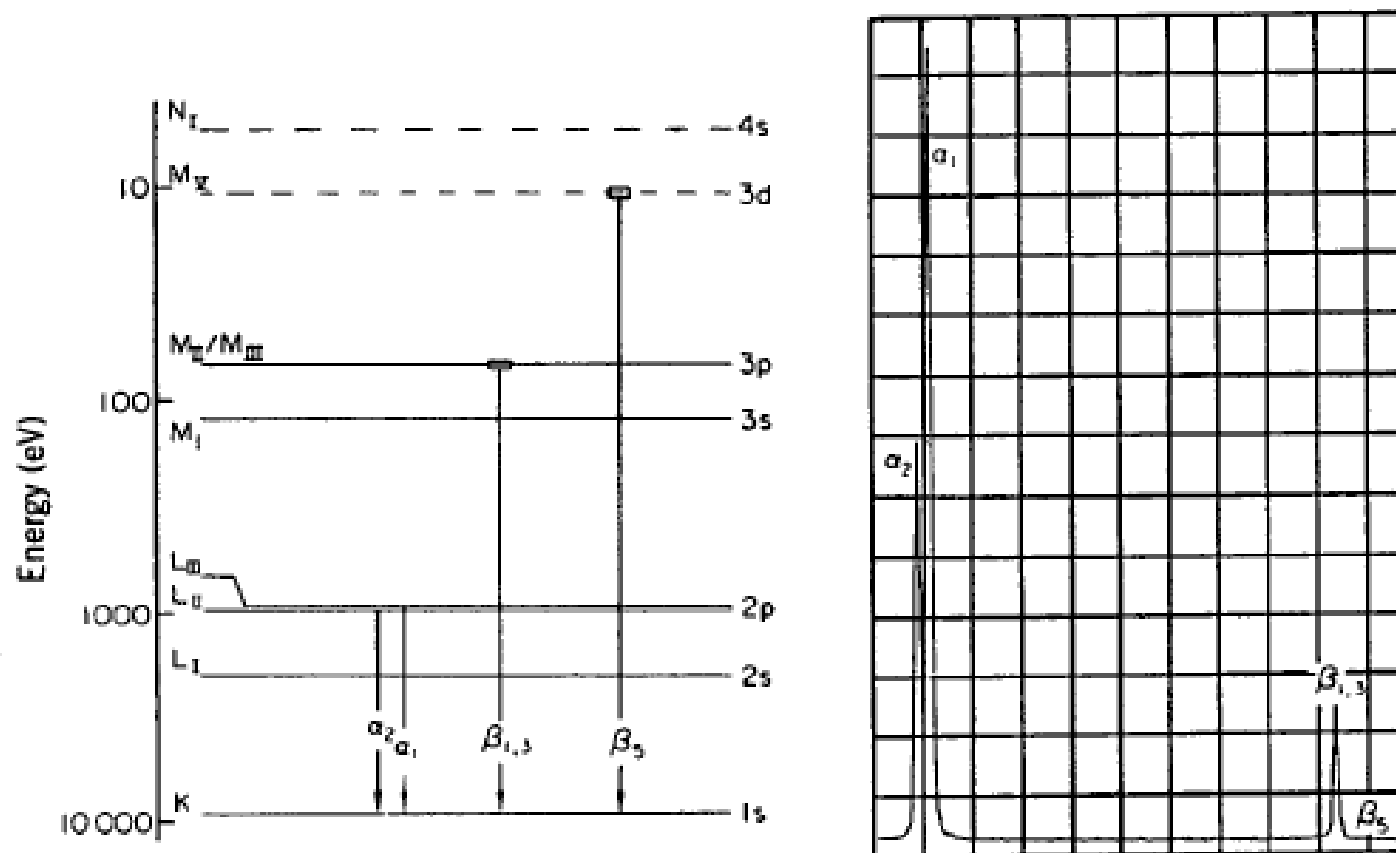
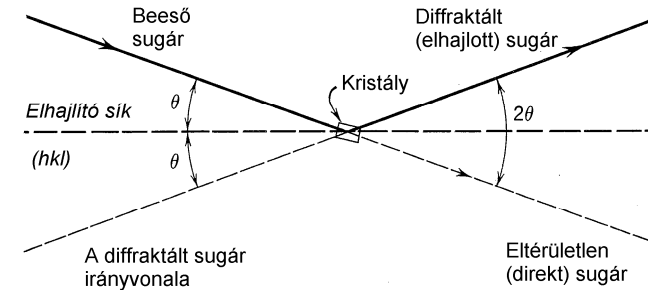
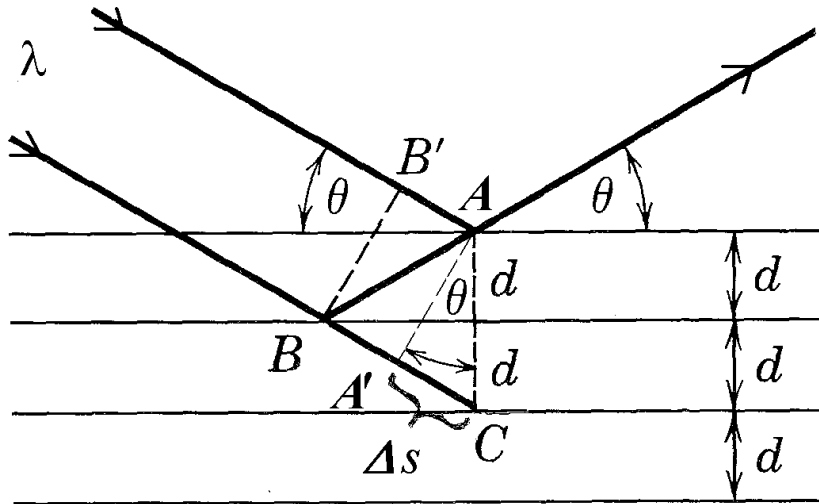


Figure 1.3. The copper *K* α spectrum.

3. Diffrakció (koherens szórás)

- Diffrakció (hullámok elhajlása és interferenciája) alapfeltétele: $\lambda_{\text{rtg}} \sim d_{\text{rác}}s$



Bragg-egyenlet:

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

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

- $\Delta s = 2 \cdot d \cdot \sin \theta = (n) \cdot \lambda$
- λ , a röntgensugarak hullámhossza (Å),
- $n = 1, 2, 3, \dots$, kis egészszám (ált. $n=1$ -nek tekintjük),
- d , az elhajlást okozó síksereg jellegzetes rácssíktávolsága (Å),
- θ , a röntgensugár szöge

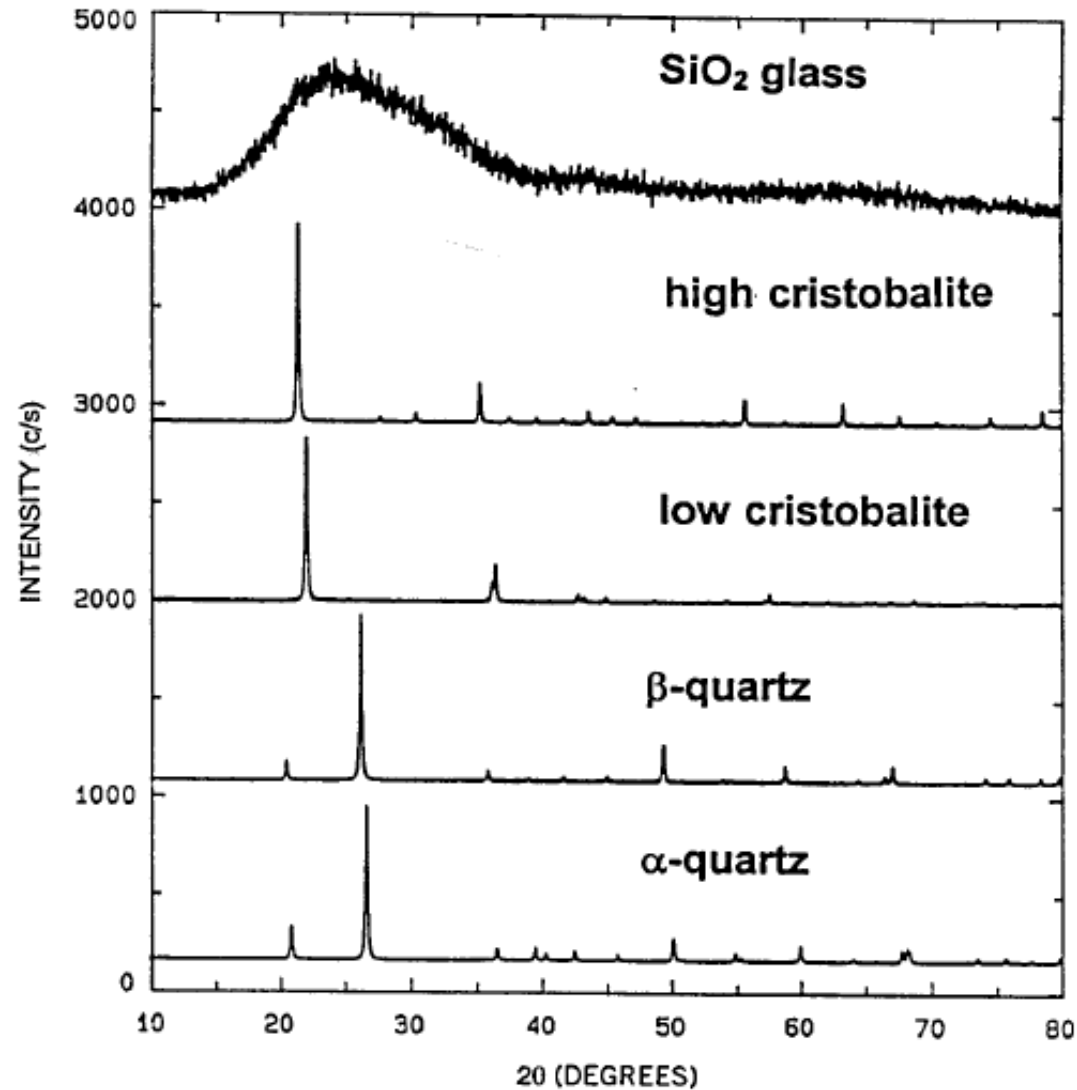
Röntgendiffrakció (XRD)

Hatékony, roncsolásmentes anyagvizsgálási módszer, amellyel az anyagok (porok, szilárd és folyadék minták) fázisösszetételét, szerkezetét, textúráját stb. vizsgálhatjuk.

XRD főbb alkalmazási területei:

- Egyetemekenél és kutató intézeteknél új anyagok fejlesztése;
- Gyártási folyamat ellenőrzése;
- A polimorf módosulatok (hatóanyagok) vizsgálata;
- Geológiai minták fázisösszetételének elemzése;
- Kerámiák gyártási paramétereinek optimalálása;
- Egy fázis kristályosodottságának jellemzése;
- Az amorf fázis meghatározása.

Kristályos és amorf állapot



Kristályosztályok

Table 2.2. The Seven Crystal Systems

Crystal System	Axis System	Symmetry	Lattice
Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{3}m$	P, I, F
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/m\bar{2}m$	P, I
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$6/m\bar{2}m$	P
Trigonal ^a	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\bar{3}m$	R
Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{2}m$	P, C, I, F
Monoclinic	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$2/m$	P, C
Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	P

^aOr rhombohedral.

Elemi cella

14 Bravais rács

32 kristály osztály

230 tércsoport

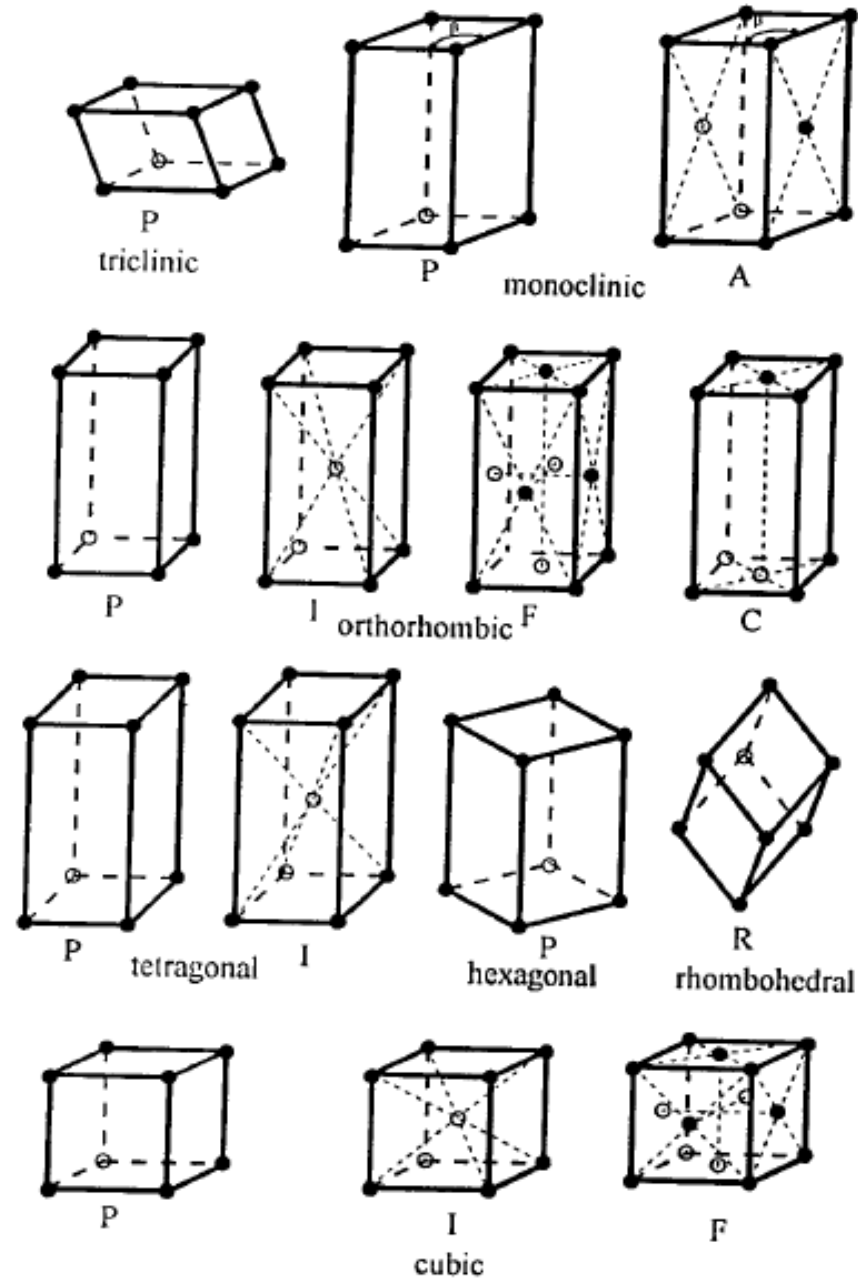
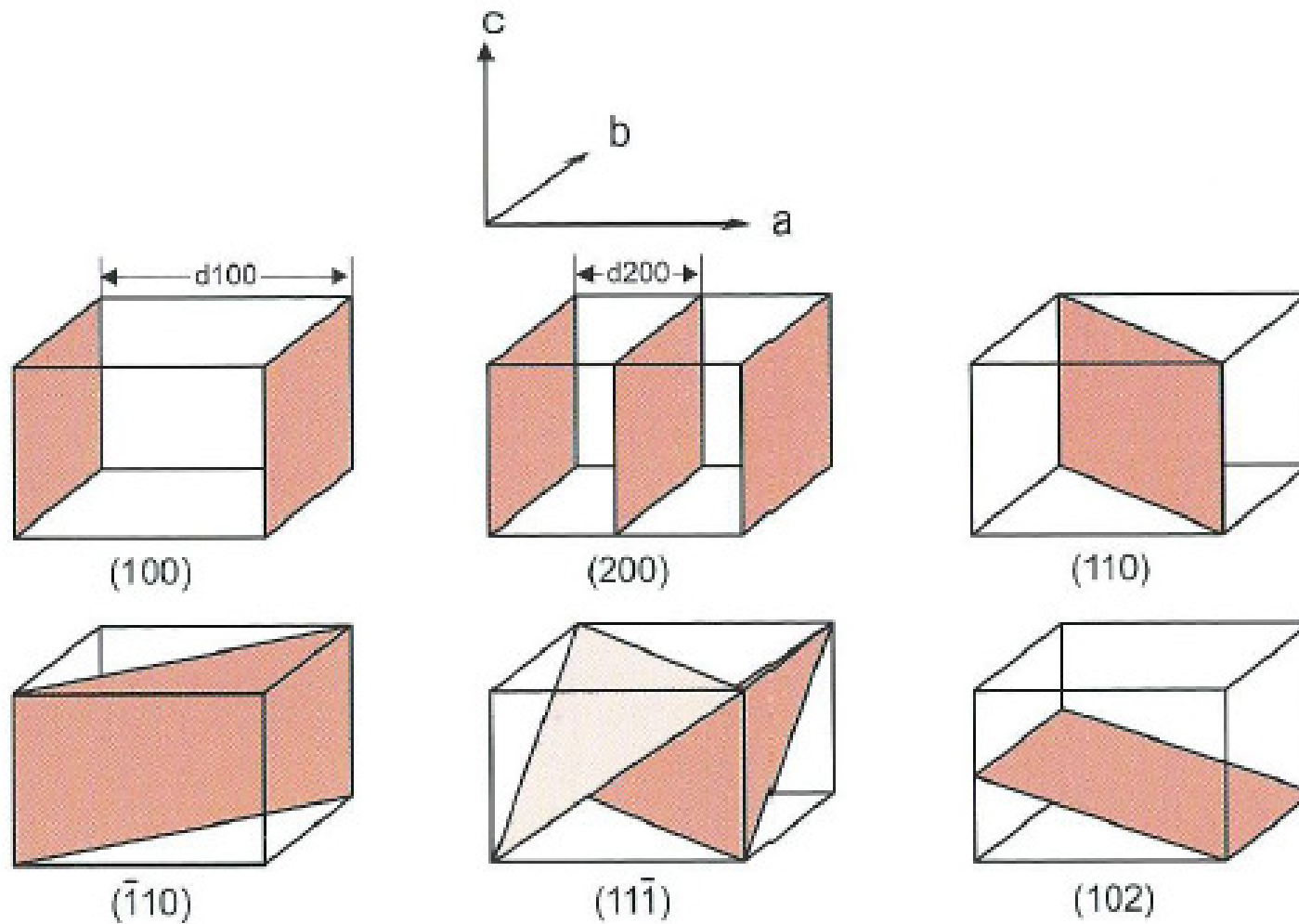


Figure 2.5. Unit cells of the 14 Bravais lattices: triclinic, *P*; monoclinic, *P*, *A*; orthorhombic, *P*, *I*, *F*, *C*; rhombohedral, *R*; hexagonal, *P*; tetragonal, *P*, *I*; cubic, *P*, *I*, *F*.

Miller-index



Röntgenpordiffrakció

- Diffrakció véletlenszerűen rendezetlen (orientáció mentes) finom poron adott ($\lambda =$ állandó, ismert) hullámhosszúságú (monokromatikus) sugárnyalábbal:
 - A kristálytanilag azonos síkseregek reflexiói sugárkúpokba rendeződnek, amelyek félkúpszögei éppen $2\theta_i$ nagyságúak lesznek, segítségével az egyes d_i jellemző rácstávolságok 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 szerkezeteknél hasonlóak lehetnek)
 - 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;

Röntgenpordiffrakció

- Fázisösszetétel minőségi és mennyiségi meghatározása.
- Röntgendiffraktométer részei:
 - Röntgenső (Cu, Cr, Mo... anód), generátor;
 - Rések: Soller-rés, divergencia rés;
 - Mintatartó;
 - Goniométer;
 - Rések: vevőrés, Soller-rés, szórást csökkentő rés;
 - Monokromátor;
 - Detektor (proporcionális, szcintillációs, szilárdtest)

Röntgenső, generátor

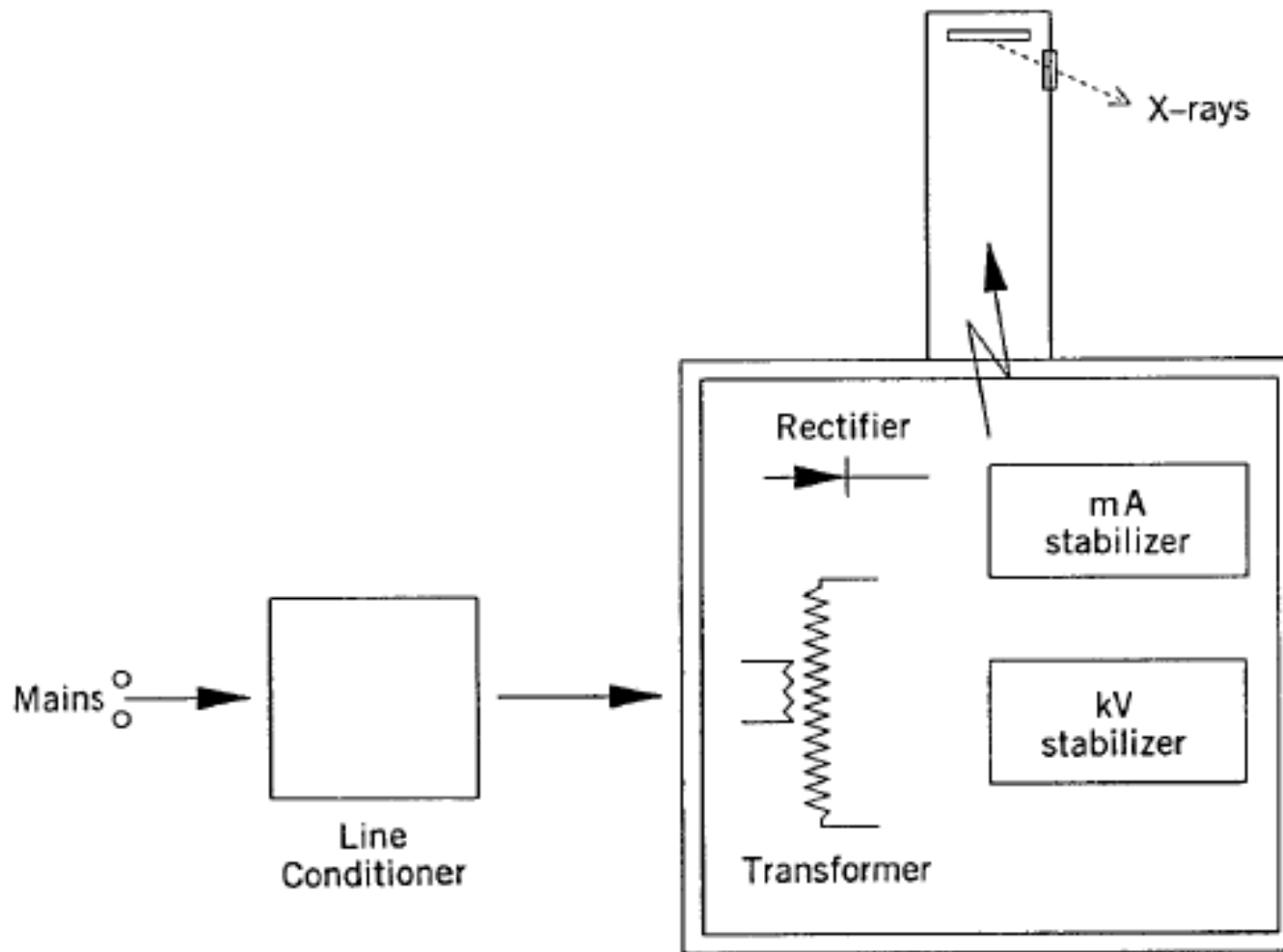


Figure 4.1. Components of an X-ray source.

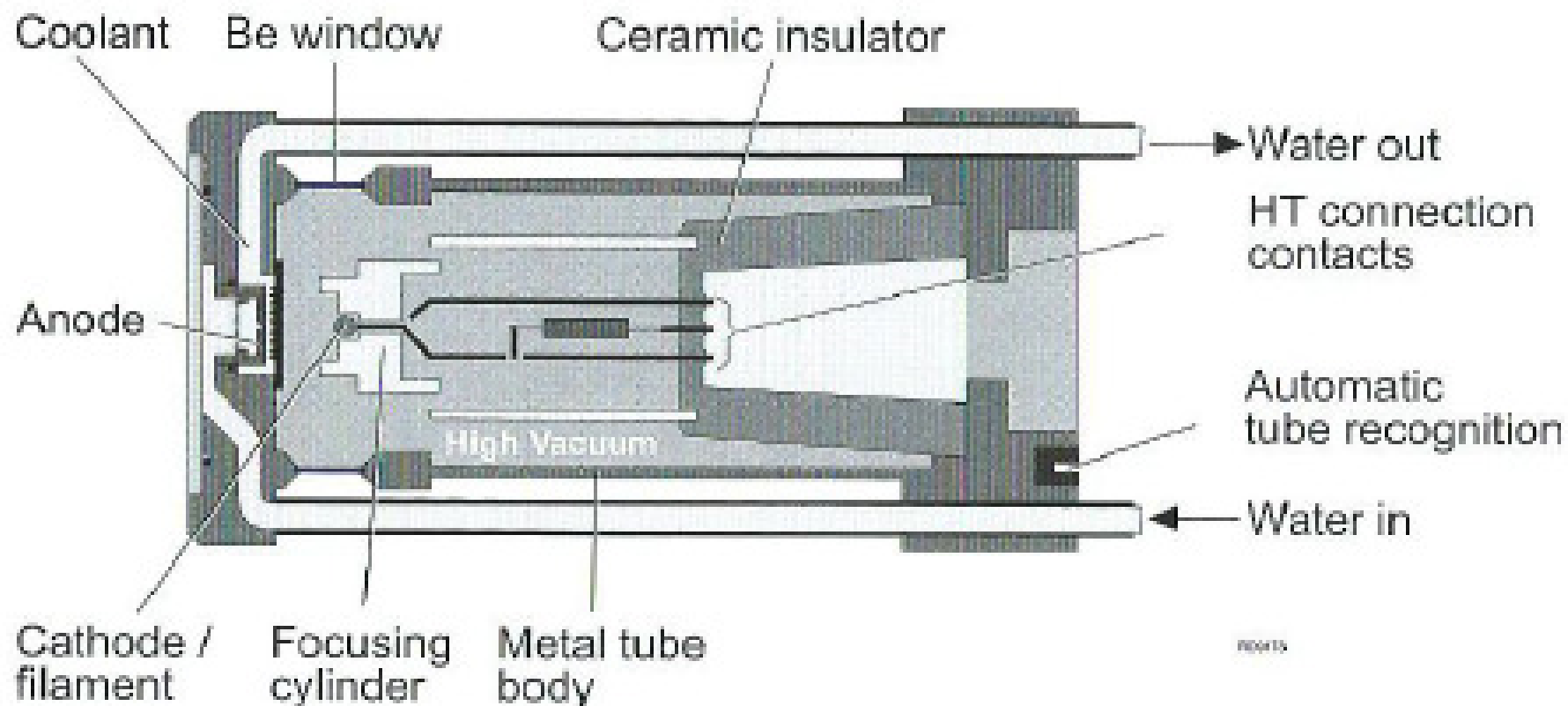


Figure 3. Schematic drawing of ceramic X-ray tube (X'Pert type)

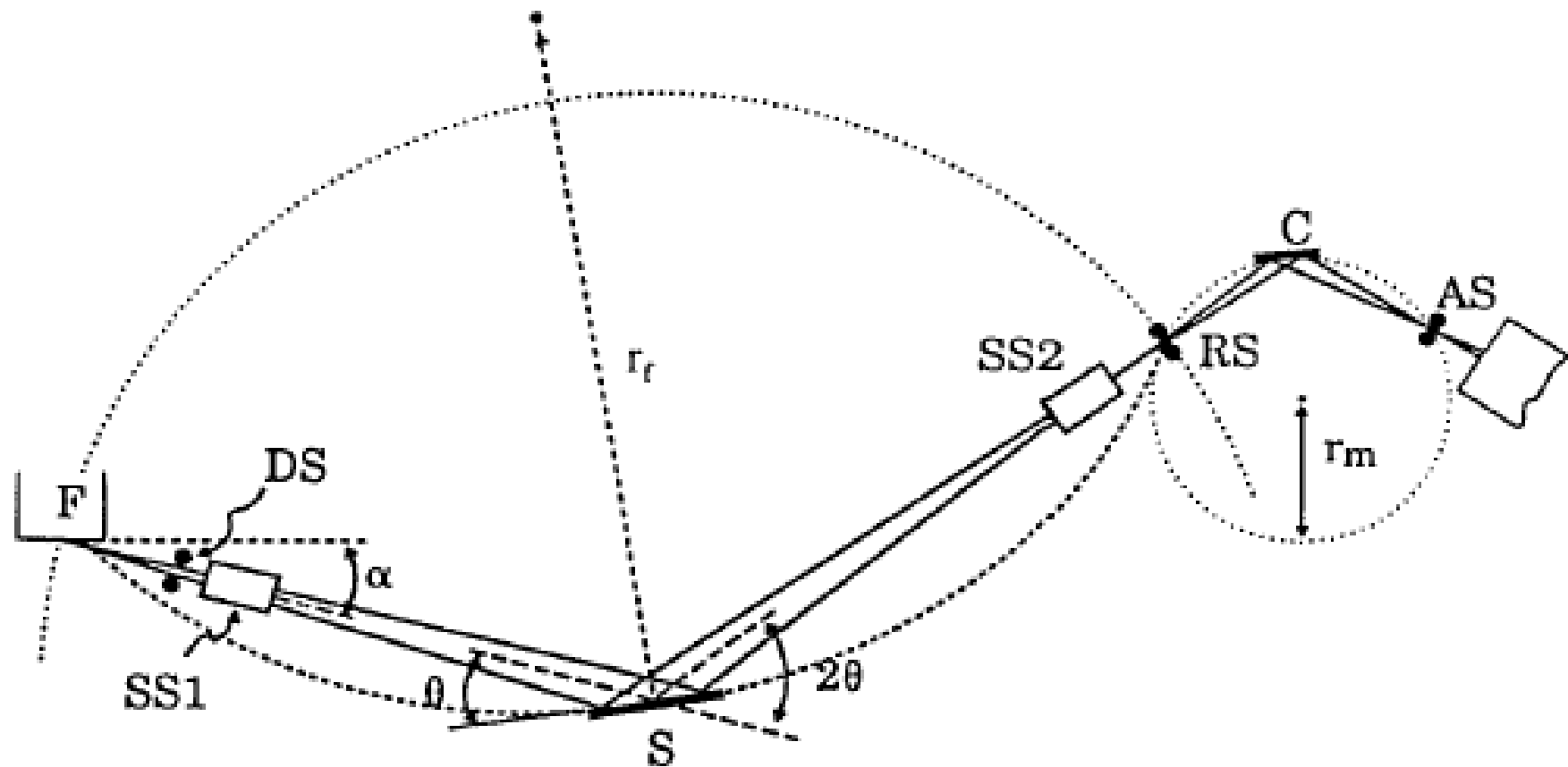
Table 4.2. Characteristics of Common Anode Materials

Anode Material	Atomic Number	$K\alpha^*$ (Å)	Critical Excitation Potential (keV)	Optimum Voltage (kV)
Cr	24	2.291	5.99	40
Fe	26	1.937	7.11	40
Cu	29	1.542	8.98	45
Mo	42	0.710	20.00	80



Röntgenső





Goniometer Circle Radius

$$R = F \rightarrow S = S \rightarrow RS$$

Figure 7.7. Geometric arrangement of the Bragg-Brentano diffractometer.

Reflexiós geometria

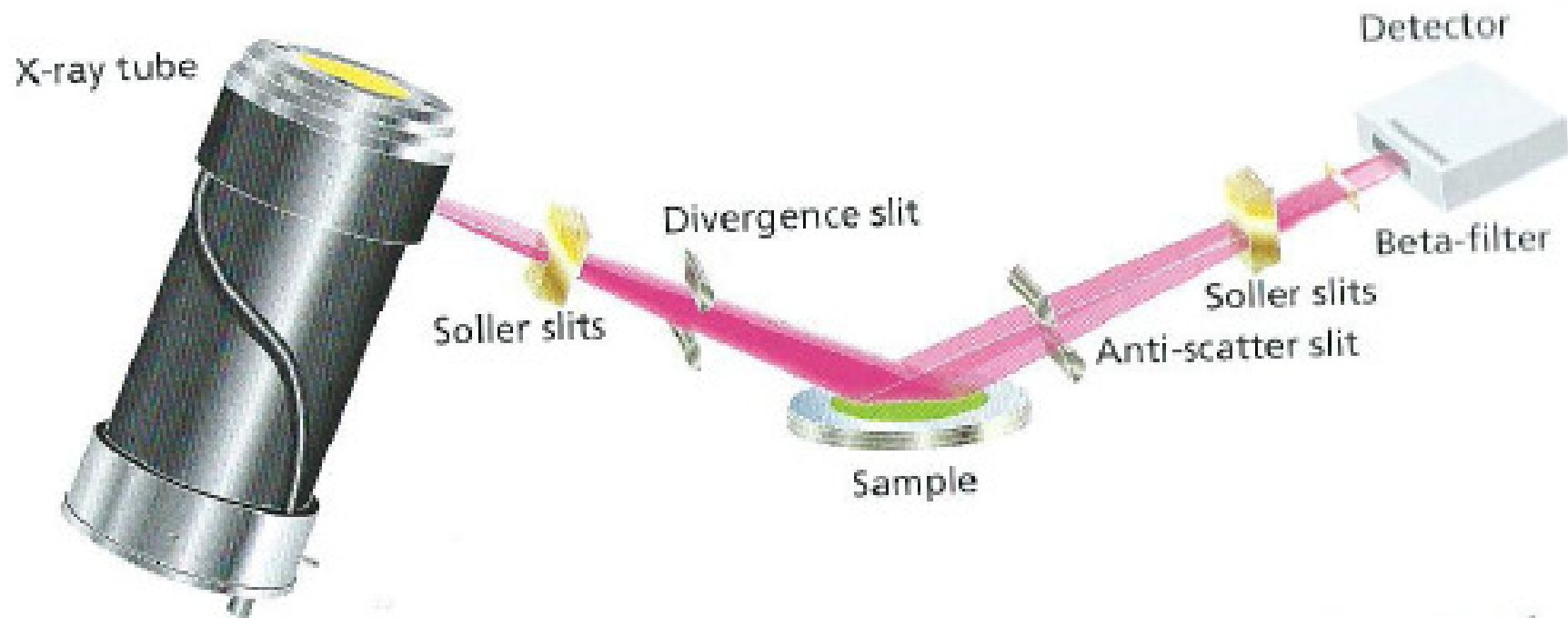


Figure 17. Classical powder diffractometer setup in Bragg-Brentano geometry with components for reflection measurements

Detektorok

- Proporcionális (Xe, Kr gázzal töltött)
- Szcintillációs (pl. NaI/Tl)
- Félvezető (Si(Li), Ge(Li))

Table 5.3. Properties of Common X-ray Detectors

Property	Scintillation			Xe Sealed Gas			Si(Li)		
	Cr	Cu	Mo	Cr	Cu	Mo	Cr	Cu	Mo
Quantum efficiency (%)	60	98	100	90	90	75	90	95	80
Linearity—loss at 40,000 c/s	Less than 1%			Up to 5%			Up to 50%		
Proportionality	Very stable			Pulse shift at high c/s			Pileup, etc., at moderate c/s		
Resolution (%)	55	45	31	17	14	10	3	2	1

Monokromatikus sugárzás előállításához használt módszerek

- β - szűrő
- Pulzus magasság kiválasztó
- Monokromátor
- Félvezető detektor

β - szűrő

A röntgensugárzás spektruma (a) szűrés előtt és (b) után

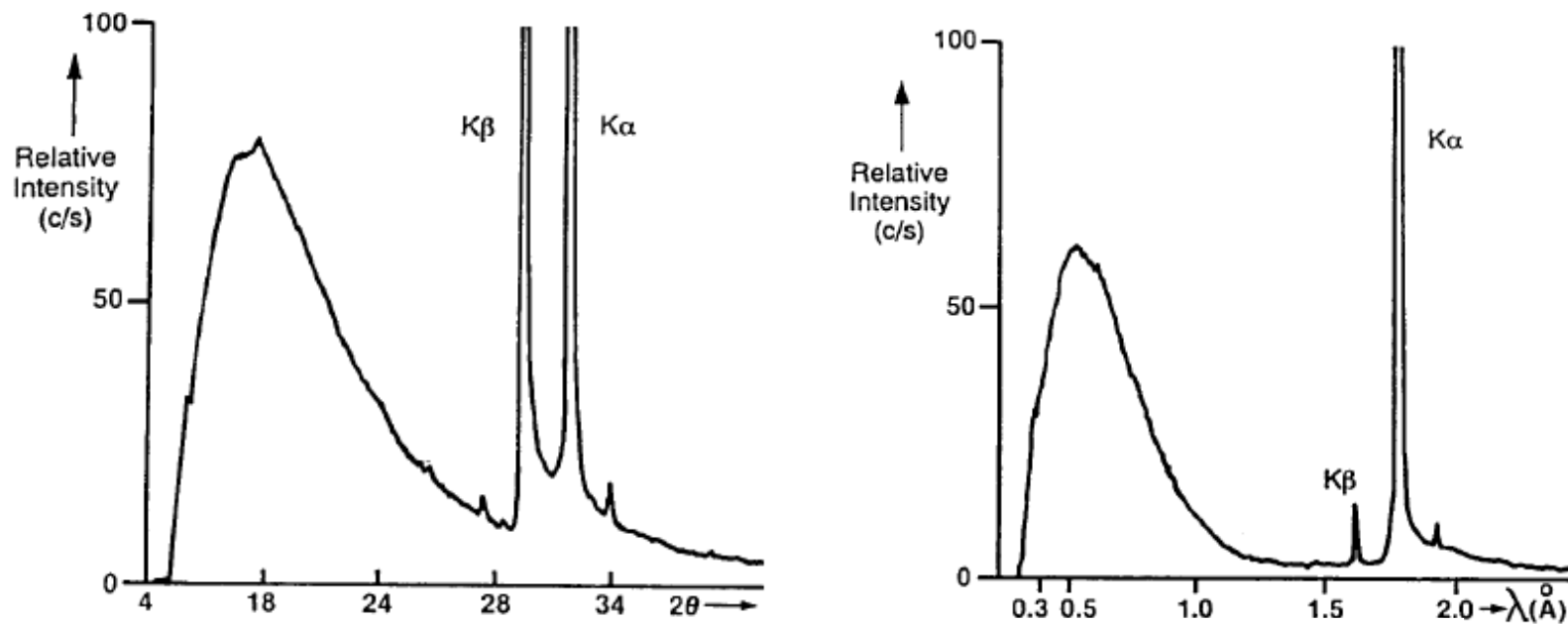


Table 6.4. Target Elements and Filters

Target	$K\alpha$ (\AA)	β -Filter	Thickness (μm)	Density (g/cc)	$K\alpha$ (%)	$K\beta$ (%)
Cr	2.291	V	11	6.0	58	3
Fe	1.937	Mn	11	7.43	59	3
Co	1.791	Fe	12	7.87	57	3
Cu	1.542	Ni	15	8.90	52	2
Mo	0.710	Zr	81	6.5	44	1

Pulzus magasság kiválasztó

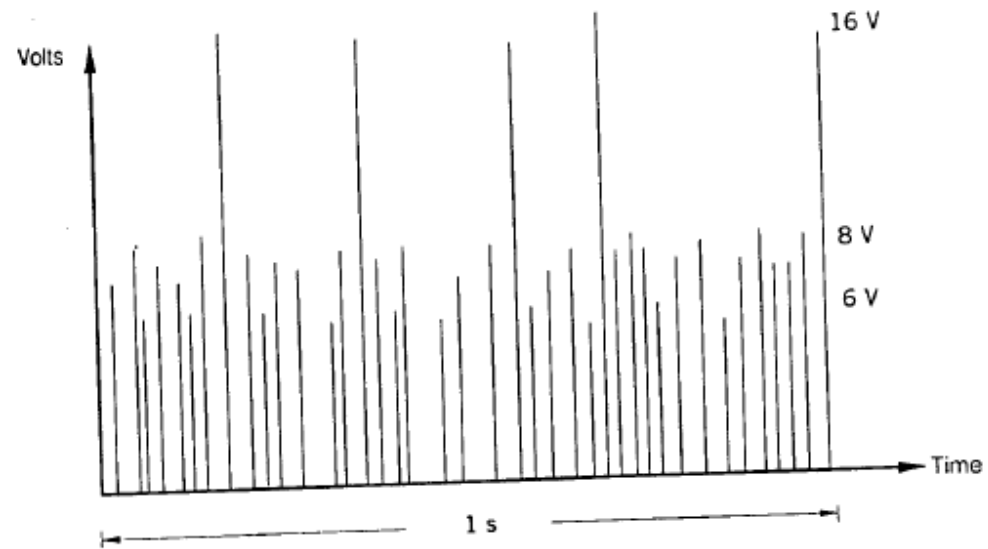
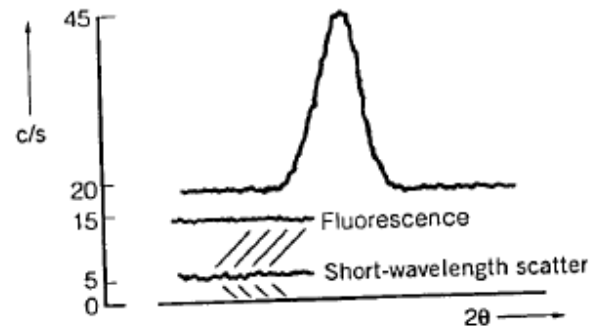
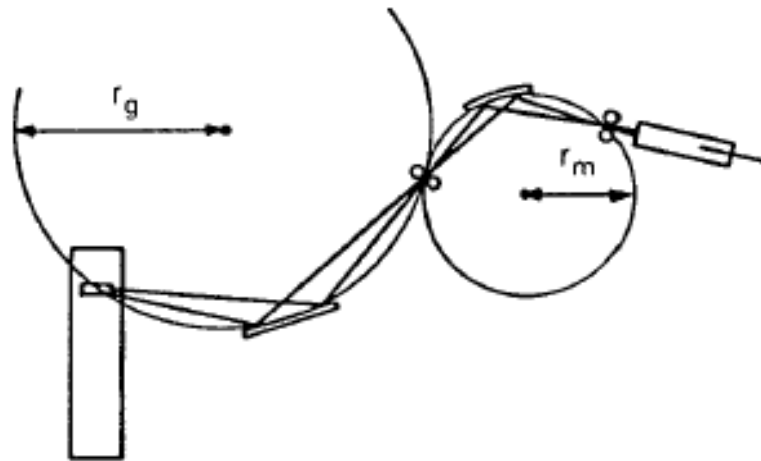


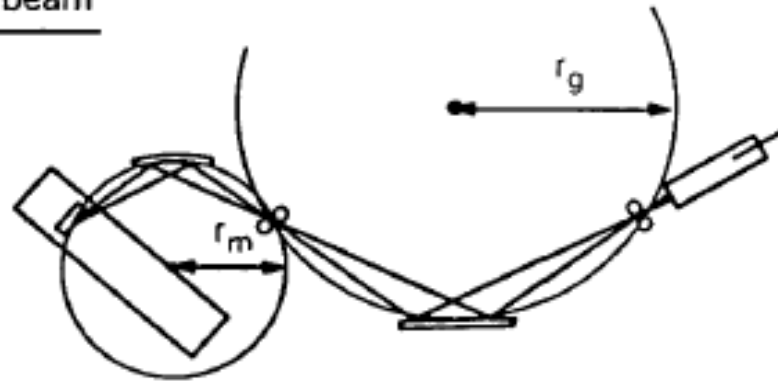
Figure 5.8. The pulse height selector.

Monokromátor

(a) Diffracted-beam, parallel



(c) Primary beam



Minta előkészítés

Minta: por, gél, folyadék

Mintatartó

Homogenitás

Abszorpció

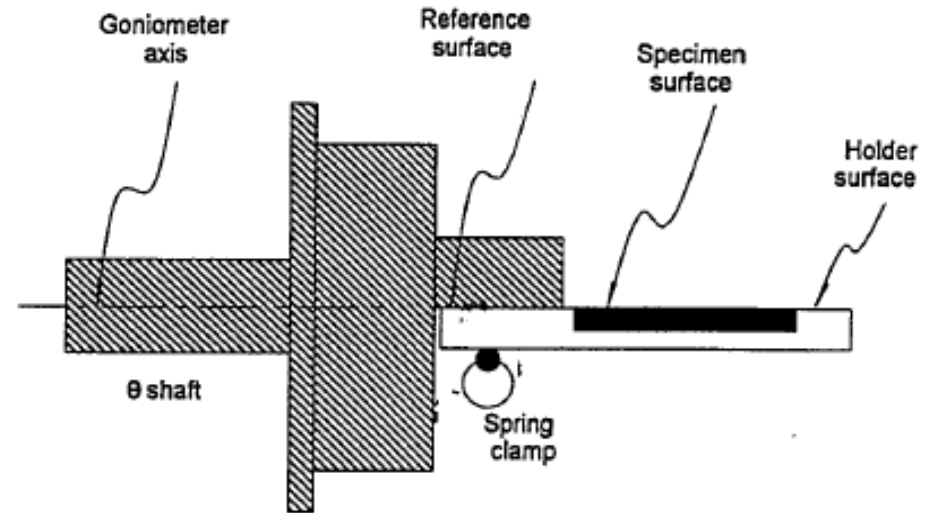
Vastagság és behatolási mélység

Felhelyezés utáni geometriai helyzet

Simaság

Szemcseméret, és kristallit-méret

Kitűntetett orientáció



Röntgendiffrakciós adatgyűjtés és értékelés

Minta készítése és behelyezése

Készülék paraméterek kiválasztása
(kV, mA, divergencia és vevő rés)

Adatgyűjtés
(szögtartomány, lépésköz, léptetési idő)

Felvétel kezelése
(simítás, háttér, $K\alpha_2$ eltávolítás, csúcs pozíció, 2θ kalibráció)

Minőségi fáziselemzés lépései

A háttér, a csúcs pozíció, intenzitás és szélesség meghatározása.

A legerősebb vonalhoz viszonyított % intenzitások meghatározása.

A csúcs lista szerkesztése.

Nr.	Hely ($^{\circ}2\theta$)	d-érték (\AA)	Rel. Int. (%)	Intenzitás (cts)
1	24,4002	3,6481	1,17	53,19
2	29,4716	3,0309	4,32	196,96
3	33,7833	2,6532	21,43	977,14
4	38,1742	2,3576	100	4560,28

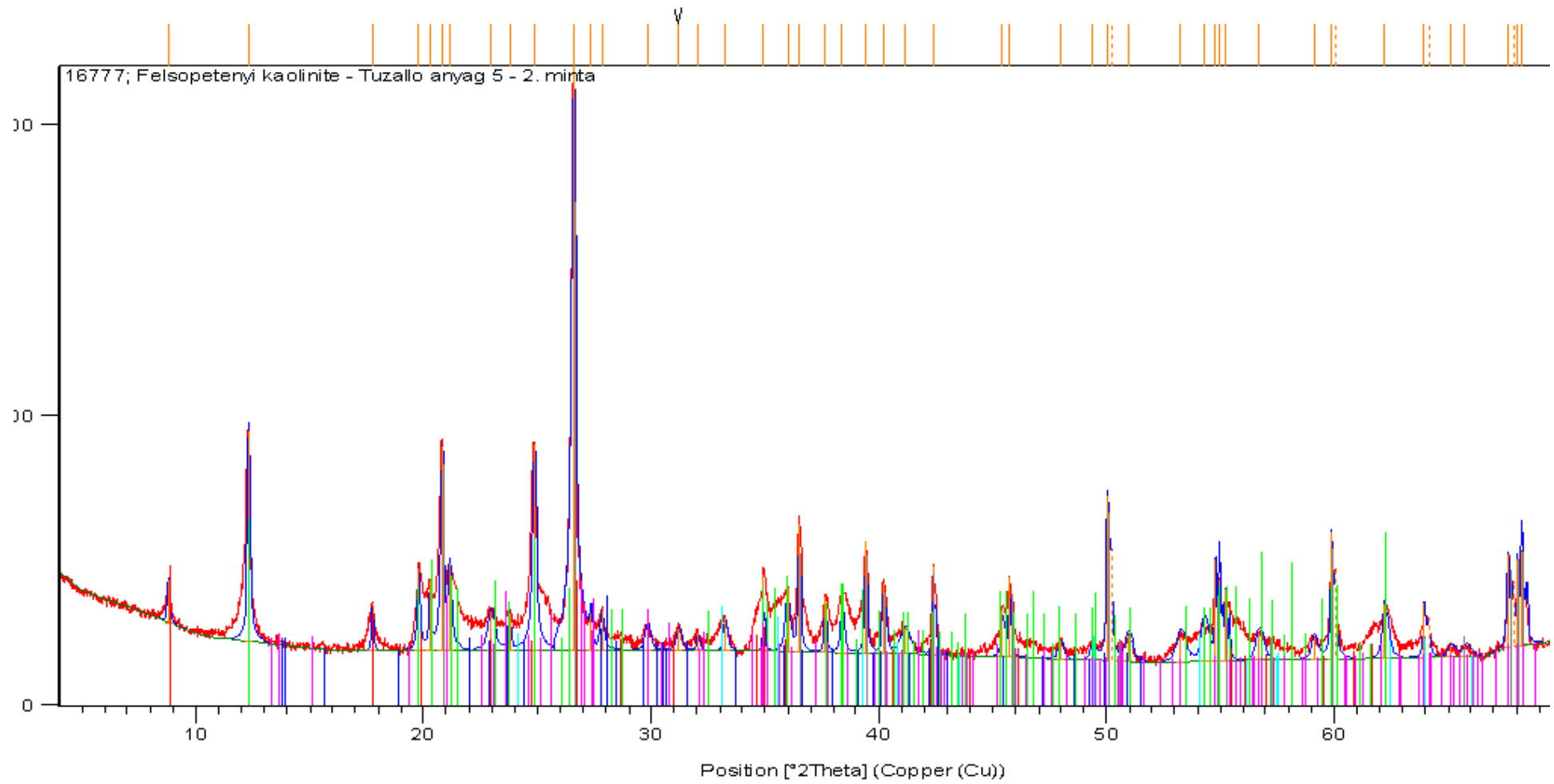
- A mért adatok összehasonlítása a referencia adatbázissal.
- A fő fázisalkotó azonosítása.
- A megmaradt vonalak alapján a következő fázis beazonosítása.
-

Röntgen-kártya

33-1161

★

SiO ₂		dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
Silicon Oxide		4.257	22	100	1.1532	1	311
Quartz, syn		3.342	100	101	1.1405	<1	204
		2.457	8	110	1.1143	<1	303
		2.282	8	102	1.0813	2	312
		2.237	4	111	1.0635	<1	400
Rad. CuKα, λ 1.540598 Filter Mono. d-sp Diff. Cut off Int. Diffractometer 1/λ _m 3.6 Ref. <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.</i> 23, 18 61 (1981)		2.127	6	200	1.0476	1	105
		1.9792	4	201	1.0438	<1	401
		1.8179	14	112	1.0347	<1	214
Sys. Hexagonal S.G. P ₆ 21 (154)		1.8021	<1	003	1.0150	1	223
a 4.9133(2) h e 5.4053(4) A C 1.1001		1.6719	4	202	0.9898	1	402
α β γ Z 3 mp		1.6591	2	103	0.9873	1	313
Ref. <i>Ibid.</i>		1.6082	<1	210	0.9783	<1	304
D ₁ 2.65 D _m 2.66 SS/POM F ₅₀ -77(013,21)		1.5418	9	211	0.9762	1	320
ca. n _o β 1.544 n _γ 1.553 Sign + 2V		1.4536	1	113	0.9636	<1	205
Ref. Swanson, Fayat, <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.</i> 539, 3 24 (1954)		1.4189	<1	300			
Color Colorless		1.3820	6	212			
Pattern taken at 25°C. Sample from the Glass Section at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, ground single-crystals of optical quality. Pattern reviewed by Hulzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, <i>ACTA Cryst. B</i> (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O ₂ Si type. Quartz group. Also called: silica. Also called: low quartz. Silicon used as internal standard PSC: hP9. To replace 5-490 and validated by calculated pattern. Plus 6 additional reflections to 0.9089.		1.3752	7	203			
		1.3718	8	301			
		1.2880	2	104			
		1.2558	2	302			
		1.2285	1	220			
		1.1999	2	213			
		1.1978	1	221			
		1.1843	3	114			
		1.1804	3	110			



Residue + Peak List

- 00-007-0042; (K, Na)(Al, Mg, Fe)₂(Si₃, Al_{0.9})O₁₀(OH)₂; Muscovite-3T
- 00-010-0393; Na(Si₃Al)O₈; Albite, disordered
- 00-014-0164; Al₂Si₂O₅(OH)₄; Kaolinite-1A
- 00-033-1161; SiO₂; Quartz, syn
- 00-031-0966; KAlSi₃O₈; Orthoclase
- 00-033-0664; Fe₂O₃; Hematite, syn