

# FIZIKAI MÉRÉSEK

(ÖSSZEVONT LABORATÓRIUMI TANANYAG II.)

SZERZŐK: AZ ELTE TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR OKTATÓI

SZERKESZTETTE: HAVANCSÁK KÁROLY

LEKTORÁLTA: KEMÉNY TAMÁS



ELTE 2013

# Tartalomjegyzék

<b>1. Polimerek belsősúrlódásának vizsgálata (Vörös György)</b>	<b>7</b>
1.1. Bevezetés . . . . .	7
1.2. A polimerek szerkezete és felépítése . . . . .	9
1.3. A polimerek deformációs folyamatai . . . . .	14
1.3.1. Amorf polimerek . . . . .	15
1.3.2. Kristályos polimerek . . . . .	15
1.3.3. Töltött polimerek . . . . .	16
1.4. Elemi deformációs folyamatok vizsgálata . . . . .	17
1.4.1. Relaxációs modellek . . . . .	18
1.5. Mérési módszer . . . . .	22
1.6. A mérés kiértékelése . . . . .	24
1.6.1. A belsősúrlódás kiszámítása . . . . .	24
1.6.2. A differenciális Young- modulusz kiszámítása . . . . .	25
1.6.3. A hőtágulási együttható kiszámítása . . . . .	25
1.6.4. A belsősúrlódás és modulusz meghatározása a deformáció függvényében . . . . .	26
1.7. A polietilén és polipropilén belsősúrlódásának vizsgálata . . . . .	26
1.8. Töltött polipropilén belsősúrlódásának vizsgálata . . . . .	28
1.9. Mérési feladatok . . . . .	32
<b>2. Dinamikus nano- és mikrokeménység mérése (N. Q. Chinh, Gubicza Jenő)</b>	<b>34</b>
2.1. Bevezetés . . . . .	34
2.2. A hagyományos (statikus) keménységmérés . . . . .	35
2.2.1. A Vickers-keménységmérés . . . . .	35
2.3. A mélységerzékeny (dinamikus) keménységmérés . . . . .	37
2.3.1. A keménység és a Young-modulusz meghatározása a benyomódási görbéből . . . . .	39
2.3.2. A törési szívósság meghatározása dinamikus keménységméréssel .	42
2.4. A dinamikus keménységmérés alkalmazása ötvözletek mechanikai tulajdon-ságainak vizsgálatában . . . . .	42

2.4.1.	Diszlokáció-ötvöző kölcsönhatás globális hatása: szilárdoldatos keményedés . . . . .	43
2.4.2.	Diszlokáció-ötvöző kölcsönhatás dinamikus hatása: plasztikus instabilitás . . . . .	46
2.5.	A mérőberendezés leírása . . . . .	48
2.6.	Mérési feladatok . . . . .	50
<b>3.</b>	<b>Kalorimetria (<i>Groma István</i>)</b>	<b>54</b>
3.1.	Bevezetés . . . . .	54
3.2.	A DSC működésének elve . . . . .	55
3.3.	Különböző típusú átalakulások vizsgálata DSC-vel . . . . .	61
3.3.1.	Olvadási paraméterek meghatározása . . . . .	61
3.3.2.	Fajhő mérése . . . . .	63
3.3.3.	Reverzibilis és irreverzibilis folyamatok szétválasztása . . . . .	63
3.3.4.	Termikusan aktivált folyamatok . . . . .	65
3.4.	Ötvözetek fázisdiagramjának meghatározása . . . . .	69
3.5.	PERKIN-ELMER típusú DSC használata . . . . .	75
<b>4.</b>	<b>Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) (<i>Lábár János</i>)</b>	<b>79</b>
4.1.	Bevezetés . . . . .	79
4.2.	A mérés elve . . . . .	82
4.3.	A mérési összeállítás . . . . .	82
4.3.1.	A TEM működése, üzemmódjai . . . . .	82
4.3.2.	A TEM felépítése, lencséi . . . . .	82
4.3.3.	Az üzemmódok bevezetése optikai analógia alapján . . . . .	84
4.3.4.	Amplitúdó kontraszt-, világos látóterű (BF) és sötét látóterű (DF) leképezés . . . . .	85
4.3.5.	Fázis kontraszt, a nagyfeloldású (HRTEM) leképezés alapja . . . . .	86
4.3.6.	Határolt területű elektronidiffrakció . . . . .	87
4.3.7.	Analitikai kiegészítők (EELS, EDS) energia-szűrt leképezés (EF-TEM) . . . . .	88
4.3.8.	A térbeli felbontást korlátozó tényezők . . . . .	90
4.3.9.	Rugalmatlan szórás, Kikuchi-sávok, Kikuchi-vonalak . . . . .	90
4.4.	A mérés menete . . . . .	92
4.5.	Elméleti összefoglaló . . . . .	93
4.5.1.	Síkseregek indexei, reciprok rács . . . . .	93
4.5.2.	Rugalmas egyszeres (kinematikus) szórás, Bragg-egyenlet, Ewald-szerkesztés . . . . .	94
4.6.	Tiltott reflexiók . . . . .	96
4.7.	Mérési feladatok és az adatok értékelése . . . . .	98
4.7.1.	Diffrakciós ábrák kiértékelése . . . . .	98

<b>5. Röntgendiffrakció (Gubicza Jenő és Zsoldos Lehel)</b>	<b>104</b>
5.1. Bevezetés . . . . .	104
5.2. Elméleti összefoglaló . . . . .	105
5.2.1. A diffrakció kinematikus elmélete . . . . .	105
5.2.2. A rácíkok jellemzése Miller-indexekkel . . . . .	108
5.2.3. Az Ewald szerkesztés . . . . .	109
5.2.4. A Bragg-egyenlet . . . . .	110
5.2.5. A szerkezeti tényező és a szisztematikus kioltás . . . . .	112
5.3. Mérési módszerek . . . . .	113
5.3.1. Pordiffrakció . . . . .	113
5.3.2. A pordiffraktométer felépítése . . . . .	114
5.3.3. A röntgen pordiffraktogramok kiértékelése . . . . .	117
5.3.4. Ismeretlen fázis azonosítása adatbázis segítségével . . . . .	118
5.3.5. A diffrakciós vonalak indexelése . . . . .	118
5.3.6. Kóbös kristály rácsparaméterének meghatározása . . . . .	120
5.3.7. Az ötvözötök koncentrációjának meghatározása a rácsparaméter segítségével . . . . .	122
5.3.8. A szemcseméret meghatározása a diffrakciós vonalak szélességeből . . . . .	122
5.3.9. Egykristály-diffrakció . . . . .	123
5.3.10. Egykristályok orientációjának meghatározása Laue-felvételből . . . . .	125
5.3.11. A sztereográfikus vetület . . . . .	126
5.4. Sugárvidélem . . . . .	127
5.5. Feladatok . . . . .	128
5.6. Köszönetnyilvánítás . . . . .	129
Irodalomjegyzék . . . . .	130
<b>6. Félvezetők vezetési tulajdonságainak vizsgálata (Havancsák Károly)</b>	<b>131</b>
6.1. Bevezetés . . . . .	131
6.2. A félvezetők vezetési tulajdonságai . . . . .	132
6.3. A mérés elve . . . . .	137
6.3.1. Félvezető vezetőképességének mérése . . . . .	137
6.3.2. Az elektronok eloszlása az energiaszinteken . . . . .	137
6.3.3. A töltéshordozók mozgékonyisége hőmérsékletfüggése . . . . .	139
6.3.4. A vezetőképesség hőmérsékletfüggése . . . . .	140
6.3.5. A Hall-állandó mérése . . . . .	141
6.4. Elmélet . . . . .	142
6.4.1. A termikusan gerjesztett töltéshordozók száma . . . . .	142
6.4.2. Az elektromos vezetés Drude-modellje . . . . .	147
6.4.3. A Hall-effektus . . . . .	148
6.5. A mérések elve és kivitelezése . . . . .	149
6.5.1. Az ellenállás mérése . . . . .	149

6.5.2. A Hall-állandó mérése . . . . .	152
6.6. A mérési feladatok és az eredmények értékelése . . . . .	153
Irodalomjegyzék . . . . .	158
<b>7. Meissner-effektus vizsgálata (Dankházi Zoltán)</b>	<b>159</b>
7.1. Bevezetés . . . . .	159
7.2. A szupravezetés jelensége . . . . .	160
7.2.1. Áttekintés . . . . .	160
7.2.2. A magas hőmérsékletű kerámia szupravezetők . . . . .	162
7.2.3. Szupravezetés és abszolút 0 ellenállás . . . . .	164
7.2.4. Fenomenológikus leírás . . . . .	166
7.2.5. Kvantummechanikai magyarázat . . . . .	167
7.2.6. A szupravezetők felhasználása . . . . .	169
7.3. A mérés módszere . . . . .	170
7.3.1. A mérés elve . . . . .	171
7.3.2. A lock-in technika elvi ismertetése . . . . .	172
7.3.3. A mérés menete . . . . .	177
7.3.4. A mérési eredmények kiértékelése . . . . .	177
7.4. Balesetvédelem . . . . .	179
7.5. Feladatok . . . . .	179
7.6. Köszönetnyilvánítás . . . . .	180
<b>8. Abszolút aktivitás mérése (Veres Gábor)</b>	<b>182</b>
8.1. Bevezetés . . . . .	182
8.2. Radioaktív források aktivitásának meghatározása . . . . .	183
8.2.1. Atommagok bomlási sémái . . . . .	183
8.3. A magbomlások statisztikus jellege . . . . .	185
8.4. Abszolút aktivitásmérés . . . . .	186
8.4.1. Detektálási térszög és hatásfok . . . . .	186
8.4.2. Az aktivitásmérés koincidencia módszere: a hatásfok-tényező ki-küszöbölése . . . . .	188
8.4.3. Relatív aktivitásmérés . . . . .	191
8.4.4. A mérés pontosságát befolyásoló egyéb tényezők . . . . .	191
8.5. A mérőberendezés . . . . .	192
8.6. Mérési feladatok . . . . .	194
8.6.1. Ellenőrző kérdések . . . . .	194
8.6.2. Mérési feladatok az abszolút aktivitás méréshez . . . . .	194
<b>9. Az atommag mágneses momentumának mérése (Csorba Ottó)</b>	<b>196</b>
9.1. A paramágneses rezonancia elméletének alapjai . . . . .	196
A paramágneses rezonancia elméletének alapjai . . . . .	196

9.2. Energia-abszorpció, spin-relaxációk . . . . .	199
9.3. A rezonancia-jel alakja . . . . .	200
9.4. Izolált spin klasszikus és kvantummechanikai mozgássegyenlete . . . . .	201
9.5. Szinuszos mágneses tér hatása . . . . .	202
9.6. Spin-echo kísérletek . . . . .	204
9.7. Nagyfelbontású impulzus-üzemű berendezések elvi felépítése . . . . .	206
9.8. A magmágneses rezonancia vegyészeti és orvosi alkalmazásai . . . . .	208
9.9. A proton-rezonancia mérése a laboratóriumi műszerrel . . . . .	209
9.9.1. A mérőműszer rövid leírása . . . . .	209
9.9.2. A berendezés bekapcsolása . . . . .	209
9.9.3. A mérés elve, elemei . . . . .	210
9.9.4. Mérési feladatok . . . . .	211
9.9.5. Jellemző problémák, hibalehetőségek . . . . .	212
9.9.6. A felkészültséget ellenőrző kérdések . . . . .	213
Irodalomjegyzék . . . . .	214
<b>10. Magspektroszkópiai vizsgálatok (Deák Ferenc)</b>	<b>215</b>
10.1. Bevezetés . . . . .	215
10.2. A szcintillációs számlálók . . . . .	216
10.3. Gamma spektroszkópiai mérések . . . . .	216
10.4. Mérési feladatok a gamma spektroszkópiához . . . . .	219
10.4.1. Ellenőrzés . . . . .	219
10.4.2. Kalibráció és mérés . . . . .	220
10.5. Béta spektroszkópiai mérések . . . . .	221
10.5.1. Elméleti tárgyalás . . . . .	221
10.5.2. Mérési feladatok a béta spektrumok kiértékeléséhez . . . . .	225
10.6. Kérdések . . . . .	226
10.7. Irodalom . . . . .	226
<b>11. Sugárvédelem (Bornemisza Györgyné, Pávó Gyula)</b>	<b>227</b>
11.1. Bevezetés . . . . .	227
11.2. Miért van szükség a sugárvédelemre? . . . . .	228
11.3. Az ionizáló sugarak hatásai . . . . .	230
11.3.1. Dózisfogalmak . . . . .	230
11.3.2. Az embert érő sugárterhelések okai . . . . .	232
11.3.3. Az ionizáló sugárzások biológiai hatása . . . . .	236
11.3.4. A kockázatokról . . . . .	239
11.3.5. Sugárvédelem . . . . .	240
11.4. TLD dozimetriai gyakorlat . . . . .	243
11.4.1. A termolumineszcens doziméter működési elve . . . . .	243
11.4.2. A PorTL doziméter . . . . .	245

11.4.3. Mérési feladatok . . . . .	247
11.4.4. Otthoni feladatok . . . . .	248
11.4.5. Ellenőrző kérdések, irodalom . . . . .	248
<b>12.A Mössbauer-effektus vizsgálata (<i>Nagy Márton</i>)</b>	<b>251</b>
12.1. Bevezetés . . . . .	251
12.2. Történelmi előzmények (atomi rezonancia) . . . . .	251
12.3. Rezonancia-abszorpció magátmenetekre . . . . .	253
12.4. A Mössbauer-jelenség . . . . .	254
12.4.1. Klasszikus magyarázat . . . . .	254
12.4.2. Kvantummechanikai kép . . . . .	255
12.5. A Mössbauer-spektrum szerkezete . . . . .	257
12.5.1. A spektrumból kapható információk . . . . .	258
12.6. Mérés és mérőberendezés . . . . .	262
12.7. Mérési feladatok . . . . .	266
12.8. Ellenőrző kérdések . . . . .	267
12.9. A mérés menete . . . . .	268
Irodalomjegyzék . . . . .	271
<b>13.A Compton-effektus vizsgálata (<i>Csanád Máté</i>)</b>	<b>273</b>
13.1. A Thomson-szórás . . . . .	273
13.2. A Compton-effektus . . . . .	273
13.3. A Compton-szórás szögeloszlása . . . . .	277
13.4. A mérőberendezések . . . . .	279
13.5. A szórt sugárzás energiájának mérése . . . . .	281
13.6. A hatáskeresztmetszet mérése . . . . .	283
13.7. Az eredmények értelmezése . . . . .	284
13.8. Mérési feladatok . . . . .	285
13.9. Ellenőrző kérdések . . . . .	287
Irodalomjegyzék . . . . .	288

# 1. fejezet

## Polimerek belsőszírlódásának vizsgálata (*Vörös György*)

### 1.1. Bevezetés

Szilárd anyagokban az olvadáspontjukhoz képest alacsony hőmérsékleten végbemenő, kis-mértékű deformáció során a kialakult feszültség és a deformáció között lineáris kapcsolat áll fenn. Az is megfigyelhető, hogy megterhelve az anyagot a deformáció hangsebességgel alakul ki, amely számunkra pillanatszerűnek tekinthető. Megszüntetve a terhelést, a deformáció is azonnal megszűnik. Ezt nevezzük rugalmas alakváltozásnak és leírására a Hooke-törvényt használjuk. A rugalmas deformáció reverzibilis, és alkalmas körülmenyek mellett minden anyagnál megfigyelhető.

Szilárd anyagokban előállításuk és megmunkálásuk során atomi vagy mikroszkópikus méretű hibák keletkeznek. Kristályos anyagok esetében ezek a jól ismert pont, vonal és térfogati hibák. Ezek közé tartoznak pl. a vakanciák, diszlokációk stb. Egy hibákat tartalmazó anyag mechanikai deformációja két részre bontható. Az alkalmazott feszültség hatására az anyag egyrészt rugalmasan deformálódik, másrészt a feszültség hatására a hibák is elmozdulhatnak, és ezzel járulékos deformációt hoznak létre. Ez utóbbi mozgás atomok vagy atomcsoportok átrendeződését jelenti. A rugalmas alakváltozással ellentétben itt az a jellemző, hogy a deformáció kialakulásához a hőmérséklettől és az alkalmazott feszültségtől függő időre van szükség. Ha a feszültség megszűnése után az anyag az eredeti állapotába tér vissza, akkor az ilyen deformációt *anelasztikusnak* nevezzük. Ha nagyobb terhelést alkalmazunk, akkor feszültség megszűnése után a mintán maradó alakváltozás megfigyelhető meg. Ezt nevezzük plasztikus deformációnak.

A polimereket igen sok atomból álló láncmolekulák építik fel. Elegendően alacsony hőmérsékleten, a deformációjuk során a láncmolekulák szegmensei nem tudják megváltatni térbeli elrendeződésüket, csak kis mértékben kimozdulnak az egyensúlyi helyzetükön. Ez felel meg a fémeknél tapasztalható rugalmas alakváltozásnak. Növelte a

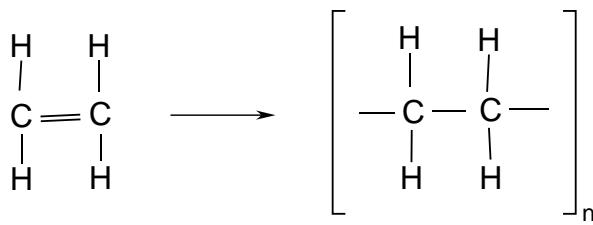
deformációs folyamat hőmérsékletét a C–C kötések tetraéderes elrendeződése miatt, a láncmolekulák szegmensei az alkalmazott feszültség hatására könnyen elfordulnak. Így a láncmolekulák alakja jelentősen megváltozik. Megszüntetve a terhelést a molekulák térbeli elrendeződése visszaáll az eredeti állapotba, vagyis a deformáció ennek alapján rugalmasnak tekinthető. Az így kialakuló deformáció a fémekhez képest igen lehet. Meg kell jegyezni azonban, hogy a szegmensek elfordulásához szintén hőmérséklettől függő időre van szükség. Ezen tulajdonságuk a fémek anelasztikus deformációjával egyezik meg.

Ugyanakkor a makromolekulák a terhelés hatására kismértékben el is csúszhatnak egymáshoz képest és a terhelés megszünte után a minta nem az eredeti állapotába tér vissza. Ezt nevezzük mikro–Brown–mozgásnak. A polimerek ezen összetett deformációs folyamatát *viszkoelasztikus deformáció*nak nevezzük.

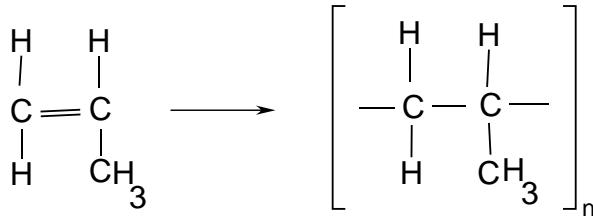
Az anelasztikus és viszkoelasztikus folyamatok termikusan aktiváltak. Az atomok, molekulák vagy molekula-szegmensek egyik egyensúlyi helyzetükből a másikba általában egy potenciál gáton keresztül juthatnak el. Feszültségmentes állapotban az egyes egyensúlyi helyzetek közötti ide-oda ugrás valószínűsége azonos, és a gyakoriságát a hőmérséklet szabja meg. Az alkalmazott feszültség azonban aszimmetrikussá teszi a potenciálgátat, és ezért az egyik irányban megnő az átugrások száma. Az ugrás során az alkalmazott feszültség munkát végez, amely munka az anyagban, hő formájában elnyelődik. Ezt a folyamatot nevezzük belsősúrlódásnak. Ez okozza, pl. a minta szabadrezgése esetén a csillapodását vagy kényszerrezgés során a feszültség és deformáció közötti fázis-eltolódást.

A belsősúrlódás mérések kísérleti megvalósítása többféle lehet. A mérési módszerek egy részében a mintát valamely saját frekvenciáján rezgésre kényszerítjük, majd a gerjesztést kikapcsolva a rezgés csillapodását mérjük. Egy másik lehetőség a mintán átbocsátott hullámcsomag amplitúdó csökkenésének vizsgálata. Mindkét módszer inkább a kis veszteségű rendszerek, pl. fémek, kerámiák tanulmányozására alkalmas. Nagyobb veszteségű anyagok vizsgálata általában kényszerrezgéssel történik. Az időfüggő folyamatok miatt a deformáció és a feszültség között mindenkorán fellép egy, a belső veszteségektől függő fáziskülönböző. Ebből meghatározható a belsősúrlódás. A polimerek esetében általában ezt a módszert alkalmazzák.

A laboratóriumi gyakorlat során polimerek belsősúrlódását tanulmányozzuk a hőmérséklet vagy a mechanikai feszültség függvényében. A belsősúrlódást a hőmérséklet függvényében vizsgálva, a fémekhez hasonlóan, egy vagy több maximumot találunk a belsősúrlódási görbüken. Mivel a polimerek szerkezete lényegesen eltér a fémekétől ezért a belsősúrlódásuk eredete is más. A következőkben röviden áttekintjük polimerek szerkezeti jellegzetességeit és alapvető deformációs folyamatait, majd a kísérleti berendezést és a mérési módszert ismertetjük.



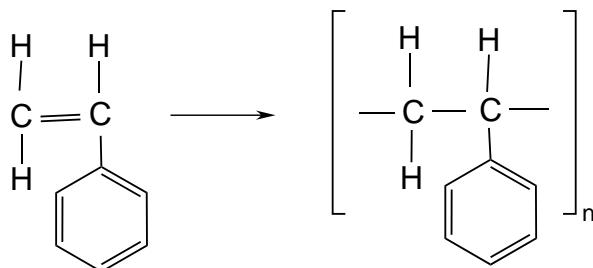
1.1. ábra. A polietilén szerkezete



1.2. ábra. A polipropilén szerkezete

## 1.2. A polimerek szerkezete és felépítése

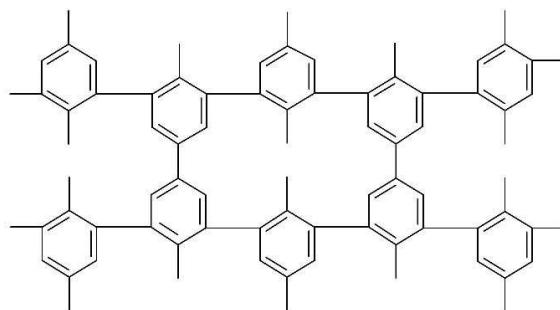
A polimerek mechanikai tulajdonságai jelentősen különböznek a fémekétől [1]. Ennek egyik oka az, hogy a polimerek alapvető építőkőve a makromolekula. A makromolekulák a *monomer egységek* egymás utáni kapcsolódásával jönnek létre. A legegyszerűbb makromolekula a polietilén, amely az etilén kettőskötésének felszakadásával és az így létrejött monomer egységek egymás utáni kapcsolódásával alakul ki, 1.1. ábra. A polipropilén hasonló felépítésű. A kiindulási egysége a propilén, 1.2. ábra. A polisztirol már kissé bonyolultabb alapegységből alakul ki, 1.3. ábra. A bemutatott három polimer a láncok összekapcsolódását illetően teljesen hasonló módon jön létre. A kialakult láncok oldalcsoportjai (H-atom, metil-csoport, benzol-gyűrű) viszont lényegesen különböznek egymástól. Ezek mérete jelentősen befolyásolja a polimerek makroszkopikus fizikai tulajdonságait is. A polimer láncok nem hibátlanok. Több-kevesebb elágazást tartalmazhatnak. Szerke-



1.3. ábra. A polisztirol szerkezete

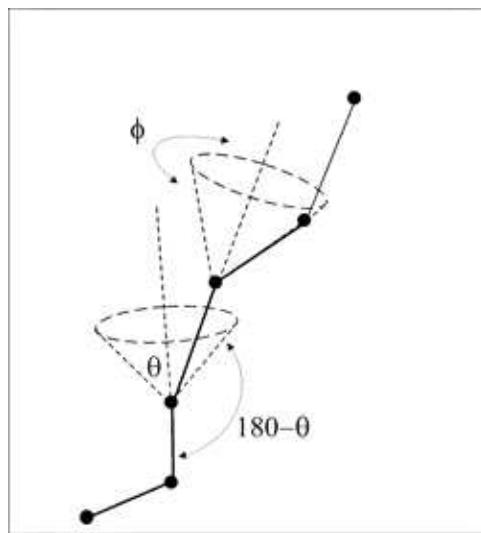


1.4. ábra. Elágazó polimer láncok

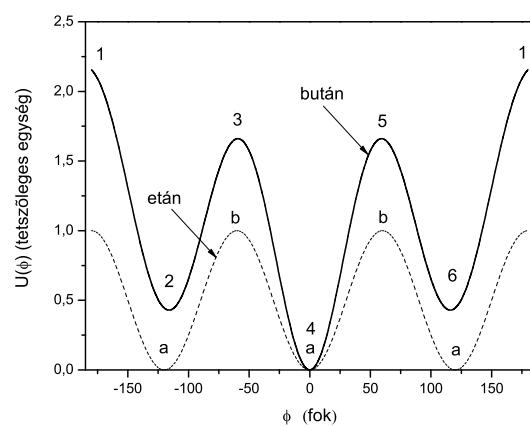


1.5. ábra. A bakelit térhálós szerkezete

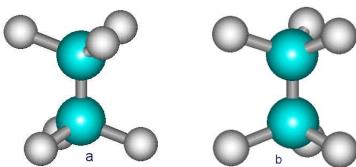
zetüket az 1.4. ábrán szemléltetjük. A polimerek másik nagy csoportját a térhálós szerkezetű anyagok alkotják. Ezek közül a legismertebb a bakelit. A bakelit monomer egységei több funkciósak, azaz kettőnél több helyen kapcsolódhatnak más molekulákhöz, ezért a polimerizálás után bonyolult kémiai térhálós szerkezet alakul ki, 1.5. ábra. Az ilyen anyag gyakorlatilag egy molekulának tekinthető. Mechanikai tulajdonságai ezért lényegesen eltérnek a lánc alakú molekulákból felépülő polimerekétől. Az ilyen térhálós anyagok vizsgálatával a jelenlegi laboratóriumi gyakorlat során nem fogalkozunk. A kémiai reakciók során kialakult makromolekula láncok általában nem egyenesek. Ennek alapvető oka, az hogy a C-C kötések kapcsolódási szöge ( $\theta$ ) rögzített, tetraéderes elrendezésű ahogya az 1.6. ábrán látszik. A kovalens kötések körüli lehetséges rotáció (az ábrán a szaggatott vonalakkal jelölt kúpok palástja mentén), a molekula térbeli elhelyezkedésének, azaz a molekula *konformációjának* változását eredményezi. Vegyük figyelembe, hogy egy C-C kötés elfordulása a szén atomon lévő oldalcsoportok pl. H atomok vagy metil csoportok, térbeli elhelyezkedését is megváltoztatja! A molekulán belüli, az egymást követő oldalcsoportok között mindig van kölcsönhatás, amelyeket nagyságát pl. Lenard-Jones potenciálokkal becsülhetjük meg. Így beláthatjuk, hogy az egyes lehetséges tetraéderes pozíciók energetikai szempontból nem egyenértékűek. Ezt szemlélteti az 1.7. ábra két egyszerű molekula, az etán és a bután esetében. Az etán ( $CH_3-CH_3$ ) C-C



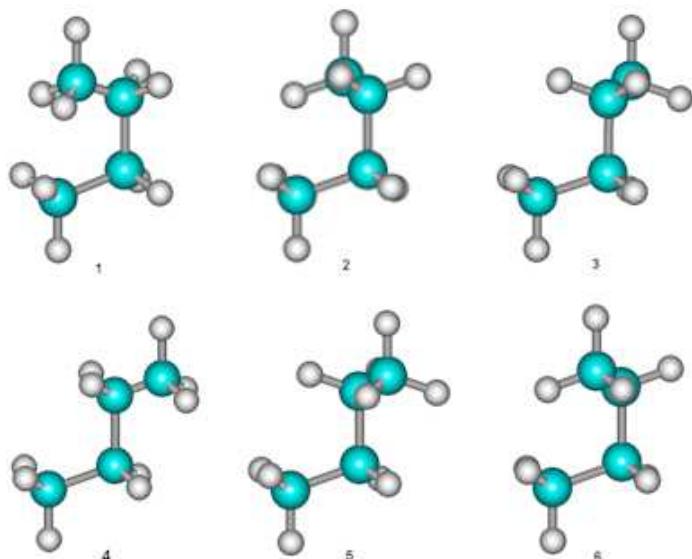
1.6. ábra. A polimer lánc rotációs lehetőségei



1.7. ábra. Az etán és bután konformációs energiái



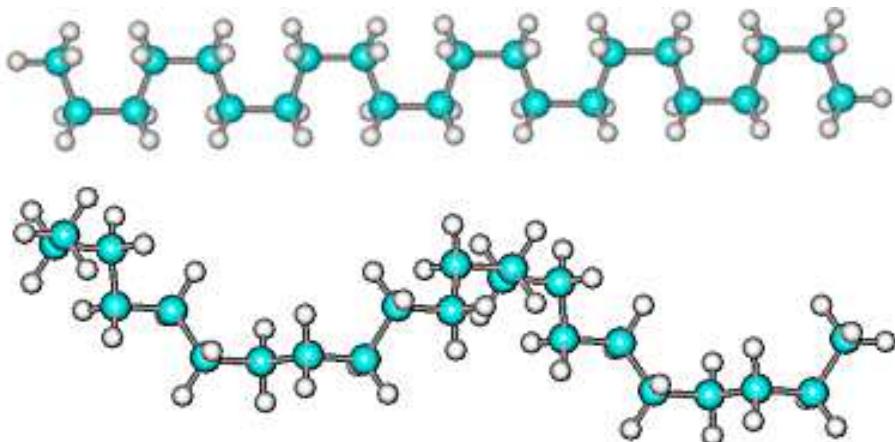
1.8. ábra. Az etán térbeli izomerjei



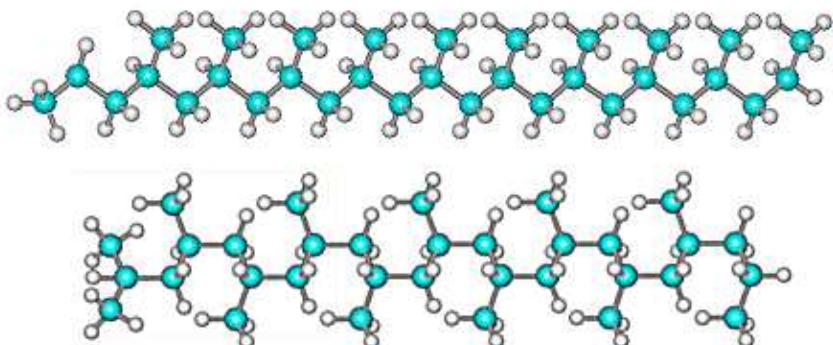
1.9. ábra. A bután lehetséges térbeli izomerjei

kötésének  $120^\circ$ -os elfordulása (szaggatott vonal, *a* jelű helyzet) azonos térbeli szerkezetet eredményez, azonos nagyságú minimális belsőenergiával. A *b*-vel jelölt helyzetek instabilak. Az egyes elfordulások létrejöttéhez a molekulának jól meghatározott energiára van szüksége. A bután ( $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ ) esetén (folytonos vonal) minimális energiájú helyzetet akkor kapunk, ha a két metil csoport a legtávolabb helyezkedik el egymástól (4 jelű ún. *transz* helyzet). A másik két állapotban a metil csoportok közelebb vannak egymáshoz, így molekula belső energiája is nagyobb (2, 6 jelű ún. *gauche* helyzet). Az 1, 3 és 5 jelű helyzetek nagy energiájúak és instabilak. Az egyes helyzetekhez tartozó molekula szerkezeteket az 1.8. és 1.9. ábrák szemléltetik 1.7. ábrának megfelelő jelölésekkel. A tapasztalat azt mutatja, hogy a lényegesen bonyolultabb makromolekulák térbeli elhelyezkedésének megértéséhez is általában elegendő az egymás után következő négy szomszédos atom konformációját és energia viszonyait megvizsgálni. Ennek oka az, hogy a távolabbi oldalcsoporthatásai már kevésbé jelentős. (Kivételt képeznek azok az esetek, amikor a makromolekula erősen kölcsönható oldalcsoporthatásai tartalmaz.)

Ezekből a meggondolásokból azonnal következik, hogy alacsony hőmérsékleten a

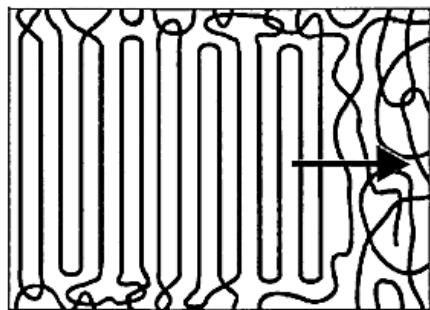


1.10. ábra. Lineáris és csavart polietilén



1.11. ábra. A polipropilén lánc két lineáris szerkezete

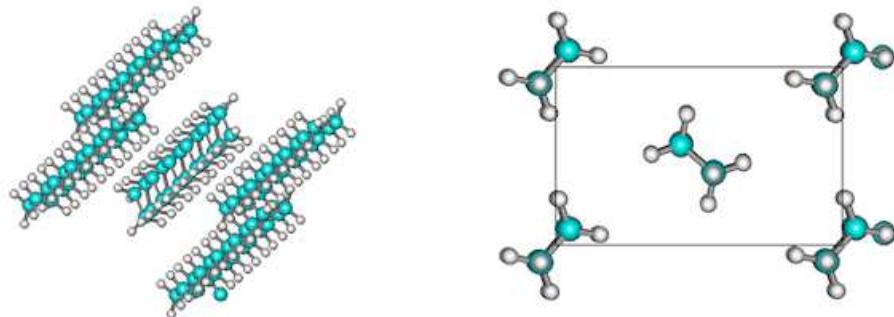
*transz* állapot lesz a legvalószínűbb. Ennek következtében általában nyújtott láncok alakulnak ki, ha ez lehetséges. Az 1.10. ábra a polietilén lineáris és csavart elrendeződését mutatja. Látható, hogy az első esetben a szénlánc egyenes mentén helyezkedik el. A csavart szerkezet általában magasabb hőmérsékleten alakul ki. Az 1.11. ábrán a polipropilén két különböző energiájú lineáris szerkezete látható. Magasabb hőmérsékleten a ferde, (*gauche*) helyzetű állapotok száma is valószínűbbé válik. Így a láncmolekula bizonyos részei közel kerülnhetnek egymáshoz, másodlagos kötések alakulnak ki közöttük, amelyek eredménye egy összetekeredett, gombolyag alakú térbeli alakzat lesz. Ez a szerkezet általában magas hőmérsékletű olvadék állapotban lévő polimerekben alakul ki, és lehűtés során ez az állapot befagyhat. A minimális energiájú állapot eléréséhez végtelen hosszú időre lenne szükség, mivel a forgási folyamatok időállandója a hőmérséklet csökkenésével igen nagyra növekszik. Ezért a makromolekulák egyik leggyakoribb megjelenési



1.12. ábra. Lamella kialakulása az amorf szerkezetből. A nyíl a kristályosodási front előrehaladásának irányát jelzi

formája tehát a kusza, gombolyagokból álló amorf szerkezet.

Egy makromolekulákból álló rendszer energiája azonban tovább is csökkenhet, ha kristályos szerkezetet vesz fel. Igen sok anyag esetében a lineáris láncmolekulák szegmensei egymás mellé kerülve másodlagos kötésekkel egymáshoz kapcsolódnak és síkban periodikus szerkezet alakul ki, amelyet lamelláknak nevezünk, 1.12. ábra. Általában híg polimer oldatból vagy polimer olvadékból alakulhatnak ki. Ha az oldalcsoportok megengedik, akkor a lamellák egymásra kristályosodásából szabályos térbeli kristályszerkezetek jöhetnek létre. Az 1.13. ábrán a polietilén kristályszerkezetét és Bravais-celláját láthatjuk. A lamellákból általában *szferolitos* kristályszerkezet épül fel. Az 1.14. ábrán egy

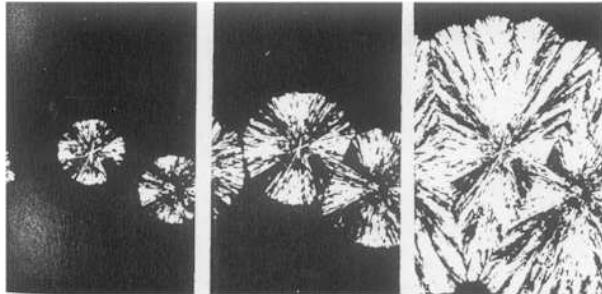


1.13. ábra. A polietilén Bravais-cellája

ilyen szerkezet növekedési folyamatát láthatjuk polietilénoxidban. Az optikai mikroszkóp felvétele polarizált fénnnyel készült.

### 1.3. A polimerek deformációs folyamatai

A polimerek deformálhatósága nagymértékben függ a szerkezetüktől és a deformáció hőmérsékletétől. Ezért az amorf és a kristályos anyag alakíthatósága jelentősen különbözik



1.14. ábra. Szferolitok növekedése polietilénoxidban

egymástól. A következőkben röviden áttekintjük a deformációs folyamatok fontosabb jellemzőit [2],[3].

### 1.3.1. Amorf polimerek

Tegyük fel, hogy az amorf polimer  $T$  hőmérséklete kisebb, mint egy az anyagra jellemző  $T_g$ , amelyet üvegesedési hőmérsékletnek nevezünk. Ekkor a  $T$  hőmérsékleten a polimerlánc termikus rezgései csak az oldalcsoportokra korlátosodnak. A molekula egyéb szabadságfokai (pl. konformáció változás) be vannak fagyva. Belátható, hogy az oldalcsoportok mozgékonyisége a méreteiktől és kölcsönhatásaiktól, azaz a polárosságuktól függ. Ezen a hőmérsékleten a láncok szegmensei helyben maradnak és az anyag deformációja során fémszerű viselkedést mutat. Az elérhető maximális deformáció ebben az állapotban általában kisebb, mint 5%.

Ha a deformáció hőmérséklete nő és  $T$  már eléri  $T_g$ -t, akkor a termikus rezgések kiterjednek a polimer lánc szegmenseire is. Jellemzője a nagymértékű rugalmas alakváltozás, amelyet *entrópiarugalmas* deformációknak is nevezünk. A polimer gombolyagokban a polimer láncok nem szabályosan vannak összetekeredve, hanem áthatorkolhatják egymást. Az így kialakuló fizikai térháló korlátozza a szegmensek mozgását. Megfigyelhető a deformáció erősen nemlineáris jellege is. Ebben az állapotban az elérhető maximális rugalmas deformáció igen nagy lehet, elérheti a több száz százalékot is.

Ha  $T \gg T_g$ , akkor a termikus rezgés során a polimer gombolyag felbomlik, alakja megváltozik, tömegközéppontja is elmozdul a külső feszültség hatására. A polimer láncok elcsírásnak egymáson, az anyag olvadt állapotú lesz. A deformáció jellegzetessége ebben a hőmérsékleti tartományban a viszkózus folyás, a szükséges feszültség a deformáció sebességével lesz kapcsolatos.

### 1.3.2. Kristályos polimerek

A kristályos polimerekben a periodikus rendet a makromolekulák szegmensei között kialakuló másodlagos kötések hozzák létre. Ez a kölcsönhatás általában jól leírható

Lenard–Jones-potenciálok segítségével. Ezen kötés azonban nem olyan erős, mint az ionos vagy a fémes kötés. Így a kristályos polimerek rugalmas állandói a fémekhez képest kicsik, jellemzően a  $0,1\text{--}30 \text{ GPa}$  tartományba esnek, míg pl. a réz Young-modulusza kb.  $130 \text{ GPa}$ . A szomszédos szegmensek a termikus gerjesztés hatására elég messze távolodhatnak egymástól, ezért a rugalmas modulusok erős hőmérsékletfüggést mutatnak. A fémekhez hasonlóan, kis alkalmazott feszültségek esetén a kristályos polimerek plasztikus alakváltozását, a kristályhibák teszik lehetővé. Ezek egyike pl. a láncmolekulán képződő könyök, amely a láncok elcsúszását teszi lehetővé. Nagyobb feszültségek alkalmazása során vagy magasabb hőmérsékleten teljes lamellák is elcsúszhatnak egymáson. Egy másik deformációs mechanizmus a lánc kihúzódás a kristályos fázisból. Ez olyan láncok esetében fordul elő, amelyek egy része a kristályos fázishoz tartozik, míg a további részük az amorf fázisban található.

### 1.3.3. Töltött polimerek

A polimerek fizikai tulajdonságainak javítása céljából, a polimerhez olvadék állapotban különböző mennyiségű, olcsó szervetlen adalékanyagot kevernek. Az adalék lehet pl. finomra őrült kalciumkarbonát vagy sziliciumdioxid por. Ezek szemcsemérete a gyakorlatban  $0,01\text{--}100 \mu\text{m}$  mérettartományban változik. A megszilárdulás után a töltőanyag jelenléte döntően befolyásolja a kompozit szilárdságát. Egyszerűen a töltőanyag felszíne nukleációs hely lehet a kristályok kialakulására. Így a töltőanyag jelentősen befolyásolhatja az kristályos fázist felépítő szferolitok méretét. Másrészt, a töltőanyag és mátrix között másodlagos van der Waals-kötések jönnek létre és a kompozit szilárdságát ezen kötések erőssége is befolyásolja. A kompozit mechanikai tulajdonságai jelentősen mértékben függenek a töltőanyag szemcseméretétől is [4, 5, 6]. A nagyobb szemcsékről a mátrix könnyebben leszakad, így az anyag teherviselő keresztmetszete már kis feszültség esetén is jelentősen csökken, és ennek következtében az anyag szilárdsága is kisebb lesz. A töltőanyag kémiai felületkezelésével, amely a kötések erősségét növeli, valamint kisebb szemcseméret alkalmazásával jelentős szilárdságnövekedés is elérhető.

A töltőanyag jelenléte a tiszta polimerekhez képest új deformációs folyamatokat is eredményezhet. Ezek egyike a töltőanyag-mátrix szétválás az ún. *debonding*. Ennek során a töltőanyag és a mátrix az adott hőmérsékleten, egy meghatározott feszültség mellett elválik és a határfelületek mentén üregek alakulnak ki. Tovább növelve a feszültséget a kialakult üregek között a mátrix felhasadhat, azaz repedések képződnek (*crazing*). Tiszta polimerek esetében is előfordul, hogy a repedésképződés lesz az elsődleges deformációs mechanizmus. A polisztirol üvegesedési hőmérséklete kb.  $100^\circ\text{C}$ , így a szobahőmérséleti deformációja repedésképződéssel és terjedéssel valósul meg.(Pl. szabad szemmel látható repedéseket láthatunk a polisztirol nyelű csavarhúzók nyelében.) A polimerekben keletkezett repedések jelentős mértékben különböznek a fémekben kialakuló repedésektől. Elektronmikroszkóp segítségével megfigyelhető, hogy a polimerekben a felrepedt felületeket fesztes molekulaláncok kötik össze, amelyek gátolják a repedés növekedését.

## 1.4. Elemi deformációs folyamatok vizsgálata

Az elemi deformációs folyamatok tanulmányozására kiválóan alkalmas minden méreси módszer, amely az atomok és atomcsoportok mozgására érzékeny. Ezek közé sorolható a mágneses magrezonancia mérés (NMR), a dielektromos állandó mérése és pl. az anyagok belsőszírlódásának vizsgálata is. A mérés lényege az, hogy a vizsgálandó anyagot egy periodikus feszültséggel terheljük. Ennek hatására az anyag deformálódik. A kialakult deformáció azonban nincs fázisban a feszültséggel. A fáziskülönbség csak ideálisan rugalmas anyag esetében lenne zérus. A kialakult fázistolás segítségével definiáljuk a belsőszírlódást a következő módon. A feszültség és a deformáció legyen

$$\sigma = \sigma_o \cos(\omega t), \quad \varepsilon = \varepsilon_o(\omega) \cos(\omega t - \phi) \quad (1.1)$$

alakú. Itt  $\sigma_o$  a feszültség,  $\varepsilon_o$  a deformáció amplitúdója és  $\omega$  a gerjesztés frekvenciája és  $\phi$  a fázistolás. Az anyag  $\Delta W$  energia vesztesége egy periódusban a következő módon adható meg:

$$\Delta W = \int_0^T \sigma \dot{\varepsilon} dt = \pi \sigma_o \varepsilon_o(\omega) \sin(\phi) \quad (1.2)$$

Belátható, hogy egy veszteségmentes minta a periodikus terhelés során a  $T/4$  időpállanban rendelkezik maximális potenciális energiával. Ha a fázistolás nem nagy, akkor jó közelítéssel igaz, hogy a maximális potenciális energia

$$W = \frac{1}{2} \sigma_o \varepsilon_o(\omega) \cos(\phi) \quad (1.3)$$

alakú lesz. A belsőszírlódást jelölje  $BS$ , amelyet a

$$BS = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = \operatorname{tg}(\phi) \quad (1.4)$$

kifejezéssel definiálunk. A belsőszírlódás tipikus értékei fémek esetében kb.  $10^{-6}..10^{-2}$ , míg polimerekre  $10^{-3}..1$  nagyságúak. Belátható, hogy nagyobb fázistolás esetén (pl. polimerek) a maximális potenciális energia  $\phi$  függése lényegesen bonyolultabb lesz. A belsőszírlódást ( $BS$ ) azonban ez esetben is, az egyszerűség kedvéért célszerű a fázisszög tangensével jellemzni. A polimerek elemi deformációs folyamatai határozzák meg a  $BS$  nagyságát. Mivel ezek a folyamatok termikusan aktiváltak, a  $BS$  is erősen hőmérséklet és frekvenciafüggő lesz.

A  $BS$  a hőmérséklet függvényében általában egy vagy több csúccsal rendelkezik, miközben a frekvencia állandó értékű. A csúcsok száma az elemi deformációs folyamatok számával kapcsolatos. Ha a hőmérséklet alacsony, akkor az elemi folyamatok bekövetkezésének valószínűsége kicsi (hacsak a feszültség nem nagyon nagy). Ha hőmérséklet

elegendően nagy, azaz az átlagos termikus energia sokkal nagyobb, mint az elemi folyamathoz tartozó potenciálgyűrű nagysága, akkor a termikus energia fedezik a folyamat energiagényét, és így a  $BS$  kicsi lesz. Közben a hőmérsékleten a termikus energia még nem elegendően nagy ahhoz, hogy a viszkoelasztikus deformáció kövesse az alkalmazott terhelést. Az alkalmazott feszültség azonban, ha képes az elemi folyamatot befolyásolni, segíthet az alakváltozás (pl. a konformáció változás) létrehozásában. Az így bekövetkező elemi deformáció során a külső feszültség munkát végez. A potenciálgyűrű átugrása után a molekulaszegmens újból minimális energiájú állapotba kerül, de az előzőleg szerzett energiáját a mátrixnak adja át. A folyamat tehát nem konzervatív és belsősúrlódásnak a hőmérséklet függvényében maximuma lesz. Hasonló módon belátható, ha  $T$  állandó, akkor  $BS$ -nak a frekvencia függvényében lesz maximuma. Méréstechnikai szempontból a hőmérséklet változtatása könnyebben megvalósítható.

#### 1.4.1. Relaxációs modellek

Egyszerűbb belsősúrlódási folyamatok esetében az ún. *relaxációs modellek* segítségével meghatározhatjuk belsősúrlódás maximumához tartozó hőmérséklet és a frekvencia közötti összefüggést.

Terheljünk meg a testet a  $t=0$  időpillanatban, egy időben állandó húzófeszültséggel, amely elegendően kicsi és még nem okoz plasztikus alakváltozást. A tapasztalat szerint a test deformációja két részre bontható: egy gyors, rugalmas alakváltozásra, és egy ezt követő lassúbb, kismértékű nyúlásra. Ha a  $t=0$  időpillanatban kialakult tisztán rugalmas deformációval elosztjuk az alkalmazott feszültséget, ekkor kapjuk az ún. *nem-relaxált moduluszt*. Jelöljük ezt  $E_U$ -val. Ha viszont a teljes (végtelen idő alatt kialakuló) deformációt használjuk fel, akkor a minden kisebb értékű ún. *relaxált moduluszt*, az  $E_R$ -t kapjuk meg. A közben a  $t$  időpillanatokban azt tapasztaljuk, hogy a Young-modulusz az idő függvénye lesz. A teljes deformációs folyamat kinetikáját a legegyszerűbb esetben a

$$\tau_1 E_R \frac{d\epsilon}{dt} + E_R \epsilon = \sigma_o \quad (1.5)$$

kifejezéssel írhatjuk le. Itt  $\tau_1$  a folyamatot jellemző *relaxációs idő* és  $\sigma_o$  az alkalmazott feszültség. A deformációt az 1.5 egyenlet

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_o}{E_R} + \sigma_o \left( \frac{1}{E_R} - \frac{1}{E_U} \right) \exp \left( -\frac{t}{\tau_1} \right) \quad (1.6)$$

megoldása adja meg. A megoldásnál kezdeti feltételeként kihasználtuk azt, hogy a  $t=0$  időpillanatban a deformáció tisztán rugalmas, azaz  $E = E_U$ . Látható, hogy az alkalmazott feszültség hatására a deformáció fokozatosan növekszik egy aszimptotikus értékig. Ezt a folyamatot nevezzük *anelasztikus kúszásnak*. Megjegyezzük, nagyobb feszültségek esetén megfigyelhetők olyan relaxációs folyamatok, ahol az aszimptotikus érték nem

létezik, az anyag folyamatosan nyúlik. Ezeket a folyamatokat azonban nem nevezzük anelasztikusnak.

Egy másik vizsgálati lehetőség, hogy a testet egy adott kicsiny deformációval megnyújtjuk és a végeit rögzítve, mérjük az anyagban kialakult feszültséget. Tapasztalok szerint az adott deformációhoz kezdetben egy meghatározott feszültség szükséges, amely azonban az idő függvényében csökkenve, egy aszimptotikus értékhez tart. Ezt a jelenséget nevezzük *feszültség relaxációjának*. A folyamatot a legegyszerűbb esetben a

$$\tau_2 \frac{d\sigma}{dt} + \sigma = E_R \varepsilon_o \quad (1.7)$$

differenciálegyenlet jellemzi. Itt  $\tau_2$  a relaxációt jellemző karakterisztikus időt jelöli. A mintában kialakuló feszültséget a

$$\sigma(t) = E_R \varepsilon_o + \varepsilon_o (E_U - E_R) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1.8)$$

kifejezés adja meg. A megoldásnál ismét kihasználtuk azt, hogy a  $t=0$  időpillanatban a deformáció tisztán rugalmas, azaz  $E = E_U$ . Egy olyan anyag leírására, amely mind a két relaxációs folyamatot mutatja a

$$\tau_2 \frac{d\sigma}{dt} + \sigma = \tau_1 E_R \frac{d\varepsilon}{dt} + E_R \varepsilon \quad (1.9)$$

*konstitutív egyenletet* kell használnunk, amely a Hooke-törvény általánosításának tekintetű. Azt a testet, amely az (1.9) kifejezéssel jellemzhető *standard lineáris testnek* nevezzük. Az egyenletből kitűnik, hogy ha időben lassan változó folyamatokat vizsgálunk, akkor a deriváltakat tartalmazó tagok elhanyagolhatókká válnak. Ekkor a feszültség és a deformáció között az  $E_R$  *relaxált modulusz* teremt kapcsolatot. Gyors folyamatoknál viszont a deriváltak dominálnak és az arányossági tényező a *nem-relaxált modulusz* lesz, amely a relaxációs időkkel az alábbi

$$E_U = E_R \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (1.10)$$

kapcsolatban van. A jelenség fizikai magyarázata az, hogy pl. lassan változó feszültség esetében anelasztikus deformáció is kialakulhat testben, míg gyors folyamatok esetében ehhez nem áll rendelkezésre elég idő. Az (1.10) kifejezésből az is látható, hogy  $\tau_1 \geq \tau_2$ , mivel  $E_U \geq E_R$ .

Vizsgáljuk meg, hogy az (1.9) egyenlettel jellemzett testben milyen feszültség alakul ki, ha periodikusan deformáljuk. A deformáció legyen

$$\varepsilon = \varepsilon_o \exp(i\omega t) \quad (1.11)$$

alakú, amelynek pl. a valós része írja le az alkalmazott periodikus deformációt. A hatására kialakuló feszültségről tegyük fel, hogy az

$$\sigma = \sigma_o(\omega) \exp(i\omega t) \quad (1.12)$$

formában adható meg, ahol  $\sigma_o(\omega)$  egy komplex változós függvénye, amely azt jelzi, hogy a deformáció és kialakuló feszültség között fáziskülönbség alakulhat ki. Behelyettesítve az (1.11) és (1.12) kifejezéseket (1.9)-be,  $\sigma_o(\omega)$ -ra következő megoldás adódik:

$$\sigma_o(\omega) = E_R \varepsilon_o \frac{1 + i\omega\tau_1}{1 + i\omega\tau_2}, \quad (1.13)$$

amelyből leolvasható, hogy az anyag komplex modulusza az

$$E(\omega) = E_R \frac{1 + i\omega\tau_1}{1 + i\omega\tau_2} \quad (1.14)$$

mennyiségeg. Látható, hogy a komplex modulusz miatt a feszültség és deformáció között fáziskülönbség alakulhat ki. A modulusz valós része adja meg a mérhető Young-moduluszt és a képzetes és valós rész hánnyadosa pedig a  $\text{tg}(\phi)$ -t, azaz a minta belsősírlódását. Ezek a következők lesznek:

$$\Re(E(\omega)) = E_R \frac{1 + \omega^2\tau_1\tau_2}{1 + \omega^2\tau_2^2}, \quad BS = \frac{\omega(\tau_1 - \tau_2)}{1 + \omega^2\tau_1\tau_2}. \quad (1.15)$$

(Megjegyezzük, hogy az (1.14) egyenlet valós részét szokták  $E'$ -vel és a képzetes részét pedig  $E''$ -vel jelölni és ez utóbbit tekintik a BS mérőszámának tekinteni.)

A  $BS$  az  $\omega$  függvényében egy harang alakú görbe, amelynek maximuma adott relaxációs idők esetén a

$$\omega^2\tau_1\tau_2 = 1 \quad (1.16)$$

feltételnek megfelelő helyen található. Ezt nevezzük Debye-csúcsnak. Mivel a  $BS$  általában kicsi, ezért a két időállandó közel egyenlő és nagyságuk legyen  $\tau$ . Ezt figyelembe véve azt mondhatjuk, hogy a maximum helye, közelítőleg az

$$\omega\tau = 1 \quad (1.17)$$

feltételből kapható meg. A relaxációs idők természetesen a hőmérséklet függvényei. Használjuk fel, hogy a belsősírlódási folyamat termikusan aktivált és a relaxációs idők Arrhenius-típusúak, azaz

$$\tau = \tau_o e^{\frac{\Delta H}{kT}}. \quad (1.18)$$

Itt  $\Delta H$  a relaxációs folyamat entalpiája és  $k$  a Boltzmann-állandó és  $\tau_o$  egy arányossági tényező. Így egy adott frekvencián mért  $BS$ -i csúcshoz tartozó  $T_p$  hőmérsékletre a következő feltétel adódik

$$\omega\tau_o e^{\frac{\Delta H}{kT_p}} = 1. \quad (1.19)$$

Ez az összefüggés adja meg a lehetőséget egy *BS*-i folyamat aktiválási entalpijának kiszámítására. Vegyük ugyanis az (1.17) egyenlet logaritmusát

$$\ln(\omega) = -\frac{\Delta H}{kT_p} - \ln(\tau_o), \quad (1.20)$$

amelyből látható, hogy ha több, különböző frekvencián meghatározzuk a *BS*-i csúcshoz tartozó  $T_p$  hőmérsékletet, és  $\ln(\omega)$ -t ábrázoljuk a  $T_p$  reciprokának függvényében, akkor egy egyenest kell kapnunk. Ennek meredekségéből a  $\Delta H$  meghatározható, amelynek ismerete segítséget adhat a belsősúrlódást okozó elemi deformációs folyamatok megértéséhez. Fontos megemlíteni, hogy vannak nem Arrhenius-típusú relaxációs folyamatok is. Jó példa erre a polimerek üvegesedése. Ez esetben az elemi deformációs folyamatok nem termikusan aktiváltak, hanem kinetikai effektus okozza a BS megjelenését [2].

Az előzőekben bemutatott standard lineáris test minden paramétert tartalmaz, ( $\tau_1$  és  $\tau_2$  valamint  $E_U$  vagy  $E_R$ ) és segítségével az egyszerűbb relaxációs folyamatok jól leírhatók. Vannak azonban bonyolultabb *BS*-i jelenségek, amelyek értelmezéséhez több paramétere van szükség. Ezért röviden áttekintjük, hogy miként építhetők fel más, esetleg több paraméteres modellek. Ehhez a Boltzmann-szuperpozíciós elvet fogjuk felhasználni. Tegyük fel, hogy a feszültség és a deformáció között egy időfüggő, lineáris kapcsolat áll fenn. Deformáljuk a testet a  $t'$  időpillanatban  $d\varepsilon(t')$  mértékben. Ekkor a testben ennek hatására egy későbbi  $t$  időpillanatban  $d\sigma(t)$  nagyságú feszültség ébred. A feszültség növekedés nagysága általában a  $t - t'$  különbségtől függ. Az időfüggést egy relaxációs magfüggvénnyel vesszük figyelembe:

$$d\sigma(t) = K(t - t') d(\varepsilon(t')). \quad (1.21)$$

Alkalmaszva a szuperpozíció elvét, integráljuk ezt az összefüggést a  $t'$  változó szerint, így megkapjuk a teljes feszültséget:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t - t') \frac{d\varepsilon(t')}{dt'} dt'. \quad (1.22)$$

Következő lépésben vegyük az egyenlet Fourier-transzformáltját

$$\sigma(\omega) = -i\omega K(\omega) \varepsilon(\omega). \quad (1.23)$$

Bevezetve az

$$E(\omega) = -i\omega K(\omega) \quad (1.24)$$

jelölést és behelyettesítve (1.23)-ba a Hooke-törvénynek egy általánosítását kapjuk vissza:

$$\sigma(\omega) = E(\omega) \varepsilon(\omega). \quad (1.25)$$

Az  $E(\omega)$  függvény tartalmazza tehát az anyag relaxációs jellemzőit. Ha az anyagunkban igen sok, különböző relaxációs időkkel jellemezhető, diszkrét deformációs folyamat működik egyszerre, akkor megmutatható, hogy az  $E(\omega)$  függvényt lineárisan rugalmas anyag esetében a következő általános alakban lehet megadni:

$$E(\omega) = E_R \frac{1 + i\omega A_1 + A_2 (i\omega)^2 + \dots}{1 + i\omega B_1 + B_2 (i\omega)^2 + \dots}, \quad (1.26)$$

ahol  $E_R$  az anyag relaxált modulusza,  $A_i$  és  $B_i$  paraméterek hőmérsétletfüggő együtthatók. Fémek esetében általában a fenti kifejezés egyszerűbb alakja használható, azaz az anyagot egy bizonyos frekvencia és hőmérséklet tartományban két relaxációs idővel jellemezhetjük

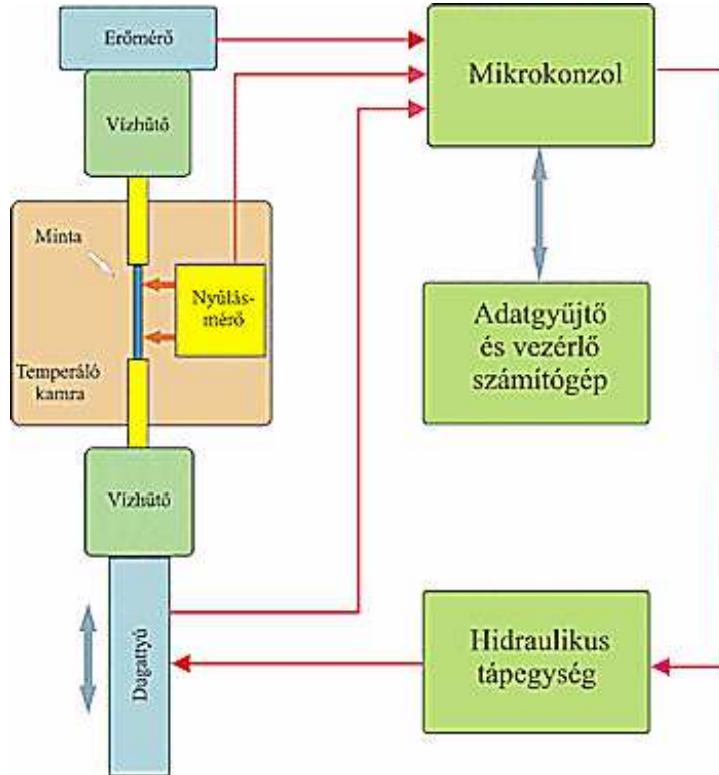
$$E = E_R \frac{1 + i\omega \tau_1}{1 + i\omega \tau_2}. \quad (1.27)$$

Látható, hogy visszakaptuk a standard lineáris test komplex moduluszát. Egyszerű polimerek esetében pl. a  $\tau_1$  parameter az (1.27)-ben általában zérusnak adódik. Összetettebb polimerek esetében a relaxációs folyamatok általában bonyolultabbak, ezért ezekben az esetekben (1.26)-ban  $\omega$  magasabbrendű tagjait is meg kell engednünk. Említésre méltó, hogy az (1.26) kifejezésben az  $A_i$  és  $B_i$  paraméterek nem lehetnek tetszőlegesek. Láttuk a standard lineáris test esetében, hogy  $\tau_1 \geq \tau_2$  feltételnek teljesülni kell ahhoz, hogy  $E_R$  kisebb legyen mint a  $E_U$ , illetve az anyag veszteséges legyen és ne váljék „öngerjesztővę”.

## 1.5. Mérési módszer

A mérés során az *MTS* anyagvizsgáló gép segítségével egy rúd alakú polimer minta belsőszírlódását határozzuk meg adott hőmérséklet és feszültség intervallumban. A minta hőmérsékletét  $-40^\circ C \dots +140^\circ C$ , a terhelő erő frekvenciáját a  $0,001 \dots 40 Hz$  tartományban változtathatjuk. A vizsgálat során az idő függvényében mérjük, és egy számítógép által vezérelt adatgyűjtő segítségével rögzítjük a minta hosszváltozását és a mintát terhelő erőt. Az adatgyűjtés sebessége maximálisan  $1500 adat/s$  lehet. A mérőrendszer elrendezése az 1.15. ábrán látható. A minta két vége egy-egy befogón keresztül az erőmérő cellához, illetve a hidraulikusan mozgatható dugattyúhoz csatlakozik. A minta hosszváltozását egy nagypontosságú, széles hőmérséklet tartományban használható nyúlásmérő segítségével határozzuk meg.

A vizsgálat során az *MTS* berendezést ún. „erő-vezérlés” üzemmódban használjuk. Ez azt jelenti, hogy a gép hidraulikus mozgató egységét úgy vezéreljük, hogy az erőmérőn kapott jel nagy pontossággal kövesse minden idő pillanatban a számítógép által kiadott vezérlő jelet. A precíz jelkövetésről a gép visszacsatoló rendszerébe épített változtatható paraméterű *PID* (*arányos, integráló, differenciáló*) szabályzó gondoskodik. Bármilyen szoros is azonban a visszacsatolás a rendszerben mindenkor van egy kis hibajel, azaz a mintán kialakuló erő és a vezérlőjel fázisa kismértékben eltér egymástól. A mérési elrendezésből



1.15. ábra. Az MTS anyagvizsgáló berendezés vázlatos rajza

kitűnik, hogy a minta is része a visszacsatoló huroknak. Mivel a minta mechanikai jellemzői a mérés során változnak, így a hibajel is kismértékben változhat. Ezért ennek kiküszöbölésére a mintán fellépő erőt is megmérjük. A mérés során olyan vezérlőjelet alkalmazunk, hogy hatására a mintát terhelő erő a következő alakban adható meg

$$F(t) = F_s + F_d \cos(\omega t - \phi_f), \quad (1.28)$$

ahol  $F_s$  a statikus erőkomponenst és  $F_d$  a periodikus erő amplitúdóját jelenti. A  $\phi_f$  fázis tag a számítógép által előállított vezérlőjel és a mért erő közötti fáziseltolódást adja meg. A minta nyúlása a következő kifejezéssel írható le:

$$l(t, T) = l_o(t, T) + l_d(T) \cos(\omega t - \phi_d). \quad (1.29)$$

A függvény első tagja  $l_o(t, T)$  az  $F_s$  erő hatására kialakuló „kúszási” folyamatot veszi figyelembe, ahol  $T$  a mérési hőmérséklet. Ugyanis, amint az előzőekben láttuk, ha egy viszkoelasztikus anyagot konstans erővel terhelünk meg, akkor ennek hatására egy idő és hőmérsékletfüggő megnyúlás jön létre.  $l_d(T)$  a minta periodikus nyúlásának amplitúdója,  $\phi_d$  a fázis szöge, amely már tartalmazza a belsősúrlódási folyamatok által okozott fáziseltolódást is.

A mérés során alkalmazott  $F_s$  erő széles tartományban változtatható. Nagyságát általában úgy választjuk meg, hogy a hatására meginduló kúszási folyamat kb. 1-2 perc alatt befejeződjön.

A mérési módszer lehetőséget ad arra is, hogy a minta belsősúrlódását és Young-moduluszát vizsgáljuk a minta deformációjának vagy terhelésének függvényében, állandó hőmérsékleten. Ez esetben a mérés során az *MTS* berendezést ún. „deformáció-vezérlés” üzemmódban használjuk. Ez azt jelenti, hogy a gép hidraulikus mozgató egységét úgy vezéreljük, hogy a nyúlásmódon kapott jel kövesse nagy pontossággal számítógép által kiadott vezérlő jelet. A vezérlőjel ez esetben egy viszonylag lassan változó, pl. időben lineárisan növekvő vagy csökkenő és egy kis amplitúdójú gyorsabb periodikus jel összege. Ennek hatására a minta átlagos deformációja időben folyamatosan nő, akár képlékenyen is deformálódhat. A kialakult periodikus feszültség és a deformáció amplitúdónak hármasosából a dinamikus Young-modulusz, fáziskülönbségükötő pedig a belsősúrlódás határozható meg a minta deformációjának függvényében.

## 1.6. A mérés kiértékelése

### 1.6.1. A belsősúrlódás kiszámítása

Adott hőmérsékleten, egy statikus és periodikus erő összegével megterheljük a mintát. Az idő függvényében nagy pontossággal megmérjük a polimer nyúlását és a terhelőerőt. A *BS* meghatározásához, mint láttuk, a terhelőerő és deformáció közötti fáziseltolódást kell kiszámítanunk. Ennek érdekében a nyúlás és az erő függvényeken definiálunk egy, kb. 1-2 periódus hosszúságú időablakot és az ablakokban található, kb. száz-száz mérési pontra a következő függvényeket illesztjük:

$$F(t) = a_o + a_3 \cos(\omega t) + a_4 \sin(\omega t), \quad \phi_f = \arctg\left(\frac{a_3}{a_4}\right), \quad (1.30)$$

$$l(t) = b_o + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 \cos(\omega t) + b_4 \sin(\omega t), \quad \phi_d = \arctg\left(\frac{b_3}{b_4}\right). \quad (1.31)$$

Az egyes paraméterek jelentése a következő:  $a_o$  megadja az időablakban az erő középértékét,  $a_3$  és  $a_4$  segítségével kiszámítható a periodikus erőkomponens fáziseltolódása a vezérlőjelhez képest (amely általában kicsi). A  $b_o$ ,  $b_1$  és  $b_2$  paraméterek felhasználásával meghatározható az időablakban a minta pillanatnyi hossza és  $b_3$  és  $b_4$  segítségével kiszámítható a periodikus hosszváltozás fáziseltolódása a vezérlőjelhez képest. Az előző definícióknak megfelelően, a *BS* a két fázisszög különbségének tangense, azaz

$$BS = \tg(\phi_d - \phi_f). \quad (1.32)$$

Az időablakokat végigtolva a mérési adatokon, a *BS* érték kismértékben függhetnek az időtől is. Ez annak következménye, hogy a minta sztatikus és dinamikus terhelésre adott

”válasza” általában nem független egymástól. A sztatikus terhelés hatására megindul egy kúszási folyamat és létrejön a periodikus deformáció is. Ha a minta kismértékben nem-lineáris tulajdonságú, akkor belátható, hogy a felharmonikusok megjelenése mellett, a BS kismértékben időfüggő lehet. Így célszerű a nagyobb időkhöz tartozó időablakokban mért  $BS$  értékeket átlagolni, mert ekkor a minta kúszása már lényegében befejeződik és az egyes időablakokban mért  $BS$  már időfüggetlen lesz.

### 1.6.2. A differenciális Young- modulusz kiszámítása

Az  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $b_3$  és  $b_4$  paraméterek ismeretében minden időablakban meghatározható a feszültség és a deformáció amplitúdója, és mivel ezek elég kicsinyek ezek hányadosa megadja a minta differenciális Young-moduluszát

$$E_d(T, F_s, F_d, \omega) = \frac{\partial \sigma_d}{\partial \varepsilon_d} \approx \frac{\sqrt{a_3^2 + a_4^2}}{\sqrt{b_3^2 + b_4^2}}. \quad (1.33)$$

### 1.6.3. A hőtágulási együttható kiszámítása

A mérés során a mintát egy temperáló kamrába helyezzük, majd megterheljük a konstans erővel. A minta rövid idő alatt felveszi a kamra hőmérsékletét és ezalatt nagyjából befejeződik a hőmérsékletnek megfelelő kúszási folyamat jelentős része is. Ekkor elindítjuk a periodikus terhelést. Elvégezve a mérést és az (1.30)-(1.31) függvények illesztésével megkapjuk a  $b_o$ ,  $b_1$  és a  $b_2$  paramétereket. Ezekkel minden idő ablakban meghatározhatjuk a minta pillanatnyi hosszát, ha az idő helyébe, pl. az időablak kezdetéhez tartozó  $t_a$  értékét használjuk fel. Ha a minta hőmérsékletét egy adott sztatikus terhelő erő mellett megváltoztatjuk, akkor a minta hosszváltozása két részből tehető össze: egyrészt a minta hőtágulásából, másrészt az  $F_s$  által okozott rugalmas megnyúlásból. Ha az előzőekben ismertetett módszerrel kiszámítjuk a minta Young-moduluszát az aktuális hőmérsékleten, akkor meghatározhatjuk a minta hőtágulását is. Az

$$\varepsilon_a^H(T) = \frac{b_o + b_1 t_a + b_2 t_a^2 - l_o}{l_o} - \frac{F_s}{E_d(T) A} \quad (1.34)$$

kifejezés a minta hőtágulásból adódó deformációját adja meg egy adott hőmérsékleten, egy idő ablakban. Ezek átlaga adja az  $\varepsilon^H$ -t. Az  $l_o$  mennyiség a minta hosszát jelöli,  $A$  a minta keresztmetszete és  $E_d(T)$  a minta modulusza az adott hőmérsékleten. (A mérési körülményeink mellett közelítőleg igaz, hogy a relaxált modulusz nem nagyon tér el a nem-relaxálttól). A tapasztalatok szerint a minta hőtágulása a legegyszerűbb esetben az

$$\varepsilon^H(T) = \alpha(T - T_o) \quad (1.35)$$

kifejezéssel írható le a mérés hőmérsékleti intervallumában. Ábrázolva  $\varepsilon^H$ -t a  $T$  függvényében kiszámítható a minta  $\alpha$  hőtágulási együtthatója. Ha növeljük a hőmérsékletet, a

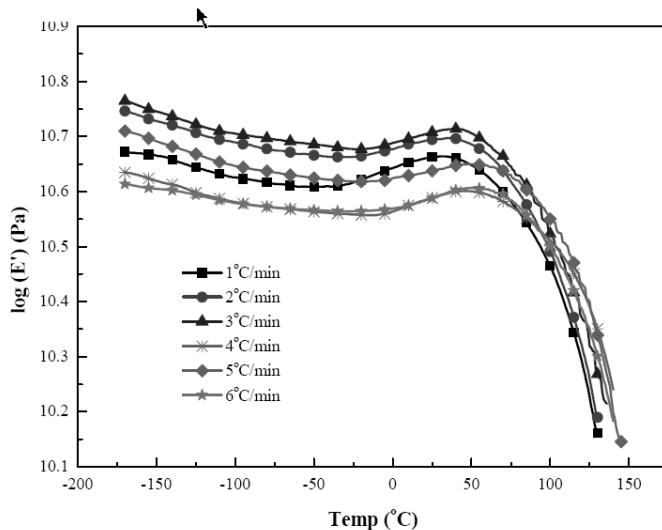
minta szilárdsága csökken és a deformációjában természetesen megjelenhet a statikus feszültség által meghatározott nagyságú plasztikus alakváltozás is. Ekkor a fenti kifejezés már nyilvánvalóan nem használható.

#### 1.6.4. A belsőszírlódás és modulus meghatározása a deformáció függvényében

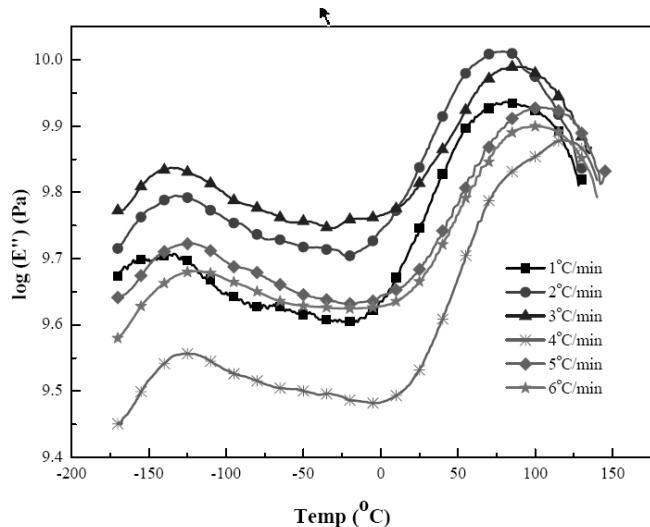
A folyamatosan változó deformációval (vagy terheléssel) végzett mérésekből a belsőszírlódást és a differenciális moduluszt az 1.6.1 és 1.6.2 fejezetekben leírt módszerrel határozzuk meg. Lényeges különbség azonban az, hogy az egyes időablakokban kapott értékeket nem átlagoljuk, hiszen ezek más-más deformációhoz tartoznak.

### 1.7. A polietilén és polipropilén belsőszírlódásának vizsgálata

A polietilén és a polipropilén az iparban legnagyobb mennyiségben felhasznált polimerek. A kémiai szerkezetük igen egyszerű. Ennek ellenére bizonyos fizikai tulajdonságaik pl. a belsőszírlódásuk és dielektrikus jellemzőik anyagszerkezeti okai nem teljesen tisztázottak.



1.16. ábra. A polietilén Young-modulusának változása a hőmérséklet függvényében, különböző felfűtési sebességek mellett



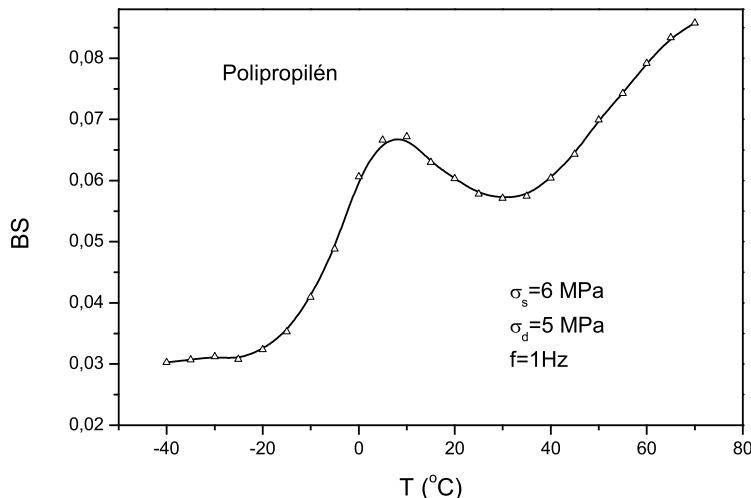
1.17. ábra. A polietilén veszteségi modulusának hőmérséklet függése, különböző felfűtési sebességek mellett

Az 1.16 és 1.17. ábrákon, amelyek 1Hz -es húzó terheléssel végzett mérés eredményei, a polietilén modulusának és belsősírlódásának hőmérsékletfüggését láthatjuk, különböző felfűtési sebességek mellett. Az 1.17. ábrán két BS csúcs látható. Az alacsonyabb hőmérsékleten megfigyelhető csúcshoz tartozó deformációs mechanizmust  $\beta$ -folyamatnak nevezik. Polietilén esetében ez kb. -170 és -100 °C között jelentkezik és az amorf fázisra jellemző. (Az amorf fázis mennyiségenek növekedésével ugyanis nő a BS csúcs magassága.) Részletes vizsgálatok azt mutatják, hogy a csúcs nem Arrhenius-típusú és a polietilén üvegesedési folyamatát jellemzi. A folyamat lényege az, hogy az üvegesedési hőmérséklet alatt a polimerláncok elmozdulása a periodikus feszültség hatására gyakorlatilag zérus, így a folyamat során fellépő veszteség kicsi lesz. Növelte a hőmérsékletet a láncok mozgása egyre nagyobb amplitúdójú lehet, de ehhez még lényegesen hozzájárul a külső feszültség munkája is. Ezért a BS is növekedni fog. Tovább növelte a hőmérsékletet, a láncok a termikus gerjesztés hatására fáziseltolódás nélkül mozdulnak el a feszültség hatására. Így a BS ismét csökkenni fog.

A magasabb hőmérsékleten lévő csúcs nagysága, amelyet az ún.  $\alpha$  folyamat hoz létre, a kristályos fázissal kapcsolatos és annak mennyiségével növekszik. Az  $\alpha$  -csúcs Arrhenius-típusú, termikusan aktivált folyamat révén jön létre. Ebben a hőmérsékleti tartományban az anyag Young-modulusza erősen csökken a hőmérséklet növekedésével, 1.16. ábra, azaz a kristályos fázis deformációja is jelentőssé válik. Folyamatos kristálysodás is megfigyelhető ebben a hőmérsékleti tartományban. Ehhez is a  $-CH_2-$  csoportok forgása szükséges, hiszen a lánc szegmenseinek a rendezetlen amorf fázisból a rendezett kristályos fázisba kell beépülniük. A forgáshoz szükséges energia rendelkezésre áll, hiszen

túl vagyunk az üvegesedési hőmérsékleten. Feltehető tehát, hogy a mechanizmus lényege az, hogy a  $-CH_2$ - egységek mozognak a külső feszültség hatására az amorf és a kristályos fazis között. Az *NMR* mérések a folyamat aktiválási entalpiájára 104 kJ/mol-t jeleznek.

A polipropilén belsősúrlódási görbéin is megfigyelhető minden két csúcs. Az 1.18. ábra a  $\beta$ -csúcsot mutatja, míg az 1.19. ábra a Young-modulusz változását ábrázolja ugyanebben

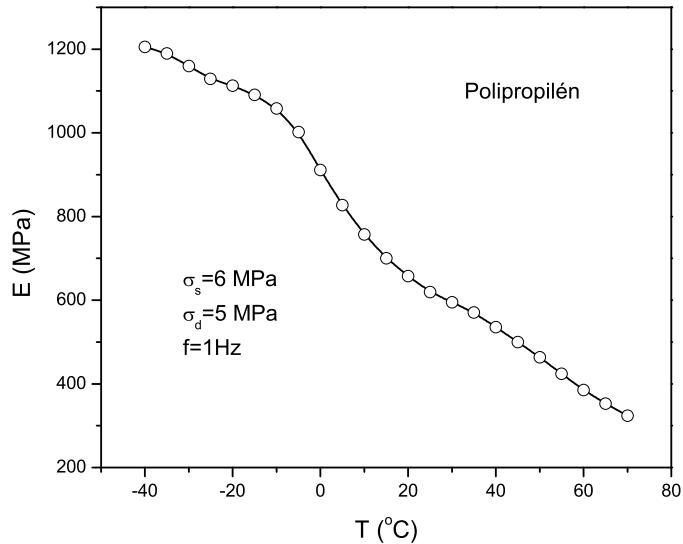


1.18. ábra. A polipropilén belsősúrlódása a hőmérséklet függvényében

a hőmérsékleti tartományban. A mérést 6 MPa nagyságú statikus nyomó terheléssel és 5 MPa amplitúdójú 1Hz-es szinuszos terheléssel végeztük.

## 1.8. Töltött polipropilén belsősúrlódásának vizsgálata

Töltőanyagot tartalmazó polimer esetén a mátrix és a töltőanyag kölcsönhatásából származó esetleges viszkoelasztikus folyamatokat hagyományos belsősúrlódás mérési módszerekkel nehéz kimutatni. Ennek oka az, hogy egy hagyományos *BS* mérésben a dinamikus terhelés olyan kis mértékű, hogy már gyenge mátrix-töltőnyag kölcsönhatás esetén is alig mozdul el egymáshoz képest a mátrix és a töltőanyag határfelülete, így ez veszteséget sem okoz. A mi mérési módszerünk azonban megengedi, hogy a minta sztatikus terhelése megfelelően nagy legyen. Így várható, hogy az elváló felületek „súrlódása” könnyen kimutathatóvá válik. A *BS*-t és Young-moduluszt az egyidejűleg alkalmazott periodikus terhelés alkalmazásával mérjük meg. 10% kálciumkarbonátot tartalmazó polipropilén



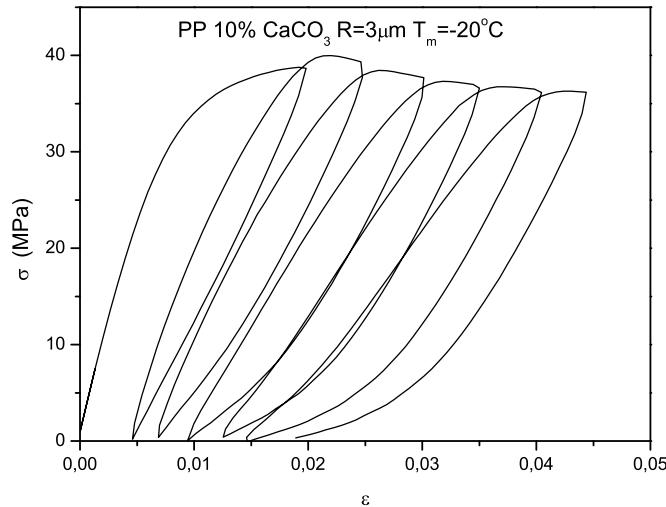
1.19. ábra. A polipropilén Young-modulusza a hőmérséklet függvényében

(PP) minta folyamatosan változó, kvázi-statikus terhelésének függvényében felvett alakítási, *BS* és *Young*-modulusz görbüleit láthatjuk az 1.20 - 1.22. ábrákon. A töltőanyag átlagos szemcsemérete kb.  $R=3\mu m$  volt. A mérést  $-20^{\circ}C$  hőmérsékleten végeztük, amely a polipropilén üvegesedési hőmérséklete alatt van. Ezen a hőmérsékleten a domináns deformációs folyamat várhatóan, a debonding és a repedésképződés lesz. Az 1.20. ábra a minta feszültségét mutatja a deformáció függvényében. A minta kváiszstatikus deformációját az ábrán látható módon lassan növeltük egy maximális értéig, majd addig csökkentettük, míg a feszültség zérussá vált. Ezután újból növeltük a deformációt addig, míg annak nagysága kismértékben meghaladta az előző ciklusban elérte maximumot. Ekkor megfordítva a deformáció irányát a feszültséget ismét zérusra csökkentettük. Ezeket a lépéseket néhányszor megismételtük. A kváiszstatikus deformáció sebességének abszolut értéke

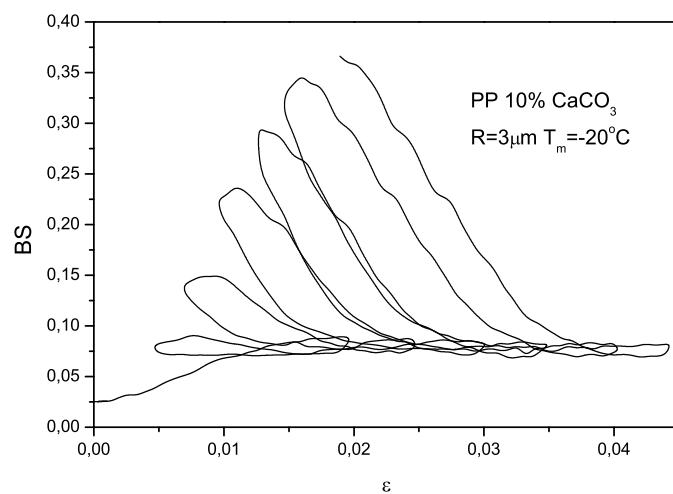
$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{l_0} \frac{\partial l(t)}{\partial t} = \frac{v}{l_0} = 8 \cdot 10^{-5} \left( \frac{1}{s} \right) \quad (1.36)$$

volt, ahol  $l(t)$  a minta pillanatnyi hosszát,  $v$  a minta hosszváltozásának sebességét és  $l_0$  minta kezdeti hosszát jelöli. Az 1.21. ábrán látható, hogy az első ciklusban növelte a minta deformációját a *BS* értéke kb. 0,07 nagyságú lesz. A további ciklusokban csökkentve a deformációt a *BS* meredeken növekedni kezd. Újból növelte a terhelést a *BS* ismét lecsökken kb. 0,07 értékre.

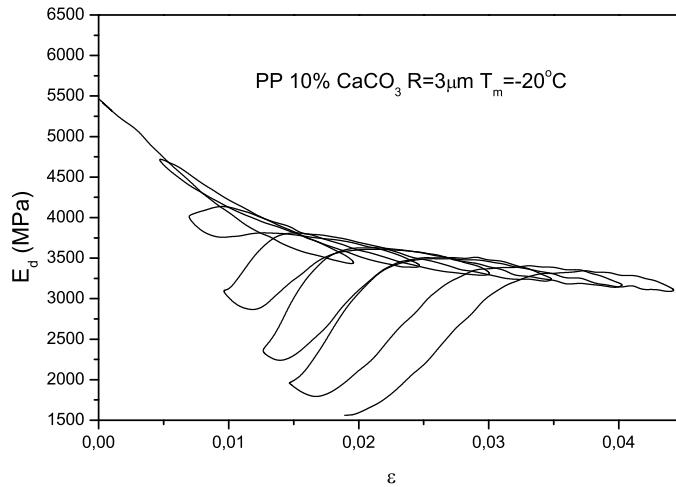
Az 1.22. ábrán megfigyelhető, hogy a minta Young-modulusza is a leterhelésekkel vál-



1.20. ábra. Töltött polipropilén alakítási görbéje



1.21. ábra. Töltött polipropilén belsősúrlódása a deformáció függvényében



1.22. ábra. Töltött polipropilén Young-modulusza a deformáció függvényében

tozik meg drasztikusan. Töltetlen mintákban a fenti jelenségek nem fordulnak elő. Ezek a megfigyelések egységesen azzal magyarázhatók, hogy a mintát az üvegesedési hőmérséklet alatt deformálva, a kvázi-statikus terhelés hatására, a mátrix elválik a töltőanyag felszínétől. Ezeken a helyeken kisméretű üregek keletkeznek, amelyek további repedések kiindulási pontjai is lehetnek. A terhelés növelésével egyre több repedést hozunk létre. A minták modulusza egyre kisebb lesz. A repedések egymással szemben elhelyezkedő felületeit és a töltőanyag és az elvált mátrix felületeit kifeszített láncmolekula kötegek ún. *fibrillák* kötik össze. Ezek mozgóképessége, ha mintában nagyobb feszültség van jelen, igen kicsi. Így a minta belsősúrlódása nem túl nagy. Csökkentve a terhelést a repedések összehúzódnak, a töltőanyag és az elvált mátrix felületek közelednek egymáshoz ennek következtében a *fibrillák* meglazulnak. Így töltőanyag részecskéi alig vesznek részt teherviselésben. Ennek következtében a modulusz jelentősen lecsökken. A szembenálló felületek a periodikus terhelés hatására elmozdulnak egymáshoz képest és a közöttük lévő *fibrillák* mozgása jelentős *BS* növekedést okoz. A folyamat a fel-le terhelés során látthatóan ciklikusan ismétlődik, amely azt sugallja, hogy az elválási folyamat többé-kevésbé reverzibilis.

Ezek alapján a repedések megjelenéséhez szükséges feszültséget a következőképpen határozhatjuk meg. Megterheljük a mintát egy kvázi-statikus feszültséggel, majd ugyanilyen sebességgel leterheljük. Ezt a terhelési ciklust többször megismételjük, minden kicsit nagyobb maximális deformációval. Közben mérjük a minta belsősúrlódását és moduluszát. Ha valamelyik leterhelés során tapasztalható az 1.21 - 1.22. ábrákon megfigyelhető

jelenség, akkor azt mondhatjuk, hogy mintán ebben a terhelési ciklusban fellépő *maximális, kvázi-statikus feszültség* elegendő volt a debonding vagy a repedések kialakulásához.

## 1.9. Mérési feladatok

A laboratóriumi gyakorlat során a két alábbi, lehetséges mérési feladat közül csak az egyiket kell végrehajtani.

### 1. Határozzuk meg egy tiszta polipropilén minta $\beta$ -csúcsához tartozó hőmérsékletet és a csúcs nagyságát.

- a mérést  $-20$  és  $+70$  °C hőmérsékleti tartományban végezzük,
- a hőmérsékletet kb.  $5$  °C-os lépésekkel növeljük. A kezdő hőmérséklet legyen  $-20$  °C,
- minden egyes hőmérsékleten deformáljuk a mintát a kiválasztott statikus és periodikus feszültség összegével  $20\text{-}30$  másodpercig és a számítógéppel rögzítsük az adatokat,
- a kiértékelő program segítségével határozzuk meg a minta belsősúrlódását és Young-moduluszát a hőmérséklet függvényében.

### 2. Kvázi-sztatikus terhelést alkalmazva, vizsgáljuk meg egy töltött polipropilén minta belsősúrlódását és moduluszát.

- a mérést adott részecskeméretű kálciumkarbonáttal töltött polipropilén mintán végezzük,
- a minta hőmérséklete  $-40$  és  $+40$  °C közötti, állandó érték legyen,
- a kvázi-statikus deformációt kb.  $0$  és  $0,05$  között, ciklikusan változtassuk,
- a kvázi-statikus deformáció maximális értéke minden ciklusban az előzőhöz képest kb.  $0,005$ -del legyen nagyobb,
- rögzítsük a mért adatokat és a kiértékelő program segítségével határozzuk meg a minta belsősúrlódását és moduluszát a deformáció függvényében,
- a kapott adatok alapján becsüljük meg a debonding megkezdődéséhez szükséges feszültséget és deformációt.

# Irodalomjegyzék

- [1] Halász László és Zrínyi Miklós: Bevezetés a polimer fizikába, Műszaki Könyvkiadó, Bp., 1989.
- [2] Gert Strobl: The Physics of Polymers, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [3] L.H. Sperling: Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley and Sons, New Jersey, 2006.
- [4] B. Pukánszky and G. Vörös: Mechanism of interfacial interaction in particulate filled composites, Composite Interface, **1**. 411-427 (1993).
- [5] B. Pukánszky, M. van Es, F. H. J. Maurer and G. Vörös: Micro-mechanical deformation in particulate filled thermoplastic: volume strain measurements, J. of Materials Science, **29**. 2350-2358 (1994).
- [6] G. Vörös, E. Fekete, B. Pukánszky: An interphase with changing properties and the mechanism of deformation in particulate filled polymers, J. of Adhesion, **64**. 229-249 1997.

## 2. fejezet

### DINAMIKUS NANO- ÉS MIKROKEMÉNYSÉG MÉRÉSE

(*Nguyen Q. Chinh, Gubicza Jenő*)

#### 2.1. Bevezetés

Az anyagtudománnal foglalkozó kutatók egyik célja, hogy olyan módszereket dolgozzanak ki, melyekkel egyszerűen, gyorsan és anyagtakarékosan vizsgálhatják a szilárd testek mechanikai tulajdonságait. Ilyen eljárás az ún. keménységmérés, amit közel száz éve sikerrel alkalmaznak különböző anyagok keménységének vagy folyáshatárának összehasonlítására. Ez a statikus mérési módszer azonban csak bizonyos méretekben nagyobb minták vizsgálatára alkalmas a viszonylag nagy alkalmazott terhelőről miatt, másrészt nem képes számot adni a vizsgált anyagban lejátszódó dinamikus folyamatokról.

Az anyagtudomány, illetve a technológia fejlődésének következtében egyre több korszerű anyag, mint pl. vékonyrétegek vagy nanométeres szemcseméretű anyagok, kerülnek ipari alkalmazásba. Az ilyen anyagok mechanikai tulajdonságainak vizsgálatára a minták kis mérete miatt sokszor csak a keménységmérés módszere alkalmas, ezért mind a kutatás, mind az alkalmazás szempontjából igen nagy igény van sokkal finomabb pontosságú, dinamikus keménységmérési eljárások kifejlesztésére.

A klasszikus keménységmérésnél adódó problémák megoldására az 1980-as években fejlesztették ki az ún. mélységérzékeny keménységmérést (depth sensing indentation), amit a jellegére utalva most már dinamikus keménységmérésnek is szoktak nevezni. A mérés finom ( $0,1 \text{ mN}$ ) erőszabályozása és nagy pontosságú (nanométeres) mélységi felbontása igen széles anyagskálán teszi lehetővé a mechanikai paraméterek meghatározását. Így a szokásos keménységen kívül, az anyag rugalmas állandói (pl. a Young-modulusz), a törési szívósság, valamint az anyag plasztikus viselkedését (pl. alakítási keményedés, kúszás, diszlokáció-ötvöző kölcsönhatás stb.) leíró paraméterek is meghatározhatók, illetve a változások nyomon követhetők.

## 2.2. A hagyományos (statikus) keménységmérés

A keménységvizsgálat a 20. század elején kifejlesztett módszer, amely sikeresen alkalmazható fémek képlékeny tulajdonságainak egyszerű, anyagtakarékos jellemzésére. A mérés során kemény, jól definiált geometriáljú (gómb, kúp vagy piramis alakú) benyomófejet, meghatározott nagyságú, felületre merőleges erővel a mintába nyomunk. A fej addig hatol az anyagba, amíg lenyomata olyan naggyá nem válik, hogy a felületi nyomás már nem okoz további képlékeny alakváltozást. Ha a minta kemény, akkor kisebb, ha pedig puha, akkor nagyobb nyom keletkezik. A keménységet a mérőfejre ható  $F$  terhelőerő és a mintában keletkezett lenyomat  $A$  felületének hányadosaként definiáljuk [1]. Keményebb anyaghoz tehát nagyobb keménységérték tartozik.

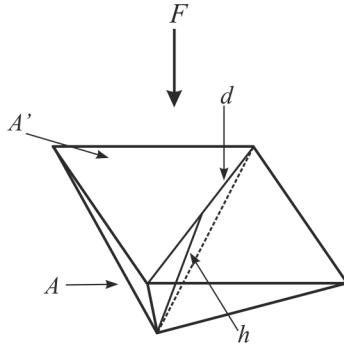
### 2.2.1. A Vickers-keménységmérés

A keménység értéke nagymértékben függ a használt mérőfej geometriájától, kisebb mértékben annak anyagától. Az anyagtudományi vizsgálatokban a Vickers-módszer a legelterjedtebb. A Vickers-féle keménységmérésnél használt mérőfej tetragonális gyémántpiramis (lásd az 1. ábrát), amely jellegzetes négyzet alakú lenyomatokat hagy az anyagban. A négyzet alaplapú piramis csúcsába futó négy él közül a szemköztiak által bezárt szög 148,07, míg piramis szemközti lapjai által bezárt szög 135,95. A Vickers-keménységet definíció szerint a terhelőerő ( $F$ ) és a megterhelt fej alatti érintkezési felület ( $A$ ) hányadosaként számítjuk. A mérőfej alatti érintkezési felület kiszámítható a fej kiemelése után megfigyelhető négyzet alakú lenyomatot  $d$  átlójából 2.1 ábra, amelyet mikroszkóppal határozhatunk meg. A Vickers-keménység ( $HV$ ) definíciója a fentiek alapján:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{F \cdot 2\sin\frac{135,95^\circ}{2}}{d^2} = 1,8544 \frac{F}{d^2}. \quad (2.1)$$

Megjegyezzük, hogy a Vickers-fej előállításakor előfordul, hogy a gyémántpiramis négy éle nem egy pontban találkozik, ami nagyon kis terhelések esetén szisztematikus hibát okozhat a keménységmérésben. Ennek a kiküszöbölésére készítették el a Berkovich-fejet, amely tetraéder alakú, így három éle van, amelyek biztosan egy pontban találkoznak. A Berkovich-fej háromszög alakú lenyomatot hagy az anyagban, amelynél a terület–benyomódási mélység arány megegyezik a Vickers-fejével.

A kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy a fej kiemelése közben a nyom mélysége csökken, de a fej alatti érintkezési felület vízszintes vetülete nem változik, így az jó közelítéssel megegyezik a maradó négyzet alakú nyom területével ( $A' = d^2/2$ ). Következésképpen a megterhelt fej alatti átlagos érintkezési nyomás kiszámítható a terhelőerő és a maradó nyom területének hányadosaként ( $p = F/A'$ ). Az (2.1) kifejezésből következik, hogy  $A'/A = 0,927$ , így a Vickers keménység és a fej alatti átlagos érintkezési nyomás között fennáll a következő kapcsolat:



2.1. ábra. A Vickers-fej mintába merülő részének sematikus rajza

$$HV = 0,927p, \quad (2.2)$$

azaz  $HV$  az átlagos érintkezési nyomással azonos fizikai tartalommal bír. Gyakran az átlagos érintkezési nyomást nevezik keménységnek, amelyet csak  $H$ -val jelölnek.

Azokat a fémeket, amelyek deformációja során az alakításhoz szükséges feszültség nem változik a deformáció növekedésével, nem keményedő fémeknek nevezzük. Nem keményedő fémek esetében egyszerű lineáris kapcsolat áll fenn a Vickers-piramissal mért átlagos érintkezési nyomás és a minta  $\sigma$  folyásfeszültsége között [1]:

$$p \approx 3,3\sigma. \quad (2.3)$$

A kapcsolat a terhelés nagyságától függetlenül érvényes. A terhelésfüggetlenség egyik oka az, hogy a gyémántpiramis hegyes csúcsa szinte pontszerű, így alatta a nyomás már kisebb terhelések esetén is elég nagy ahhoz, hogy a fej körül az anyag plasztikusan deformálódjék. A másik ok, hogy tetszőleges terhelésnél a fej alatti benyomódás alakja hasonló, ezért a piramis egyensúlyba kerülése után az átlagos érintkezési nyomás értéke független a terhelés nagyságától. Nagyon kis terhelések esetén, ahol a piramis csúcsa már nem tekinthető pontszerűnek, a terhelésfüggetlenség nem áll fenn!

Nem keményedő fémekre a Vickers-keménység és a folyásfeszültség közötti kapcsolat 2.2 és 2.3 alapján a következő alakú [1, 2]:

$$HV \approx 3\sigma. \quad (2.4)$$

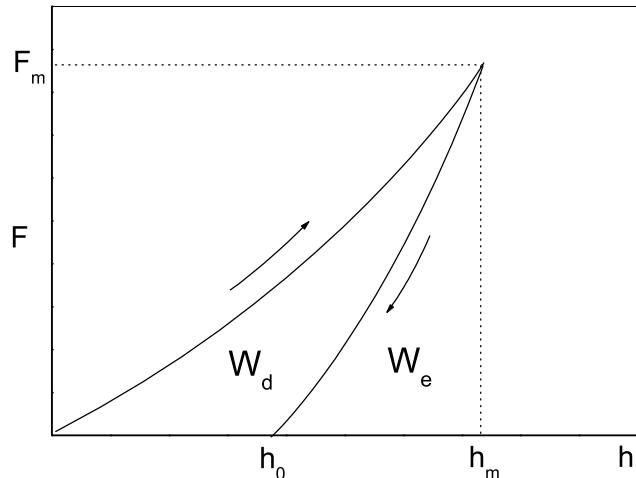
Azokat a fémeket, amelyek képlékeny alakításához szükséges feszültség növekszik a deformáció előrehaladtával, keményedő fémeknek nevezzük. Az alakítási keményedés elősődleges oka, hogy a deformáció során a különböző csúszósíkokon keletkező diszlokációk akadályozzák egymás mozgását. Ha a Vickers-keménységmérést keményedő fémeken végezzük el, azt tapasztaljuk, hogy a keménységmérés kb. 8%-os képlékeny deformációnak felel meg. Ez azt jelenti, hogy ha egy előzetesen  $\varepsilon_0$  képlékeny deformációig alakított fém

Vickers-keménységet megmérjük, akkor az adott fém összenyomási feszültség-deformáció görbéjén az  $(\varepsilon_0 + 0,08)$  deformációhoz tartozó  $\sigma$  folyásfeszültség és a  $HV$  keménység között áll fenn a 2.4 összefüggés [1].

A statikus Vickers-keménységmérés a gyakorlatban különböző anyagok szilárdságának összehasonlítására széles körben elterjedt, hiszen kényelmes és roncsolásmentes vizsgálati módszer. A jellege miatt azonban ez a mérési eljárás az anyagokban lejátszódó dinamikus folyamatok nyomon követésére nem alkalmas.

### 2.3. A mélységérzékeny (dinamikus) keménységmérés

A fentiekben említett hiányosság kiküszöbölése céljából fejlesztették ki az ún. mélységérzékeny (vagy dinamikus) keménységmérési módszert (*depth sensing indentation – DSI*). Meghagyva a hagyományos keménységmérés előnyeit (egyszerűség, anyagtakarékkosság), ez az eljárás az anyag mechanikai tulajdonságainak dinamikus jellemzésére is alkalmas. A számítógép által vezérelt mérőberendezés a mérés során a mérőfejet állandó benyomódási vagy terhelési sebességgel a minta síkra polírozott felületébe nyomja, majd ugyanakkor sebességgel kiemeli. A mérés alatt a gép folyamatosan méri a terhelőrőt ( $F$ ) a benyomódási mélység ( $h$ ) függvényében, és felrajzolja az ún. benyomódási  $F - h$  görbüét. A 2.2 ábra egy sematikus benyomódási görbét mutat.



2.2. ábra. A mélységérzékeny keménységmérés erő – benyomódási mélység görbéje

A mérés első, ún. terhelési szakaszán az erő folyamatosan növekszik a benyomó-

dási mélység növekedésével, miközben a fej alatt az anyag képlékenyen és rugalmasan deformálódik. Az előre beállított maximális terhelőrő ( $F_m$ ) elérése után a fej állandó sebességgel kiemelkedik az anyagból. Ezen az ún. tehermentesítési szakaszon mért  $F - h$  görbe alakjából az anyagban levő rugalmas feszültségek változására következtethetünk. A tehermentesítési szakaszban miközben a terhelőrő  $F_m$ -ről nullára, a mélység a  $h_m$  maximumról a maradó  $h_0$  értékre csökken. A benyomófej geometriájának ismeretében a benyomódási mélységből az érintkezési feltület és így a keménység értéke is kiszámítható.

A mélységérzékeny keménységmérés előnyei a hagyományos keménységméréssel szemben, hogy 1) nagyon kemény anyagok ill. vékonyrétegek esetén nincs szükség a kis méretű nyom mikroszkópos vizsgálatára; 2) a felületre merőleges irányban a keménység változása a benyomódási görbéből egyszerűen vizsgálható; 3) a tehermentesítési görbe segítségével az anyag rugalmas tulajdonságaira is következtethetünk; 4) a terhelési (vagy benyomódási) sebesség, amelynek jelentős hatása van a keménységre, a mérés során megválasztható; 5) a fej kiemelése után nemcsak az ún. statikus keménység mérhető, hanem terhelés alatt, a deformáció közben bekövetkező keménységváltozás is vizsgálható, és ez az amit dinamikus keménységvizsgálatnak nevezünk.

A mélységérzékeny keménységmérés során a keménységnymen mérétekének meghatározásakor a nagy hibát adó optikai nyomleolvasást elektronikus mélységméréssel helyettesítjük. Vickers-fej esetén, tökéletes nyomgeometriát feltételezve, egyszerű geometriai összefüggés alapján a nyomátló és a benyomódási mélység közötti kapcsolat közelítőleg:

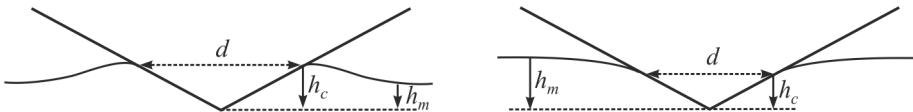
$$d = 7h. \quad (2.5)$$

Ennek felhasználásával, a mélységérzékeny keménységméréssel kétféle keménységszám is megadható. Az egyik a pillanatnyi erő és a terhelési görbén hozzáartozó benyomódási mélység felhasználásával kapható (ez a dinamikus keménység, amely a mérés során változik). A másik a maximális erőből és a maradó nyommélységből ( $h_0$ ) számítható az (2.1) kifejezésből származtatott alábbi képlet alapján:

$$HV = 1,8544 \frac{F}{49h^2}. \quad (2.6)$$

Ez a statikus keménység értéke. Képlékeny fémek esetén, ahol a heges fej miatt a rugalmas deformáció elhanyagolható a plasztikus deformációhoz képest, a maximális erőhöz tartozó dinamikus és a statikus keménységszámok csak kevessé térnek el a hagyományosan meghatározott keménységtől. Az eltérés oka, hogy a nyom szélénél a képlékenyen deformált anyag kitüremkedik, így a tehermentesítés után mért  $d$  nyomátló nagyobb, mint  $7h_m$  (lásd a 2.3.a ábrát, ahol az érintkezési felületnek megfelelő mélységet  $h_c$ -vel jelöltük). Képlékenyen nehezen alakítható anyagok esetén (pl. üvegek, kerámiák) a megterhelt fej szélénél az anyag rugalmas lehajlása miatt  $7h_m$  nagyobb, mint a tehermentesítés után optikailag mérhető nyomátló (2.3.b ábra), így a maximális mélységből a (2.6) egyenlet alapján számított keménység kisebb, mint a hagyományos érték. A rugalmas relaxáció során a nyommélység jelentősen csökken, a nyomátló azonban szinte alig

változik. Ezért  $7h_o$  kisebb, mint a maradó nyom átlója, azaz a  $h_0$  nyommélységből számított keménység nagyobb, mint a hagyományosan mért érték, hiszen azt a  $d$  nyomátlóból határozzuk meg (2.3.b ábra). Így az anyagok többségénél a hagyományos keménységet sem  $h_m$ , sem  $h_o$  (2.6)-ba való helyettesítése nem adja vissza. A 3.1. pontban foglalkozunk azzal, hogyan lehet a hagyományos keménységet pontosabban meghatározni a benyomódási görbéből.



2.3. ábra. A Vickers-nyom körüli anyag deformációja a) képlékeny fémek és b) plasztkusan nehezen alakítható anyagok esetén. A maximális érintkezési felületnek megfelelő benyomódási mélység:  $h_c$ .

A mélységérzékeny keménységmérés során az  $F(h)$  görbe (2.2 ábra) lehetővé teszi, hogy a benyomódás folyamatát energetikailag is jellemizzük [3]-[5]. A terhelési görbe alatti terület megegyezik azzal a teljes  $W_t$  munkával, amelyet a maximális mélység elérésig arra fordítunk, hogy az anyagot rugalmasan és képlékenyen deformáljuk, tömörítsük (pl. porózus anyagok esetén), illetve repedésekkel hozzunk létre benne. Ennek egy részét a tehermentesítés során az anyag rugalmas relaxációja révén visszakapjuk. Ez a  $W_e$  rugalmas munka a tehermentesítési görbe alatti terüettel egyezik meg. A teljes és a rugalmas munka különbsége adja a benyomódási ciklus során disszipálódott  $W_d$  energiát.

### 2.3.1. A keménység és a Young-modulusz meghatározása a benyomódási görbéből

A mélységérzékeny Vickers-keménységmérés tehermentesítési szakaszán az alakváltozás teljesen rugalmas. Ezt az is bizonyítja, hogy ha a tehermentesítés után újra az anyagba nyomjuk a fejet, akkor az új terhelési görbe, a korábbi maximális erő elérésig, megegyezik az előző tehermentesítési görbével. A Vickers- vagy Berkovich-fej maradó nyomba történő rugalmas benyomódásának leírása nehéz feladat, de az alakváltozás jól közelíthető más, forgásszimmetrikus benyomófejek rugalmas félterébe történő benyomódásával [6]. A forgásszimmetrikus fejek egy részénél a rugalmas félterre történő benyomás során a terhelés és a rugalmas benyomódási mélység ( $h_r$ ) közötti kapcsolatot hatványfüggvény írja le:

$$F = \alpha h_r^m, \quad (2.7)$$

ahol  $\alpha$  a fejre és az anyagra,  $m$  csak a fejre jellemző állandó. Síkvégű hengeres fejre  $m = 1$ , kúpra  $m = 2$ , forgásparaboloidra és kis benyomódási mélységgel gömbre  $m = 1,5$ . Oliver és Pharr [3, 8] a tehermentesítési görbét a legkülönbözőbb anyagok esetén sikeresen írta le

hatványfüggvényel, amelynek kitevője a vizsgált anyagtól függően 1,25 és 1,51 között volt. Mivel a kísérletileg kapott hatványkitevő közel van a paraboloid fejre jellemző 1,5-höz, ezért a Vickers- ill. Berkovich-fejjel történő benyomódás újraterhelési szakasz, és az ezzel megegyező tehermentesítési szakasz is, közelíthető egy paraboloid alakú fej rugalmas benyomódásával.

Paraboloid alakú fej esetén az  $F_m$  maximális erőhöz tartozó  $h_c$  érintkezési mélység megkapható, ha képezzük a  $h_m$  maximális mélység és az érintkezési felület szélénél  $h_s$  rugalmas lehajlása közötti különbséget [8] (2.4 ábra):

$$h_c = h_m - h_s = h_m - \delta \frac{F_m}{S}. \quad (2.8)$$

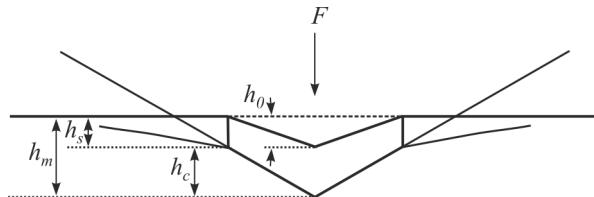
ahol  $\delta = 0,75$  és  $S = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{h_m}$  a tehermentesítési görbe meredeksége a maximális benyomódási mélységnél. A Vickers- vagy a Berkovich-fej geometriájának ismeretében az érintkezési mélységből a maximális terheléshez tartozó  $A$  érintkezési vetületi terület optikai nyomátló mérés nélkül meghatározható:

$$A = 24,5 h_c^2. \quad (2.9)$$

A (2.8) összefüggést felhasználva a fej alatti átlagos érintkezési nyomás (keménység) a benyomódási paraméterekből a következő kifejezéssel számítható:

$$H = \frac{F_m}{A} = \frac{F_m}{24,5 h_c^2}. \quad (2.10)$$

Mivel a rugalmas relaxáció során a keménységnyom csak sekélyedik, de átlójának hossza nem változik (2.4 ábra), ezért a maradó nyomból meghatározott keménység jó közelítéssel megegyezik a (2.10)-ben megadott nyomással.



2.4. ábra. Az anyag rugalmas lehajlása a Vickers-fej alatt

Oliver és Pharr megmutatta [8], hogy tetszőleges alakú, tökéletesen merev forgás-szimmetrikus fej rugalmas benyomódása esetén igaz az  $S$  rugalmas merevség és az  $A$  érintkezési felület között a következő összefüggés:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}. \quad (2.11)$$

A (2.11) kifejezésben  $E_r$  a minta ún. redukált modulusza ( $E_r = E/(1-\nu^2)$ , ahol  $E$  a minta Young-modulusza,  $\nu$  pedig a Poisson-szám). A (2.11) összefüggés átalakításával adódik, hogy a minta redukált modulusza a maximális erőből, a maximális benyomódási mélységből és a tehermentesítési görbe maximális erőhöz tartozó meredekségből meghatározható:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A}}, \quad (2.12)$$

ahol a  $\beta$  konstans értékével vesszük figyelembe a fej lenyomatának alakját. Forgásszimmetrikus fejre  $\beta = 1$ , Berkovich-fej esetén  $\beta = 1,034$  és Vickers-fej esetén  $\beta = 1,012$ .

<b>Anyag</b>	<b>Poisson szám</b>
<i>Al</i>	0,35
<i>Cu</i>	0,35
<i>Ag</i>	0,35
<i>Au</i>	0,39
<i>Ni</i>	0,30
<i>Pb</i>	0,33
<i>Fe</i>	0,28
<i>Si</i>	0,22
<i>Ge</i>	0,20
<i>Mg</i>	0,32
<i>Ti</i>	0,33
$\alpha$ - <i>Zr</i>	0,35
$\alpha$ - <i>SiO</i> <sub>2</sub>	0,09
$\alpha$ - <i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	0,24

1. táblázat. Néhány anyag Poisson-száma

A minta Poisson-számának értékét ismerve vagy feltételezve, a Young-modulusz kiszámítható. Általában  $0 < \nu < 0,5$ , így  $\nu$  értékére a (2.12) összefüggés kevessé érzékeny. Néhány gyakran előforduló anyag Poisson-számát tartalmazza az 1. táblázat. A valóságban a benyomófej nem tökéletesen merev, így a terhelés hatására kis mértékben rugalmasan összenyomódik. Ennek következtében a benyomódási görbéből meghatározott  $E_r$  redukált modulusz nemcsak a minta, hanem a fej rugalmas állandóitól is függ. A redukált moduluszból a minta Young-modulusza a fej rugalmas állandóinak és a minta Poisson-számának ismeretében a következő összefüggés segítségével határozható meg:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (2.13)$$

ahol  $E_i$  a benyomófej Young-modulusza,  $\nu_i$  a Poisson-száma. A leggyakrabban használt gyémánt alapanyagú benyomófej esetén  $E_i = 1070 \text{ GPa}$  és  $\nu_i = 0,17$ .

### 2.3.2. A törési szívósság meghatározása dinamikus keménység-méréssel

A rideg kerámiaanyagok esetében a szakítószilárdságot nem tekintik a törés jellemző anyagi paraméternek, mert függ a mintában található repedések hosszaitól is [9]. A Griffith–Irwin-törésmechanika alapján, az ún  $K_{IC}$  törési szívósságot használják az anyag repedésnövekedéssel szembeni ellenállásának jellemzésére [10]. A törési szívósság hagyományos meghatározási módja a fárasztásos vizsgálat, melyhez szabványos alakú próbatest és bemetszés szükséges. Ez az eljárás bonyolultsága és a viszonylag nagy anyagszükséglete miatt sok esetben, pl. anyagfejlesztésnél nehezen alkalmazható.

A benyomódás hatására a mintában kialakuló rugalmas nyújtófeszültségek miatt a rideg anyagok (üvegek, kerámiák) a nagyobb terhelésekkel végzett keménységméréskor, a Vickers- vagy Berkovich-nyom környezetében berepedeznek. Ezek a repedések lehetősséget adnak arra, hogy az egyszerű és anyagtakarékos keménységméréssel az anyag törési szívósságát meghatározzuk.

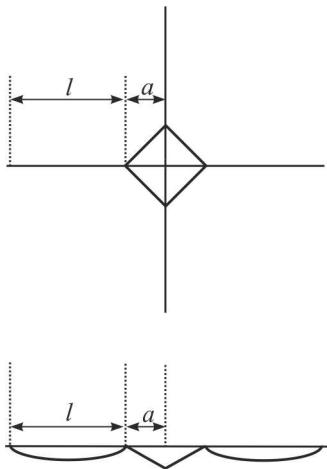
A Palmqvist-repedés az egyik legfontosabb repedés a Vickers-nyom körül. Ez a repedés általában a Vickers-nyom sarkából indul ki és a minta felszínén a nyom átlójának egyenesébe esik. A repedés a felületre merőlegesen helyezkedik el és csak kis mélységgel hatol az anyag belséjébe (2.5 ábra). A 2.6 ábra egy üveg minta felületén elhelyezkedő Vickers-nyomot és a körülötte kialakult repedéseket mutatja. Niihara és munkatársai [11] úgy találták, hogy Palmqvist-repedések esetén a törési szívósság a következő összefüggéssel adható meg:

$$K_{IC} = 0,0193 \cdot l^{-1/2} HVa \left( \frac{E}{HV} \right)^{2/5}, \quad (2.14)$$

ahol  $l$  a repedés hossza,  $a$  a Vickers-nyom félátlója (2.5 ábra). A dinamikus keménységmérés során kapott terhelés-mélység görbéből  $E$ ,  $HV$  és  $a$  meghatározhatók, míg a nyom optikai vizsgálatával megkapjuk  $l$  értékét, így a  $K_{IC}$  (2.10) segítségével kiszámítható.

## 2.4. A dinamikus keménységmérés alkalmazása ötvözletek mechanikai tulajdonságainak vizsgálatában

A fent ismertetett dinamikus keménységmérés alkalmazásaként a mérési feladatok között szerepel az ötvöző atomok szerepének vizsgálata a mechanikai tulajdonságaira, mint pl.



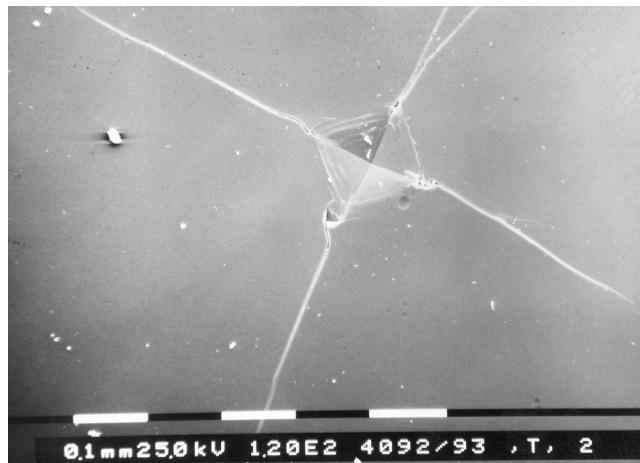
2.5. ábra. A Vickers-nyom körüli Palmquist-repedés felül- és oldalnézetben

keménységére, rugalmas állandóira, illetve a plasztikus deformáció mechanizmusaira. Az ilyen hatásokra vonatkozó kiegészítő anyagot a következőkben röviden ismertetjük.

#### 2.4.1. Diszlokáció-ötvöző kölcsönhatás globális hatása: szilárdoldatos keményedés

Ötvöző, vagyis idegen atomok hozzáadása rendkívül széles skálán képes megváltoztatni a fémek mechanikai tulajdonságait. Az idegen atomok az alapfémmel szilárdfázisú oldatot képezve általában megnövelik a képlékeny alakváltozás megindulásához szükséges feszültséget, a folyáshatárt. Ebben az esetben a szilárdoldatos keményedésről beszélünk, amelyet a diszlokációk és az ötvöző (oldott) atomok kölcsönhatása okoz. Az ilyen kölcsönhatásban a rugalmas kölcsönhatás dominál. Ez a kölcsönhatás az ötvözök és a mátrixatomok méretkülönbségéből (mérethatás), valamint a rugalmas állandóik különbözőségeből (moduluszhatás) származik.

Az oldott atom, akárcsak a diszlokáció, hiba a rácsban, amely az alapfém mátrixában torzulásokat okoz. A rácspontban ülve a nagyobb atomok a szomszédos atomokat kifelé feszítik, míg a kisebb idegen atomokra a szomszédos atomok ráhúzódnak. Ugyancsak erőteljes torzulásokat okozhat, ha egy idegen atom rácsközi (interstíciós) helyzetben van. Tehát, az oldott atomokhoz ugyanúgy rendelhető valamekkora feszültségtér, mint a diszlokációkhöz. A kétféle rácshiba, a diszlokációk és az oldott atomok, feszültségtéreiken keresztül hatnak kölcsön egymással. Az egyszerűség kedvéért tekintsünk egy nyugvó, végtelen hosszú,  $b$  Burgers-vektorú egyenes eldiszlokációt a  $V_m$  atomtérfogattal jellemezhető mátrixban, és az  $(r, \vartheta)$  síkbeli polárkoordinátájú pontba helyezzünk el egy  $V_o$  térfogatú, gömbszerű ötvöző atomot (2.7 ábra). Feltételezve azt, hogy az ötvöző és mátrix anyagának térfogati rugalmassági állandói megegyeznek, Cottrell és Bilby [12]-[16]

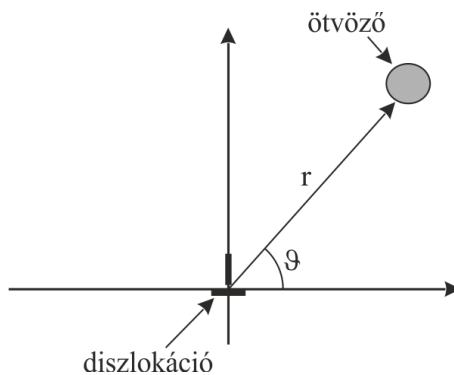


2.6. ábra. Üvegen a Vickers-nyom, és a körülötte kialakult repedések pástázó elektromikroszkópos képe.

kiszámította, hogy az éldiszlokáció és az oldott atomok között az

$$E_k = \frac{\mu}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} b \Delta V \frac{\sin \vartheta}{r} \quad (2.15)$$

nagyságú kölcsönhatási energia adódik, ahol  $\Delta V = V_o - V_m$ , az ötvöző és mátrix-atomok méretkülönbsége,  $\mu$  és  $\nu$  a mátrix nyírási modulusza, illetve Poisson-száma. A (2.15) kifejezés szerint az éldiszlokáció és ötvöző atomok között minden vonzó kölcsönhatás létezik. Ugyanis, kimutatható, hogy ha az oldott atomok mérete nagyobb az alapmátrix atomjainak méreténél ( $\Delta V > 0$ ), akkor az ötvözök a diszlokációk kitágult zónájában ( $\pi < \vartheta < 2\pi$ ,  $\sin \vartheta < 0$ ) lesznek minimális energiájú helyzetben, míg ha kisebbek ( $\Delta V < 0$ ), akkor a összenyomott zónában ( $0 < \vartheta < \pi$ ,  $\sin \vartheta > 0$ ) gyűlnek össze.



2.7. ábra. A diszlokáció-ötvöző kölcsönhatása [12]

A vonzó kölcsönhatás következtében elég magas hőmérsékleten az anyagban talál-

ható vakanciák segítségével irányított diffúzió indul meg, melynek eredményeképpen a diszlokációk körül ötvöző atomok felhője, ún. Cottrell-felhő [14] alakul ki. Ha az ötvözök diffúziójának sebessége elég nagy ahhoz, hogy a diszlokáció mozgását követni tudják, a mozgó felhő elegendő mértékben kiterjedve jelentősen megakadályozhatja a diszlokáció további mozgását. Ez az ún. blokkolás jelensége. Ekkor csak további feszültségnövelés hatására képes a diszlokáció az ötvöző-felhőből szabadulni. Képlékeny deformáció során a diszlokáció-ötvöző kölcsönhatás dinamikus hatásaként felléphet az ún. plasztikus instabilitás jelensége, melynek a mechanizmusát a következő pontban ismertetjük.

Alacsonyabb hőmérsékleten, ha az ötvöző atomok diffúziós sebessége nem túl nagy, a kis mozgékonyságuk miatt befagyottnak tekinthetők. Ekkor a diszlokációk mozgását a nem mozgó oldott atomok feszültségtére fékezi. Ezt nevezik súrlódásos esetnek. A képlékeny alakváltozás megindításához egy kellően nagy kritikus külső feszültségre van szükség, amely ebből a vonzó feszültségtérből képes a diszlokációt kimozdítani.

A szilárdoldatos keményedés mechanizmusára vonatkozóan alapvetően kétféle modellt dolgoztak ki. Mindkét leírás arra kereste a választ, hogy miként függ a diszlokáció mozgásának beindulásához szükséges, a csúszósíkban ható  $\tau_c$  kritikus csúsztatófeszültség az ötvöző atomok  $c$  koncentrációjától. Igen kis ötvözötartalom (híg szilárdoldat) esetén az ötvözök átlagos távolsága olyan nagy lehet, hogy a diszlokációvonval kicsiny hajlatok révén követi az egyes ötvözöket, amelyekkel közvetlen érintkezésbe kerülve a diszlokációra rögzítő hatást gyakorolnak. A Fleischer és Friedel által kidolgozott elmélet [17]-[19] szerint a diszlokációk mozgását akadályozó oldott atomok egyenként lépnek kölcsönhatásba a mozgó diszlokációkkal, és mint pontszerű, elszigetelt akadályok fejtik ki hatásukat. Kiszámították, hogy az oldott atomok által a tiszta mátrixhoz képest okozott többlet kritikus csúsztató feszültség az oldott atom koncentráció gyökével arányosan növekszik. Így, e modell szerint a

$$\tau_p = \tau_o + Bc^{1/2} \quad (2.16)$$

félempirikus kifejezés adja a kritikus csúsztatófeszültség oldott koncentráció-függését, ahol  $\tau_0$  a tiszta mátrix kritikus csúsztatófeszültsége és  $B$  egy anyagi állandó.

Ez a modell bizonyosan csak akkor adhat jó eredményt, ha a diszlokációvonval érinti mindegyik idegen atomot, amely a diszlokációvonval mentén helyezkedik el, vagyis csak egészen híg oldatok esetén. Ha ez nem áll fenn, akkor figyelembe kell venni a sok ötvözőatom-diszlokáció kölcsönhatást.

Ebben az esetben Mott, Nabarro és Labusch [19, 21, 22] által fejlesztett modell szerint a diszlokáció a körülötte statisztikusan elhelyezkedő ötvöző atomok hosszú hatótávolságú feszültségterében helyezkedik el, amely a diszlokáció két oldalán ellentétes irányú erőket fejt ki. Ha a kristályra külső erő nem hat, akkor ezek az erők kiegyenlítik egymást, és a diszlokáció egyensúlyban marad. Külső feszültség hatására a diszlokáció kimozdul ezen lokálisan stabil egyensúlyi helyzetből, így az oldott atomok által a diszlokációra ható erők eredője most már ellentétes lesz a külső erővel, ami a diszlokációmozgás akadályozá-

sát eredményezi. A statisztikusan elhelyezkedő ötvöző atomok vonzó hatásának térbeli átlagát figyelembe véve ez az elképzelés a kritikus csúsztatófeszültség növekedésére a következő összefüggést adja meg:

$$\tau_p = \tau_o + B^* c^{2/3} \quad (2.17)$$

ahol  $B^*$  az előzőtől különböző anyagi állandó.

#### 2.4.2. Diszlokáció-ötvöző kölcsönhatás dinamikus hatása: plazmatiskus instabilitás

Röviden nézzük meg, hogy a képlékeny deformáció során milyen hatása lehet a diszlokáció-ötvöző kölcsönhatásnak abban az esetben, ha minden a diszlokációk mozgékonyisége, minden az oldott atomok diffúziós sebessége kellően nagy.

A diszlokációk és az ötvöző atomok közötti kölcsönhatás ismeretében számításokat végezhetünk arra vonatkozólag, hogyan változik meg a névlegesen  $c_o$  koncentrációjú ötvözök homogén eloszlása a nyugvó diszlokáció körül. A (2.15) kifejezéssel megadott kölcsönhatási energiával jellemzhető potenciáltérben mozgó részecskékre megoldva a diffúziós egyenletet, stacionárius esetben az ötvöző atomok koncentrációjára a

$$c(r) = c_o \exp\left(\frac{-E_k(r)}{kT}\right) \quad (2.18)$$

megoldást kapjuk, ahol  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $k$  pedig a Boltzmann- állandó.

Mozgó diszlokáció esetén a diffúziós egyenletet kiegészítve egy látszólagos  $j = -cv$  részecskeárammal, a  $v$  sebességgel mozgó diszlokáció körül kialakuló ötvöző-eloszlás is kiszámítható. A  $c_v(r)$  eloszlás ismeretében pedig meghatározható az ötvöző atomok által a mozgó diszlokációra ható fékezőerő nagysága a diszlokáció  $v$  sebességének függvényében. Elméleti számítások azt mutatják, hogy egy eldiszlokáció  $v$  sebességű egyenletes mozgatásához szükséges  $\tau$  nyíró feszültség kis  $v$  sebességeknél lineárisan

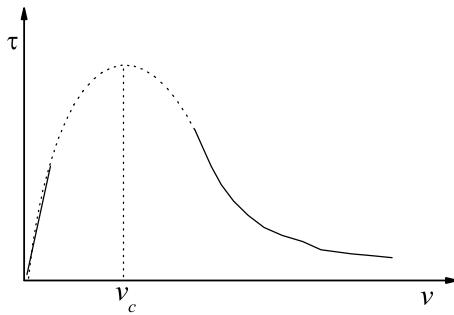
$$\tau \propto v,$$

míg nagy sebességek esetén fordított arányban

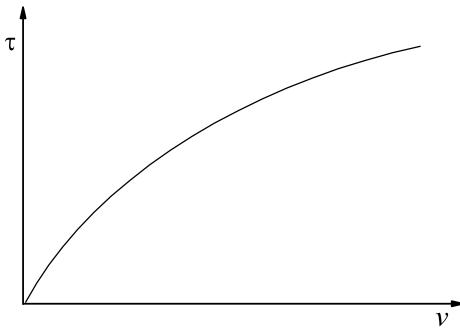
$$\tau \propto 1/v$$

függ a sebességtől. A 2.8 ábra sematikusan mutatja az elméleti  $\tau - v$  összefüggést, mely szerint egy kritikus  $v_c$  sebességnél maximuma van az ötvözök által kifejtett fékezőerőnek.

A  $\tau - v$  összefüggés kvalitatívan úgy értelmezhető, hogy kis sebességnél növekvő erő kell a Cottrell-felhő atomjainak növekvő sebességű mozgatásához, azonban egy bizonyos sebesség fölött az ötvöző atomok már nem képesek diffundálással követni a diszlokációt, így kisebb feszültség is elegendő a diszlokáció növekvő sebességű mozgatásához.



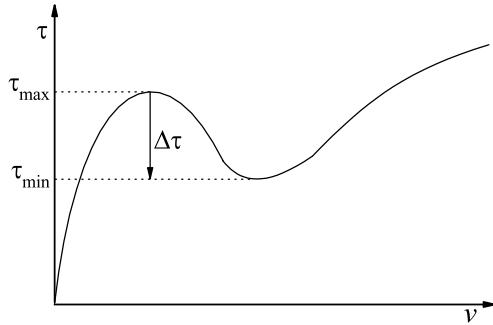
2.8. ábra. Diszlokáció-ötvöző kölcsönhatásból származó fékező feszültség a diszlokáció sebességében [12].



2.9. ábra. Diszlokáció-diszlokáció kölcsönhatásból származó fékező feszültség [12]

A fent vázolt szilárdságnövelő ötvöző-diszlokáció kölcsönhatások mellett a képlékeny deformáció során számolunk kell azzal is, hogy az egyes diszlokáció mozgását a többi diszlokáció kölcsönhatásuk és/vagy egymás átmetszése révén jelentősen akadályozza rugalmas feszültségtípusain keresztül. A külső feszültség nem mindenkor előre megadott, így azok ideiglenesen rögzítődnek. Megmutatható, hogy egy tiszta fémben mozgó diszlokáció átlagos  $v$  sebessége és a  $\tau$  csúsztatófeszültség között logaritmikus függvénykapcsolat áll fenn, monoton növekvő fékezőerőt adva (2.9 ábra).

Olyan anyagokban, amelyekben ötvöző atomok is kellő számban vannak, mind a két hatás (diszlokáció-diszlokáció, illetve diszlokáció-ötvöző kölcsönhatás) együttesen léphet fel, és eredményezhet egy olyan fékezőfeszültség-diszlokációs sebesség ( $\tau - v$ ) kapcsolatot, amit a 2.10 ábra sematikusan mutat. Eszerint a  $\tau - v$  függvénynek egy lokális maximuma és egy lokális minimuma van, és így három tartományra osztható. Növekvő sebesség függvényében a nagy sebességeknél lényegében a diszlokáció-átvágási mechanizmusoknak (diszlokáció-diszlokáció kölcsönhatásnak), míg alacsony sebességeknél a Cottrell-



2.10. ábra. A Diszlokáció-diszlokáció és diszlokáció-ötvöző kölcsönhatások együttes hatása a mozgó diszlokációra [12]

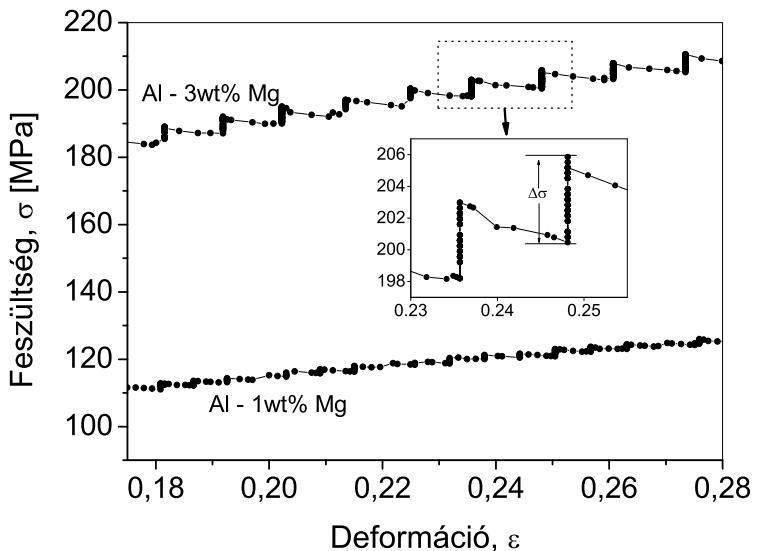
felhő fékező hatásának (diszlokáció-ötvöző kölcsönhatásnak) megfelelően a diszlokáció egyenletes mozgatásához növekvő külső feszültségre van szükség. A görbe középső szakaszában azonban, a nagyobb sebesség eléréséhez egyre kisebb feszültség szükséges. E hatás miatt egy igen jellegzetes jelenség léphet fel, amely során a növekvő deformáció lokálisan csökkenő feszültséget eredményez. Emiatt az egylengelyű nyújtás során például, a mért húzófeszültség-deformáció ( $\sigma - \varepsilon$ ) görbe egyes szakaszai fűrészfogszerűen változnak (2.11 ábra). Ezt a jelenséget a szakirodalom plasztikus instabilitásnak hívja, illetve a felfedezőiről Portevin–Le Chatelier (PLC)-effektusnak is szokás nevezni.

A dinamikus keménységmérésekben a plasztikus instabilitás jelensége úgy jelentkezik, hogy az erő-benyomódás ( $F - h$ ) görbe nem simán, hanem lépcsőszerűen, a keménység-benyomódás ( $HV-h$ ) görbe pedig, a  $\sigma - \varepsilon$  görbéhez hasonlóan fűrészfogszerűen változik (ld. a 2.12.a és b ábrán dinamikus keménységmérésekben). Mind az elméleti számolások, mind a kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy a PLC effektusra jellemző feszültségesés (a 2.10, 2.11 és 2.12.a. ábrán látható  $\Delta\tau = \tau_{\max} - \tau_{\min}$ ,  $\Delta\sigma$ , illetve  $\Delta HV$ ) nagysága erőteljesen függ az ötvözök koncentrációjától.

Különböző esetekben vagy a  $\sigma$  húzó, vagy  $\tau$  csúsztatón (nyíró) feszültséget használjuk. A kettő között ún. Taylor faktor ( $M$ ) teremt kapcsolatot,  $\sigma = M\tau$ . Kóbös szerkezetű polikristályos anyagok esetén  $M \approx 3$ . A  $HV$  keménység és húzó feszültség közötti lineáris összefüggést a 2.4 formula írja le.

## 2.5. A mérőberendezés leírása

Dinamikus keménységmérés alkalmazásával mérési feladatokat végzünk egy fémes (pl. *Al-Mg* vagy *Al-Cu*) ötvözöt-sorozaton, melyben az ötvözöt atomoknak az alapanyag mechanikai tulajdonságaira, illetve a plasztikus deformáció mechanizmusaira való hatását kell meghatározni.



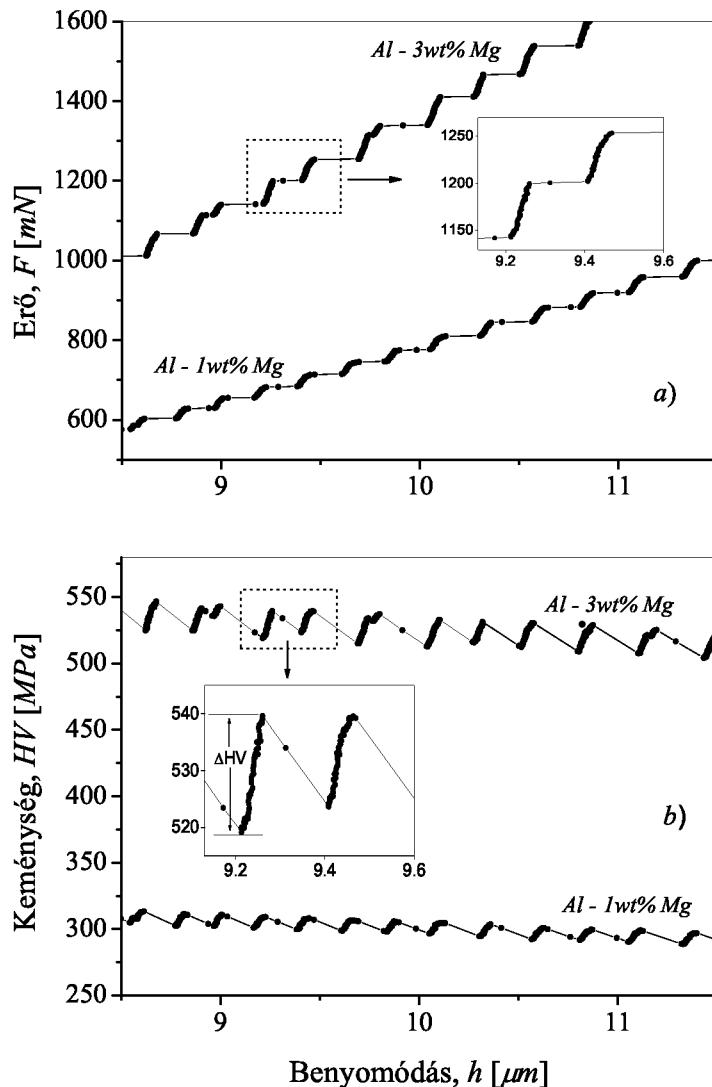
2.11. ábra. Plasztikus instabilitás Al-Mg ötvözetekben. Fűrészfogszerű viselkedés egytengelyű nyújtás során

A méréseket egy *SHIMADZU DUH-202* típusú dinamikus keménységmérővel végezzük. A mérőműszer két részből épül fel, a terhelést szabályozó és a benyomódást mérő elektromos-mechanikus részből, valamint egy hozzáépített mikroszkópból. A mikroszkóp lehetővé teszi a mérendő felület kiválasztását, és a terhelési folyamat befejezését követően a nyom megtekintését. A készülék így benyomódási-mélység-terhelőrő vagy benyomódási mélység-idő grafikonok felvételére alkalmas, melyekből az előző fejezetekben ismertetettek alapján a vizsgált anyag több mechanikai tulajdonságára következtethetünk.

A műszer sematikus rajza a 2.13 ábrán látható. A mérőfej egy kétkarú emelő egyik karjához csatlakozik. Az emelő másik karján lévő tekercs alatt egy kerámiamágnes helyezkedik el. Ha a tekercsre áramot adunk, a mágnes eltasztja azt. Ilyen módon a terhelés a  $0,1 \text{ mN} - 2 \text{ mN}$  intervallumban változtatható,  $0,02 \text{ mN}$  pontossággal. A mérőfej benyomódási mélységét egy induktív elmozdulás-érzékelő méri a mérlegkaron. A legnagyobb mérhető mélység  $26 \mu\text{m}$ , a mélységmérés pontossága  $\pm 0,01 \mu\text{m}$ .

A mérőfejre nehezedő terhelést biztosító áram számítógéppel vezérelhető. Az elmozdulásmérő jelét is megkapja a számítógép, így a mérések teljes egészében számítógép által irányítottak. A mérésvezérlő program különböző időbeli lefolyású vizsgálatokat tesz lehetővé. Mérések során a mérőfej előre beállított, állandó terhelési sebességgel nyomódik bele a mintába. A terhelési sebességet a  $0,7 - 70 \text{ mN/s}$  tartományban választhatjuk.

A műszer különösen nagy ( $\pm 5 \text{ nm}$ ) pontosságának teljes kihasználásához a lehető legjobban ki kell zárni a külső zavarokat. Ezért a rázkódás elkerülésére a műszer gumi-

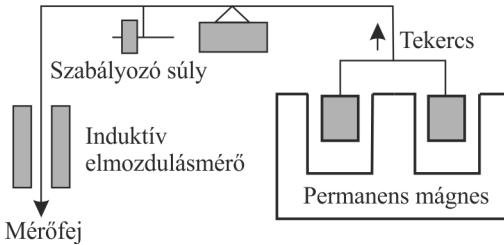


2.12. ábra. Plasztikus instabilitás dinamikus keménységmérésekben: a )lépcsőszerű erő-benyomódás ( $F-h$ ) és b) fűrészfog-szerű keménység-benyomódás ( $HV-h$ ) görbék

tuskókon elhelyezett nagy tömegű betontömbön áll. A léghozzájárulás és a hőmérsékletin-gadozások hatását csökkenti a mérőberendezés köré épített paraván.

## 2.6. Mérési feladatok

1. Az ötvözöt atomoknak az alapfém keménységére, és Young-moduluszára gyakorolt hatásának vizsgálata. Egy adott mintasorozatban 6–7 különböző ötvözöt



2.13. ábra. A SHIMADZU DUH-202 típusú dinamikus keménységmérő felépítése

konzentrációjú minta van, mindegyiken 2-2 párhuzamos mérést végezve meghatározzuk a minták  $HV$  keménységét és az  $E$  Young-moduluszát. A jegyzőkönyvben a mért adatok táblázatos formában szerepeljenek! A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy az adott mintasorozat esetén hogyan változik a keménység és a Young-modulusz az ötvözö-konzentráció ( $c$ ) függvényében. A  $HV - c$  kapcsolat leírására a (2.16)-os vagy (2.17)-es egyenletek jellegének megfelelően

$$HV = HV_0 + K^* \cdot c^n,$$

hatványfüggés várható, ahol  $HV_0$  és  $K^*$  anyagi állandók. Megvizsgálandó, hogy  $1/2$ -es vagy  $2/3$ -os kitevőjű hatvány (a (2.16)-os vagy a (2.17)-es kifejezések) írja le pontosabban a szilárdoldatos keményedés koncentrációfüggését.

- Plasz틱us instabilitásra jellemző feszültségesés ( $\Delta HV$ ) ötvözö-konzentrációtól való függésének meghatározása. A kísérleti eredmények alapján meghatározandó a  $\Delta HV - c$  összefüggés. Kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy a  $\Delta HV - c$  összefüggés általában a

$$\Delta HV = K^{**} \cdot (c - c_{kr})^m$$

alakban keresendő, ahol  $K^{**}$ ,  $c_{kr}$  és  $m$  illesztési állandók. Ennek alapján meghatározható a  $c_{kr}$  kritikus koncentráció értéke, mellynél kisebb ötvözöttartalom esetén plasz틱us instabilitás nem lép fel, azaz  $\Delta HV = 0$ .

# Irodalomjegyzék

- [1] D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford (1951).
- [2] Juhász, Magyar Fizikai Folyóirat, XXVIII., (1980) 93.
- [3] M. Sakai, *Acta. metall. mater.* **41** (1993) 1751.
- [4] J. Gubicza, A. Juhász, P. Tasnádi, P. Arató and G. Vörös, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 3109.
- [5] J. Gubicza, A. Juhász and J. Lendvai, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 2964.
- [6] I. N. Sneddon, *Int. J. Engng. Sci.* **3** (1965) 47.
- [7] G. M. Pharr, W. C. Oliver and F. R. Brotzen, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 613.
- [8] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564.
- [9] G. I. Epifanov, *Solid State Physics*, Mir, Moscow (1979).
- [10] H. Blumenauer, G. Push, *Műszaki törésmechanika*, Műszaki kiadó, Budapest (1987).
- [11] K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Mat. Sci. Lett.* **1** (1982) 13.
- [12] Gy. Bérces, Magyar Fizikai Folyóirat, XXXIII., (1985) 481.
- [13] A. H. Cottrell and B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc. A* **62** (1949) 49.
- [14] A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1953.
- [15] I. Kovács and L. Zsoldos, *Diszlokációk és képlékeny alakváltozás*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.
- [16] I. Kovács, Magyar Fizikai Folyóirat, XVIII., (1970) 1.
- [17] R. L. Fleischer, *Acta Metall.* **11** (1963) 203.

- [18] J. Friedel, Dislocations, Pergamon Press, New York, 1964.
- [19] T. Ungár és Gy. Honyek, Magyar Fiz. Folyóirat, XXIX., (1981) 299.
- [20] C. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1981).
- [21] N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, Reports of Conf. on Strength of Solids, The Physical Society, London, 1948.
- [22] R. Labusch, Acta Metall. 20 (1972) 917.

# 3. fejezet

## KALORIMETRIA

(Groma István)

### 3.1. Bevezetés

A dinamikus kaloriméterek ideális eszközök különböző anyagokban lejátszódó hőeffektus-sal járó folyamatok gyors vizsgálatára. A mérés során a két mintatartóban elhelyezett mérendő ill. referenciaminta hőmérséklete lineárisan növekszik az idő függvényében. A kapott jel arányos a két minta lineáris hőmérséklet növekedéséhez szükséges teljesítmények különbségével. Ily módon, ha a mérendő mintában hőelnyeléssel vagy hőleadással járó folyamat játszódik le, a kimenőjelen egy pozitív vagy negatív csúcsot kapunk. A csúcsok helyzetéből és alakjából következtetni lehet a lezajlott átalakulások jellegére és egy sor, az átalakulásra jellemző paraméter meghatározható. Ilyenek például az átalakulási hőmérsékletek, az átalakuláshoz szükséges hő, az átalakulás aktiválási energiája, stb.

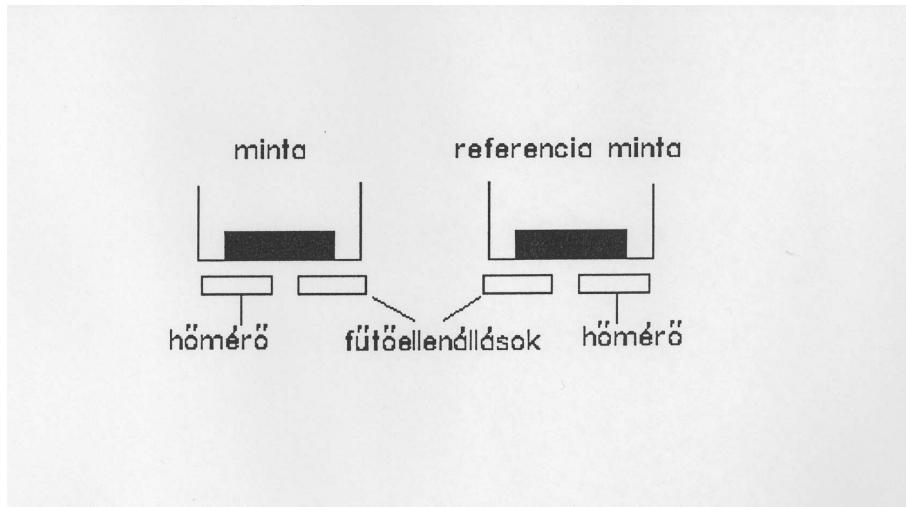
Ezeket a berendezéseket igen elterjedten használják folyadékokban és szilárd anyagokban lejátszódó kémiai reakciók, valamint fázisátalakulások vizsgálatára. A hagyományos kaloriméterekhez képest nagy előnyük, hogy sokkal kisebb anyagmennyiséget (10-100 mg) igényelnek, továbbá, hogy gyorsan, széles hőmérséklet tartományban adnak információt a lejátszódó folyamatokról. A berendezések érzékenysége függ a vizsgálandó átalakulás jellegétől, de általában 0,1-1 mW tartományban mozog.

Két típusú dinamikus kalorimétert különböztetnek meg, az egyik az ún. *Differential Temperature Analiser* (a továbbiakban *DTA*), a másik az ún. *Differential Scanning Calorimeter* (a továbbiakban *DSC*). A kettő a hőmérséklet vezérlő rendszer visszacsatolásának módjában különbözik egymástól. Ezzel a későbbiek során még részletesen foglalkozunk, most csak annyit jegyzünk meg, hogy jó közelítéssel azt mondhatjuk, a *DTA* esetében a kimenőjel a két minta eltérő melegedéséből adódó hőmérséklet különbséggel arányos. Ebből kell a berendezés és a minta tulajdonságainak felhasználásával a fűtés-hez szükséges teljesítmény különbséget meghatározni. Ezzel szemben a *DSC* esetében a kapott jel közvetlenül arányos a fűtéshez szükséges teljesítmények különbségével.

Megemlíjtük, hogy a *DSC*-n és a *DTA*-n kívül léteznek még egyéb, az anyagok termikus tulajdonságait vizsgáló pásztázó típusú berendezések, mint pl. a minta súlyváltozását detektáló un. termograviméter (*TGA*), ill. a minta méretváltozását mérő un. *TMA* (*Thermal Mechanical Analiser*). Ezek működésének részleteivel azonban itt nem foglalkozunk.

### 3.2. A DSC működésének elve

A DSC működésének elvét O Neill (1964), Grey (1968) és Kemény (1984) munkái alapján ismertetjük.

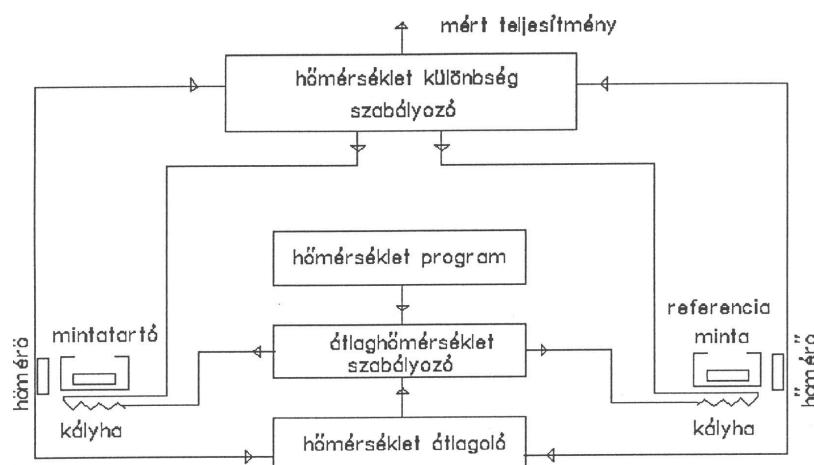


3.1. ábra. A DSC sematikus rajza

A méréndő és a referenciaminta egy-egy alulról fűíthető platina-iridium mintatartóban helyezkedik el a 3.1 ábrán látható módon. A minták hőmérsékletét egy-egy platina ellenállás-hőmérővel mérik.

A fűtést biztosító két kályha hőmérsékletének szabályozására egy kétkörös visszacsatoló rendszer szolgál, amint az 3.2 ábrán látható. Az első kör úgy vezérli a két kályha fűtőteljesítményének átlagát, hogy a két minta hőmérsékletét mérő ellenálláshőmérők átlaghőmérséklete a programhőmérsékletnek megfelelően, a beállítható fűtési sebességgel lineárisan változzon. A másik visszacsatoló kör a két hőmérő hőmérséklet különbségével arányos  $W$  teljesítménnyel az átlagteljesítményhez képest pozitív ill. negatív irányba eltolja a kályhák fűtőteljesítményét. Ezzel a negatív visszacsatolással a két minta közti hőmérséklet különbség csökken. Ezt az eljárást teljesítménykompenzációt (*power compensation*) nevezik. Amint az az alábbiakban részletesen ismertetjük ez azt eredményezi, hogy a hőmérséklet és a teljesítmény különbség arányos lesz egymással.

A kialakuló hőmérséklet különbség csökkentésére, így „kalibrálható” kaloriméter elérésére egy másik módszer is használatos. Ez a hagyományos DTA továbbfejlesztett változatának tekinthető. Itt a két mintát ugyanabba a szabályozott hőmérsékletű kályhába helyezik. A hőmérséklet különbség csökkentését, úgy oldják meg, hogy a két mintát összekötik egy jó hővezetővel. Az ilyen berendezést szokás „heat flow DSC”-nek nevezni. Megjegyezzük, hogy kialakulását az elektronika gyors fejlődése tette lehetővé, mivel kisebb termofeszültségek is jól mérhetővé váltak. A továbbiakban csak a power compensated DSC-vel foglalkozunk részletesen, de az ismertetett működési elv és mérési methodikák könnyen átvihetők a heat flow DSC-re is.



3.2. ábra. A DSC visszacsatoló rendszere

Ezután térjünk rá a mintákba beáramló energiaviszonyok részletes elemzésére. A kályhbából energia csak akkor áramlik a mintába, ha a minta és a kályha hőmérséklete különbözik. Ha  $T_{km}$  és  $T_{kr}$  a mintát és a referenciamintát fűtő kályha, illetve  $T_m$  és  $T_r$  a minta és a referenciaminta hőmérsékletét jelöli. A két mintába beáramló  $\frac{dq_m}{dt}$  ill.  $\frac{dq_r}{dt}$  teljesítmény a jól ismert Newton-törvénynek megfelelően:

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{T_{km} - T_m}{R_m^*} \quad (3.1)$$

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{T_{kr} - T_r}{R_r^*}, \quad (3.2)$$

ahol  $R_m^*$  és  $R_r^*$  a kályhák és a minták közti hőellenállás.

Ha a mérendő mintában hőelnyeléssel vagy hőtermeléssel járó fázisátalakulás vagy kémiai reakció játszódik le, a teljesítmény mérlegegyenlete:

$$\frac{dh}{dt} = c_m \frac{dT_m}{dt} - \frac{dq_m}{dt} + w_m, \quad (3.3)$$

ahol  $c_m$  a minta hőkapacitása,  $dh/dt$  az entalpiaváltozás sebessége és  $w_m$  a minta hővesztesége. Mivel a referenciaminta termikusan semleges, a (3.3) egyenletnek megfelelő mérlegegyenlet a referenciamintára:

$$0 = c_r \frac{dT_r}{dt} - \frac{dq_r}{dt} + w_r, \quad (3.4)$$

ahol  $c_r$  a referenciaminta nőkapacitása  $w_r$  pedig a hővesztesége.

Jelölje a  $P_m^0(T)$  ill. a  $P_r^0(T)$  függvény azt a teljesítményt, amelyet ahhoz kell befektetni, hogy a minta ill. a referenciaoldalon levő kályha hőmérséklete  $T$  legyen abban az esetben, ha nincs minta a mintatartóban. Ha minta is van a mintatartóban a szükséges  $P_m$ , ill.  $P_r$  teljesítmények:

$$P_m(T_m) = P_m^0(T_{km}) + \frac{dq_m}{dt} \quad (3.5)$$

ill.

$$P_r(T_r) = P_r^0(T_{kr}) + \frac{dq_r}{dt}. \quad (3.6)$$

Az első visszacsatoló kör azt eredményezi, hogy az átlaghőmérséklet a programhőmérsekletnek megfelelően változik, azaz:

$$\frac{T_{km} + T_{kr}}{2} = T_k = vt + T_0, \quad (3.7)$$

ahol  $v$  a fűtési sebesség,  $t$  az eltelt idő és  $T_0$  a kezdeti hőmérséklet.

A másik visszacsatolás azt jelenti, hogy a  $P_m - P_r = W$  különbség arányos a  $T_{km} - T_{kr}$  hőmérséklet különbséggel azaz:

$$W = -K(T_{km} - T_{kr}). \quad (3.8)$$

Általában feltételezhetjük, hogy a két mintatartó tulajdonságai között kicsi az eltérés, ezért bevezetve a

$$\Delta T_k = T_{km} - T_{kr} \quad (3.9)$$

$$\Delta T = T_m - T_r \quad (3.10)$$

$$\frac{2}{R} = \frac{dP_m^0}{dT}(T_k) + \frac{dP_r^0}{dT}(T_k) \quad (3.11)$$

$$\Delta P(T_k) = P_m^0(T_k) - P_r^0(T_k) \quad (3.12)$$

jelölésekkel és képezve a (3.5) és (3.6) különbségét (3.8) felhasználásával jó közelítéssel adódik, hogy

$$\frac{dq_m}{dt} - \frac{dq_r}{dt} = -K\Delta T_k - \frac{1}{R}\Delta T_k + \Delta P = -\frac{1}{R_{eff}}\Delta T_m + \Delta P. \quad (3.13)$$

A (3.1-3.4) és (3.13) egyenletekből a  $\frac{dq_m}{dt}$  és  $\frac{dq_r}{dt}$  kiküszöbölhető. Feltételezve, hogy a  $T_k - \frac{T_m+T_r}{2}$  azaz a mintatartók átlaghőmérséklete és a minták átlaghőmérséklete közötti különbség is kicsi. Ekkor a

$$\left( \frac{1}{R_m^*} - \frac{1}{R_r^*} \right) \left( T_k - \frac{T_m+T_r}{2} \right) \quad (3.14)$$

másodrendű tag elhagyásával a  $\frac{2}{R^*} = \frac{1}{R_m^*} + \frac{1}{R_r^*}$  jelölés bevezetésével

$$-\frac{1}{R_{eff}}\Delta T_k + \Delta P = \frac{1}{R^*}\Delta T_k + \frac{T_m-T_r}{R^*} \quad (3.15)$$

$$c_m \frac{dT_m}{dt} + \frac{dh}{dt} = \frac{T_k - T_m}{R_m^*} + \frac{\Delta T_k}{R_m^*} - w_m \quad (3.16)$$

$$c_r \frac{dT_r}{dt} = \frac{T_k - T_r}{R_r^*} + \frac{\Delta T_k}{R_r^*} - w_r \quad (3.17)$$

adódik. Az esetek nagy részében feltételezhető, hogy

$$(c_m - c_r) \frac{d}{dt} \frac{T_m + T_r}{2} - (c_m - c_r) \frac{dT_k}{dt} \ll (c_m - c_r) \frac{dT_k}{dt}. \quad (3.18)$$

Ekkor a (3.17-3.18) egyenletekből  $T_m$  és  $T_r$  kiküszöbölhető és

$$c = \frac{c_m + c_r}{2} \quad (3.19)$$

$$w_{bas}(T) = -\Delta P + w_r - w_m \quad (3.20)$$

jelölésekkel

$$(c_m - c_r)v + c \frac{d\Delta T_k}{dt} + \frac{dh}{dt} = -\frac{1}{R_{eff}}\Delta T_k - w_{bas}(T) \quad (3.21)$$

Amennyiben  $R_{eff}$  ismert a hőmérséklet függvényében a mért  $\Delta T_k$  jelből meghatározható a teljesítmény dimenziójú  $w = -\frac{\Delta T_k}{R_{eff}}$  mennyiség, amely (3.21) alapján a

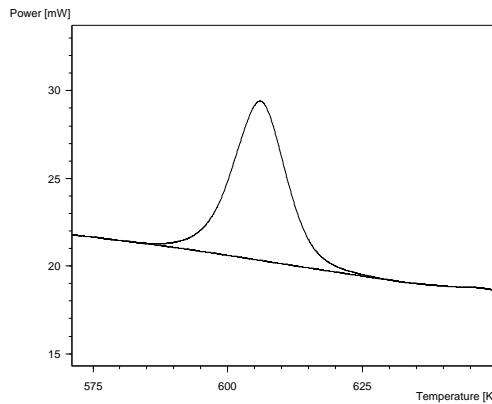
$$(c_m - c_r)v + \frac{dh}{dt} + cR_{eff} \frac{dw}{dt} + w_{bas}(T) = w \quad (3.22)$$

egyenletet elégíti ki. Ez a kifejezés tekinthető a DSC működését meghatározó alapegyenletnek. Amennyiben a  $(c_m - c_r)v + \frac{dh}{dt}$  időbeli változását leíró karakterisztikus idő jóval nagyobb a kaloriméter  $\tau = \frac{1}{cR_{eff}}$  relaxációs idejénél akkor (3.22) bal oldalának harmadik tagja elhanyagolható és a  $w$  mért teljesítmény

$$w = (c_m - c_r)v + \frac{dh}{dt} + w_{bas}(T) . \quad (3.23)$$

Gyors változásokkor, mint például a fűtési sebesség megváltoztatásakor, a teljesítmény idő szerinti deriváltját tartalmazó tag következtében jól megfigyelhető tranziensek jelennek meg a görbén. Ezek azonban általában nem hordoznak a minta tulajdonságai szempontjából fontos információt.

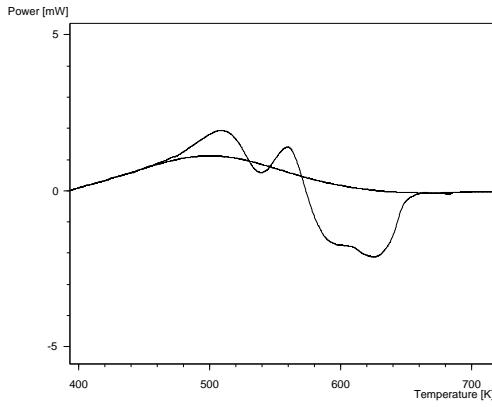
Látható hogy amennyiben a két minta teljesen egyforma és entalpiaváltozással járó folyamat sincs, akkor a kimeneten megjelenő jel a fenti képletben  $w_{bas}(T)$ -vel jelölt tag. Ez az un. alapvonal. Az alapvonal csak abban az esetben tűnik el, ha a két mintatartó minden szempontból egyforma. Ez azonban a gyakorlatban nyilván nem megvalósítható. Ezért érzékeny mérésekknél az alapvonalat valamilyen módszerrel meg kell határozni. Ez nem egyszerű feladat, mivel az alapvonal tartalmazza az egész berendezés tulajdonságait, valamint a minták hőveszteségét. Így az általában még két egymás utáni felfűtés esetén sem egyezik meg pontosan.



3.3. ábra. Fe-B üvegfém átkristályosítása. Első és második felfűtés

Abban az esetben, ha a mintában a felfűtés alatt irreverzibilis átalakulás zajlik le és a második felfűtés során már semmilyen átalakulás nem történik, a második felfűtés általában jó közelítéssel alapvonalnak tekinthető. Tipikus példa erre az üvegfém átkristályosítása. Ilyen mérési eredmény látható a 3.3 ábrán.

Az egyéb esetekben az alapvonalat grafikus módon kell meghatározni abból az elvből kiindulva, hogy az alapvonal egy sima görbe. Az esetek nagy többségében az alapvo-



3.4. ábra. Al-Mg-Zn ötvözeten mért kiválást és az azt követő visszaoldódást mutató tipikus termogram a berajzolt alapvonallal.

nal elég egyértelműen meghatározható. Előfordul azonban, hogy a mért görbéből még a folyamat iránya sem határozható meg egyértelműen, ilyen esetekben az alapvonal meghatározása előtt egyéb mérésekkel kell következtetni a folyamat jellegére. Egy tipikus mérési eredmény és a berajzolt alapvonal látható a 3.4 ábrán. (Megjegyezzük, hogy még abban az esetben is amikor a második felfűtés jó közelítéssel alapvonalnak tekinthető szükséges lehet az alapvonal grafikus kis mértékű korrigálása. Ennek oka a minta fajhőjének esetleges változása.)

Fontos foglalkozni még a berendezés kalibrálásával. Amint azt már említettük a kimenetben megjelenő jel a két mintatartó közötti hőmérséklet különbséggel arányos. Ahhoz, hogy a minta hőkapacitását ill. a mintában lejátszódó átalakulási folyamathoz tartozó entalpiaváltozás sebességét meg tudjuk határozni, ismerni kell  $R_{eff}(T)$  értékét. Amennyiben egy adott hőmérsékleten ez állandónak tekinthető, értékét a hőmérséklet függvényében ismert átalakulási hővel rendelkező mintákon végzett kalibrációs mérésekkel meg lehet határozni. Ez a kalibrációs mérés általában tiszta anyagok olvadáshőjének mérésével történik. A DSC-be beépített teljesítménykompenzáció következtében  $R_{eff}(T)$  értéke nagymértékben független a kaloriméter termikus tulajdonságaitól, ugyanis az  $R_{eff}(T)$  -t (3.13) alapján meghatározó

$$\frac{1}{R_{eff}} = K + \frac{1}{R} \quad (3.24)$$

relációban szereplő  $K$  értéket úgy választják meg, hogy az sokkal nagyobb legyen mint  $\frac{1}{R}$ . Ezért a DSC-ben

$$R_{eff} = \frac{1}{K} \quad (3.25)$$

Ez azt eredményezi, hogy a teljesítmény kalibráció a hőmérséklettől független és idő-

ben igen jó közelítéssel állandónak tekinthető. Másként megfogalmazva ez azt jelenti, hogy a DSC-nél a két mintába beáramló teljesítménykülönbséggel arányos jelet kapunk a kimeneten.

A kaloriméter működését leíró fenti gondolatmenetet  $K = 0$  választással DTA-ra is alkalmazhatjuk. Ekkor azonban  $R_{eff} = R$ , ami azt jelenti, hogy a teljesítménykalibrációhoz szükséges szorzó értékét a kaloriméter termikus tulajdonságai határozzák meg. Ennek következtében  $R_{eff}$  értéke általában függ a hőmérséklettől, így kvantitatív vizsgálatokhoz azt több hőmérsékleten elvégzett kalibrálással kell meghatározni. Ez önmagában még nem jelent problémát ha  $R_{eff}$  egy adott hőmérsékleten időben állandó. Ennek biztosítása azonban nem egyszerű feladat. Ugyanakkor  $1000^{\circ}C$  fölötti hőmérsékleteken a két mintatartó külön történő fűtése jelenleg nem megoldott. Így a magas hőmérsékletű kaloriméterek mindegyike DTA. Megjegyezzük azonban, hogy az utóbbi időben az olyan nem teljesítménykompenzált kalorimétereket is, amelyekben a kalibráció jól elvégezhető szokás DSC-nek nevezni. Megkülönböztetésül ezeket hőáram DSC-nek, "heat flow DSC" nevezik.

### 3.3. Különböző típusú átalakulások vizsgálata DSC-vel

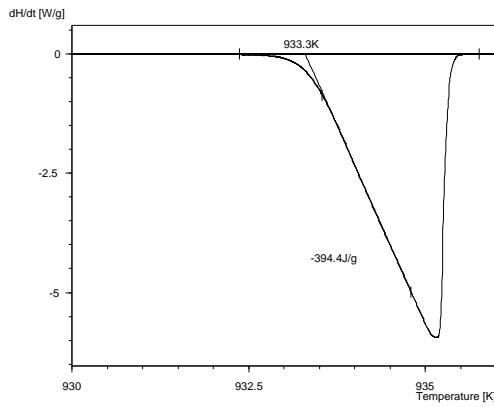
DSC-vel igen sokféle átalakulás vizsgálható, de a különböző típusú átalakulásoknál kapott mérési eredmények kiértékeléséhez általában lényegesen eltérő kiértékelési eljárásokat kell alkalmazni. A következőkben ismertetjük a fémfizikában előforduló esetekben az egyes kiértékelési eljárásokat.

#### 3.3.1. Olvadási paraméterek meghatározása

Az egyik gyakran előforduló probléma különböző anyagok olvadáspontjának és olvadáshőjének meghatározása, illetve ötvözetei esetében a fázisdiagram felvétele. Az olvadáspont és olvadáshő mérés azért is fontos, mert -amint azt már korábban említettük- a kaloriméter hőmérsékletének és a mért jelhez tartozó teljesítményének kalibrálása, ismert olvadáspontú és olvadáshőjű anyagok olvasztási görbülének felvételével történik.

Tekintettel a minta és a kályha közötti véges hővezetőképességre, az olvadás nagy tisztaságú anyag olvasztása esetén is egy véges szélességű csúcsot ad, mivel a minta teljes átolvadásához időre van szükség.

Nagy tisztaságú anyagon mért tipikus olvasztási görbe látható a 3.5 ábrán. A csúcs felfutó része jó közelítéssel egyenes, majd az olvadás befejeződésével a mért jel hirtelen nullára esik vissza. Mivel olvadás esetében az entalpia változást nem tudjuk expliciten megadni az idő függvényében, az olvasztáskor mért termogram alakjának meghatározásához (3.23) helyett vissza kell térnünk a (3.15-3.17) egyenletekhez. A (3.15)-ből  $T_r$ -t



3.5. ábra. Tiszta anyag(Al) olvasztásakor mért termogram

kifejezve majd azt (3.17)-be behelyettesítve

$$\frac{1}{R_{eff}} \Delta T_k - c_r \left( \frac{R}{R_{eff}} + 1 \right) \frac{d\Delta T_k}{dt} = \frac{1}{R_r^*} (T - T_m) - w_r - \Delta P \quad (3.26)$$

adódik. Az egyenlet bal oldalának második tagja általában elhanyagolható, így a korábbi jelölésekkel

$$w = -\frac{1}{R_r^*} (T - T_m) + w_{bas}. \quad (3.27)$$

Mivel az olvadás során a minta  $T_m$  hőmérséklete állandó az olvadás befejeződéséig a kimenő jel a programhőmérséklettel arányosan változik. A  $w(T)$  görbe meredekséget a minta és a mintatartó közötti hőátadás határozza meg, így az nem hordoz számunkra lényeges információt. Az olvadás befejeződésével megszűnik  $T_m$  állandósága, a kimenőjel a rendszer időállandójának megfelelő ütemben exponenciálisan visszaesik a (3.23) által meghatározott értékre. Mivel a szilárd és a folyadék fázis nőkapacitása nem egyezik meg az olvadás előtti és utáni jelszint kismértékben eltér.

Az olvadáspont nyilván ott kell legyen, ahol a csúcs elkezdődik. Ennek pontos meghatározása azonban nem lehetséges, így a csúcs felfutó részének állandó meredekségű szakaszára illesztett egyenesnek az alapvonallal való metszetét célszerű olvadáspontnak tekinteni (a 1.5 ábrára behúzott egyenes).

Az olvadáshő a (3.23) egyenlet alapján a  $w(t)$  görbe idő szerint integrálja a minta tömegével normálva.

Megjegyezzük még, hogy a minta első olvasztása során a minta geometriájának változása miatt a minta és a mintatartó közötti hőellenállás változhat, így a termogramon nem minden kapunk egyenest. Ilyenkor célszerű a mintát mégegyszer megolvasztani és az ekkor kapott termogramot használni.

Ötvözetek esetében az olvasztási görbe jellege különbözik a tiszta anyagétől. Annak megfelelően, hogy az olvadási folyamat a szolidusz hőmérsékleten kezdődik és a likvidusz hőmérsékleten fejeződik be, a mért görbe szélességét döntően nem a hőátadási tényező, hanem ez a két hőmérséklet határozza meg. Az ötvözetek fázisdiagramjával és annak kaloriméterrel történő meghatározásával a későbbiekben még foglalkozunk.

A DSC-vel végzett olvadáspont mérések pontossága tizedfok nagyságrendű, míg az olvadáshő néhány százalék pontossággal határozható meg.

### 3.3.2. Fajhő mérése

Abban az esetben ha a vizsgált rendszerben átalakulás nem játszódik le, a DSC működését leíró (3.23) alapegyenlet a

$$(c_m - c_r)v + w_{bas}(T) = w \quad (3.28)$$

alakra egyszerűsödik. Így a kimeneten mért jel és az alapvonal különbsége arányos a két minta hőkapacitásának különbségével. Ez lehetővé teszi a minta fajhőjének megmérését. Ha felvesszük a mintán mérhető termogramot, majd azt úgy is megmérjük, hogy a mintaoldal üres és a kettőt kivonjuk egymásból, az a (3.28) egyenlet értelmében arányos a minta hőkapacitásával a hőmérséklet függvényében. Ehhez azonban fel kell tételezni, hogy az alapvonal a két mérés esetében megegyezik. Ha csak durva becslésre van szükség ez feltehető, de pontos mérésekhez nem teknethetünk el az alapvonal változásától.

Az alapvonal változásából adódó bizonytalanság az un. modulált DSC mérési metodikával küszöbölhető ki. Ez azt jelenti, hogy a lineárisan növekvő programhőmérséklethez egy tipikusan 0.01Hz frekvenciájú 1K amplitúdójú szinuszosan változó jelet adunk hozzá. Ekkor a válaszjelen is a lassú változó komponens mellett megjelenik egy modulált komponens is (lásd 3.6 ábra).

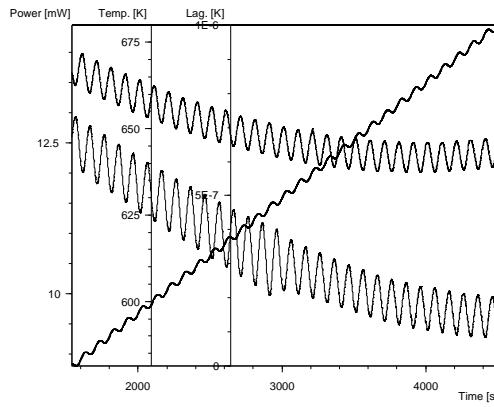
Ekkor a 3.28 egyenlet nyilván a

$$(c_m - c_r)(v + A\omega \cos(\omega t)) + w_{bas}(T) = w \quad (3.29)$$

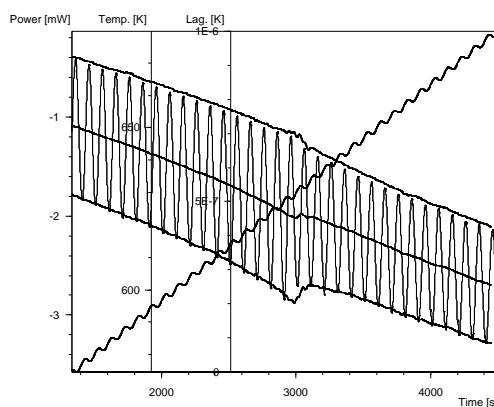
alakot ölti, ahol  $A$  a moduláció amplitúdója  $\omega$  pedig a moduláció körfrekvenciája. Látható tehát, hogy a modulált komponens amplitúdója arányos a minta és a referencia minta fajhőjének különbségével. Így tehát ezt a mért jelből meghatározva a két oldal fajhőjének különbségét megkapjuk. Ahhoz, hogy a mérendő minta fajhőjét megkapjuk ismernünk kell  $c_r$  értékét. Ezt úgy határozhatjuk meg, hogy üres mintatartó mellet is végzünk egy mérést és a két jel különbségét értékeljük ki. Ni esetébe a Curie pont közelében végzett mérés látható a 3.7 és 3.8 ábrákon.

### 3.3.3. Reverzibilis és irreverzibilis folyamatok szétválasztása

A precíziós fajhő mérés mellett a modulált mérési módszer kitűnően használható a vizsgált mintában lejátszódó reverzibilis és irreverzibilis folyamatok szétválasztására. A ha-



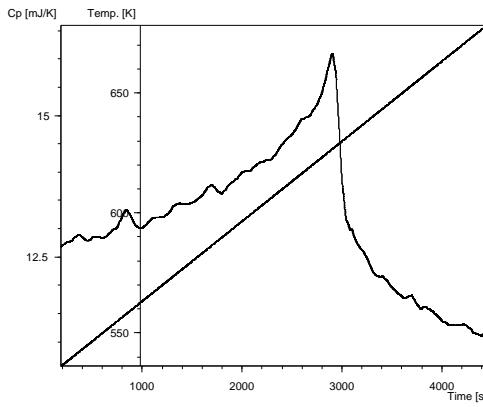
3.6. ábra. Ni mintán (alsó görbe) valamint üres mintatartón (felső görbe) mért modulált jel a programhőmérséklettel együtt.



3.7. ábra. Curie pont közelében Ni-en végzett modulált mérés.

gyományos módszer során a kapott jel a reverzibilis és irreverzibilis hő összege. Ahhoz, hogy le tudjuk választani a reverzibilis részt az lehet csinálni, hogy megállítjuk a fűtést, majd egy kicsit visszahújtjük a mintát majd újra felfűtjük. Az így kapott második jel már csak a reverzibilis hőt tartalmazza. Ezt „automatizálja” a modulált mérés. Jó közelítéssel azt mondhatjuk, hogy a modulált jel átlaga az irreverzibilis, míg amplitúdója a reverzibilis hőt adja.

Cr alapú fémüvegen végzett tipikus modulált mérést mutat a 3.9 ábra. Érdemes kiemelni, hogy a még nem kiértékelte ábrán az üvegesédési hőmérséklethez tartozó fajhő



3.8. ábra. Ni fajhőjének változása a Curie pont közelében.

növekedés alig észrevehető. A kiértékelés után azonban jól megfigyelhető. Ez jól mutatja a modulált mérés hatékonyságát.

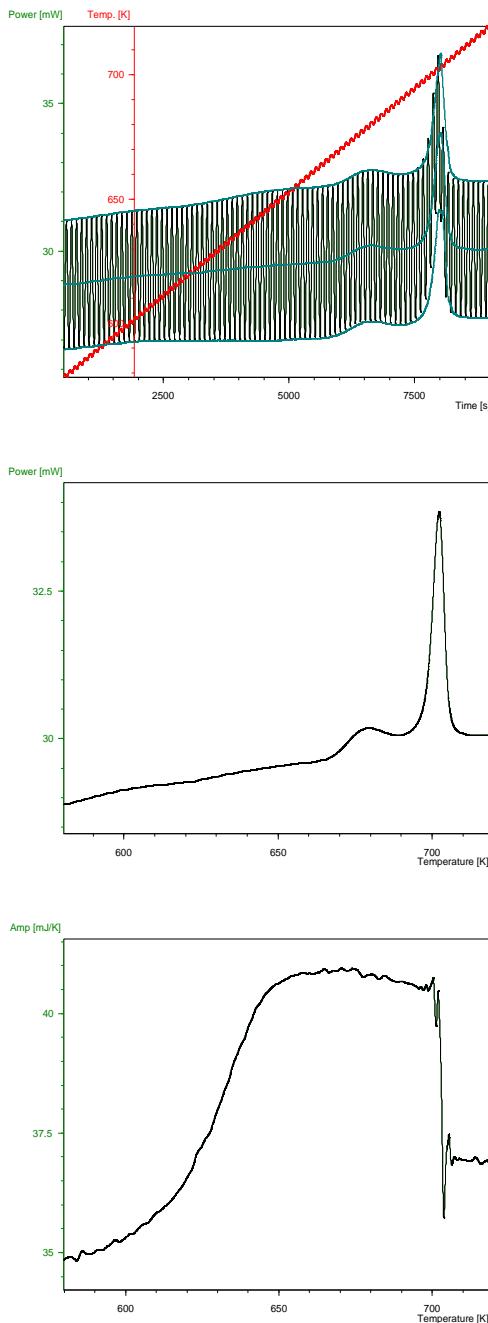
### 3.3.4. Termikusan aktivált folyamatok

Szilárd anyagokban lezajló átalakulási folyamatok gyakran ún. termikusan aktivált folyamatként kezelhetők. Termikusan aktivált folyamatról akkor beszélünk, ha a szabadentalpia lokális minimumában ülő rendszer termikus fluktuációval győzi le a potenciálgyátat, és így kerül át egy alacsonyabb szabadenergiájú állapotba. Tipikus ilyen folyamat az üvegfém átkristályosodása, vagy szilárd ötvözetekben lezajló kiválási és oldódási folyamatok.

Az átalakulás során új fázis megjelenését és növekedését figyelhetjük meg. Jelölje a  $t_0$  időpontban megjelenő szemcse térfogatát a  $t$  pillanatban  $v(t_0, t)$ . Ekkor  $V$  térfogatú mintában a  $V_2$  átalakult térfogat az idő függvényében

$$V_2 = V \left\{ N_0 v(0, t) + \int_0^t I(t') v(t', t) dt' \right\} \quad (3.30)$$

alakban adható meg, ahol  $N_0$  a szemcsék kezdeti sűrűsége, míg  $I(t)$  az új nukleáció megjelenésének valószínűsége. A kialakuló szemcsék növekedésük során átfedheti egymást amit a fenti kifejezés nem vesz figyelembe. Ezt a problémát Johnson, Mehl, Avrami és Kolmogorov az un. kiterjesztett térfogat hipotézissel oldotta meg. A (3.30) kifejezést érvényesnek tekintették az egész átalakulásra úgy, hogy az nem a ténylegesen átalakult térfogatot, hanem egy hipotetikus kiterjesztett térfogatot ad meg. A  $V_2$  valódi és a  $V_{ki}$



3.9. ábra. Cr alapú fémtüvegen modulált DSC-vel kapott eredmények. A modulált mérés (felső ábra). Az átkristályosodást mutató irreverzibilis hő (középső ábra). A reverzibilis hő (alsó ábra) amelynek viszonylag gyors növekedése az üvegesedési hőmérsékleten valósul meg.

kiterjesztett térfogat változása között a

$$dV_2 = \left(1 - \frac{V_2}{V}\right) dV_{ki} \quad (3.31)$$

relációt tételezték fel. Ez azt jelenti, hogy állandó hőmérsékleten a t idő alatt átalakult  $C(t, T) \frac{V_2}{V}$  hányadot a

$$-\ln(1 - C) = \left\{ N_0 v(0, t) + \int_0^t I(t') v(t', t) dt' \right\} \quad (3.32)$$

kifejezés határozza meg. Ha a (3.32) jobb oldala állandó hőmérsékleten az időnek egy-szerű hatványfüggvénye un. Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) kinetikáról beszélünk. Ekkor az átalakult hányad:

$$C(t, T) = 1 - \exp \{ -(kt)^n \}, \quad (3.33)$$

ahol  $k$  a hőmérséklettől függő konstans és  $n$  a folyamatra jellemző kitevő. Termikusan aktivált folyamat esetében

$$k = Z \exp \left\{ -\frac{Q}{RT} \right\} \quad (3.34)$$

alakú, amelyben  $Q$  a folyamat aktiválási energiája,  $Z$  az un. frekvencia faktor és  $R$  az univerzális gázállandó.

A (3.33) és (3.34) egyenlet azt jelenti, hogy ezeket az átalakulásokat három paraméterrel jellemzhetjük, nevezetesen az aktiválási energiával, a frekvenciafaktorral és az a kitevővel.

Természetesen  $C(t, T)$  kifejezése csak izoterm esetben adja meg helyesen az átalakult hányadot. Ezzel szemben a DSC-vel végzett mérés lényegét tekintve nem izoterm. Annak érdekében, hogy a  $Q$ ,  $Z$  és a paramétereket a DSC-vel kapott termogramokból meg tudjuk határozni a (3.33) kifejezést általánosítani kell nem izotermikus esetekre.

Az egyik lehetséges módszer az lenne, hogy a  $k$  (3.34) kifejezésében szereplő  $T$  helyébe egyszerűen behelyettesítjük az adott  $t$  időpillanatnak megfelelő pillanatnyi hőmérsékletet. Ez a módszer az irodalomban gyakran használatos, de mint arra Kemény és munkatársai rámutattak- (T. Kemény Kandidátusi értekezés), ez a megoldás teljesen formális és semmilyen fizikai elvvel nem indokolható.

Az általuk javasolt módszer az un. izokinetikus hipotézisen alapszik, amely azt jelenti, hogy feltételezzük, hogy az átalakulás sebessége csak a pillanatnyi hőmérséklettől és a már átalakult hányadtól függ és nem függ az anyag termikus előéletétől.

A  $C(t, T)$  átalakult hányad nem izoterm esetben is érvényes alakjának konkrét meg-határozásához induljunk ki az izoterm kinetikát leíró (3.33) kifejezés átrendezett

$$g(C(t)) = kt \quad (3.35)$$

alakjából, ahol

$$g(C) = |-\ln(1 - C)|^{1/n}. \quad (3.36)$$

Az izokinetikus hipotézisnek megfelelően (3.35)-t úgy általánosíthatjuk, hogy lokálissá tesszük, azaz

$$\Delta g(C(t)) = k(T(t))\Delta t. \quad (3.37)$$

Ennek alapján az átalakult hányad

$$C(t) = 1 - \exp \left\{ \left[ \int_0^t k(T(t')) dt' \right]^n \right\} \quad (3.38)$$

alakban adható meg nem izoterm mérés esetében.

Speciálisan a DSC esetében az állandó fűtési sebességnek megfelelően

$$T(t) = vt + T_0 \quad (3.39)$$

szerint változik, ahol  $v$  a fűtési sebesség és  $T_0$  a kezdőhőmérséklet.

Mivel a DSC-vel az entalpiaváltozás  $\frac{dh}{dt}$  sebességét mérjük, ha ezt normáljuk a mért csúcs alatti területnek megfelelő teljes entalpiaváltozással, közvetlenül nem az átalakult hányadot, hanem a  $\frac{dc}{dt}$  átalakulási sebességet határozhatjuk meg az idő függvényében. Természetesen ez csak abban az esetben igaz, ha egylépcsős átalakulás játszódik le, vagy az egyes folyamatok jól elkülönülnek és mindegyiket külön-külön a saját területével normáljuk.

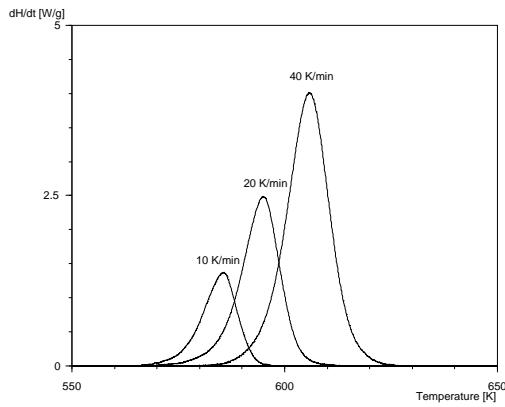
Tekintettel arra, hogy a  $C(t)$  (3.38) kifejezése a meghatározandó  $Q$ ,  $Z$  és  $n$  paramétek bonyolult függvénye, a mért görbékből ezek meghatározása igen nehéz feladat, főleg akkor, ha az átalakulás több lépésben zajlik le.

Nagyon gyakran azonban csak a talán legfontosabb paraméter, az aktiválási energia meghatározásával is megelégszünk. Ehhez egy igen egyszerű módszer áll rendelkezésre. Ugyanis a  $C(t)$  (3.38) kifejezésének analizálásával kimutatható, hogy a  $\frac{dc}{dt}$  görbe maximumhelyéhez tartozó  $T_{max}$  hőmérséklet és a fűtési sebesség között a következő reláció áll fenn:

$$\ln(v) = a - 1,052 \frac{Q}{R} \frac{1}{T_{max}}, \quad (3.40)$$

ahol  $a$  egy  $v$ -től független, csak  $Q$ -tól,  $Z$ -tól és  $n$ -től függő paraméter. Ennek a mérések során jól érzékelhető következménye, hogy azonos anyagon nagyobb fűtési sebességgel felvett termogramokon a kapott csúcsok termikusan aktivált folyamat esetén magasabb hőmérsékleteken helyezkednek el. Ezt a jelenséget demonstrálja a 3.10 ábrán látható üvegfém átkristályosodását mutató termogram sorozat.

Megemlíjtük, hogy a csúcseltolódás szemléletesén azzal magyarázható, hogy ha gyorsabban fűtjük fel a rendszert akkor egy adott  $\Delta T$  hőmérséklet intervallumban a rendszer kevesebb ideig tartózkodik, így ott csak kevesebb anyagmennyiség tud átmenni termikus aktiválással az alacsonyabb szabadentalpiájú állapotba. Így az átalakulás "később" játszódik le.



3.10. ábra. Fe-B fémiüvegen mért termogrammok különböző fűtési sebességek mellett.

Fontos megjegyezni, hogy a csúcseltolódás következtében a különböző anyagokon mért termogramkból meghatározott karakteristikus hőmérsékleteket csak akkor lehet összehasonlítani, ha a mérések azonos fűtési sebességgel történtek.

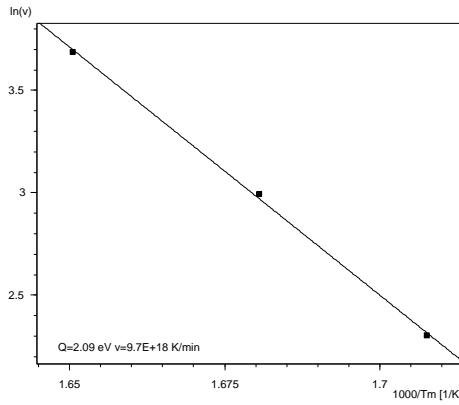
A (3.40) kifejezés alapján, ha egy adott mintán több fűtési sebességgel felvett termogramkból meghatározzuk a maximumokhoz tartozó  $T_{max}$  hőmérsékleteket és az  $1/T_{max}$  függvényében ábrázoljuk  $\ln(v)$ -t, egy egyenest kapunk. Az egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből az aktiválási energia és az  $a$  értéké meghatározható. Abban az esetben, ha több lépésben játszódik le az átalakulás, így ennek megfelelően több csúcs van, természetesen minden egyes csúcshoz tartozó aktiválási energiát meg kell határozni. A 3.4 ábrán látható méréssorozathoz tartozó  $1/T_m - \ln(v)$  görbe látható a 3.11 ábrán.

### 3.4. Ötvözetek fázisdiagramjának meghatározása

A DSC alkalmas ötvözetek fázisdiagramjának meghatározására. Mielőtt a mérés menetét ismertetnénk, röviden összefoglaljuk a kétkomponensű ötvözetek termodinamikáját.

A szilárd anyagokon végzett kísérleteket az esetek döntő többségében úgy végzik, hogy a mérés közben a nyomás állandó, legtöbbször megegyezik a légnyomással, miközben a rendszer hőmérsékletét kontrollálják. Ekkor a rendszer viselkedését meghatározó termodinamikai potenciál a  $G = U - TS + pV$  szabadentalpia ( $U$  a belső energia,  $T$  a hőmérséklet,  $S$  az entrópia,  $p$  a nyomás és  $V$  a térfogat).

Megjegyezzük azonban, hogy gyakran a szabadentalpia helyett az  $F = U - TS$  szabadenergiát szokták használni. Ha a kísérletet nem nagy nyomáson végezzük, akkor



3.11. ábra.  $1/T_m - \ln(v)$  görbe.

szilárd anyagok esetében ez megengedhető, ugyanis

$$\begin{aligned} dG - dF &= pdV + Vdp = \left( V + p \frac{\partial V}{\partial p_T} \right) dp + \frac{1}{V} \frac{\partial p}{\partial T_p} pVdT \\ &= V \left( 1 - \frac{V}{\kappa} \right) dp + \beta pVdT, \end{aligned} \quad (3.41)$$

ahol  $\kappa$  az izotermikus kompresszibilitás és  $\beta$  a hőtágulási együttható. Mivel  $dp$  a kísérletben nulla a két termodinamikai potenciál változása akkor egyezik meg jó közelítéssel ha  $pV\beta$  kicsi. Mivel szilárd anyagokra a hőtágulási együttható kicsi, atmoszférikus nyomás közelében ez teljesül.

Amennyiben a vizsgált rendszerben az egyes komponensek mennyisége nem rögzített, akkor a rendszer belső energiájának megváltozása

$$dU = TdS - pdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B. \quad (3.42)$$

amelyben  $\mu_A$  és  $\mu_B$  valamint  $N_A$  és  $N_B$  az  $A$  ill.  $B$  komponens kémiai potenciálja ill. részecskeszáma. Ennek alapján a szabadenergia megváltozása

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B. \quad (3.43)$$

Az általános szabálynak megfelelően ezekre a rendszerekre a belső energia

$$U = TS - pV + \mu_A N_A + \mu_B N_B. \quad (3.44)$$

Ezt felhasználva a szabadentalpia definíciója alapján  $G$

$$G = \mu_A N_A + \mu_B N_B \quad (3.45)$$

alakú. A rendszer teljes szabadentalpiája helyett célszerű áttérni az egy atomra jutó  $g = G/(NA + NB)$  fajlagos szabadentalpiára.  $G$  (3.45) alakja alapján

$$g = \mu_A c + \mu_B (1 - c), \quad (3.46)$$

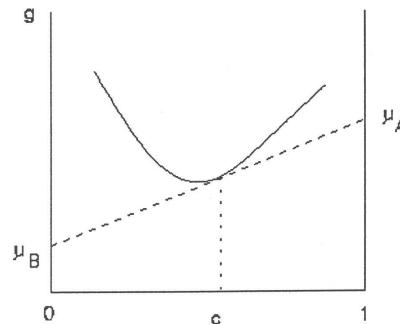
ahol  $c = \frac{N_A}{N_A + N_B}$  az A típusú atomok koncentrációját jelöli. (Természetesen a két kémiai potenciál függ a koncentrációtól.)  $g$  megváltozására (3.44) és (3.45) alapján egyszerű számolás után

$$dg = -s dT + \frac{1}{n} dp + (\mu_A - \mu_B) dc \quad (3.47)$$

adódik, amelyben  $s = S/(N_A + N_B)$  a fajlagos entrópia, míg  $n = (N_A + N_B)/V$  a részecskesűrűség. Ennek alapján a fajlagos szabadentalpia koncentráció szerinti deriváltja állandó hőmérsékleten és nyomáson

$$\left( \frac{\partial g}{\partial c} \right)_{T,p} = \mu_A - \mu_B. \quad (3.48)$$

A (3.46) és (3.48) kifejezések alapján a fajlagos szabadentalpia koncentrációfüggésének ismeretében a két komponens kémiai potenciálja grafikusan egyszerűen meghatározható (lásd 3.12 ábra), ugyanis a  $g(c)$  görbét az adott koncentrációjú pontban érintő egyenesnek a  $c = 0$  helyen felvett értéke  $\mu_B$  míg a  $c = 1$  helyen felvett értéke  $\mu_A$ .



3.12. ábra. Kétkomponensű rendszerben a kémiai potenciál meghatározása a fajlagos szabadenergia koncentrációfüggése alapján.

Többkomponensű rendszerekben az egyes komponensek alkotóelemei közötti kölcsönhatás következtében a homogén egyfázisú rendszer bizonyos esetekben nem stabil, a rendszer több fázisra esik szét. A következőkben megvizsgáljuk, hogy mi annak a termodynamikai feltétele, hogy egy kétkomponensű ötvözetben egy adott hőmérsékleten egyszerre két fázis legyen egyensúlyban.

A termodinamika általános elveinek következtében egy rendszer állandó hőmérsékleten és nyomáson akkor van egyensúlyban, ha a rendszer teljes szabadentalpiájának minimuma van. Ezért először nézzük meg, hogy mi annak a feltétele, hogy a rendszer összes szabadentalpiája csökkenjen, ha feltesszük, hogy a rendszer szétesett egy  $c_1$  koncentrációjú  $f$  térfogati hányadú és egy  $c_2$  koncentrációjú  $1 - f$  térfogati hányadú fázisra. A szétesett rendszer szabadentalpiája

$$g_s = fg(c_1) + (1 - f)g(c_2). \quad (3.49)$$

Természetesen közben az átlagos koncentráció ugyanaz kell, hogy maradjon azaz:

$$c = fc_1 + (1 - f)c_2. \quad (3.50)$$

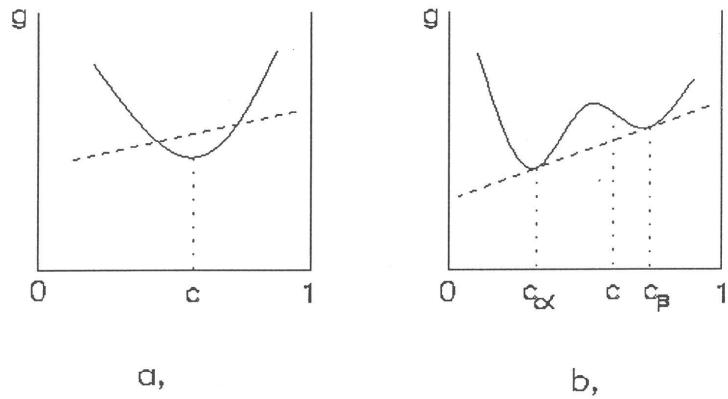
A (3.50) és (3.49)-ból a térfogati hányadot kikiüszöbölvé

$$g_s = \frac{c}{c_1 - c_2}(g(c_1) - g(c_2)) + \frac{c_1g(c_1) - c_2g(c_2)}{c_1 - c_2} . \quad (3.51)$$

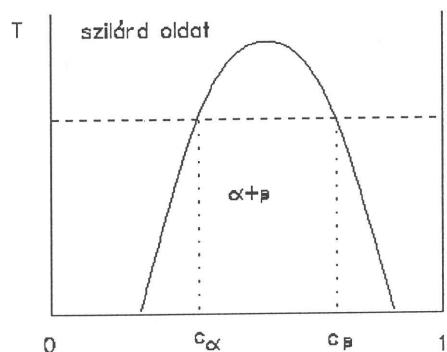
Látható, hogy a  $c$  koncentráció függvényében  $g_s$  egy olyan egyenes amely átmegy a  $(c_1, g(c_1))$  és  $(c_2, g(c_2))$  pontokon. Ez azt jelenti, hogy -amint az a 3.13/a ábrán látható-, ha a  $g(c)$  görbe alulról nézve mindenütt konvex akkor a szétesés következtében a rendszer szabadentalpiája minden növekszik. Ellenkező esetben azonban csökkenhet (3.13/b ábra). Tehát a szétesés egyik feltétele az, hogy a fajlagos szabadentalpia görbének legyen konkáv része.

Amennyiben a szabadenergia görbének két minimuma van (3.13/b ábra), a minimális szabadentalpia nyilván akkor érhető el, ha a  $g_s$  egyenes a két minimum közös érintője, tehát a 3.13/b ábrán szaggatott vonallal behúzott egyenes. Így a kialakuló két egyensúlyi koncentráció a két érintési ponthoz tartozó koncentráció. Ez azt jelenti, hogy amennyiben az átlagos koncentráció a két érték közé esik, egyensúlyi állapotban a rendszer minden két, az érintési ponthoz tartozó koncentrációjú fázisra esik szét. A fázisok térfogati hányada a (3.50) feltételből határozható meg. Megjegyezzük, hogy mivel, -amint azt az előzőekben megmutattuk- az egyes komponensek kémiai potenciálja minden a szabadentalpia görbe érintőjének a  $c = 0$  ill.  $c = 1$  tengelyekkel való metszéspontja, a közös érintő következtében a két fázisban az azonos komponens kémiai potenciálja azonos. Ez megfelel annak az általános termodinamikai elvnek, hogy egyensúlyban az intenzív állapotjelzők megegyeznek.

Mivel a szabadentalpia függ a hőmérséklettől a lehetséges egyensúlyi fázisok koncentrációja változik a hőmérséklet függvényében. Bizonyos hőmérséklet felett már a szabadenergia görbének csak egy minimuma, van így itt egyfázisú egyensúlyi rendszer alakul ki. A lehetséges fázisokat az un. fázisdiagramon szokás ábrázolni. A fázisdiagram a hőmérséklet függvényében megadja a lehetséges egyensúlyi fázisok koncentrációját. Egy-szerű kétkomponensű anyagnál ez a 3.14 ábrán látható viselkedést mutat. Amennyiben



3.13. ábra. Szabadenergia görbék egy (a) ill. két (b) minimummal rendelkező szabadenergia esetén.

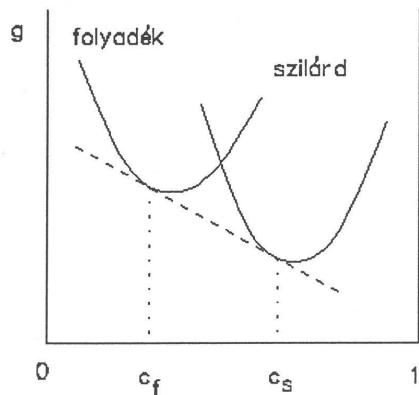


3.14. ábra. Egyszerű kétkomponensű anyag fázisdiagrammja.

a koncentráció-hőmérséklet adatpár az  $\alpha + \beta$ -val jelzett területen belül van, a rendszer az adott hőmérsékletnek megfelelő  $\alpha$  és  $\beta$  fázisokra esik szét.

A fázisok térbeli eloszlása erőteljesen függ a minta előéletétől, azt a felületi feszültség ill. a diffúziós együttható jelentősen befolyásolja. Így a kialakuló morfológia pusztán termodinamikai megfontolásokból nem meghatározható. A minimális energiájú állapot

az lenne amikor a két fázis határa egyetlen gömbfelület, de ez a gyakorlatban csak igen nehezen állítható elő. Egy tipikus fáziseloszlást mutat a 3.14 ábra.



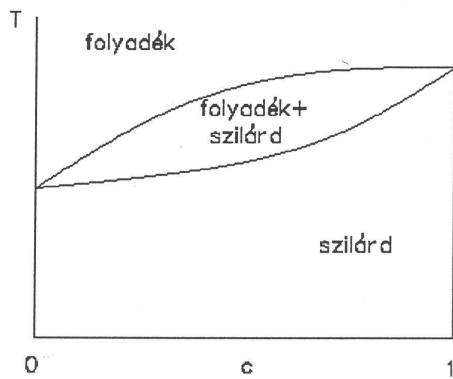
3.15. ábra. Folyadék és szilárd fázis szabadenergiája a koncentráció függvényében.

Foglalkoznunk kell még azzal az esettel amikor a kétkomponensű rendszer részben vagy egészben megolvad. Ha felrajzoljuk a folyadék és a szilárd fázis szabadentalpiját a koncentráció függvényében (3.15) -teljesen hasonló meggondolással mint azt az előzőekben tettük- belátható, hogy előfordulhat, hogy a rendszer szabadentalpiája úgy éri el minimumát, hogy egyszerre szilárd és folyadék fázis is jelen van a rendszerben. A két fázis koncentrációját itt is a két görbe közös érintőjének érintési pontjai adják. A legegyszerűbb esetben ez a 3.16 ábrán látható fázisdiagramot eredményezi. A felső görbe az un. likvidusz fölöttei tartományban csak folyadék, az alsó görbe az un. szolidusi alatt csak szilárd fázis van jelen. A kettő között szilárd és folyadék fázis van egyensúlyban.

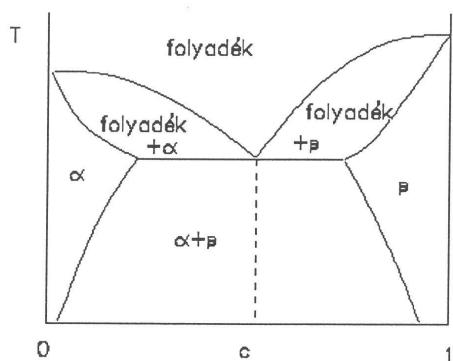
Valódi rendszereken a 3.13 és 3.16 ábrákon látható fázisdiagramok kombinációja alakul ki. Az egyik legfontosabb eset az un. eutektikus fázisdiagram. Ez a 3.17 ábrán látható. Ennek sajátossága, hogy van egy olyan koncentráció, amelynél nem alakul ki szilárd-folyadék egyensúly (az ábrán a szaggatott vonalhoz tartozó koncentráció). Tehát, ha pl. a rendszert megolvasztjuk, akkor a tiszta anyagokhoz hasonlóan, az olvadáspont felett csak folyadék fázis van jelen.

Sok más típusú fázisdiagram is létezik, ezek részleteivel itt nem foglalkozunk. A kétkomponensű rendszerek fázisdiagramjai megtalálhatók pl. M. Hansen [6] összefoglaló munkájában.

DSC-vel a fázisdiagram igen nagy pontossággal kimérhető. A fűtési sebességet a pontosság növelése érdekében célszerű  $1K/min$  körülire választani. A 3.18 ábra Sn-Pb ötvözeten felvett termogramot mutat. A tiszta anyagok olvasztásánál elmondottakhoz hasonlóan a szolidusz és likvidusz hőmérsékletek a görbe felfutó ill. lefutó szakaszára



3.16. ábra. Fázisdiagramm folyadék és szilárd fázis jelenlétében.

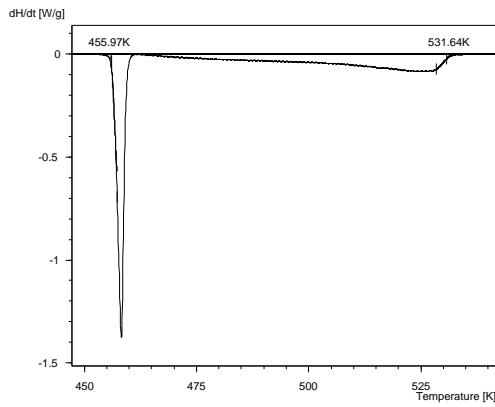


3.17. ábra. Eutektikus anyag fázisdiagrammja.

illesztett egyeneseknek az alapvonallal való metszéspontja adja.

### 3.5. PERKIN-ELMER típusú DSC használata

A PERKIN-ELMER típusú DSC az egyik legelterjedtebb kaloriméter a világon. minden különösebb kiegészítő berendezés használata nélkül alaphelyzetben az ilyen típusú DSC 350-1000 K-ig terjedő hőmérséklet tartományban használható. Megfelelő hűtőfelfeltét használatával körülbelül 200 K-ig lehet lemenni. Egészen alacsony hőmérsékleteket igénylő mérésekknél folyékony nitrogénnel való hűtéssel kb. 100 K-es kezdőhőmérséklet is elérhető, de ekkor a mérés kivitelezése már igen bonyolult és hosszadalmas.



3.18. ábra. Sn-Pb ötvözeten mért termogram.

Mód van arra, hogy a berendezést úgy átállítsuk, hogy programhőmérsékletet Celsius skálának feleljön meg. Ekkor a maximálisan elérhető hőmérséklet 1000 C. Az ilyen magas hőmérsékleten való használat azonban a berendezés élettartamát jelentősen csökkenti, így csak erősen korlátozott számú mérést ajánlatos ebben a tartományban elvégezni.

Az alkalmazható fűtési sebesség 0.01 - 320 K/min intervallumban szabadon változhatató.

A méréshez legmegfelelőbb fűtési sebesség kiválasztása erősen függ a vizsgálandó anyag tulajdonságaitól, de általában azt mondhatjuk, hogy olvadáspont illetve fázisdiagram meghatározásához célszerű a fűtési sebességet minél kisebbre választani, mivel ez növeli a pontosságot. Ez azt jelenti, hogy 5 K/min-nél nagyobb fűtési sebességet nem célszerű használni.

Szilárd fázisú átalakulások vizsgálatához az 5 - 80 K/min-es fűtési sebesség a legmegfelelőbb. A leggyorsabb 320 K/min-es fűtési sebességet csak az induló hőmérséklet eléréséhez, és gyors hűtéshoz célszerű alkalmazni.

Általános elvként megállapíthatjuk, hogy nagyobb fűtési sebességhoz nagyobb jel tartozik, mivel az átalakulás teljes entalpiját rövidebb idő alatt kell befektetni. Ez azt jelenti, hogy kis átalakulási hővel rendelkező folyamatok nagyobb fűtési sebesség mellett jobban érzékelhetők. Ugyanakkor nagyobb fűtési sebesség esetén nő az alapvonal bizonytalansága.

A kaloriméter érzékenysége  $mW$  nagyságrendű, ami az alkalmazható 10-100 mg nagyságú mintatömegnek megfelelően azt jelenti, hogy 0.1 W/g nagyságrendű entalpiaváltozási sebesség még mérhető: Természetesen egy folyamat érzékelhetősége attól is függ, hogy mekkora hőmérséklet tartományban játszódik le, hiszen egy széles intervallumban lezajló folyamat nehezebben különíthető el az alapvonaltól, mint egy ugyanakkora sebességű, de kisebb hőmérséklet tartományban lezajló folyamat.

A PERKIN-ELMER 2 típusú kaloriméterben az alapvonal alakja elektronikusan szabályozható. Ez úgy történik, hogy egyrészt a (3.8) egyenletben szereplő  $K$  változtatható módon, kis mértékben függ a hőmérséklettől, másrészt a második visszacsatoló körben a  $K(T_m - T_r)$ -hez egy függvénygenerátorral előállított, változtatható paraméterű időben lineáris függvény hozzáadódik.

Ezzel elérhető, hogy az alapvonal egy S alakú görbe legyen, azaz a kezdő és a véghőmérséklethez tartozó teljesítmény és az átlagteljesítmény zérus.

Az alapvonal szabályozása az un. DT BALANCE, a SLOPE és a ZERO jelű potenciometerekkel történik. Ezek közül a ZERO csak a kimenőjel szintjét tolja el. A SLOPE lényegében a jel meredekségét, a DT BALANCE a jel görbületét változtatja. Ezen potenciometerek hatása azonban függ az alkalmazott hőmérséklettartománytól és a fűtési sebességtől, tehát alapvonalat csak úgy lehet precízen állítani, hogy az alapvonal többszöri felvételével meghatározzuk, hogy a DT BALANCE és a SLOPE hogyan hat az alapvonal alakjára. A beállítás részletes ismertetését lásd a PERKIN-ELMER DSC USER MANUAL-ban.

Végül a berendezés védelme érdekében fontos figyelmeztetés, hogy a mintát soha nem szabad közvetlenül belehelyezni a kaloriméter mérőfejébe, mivel a minta anyaga, könnyen beötvöződhet a platina mérőfejbe. minden esetben nagytisztaságú anyagból készült, a berendezéshez szállított, megfelelő mintatartót kell használni.

# Irodalomjegyzék

- [1] Gray, A.P. 1968: Analytical Calorimetry, Szerk.: Porter, R.S. és Johnson, S. F. (Plenum Press, New York) 209. old.
- [2] O Neill, M.J. 1964 Anal. Chem. 36. 1238.
- [3] T. Kemény, Kandidátusi értekezés, 1984.
- [4] PERKIN-ELMER 2, DSC USERS MANUAL
- [5] Ozawa, T. 1965 Bull. Chem. Soc. Japan, 38. 1881; 1976 J. Thermal Anal. 2. 31; 1976 J. Thermal Anal. 9. 369.
- [6] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, pub. by McGraw-Hill Book Company, 1958.

## 4. fejezet

### TRANSZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSKÓPIA (TEM) (Lábár János)

#### 4.1. Bevezetés

A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM), amint azt a mikroszkóp elnevezés is mutatja, a minta kiragadott sajátságainak nagyított, képszerű megjelenítésére és vizsgálata alkalmás eszköz. A minta megvilágítását, gerjesztését elektronokkal végezzük, amelyek kereszttüllhaladnak a mintán, innen a *transzmissziós* jelző. Fontos, hogy mielőtt a TEM működésének, alkalmazhatóságának részleteibe merülnénk, világosan lássuk annak helyét a rokon eszközök között.

A mikroszkópokat legtermézetesebben kétféle alapon csoportosíthatjuk: működési elvük, illetve teljesítőképességük szerint. A teljesítőképesség jellemzésére, számszerűsítésére a legkisebb, az adott eszközzel még elkülöntetten jellemzhető minta-részlet méretét használhatjuk. Ez az úgynevezett *térbeli felbontás*, vagy más szóval *feloldás*. A felbontás hosszúság dimenziójú mennyisége. Egy képen két szomszédos objektum akkor különíthető el, ha a relatív jelerősség-különbségük (kontrasztjuk) szignifikánsan különbözik. Természetesen egy eszköz felbontását csak olyan minta vizsgálatával tesztelhetjük, amelyben a várható felbontásnak megfelelő (illetve annál kisebb) távolságokon belül valóban különböző részletek vannak.

Gyakran találkozunk a mikroszkóp nagyításával, mint jellemzésre használt paraméterrel. A nagyítás azonban nem a legjobb paraméter egy eszköz teljesítőképességének jellemzésére. A teljesítőképességet a felbontás értékével jellemzhetjük jól. Gondoljunk arra, hogy egy tájról készült felvétel negatívját elvileg akárhány-szorosára nagyíthatjuk, ám a felbontásnak megfelelő távolságot láthatóvá tevő nagyítás felett már a tájnak semmi új részlete nem tárul elők az egyre tovább nagyított képen, a nagyítás „üressé” válik.

A legrégebbi és legáltalánosabban ismert mikroszkóp a *fénymikroszkóp*. Felbontását a fény hullámhossza korlátozza a  $200 \text{ nm}$  körüli értékre. Ekkora távolságra levő tárgypontoknak megfelelő képpontok *1000-szeres* nagyítás esetén lesznek a szabad szemmel is jól elkülöníthető  $0,2 \text{ mm}$  távolságra egymástól. A legtöbb optikai mikroszkóp ennél

gyengébb,  $12 \mu m$  felbontású, azaz kisebb hasznos nagyításra képes.

Az 1990-es évektől elterjedt legújabb mikroszkópos módszerek a *pásztázó szondás mikroszkópiák* (a tízes nagyságrendű variánsok közül legáltalánosabban használt a pásztázó alagútmikroszkóp (*STM = scanning tunneling microscope*) és a pásztázó erőmikroszkóp (*AFM = atomic force microscope*)). Ezek a SEM-nél ismertetett pásztázási elv segítségével elektronikusan alkotnak képet. Ezeknél azonban nem elektronnyaláböt, hanem egy hegyes tűt pásztáznak a mintához rendkívül közel. A lokális gerjesztést a tű hegye által közvetített (elektromos-, mágneses-, közeli terű kvantummechanikai-, stb.) tér jelenti és a válaszként mért (alagút áram, tűre ható erő, stb.) jellel alkotjuk a képet.

A jó vezetőképességű minták vizsgálatára alkalmas STM a minta és a tű hegye között folyó alagútáramot méri és így rajzolja fel pontról-pontra a mintát jellemző mikroszkópos képet.

A szigetelő minták vizsgálatára is alkalmas AFM a mintához érő tűre ható erőt méri és így rajzolja fel pontról-pontra a mintát jellemző mikroszkópos képet. Az STM felbontás eléri az atomi méretet ( $0,1\text{--}0,2 nm$ ), azaz összemérhető a nagyfeloldású TEM (*HRTEM = high resolution TEM*) felbontásával. A pásztázó szondás módszerrel azonban csak a minta legfelső atomsora vizsgálható tömbi minták felszínén.

Az optikai mikroszkónál megszokottan finomabb részletek vizsgálatára alkalmas elektronmikroszkópek között két eltérő elven működő műszercsaládot kell elkülönítenünk. A képet nem optikai elven, hanem (a televízió képalkotásához hasonlóan) elektronikus módon előállító pásztázó elektronmikroszkópot (*SEM=scanning electron microscope*), illetve az optikai analógia alapján megérthető képalkotású transzmissziós elektronmikroszkópot (*TEM=transmission electron microscope*).

A *pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)* adott energiájú elektronnyaláböt fókuszál a minta egy pontjába, az ott különböző részecskéket (szekunder elektronokat, röntgen fotonokat, stb.) vált ki, amiket különböző detektorokkal érzékelünk. Ha a fókuszált nyalábot a minta felszínén mozgatjuk, a detektor időben változó jelet észlel, és minden időpillanat a minta egy pontjának feleltethető meg. Ha a mintán mozgatott elektronnyalábbal szinkronban mozog egy katódsugárcső elektronnyalábja, és ennek intenzitását vezérli fenti detektorunk, a mintára jellemző nagyított kép jelenik meg a képernyőn. A detektor megválasztásától függ, hogy mely fizikai tulajdonság képét kapjuk. A legalapvetőbb SEM kép a feliületi domborzatot megjelenítő szekunder elektron kép (*SEI = secunder electron image*). A SEM tehát tömbi minták felszíni morfológiájának, felszínhez közeli rétegeinek vizsgálatára alkalmas. A megvilágító elektronnyaláb energiáját a  $200 eV\text{--}35 keV$  tartományból választott fix értékre tudjuk beállítani. Lencsét csak a nyaláb fókuszálására használunk, képalkotásra nem. A kép felbontása és nagyítása egymástól függetlenül változtatható paramétereiktől függ, az operátor felelőssége ezek összehangolt beállítása. Az elérhető felbontás elvi határát a fókuszált nyaláb átmérője szabja meg (kiterjedt jelkeltés esetén ez rosszabb lehet, jobb azonban soha), míg a nagyítást a mintán, illetve a katódsugár képcsőben pásztázott tartomány lineáris méretének hányszáma szolgáltatja. Minthogy a keltett jel a besugárzó árammal, ez utóbbi pedig

a fókuszált nyaláb átmérőjével monoton változik, a (zajból szignifikánsan kiemelkedő) jelet keltő áram szabja meg a minimális sugárátmérőt, azaz a SEM-mel elérhető elvi felbontást. Nagy fényességű téremissziós elektron-ágyúval  $12\text{ nm}$ , míg termikus katódos elektronágynál  $78\text{ nm}$  felbontás érhető el.

A SEM képek másik fontos jellemzője a rendkívül nagy mélységesség. Az optikai mikroszkópos képpel ellentétben a SEM képen egymástól mélységen távoli részletek is egyidejűleg élesek. Ez különösen a kis nagyítású képeken szembetűnő előny. Ha a SEM-ben *röntgen detektort* (EDS = *energiadiszperzív röntgen spektrométer*, WDS = *hullámhossz diszperzív röntgen spektrométer*) is telepítünk, a képen kiválasztott pontban megállított nyalábbal lokális összetétel-mérést is végrehajthatunk. Az elektronbombázás hatására lokálisan keletkező karakterisztikus röntgen vonalak energiája (hullámhossza) hordozza a kvalitatív információt arról, hogy mely kémiai elemek vannak jelen, míg intenzitásából az adott elemek (gerjesztett térfogaton belüli relatív) mennyiségeit tudjuk meghatározni (kvantitatív analízis).

A *transzmissziós elektronmikroszkóp* (TEM) működése sok szempontból analóg az áteső fényt alkalmazó (alsó megvilágítású) optikai mikroszkópéval. A mintán áthaladó elektronokkal, képalkotó lencsék segítségével, valódi, nagyított képet állítunk elő. E készülékfajta működésével ismertet meg részletesebben ez a fejezet. A TEM-ben legyakrabban alkalmazott elektron energia a  $100\text{--}400\text{ keV}$  tartományba esik, bár léteznek TEM-ek egész  $3\text{ MeV}$ -ig. Tipikus vizsgálható mintavastagság  $\leq 200\text{ nm}$ , nagyfelbontású vizsgálatoknál  $\leq 10\text{ nm}$ . A nyaláb a TEM-ben is fókuszálható egy pontba (pl. lokális összetéterméréshez). A TEM-en is gyakori analitikai feltét az EDS. További analitikai lehetőség a vékony mintán áthaladó elektronok energiáját analizáló *elektron energia veszteségi spektrométer* (EELS = *electron energy loss spectrometer*) opcionális felszerelése. Kombinált készülékek (úgynevezett analitikai elektronmikroszkópok, AEM) is léteznek, amelyeknél az analitikai feltéten (EDS, EELS) kívül pástázási lehetőséget is biztosítanak a vékony minták vizsgálatához. Képi üzemmódban a TEM (AEM) lényegében atomi felbontású, az úgynevezett pontfeloldás  $0,14\text{--}0,4\text{ nm}$ . (A legújabb generációs, aberráció-korrigált TEM felbontása eléri a  $0,05\text{ nm}$ -t, ilyen azonban Magyarországon nincsen (2012-es adat szerint) nincsen.) Analitikai EDS üzemmódhoz lényegesen nagyobb áram szükséges, így a fókuszált nyalábbal végzett EDS analízis térbeli felbontásának határa téremissziós ágyúval (FEG = *field emission gun*)  $0,52\text{ nm}$ , míg termikus katódú ágyúval  $1020\text{ nm}$ . A minta vastagságának növekedtével (a mintán belüli elektronszórások miatt) az analízis térbeli felbontása rohamosan romlik (növekszik). A csak rendkívül vékony mintán végezhető EELS analízis térbeli felbontása FEG esetén megközelíti a képi üzemmódét.

## 4.2. A mérés elve

A mérés megismertet a TEM alapvető üzemmódjaival és megmutatja, hogyan lehet mind valós térbeli, mind reciprok térbeli információt nyerni és feldolgozni. A gyakorlat legfontosabb része az elektronendiffrakcióból nyerhető szerkezeti információ megértése. A rugalmas és rugalmatlan elektronszórás kombinált megjelenését (Kikuchi-vonalak és Kikuchi-sávok) használjuk a reciprok térbeli tájékozódásra, segítségével intuitíven, vizuálisan orientáljuk az egykristályt a mikroszkópban. A rugalmas szórás geometriájának mérésével meghatározzuk, hogy milyen irányból rögzítettük a diffrakciós ábrát. A helyes indexeléshez meg kell érteni a szimmetriák hatását (tiltott reflexiók) valamint az elektronendiffrakció és röntgen diffrakció közti különbségeket.

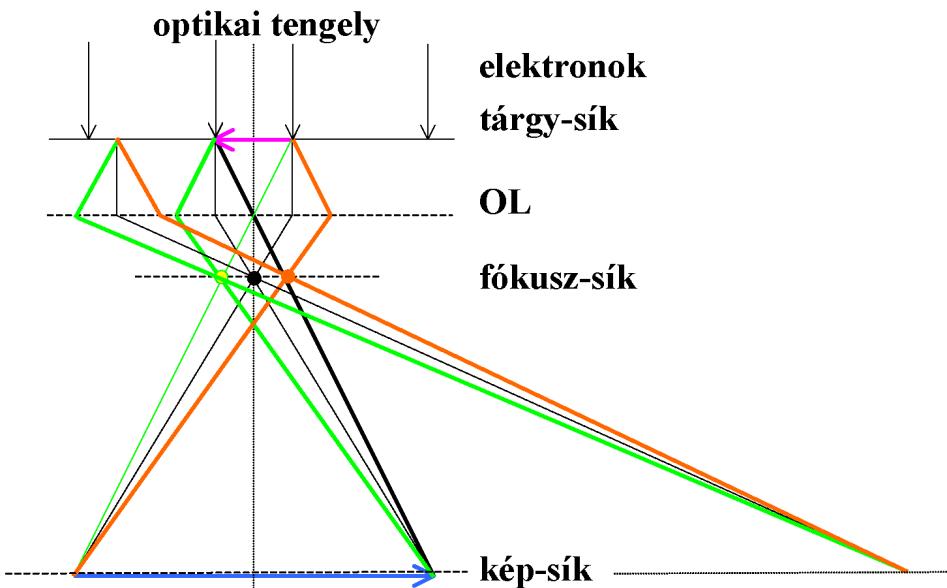
## 4.3. A mérési összeállítás

### 4.3.1. A TEM működése, üzemmódjai

Az elektronok töltött részecskék lévén elvileg minden elektromos, minden mágneses terekkel eltéríthetők. Mivel a nagy energiájú elektronok jelentős eltérítése csak túlságosan nagy elektromos térrel lenne elérhető, ezért az elektronmikroszkópban az eltérítést mágneses térrrel végezzük. Lencséink így az áram mágneses hatásán alapuló tekercsek. A mágneses térben az elektronok spirál pályán haladnak. A mozgás két összetevőjének (képalkotás és képelfordulás) tárgyalása azonban tökéletesen szétválasztható. Az optikai tengely körűli elfordulást (képelfordulást) könnyű átláttni. A hagyományos (amplitúdó-kontraszton alapuló) TEM üzemmódok működési alapelvek, az alapvető üzemmódoknak a megértéséhez elegendő az optikai tengellyel bezárt szög változását eredményező fókuszáló eltérítést vizsgálni (**1. ábra**), azaz a geometriai optikából ismert gyűjtőlencse képalkotását, sugármeneteit ismerni. A HREM rácsfeloldású képet eredményező fáziskontrasztot a „HRTEM kontrasztja” c. fejezetben tárgyaljuk.

### 4.3.2. A TEM felépítése, lencséi

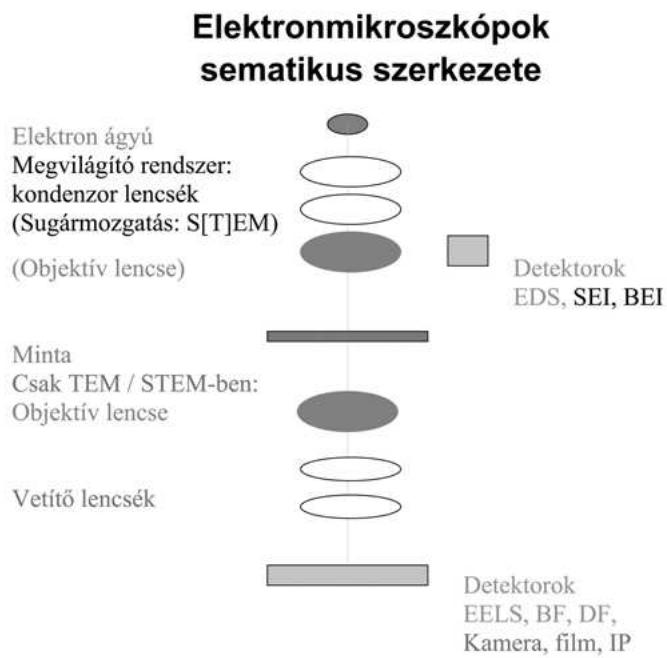
A TEM a vékony minta egyik oldalán elhelyezkedő megvilágító rendszerből és a minta másik oldalán elhelyezkedő képalkotó-, vetítő rendszerből áll (**4.2 ábra**). Az elektronforrásból kilépő elektronok az ágyú gyorsító fokozatában nyerik el jól meghatározott energiájukat. Ezt a monoenergiás nyalábot a megvilágító rendszer következő elemei, a kondenzor lencsék gyűjtik össze és terítik szét egy adott méretű folton belül közel homogén megvilágítássá. A megvilágító nyaláb lehet közel párhuzamos, azaz síkhullám (TEM képalkotásnál), vagy fókuszált, azaz konvergens (analitikai alkalmazásnál). Ez a nyaláb világítja meg a mintát. Az elsődleges leképezést végző objektív lencse képét a vetítő rendszer további lencséi közvetítik a képrögzítőre (film, CCD, vagy *imaging plate = IP*).



4.1. ábra. : A TEM üzemmódok megértése az optikai gyűjtőlencse analógiája alapján.  
(OL: objektív lencse.)

A kapott kép nagyítása független a megvilágított terület nagyságától, egyedül attól függ, hogy az objektív lencse képsíkjában megjelenő rögzített nagyítású (*3050-szeres*) valódi képet a vetítő rendszer hányszorosára nagyítva vetíti tovább a képrögzítőre.

Az ideálisan pontszerű forrás képe három hatás miatt nem ideálisan pontszerű, hanem kiszélesedett korong. Ezek a diffrakciós hiba, a lencse gömbi hibája (szférikus aberráció) és ha sugárzás nem teljesen monokromatikus, akkor a lencse színhibája (kromatikus aberráció). STEM és energiaszűrt TEM képek esetén az első kettő a meghatározó. Energia-szűrés nélkül vastagabb mintákról készített TEM képeknél, vagy nem FEG-et használó megvilágításnál a színhiba is jelentősebb elkenődést (felbontás-romlást) okoz. A sugár (apertúra-választással meghatározott)  $\alpha$  nyílás-szögétől a diffrakciós hiba  $1/\alpha$ , míg a gömbi hiba  $C_s\alpha^3$  szerint függ, így a két hatás egyensúlyát biztosító optimális apertúra-választás alapvetően meghatározza az elérhető legkisebb sugárátmérőt. A  $C_s$  gömbi hiba állandó a lencse minőségét jellemző adat, aminek értéke gyártáskor eldől. (Napjaink egyik fejlesztési iránya a változtatható  $C_s$ -korrektor beépítése szuper-felbontást igérő rekonstrukciós eljárások számára. Ez azonban az átlagos (magyar) felhasználó számára még csak külföldön elérhető kuriózum.)



4.2. ábra. : Elektron mikroszkópok felépítésének általános sémája. (BF: világos látóterű STEM detektor; DF: sötét látóterű STEM detektor; IP: képrögzítő lemez.)

#### **4.3.3. Az üzemmódok bevezetése optikai analógia alapján**

Az ideális (hibamentes, vékony) gyűjtőlencse képalkotása két szerkesztési alapelveből vezethető (4.1 ábra):

1. az optikai tengellyel párhuzamosan érkező nyalábokat a lencse a fókuszpontba gyűjti össze, és
2. a lencse középpontján (az optikai tengely és a lencse metszéspontján) áthaladó sugarak iránya nem változik.

Az egyszeres és kétszeres fókusztávolság közé helyezett tárgyról a lencse valódi, nagyított képet alkot, azaz egy-egy tárgypontból bármely irányban induló sugarak a képsíkon egy-egy képpontban egyesülnek. Az 4.1 ábrán látható, hogy a különböző tárgypontokból azonos irányban tovább haladó sugarak a képoldali fókuszsík egyetlen pontjában egyesülnek. A tárgysíkban mért minden iránynak egy és csak egy pont felel meg a hátsó fókuszsíkban. Ha a geometriai optikai leírás helyett hullámokkal írjuk le a jelenséget, megmutatható, hogy a minta szóró-potenciáljának Fourier-transzformáltja jelenik meg amplitúdóval és fázissal jellemzett (komplex számmal leírható) hullámként a hátsó fókuszsíkban. A Fourier-transzformáció a tárgy pontjaiból kiinduló elemi gömbhullámok

interferenciájának matematikai reprezentációja. Ha egy elektronokra érzékeny filmet e képoldali fókuszsíkba helyeznénk, ezen elektronhullám által kialakított mintázat rögzítésével kapnánk az úgynevezett diffrakciós ábrát. Az elektronmikroszkópban a távolabb helyezett filmre további lencsék közbeiktatásával vetítjük ezt az elektron-eloszlást. Ha fotólemez behelyezésével nem zavarjuk meg a fókuszsíkból tovább induló elemi gömb-hullámok terjedését, azok interferenciája a képsíkban eredményezi a képet. E második lépést matematikailag ismét egy Fourier-transzformációval írhatjuk le.

A hagyományos TEM két alapvető üzemmódját az jelenti, hogy melyik síkot képezzük le a fotólemezre. Az objektív lencse (OL) képsíkjának a képrögzítőre vetítése nagyított képet eredményez (*képi üzemmód*), míg az OL hátsó fókuszsíkjának képrögzítőre vetítésekor a diffrakciós ábra jelenik meg a fotón (*diffrakciós üzemmód*). A két üzemmód között a vetítő rendszer lencséinek fókusztávolságát (összehangoltan) változtatva válthatunk.

#### 4.3.4. Amplitúdó kontraszt-, világos látóterű (BF) és sötét látóterű (DF) leképezés

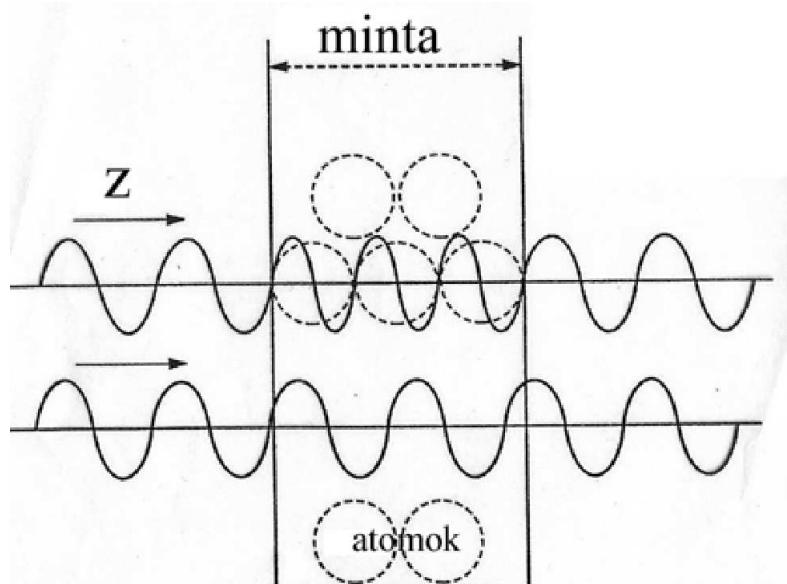
A sugármenetekbe történő beavatkozás nélkül a kép kontrasztja rendkívül szegény lenne, az egyes képpontok intenzitása alig térne el egymástól, nem kapnánk jól értékelhető képet. A kontrasztot kis lyukat tartalmazó fémlémez, az úgynevezett apertúra (vagy más néven blende, rés) tudatosan választott elhelyezésével növeljük meg (és változtatjuk). Az **1. ábráról** látható, hogy ha a képsíkot képezzük le és e közben a hátsó fókuszsíkba úgy helyezünk be egy apertúrát, hogy csak az optikai tengely irányában (azaz a megvilágítás eredeti irányában) haladó elektronokat engedje át, de a bármely más irányba szórtakat zárja ki, akkor a kép pontjaiban mért intenzitás a nekik megfelelő tárgypontban bekövetkezett (bármely irányú) szórással csökken. Minthogy az apertúra kis nyílásán csak egyetlen sugár haladt át, így interferencia nem léphetett fel, a kontrasztot csak a képsíkban megjelenő elektronhullám amplitúdóját befolyásoló apertúra növelte meg, ezért ezt a kontraszt-mechanizmust *amplitúdó-kontrasztnak* nevezzük. A közel izotróp amorf minták esetén az amplitúdó-kontraszt a minta lokális tömeg-vastagságának változásait tükrözi. Kristályos anyagoknál a Bragg-helyzethez (lásd alább) közeli orientációjú krisztallitok a képen sötétek, a diffrakciós helyzettől távoli szemcsék világosak. Minthogy a kontrasztot a diffrakciós helyzethez viszonyított orientáció szabja meg, az amplitúdó-kontrasztnak ezt a változatát *diffrakciós kontrasztnak* nevezzük. Ez erős kontraszt fajta. Kisebb nagyítású képeken ez dominál. Minta behelyezése nélkül semmi sem téritené el az elektronokat eredeti irányuktól, az egész üres látótér egyenletesen világos lenne, ezért az apertúrának a direkt (eltérítetlen) nyalábot magában foglaló elhelyezését *világos látóterű* (bright field = BF) leképezésnek nevezzük. BF képen jól megjeleníthetők pl. szemcsehatárok, kristályhibák és a vastagság változásai. A diffrakciós kontraszon alapuló képi üzemmód másik fajtája az ún. *sötét látóterű* (dark field = DF) leképezés, amelyet akkor kapunk, ha az apertúrán csakis szórt nyalábot (nyalábokat) engedünk át, de

a direkt nyalábot kizárjuk. Könnyű belátni, hogy ha az apertúra egy kiválasztott Bragg-helyzetnek megfelelő diffraktált nyalábot átenged, akkor az ehhez a Bragg-helyzethez közeli orientációjú szemcsék a képen nagy intenzitásúak, míg minden más kis intenzitású, azaz sötét lesz. Elnevezését az üzemmód onnan kapta, hogy minta híján semmi sem szórna az elektronokat az apertúra által átengedett irányba, így az egész üres látótér sötét lenne. A DF kép ideális annak képi megjelenítésére, hogy melyik diffrakciós pont a minta mely részletéből (kristallitjából) származott, nagy segítséget nyújtva pl. zárványok azonosításához, osztályozásához. A DF képek a valós térbeli és a reciprok térbeli inofrmáció közti korrelációt segítenek felderíteni. A gyakorlatban nem az apertúrát toljuk a diffrakciós pontra, hanem a megvilágító nyaláb döntésével érjük el, hogy a kiválasztott diffraktált nyaláb haladjon az optikai tengellyel párhuzamosan, mivel ezzel javítjuk a kép minőségét (lásd lencsehibák). Sötét látóterű képet természetesen nem csak kristályos anyagok Bragg-reflexióival, hanem amorf anyagok diffrakciós gyűrűjének egy darabjával is készíthetünk.

#### 4.3.5. Fázis kontraszt, a nagyfeloldású (HRTEM) leképezés alapja

Amikor nagyon kis mintaterületeket nagyon jó feloldással vizsgálunk, a kis területen belül a diffrakciós kontraszt általában nem változik jelentősen, így lehetőséget ad egy gyengébb kontraszt mechanizmus érvényesülésére. (Másrészt, minél több sugarat engedünk át a kontraszt apertúrán, annál kisebb a diffrakciós kontraszt. Az egyik irányból eltérült nyaláb a másik irányban megjelenik, összegük közel állandó.) Egy ilyen gyengébb kontraszt mechanizmusnak, az ún. *fáziskontrasztnak* a kialakulását a **3. ábra** alapján érhetjük meg. Ha egy hullám egyik törésmutatójú közemből egy másik törésmutatójába ér, ott megváltozik a hullámhossza. Ha két, azonos fázisban érkező hullám közül az egyik más törésmutatójú mintarészleten halad át mint a másik, különböző fázissal jelennek meg a minta túlsó oldalán. Ha e két hullámot ezután egyesítjük, az interferencia mintázata a fáziskülönbségtől függ, azaz mind a törésmutató különbség mértéke, mind az eltérő törésmutatójú részek egymástól mért távolsága és vastagsága befolyásolja. Elektronok esetén a törésmutató változását az elektromos potenciál lokális változása idézi elő. A potenciál lokális változása pedig, az atomi oszlopok, illetve a köztük levő területek változását követi. A legjobb felbontású TEM-ek esetén tehát a több sugar együttesével készített fáziskontrasztú kép alkalmas a kristályrács periodicitását tükröző rácsfeloldású képek, illetve akár az atomi pozíciókat is tükröző szerkezeti képek rögzítésére. Elvileg az objektív apertúrán átengedett sugarak számának növelésével a kép egyre finomabb részletei jelennek meg, mivel egyre nagyobb frekvenciájú Fourier-együttthatók vesznek részt a szintézisben. Természetesen egy lencsehibák által korlátozott felbontóképességű készüléken hiába engedünk át akárhány sugarat, és hiába növeljük a névleges nagyítást, soha nem jelenik meg a rácsfeloldású kép. Az optimális apertúra-méretet az szabja meg,

hogy minél több, fázisfordulás nélkül áthaladó nyaláb vegyen részt a leképezésben. Ez biztosítja az *interpretálható felbontást*. Ugyanígy a minta megfelelő irányú beállítása is szükséges feltétele a rácsfeloldású kép kialakulásának. Golyókból és pálcákóból készített primitív kristályrács modellt tanulmányozva is rögtön látjuk, csak bizonyos irányokból személve látjuk az atomokat síkok mentén rendeződni, és csak még speciálisabb irányokból személve tűnik a minta, oszlopok mentén rendezett atomok soraiból állónak. Mivel a síkok közös metszésvonalát *zónatengelynek* nevezzük, ez utóbbi esetben alacsony indexű zónatengely irányából szemléljük a mintát. HREM képet is csak ilyen irányokból tudunk készíteni. Véletlenszerű irányba döntött minta, különböző mélységen levő atomjai egymást fedve kontraszt nélküli egyenletes elkkentséget eredményeznének csak. A helyes irányba döntés a diffrakciós ábrát nézve valósítható meg.



4.3. ábra. : Az elektronhullám fázisváltozása az atomok által okozott elektrosztatikus potenciál változása következtében. Analóg a fény fázisában a törésmutató által okozott fázisváltozáshoz.

#### 4.3.6. Határolt területű elektronendiffrakció

Az 4.1 ábráról látható, hogy ha a hátsó fókuszsíkot képezzük le és e közben a képsíkban helyezünk el egy apertúrát, akkor a teljes diffrakciós ábra megjelenik, de a képrögzítőn mért intenzitás-eloszlás kialakításában csak azon tárgypontokból szóródott sugarak vettek részt, amelyeknek képe az apertúra nyílásának megfelelő helyre esett a képsíkon. Tehát az apertúra behatárolta a tárgynak azt a területét, amely meghatározta a diffrakciós ábrát. Neve ezért területhatároló apertúra, a diffrakció e módját pedig *határolt területű*

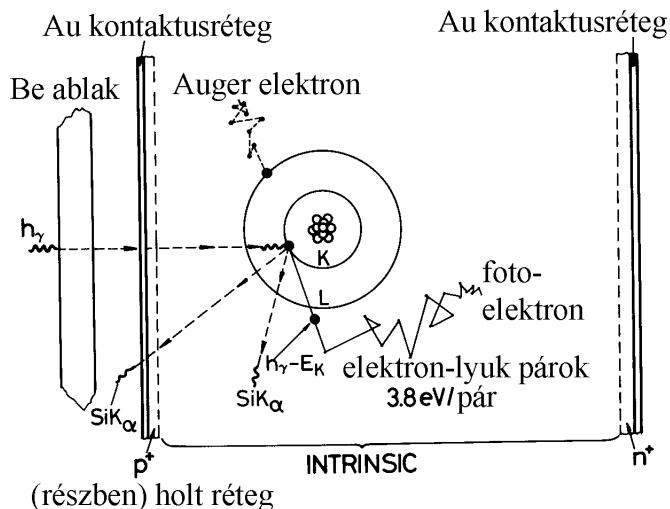
*elektrondiffráció*nak (selected area electron diffraction = SAED) nevezik. Jelentősége abban rejlik, hogy a diffrakciós ábrából a minta kristályszerkezetét határozhatjuk meg, így segítségével az egyes körülhatárolt területek lokális szerkezete elkülönítetten vizsgálható. Mint látjuk, a területhatároló apertúra a leképezés oldalon korlátozta a vizsgált mintaterületet, miközben a közel párhuzamos elektronnyaláb jóval nagyobb minta területet világított meg. A lencsehibák miatt e terület lineáris mérete nem csökkenthető néhány száz nanométer alá. Ennél kisebb mintarészletek szerkezetét a megvilágítás korlátozásával (konvergens sugaras elektrondiffrációval) vizsgálhatjuk elkülönülten.

#### 4.3.7. Analitikai kiegészítők (EELS, EDS) energia-szűrt leképezés (EFTEM)

A lokális elemösszetétel meghatározására kétféle eszközt használunk. Az egyik, az *elektron energia veszteségi spektrométer* (EELS), az elektron-anyag kölcsönhatás primer folyamatát vizsgálja, hiszen a mintán áthaladó primer elektronok energia-eloszlását méri. Minthogy a megvilágító primer elektronnyaláb adott energiájú elektronokból áll, az EELS spektrum közvetlenül a mintával való kölcsönhatás(ok) miatt bekövetkező energia-veszteségek eloszlását szolgáltatja. Ilyen eszköz 2005 végétől áll Magyarországon az anyagtudománnyal foglalkozók rendelkezésére.

Alternatív, Magyarországon is rendelkezésre álló analitikai eszköz az *energiadiszperziív röntgen spektrométer* (EDS), amely egy másodlagos fizikai folyamatot, a belső héj ionizációja után az atomban végbemenő elektron-átrendeződés következtében fellépő röntgen emissziót méri. A belső héjon ionizált atom instabil. A kevésbé kötött külső héjról egy elektron betölti az ionizációt miatt betöltetlenné vált erősebben kötött állapotot, miközben két héj energia-különbségének megfelelő energiájú foton keletkezik. Az atom többi elektronjának állapota eközben jó közelítéssel változatlan marad, azaz *egyelektronos* folyamattal van dolgunk. Belső héjak esetén ez az energia-különbség a  $100 \text{ eV} 100 \text{ keV}$  tartományba esik, azaz röntgen foton emittálódik. A diszkrét energiájú elektronhéjak közötti átmenetek éles karakterisztikus vonalakat eredményeznek, amelyek energiájából megtudjuk, mely elem bocsátotta ki a röntgen fotont (*kvantitatív* analízis), intenzitásából pedig meghatározhatjuk az adott elem relatív gyakoriságát a gerjesztett térfogaton belül (*qualitatív* analízis).

Az *EDS detektor* egy záró irányban előfeszített p-i-n dióda (általában Si vagy Ge, 4.4 ábra) bár újabban a „Silicon Drift Detector (SDD)” is terjed. Az ionizáló sugárzás (a leadott energiával arányos számban) elektron-lyuk párokat kelt a detektor térfogatának nagy részét alkotó intrinsic tartományban, amiket a dióda belső tere egymással ellenkező irányú mozgásra kényszerít, szétválaszt, ezzel akadályozva meg rekombinációjukat. A diódához kapcsolt töltés-érzékeny előerősítő megméri az elektron-lyuk párok mennyiségét (és ezzel a detektált részecske által leadott energiát) és egy sokcsatornás analizátorban (MCA) rögzíti az eredményt. minden csatorna egy adott energia-intervallumot reprezen-



4.4. ábra. : A p-i-n szerkezetű, szilícium anyagú EDS detektor felépítése és működése.

tál és egy-egy részecske detektálásakor a megfelelő csatorna tartalmát eggyel növeljük. A véletlenszerű sorrendben érkező, különböző energiájú részecskék energia spektruma így „párhuzamos üzemben” épül fel az MCA tartalmát szemléltető képernyőn. Ha (a röntgen detektornál szokásos módon nem töltött részecske, hanem) foton érkezik a detektorba, a detektálás a fent leírtól kicsit összetettebb, kétrépcsős. Az  $E$  energiájú foton először (elnyelődésekor) ionizálja a detektor egy atomját, a kibocsátott foto-elektronnak adva át  $E - E_k$  energiát, ahol  $E_k$  a kilökött elektron kötési energiája volt az atomban. Így az elektron-lyuk párok száma először  $E - E_k$ -val lesz arányos. Azonban a detektálási időn belül bekövetkezik az ionizált (Si vagy Ge) atom elektronhéjának átrendeződése, amelyben az ionizált állapot egyre külsőbb héjakra tolódik, az energia-különbség pedig egy-egy Auger-elektron kibocsátására fordítódik. Ezek energiája ugyanúgy adódik le, mint az eredeti foto-elektroné és a keltett elektron-lyuk párok (a detektálási időn belül) az előzőekkel együtt kerülnek az előerősítőbe, aminek jele így a detektált röntgen foton teljes energiájával lesz arányos. A zajcsökkentés és egyéb szempontok céljából a detektort és az előerősítőt folyékony nitrogén hőmérsékleten tartjuk. A detektor szennyeződését úgy akadályozzuk meg, hogy a detektor önálló, zárt vákuumterét a mikroszkóptól egy fotonok számára átlátszó ablakkal választjuk el. A detektor minőségén túlmenően a detektálható legkisebb foton-energiát (azaz a detektálható legkönnyebb elemet) az szabja meg, hogy milyen az ablak abszorpciója. Régebbi Be-ablakos detektorok Na-tól, az új vékony ablakos detektorok B-tól felfelé minden elemet képesek detektálni. Tipikusan a legkisebb detektálható (lokális) koncentráció 0,1 tömeg%.

#### **4.3.8. A térbeli felbontást korlátozó tényezők**

A térbeli felbontásról szólva meg kell különböztetnünk a fókuszált nyalábos analitika (STEM kép illetve EDS analízis) térbeli felbontását és a TEM kép pontfeloldását.

Az adott áramhoz tartozó sugárátmérőt a katód fényessége és a lencsehibák (lásd alább) együttesen korlátozzák. Analitikai (STEM, EELS, EDS) esetben a megvilágító rendszer utolsó darabja, a fókuszálást végző objektív előterének (azaz az objektív lencse minta feletti részének) a minősége a meghatározó. (A kombinált TEM/STEM készülékeknél a minta a szimmetrikusan elhelyezkedő objektív lencse belsejében, annak pólussarui között helyezkedik el.)

TEM kép készítésénél a képalkotó rendszer első elemének, az objektív lencse minta utáni szakaszának a minősége a döntő. Ugyanazok a hatások okozzák a fókuszált nyaláb kiszélesedését, mint a TEM (HRTEM) kép képpontjainak összemosódását, így ezeket itt együtt tárgyaljuk.

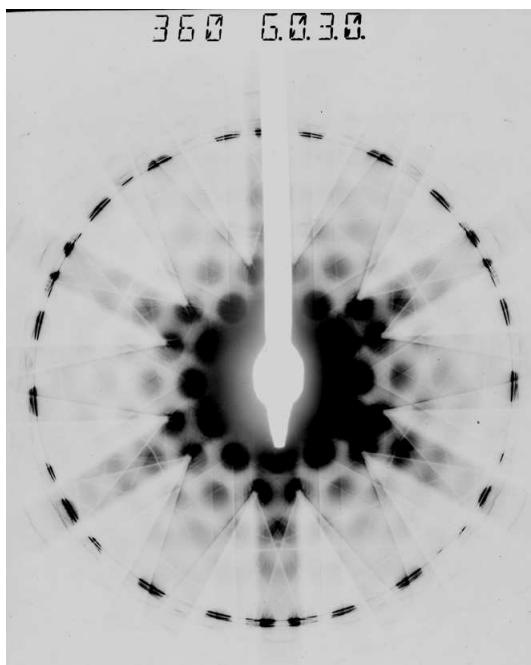
A HREM felbontási korlátjának megértéséhez vegyük figyelembe, hogy az objektív blende alkalmazása a Fourier-térben végzett vágásnak felel meg. Ha túl alacsony frekvenciánál vágunk, a nagyobb frekvenciának megfelelő kisebb térbeli távolságok természetezen nem jelenhetnek meg a képen. Ha túl nagy frekvenciákat átengedünk, azokat a lencse torzítása teszi az interpretálást nemhogy elősegítő, hanem azt egyenesen zavaró komponenssé. Minthogy a HREM kép kontrasztja függ mind a minta vastagságától, mind a (fókusz kísérletileg nem jól meghatározható nullpontjától mért) elfókuszálás (defókusz) mértékétől, a kérdés nem csak az, hogy egy adott frekvencia megjelenik-e a képen, hanem, hogy tudjuk-e ezt interpretálni, a valós szerkezettel kapcsolatba hozni. Nagyon vékony mintán egy speciális beállítás mellett (az ú.n. Scherzer-fókuszban) felvett HREM képen az atomi oszlopok sötétek. Biztonsággal csak a mért felvételsorozatnak számolt (szimulált) képek vastagság és defókusz függvényében előállított kettős sorozatával való összevetése alapján lehetséges az interpretálás.

#### **4.3.9. Rugalmatlan szórás, Kikuchi-sávok, Kikuchi-vonalak**

Rugalmatlan szórásról akkor beszélünk, ha nem marad meg az elektron kinetikus energiája a mintán áthaladás során. Ennek oka vagy kvázirészecske (fonon, plazmon, stb.) keltése, vagy az atomi elektronhéjak gerjesztése (ionizációja). A rugalmatlan szórások közül a belső héjak ionizációt okozók váltják ki a fentebb tárgyalt elemespecifikus analitikai jeleket (EELS, EDS). A vezetési sáv elektronjainak kollektív rezgését a plazmon nevű kvázirészecskével írhatjuk le. Keltése tipikusan  $10-30\text{ eV}$  energiaveszteséget okoz. Az atommagokat egyensúlyi helyeik körül megrezgető (a csatolt atomok összehangolt mozgása révén fonon-keltéssel leírható) veszteségek  $kT$  nagyságrendűek, azaz  $25\text{ meV}$  körüli energiát emésztenek fel. E kis veszteség csak speciális eszközökkel mérhető, ezért sokszor a termikus szórást kvázirugalmasnak is tekintik. A sok kis rugalmatlan szórás eltérítő hatása összeadódik, így együtt nagy irányváltozásokat is eredményeznek. Így

az eredetileg egyetlen irányban haladó elektron-nyaláb helyett a mintában előre haladva egyre inkább minden irányban haladnak (majdnem ugyanolyan energiájú) elektronok, csak az egyre eltérültebb irányokhoz egyre kisebb intenzitás tartozik. A rugalmatlan szórás elkent intenzitása diffúz háttérként jelenik meg.

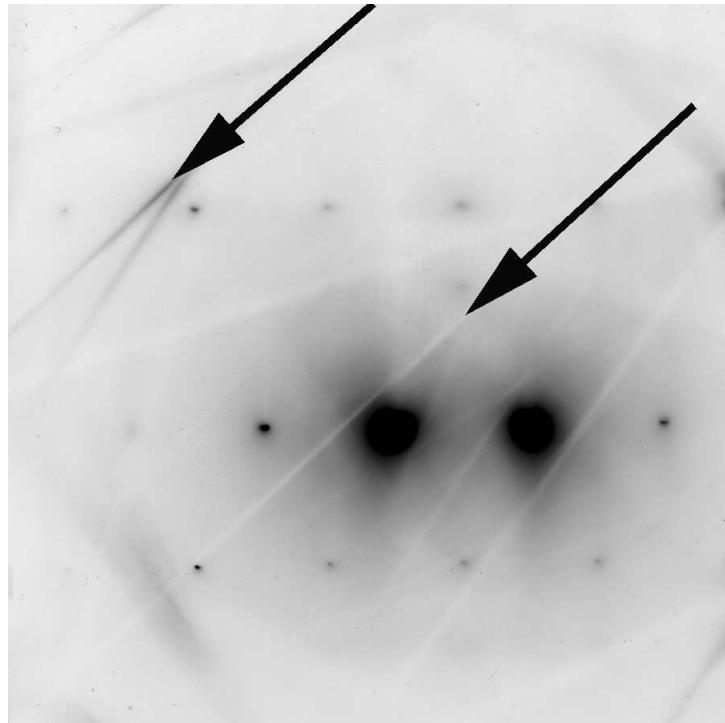
A sokféle szort irány mindegyikéhez a rugalmas szórást leíró Bloch-hullám-keltés adja a gyors elektron állapotát. Az egyes Bloch-hullámok gerjesztési erőssége irányfüggő, és mivel az egyes Bloch-hullámok nem azonos mértékben abszorbeálódnak (csillapodnak) a mintán áthaladás közben, a diffrakciós ábrán a Bragg-helyzetben levő síkok nyomvonalára körül szimmetrikusan minden oldalon egy-egy Bragg-szögnyi tartományban eltérő intenzitású sávot látunk. (Vékony mintánál a jelentősebb keltés miatt világos, vastag mintánál az abszorpció miatt sötét e sáv.) Ezek az ún. Kikuchi-sávok. Segítségükkel a döntési kísérlet során úgy kerülhetünk egyik zónatengely irányából az előre kiválasztott másikba, mintha országút vezetne bennünket (4.5 ábra).



4.5. ábra. : Kikuchi-sávok megjelenése CBED felvételen.

A háttérként megjelenő sokféle irányból lesz olyan is, amelyik valamely mintán belüli síksereghoz képest éppen Bragg-szögnyire lesz és bekövetkezik a diffrakció. Így az eredeti irányban a háttérhez képest csökken az intenzitás, a diffraktált irányban pedig növekszik, ami sötét-világos vonal-párok, az ún. Kikuchi-vonalak megjelenéséhez vezet. A Kikuchi-vonalak a pontos kétsugaras Bragg-helyzetben látszanak legerősebben, ekkor a sötét vonal a direkt nyaláb pontján, a világos vonal pedig a diffraktált nyaláb pontján halad át (a 4.6 ábra negatívján nyilak jelölik). Ha a sugár a reflektáló síkkal párhuzamosan

érkezik, akkor a szimmetrikus irányváltások miatt minden két irányban ugyanannyi szórás következik be, a Kikuchi-vonalak eltűnnek (a fent ismertetett Kikuchi-sávok viszont épp ekkor látszanak legjobban).



4.6. ábra. : Kikuchi-vonalak (fekete nyíllal jelölve) a SAED felvételen.

Mivel mind a Kikuchi-sávok, mind a Kikuchi-vonalak a minta síkjainak irányához viszonyítva jelentkeznek, a minta döntésével minden kettő eltolódik a diffrakciós ábrán.

#### 4.4. A mérés menete

1. Helyezzük be az előre elkészített por mintát a mikroszkópba! Generáljuk a nagyfeszültséget és a katódfűtést! A polikristályos kalibráló minta világos látóterű képen válasszunk ki olyan területet, ahol látszanak a krisztallitok! Állítsuk be a minta magasságát! Rögzítsük a pormintán a diffrakciós gyűrűket kalibráció céljából! A laborvezető megadja, hogy aznap melyik pormintát mérték.
2. Vegyük le a katódfűtést és kapcsoljuk le a nagyfeszültséget mintacseréhez! Tegyük be az egykristály mintát! Generáljuk a sugarat és a képen keressük meg a mintán a lyuk peremét, ahol megfelelő a minta vastagság a méréshez! Állítsuk be a minta magasságát!

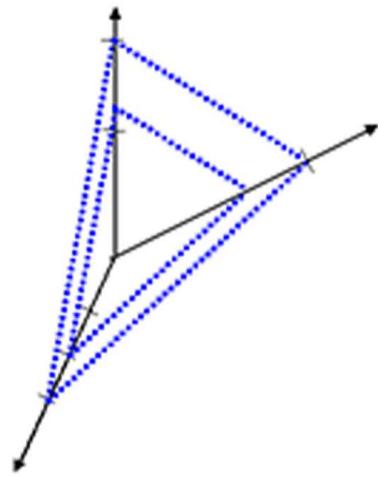
- Döntsük a mintát valamelyik jól felismerhető, kis indexű zónatengely irányába! A döntéshez használjuk a Kikuchi-sávokat konvergens megvilágítás mellett! Készítünk határolt területű elektronendiffrakciót! minden hallgató saját, külön diffrakciós ábrát rögzítsen!

## 4.5. Elméleti összefoglaló

### 4.5.1. Síkseregek indexei, reciprok rács

Bármely kristály leírható a 3D transzláció-szimmetriának megfelelő Bravais-ráccsal és az ehhez választott elemi cellával. Egy ilyen rács természetes koordináta-rendszerére az elemi cella egy pontból induló 3 él-vektorával ( $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$  és  $\underline{c}$ ) adható meg. Így egy tetszőleges rácspontot origónak választva, abból bármely más rácspontba mutató transzlációs irányvektort az  $u$ ,  $v$  és  $w$  koordinátákkal adhatjuk meg, azaz  $\underline{T}=u^*\underline{a}+v^*\underline{b}+w^*\underline{c}$ . A továbbiakban az irány-vektorokat szögletes zárójelbe írt koordinátáikkal adjuk meg:  $[uvw]$ .

Írjuk most le ugyanezt a rácson ekvidisztáns, egymással párhuzamos síksereggel olyan módon, hogy minden rácspont üljön rajta a síkseregek egyik tagján (**7. ábra**). minden síkot három (nem egy egyenesbe eső) pont jellemzi. Válasszuk egy kiragadott sík jellemzésére azt a három rácspontot, amelyek a sík és a koordináta-tengelyek metszéspontjában fekszenek. Legyenek e metszéspontok például 3, 1 és 2 (ahogyan a 7. ábrán jelöltük). Első pillanatra ezeket használhatnánk a síkot jellemző indexekként, de ekkor a párhuzamos síkok mindegyikét más indexek írnák le. Mint alább látni fogjuk a Bragg-egyenletben egy teljes síksereget kell együtt kezelnünk, nem annak egyes tagjait elkülönülve. Az alábbi eljárás a teljes síksereghez ugyanazokat az indexeket rendeli:



4.7. ábra. : Síksereg jelölése Miller származtatásához.

1. Vegyük a síknak a koordinátatengellyel való metszéspontját rácsállandó egységben kifejezve.
2. Vegyük e számok reciprokát. Ha ezek nem (közös osztótól mentes) egész számok, akkor keressük meg azt a legkisebb egész számokból álló számhármast, amelynek aránya e számok arányával megegyezik.

A 4.7 ábrán a példaként említett síksereg két szomszédos síkját jelöltük. Az egyik esetében a metszéspontok 3, 1 és 2. Ezek reciprokai:  $1/3$ ,  $1$  és  $1/2$ . A belőlük képzett indexek:  $2$ ,  $6$  és  $3$ . Ezeket az indexeket a továbbiakban görbe zárójelbe írva adjuk meg:  $(263)$ . A síksereg másik jelölt síkja esetén a metszéspontok:  $2$ ,  $2/3$  és  $4/3$ . Reciprokaik:  $1/2$ ,  $3/2$  és  $3/4$ . A belőlük képzett indexek ismét  $(263)$ . A síksereg bármely tagjára ugyanaz a  $(263)$  index-hármás adódik. A síksereg indexeit általánosan  $(hkl)$  jelöljük. Gyakran az így képzett indexeket Miller-indexeknek nevezik, bár nem Miller találta ki, Ő csak népszerűsítette az eljárást. Hagyományosan a negatív számokat a szám fölülvonásával jelöljük a krisztallográfiában, például az  $(10\bar{3})$  a  $h=1$ ,  $k=0$  és  $l=-3$  számoknak felel meg..

Ha most minden síksereghez egy vektort rendeliink oly módon, hogy az legyen merőleges a síkseregre és hossza a síksereg szomszédos síkjai közt mért  $d_{hkl}$  távolság reciproka legyen (azaz  $d_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$ ), akkor ismét a szabályos rácsot kapunk, amelynek bázisvektorait az  $(100)$ ,  $(010)$  és  $(001)$  síkseregekhez rendelt vektorok alkotják és tetszőleges rácspontjának koordinátáit a  $(hkl)$  indexek adják. (Azaz  $\underline{d}_{hkl}^* = h\underline{d}_{100}^* + k\underline{d}_{010}^* + l\underline{d}_{001}^*$ .) Ez az ún. *reciprok-rács*. A két rács egymással egy-egyértelmű kapcsolatban van. Az  $a^* = \underline{d}_{100}^*$ ,  $b^* = \underline{d}_{010}^*$  és  $c^* = \underline{d}_{001}^*$  jelöléseket bevezetve fennáll az

$$\underline{a} \cdot \underline{a}^* = \underline{b} \cdot \underline{b}^* = \underline{c} \cdot \underline{c}^* = 1$$

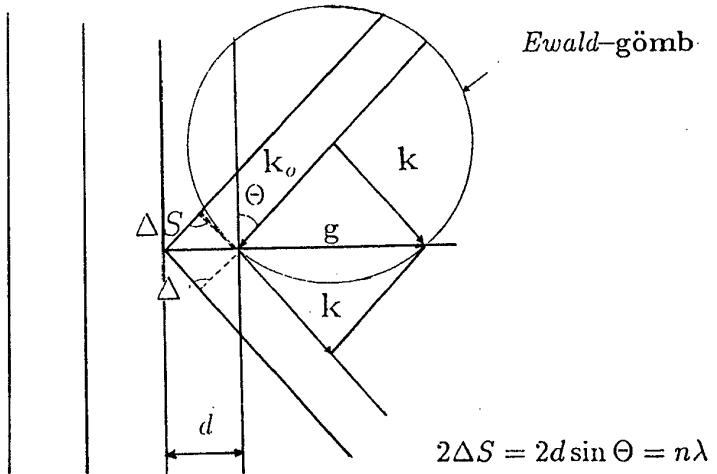
és az

$$\underline{a}^* \cdot \underline{b} = \underline{a}^* \cdot \underline{c} = \underline{b}^* \cdot \underline{c} = \underline{b}^* \cdot \underline{a} = \underline{c}^* \cdot \underline{a} = \underline{c}^* \cdot \underline{b} = 0 \quad (4.1)$$

összefüggés. E kifejezés szimmetriájából fakadóan nem csak az igaz, hogy minden valós térfelüli síkseregre merőleges egy reciprokrács-vektor, hanem az is, hogy minden reciprokrács-síkra is merőleges egy valós térfelüli rácsvektor (a reciprokrács adott síkjának pontjai által reprezentált síkseregek közös metszésvonalának, azaz zónatengelyének az irányvektora).

#### 4.5.2. Rugalmas egyszeres (kinematikus) szórás, Bragg-egyenlet, Ewald-szerkesztés

Fentebb láttuk, hogy a hátsó fókuszsíkban az elektron-minta kölcsönhatás eredményeként előálló diffrakciós ábra jelenik meg. Ez az ábra egykristályok esetén a legegyszerűbb,



4.8. ábra. : A Bragg-egyenlet alapjául szolgáló erősítés feltétele és az Ewald-szerkesztés.

szabályos kétdimenziós transzlációs szimmetria szerint ismétlődő diszkrét pontok hal-maza. Ennek keletkezését az egyszeres szórási képnek megfelelő modellben párhuzamos, ekvidisztáns (egymástól  $d$  távolságban ismétlődő) síkseregről visszavert hullámok fázishelyes összegzéséből adódó erősítési és gyengítési feltételek alapján érhetjük meg. E kép (4.8 ábra) vezet a Bragg-egyenlethez. Erősítés (azaz diffraktált nyaláb) csak abban az irányban van, ahol az egyes síkokról visszavert sugarak között az útkülönbség a  $\lambda$  hullámhossz egész számú többszöröse.

$$2d \sin(\vartheta) = n\lambda \quad (4.2)$$

$\vartheta$  a síkok és a beeső nyaláb (illetve ezzel megegyezően a síkok és a diffraktált nyaláb) által bezárt szög (az ún. Bragg-szög).



4.9. ábra. : A lapos Ewald-gömb a TEM-ben szokásos nagy energia következménye. (A „4G” a szisztematikus sorban 4. reflexiót, azaz a 4. felharmonikust jelöli.)

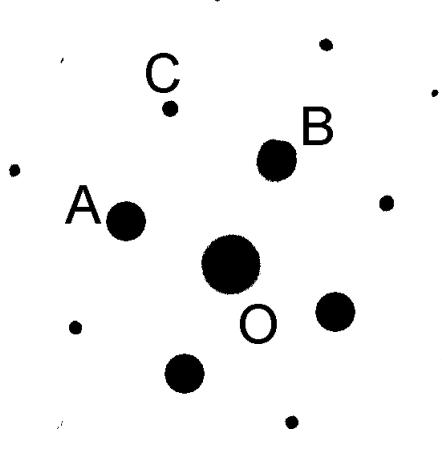
Beláthatjuk, hogy a Bragg-egyenletazzal az állítással ekvivalens, hogy a direkt sugár irányától a diffraktált nyaláb irányába mutató vektor éppen a reflexiót okozó síksereghoz tartozó reciprokrács vektor. Ez az Ewald-szerkesztés, amely az energia-megmaradást és impulzus-megmaradást együttesen szemlélteti grafikusan. A reciprok-rács kezdőpontjába mutatóan berajzoljuk az ágyúból érkező elektronok energiájának megfelelő hullámszám-

vektort. E vektor kezdőpontjából megrajzoljuk az Ewald-gömböt. A kinematikus diffració feltételei ott teljesülnek, ahol a gömb áthalad valamely reciprokrács-ponton. A 4.9 ábra a TEM-ben érvényes feltételekre mutatja a szerkesztés egy darabját. Ennek a röntgen diffrakciótól megszokott eltérő sajátsága, hogy a nagy elektron-energiának megfelelő rövid hullámhossz ( $200 \text{ keV}-\text{en } \lambda = 0,00251 \text{ nm}$ ) miatt a  $K$  hullámszámvektor nagyon hosszú ( $K = 1/\lambda \cong 400 \text{ nm}^{-1}$ ). (Vegyük észre, hogy a hullámszám-vektor definíójába nem vettük bele a  $2\pi$  szorzót!) Példaként  $0,25 \text{ nm}$  valós térbeli periodicitást figyelembe véve a szomszédos reciprok-rács pontok távolsága kb.  $4 \text{ nm}^{-1}$ , azaz az Ewald-gömb sugarának század része. Az ilyen nagy sugarú gömb lokálisan már jól közelíthető síkkal a reciprok-rács pontokkal való metszéspontok meghatározása szempontjából. A vékony minta korlátozott térbeli mérete a reciprok rács megnyúlását eredményezi. Amíg az enyhén görbülső Ewald-gömb e reciprok-rács pálcácskákat metszi, addig van diffraktált intenzitás. Azaz, zónatengely irányából nézett mintán (amikor a direkt sugár hullámszámvektora közel merőleges egy reciprok-rács síkra) egyidejűleg nagyon sok diffrakciós irány gerjesztődik, ez adja a (például az 4.10 ábrán is látható) 2D-ben periodikusan elhelyezkedő diffrakciós pontokat. Mint láttuk ezt a nagy elektron energia és a vékony minta együttes jelenléte tette lehetővé. A minta döntésének hatására a diffrakciós pontok helye a felvételen nem változik, hiszen a direkt nyaláb irányára nem függ a minta döntésétől és a diffraktált nyalábok a direkt nyaláb irányától mért kétszeres Bragg-szögnyire találhatók. A minta döntésével csak a diffrakciós feltétel kezd egyre rosszabbul teljesülni (az Ewald-gömb távolodik a reciprok-rács botocska közepétől) így a pont intenzitása csökken, de amíg látszik, addig ugyanott látszik. (Nagy szögű döntésnél persze az eredeti síkok kikerülnek a reflektáló helyzetből és más síkok kezdenek reflektálni, azaz a korábbi pontok eltűnnék és újabbak jelennek meg máshol, de előbbi gondolatmenetünk nem erre vonatkozott.)

## 4.6. Tiltott reflexiók

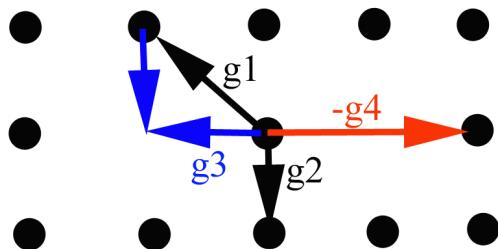
Az elektronok kölcsönhatása az anyaggal nagyon erős, ezért a kb.  $10 \text{ nm}$ -nél vastagabb mintákban a dinamikus (=koherensen többszörös) szórás nem hanyagolható el. A kétszeres (illetve többszörös) diffrakció következtében a kinematikusan (=egyszeres szórás elmélete szerint) tiltott reflexiók közül vannak olyanok, amik nem csak megjelenhetnek, hanem ugyanolyan erősek, vagy még erősebbek lehetnek, mint a megengedett reflexiók. Ehhez a következőt kell tudni:

1. A Bravais-rács centráltsága miatt tiltott reflexiók soha, semmilyen körülmények között sem jelennek meg.
2. A csavartengely, vagy csúszósík jelenléte miatt tiltott reflexiók bizonyos irányokból megjelenhetnek a kétszeres diffrakció következtében (lásd 11. ábra).



4.10. ábra. : Al-ról készült SAED felvétel.

A 4.11 ábra mutatja, hogy ha a direkt nyalábhoz képest nem elhanyagolható erősségű a szort nyaláb, akkor az újabb szórási folyamattal olyan irányba is szóródhat, amerre egyszeres szórással sosem kerülhetne. Az ábra azt mutatja, hogy ha  $\mathbf{g}_1$  és  $\mathbf{g}_2$  reflexiók megengedettek és erősek, akkor a  $\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2 = \mathbf{g}_3$  megfelelhet olyan reflexiónak, ami egyszeres szórással tiltott lenne, így azonban erős reflexióként látszhat. Más irányból nézve (ahonnan  $\mathbf{g}_1$  és  $\mathbf{g}_2$  egyidejűleg nem megengedett)  $\mathbf{g}_3$  sem jelenik meg. Ilyen módon  $\mathbf{g}_3$  nincs felsorolva a diffrakciós adatlapon, de d-értékét könnyen megkapjuk a vele egy irányba eső, megengedett  $\mathbf{g}_4$  reflexió hosszához való hasonlításból.



4.11. ábra. : Tiltott reflexió megjelenése egyidejűleg gerjesztett diffrakciós utakon beközvetkező kétszeres diffrakció következtében.

## 4.7. Mérési feladatok és az adatok értékelése

A gyakorlaton több, alternatív anyagcsalád vizsgálata fordul elő. A gyakorlatvezető a mérés kezdetén határozza meg, hogy aznap melyik mérésére kerül sor az alternatívák közül. A különböző anyagokon látszólag eltérő feladatok azonban pontosan ugyanazon ismeretek elsajátítását segítik elő és követelik meg, a választástól függetlenül. Mindegyik feladat során tudatosan használni kell a sötét látóterű és világos látóterű képeket és a határolt területű elektronendiffrakciót. Meg kell határozni ismeretlen fázist elektronendiffrakciós „porfelvétel” és a röntgenes adatbázis segítségével, ha ismert, hogy mely elemek vannak jelen a vizsgált minta-térfogatban. A pordiffrakció segítségével kalibrálni kell kamerahosszat és indexelni kell egykristálydiffrakciót.

### 4.7.1. Diffrakciós ábrák kiértékelése

Minden diffrakciós ábra kiértékelésének első lépése, hogy a felvételen mért távolságokat átszámoljuk a reciprok-rácsban nekik megfelelő inverz távolságokra. Ehhez nyújt segítséget a 4.12 ábra. Kihasználjuk, hogy  $K \parallel g$  (lásd fent), így az erősen nyújtott derékszögű háromszög hosszabbik befogója közel olyan hosszú, mint az átfogója (azaz a nagyon kis szög szinusza és tangense jó közelítéssel azonos számmal fejezhető ki).

Mivel a  $K$  hullámszám-vektor (mint átfogó) és  $g$  szórási vektor (mint alap) által meghatározott egyenlőszárú háromszög hasonló az  $L$  kamera-hossz (mint magasság) és a felvételen a direkt sugár pontja és a diffrakciós nyaláb pontja között mért  $R$  távolság (mint alap) által meghatározott egyenlőszárú háromszöghöz. Ezért

$$\frac{R}{L} \cong \frac{g}{K} = \frac{\lambda}{d} = 2 \cdot \sin(\vartheta) \cong 2 \cdot \vartheta. \quad (4.3)$$

Ismert  $\lambda$  és  $d$  (azaz ismert anyagon készített diffrakció), valamint a mért  $R$  felhasználásával  $L$  pontosan kalibrálható. A kalibrált  $L$  felhasználásával, az ismeretlen anyagon azonos paraméterekkel felvett diffrakciós ábrán mért  $R$ -értékek sorozata  $d$ -értékek (síksegreg távolságok) sorozatára váltható át 4.3 segítségével. E mért  $d$ -értékek halmazát hasonlítjuk számolt, vagy mások által korábban mért (tehát ismert) szerkezetek  $d$ -értékeinek halmazához, annak eldöntésére, hogy a mért diffrakció származhat-e az adott fázistól. Hasonló elven, több irányból felvett egykristály diffrakciók együttes kiértékelésével eddig ismeretlen fázis kristályrácsának elemi celláját is meghatározhatjuk. Ennek pontossága azonban nem éri el a röntgen diffrakcióval meghatározott cella-paraméterek pontosságát.

*Kalibráláshoz* legtöbbször egyszerű szerkezetű (köbös) anyag polikristályos gyűrűit használjuk. Felhasználva, hogy az  $a$  rácsállandójú köbös anyagban a  $hkl$  indexű síksegreghez tartozó  $d$  síktávolságra fennáll a  $d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$  összefüggés,

$$R_{hkl} = \frac{L\lambda}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (4.4)$$

azaz a mért reflexiók indexeinek négyzetösszegéből vont négyzetgyök függvényében az adott indexekhez tartozó mért távolságok egy egyenesen fekszenek, amelynek meredekségéből a *kamera hossz* ( $L$ ), illetve a *mikroszkóp állandó* ( $L\lambda$ ) meghatározható.

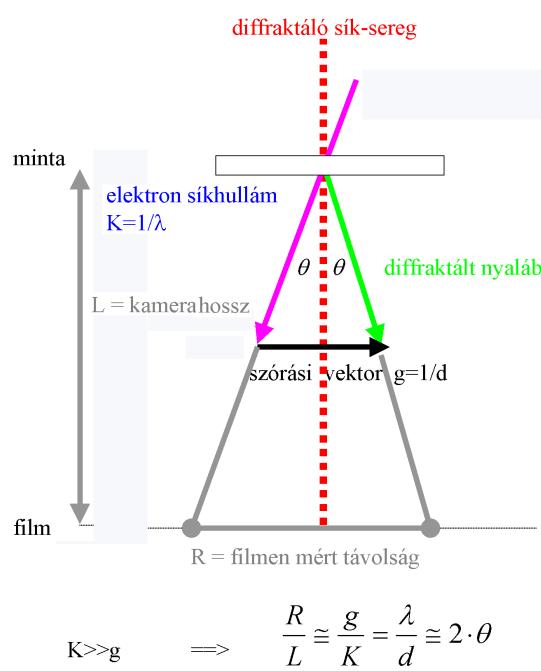
Fázisazonosításhoz az ASTM-kártyák utóda, a JCPDS-adatlapok (4.13 ábra), illetve ezeknek elektronikus változata, az ISDD által forgalmazott Pdf2 adatbázis, illetve legújabb formája, a Pdf4 relációs adatbázis használható. Az internetről ingyenesen letölthető ([www.mfa.kfki.hu/~labar/ProcDif](http://www.mfa.kfki.hu/~labar/ProcDif)) ProcessDiffraction program digitálisan rögzített diffrakciós ábrákból kiindulva segít a fázisazonosításban (is).

Egykristálydiffrakció indexelésénél a  $d$ -értékek meghatározása után két dolgot kell figyelembe vennünk. Egyrészt a diffrakciós ábrán mért  $g$ -vektorok vektoriális összege egy újabb  $g$ -vektort eredményez, és a vektoriális összeadásnak a  $h$ ,  $k$  és  $l$  koordináták szintjén is teljesülne kell. Másrészt a vizsgált kristályrács szimmetriája miatt több  $h$ ,  $k$  és  $l$  index is ugyanazt a  $d$ -értéket adja (pl. (4.4)-nek megfelelően a köbös rácsban mért  $d$ -értékek invariánsak a  $h$ ,  $k$  és  $l$  indexek permutálására és előjel-váltására). Például a 4.10 ábrán fcc Al diffrakciós ábrája látható. A távolságok méréséből (4.3) segítségével megállapítottuk, hogy az ábrán jelölt „A” és „B” pontokhoz  $0,203\text{ nm}$ , a „C” ponthoz pedig  $0,143\text{ nm}$  síksereg távolság tartozik. Látjuk az ábrán, hogy az „O” középpontból húzott OC vektor az OA és OB vektoriális összege. Az Al JCPDS kártyájáról (4.13 ábra) meghatározzuk, hogy az előbbi kettő ( $200$ )-típusú, az utóbbi pedig ( $220$ )-típusú reflexiónak felel meg. Tudjuk, hogy a ( $200$ )-típuson belül ugyanazt a  $d$ -értéket adja a ( $200$ ) (azaz  $h=2$ ,  $k=0$  és  $l=0$ ), a ( $\bar{2}00$ ), ( $020$ ), ( $002$ ) és a ( $00\bar{2}$ ) is. Az indexek sorrendjét és előjelét tehát (szabadon cserélgetve) úgy kell megválasztani, hogy két ( $200$ )-típusú összege vektoriálisan (tehát koordinátánként külön alkalmazott összeadással) kiadja a ( $220$ )-típusút. Ez teljesülhet pl. ha az OA vektorhoz a  $h=2$ ,  $k=0$ ,  $l=0$  koordinátákat (indexeket), az OB-hez a  $h=0$ ,  $k=2$ ,  $l=0$  koordinátákat és az OC-hez a  $h=2$ ,  $k=2$ ,  $l=0$  koordinátákat rendeljük. Az A, B és C pontok sorrendjében haladva tehát a ( $200$ ), ( $020$ ) és ( $220$ ) indexválasztás egy helyes indexelésnek felel meg. De ugyanilyen jó (azaz ekvivalens) indexelés lenne a ( $00\bar{2}$ ), ( $0\bar{2}0$ ) és ( $02\bar{2}$ ) indexhármas is. Ez fizikailag annak felel meg, hogy a kocka élét ugyan megjelölhetjük különböző számokkal, ám ezek egymással azonos (megkülönböztethetetlen) mennyiségek, még ha különböző számok is jelölik őket. Tehát a fenti példához 24 ekvivalens indexelés tartozik, mindegyik egyformán helyes (a hat kockalap bármelyikét tekinthetjük a négyfogású szimmetria miatt a négyféleképpen forgatott állás bármelyikében).

A 4.10 ábrán levő diffraciós pontok mindegyike egy-egy reciprokrács-vektornak felel meg. Minthogy ezek egy síkban vannak, a nekik megfelelő síkseregek pedig merőlegesek rájuk, a síkseregek metszésvonalai, a zónatengely (amely felől nézzük a mintát) a felvétel síkjára merőleges vektorral adható meg. Azaz a felvétel tetszőleges két, nem egy egyenesbe eső reciprokrács-vektorának vektoriális (kereszt) szorzatából kapjuk a zónatengely irányát jellemző vektort (a szorzandók sorrendje fontos!). Az előbbi példán a ( $200$ ) és ( $020$ ) vektorok vektoriális szorzata [ $004$ ]-et eredményezne, ami a kocka egyik élének irányára. Mivel csak az irány érdekel bennünket, ezt a legrövidebb vektorral szokás megadni

(itt [001]). Az ekvivalens indexelések közül a  $(00\bar{2})$  és  $(020)$  vektorokat tartalmazók pedig a  $[\bar{1}00]$  zónatengelynek felelnek meg, ami ismét kocka-él irány.

## Szög és síktávolság mérése a diffrakciós ábrán



4.12. ábra. : Elektron diffrakció kalibrációja, illetve a felvételen mért távolságok átváltása reciprok térbeli inverz távolságra vagy síkseregszerű távolságra, vagy szórási szög értékre. Nagyenergiás közelítés.

04-012-7848

Feb 16, 2010 8:20 AM

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Al  
 Empirical Formula: Al Weight %: Al100.00 Atomic %: Al100.00 Compound Name: Aluminum

Radiation: CuK $\alpha$  : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 4.1

Reference: "Crystal structures of the compounds PrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, PrAl<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> and PrAlSi<sub>2</sub>". Muts N., Gladyshevskii R.E., Gladyshevskii E.I. J. Alloys Compds. 402, 66,69 (2005). Calculated from LPF using POWD-12++.

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [ AuthCell a: 4.0509(5) Å AuthCell Vol: 66.47 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 16... ]  
 Dcalc: 2.696 g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 2.7 g/cm<sup>3</sup> SS/FOM: F(9) = 999.9(0.0001, 9) R-factor: 0.093 Reference: Ibid.

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 26.98

Crystal Data [ XtlCell a: 4.051 Å XtlCell b: 4.051 Å XtlCell c: 4.051 Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 66.47 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]

Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 0.0000 c/b: 0.0000 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 2.864 Å RedCell b: 2.864 Å RedCell c: 2.864 Å RedCell : 60.00°

RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 16.62 Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator										
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z	41	-y,-z,x
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x	42	y,z,-x

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Al	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		

Pearson: cF4.00 LPF Prototype Structure: Cu,c F4,225 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Cu

04-012-7848 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056 Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
38.4586	2.338790	999	1	1	1		78.1973	1.221390	227	3	1	1	
44.7046	2.025450	450	2	0	0		82.4022	1.169390	62	2	2	2	
65.0714	1.432210	229	2	2	0		99.0352	1.012720	25	4	0	0	

4.13. ábra. : Al XRD-adatlapja. Vegyük észre a tércsoport („Space Group”) jelének első betűjét, ami a Bravais-rács típusát (centráltságát) mutatja! A felsorolt (röntgenes) intenzitás értékek elektron por-diffrakció esetén csak tájékoztató jellegűek, egykristály diffrakció pontjainak intenzitásához semmi információt nem adnak.

# Irodalomjegyzék

- [1] Radnóczki György: A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektronrendszerek alapjai, KLTE jegyzet, Debrecen, 1994
- [2] Pozsgai Imre: A pásztázó elektronmikroszkópia és mikroanalízis alapja, KLTE jegyzet, Debrecen, 1994
- [3] Lábár János: Az analitikai elektronmikroszkópia alapjai, KLTE jegyzet, Debrecen, 1996
- [4] Barna Árpád, Radnóczki György, Pécz Béla: Preparation Techniques for Transmission electron microscopy, pp. 751-801, in Handbook of Microscopy, VCH Publisher, 1997
- [5] David B. Williams, C. Barry Carter: Transmission electron microscopy. A textbook for materials science, Springer, LLC 1996, 2009

# 5. fejezet

## RÖNTGENDIFFRAKCIÓ (Gubicza Jenő és Zsoldos Lehel)

### 5.1. Bevezetés

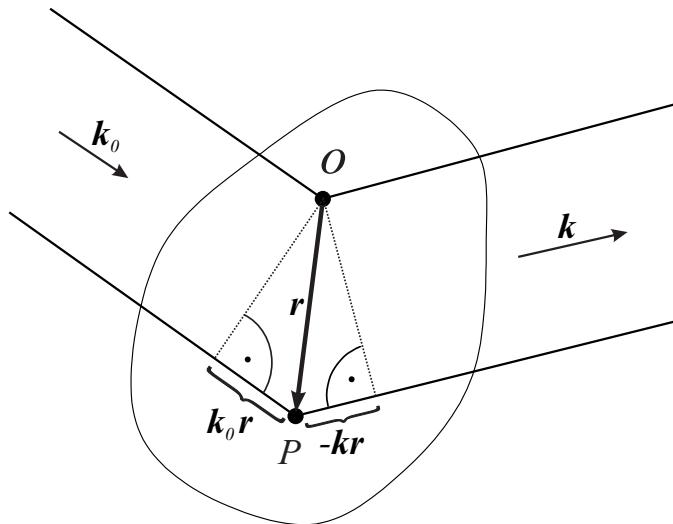
Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) 1895-ben észrevette, hogy a katódsugárcsőből olyan sugárzás lép ki, amelynek hatására a közelben lévő sókristály fluoreszkál. Röntgen az ismeretlen sugárzást X-sugárzásnak nevezte el (angolul a röntgensugárzást ma is X-ray-nek hívják) és megmutatta, hogy az a különböző sűrűségű anyagokban eltérő mértékben nyelődik el. A röntgensugárzásnak ezt a tulajdonságát azóta is használják az orvosi diagnosztikában. Röntgen felfedezéséért 1901-ben Nobel-díjat kapott. Német nyelvterületen, de a magyar nyelvben is az általa felfedezett sugárzást röntgensugárzásnak nevezik. A múlt század elején a fizikusok arra a következtetésre jutottak, hogy a röntgensugárzás elektromágneses sugárzás. Ennek igazolására egy olyan interferencia kísérletre volt szükség, ami bizonyítja a röntgensugárzás hullámtermészetét. Ehhez viszont kellett egy olyan rács, aminek periódushossza a röntgen sugárzás feltételezett hullámhosszának nagyságrendjébe ( $10^{-10}$  m) esik. Max von Laue (1879-1960) feltételezve, hogy a kristályos anyagok rácsszerkezettel rendelkeznek, megbecsülte a rácsállandójukat és meghatározta az interferencia létrejöttének feltételeit. Laue számításai alapján Friedrich és Knipping 1912-ben rézgálic egykristályt tettek a sugárzás útjába és az interferencia eredményeként a kristály mögé helyezett filmen az intenzitás maximumoknak megfelelő fekete pontokat figyeltek meg. Ezzel a kísérlettel egyszerre igazolták a röntgensugárzás hullámtermészetét és bizonyították, hogy a kristályok rácsszerkezetük. Számításaiért Laue 1914-ben Nobel-díjat kapott. Az azóta eltelt közel száz évben a röntgendiffrakció az anyagtudomány egyik legalapvetőbb vizsgálati módszerévé vált. A röntgensugárzás elhajlásával (diffrakciójával) kapott intenzitásmaximumok térbeli helyzetéből és relatív erősségeből meghatározhatjuk ismeretlen anyagok kristályszerkezetét. A jelen fejezet célja, hogy röviden ismertesse a diffrakció elméletének alapjait és azokat a módszereket, amelyekkel a laboratóriumi gyakorlat során végzett diffrakciós kísérletekből meghatározzuk az anyag szerkezetének néhány jellemzőjét.

## 5.2. Elméleti összefoglaló

### 5.2.1. A diffrakció kinematikus elmélete

A röntgensugárzás szilárd testen történő diffrakciójának leírásánál feltételezzük, hogy i) a szórás rugalmas, azaz a röntgenfoton hullámhossza nem változik az elektronon (szórócentrumon) történő szóródás során, ii) a szórás koherens, ami azt jelenti, hogy a diffrakció során bekövetkező fázisugrás ugyanakkora bármelyik szórócentrum esetén, iii) a diffrakció egyszeres, azaz a szort hullám újraszóródását nem kell figyelembe venni. Az utóbbi feltevés akkor jó közelítés, ha a szort sugárzás intenzitása jóval kisebb mint a szórócentrumra eső hullám intenzitása [1, 2, 3].

Mivel feltételeztük, hogy a szórás koherens, ezért az interferenciáképet a szórócentrumok térbeli elhelyezkedése határozza meg. Tekintsünk a szilárd testben két szórócentrumot, amelyek közül az egyiket válasszuk a koordinátarendszer kezdőpontjának (ezt jelöljük  $O$ -val az 5.1 ábrán)! A másik szórócentrumhoz (jelöljük  $P$ -vel) mutató vektort jelöljük  $r$ -rel! Essen a két szórócentrumra  $k_0$  hullámszámvektorú,  $\lambda$  hullámhosszú sugárnyaláb ( $|\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$ )! Mivel a szórás rugalmas, a különböző irányokba szort sugárzás hullámhossza szintén  $\lambda$ . A  $\mathbf{k}$  irányba szort sugárzás ( $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ ) amplitúdóját a két szórócentrumról szóródott nyalábok útkülönbsége szabja meg. Az 5.1 ábra alapján ez az útkülönbség a következő formulával adható meg:  $(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{K}\mathbf{r}$ .



5.1. ábra. A röntgensugarak diffrakciója két szórócentrum esetén

Ezzel a  $\mathbf{k}$  irányába szort sugárzás amplitúdója felírható a következő alakban

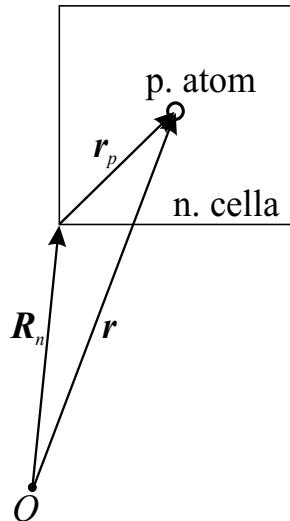
$$A(\mathbf{K}) = A_0 e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad (5.1)$$

ahol  $A_0$  függ a bejövő nyaláb intenzitásától, a szórás erősségétől, és ez a tényező tartalmazza az amplitúdó időfüggő részét is. Mivel azt vizsgáljuk, hogy a szórócentrumok térbeli elhelyezkedése hogyan befolyásolja az interferenciaképet, a következő számítások során  $A_0$  tényezőben csak a szórócentrumok szórásának erősségét vesszük figyelembe.

Több szórócentrum esetén, az 5.1 kifejezéssel megegyező alakú tagok összegeként írható fel az eredő amplitúdó. Ez az összeg, figyelembe véve a kristályos anyagok transzlációs szimmetriáját, kis matematikai átalakítással olyan alakra hozható, amely szemléletes fizikai jelentésű [1, 2, 3]:

$$A(\mathbf{K}) = \sum_n \left\{ \sum_p f_p e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_p} \right\} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_n}, \quad (5.2)$$

ahol  $\mathbf{R}_n$  a koordinátarendszer kezdőpontjának választott rácpontból kiinduló és az  $n$ . cellához mutató vektor,  $\mathbf{r}_p$  pedig az elemi cella  $p$ . atomjának (szórócentrumának) helyvektora a cellán belül (5.2 ábra).



5.2. ábra. A cella egy tetszőleges atomjához mutató helyvektor felbontása

Az 5.2 összefüggésben a zárójelbeli kifejezés, az un. szerkezeti tényező egy cella szórását írja le:

$$F(\mathbf{K}) = \sum_p f_p e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_p} \quad (5.3)$$

Az elemi cella  $p$ . atomjának szórását az  $f_p$  atomszórási tényezővel (másik elnevezés: atomi formafaktor) vesszük figyelembe. Értéke függ az atom fajtájától és a szort sugárzásnak a bejövő nyalábhöz viszonyított irányától ( $\mathbf{K}$ ). A szerkezeti tényező az elemi cella

szerkezetét és az azt felépítő atomok típusát tükrözi. A rácsot  $n$  darab cella építi fel, ezért az 5.2 kifejezésben a „külső” összegzés  $n$  tagot tartalmaz.

Mindezek figyelembevételével a szórt sugárzás amplitúdója a következő alakban írható fel:

$$A(\mathbf{K}) = F(\mathbf{K}) \sum_n e^{-i\mathbf{KR}_n}. \quad (5.4)$$

A szórt sugárzás intenzitása az amplitúdó abszolút értékének négyzetével egyenlő:

$$I(\mathbf{K}) = |A(\mathbf{K})|^2 = |F(\mathbf{K})|^2 \cdot \left| \sum_n e^{-i\mathbf{KR}_n} \right|^2. \quad (5.5)$$

A következőkben az 5.5 egyenlet vizsgálatával meghatározzuk a diffrakciós intenzitásmaximum létrejöttének feltételét.

Az 5.5 összefüggés jobb oldalán álló szorzat második tényezője maximumot ad minden olyan  $\mathbf{K}$  vektorra, amelyre bármely  $\mathbf{R}_n$  rácsvektor esetén teljesül az a feltétel, hogy a  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n$  skaláris szorzat  $2\pi$  egész számú többszöröse. Bármely elemi cellához mutató rácsvektorra teljesül, hogy  $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , ahol  $n_i$ -k egész számok,  $\mathbf{a}_i$ -k pedig az elemi cellát kifeszítő bázisvektorok. Így könnyen belátható, hogy csak azok a  $\mathbf{K}$  vektorok elégítik ki az intenzitás maximumra vonatkozó fenti feltételt, amelyekre  $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ , ahol  $h, k$  és  $l$  egész számok és  $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ , és  $\delta_{ij}$  a Kronecker-delta [1, 2, 3]. Az utóbbi feltételt teljesítő  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  vektorhármas a következőképpen adható meg  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  és  $\mathbf{a}_3$  segítségével:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (5.6)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad (5.7)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}. \quad (5.8)$$

A  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  és  $\mathbf{b}_3$  vektorokat elemi rácsvektoroknak tekintve ugyanúgy felépíthető egy rács, mint az  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  és  $\mathbf{a}_3$  vektorokból a kristályrács. Köbös kristályszerkezet esetén  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  és  $\mathbf{b}_3$  is köbös rácsot feszít ki úgy, hogy a  $\mathbf{b}_i$  elemi vektorok hosszai rendre az elemi kristályrács-vektor ( $\mathbf{a}_i$ ) hosszak reciprokainak  $2\pi$ -szeresei. Emiatt a  $\mathbf{b}_i$  vektorok által meghatározott rácsot reciprokrácsnak nevezik.

A fenti gondolatmenet alapján a szórt intenzitásban maximumot kapunk azokban a  $\mathbf{k}$  irányokban, amelyekre teljesül a következő feltétel

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}_{hkl}, \quad (5.9)$$

ahol  $\mathbf{g}_{hkl} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$  egy reciprokrácsvektor [1, 2, 3].

A következőkben megvizsgáljuk, hogy a diffrakciós maximumok irányai minden kapcsolatban vannak a kristályrács jellemzőivel.

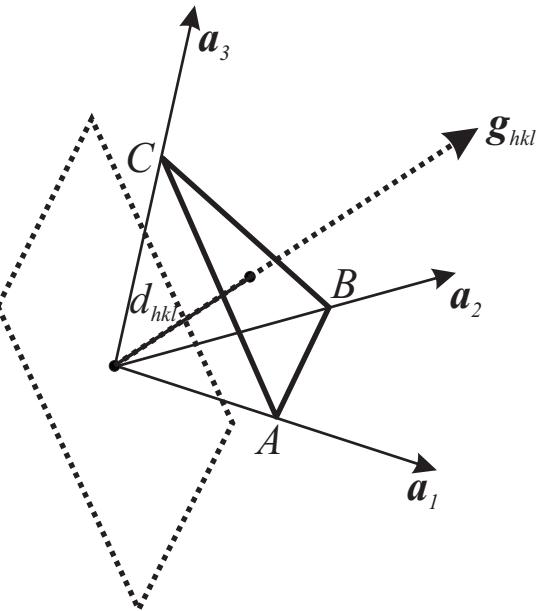
### 5.2.2. A rácssíkok jellemzése Miller-indexekkel

A kristály rácspontjain áttekintetett síkokat rácssíkoknak (hálózati síkoknak) nevezzük. Az egymással párhuzamos, egymástól egyenlő távolságra lévő rácssíkok összességét rácssíkseregeknek nevezzük. Két rácscsisereget akkor tekintünk különbözőnek, ha az állásuk vagy a szomszédos síkjaik távolsága (esetleg minden két) különbözik. A kristályrács rácscsiseregeit számhármasokkal, az un. Miller-indexekkel azonosítjuk. Egy adott síksereget Miller-indexeit a következő módon állapítjuk meg. Vegyük fel a síksereget egy síkján elhelyezkedő tetszőleges rácspontban egy, az elemi rácsvektorokkal párhuzamos tengelykeresztet (5.3 ábra)! A kiszemelt pont így a koordinátarendszer origója. Az ugyanehhez a rácscsisereget tartozó szomszédos sík az  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  koordinátatengelyeket rendre az  $A, B$  és  $C$  pontokban metszi (5.3 ábra). A kristályrács transzlációs szimmetriája miatt bármely két szomszédos rácspontot összekötő szakaszt metsző hálózati síkok száma csak egész lehet, így az  $A, B$  és  $C$  tengelymetszetek rendre felírhatók  $\mathbf{a}_1/h, \mathbf{a}_2/k, \mathbf{a}_3/l$  alakban, ahol  $h, k$  és  $l$  egész számok. A  $(hkl)$  számhármasok, amiket Miller-indexeknek neveznek, egyértelműen azonosítják a kristályrács síkseregeit.

A következőkben megmutatjuk, hogy a reciprokrácsvektorok és a rácscsiseregek egy-értelműen megfeleltethetők egymásnak. Belátjuk, hogy a  $\mathbf{g}_{hkl}$  reciprokrácsvektor merőleges a  $(hkl)$  Miller-indexű rácscsiseregre, és a  $\mathbf{g}_{hkl}$  hosszának reciproka  $2\pi$ -vel szorozva a szomszédos  $(hkl)$  síkok távolságával egyenlő. Az előbbi állítás könnyen bizonyítható, ha vesszük a  $(hkl)$  Miller-indexű síkban fekvő  $(\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_2/k)$  vektor (5.3 ábra, BA szakasz) skaláris szorzatát a  $\mathbf{g}_{hkl}$  vektorral. Az  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  egyenlőség miatt ez a szorzat zérus, és ez elmondható az  $(\mathbf{a}_2/k - \mathbf{a}_3/l)$  és az  $(\mathbf{a}_3/l - \mathbf{a}_1/h)$  vektorokra is. Ezzel beláttuk, hogy  $\mathbf{g}_{hkl}$  merőleges bármely a  $(hkl)$  síkban fekvő vektorra, azaz magára a  $(hkl)$  síkra is. Két szomszédos  $(hkl)$  rácscsík távolságát ( $d_{hkl}$ ) megkapjuk, ha kiszámítjuk az  $\mathbf{a}_1/h, \mathbf{a}_2/k, \mathbf{a}_3/l$  tengelymetszetekkel rendelkező sík távolságát az origótól (5.3 ábra). Ehhez elég meghatároznunk pl. az  $\mathbf{a}_1/h$  vektornak a  $(hkl)$  sík normálisának ( $\mathbf{g}_{hkl}$ ) irányába eső vetületét:

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{a}_1}{h} \frac{|\mathbf{g}_{hkl}|}{|\mathbf{g}_{hkl}|} = \frac{\mathbf{a}_1}{h} \frac{h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3}{|\mathbf{g}_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{g}_{hkl}|}. \quad (5.10)$$

Érdemes megjegyezni, hogy nem minden reciprokrácsvektorhoz tartozik valóságos rácscsiseregek. Válasszunk ki a kristályrácsban egy adott  $(hkl)$  Miller-indexű rác-



5.3. ábra. Egy tetszőleges rács-síksereg metszete a rács tengelykeresztjével

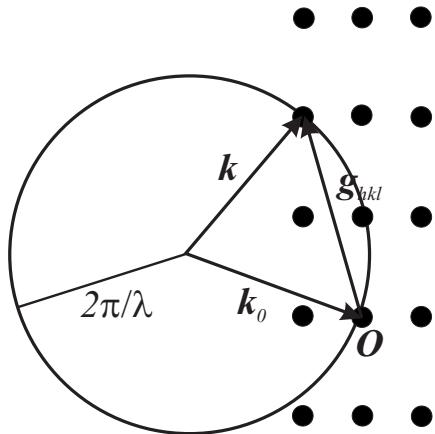
síksereget, amelynek a reciprokrácsban a  $\mathbf{g}_{hkl}$  vektor felel meg. A kiválasztott síksereg szomszédos síkjai közötti távolság:  $d_{hkl} = 2\pi/|\mathbf{g}_{hkl}|$ . A reciprokrácsban megtalálhatók az  $m \cdot \mathbf{g}_{hkl}$  vektorok is, ahol  $m$  egész szám. Az ezeknek megfelelő síkseregek ugyanolyan állásúak, mint a  $(hkl)$  síksereg, de a szomszédos síkok közötti távolság  $d_{hkl}/m$ . Ezek nem valós síkok a kristályrácsban, ezért ezeket fiktív rácssíkoknak nevezzük. Ezek szerint a reciprokrácsvektorok egy része valós, másik részük fiktív rácssíkoknak felelnek meg.

### 5.2.3. Az Ewald szerkesztés

A diffrakciós intenzitás maximumkra vonatkozó 5.9 feltétel grafikus megjelenítése az Ewald-szerkesztés. Az 5.4 ábrán a reciprokrácpontokat fekete körök szimbolizálják. A beeső  $\mathbf{k}_0$  vektor mutasson a reciprokrács origójába ( $O$  pont az 5.4 ábrán).

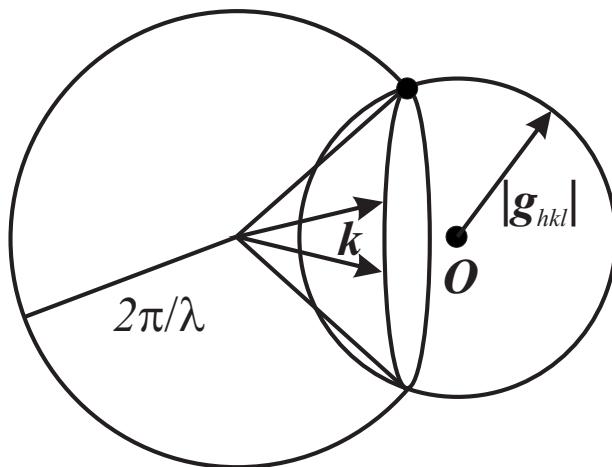
A különböző irányokba szort sugárzást a  $\mathbf{k}_0$  vektor kezdőpontjából felmért  $\mathbf{k}$  vektorok szemléltetik. A  $\mathbf{k}$  vektorok végpontjai a  $\mathbf{k}_0$  kezdőpontja köré írt  $2\pi/\lambda$  sugarú gömbfelületen (Ewald-gömb) helyezkednek el, hiszen a szórás rugalmas, vagyis a folyamat során  $\lambda$  változatlan. Az 5.9 feltétel akkor teljesül, ha valamelyik reciprok-rácpont a gömbfelületre esik. Ekkor a  $\mathbf{k}$  irányban intenzitás maximumot kapunk, amelyet az adott reciprokrács ponthoz tartozó  $\mathbf{g}_{hkl}$  vektornak megfelelően a  $hkl$  indexekkel jelölhetünk. Ha a kristályt forgatjuk, akkor értelemszerűen a reciprokrács is vele együtt forog az  $O$  origó körül. Így a kristály forgatásával minden más reciprokrácpont kerül a gömb felületére, azaz más és más irányokban kapunk intenzitás maximumokat.

Porminta esetén a kristályszemcsék véletlenszerűen mindenféle orientációt felvesznek,



5.4. ábra. Az Ewald-szerkesztés

ezért ilyenkor, az Ewald-szerkesztés során, a minta a reciprokrács pontok helyett  $O$  középpontú,  $|\mathbf{g}_{hkl}|$  sugarú gömbökkel jellemzhető, ahogy azt az 5.5 ábra mutatja. A gömböknek és az Ewald-gömbnek a metszetei jelölik ki a diffraktált nyalábok irányait. Tehát, a minta bármely helyzetében megjelenik az összes olyan  $hkl$  diffrakciós csúcs, amelynek megfelelő reciprokrácpont az origótól kisebb távolságra van, mint Ewald-gömb átmérője, azaz amelyre teljesül a  $|\mathbf{g}_{hkl}| < 4\pi/\lambda$  feltétel.



5.5. ábra. Az Ewald-szerkesztés porminta esetén

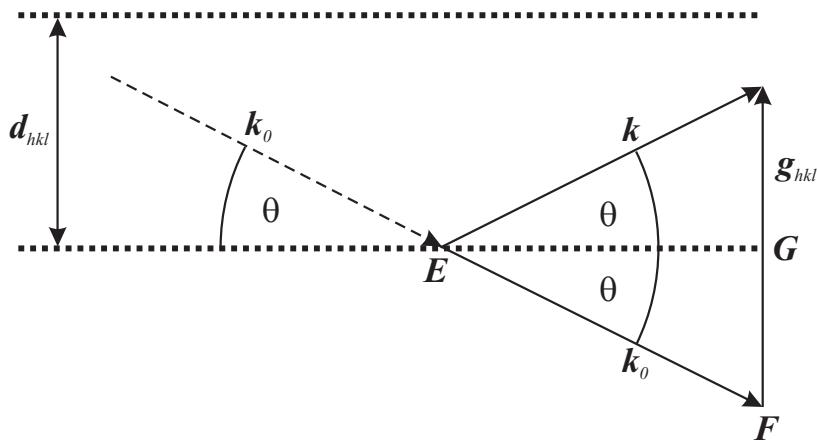
#### 5.2.4. A Bragg-egyenlet

A reciprokrácsvektorok és a rácssfíkok közötti kapcsolat ismeretében az 5.9 feltételt más alakban is felírhatjuk. Az 5.6 ábrán az 5.9 feltételt szemléltetjük grafikusan. A  $\mathbf{k}_0$  és

$\mathbf{k}$  hullámszám vektorokat közös kezdőpontból ( $E$ ) felmérve a két vektor különbségeként megkapjuk a  $\mathbf{g}_{hkl}$  reciprokrács-vektort. A  $\mathbf{k}_0$  és  $\mathbf{k}$  hullámszám vektorok hossza  $2\pi/\lambda$ , míg a  $\mathbf{g}_{hkl}$  abszolút értéke  $2\pi/d_{hkl}$ . Következésképpen az  $EFG$  derékszögű háromszögben igaz a következő egyenlet:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (5.11)$$

ahol  $\theta$  a  $\mathbf{k}_0$  és  $\mathbf{k}$  által bezárt szög fele. Az 5.11 összefüggés megmutatja, hogy adott  $\lambda$  hullámhosszú röntgensugárzás és  $d_{hkl}$  rácسىktávolság esetén a besugárzási irányhoz ( $\mathbf{k}_0$ ) képest milyen  $2\theta$  szögben kapjuk a szort sugárzás intenzitás-maximumait.



5.6. ábra. A hullámszám vektorok, a rácssiíkok és a reciprokrács vektor viszonya Bragg-feltétel teljesülése esetén

Az 5.6 ábrán pontozott vonallal jelöltük a  $(hkl)$  rácssiíksereget két szomszédos tagját, amelyek a korábban mondottaknak megfelelően merőlegesek a  $\mathbf{g}_{hkl}$  irányra, és  $d_{hkl}$  távolságra helyezkednek el egymástól. Ha a  $\mathbf{k}_0$  vektor végpontját az  $E$  pontba helyezzük (szaggatott nyíl), akkor láthatjuk, hogy a röntgensugarak úgy szóródnak, mintha a rácssiíkokon reflektálódnának az optikában érvényes visszaverődési törvény szerint. Az 5.11 összefüggést megalkotóiról (W. L. Bragg [1890-1971] és édesapja W. H. Bragg [1862-1942]) Bragg-egyenletnek, a diffrakciós csúcscsútot Bragg-reflexiónak, és a helyzetét jellemző  $\theta$  szöget pedig Bragg-szögnek nevezték el. A két Bragg 1915-ben kutatásaiért fizikai Nobel-díjat kaptak. Látható, hogy az 5.9 összefüggés, az Ewald-szerkesztés és a Bragg-egyenlet a diffrakciós intenzitásmaximum irányára vonatkozó feltétel ekvivalens megfogalmazásai.

### 5.2.5. A szerkezeti tényező és a szisztematikus kioltás

Az 5.5 összefüggésből látható, hogy a diffrakciós csúcs intenzitása arányos a szerkezeti tényező abszolút értékének négyzetével. A szerkezeti tényező 5.3 egyenletbeli alakjába a  $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$  és az  $\mathbf{r}_p = x_p\mathbf{a}_1 + y_p\mathbf{a}_2 + z_p\mathbf{a}_3$  összefüggéseket beírva a következő formulát kapjuk:

$$F(hkl) = \sum_p f_p e^{-2\pi i(hx_p + ky_p + lz_p)}. \quad (5.12)$$

Mivel a szerkezeti tényezőben szereplő atomszórási tényező ( $f_p$ ) röntgensugárzás esetén monoton csökken a  $2\theta$  szöggel, az exponenciális tényező hatása nélkül a diffrakciós szög növekedésével a reflexiók intenzitása is monoton csökkenne. A váltakozó intenzitás a szerkezet hatása.

A kristályszerkezet szimmetria tulajdonságai miatt előfordul, hogy bizonyos speciális  $hkl$  indexű reflexióra a szerkezeti tényező nulla, aminek következtében a  $d_{hkl}$ -ből a Bragg-egyenlet segítségével kiszámított  $2\theta$  szögnél nem jelenik meg a diffrakciós csúcs. Ezt a jelenséget szisztematikus kioltásnak nevezik. Vizsgáljuk meg, hogy a *szisztematikus kioltás* hogyan jelentkezik tércentrált (body centered cubic, *bcc*) és lapcentrált (face centered cubic, *fcc*) köbös rácsok esetében. Egyszerűség kedvéért álljon a bázis egyetlen atomból.

Tércentrált köbös esetben az elemi cellában kétféle atomi pozíció van: (0, 0, 0) és (1/2, 1/2, 1/2). Ezt figyelembe véve a szerkezeti tényező alakja:

$$F(hkl) = f \left( e^{-2\pi i(0+0+0)} + e^{-\pi i(h+k+l)} \right) = f \left( 1 + (-1)^{h+k+l} \right). \quad (5.13)$$

Így  $F(hkl) = 2f$ , ha  $h + k + l$  páros szám, és  $F(hkl) = 0$ , ha  $h + k + l$  páratlan. Tehát tércentrált köbös szerkezet esetén csak azok a reflexiók jelennek meg, amelyekre  $h + k + l$  páros.

Lapcentrált köbös rács esetén négy fajta atompozíció van: (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) és (0, 1/2, 1/2). Ezekkel a szerkezeti tényező:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= f \left( e^{-2\pi i(0+0+0)} + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(k+l)} + e^{-\pi i(l+h)} \right) \\ &= f \left( 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{l+k} \right) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Így  $F(hkl) = 4f$ , ha  $h, k, l$  mindegyike páros vagy páratlan, és  $F(hkl) = 0$ , ha  $h, k, l$  vegyesen páros illetve páratlan. Tehát lapcentrált köbös szerkezet esetén azok a reflexiók jelennek meg, amelyekre  $h, k, l$  mindegyike páros, vagy páratlan.

A gyémántrács egy olyan *fcc* rács, amelynek bázisa két azonos atomból áll. Ezek relatív koordinátái: (0, 0, 0) és (1/4, 1/4, 1/4). Másképpen fogalmazva, a gyémántrács

két, azonos atomokból álló *fcc* rácsból épül fel, amelyek egymáshoz képest  $\mathbf{r} = 1/4 \cdot \mathbf{a}_1 + 1/4 \cdot \mathbf{a}_2 + 1/4 \cdot \mathbf{a}_3$  vektorral el vannak tolva. A fentiekhez hasonló, de itt nem részletezett számításokkal megmutatható, hogy gyémántszereket esetén az *fcc* rácsra jellemző reflexiók jelennek meg azzal a megszorítással, hogy ezek közül hiányoznak azok, amelyekre  $h + k + l = 2(2j + 1)$ , ahol ( $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ).

Egy adott kristályos anyag vizsgálatakor a diffrakciós csúcsok irányából ( $2\theta$  szögek) és egymáshoz viszonyított relatív intenzitásukból következtethetünk a kristályrács szerkezetére, a csúcsok alakjából pedig a kristályszemcsék méretére, valamint a bennük elhelyezkedő kristályhibák típusára és mennyiségére. A következőben bemutatunk egy-két röntgendiffrakciós módszert és kiértékelésük módját, polikristályos (por) minta, illetve egykristály esetén.

## 5.3. Mérési módszerek

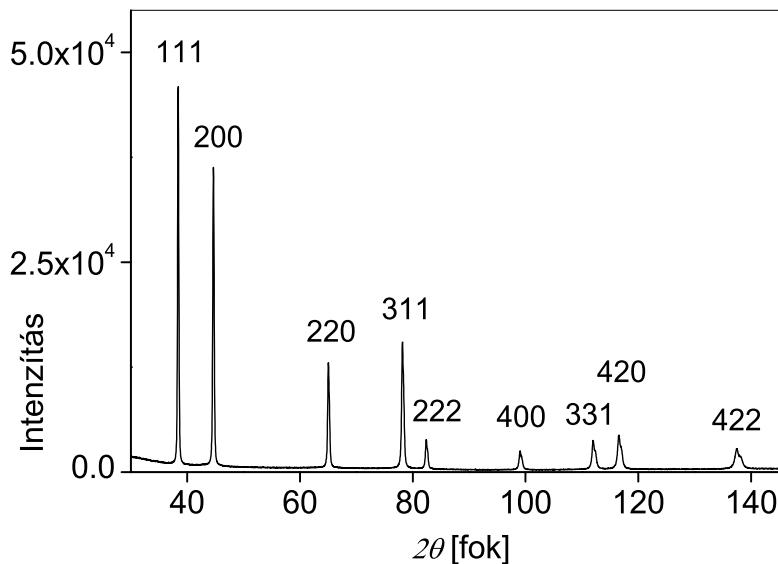
### 5.3.1. Pordiffrakció

Pordiffrakcióról akkor beszélünk, amikor a besugárzott térfogatban nagyszámú, véletlenesen orientált kristályszemcse helyezkedik el. Ekkor a diffrakciós mérés eredményeként kapott diffraktogram intenzitás-eloszlása nem változik a minta forgatásakor. A gyakorlatban egy pordiffrakciós mérésben megmérjük a minta körül a szort sugárzás intenzitás-eloszlását a  $2\theta$  függvényében. Egy alumínium (*fcc*) mintán mért pordiffraktogram látható az 5.7 ábrán. A kristályrácsot jellemző  $d_{hkl}$  rácسىktávolságoknak megfelelő  $2\theta$  szögeknél intenzitás maximumokat kapunk. A diffraktogramon minden egyes csúcs egy-egy ( $hkl$ ) rácssikseregnak felel meg. A csúcsok alatti területnek megfelelő un. integrális intenzitás kiszámításánál figyelembe kell venni az 5.2-ben elhangzott  $A_0$ -t, és az amplitudót úgy számoljuk, hogy az 5.1 kifejezést integráljuk az egész megvilágított térfogatra. Az integrálás és az abszolút érték képzés eredményeként az intenzitásra a következő összefüggést kapjuk [1, 2, 3]:

$$I = I' m_{hkl} |F(hkl)|^2 e^{-2W} LP, \quad (5.15)$$

ahol  $I'$  függ a beeső sugár intenzitásától, a minta és a detektor távolságától, a besugárzott anyagtérfogattól, az elemi cella térfogatától, az abszorpció mértékétől és a sugárzás hullámhosszától.

Az  $I'$  tényező egy adott pordiffraktogram esetében minden csúcsra ugyanakkora, a csúcsok közötti relatív intenzitáskülönbségeket a másik négy tényező eredményezi. Az  $m_{hkl}$  tényező az un. *multiplicitás*. Ez azt fejezi ki, hogy az elemi cella szimmetria tulajdonságai miatt több különböző Miller-indexű síksereghoz ugyanaz a  $d_{hkl}$  tartozik, így a róluk reflektálódott sugárzás ugyanannál a  $\theta$  szög nél ad diffrakciós csúcsot, ami megnöveli a csúcs intenzitását. Például a felületen centrál köbös rács esetén a 200 reflexióban

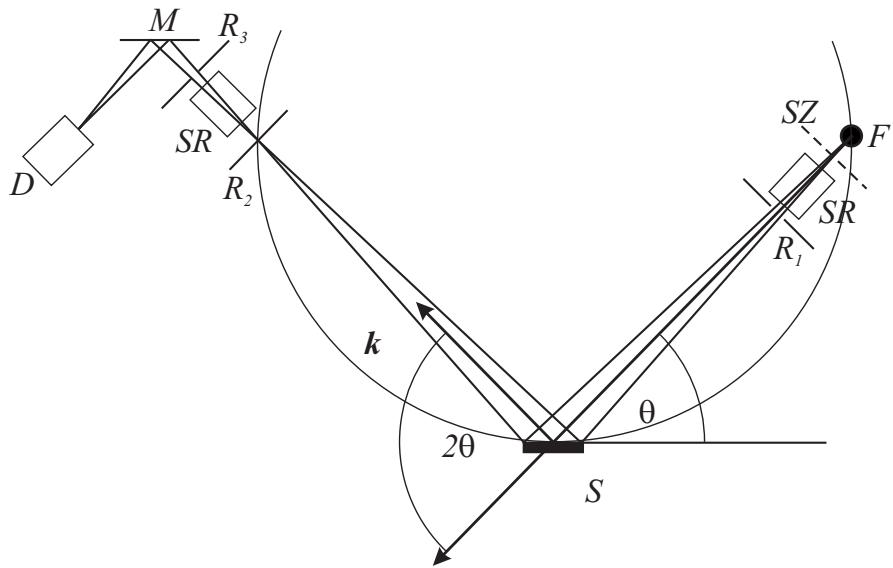


5.7. ábra. Egy alumínium mintáról készült pordiffraktogram

a következő hat síkseregről szórt sugárzás adódik össze:  $(200)$ ,  $(\bar{2}00)$ ,  $(020)$ ,  $(0\bar{2}0)$ ,  $(002)$ ,  $(00\bar{2})$ , ahol a felülvonás a mínusz előjelet jelöli. Az integrális intenzitásban megjelenő harmadik tényező a szerkezeti tényező négyzete, amelynek az intenzitásra gyakorolt hatását az előző fejezetben részletesen leírtuk. Az atomok, hőmozgásuk miatt, a kristályrácsban egyensúlyi pozíciójuk körül rezegnek. Ez a diffrakciós csúcsok intenzitásának csökkenését eredményezi, amit az un. *Debye–Waller-faktorral* veszünk figyelembe. Ez az 5.15 kifejezés negyedik tényezője, amelyben  $W = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta \cdot \lambda^{-2}$ , és  $\langle u^2 \rangle$  a  $(hkl)$  rácssíkra merőleges rácsrezgések elmozdulásnégyzetének átlaga. A Debye–Waller-faktor intenzitást csökkentő hatása erősödik a hőmérséklet és a  $\theta$  diffrakciós szög növekedésével, valamint a vizsgált kristály Debye-hőmérsékletének csökkenésével. Az ötödik tényező az un. *Lorentz-polarizációs faktor (LP)*, amelynek szögfüggését az alább leírt kísérleti elrendezésben az  $(1 + \cos^2 \theta) / (\sin \theta \cdot \sin 2\theta)$  függvény írja le. Ez a szög növekedésével először relatív intenzitás csökkenést, majd a nagy Bragg-szögeknél újra intenzitás növekedést okoz.

### 5.3.2. A pordiffraktométer felépítése

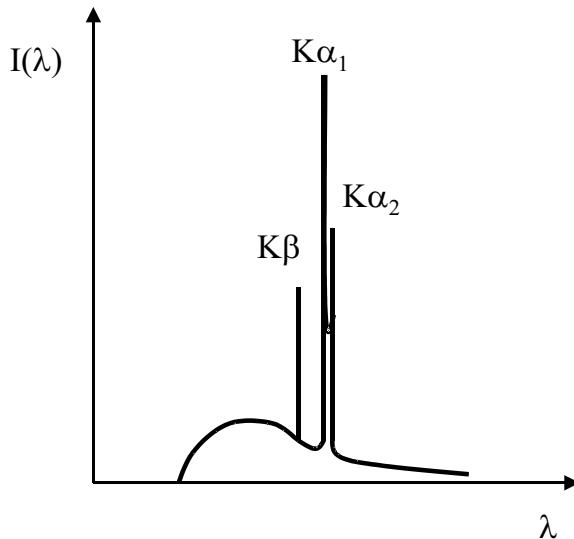
A laboratóriumi gyakorlat során használt pordiffraktométer felépítését az 5.8 ábra mutatja. A sugárforrás ( $F$ ) egy röntgensűrű. Ebben egy izzó wolfram katódból elektronok lépnek ki, amelyek nagy feszültség hatására a vákuumban felgyorsulnak, és az anódnak



5.8. ábra. A pordiffraktométer felépítése.  $F$  – röntgen sugárforrás,  $SZ$  – szűrő,  $SR$  – Soller-rés,  $S$  – minta,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  – rések,  $M$  – monokromátor,  $D$  – detektor

ütköznek. Az ütközés hatására egyrészt egy folytonos spektrumú fékezési sugárzás (fehér sugárzás), másrészt az anód anyagára jellemző, vonalszerű karakterisztikus sugárzás keletkezik. Az 5.9 ábra egy sematikus röntgenspektrumot mutat. A karakterisztikus sugárzás  $K\beta$  csúcsa azoknak a röntgenfotonoknak felel meg, amelyek akkor keletkeznek, amikor a katódról érkező elektron által a  $K$  héjról kilökött elektron helye az  $M$  héjról töltődik be. A  $K\alpha$  csúcs az  $L \rightarrow K$  elektronátmenetnek felel meg. Ez a csúcs két nagyon közeli csúcsot tartalmaz,  $K\alpha_1$  és  $K\alpha_2$ -t, a  $K$  héj két elektronállapotának megfelelően. A laboratóriumban használt diffraktométer röntgensövében az anód anyaga réz ( $Cu$ ).

A röntgensövből kissé divergens nyaláb lép ki, amelyet résekkel korlátozunk (5.8 ábra). A röntgen nyaláb divergenciáját a rajz síkjában az  $R_1$  és  $R_3$  résekkel, arra merőlegesen pedig az un. Soller-résekkel ( $SR$ ) korlátozzuk. Ez utóbbiak vékony, egymással párhuzamos lemezekből állnak. A mérés során a minta ( $S$ ) és a detektor ( $D$ ) az 5.8 ábra síkjára merőleges és a minta közepén átmenő tengely körül forg. A detektorral együtt mozgó  $R_2$  rés és a sugárforrás ( $F$ ) a mintától egyenlő távolságra helyezkednek el. Az  $R_2$  résen, a fókuszon ( $F$ ) átmenő és a sík minta közepét érintő (a rajz síkjában elhelyezkedő) kört fókuszáló körnek nevezzük. A fókuszáló kör a mintából egy körívet metsz ki, amelynek pontjaiban az adott pontbeli érintővel párhuzamos síkokról reflektálódó nyalábok az  $R_2$  résnél találkoznak (az irányváltoztatás azonos  $2\theta$  szöge miatt). A fókuszáló kör által a mintából kimetszett körív akkor a legnagyobb, és ezzel együtt Bragg-reflexió esetén a detektorba jutó intenzitás is akkor a legnagyobb, ha a minta síkja a fókuszáló körre illeszkedik. Ezt úgy érjük el, hogy mialatt a detektort  $2\theta$  szöggel forgatjuk el,



5.9. ábra. Röntgenscső spektruma

addig a mintát  $\theta$ -val. Ezt az elrendezést  $\theta - 2\theta$  diffraktométernek nevezik. A fejezet elején bemutatott összefüggések, amelyek párhuzamos nyalábra igazak, a kissé divergens nyaláb esetén is alkalmazhatóak, mivel a szórócentrumok közötti maximális távolság (a mintában található kristályszemcsék mérete) több nagyságrenddel kisebb mint a minta távolsága a sugárforrástól, illetve az  $R_2$  réstől.

Forgás közben a detektor begyűjti a különböző  $2\theta$  szögekben szort röntgenfotonokat. A mérés során a mintára eső és a mintáról a detektor irányába szort nyalábnak a minta felületével bezárt szöge mindenkor egyenlő marad (szimmetrikus sugármenet). Az ilyen felépítésű diffraktométernél mindenkor csak a minta felületével közel párhuzamos rácssíkokról reflektálódó sugárzás jut a detektorba. Mivel forminta (polikristályos minta) esetén a kristályszemcsék véletlenszerű irányítása miatt minden lehetséges rácssík előfordul a minta felületével párhuzamosan, ezért a kristályszerkezetnek megfelelő összes reflexió megjelenik a pordiffraktogramon. Ahhoz, hogy minden egyes rácssíksereghoz csak egy csúcs tartozzék a diffraktogramon, a röntgensugárzást monokromatizálni kell, azaz a röntgenscső spektrumából csak egy adott hullámhosszal rendelkező fotonokat szabad a detektorba engedni. Ahogy a 8. ábráról látszik a legtöbb monokromatizált fotont akkor kapjuk, ha a  $CuK\alpha$  sugárzásnak megfelelő hullámhosszt választjuk ki. A röntgenscső spektrumából a nemkívánatos részt szűrő ( $SZ$ ) és monokromátor ( $M$ ) alkalmazásával választjuk le. A szűrő egy vékony fémlemez, amely (70-es rendszámig) az anód anyagánál egygel kisebb rendszámú anyagból készül (pl.  $Cu$  anód esetén  $Ni$ ). A szűrőt közvetlenül a röntgenscső után helyezik el, így a mintát érő sugárzás már nem tartalmazza a  $K\beta$  összetevőt. Az általunk használt diffraktométerben a monokromátor egy enyhén hajlított grafit egykristály, amely olyan szögben áll a mintáról szort nyalábhoz képest, hogy

a felületével párhuzamos kristálysíkok a Bragg-egyenletnek megfelelően csak a  $CuK\alpha$  hullámhosszú sugárzást reflektálják a detektorba. A monokromátor kiszűri a mintáról rugalmatlanul szóródó (pl. fluoreszcens fotonok, Compton-szórásból eredő fotonok, stb.) sugárzást is, ezzel csökkentve a hátteret. A laboratóriumban használt detektor egy proporcionális számláló. A beérkező röntgen fotonok ionizálják a detektorban lévő gázt (argon-metán gázkeverék), majd az így létrejött elektron-ion párok elektromos impulzust keltenek. A mérésvezérlést és az adatgyűjtést számítógép végzi. A vezérlő programban előre beállítható a kezdeti és a végső  $2\theta$  szög, a detektor lépésnagysága valamint a mérési idő, ameddig a detektor egy adott pozícióban gyűjti a fotonokat. A számítógép egy adott detektor-helyzetben mért beütésszámot a helykoordináta függvényében egy adatfájlban tárolja.

### 5.3.3. A röntgen pordiffraktogramok kiértékelése

Egy pordiffraktogram kiértékelésénél először meg kell határozni a diffrakciós csúcsokhoz tartozó Bragg-szöget. Egy csúcs pozíójának vehetjük a mért vonal legnagyobb intenzitású pontjához tartozó szöget vagy a diffrakciós profilra illesztett analitikus görbe (pl. Lorentz, Gauss stb.) maximumának helyét. Ezután a Bragg-egyenlet segítségével a  $\lambda$  hullámhossz ismeretében kiszámítjuk a csúcsokhoz tartozó  $d_{hkl}$  értékeit. Ha a röntgensugárzást sikerült úgy monokromatizálni, hogy pl. csak a  $K\alpha_1$  karakterisztikus sugárzás érje a mintát, akkor a Bragg-egyenletbe a diffrakciós csúcs maximumához tartozó  $\theta$  szöget és a  $\lambda_{K\alpha 1}$ -et írhatjuk.

A laboratóriumokban használt diffraktométerek esetén azonban általában a monokromátor átengedi a  $K\alpha_1$  és  $K\alpha_2$  sugárzást is. Ekkor a két hullámhossznak megfelelően egy adott  $d_{hkl}$ -hez két Bragg-szög tartozik, így a diffrakciós csúcs két közeli, egymást átlapoló reflexióból áll, amelyek közül a kisebb szögnél megjelenő származik a kisebb hullámhosszú  $K\alpha_1$  sugárzástól. A diffraktogramon  $2\theta$  növekedésével a  $K\alpha_1$  és  $K\alpha_2$  csúcsok közötti távolság növekszik. A kis szögeknél megjelenő reflexióknál a két csúcs általában nem is válik szét tisztán, csak egy aszimmetrikus diffrakciós profilt lehet megfigyelni. Mivel ebben az esetben a  $K\alpha_1$ -hez tartozó Bragg-szög nem határozható meg elég pontosan, ilyenkor a  $K\alpha_1/K\alpha_2$  csúcspár súlypontjához tartozó  $2\theta$  szöget határozzuk meg. A  $d_{hkl}$  kiszámításához a Bragg-egyenletbe ezt a szöget és az un. súlyozott hullámhosszat ( $\lambda_{K\alpha}$ ) írjuk be:

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3}, \quad (5.16)$$

ahol  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$  és  $\lambda_{K\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$ . A súlyozás azért  $2 : 1$  arányban történik, mert a  $K\alpha_1$  röntgen fotonok száma kétszerese a  $K\alpha_2$  fotonokénak. A hullámhossz értékeit behelyettesítve  $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$  adódik. Miután a  $d_{hkl}$  értékeit meghatároztuk, az ismeretlen kristályos anyagot megpróbálhatjuk adatbázis segítségével azonosítani, vagy

a reflexiók indexelése útján meghatározni a kristályszerkezetét.

### 5.3.4. Ismeretlen fázis azonosítása adatbázis segítségével

Kristályos szerkezetű anyagról készült röntgen pordiffraktogramon a vonalak helyét és az egymáshoz képesti relatív intenzitásukat a vizsgált anyag kristályszerkezete, valamint az elemi cellában helyet foglaló atomok típusa határozza meg. Következésképpen, a röntgen pordiffraktogram a különböző kristályos fázisokra más és más, azaz ujjlenyomatszerűen alkalmas a kristályos anyag azonosítására. Az 1912-ben elvégzett első diffrakciós kísérlet óta számtalan kristályos fázis röntgen pordiffraktogramját mérték meg, és ezeket egy adatbázisban gyűjtötték össze. Az adatbázist az *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* készítette el (*Powder Diffraction Files, ICDD PDF*) a korábbi *ASTM (American Society for Testing Materials)* kártyák elektronikus archiválásával [4]. Ennek az adatbázisnak a legújabb kiadása (*PDF-4*) több mint 355 ezer kristályos fázis adatait tartalmazza. A laborgyakorlat során ennek egy korábbi változatát használjuk, amely 77 ezer fázist tartalmaz.

Gyakran előforduló feladat, hogy egy ismeretlen anyagról kell megmondani, hogy milyen kristályos fázis(okat) tartalmaz. Ilyenkor a legegyszerűbb, ha az adatbázisban szereplő diffraktogramokkal hasonlítjuk össze az ismeretlen anyagról általunk készített pordiffraktogramot. A keresés az adatbázisban keresési kritériumok alapján történik, amelyeket logikai operátorokkal (*ÉS, VAGY*) kapcsolhatunk össze. A legfontosabb keresési kritérium a három legerősebb reflexió pozíciója ( $d_{hkl}$ ). Ehhez először határozzuk meg az ismeretlen fázis diffraktogramján a három legnagyobb intenzitású reflexió Bragg-szögét, majd számítsuk ki az ezeknek megfelelő  $d_{hkl}$  értékeitet az 5.11 összefüggésből! Figyelembe véve a diffrakciós csúcs pozíciójának mérési bizonytalanságát, adjuk meg a keresőprogramban minden három csúcsra a  $d_{hkl}$  értékek alsó és felső korlátját! A keresőprogram ekkor kiválasztja azokat a fázisokat, amelyeknek a diffraktogramján a három legerősebb reflexió pozíciója a megadott három intervallumba esik. Ha az így kiválasztott fázisok között van olyan, amelyiknek minden vonala megtalálható a mért diffraktogramon (legfeljebb a nagyon gyengék kivételével), és az ismeretlen fázis minden reflexiója szerepel az adatbázisból kiválasztott diffraktogramon, akkor az általunk keresett fázis megegyezik az adatbázisból kiválasztottal.

Ha a három legerősebb vonal alapján túl sok találatunk van, akkor a megoldáshalmazt tovább szűkíthetjük más keresési kritériumokkal, pl. ha megadunk olyan kémiai elemeket, amiket az ismeretlen fázis tartalmaz.

### 5.3.5. A diffrakciós vonalak indexelése

Ha nem áll a rendelkezésünkre a diffraktogramokat tartalmazó adatbázis, vagy a keresés nem vezet eredményre, akkor a kristályszerkezetet esetleg a diffrakciós csúcsok indexelésével azonosíthatjuk. A módszer lényege, hogy a diffrakciós vonalpozíciók alapján

meghatározzuk, hogy az egyes csúcsok melyik hálózati síkseregtől származnak, azaz a reflexiókhöz ( $hkl$ ) Miller-indexeket rendelünk. Első lépésként határozzuk meg a diffrakciós vonalak Bragg-szögéből a  $d_{hkl}$  értékeit! Célszerű ezekből az  $1/d_{hkl}^2$ -et kiszámítani, mert a  $g_{hkl}^2 = 4\pi^2/d_{hkl}^2$  összefüggésből adódóan általános esetben

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 A + k^2 B + l^2 C + 2hkD + 2klE + 2hlF, \quad (5.17)$$

összefüggés érvényes, ahol  $A, B, \dots, F > 0$ , az elemi cella méretére és alakjára jellemző állandók. Kóbös kristály esetén az 5.17 egyenlet a következő alakra egyszerűsödik:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (5.18)$$

ahol  $a$  a rácsparaméter. Mivel a  $h, k$  és  $l$  egész számok, ezért az  $1/d_{hkl}^2$  értékek  $N(1/a^2)$ -ként állnak elő, ahol a szorzótényező  $N = h^2 + k^2 + l^2$  egész szám. Vannak azonban olyan egész számok, amelyek nem állíthatók elő három egész szám négyzetösszegeként (7, 15, 23, 28 stb.), így ezekhez nem tartozik diffrakciós csúcs. Általánosan megfogalmazva az  $N = 4^m(8n - 1)$  értékek nem állnak elő három egész szám négyzetösszegeként, ahol  $n$  és  $m$  pozitív illetve nem negatív egész számok. Ezen kívül a szisztematikus kioltás miatt további  $N$  értékekhez tartozó reflexiók is hiányozhatnak a diffraktogramról. Az 5.1 táblázat kóbös szerkezetű kristályokra mutatja, hogy milyen indexű reflexiók jelennek meg a pordiffraktogramon egyszerű-, tércentrált-, lapcentrált-kóbös és gyémánträcs esetén. A táblázat első oszlopában a lehetséges reflexiós indexek négyzetösszegei szerepelnek ( $N$ ). A táblázat második oszlopában a  $hkl$  indexek szerepelnek. Ahol az  $N$  négyzetösszeg két vagy többféle  $hkl$  indexhármasból is előállítható (nem egymás permutációiként), azt a 2. oszlopból feltüntettük. A következő négy oszlopból rendre az egyszerű-, tércentrált-, lapcentrált-kóbös és gyémánt rácsok azon reflexióiit tüntettük fel, amelyek nem tűnnek el a szisztematikus kioltás révén. Az adott reflexió megjelenését a megfelelő cellába tett x-szel jelezük. Egyszerű kóbös rács esetén minden olyan  $N$  egész számra megjelenik egy csúcs a diffraktogramon, amely előáll három egész szám négyzetösszegeként. A többi rácstípusnál a szisztematikus kioltás miatt további reflexiók hiányoznak.

Mivel a különböző kóbös rácstípusok reflexióihoz tartozó  $N$  értékek sorozata minden egyik rácstípusnál más és más, ezért ez alkalmas lehet a kóbös rácstípusok azonosítására.

A fentiek ismeretében tehát úgy járunk el, hogy az  $1/d_{hkl}^2$  értékek meghatározása után keresünk kell egy olyan számot ( $1/a^2$ ), amellyel az  $1/d_{hkl}^2$ -eket végigosztva az 5.1 táblázat valamelyik oszlopával megegyező egész számokból álló sorozatot kapunk. Ha biztosak vagyunk abban, hogy melyik az ismeretlen szerkezetű kóbös rács első reflexiója, akkor az ehhez tartozó  $N$  érték nagy valószínűséggel csak 1, 2 vagy 3 lehet. Ekkor célszerű az  $1/d_{hkl}^2$  sorozatot végigosztani úgy, hogy az első reflexióra  $N = 1, 2$  vagy 3 legyen. Az így kapott három számsorozat közül legalább az egyik meg kell egyezzen

az 5.1 táblázat valamelyik  $N$  sorozatával. Ha a rácsunk egyszerű vagy tércentrált köbös, és csak az első hat reflexiót mértük meg, akkor nem tudjuk eldönteni, hogy a vizsgált szerkezet melyik a kettő közül. Ekkor ugyanis, ha az első reflexiónál  $N = 1$ -et állítunk elő, akkor az egyszerű köbösre jellemző  $N = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  számsorozatot kapjuk, míg ha az  $N = 2$ -t választjuk, akkor a tércentrált köbös rács  $N = 2, 4, 6, 8, 10, 12$  sorozatát kapjuk meg. Egyszerű vagy tércentrált köbös szerkezetek esetén csak akkor tudjuk a rácst azonosítani, ha a 7. reflexiót is megmértük, mert egyszerű köbös rácsban  $N = 7$  nem áll elő, míg tércentrált esetben  $N = 14$  létezik. Ha meghatároztuk az egyes reflexiókhoz tartozó  $N$  értékeit akkor az 5.1 táblázat segítségével meghatározhatjuk a  $hkl$  indexeket.

Az indexelés nem köbös rács esetén is többnyire megoldható, ha a mérési adatok elég pontosak, bár a problémának zárt analitikus megoldása nincs. Ma az egyetlen javasolható eljárás valamely kipróbált programcsomag alkalmazása [5, 6]. Egy-egy ilyen csomag több különböző eljárás programját is tartalmazza, mert előfordul, hogy egy-egy eljárás, adott esetben csödöt mond.

Az indexelés eredménye az alábbi feltételek együttes teljesülése esetén fogadható el [6]:

1. minden mért  $1/d_{hkl}^2$ -hez tartozik egy vagy több számított érték a mérési hibahatáron belül ( $2\theta$ -ban a szögmérés megkívánt pontossága általában  $0,02 - 0,03$  fok).
2. Az elemi cellában az atomok (molekulák) száma ( $n_c = \rho V N_A / M$ , a  $\rho$  makroszkopikus sűrűségből számolva) egész szám. Itt  $V$  az elemi cella térfogata,  $N_A$  az Avogadro-szám és  $M$  a molekulasúly.
3. A hiányzó reflexiók reális (a lehetséges szimmetriáknak megfelelő) kioltási feltéleknek felelnek meg. Pl. tércentrált köbös rácsban tiltott a páratlan értékű  $h+k+l$ . Némelyik indexelő program ezt is figyeli.
4. A számított és a mért vonalhelyek közötti átlagos különbség legyen elég kicsi a számított vonalak átlagos távolságához képest [6]. Nyilvánvaló ugyanis, hogy ha a cella elég nagy, akkor a számított vonalak száma olyan nagy, hogy minden található olyan számított vonalhely, amely elég közel van egy-egy mért vonalhoz.

### 5.3.6. Kóbös kristály rácsparaméterének meghatározása

Ha egy köbös kristály reflexióinak  $hkl$  indexeit ismerjük, akkor az 5.18 egyenlet alapján a  $d_{hkl}$  értékekből a rácsparaméter (rácsállandó) meghatározható ( $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ). Ez a számítás bármelyik reflexió esetén elvégezhető, de a tapasztalat szerint az így meghatározott rácsparaméter értékek reflexiónként kissé eltérnek egymástól. Ennek az az oka, hogy a  $d_{hkl}$  értékek meghatározásánál szisztematikus hibák lépnek fel, amelyek erősen függnek a reflexió Bragg-szögétől. Ilyenek például a diffrakciós szög nullpunktjának

N	$hkl$	egyszerű köbös	tércentrált köbös	lapcentrált köbös	gyémánt
1	100	x			
2	110	x	x		
3	111	x		x	x
4	200	x	x	x	
5	210	x			
6	211	x	x		
(7)					
8	220	x	x	x	x
9	300, 221	x			
10	310	x	x		
11	311	x		x	x
12	222	x	x	x	
13	320	x			
14	321	x	x		
(15)					
16	400	x	x	x	x
17	410, 322	x			
18	411, 330	x	x		
19	331	x		x	x
20	420	x	x	x	
21	421	x			
22	332	x	x		
(23)					
24	422	x	x	x	x

5.1. táblázat. A köbös rácsok pordiffraktogramjának lehetséges reflexiói

vagy a minta pozíójának hibája, de egyéb itt nem részletezett hibák is felléphetnek. Mivel a hullámhosszat méréseinkben nagy pontossággal ismerjük, ezért ennek a hibáját elhanyagolhatjuk. Vizsgáljuk meg, hogy a Bragg-szög mérésének bizonytalansága mekkora hibát okoz  $d_{hkl}$ -ben! A Bragg-egyenlet differenciálásával a  $d_{hkl}$  értékének relatív bizonytalansága:

$$\left| \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \right| = |\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta|, \quad (5.19)$$

ahol  $\Delta\theta$  a Bragg-szög hibája. Általában a szögmérés bizonytalansága  $\theta$ -val kevéssé változik. Mivel a  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  tartományban  $\operatorname{ctg}\theta$  abszolut értékben csökken a  $\theta$  növekedésé-

vel, ezért a nagyobb szögeknél megjelenő reflexiókból pontosabban lehet a rácsparamétert meghatározni. Ugyanakkor, ahogy már korábban említettük a nagy szögeknél ( $\theta > 45^\circ$ ) megjelenő un. hátsó reflexiók kis intenzitásúak, ezért zajosak. A gyakorlatban, ha elég nagy szögekig tudunk mérni, a rácsparamétert ( $a_0$ ) úgy határozzuk meg, hogy a különböző  $hkl$  mért reflexiókból kiszámított  $a_{hkl}$  értékeit extrapoláljuk  $\theta = 90^\circ$ -ra a következő összefüggés felhasználásával (Nelson–Riley-formula) [7]:

$$a_{hkl} = a_0 - D \cos \theta \left( \operatorname{ctg} \theta + \frac{\cos \theta}{\theta} \right), \quad (5.20)$$

ahol  $D$  a hibaparamétereket tartalmazó konstans. Az  $a_{hkl}$  értékeket ábrázolva a  $\cos \theta \left( \operatorname{ctg} \theta + \frac{\cos \theta}{\theta} \right)$  függvényében a tengelymetszetből megkapjuk  $a_0$ -t.

### 5.3.7. Az ötvözőatom koncentrációjának meghatározása a rácsparaméter segítségével

Ötvözetekben, ha az alapfém atomjai és az ötvözőatomok jelentősen eltérő méretűek, akkor az ötvözőatomok kristályrácsba épülésével megváltozik a rácsparaméter. Ez a rácsparaméterváltozás általában néhány tizedszázalék. Mivel röntgendiffrakcióval már egy-két századszázalékos rácsparaméterváltozás kimutatható, a röntgendiffrakció segítségével meghatározható az ötvöző atomok koncentrációja. Ehhez ismerni kell az adott ötvözetre a rácsparaméter függését az ötvözőatom koncentrációtól. Ha az alapanyag rácsába többféle ötvöző is beépül, akkor ezek hatása a rácsparaméterre különböző lehet, így ezzel a módszerrel csak kétalkotós ötvözetek (alapanyag + ötvöző) esetén lehet a koncentrációt meghatározni. A rácsparaméter és az ötvöző koncentráció közötti összefüggések a különböző kétalkotós ötvözetekre megtalálhatók az irodalomban (pl. *Al(Mg)* ötvözet esetén lásd. [8]).

### 5.3.8. A szemcseméret meghatározása a diffrakciós vonalak szélességéből

Minden olyan jelenség, ami megbontja a kristályrács hosszútávú szabályos rendjét a diffrakciós vonalak kiszélesedését eredményezi. Ilyenek például a kristályszemcsék határai vagy a kristályszemcséken belül elhelyezkedő rácshibák, amelyek rácstorzulást okoznak. Minél kisebb az anyagot felépítő kristályszemcsék mérete és minél nagyobb a rácshibák koncentrációja, annál nagyobb a diffrakciós csúcsok kiszélesedése, így a vonalprofil szélességéből ezek mértékére következtethetünk. A szemcseméretnek és a rácsdeformációnak a vonalszélességre gyakorolt hatása eltér egymástól. Amíg izotróp alakú szemcsék esetén a szemcseméret minden reflexiónál ugyanakkora vonalszélesedést okoz  $(\sin \theta)/\lambda$  skálában, addig a rácsdeformáció által okozott vonalszélesedés nő a Bragg-szöggel. Kis szögeknél a rácsdeformáció okozta vonalszélesedés általában elhanyagolható. Ez lehetővé teszi,

hogy (elég kis szemcseméretnél) az átlagos szemcseméretet a diffraktogramon a legkisebb szögnél megjelenő reflexió (un. első reflexió) szélességéből meghatározhassuk.

A reflexiák szélességének jellemzésére a félértékszélességet (*FWHM, Full Width at Half Maximum*) vagy az integrális szélességet ( $\beta$ ) szokták használni. Az előbbi a maximum felénél meghatározott csúcsszélesség, míg az utóbbi a csúcs alatti terület és a maximális intenzitás hányadosa. Természetesen minden két szélességet a háttér levonása után kell meghatározni.

A diffrakciós profilnak akkor is van egy véges szélessége, ha nagyon nagy szemcseméretű, hibamentes kristályról készítünk diffraktogramot. Ezt instrumentális szélességnek hívjuk ( $\beta_f$ ), amit egy nagyszemcsés, rácshibákat csak kis koncentrációban tartalmazó standard anyagon kell megmérni. A vizsgálandó anyag diffrakciós csúcsának szélességét korrigálni kell az instrumentális szélességgel a következő módon:

$$\beta_f = \sqrt{\beta^2 - \beta_i^2}, \quad (5.21)$$

ahol  $\beta_f$  a szemcsemérettől adódó fizikai csúcsszélesség. Megjegyezzük, hogy az 5.21 egyenlet egzaktul csak akkor érvényes, ha a profil alakja Gauss-függvényel írható le.

Az integrális szélességből meghatározható a térfogattal súlyozott átlagos szemcseméret ( $\langle x \rangle_{\text{vol}}$ ). Gömb alakú szemcséket feltételezve [9]:

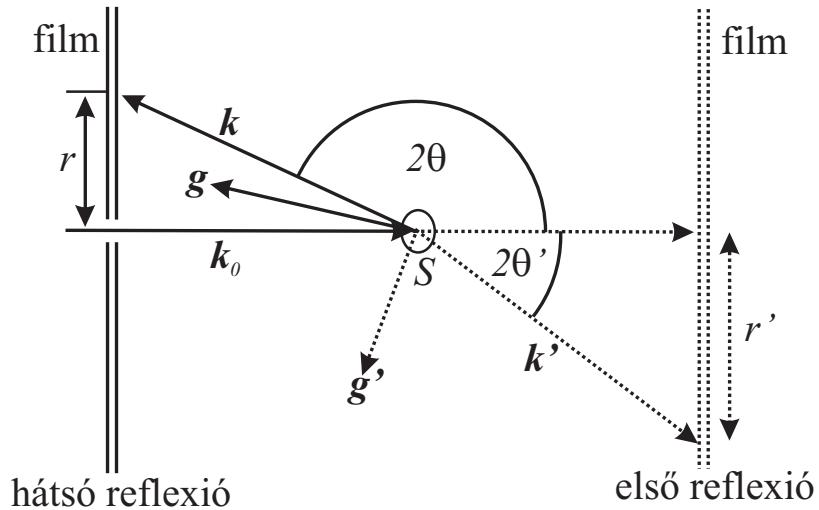
$$\langle x \rangle_{\text{vol}} = \frac{4\lambda}{3\beta_f \cos \theta}, \quad (5.22)$$

ahol  $\beta_f$ -et radiánban kell az egyenletbe írni. A hagyományos pordiffraktométerek esetén az instrumentális szélesedés (kb. 0,1 fok) miatt a szemcseméretmérés felső határa néhány száz nanométer. Természetesen a rácsdeformációtól származó vonalszélesség a kis szögeknél megjelenő csúcsoknál is jelentkezik kis mértékben, ezért a fenti eljárás a valódi szemcseméretet csak közelítőleg adja meg. A háttérlevonás bizonytalansága valamint a  $K\alpha_1$  és  $K\alpha_2$  csúcsok együttes megjelenése miatt az integrális szélesség meghatározása bizonytalan. Ezért inkább az *FWHM* értékét szokták az 5.21-5.22 egyenletekben  $\beta$  helyébe írni, ami kevésbé érzékeny az említett hibaforrásokra.

### 5.3.9. Egykristály-diffrakció

Egykristályok vizsgálatának legismertebb és legegyszerűbb eljárása a Laue-módszer, amelyet általában használnak a kristályok orientációjának meghatározására. Még egyszerű mérőeszközök alkalmazásával is, a Laue-módszer a kristály orientációját egy fok körüli pontossággal megadja. A Laue-felvétel elkészítéséhez a mintát keskeny, néhány tized mm átmérőjű, folytonos spektrumú röntgen nyalábbal világítjuk meg, és általában sík,

vagy esetleg hengeres detektáló felülettel (film, helyzetérzékeny számláló, imaging plate<sup>1</sup>) rögzítjük az elhajlási képet. Ez a detektáló felület többnyire sík és a primer sugárra merőleges. Ha ez a felület a  $2\theta < 90^\circ$  tartományban helyezkedik el, akkor első reflexiós geometriáról beszélünk (5.10 ábra), ha pedig a  $2\theta > 90^\circ$  tartományban, akkor hátsó reflexiósról. A folytonos spektrum miatt minden nem túl kicsiny periódusú síksereg talál olyan hullámhosszú összetevőt, amelyre, adott helyzetében a Bragg-feltételt teljesíti. A reflektált nyalábok nyomának helyéből pedig meghatározható az adott síksereg normálisanak irása (ez éppen  $\mathbf{g}$  iránya).



5.10. ábra. A Laue-felvétel geometriája.  $S$  a mintát jelöli

A Laue-képek jellemző tulajdonsága, hogy ha a mintát valamely szimmetria tengelye (síkja) mentén világítjuk meg és a detektáló felület erre merőleges, akkor az elhajlási kép is mutatja ezt a szimmetriát. A szimmetria tengelyek iránya szerencsés esetben így további vizsgálat, és a kristályt leíró adatok (pl. rácsparaméter) ismerete nélkül is felismerhető. Néha ezért több felvételt készítenek, a minta különböző helyzeteiben.

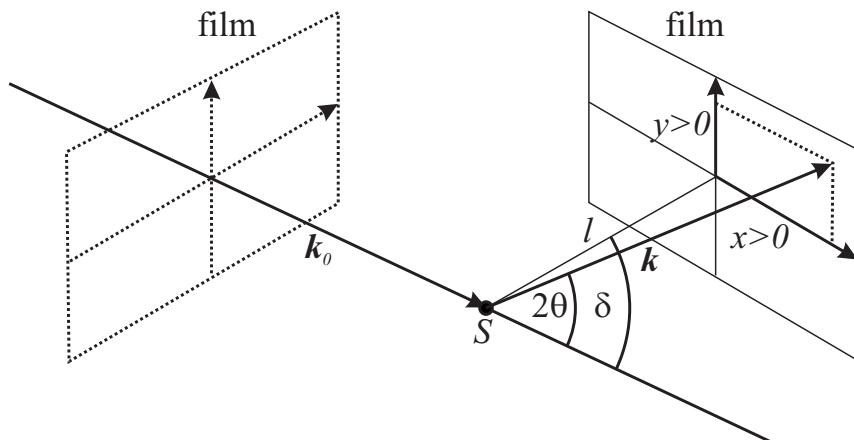
Azok a hálózati síkok, amelyek párhuzamosak egy közös iránnyal egy zónát alkotnak, a közös irány pedig a zónatengely. Egy  $(hkl)$  sík akkor tartozik az  $[uvw]$  vektorral, mint zónatengellyel jellemzett zónához, ha  $hu + kv + lw = 0$  (zónatörvény). A közös zónatengelyhez tartozó síkokról reflektált sugárzás irányát megadó  $\mathbf{k}$  vektorok egy kúpfelületre illeszkednek. Az ezekről a síkokról kapott intenzitás maximumok a film síkja és az említett kúpfelület metszeteként előálló kúpszeleten helyezkednek el. Ez a kúpszelet első reflexiós helyzetben ellipszis, míg hátsó reflexiós helyzetben hiperbola. A kúpszeleteken elhelyezkedő minden egyes Laue-folt egy-egy síkseregnak felel meg. Ha a diffrakciós fol-

<sup>1</sup>Az imaging plate hajlékony hordozóra felvitt  $BaFBr(Eu^{2+})$  réteg. A sugárzás az  $Eu^{2+}$ -t ionizálja, a keltett elektronok pedig befogódnak a réteg színcentrumain. Kiolvasáskor lézerrel letapogatva a réteg látható fényt emittál.

tokat sikerült indexelni, akkor a kristály orientációja megadható. Az eredmény további felhasználása szempontjából fontos, hogy a mintán vagy tartóján legyenek jól azonosítható vonatkoztatási irányok. A kristály vágásánál célszerű, ha az orientálás a vágógép mintabefogóján történik.

### 5.3.10. Egykristályok orientációjának meghatározása Laue-felvételből

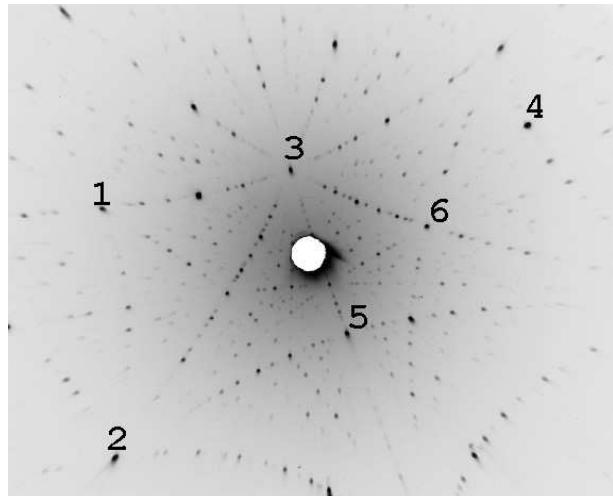
Ha a minta ismert kristályrácsú, akkor bármely helyzetében készült felvétel alapján megállapítható az orientációja néhány elég pontosan mért reflexiós koordinátáiból. Ki lehet számítani ui. páronként a diffrakciós foltokhoz tartozó síknormálisok (a  $\mathbf{g}$  diffrakciós vektorok) hajlásszögeit, és ezt a lehetséges, számított hajlásszögekkel összehasonlítva a Miller-indexek megállapíthatók. E feladat megoldására több számítógépes program létezik. Ismert rácsparaméterű anyagok esetén jól bevált az *OrientExpress* elnevezésű program [10], amelyet a laborgyakorlat során használunk. Az *OrientExpress* programnak megfelelő mérési elrendezést az 5.11 ábrán látjuk.



5.11. ábra. A koordináta rendszer az OrientExpressnél.  $S$  a mintát jelöli

Az elhajlású képet a minta közelében, tőle  $l$  távolságra lévő síkfilm rögzíti. A film állhat a primér sugárra merőlegesen első reflexiós helyzetben ( $\delta = 0^\circ$ ), vagy hátsó reflexiós helyzetben ( $\delta = 180^\circ$ , az ábrán szaggatott vonallal jelölve), de állhat akár fordén is ( $0^\circ < \delta < 180^\circ$ , az ábrán folytonos vonallal jelölve). A minta felől nézve a filmen jobbra mutat az  $x$  tengely és felfelé az  $y$ . Az *OrientExpress* bemenő adatai a következők: a rácsparaméterek; a tércsoportha (ha ismert); a hullámhossz tartomány ( $\text{\AA}$ -ben:  $12,34/U < \lambda < 3$ , ahol  $U$  a gerjesztő feszültség  $kV$ -ban);  $l$  és  $\delta$  az 5.11 ábra szerint (cm-ben ill. fokban); a Miller-indexek felső határa; a megengedett hiba fokban. Másik adattömbként

4-6 jól kiválasztott Laue-folt koordinátáit kell megadni cm-ben. (Nem jó a túl sok pont!) Ezeket lemérhetjük közvetlenül a filmről, vagy a programba beolvasható a képfájl is, és a képernyőn egérrel határozzuk meg a pontok koordinátáit.



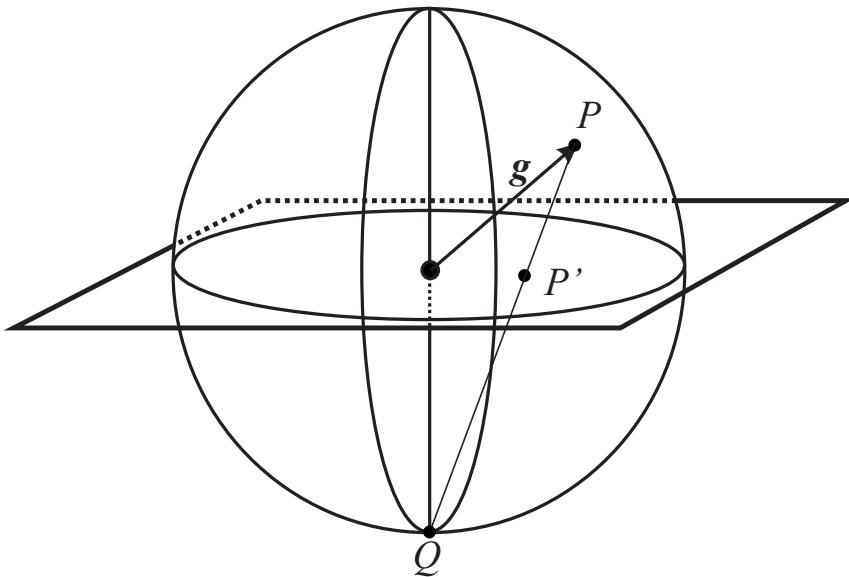
5.12. ábra. Hátsó reflexiós Laue-felvétel jól kiválasztott, mért pontjai

Nagyon fontos a foltok jó kiválasztása. A Laue-felvételeken a foltok kúpszeletek mentén helyezkednek el. Olyan foltokat kell keresnünk, amelyek két, vagy több ilyen vonal metszéspontjában vannak. Ezek rendszerint kis indexűek és közvetlen közelükben nincs másik folt (5.12). Ellenkező esetben a program más reflexióra talál rá a kiválasztott helyett. Ügyeljünk arra is, hogy lehetőleg minden kép-negyedben legyen kiválasztott folt. A megadott hibahatároktól függően esetleg több megoldást is kaphatunk. A helyes megoldás megtalálását elősegíti, hogy lehetőség van az eredeti és a teljes számított Laue-felvétel összehasonlítására. Az elfogadott orientáció megfelelő sztereografikus vetületet is felrajzoltathatjuk (lásd a következő szakasz). Mind ezen, mind pedig a Laue-képen megnézhetjük, hogyan változnának azok a minta forgatásával. Így az is könnyen megállapítható, hogy milyen tengelyek körül, mekkora szöggel kellene a mintát elforgatni a kívánt orientáció eléréséhez. Jegyezzük meg, hogy a diffrakciós vektorok minden sugárforrás oldali térfélre mutatnak, ezért a szimulált sztereografikus vetület is minden ilyen irányú vektorokat ábrázol!

### 5.3.11. A sztereografikus vetület

A sztereografikus vetület a térbeli irányok kétdimenziós ábrázolásának leggyakoribb módja, és lényegében ez történik akkor is, ha a Föld féltekéjét egy kör alakú területen ábrázoljuk.

A féltér minden iránya ( $\mathbf{g}$  vektor) egy pontot ( $P$ ) jelöl ki az egységgömb felületének egyik felén (5.13 ábra). Nevezhetjük ezt pl. északi félgömbnek, határvonalát pedig



5.13. ábra. A sztereografikus vetítés

egyenlítőnek. Ezt a pontot kell a félteret határoló síkra vetíteni, az ellenkező oldali „déli póluson” ( $Q$ ) átmenő egyenesssel. A másik félter irányait hasonlóképen az ellenkező irányból vetítjük, ha szükséges, de más szimbólumokkal jelöljük, pl. üres és teli körökkel. Ilyen módon az „egyenlítő” síkjában lévő vektorok vetületei pontok az egységkör kerületén. A síkra merőleges irány vetülete a kör középpontjába esik. A sztereografikus vetület legfontosabb tulajdonsága, hogy kör- és szögtartó. A gömbi körök vetülete ugyancsak kör (de a középpont képe nem marad középen). A főkörök képe az egységkör két átellenes pontja között húzódó ív. Hasonlóképpen az egymást metsző gömbi körök közötti szög is a vetítés során változatlan marad.

## 5.4. Sugárvédelem

A mai röntgenkészülékek önmagukban jól árnyékoltak, de mivel a mérőberendezések nem mindenkor zárt sugármenetűek, a velük való munka fokozott figyelmet és fejlesztést igényel.

A népességet érő átlagos dózis közel 3 mSv/év ( $\text{Sv}=\text{siever}$ ). Sugárveszélyes munkahelyen a megengedett dózishatár testrésztől függően 20 – 200 mSv/év. A szokásos, legfeljebb 2,4 kW teljesítményű röntgen készülékeknél, nyitott sugárkapu esetén, tőle 1 m távolságban, 10–20 cm átmérőjű területen a primer nyaláb irányában a dózisteljesítmény 40 – 100 mGy/s ( $\text{Gy}=\text{gray}$ ) lehet, az anód rendszámától függően (röntgensugárzásra a Gy és Sv egységek egyenértékűek!). Minthogy irodalmi adatok szerint, az egész test egyszeri besugárzása esetén 250 mGy felett egészségtársodás már kimutatható és 2500 mGy felett ez már súlyosnak minősül, mindenkor meg kell akadályozni, hogy akár-

milyen rövid időre a testet primer sugárzás érje. Ezért megfelelő sugárcsapda nélkül a sugárkaput kinyitni nem szabad, és bekapcsolt készüléknél lehetőleg még zárt sugárkapuk mellett se keresztezzük az esetleg szabadon hagyott kapu irányát. (Régebbi készülékeknel előfordulhat, hogy a zárás tökéletlen!)

Más fontosabb veszélyforrások:

1. Sugárvédelmi árnyékolás nélküli csatlakozás a sugárforrás és a mérőeszköz között: néhány mGy/óra, kb. 1 m távolságban.
2. A Bragg-reflexiós helyzetben lévő *egykristály* mintáról szort nyaláb dózisteljesítménye, mérettől és anyagtól függően, akár több száz mGy/óra!) is lehet, természetesen kis felületen. Ez különösen akkor veszélyes, ha a mintát ahoz közel hajolva állítjuk be, és véletlen reflexió is elérheti szemünket. Polikristályos mintáról vagy fluoreszens ernyőről szort dózis a szokásos 0,5 m távolságban legalább 2-3 nagyságrenddel kisebb, mivel nagy térszögben jelentkezik.

## 5.5. Feladatok

A laboratóriumi gyakorlat során a pordiffrakciós méréseket *Philips Xpert θ – 2θ* diffraktométeren végezzük, amelynek részletes leírása megtalálható az 5.3.2 fejezetben, illetve látható az 5.8 ábrán. A gyakorlatvezető által adott polikristályos (por) mintát helyezzük a mintatartóra és a röntgensövet tápláló nagyfeszültségű generátor teljesítményét fokozatosan állítsuk kb. 1,6 kW-ra (feszültség: 40 kV, áram: 40 mA)! A számítógépen indítsuk el a mérőprogramot (*Xpert\_Data\_Collector*). Állítsuk be a kezdő és végző  $2\theta$  szöveget, a detektor lépésközét és azt a várakozási időt, amíg a detektor egy adott pozícióban gyűjti a röntgenfotonokat! A mérés indítása előtt ne felejtse el kinyitni a sugárkaput, amin keresztül a röntgensöből a nyaláb kilép! A mérés eredményeként egy kétoszlopos adatfájl kapunk, amelynek első oszlopában a  $2\theta$  szög, míg a másodikban az adott szöghez tartozó beütésszám van. Az adatfájlokat számítógép segítségével értékeljük ki! A pordiffrakciós mérés időtartama kb. 2-3 óra, így ezalatt korábban készített diffrakciós mérések kiértékelését végezzük el. A laboratóriumi gyakorlat során a következő feladatokat oldjuk meg:

1. *Ismertetlen fázis azonosítása pordiffraktogram alapján ICDD adatbázis segítségével.* Ebben a feladatban először határozzuk meg a mért diffrakciós csúcsokhoz tartozó  $d_{hkl}$  értékeit az 5.3.3 fejezetben leírtak szerint! Ezután a keresőprogram segítségével keressük meg az adatbázisban azokat fázisokat, amelyeknek a három legerősebb reflexiója ugyanazoknál a  $d_{hkl}$  értékeknél jelennek meg mint a vizsgált fázis esetén (lásd. 5.3.4 fejezet)! Az így kigyűjtött fázisok közül válasszuk ki azt, amelyiknek a gyenge vonalai mind pozíció, mind az egymáshoz viszonyított relatív intenzitásuk alapján is jól egyeznek a mérttel!

2. *Köbös anyag rácstípusának és rácsparaméterének meghatározása a reflexiók indexelése alapján a diffrafciós mérésből.*

A laborvezető által adott diffraktogramon határozzuk meg egy köbös anyag reflexiójának  $d_{hkl}$  értékeit, majd az 5.3.5 fejezetben leírtak szerint határozzuk meg a reflexiók indexeit! Ezután az 5.1 táblázat alapján adjuk meg a köbös anyag rácstípusát! Határozzuk meg a rácsparamétert az 5.3.6 fejezetben leírtak szerint! A diffrafciós csúcs helyzetének bizonytalansága  $2\theta$ -ban kb.  $0,01^\circ$ , ami a (5.19) összefüggés alapján a  $\theta$  értékétől függően  $10^{-4} - 10^{-5}$  nagyságú relatív hibát okoz a  $d_{hkl}$ -ben és ezáltal a rácsparaméterben. Becsüljük meg az 5.3.6 fejezetben leírt extrapoláció során alkalmazott illesztés hibáját is!

3. *Fémötvözet ötvözöttartalmának és szemcseméretének meghatározása.*

Hatórozzuk meg egy fémötvözet ötvözöttartalmát a rácsparaméterből az 5.3.7 fejezetben ismertetett módszerrel! A rácsparamétert a diffrafciós csúcsok pozíciójából számítjuk ki az előző feladathoz hasonlóan. Az ötvözötatom koncentrációját a laborvezető által adott rácsparaméter-koncentráció összefüggés alapján határozzuk meg. Számítsuk ki az ötvözöt szemcseméretét az első diffrafciós csúcs félértékszélességéből ( $FWHM$ , lásd. 5.3.8 fejezet)! Az instrumentális szélesség a Philips Xpert diffrafktométer esetén kb.  $0,1^\circ$ . Számítsuk ki, hogy az  $FWHM$  bizonytalansága mekkora hibát okoz a szemcseméretben. Használjuk a (5.22) összefüggést!

4. *Köbös egykristály orientálása kész Laue-felvétel alapján.*

Az orientálást az OrientExpress programmal végezzük el az 5.3.10 fejezetben leírtak szerint! ábrázoljuk a kristály orientációját sztereográfikus vetületben az 5.3.11 fejezet alapján!

## 5.6. Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönettel tartoznak Ungár Tamás egyetemi tanárnak, aki e fejezet elkészültét észrevételeivel és javaslataival segítette.

# Irodalomjegyzék

- [1] Ch. Kittel: Bevezetés a szilárdestfizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
- [2] J. M. Schultz: Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1987.
- [3] B. E. Warren: X-ray diffraction, Dover Publications, New York, 1990.
- [4] <http://www.icdd.com> (International Centre for Diffraction Data).
- [5] <http://www.ccp14.ac.uk/solution/indexing/index.html> (Methods, Problems and Solutions for Powder Diffraction Indexing).
- [6] J. I. Langford, D. Louer: Rep. Prog. Phys. 59 (1966) 131.
- [7] A. Taylor: X-ray metallography, John Wiley and Sons, New York, 1961.
- [8] D. M. Pool, H. J. Axon: J. Inst. Met. **80** (1952) 599.
- [9] J. I. Langford, D. Louer, P. Scardi: J. Appl. Cryst. **33** (2000) 964.
- [10] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/webb-mirrors/lmgp-laugierr-bochu>

# 6. fejezet

## FÉLVEZETŐK VEZETÉSI TULAJDONSÁGINAK VIZSGÁLATA (*Havancsák Károly*)

### 6.1. Bevezetés

A szilárd testekben a töltés, az energia vagy más mennyiség áramlását vezetési (transzport) folyamatnak nevezzük. A szilárdtestfizikában a vezetési folyamatok elméleti és kísérleti vizsgálata kiemelkedő jelentőségű. Az áramlások valamilyen külső hajtóerő hatására jönnek létre. A mérések során a hajtóerő és az áramlási paraméterek közötti együtthatókat határozzuk meg. Ilyen együtthatók például a hővezetőképesség, az elektromos vezetőképesség, a termoelektrikus együtthatók, a Hall-állandó stb. Az elméleti vizsgálatok során ezeket a fenomenológikus jellemzőket kapcsolatba hozzák az atomi szintű tulajdonságokkal, az elektronszerkezet és a rácsrezgések paramétereivel. A transzport tulajdonságok mérésével tehát lehetőség nyílik arra, hogy közvetve, a fenomenológikus jellemzőkön keresztül, következtessünk ezeknek az atomi szintű paramétereknek az értékeire.

A jelen mérés során félvezető egykristályok vezetőképességét és Hall-állandóját mérjük, és az elméleti összefüggések felhasználásával atomi szintű paramétereket határozunk meg, nevezetesen a tiltott sáv szélességét, a szennyezőatomok jellegét és koncentrációját.

A félvezetőknek nagy jelentőségük van elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt. Optikai és transzport tulajdonságaik vizsgálata nem csak új elméleti ismeretekhez vezettet, hanem számos, ma már a minden nap életben elterjedten használatos eszköz kifejlesztését tette lehetővé. A XX. század második felének mikrotechnológiai eredményei a félvezetők fizikáján alapszanak.

## 6.2. A félvezetők vezetési tulajdonságai

A félvezetőkben a vezetési tulajdonságok szempontjából az elektronoknak van meghatározó szerepe, ezért fontos az elektronok szilárdtestbeli tulajdonságainak ismerete. A szilárd testek elektronszerkezetének kialakulása úgy is elképzelhető, hogy miközben az atomok a rács kialakulásakor közel kerülnek egymáshoz, az atomi elektronpályák energiasávokká szélesednek. Ez a kép elsősorban a legfelső ún. vezetési sáv (konduktiós sáv) és az alatta lévő vegyértéksáv (valencia sáv) leírására alkalmas. A sávokon belül az elektronok egymáshoz közeli, de különböző energiaszinteken helyezkednek el. Ha az elemi cella egy atomot tartalmaz, akkor a sávokban az energiaszintek száma megegyezik a rácsbeli elemi cellák  $N$  számával. A Pauli-elv szerint egy ilyen szint energiájával csak két (ellenkező spinű) elektron rendelkezhet. Összesen tehát egy sávban  $2N$  számú elektron helyezkedhet el. Az energiasávokat olyan tartományok választják el egymástól, amelyekhez nem tartoznak valós elektron energiaszintek. Ez a tiltott sáv. Egy sávon belül az egyes energiaszintekhez különböző impulzus értékek tartoznak. Az impulzus és az energia viszonyát a diszperziós reláció írja le.

Egyensúly esetén a pozitív és negatív előjelű azonos nagyságú impulzussal rendelkező elektronok száma megegyezik, tehát a sávra vonatkozóan az eredő impulzus nulla, azaz nincs töltésáramlás. Ha azonban feszültséget kapcsolunk a rácsra, megváltozhat a helyzet. Ha a sávon belül vannak betöltetlen energiaszintek, akkor kis energiaközléssel az ezekhez tartozó impulzust felvehetik az elektronok, és így mód van arra, hogy a sávban lévő összes elektronnak legyen eredő impulzusa, azaz a feszültség hatására megindulhasson az elektronok áramlása. Ez a helyzet a fémekben.

Ha a legfelső sáv, amelyben van elektron, teljesen betöltött, akkor az elektronok csak a tiltott sáv átlépésével tudnak nagyobb energiájú pályára kerülni. A  $T = 0 K$  hőmérsékleten teljesen betöltött sávot vegyérték sávnak (valence band), a felette lévő sávot vezetési sávnak (conduction band) nevezzük.  $T = 0 K$  hőmérsékleten a fémekben a vezetési sáv csak részben betöltött, a szigetelőkben pedig teljesen üres.

Az elektronok  $1/2$ -es spinnel rendelkeznek, tehát Fermi-statisztikát követnek. A vezetőkben, a hőmérséklet emelésével, a vezetési sávon belül a  $T = 0 K$  hőmérsékleten még betöltetlen energiaszintek a Fermi-elaszlás szerint kezdenek betöltődni, és a  $k_B T$  termikus energiával arányosan az elektronok egyre magasabban fekvő szinteket érnek el.

A  $T = 0 K$  hőmérsékleten szigetelő anyagok között vannak olyanok, amelyekben a tiltott sáv szélessége ( $E_g$ ) olyan nagy ( $5 - 10 \text{ eV}$ ), hogy termikus aktiválással magasabb hőmérsékleten sem tudnak elektronok jutni a vezetési sávba, így ezek az anyagok még szobahőmérséklet felett sem vezetik az elektromosságot. Ezeket nevezzük valódi szigetelő anyagoknak.

Más anyagok esetén  $E_g$  nem túl nagy,  $1 \text{ eV}$  körüli érték. Ilyenkor a hőmérséklet növekedésével, a termikus aktiválás eredményként, a teljesen betöltött vegyérték sávból elektronok tudnak a  $T = 0 K$  hőmérsékleten üres vezetési sávba jutni, így az ilyen anyagok magasabb hőmérsékleten vezetővé válnak. A vezetéshez ilyenkor a valenciasáv is

hozzájárul, hiszen már ez sem teljesen betöltött. A valenciasáv majdnem tele van, csak a vezetési sávba jutott elektronok hiányoznak. A valenciasáv vezetését célszerű az elektronhiányok, az ún. lyukak mozgásával jellemzni, semmint a sok elektron elmozdulását követni. Az ilyen tulajdonságú anyagokat félvezető anyagoknak nevezzük, a leírt jelenség pedig a sajátvezetés (intrinsic vezetés).

A tiszta félvezetőkben termikus gerjesztéssel a vezetési sávba jutó elektronok száma kicsi. Szilíciumban például szobahőmérsékleten  $cm^3$ -ként  $10^9$  darab elektron kerül a vezetési sávba. Ha ezt a számot összevetjük a szilícium atomsűrűségével, amely nagyságrendileg  $10^{22} cm^{-3}$ , akkor látjuk, hogy minden  $10^{13}$  darab atomra jut egy vezetési elektron. Az intrinsic töltéshordozók száma tehát rendkívül kicsi. A hőmérséklet növekedésével gyorsan növekszik a vezetési sávban az elektronok száma, ám még így is lényegesen alatta marad az igazi vezetőkben tapasztalható értékeknek.

A fentiekben leírtakból jól látszik, hogy a vezetési tulajdonságok szempontjából mi az alapvető különbség a vezetők és a félvezetők között. Vezetőkben alacsony hőmérsékleten is jelen vannak a szabad töltéshordozók. A hőmérséklet növelésével ezek száma nem változik, ellenben a növekvő rácsrezgések hatására nő a fononrendszer elektronszórása, tehát a vezetőképesség csökkeni fog. A félvezetőkben ellenben alacsony hőmérsékleten kevés a szabad töltéshordozók száma, tehát kicsi a vezetőképesség. Ahogy nő a hőmérséklet, nő a mozgásképes töltéshordók száma, tehát növekszik a vezetőképesség is. A fononütökések száma lassabban nő, ami nem ellensúlyozza a szabad töltéshordozók számának gyors növekedését.

A gyakorlati alkalmazások szempontjából rendkívül fontos az a lehetőség, hogy a félvezetők vezetési tulajdonságait nemcsak a hőmérséklet változtatásával, hanem más módon is lehet befolyásolni. Ha például olyan atomokat juttatunk a félvezető rácsba, amely az eredeti atomi helyekre ül be, de elektronjainak száma eggyel több, vagy eggyel kevesebb, mint a félvezető saját atomjának volt, akkor új tulajdonságokkal rendelkező anyaghoz jutunk. Ezzel az adalékolási (szennyezési) technikával a félvezetők vezetési tulajdonságai nagy pontossággal tervezhetők.

Tekintsük például a szilícium példáját, amely a félvezető technika egyik legfontosabb alapanyaga. A szilícium a periódusos rendszer IV. oszlopában foglal helyet. Fontosabb tulajdonságait az 1.1. táblázat foglalja össze.

A szilícium gyémántszerkezetben kristályosodik. A bázissal kitöltött Bravais-celláját mutatja a 6.1. ábra.

Mint ismeretes ez a szerkezet lapcentrált köbös rács, amelyben a bázis két atomból áll. A bázis atomjai a  $(0, 0, 0)$  és az  $(1/4, 1/4, 1/4)$  pontokban helyezkednek el. A 6.1. ábrán jól látható, hogy a Si atomok tetraéderes kötésekkel alkotnak. minden atomnak négy elő-szomszédja van, melyek távolsága  $0,235$  nm. A 3 kvantumszámmal jellemzett 4 vegyértékelektron kovalens kötésekkel alkot a négy szomszéddal úgy, hogy minden kötésben két-két elektron vesz részt, ahogyan azt a 6.2. ábra mutatja.

A két  $s$  és két  $p$  elektron ún.  $sp^3$  hibridállapotot alakít ki, és ez olyan jellegű, hogy az elektronok sűrűsége a két atom között a legnagyobb ( $\sigma$ -kötés). Ezek az elektronok

Rendszám	14
Atomsúly	28,086 g
Atomsűrűség	$5,00 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Sűrűség	$2,33 \text{ g/cm}^3$
Fajlagos ellenállás (300 K-on)	$2,3 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$
Olvadáspont	1420 °C
Elektron konfiguráció	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
Tiltott sáv szélessége (0 K-on)	1,17 eV
Tiltott sáv szélessége (300 K-on)	1,11 eV

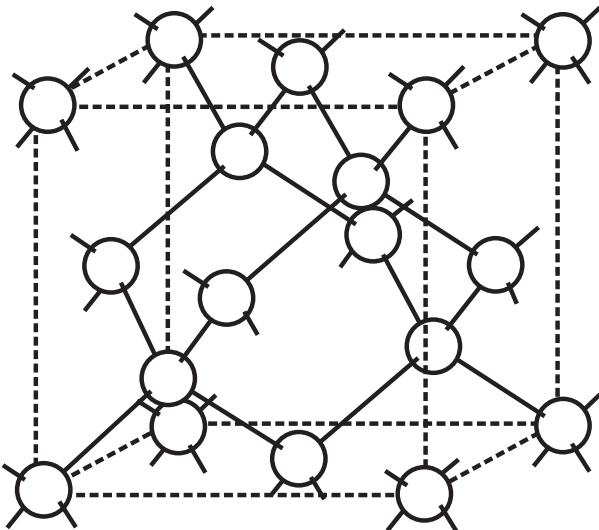
6.1. táblázat. A tiszta kristályos Si fontosabb adatai

alkotják a teljesen betöltött vegyértéksávot. A vegyértéksávot  $E_g = 1,17 \text{ eV}$  szélességű tiltott sáv választja el a  $T = 0 \text{ K}$  hőmérsékleten üres vezetési sávtól. Ha eltekintünk az elektronok energiájának impulzus függésétől (ami egyébként a diszperziós relációból olvasható le), és csak arra koncentrálunk, hogy milyen energiaátmenetek lehetségesek, akkor az imént leírtakat a 6.3. ábra szemlélteti.

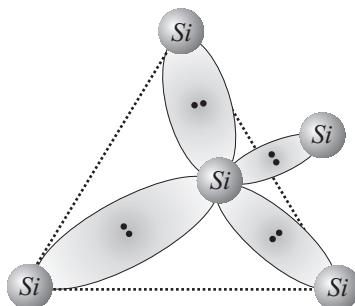
Juttassunk a rácsba például 5 vegyértékű foszfort. Az öt vegyértékű szennyező atomot donor atomnak nevezzük. Az új atomok Si helyekre ülnek be. 4 elektronjuk részt vesz a kovalens kötésekben, ezek az elektronok, energiájuk alapján a vegyérték sávban foglalnak helyet. Az ötödik elektronra nincs szükség a kovalens kötéshöz. A valencia sávban már nincs több hely, így ez az elektron, bár kötve marad a foszfor atomhoz, kötési energiája a másik négy elektronénál jóval kisebb. Ennek az elektronnak a kötési energiáját a kvantummechanikai hidrogénatom-modell alapján becsülhetjük, csak figyelembe kell venni, hogy ez az elektron távolabb van a foszfor atomtól, ezért annak Coulomb-potenciálját a közeg dielektromos állandója csökkenti. A pontos értékhez figyelembe kell azt is venni, hogy az elektron rácsban van, tehát látszólagos tömege eltér a szabad elektron tömegétől. A konfigurációs térben ezt a helyzetet mutatja a 6.4. ábra.

A sáv-képben ez az elektron a tiltott sáv felső határához közeli új energiaszintet foglal el. Ezt a szintet donor szintnek (donor nívónak) nevezzük. A donor nívó szilíciumban foszfor szennyezés esetén  $E_d = 45 \text{ meV}$  távolságra van a tiltott sáv felső határától. A 6.3. ábra a tiltott sávban elhelyezkedő donorschintet is mutatja. Mivel csak kis energiaselvételre van szükség ahhoz, hogy a donorschinten lévő elektron a vezetési sávba kerüljön, ezért ezek az elektronok termikusan könnyebben gerjeszthetők, mint a valenciasávban lévő elektronok. Megjegyzendő, hogy ilyenkor a donor nívón elektronhiány keletkezik, ez azonban rögzítve van a donor atomhoz, így a vezetésben lyukként nem tud részt venni. Röviden, termikus gerjesztés esetén a donor atom helyén egy rögzített pozitív ion jön létre.

Hasonló folyamat játszódik le akkor, ha a szilíciumba 3 vegyértékű, például bór ato-

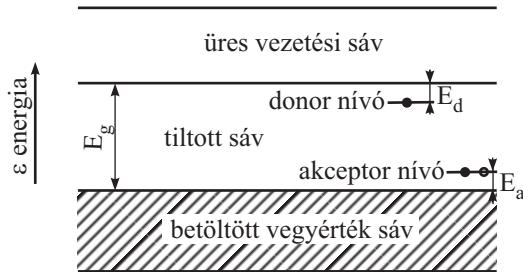


6.1. ábra. A gyémántszerkezetű kristály cellája

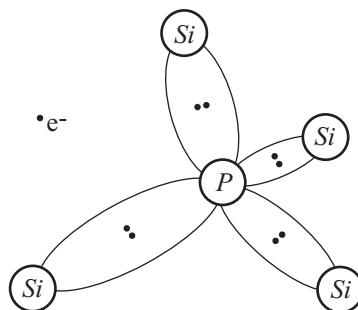


6.2. ábra. A Si tetraéderes kötései

mokat juttatunk. Ezeket akceptor atomoknak nevezzük. Ilyenkor a bőr atom három elektronja vesz részt a kovalens kötében, de az elektronhiány miatt egy kettős kötés nem tud létrejönni. A kialakult helyzet úgy is értelmezhető, hogy az elektronszerkezetben egy lyuk keletkezett, amely azonban rögzítve van a szennyező atomhoz, tehát a vezetésben nem tud részt venni. A sávképben a betöltött valenciasáv felett, ahhoz közel, egy energiaszint, az un. akzeptornívó jön létre. A sávszerkezet számításokból kiderül, hogy akceptor szennyezéskor az új nívó úgy jön létre, hogy a valenciasávban eggyel csökken az elektronnívók száma. Ez a nívó a valenciasáv éle fölött emelkedik, van rajta egy elektron és a hiányzó elektronnak megfelelően egy üres hely. Ezzel a valenciasáv továbbra is teljesen betöltött marad, az új nívón pedig, a rajta lévő elektron mellett, egy üres hely van, és ez az, amit rögzített lyuknak látunk. Szilíciumban Al szennyezés



6.3. ábra. A félvezetők sáv- és nívószerkezete



6.4. ábra. Öt vegyértékű szennyező esetén az elektronok elhelyezkedése

esetén az akceptornívó  $E_a = 69 \text{ meV}$  távolságra van a valenciasáv élétől. A 6.3. ábra az akceptornívót is mutatja.

Termikus gerjesztés hatására a valenciasávból elektron tud a lyuk helyére kerülni. Így a valenciasávban keletkezik egy elektronhiány. A valenciasáv ettől kezdve már nem teljesen betöltött, ezért részt tud venni a vezetésben, amit úgy is megfogalmazhatunk, hogy ezzel a folyamattal mozgásképes lyuk keletkezett a valenciasávban. Az akceptornívóra került elektron kötött, tehát a vezetésben nem tud részt venni.

A fentiekben leírt jelenséget szennyezési vezetésnek nevezzük, és attól függően, hogy akceptor vagy donor atomokat juttattunk a félvezetőbe,  $p$  vagy  $n$  típusú félvezetővel van dolgunk.

A fémek, félvezetők, szigetelők vezetőképessége rendkívül széles tartományt ölel fel. Szobahőmérsékleten a vezetők vezetőképessége jellemzően a  $10^6 - 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  tartományban változik, míg a félvezetőkre a  $10^2 - 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , a szigetelőkre pedig a  $10^{-9} - 10^{-21} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  tartomány jellemző.

## 6.3. A mérés elve

### 6.3.1. Félvezető vezetőképességének mérése

A laborgyakorlat során félvezető vezetőképességét mérjük két hőmérséklettartományban: szobahőmérséklet felett és szobahőmérséklet alatt. A vezetési jelenségek az esetek többségében leírhatók a *közel szabadelektron modellel*. Ennek lényege az, hogy a sávokon belül az elektronok viselkedését a rács periodikus potenciálja csak kismértékben perturbálja. Az elektronok szabad elektronként írhatók le, a rács hatását pedig csak az  $m^*$  effektív tömegükkel vesszük figyelembe.

A szabad elektronok elektromos vezetését a Drude-modell írja le. A Drude-modell szerint félvezetőkben a vezetőképesség az alábbi paraméterekkel írható fel:

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_{ly} e \mu_{ly}, \quad (6.1)$$

ahol  $n_e$  a vezetési elektronok,  $n_{ly}$  a lyukak koncentrációja,  $\mu_e$  és  $\mu_{ly}$  rendre az elektronok és a lyukak mozgékonyisége,  $e$  pedig az elemi töltés, amely definíció szerint pozitív. A kifejezésben a töltések előjele nem szerepel! A sajátvezetés tartományában  $n_e = n_{ly} = n$ . Felírható tehát, hogy

$$\sigma = (\mu_e + \mu_{ly})ne = \langle \mu \rangle ne, \quad (6.2)$$

ahol  $\langle \mu \rangle$  a töltéshordozók látszólagos mozgékonyisége.

### 6.3.2. Az elektronok eloszlása az energiaszinteken

A bevezetésben is láttuk, hogy félvezetőkben, szobahőmérsékleten és alatta a saját töltéshordozók koncentrációja alacsony. Ha szennyezett a félvezető, akár  $p$ , akár  $n$  típusú, szennyezési töltéshordozók koncentrációja szobahőmérséklet alatt általában messze felülműlja a saját töltéshordozók számát. A szobahőmérséklet alatti tartományban tehát a szennyezési vezetés tulajdonságai vizsgálhatók.

A hőmérséklet emelésével egyre több szennyező atom elektronja gerjesztődik, míg el nem fogynak a szennyezési töltéshordozók. Ettől kezdve a hőmérséklet emelésével nem változik a szennyezési töltéshordozók száma. Elegendően magas hőmérsékleten (ez általában jóval szobahőmérséklet feletti hőmérsékletet jelent) már a saját töltéshordozók gerjesztéséhez is elegendő a termikus energia. A hőmérséklet emelésével növekszik a vezetésben résztvevő saját töltéshordozók koncentrációja, számuk gyorsan meghaladja a szennyezési töltéshordozókét és ettől kezdve, ezek fogják megszabni a félvezető vezetési tulajdonságait. A szobahőmérséklet feletti mérésekkel tehát a félvezető sajátvezetési tulajdonságai vizsgálhatók.

Az elméleti részben részletesen megvizsgáljuk, hogyan függ a hőmérséklettől és a szennyező atom koncentrációjától a vezetésben résztvevő töltéshordozók száma. Az alábbiakban az elméleti meggondolások végeredményeit tekintjük át, annak érdekében, hogy a mérés elvét megérthessük.

#### *A töltéshordozók koncentrációja a sajátvezetés tartományában*

Jóval szobahőmérséklet felett,  $T > 400$  K hőmérsékleten a vegyérték sávból termikus aktiválással fokozatosan egyre több elektron jut a vezetési sávba. Ilyenkor a vezetési sávba jutó elektronok száma nagyságrendekkel haladhatja meg a szennyezési elektronok számát, amelyeket ezért elhanyagolhatunk. Ebben a hőmérséklettartományban a vezetési sávban a töltéshordozók koncentrációja a hőmérséklettel a következő módon változik:

$$n_e = n_o(T) \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \propto T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (6.3)$$

Szilícium esetén az exponenciális előtti szorzó értéke  $T = 300$  K hőmérsékleten:  $n_o(T = 300 \text{ K}) = 1,074 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . A termikus gerjesztés aktiválási energiája a tiltott sáv  $E_g$  szélességének a fele. Tehát szilíciumban,  $T = 300$  K hőmérsékleten a vezetésben résztvevő elektronok száma:  $n_e = 5,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Természetesen ugyanennyi a vezetésben résztvevő lyukak száma is.

#### *A töltéshordozók koncentrációja a szennyezési tartományban*

Alacsony hőmérsékleten (6.3)-ban az exponenciális tényező kicsivé válik, ezért a saját töltéshordozók száma olyan csekély lesz, hogy a szennyezett félvezetőkben a szennyezési töltéshordozókhöz képest elhanyagolhatóvá válik. Mekkora a vezetésben résztvevő szennyezési töltéshordozók koncentrációja?

Tekintsünk egy  $n$  típusú félvezetőt, ahol a donorok koncentrációja  $N_d$ , a kötési energia  $E_d$ . Haladjunk lefelé a hőmérséklettel. Ameddig  $k_B T \approx E_d$  a Fermi-eloszlás szerint a vezetési sávba jutó elektronok koncentrációjára igaz, hogy  $n_e \approx N_d$ . Sokkal alacsonyabb hőmérsékleten ( $T < 50$  K), ahol  $kT \ll E_d$ , a Fermi-eloszlás közelíthető a Boltzmann-eloszlással, és ilyenkor

$$n_e \approx N_d^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right). \quad (6.4)$$

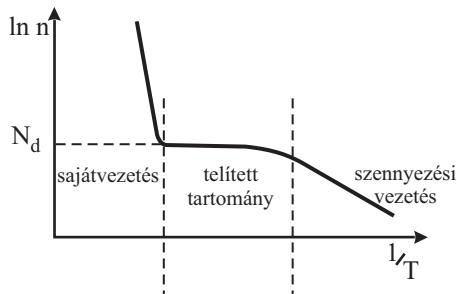
Azt látjuk, hogy a termikus aktiválás energiaja a donor elektronok  $E_d$  kötési energiájának a fele.

Hasonló kifejezést kapunk alacsony hőmérsékleten a  $p$  típusú félvezetőkben a lyukak koncentrációjának hőmérsékletfüggésére:

$$n_{ly} \approx N_a^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{E_a}{2k_B T}\right). \quad (6.5)$$

ahol  $N_a$  az akceptor atomok koncentrációja,  $E_a$  pedig az akceptorszint távolsága a vegyérték-sáv élétől.

Ha felrajzoljuk a vezetésben résztvevő töltéshordozók számát az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényeként, akkor a 6.5. ábrán látható görbét kapjuk.



6.5. ábra. A vezetésben résztvevő töltéshordozók koncentrációja az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében

A 6.5. ábrán vázolt görbén az látszik, hogy jóval szobahőmérséklet felett ( $T > 400K$ ) és jóval szobahőmérséklet alatt ( $T < 50 K$ ) az erős exponenciális hőmérsékletfüggés dominál, ezért a koncentrációt logaritmikus léptékben ábrázolva  $1/T$  függvényében egyeneseket kapunk.

### 6.3.3. A töltéshordozók mozgékonyságának hőmérsékletfüggése

Félvezetőkben a töltéshordozó mozgékonyság összetett, több részfolyamat eredője. Az elektronok és a lyukak mozgékonyságát elsősorban a fononokon és a töltött rácshibákon történő szóródás határozza meg. Mivel a jelenség meglehetősen összetett, ezért egységes, kikristályosodott elméletről nem beszélhetünk. A kísérleti eredmények azt mutatják [2], hogy bár az elektronok és a lyukak mozgékonysága értékben eltér egymástól, a hőmérsékletfüggésük hasonló, a hőmérséklet növekedésével kis kitevőjű hatványfüggvény szerint változik.

A  $150K < T < 600 K$  tartományban a fononszórás határozza meg a mozgékonyságot és  $T^{-5/2}$  hőmérsékletfüggés szerint változik a mozgékonyság [3], tehát:

$$\langle \mu \rangle = (\mu_e + \mu_{ly}) \propto T^{\frac{5}{2}}. \quad (6.6)$$

A  $20 K < T < 100 K$  tartományban a fononszórás mellett a töltött szennyező atomokon bekövetkező szóródás is jelentős járulékú, ezért ez csökkenti a mozgékonyságot. Ebben a tartományban a hőmérsékletfüggés [3]:

$$\langle \mu \rangle = (\mu_e + \mu_{ly}) \propto T^{\frac{3}{2}}. \quad (6.7)$$

Alacsonyabb hőmérsékleten ( $T < 20K$ ) a töltött rácshibák szórása dominál, ez a hőmérséklettartomány azonban a jelen mérésben nem hozzáférhető a túl nagy ellenállásérték miatt.

### 6.3.4. A vezetőképesség hőmérsékletfüggése

A korábbiakban mondottak felhasználásával megadható a félvezetők vezetőképességének hőmérsékletfüggése a különböző hőmérséklettartományokban.

*A vezetőképesség a sajátvezetés tartományában*

$T > 400 K$  hőmérséklet felett a félvezetők vezetőképességének hőmérsékletfüggése (6.2) figyelembevételével, (6.3) és (6.6) felhasználásával:

$$\frac{1}{R} \propto \sigma \propto T^{-1} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right).$$

Ha tehát mérjük a félvezető  $R$  ellenállását a hőmérséklet függvényében, és ábrázoljuk  $\ln(T/R)$  értékét  $1/T$  függvényében, akkor  $T > 400 K$  felett egyenest kapunk:

$$\ln \frac{T}{R} \propto \ln \sigma T \propto -\frac{E_g}{2k_B} \frac{1}{T}. \quad (6.9)$$

Az egyenes meredekségből meghatározható a tiltott sáv  $E_g$  szélessége.

*A vezetőképesség a szennyezési vezetés tartományában*

Egy  $p$  típusú félvezető vezetőképessége (6.2) figyelembevételével (6.5) és (6.7) összefüggések felhasználásával alacsony hőmérsékleten ( $20K < T < 50 K$ ):

$$\frac{1}{R} \propto \sigma \propto T^{-3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (6.10)$$

Ha tehát alacsony hőmérsékleten, a szennyezéses vezetés tartományában mérjük a félvezető ellenállását a hőmérséklet függvényében, akkor (6.10) felhasználásával az akceptorelektronok  $E_a$  gerjesztési energiája meghatározható. Ábrázoljuk  $\ln(T^{3/4}/R)$  értékét az  $1/T$  függvényében! Azt kapjuk, hogy

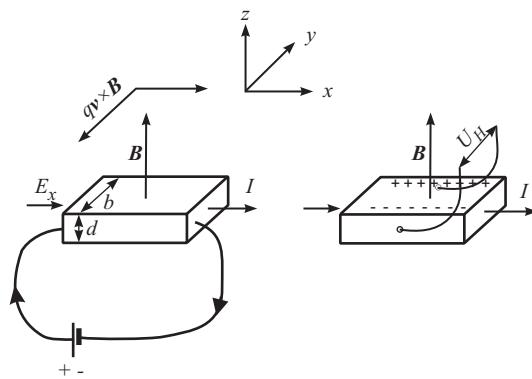
$$\ln\left(\frac{T^{3/4}}{R}\right) \propto \ln(\sigma T^{3/4}) \propto -\frac{E_a}{2k_B} \frac{1}{T}. \quad (6.11)$$

Az így kapott görbe meredekségéből  $E_a$  értéke határozható meg.

### 6.3.5. A Hall-állandó mérése

E. H. Hall 1879-ben fedezte fel azt az effektust, hogy mágneses térben az áramjárta vezetőben, az áramra és a mágneses térrre is merőleges irányban elektramos tér alakul ki. Ez a tér, az áramra merőleges irányban, a vezető két széle között mérhető elektromas feszültséget kelt. Vezető, félvezető anyagokban ennek a feszültségnek, az un. Hall-feszültségnak a mérésével meghatározható a töltéshordozók típusa és koncentrációja.

A Hall-effektus méréshez téglalap alakú félvezető lapkát használunk. A lapka vastagsága  $d$ , az áramirányra merőleges szélessége  $b$ . A 6.6. ábrán látható koordináta rendszer szerint a lapkán keresztül  $x$  irányban  $I$  áram folyik. Az áram  $q$  töltésű töltéshordozók mozgását jelenti, amelyek  $v$  sebességgel mozognak. A lapka síkjára merőleges  $z$  irányban  $\mathbf{B}$  mágneses indukcióteret alkalmazva, a töltéshordozókra  $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  Lorentz-erő hat. Az erő hatására megindul a töltéshordozók áramlása az  $I$  áramra merőleges  $-y$  irányban, és ez az áramlás egyre több töltést halmoz fel a lapka két oldalán.



6.6. ábra. A Hall-állandó vizsgálatának elve

A töltések halmozódása mindaddig tart, ameddig a töltésfelhalmozódás hatására létrejött elektromos tér a töltéshordozókat mozgató teret nem kompenzálja. Az így kialakuló elektromos tér, az un. Hall-tér által létrehozott elektromas feszültség nagysága:

$$U_H = \frac{R_H}{d} I B.$$

Ha a  $\mathbf{B}$  indukció vektor nem merőleges a lapka síkjára, hanem az áramsűrűség vektor és a  $\mathbf{B}$  vektor iránya  $\alpha$  szöget zár be, akkor a Hall-feszültség kifejezése:

$$U_H = \frac{R_H}{d} I B \sin \alpha. \quad (6.13)$$

alakú. A(6.13) kifejezésben szereplő

$$R_H = \frac{1}{nq}. \quad (6.14)$$

mennyiséget Hall-állandónak nevezzük. A Hall-állandó negatív, ha az áramot elektronok hozzák létre ( $q = -e$ ), és pozitív lyukvezetés esetén ( $q = +e$ ). Látható, hogy  $R_H$  mérésével az  $n$  töltéshordozó-koncentráció meghatározható.

A Hall-feszültség előjeléből a töltéshordozók típusa is meghatározható. Az 6.6. ábrán a többségi elektronvezetés esetén kialakuló töltésfelhalmozódás látható. Lyukvezetés esetén az előjel ellenkező.

## 6.4. Elmélet

### 6.4.1. A termikusan gerjesztett töltéshordozók száma

A félvezetőkben termikus gerjesztéssel a vezetési sávba jutó elektronok, illetve a valencia sávba jutó lyukak számát kell meghatároznunk ahhoz, hogy a vezetőképesség nagyságát ki tudjuk számolni. A szilárdtest elmélet megmutatja, hogy bár általában a rácsban a diszperziós reláció különbözik a szabad elektronokétől, a vezetési sáv alsó élének közelében és a valencia sáv felső éléhez közel használható a szabadelektron közelítés. Ennek megfelelően használható a szabadelektronokra érvényes négyzetgyökös  $\rho(\epsilon)$  állapotfüggés energiafüggés [4], ha a sávéltől mért energiákat írjuk be a kifejezésbe. A vezetési sáv alján tehát a

$$\rho_k(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_k^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon - \epsilon_k}. \quad (6.15)$$

alak érvényes, míg a vegyértéksáv (valenciasáv) tetején a

$$\rho_\nu(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_\nu^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon_v - \epsilon}. \quad (6.16)$$

alakot használjuk. A (6.15) kifejezésben  $\epsilon_k$  a vezetési sáv alsó éléhez tartozó energia, a (6.16) kifejezésben  $\epsilon_v$  a vegyértéksáv tetejéhez tartozó energia. A kristályszerkezet hatását azzal vesszük figyelembe, hogy a szabad elektron  $m_e$  tömege helyett a kifejezésbe az effektív tömeg kerül. Az effektív tömeg is általában különböző a Brillouin-zóna különböző pontjaiban, azonban a sávélek közelében jó közelítéssel állandónak vehető. A vezetési sáv élének közelében az elektronok effektív tömege  $m_k^*$ , a vegyértéksáv tetején pedig  $m_v^*$ . Szilíciumban  $m_k^* = 1,18m_e$ ,  $m_v^* = 0,59m_e$ .

Az állapotok betöltöttsége a Fermi-statisztika szerint a hőmérsékletnek függvénye. A betöltési valószínűség:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (6.17)$$

ahol  $\mu$  a kémiai potenciált jelöli. Később látni fogjuk, hogy szennyezetlen félvezető esetén a kémiai potenciál a tiltott sáv közepének közelében helyezkedik el. Mivel a félvezetőkben a tiltott sáv szélessége két nagyságrenddel nagyobb, mint a termikus energia ( $T = 300 K$  esetén  $k_B T \approx 26 meV$ ), ezért általában (6.17) nevezőjében az exponenciális tag mellett az 1 elhanyagolható. Ilyenkor (6.17) helyett

$$f(\epsilon) = e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T}. \quad (6.18)$$

alak használható, ami nem más, mint a Boltzmann-eloszlás alakja.

#### *A szennyezetlen félvezetők esete*

Kiszámítjuk a vezetési sávban lévő elektronok  $n_e$  sűrűségét szennyezetlen félvezetőben:

$$\begin{aligned} n_e(t) &= \int_{\epsilon_k}^{\infty} \rho_k(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon = \int_{\epsilon_k}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_k^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon - \epsilon_k} e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} d\epsilon = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_k^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T}} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = 2 \left( \frac{2m_k^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T}} = \\ &= N_e(T) e^{-\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T}}. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Az integrálás során az  $x = (\epsilon - \epsilon_k)/k_B T$  helyettesítést hajtottuk végre. Az integrál nem más, mint a  $3/2$  argumentumú  $\Gamma$  függvény:  $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ .

Hasonló számolás után megkapható a vegyérték sávban a betöltetlen elektronállapotok, azaz a lyukak sűrűsége:

$$n_{ly}(T) = 2 \left( \frac{m_v^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu - \epsilon_v}{k_B T}} = N_{ly}(T) e^{-\frac{\mu - \epsilon_v}{k_B T}}. \quad (6.22)$$

Szennyezetlen félvezetőben a vezetési elektronok a vegyértéksávból gerjesztődnek fel a vezetési sávba, tehát az elektronok és a lyukak sűrűsége megegyezik, azaz

$$n_e(T) = n_{ly}(T). \quad (6.23)$$

Innen (6.21) és (6.22) kifejezések felhasználásával az is kiderül, hogy az elektronok és lyukak sűrűségének szorzata nem függ a kémiai potenciál értékétől, hiszen:

$$n_e(T)n_{ly}(T) = N_e(T)N_{ly} e^{-\frac{\epsilon_k - \epsilon_v}{k_B T}}. \quad (6.24)$$

Ha (6.21) kifejezést is figyelembe vesszük és beírjuk (6.21) baloldalába, akkor azt kapjuk, hogy

$$n_e(T) = \sqrt{N_e(T)N_{ly}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (6.25)$$

ahol

$$E_g = \epsilon_k - \epsilon_v.$$

a tiltott sáv szélessége. Arra jutottunk, hogy a kitevőben a tiltott sáv szélességének a fele jelenik meg.

Ha (6.25) kifejezésbe  $N_e$  és  $N_{ly}$  konkrét alakját beírjuk, akkor megkapjuk a szennyezetlen félvezetőkben a töltéshordozók (elektronok, lyukak) koncentrációjának függését az egyes paramétereiktől:

$$n_e(T) = n_{ly}(T) = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_k^* m_v^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (6.27)$$

Az így kapott kifejezés tartalma formálisan úgy is megfogalmazható, hogy a vezetési sáv effektív állapotsűrűsége a hőmérséklettől és az effektív tömegektől függő exponenciális előtti szorzó. Az energiaszintek az exponenciális tényezőben megjelenő Boltzmann-statisztika szerint töltődnek fel, ahol az aktiválási energia megegyezik a tiltott sáv szélességének a felével. Ennek megfelelően (6.27) összefüggés így írható:

$$n(T) = n_o(T) e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (6.28)$$

Az effektív tömegek ismeretében  $n_o(T)$  kiszámolható a hőmérséklet függvényében. Értéke szilíciumban  $T = 300 \text{ K}$  hőmérsékleten:

$$n_o(T = 300 \text{ K}) = 1,074 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

A (6.23) összefüggésből a kémiai potenciál hőmérsékletfüggése is megkapható, ugyanis

$$2 \left( \frac{m_k^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T}} = 2 \left( \frac{m_v^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu - \epsilon_v}{k_B T}}.$$

ahonnan, az egyszerűsítések után, a kémia potenciál kifejezhető:

$$\mu = \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_v) + \frac{3}{4}k_B T \ln \left( \frac{m_v^*}{m_k^*} \right). \quad (6.31)$$

$T = 0\text{ K}$  hőmérsékleten a hőmérséklettől függő második tag nullává válik. Ilyenkor a kémiai potenciál értéke a tiltott sáv közepén helyezkedik el. A második tag járuléka magasabb hőmérsékleten is kicsi, így a kémia potenciál általában csekély mértékben tér el a tiltott sáv közepétől.

### Szenneyezett félvezetők esete

Példaként a tiszta  $n$  típusú félvezetőket tekintjük. Legyen  $N_d$  a donor atomok koncentrációja,  $\epsilon_d$  pedig a donorschint értéke, a gerjesztéshez szükséges kötési energia pedig  $E_d = \epsilon_k - \epsilon_d$ . Ha alacsony hőmérsékleten (pl.  $T < 100\text{ K}$ ) tekintjük a szabad töltéshordozók számát a vezetési sávban, akkor nem kell figyelembe vennünk a saját töltéshordozókat, hiszen azok termikus gerjesztéssel csak elhanyagolható számban tudnak a vezetési sávba jutni. Ezt a tartományt *kifagyási tartománynak* nevezzük.

Eléggé alacsony hőmérsékleten most is érvényes (6.21) kifejezés, és lényegében (6.22) kifejezés is, ahol most  $\epsilon_v$  helyébe  $\epsilon_d$  kerül, és  $N_{ly}$  helyett most  $N_d$ -t kell írni.  $N_d$  előtt még egy  $1/2$ -es szorzót is oda kell írnunk, hiszen bár a donorschinten a spin iránya szerint két különböző hely van (amit a Fermi-eloszlás figyelembe is vesz), de jelen esetben ezekből csak az egyik betöltött elektronnal. A  $\mu$  kémiai potenciál értékét most sem ismerjük. Ezt azonban a töltésmegmaradás elvából most is ki fogjuk számolni, és ki fog derülni, hogy a donorschint felett található.

A vezetési sávba jutott elektronok száma megegyezik a donorschinteket elhagyó elektronok számával:

$$n_e(T) = N_e(T) e^{-\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T}} = \frac{1}{2} N_d e^{-\frac{\mu - \epsilon_d}{k_B T}}. \quad (6.32)$$

Az egyenlőség jobboldalán a donorschintet elhagyó elektronok száma szerepel. Most is igaz, hogy a vezetési elektronok és a donorschintet elhagyó elektronok számának szorzata nem függ a kémiai potenciáltól:

$$N_e(T) e^{-\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T}} \frac{1}{2} N_d e^{-\frac{\mu - \epsilon_d}{k_B T}} = \frac{1}{2} N_e(T) N_d e^{-\frac{\epsilon_k - \epsilon_d}{k_B T}}. \quad (6.33)$$

Figyelembe véve (6.32) kifejezést, (6.33)-ban a szorzat tulajdonképpen  $n_e^2$ -vel egyezik meg, tehát

$$n_e(T) = \sqrt{\frac{1}{2} N_e(T) N_d} e^{\frac{E_d}{2k_B T}}. \quad (6.34)$$

Azt látjuk tehát, hogy elég alacsony hőmérsékleten a kitevőben a donorszint fele szerepel, mint aktiválási energia. Mivel  $N_e(T)$  lassan változó függvény, a vezetési sávba kerülő elektronok számának hőmérsékletfüggését az exponenciális jelleg határozza meg. A hőmérséklet növelésével egyre több töltéshordozó jut a vezetési sávba. Ez a növekedés mindaddig tart, ameddig a donorszintek ki nem ürülnek. Ettől kezdve a gerjesztett donorelektronok száma nem függ a hőmérséklettől (a Fermi-Dirac-statisztika a gerjesztett állapotok betöltöttségére 1 értéket ad), és

$$n_e = N_d. \quad (6.35)$$

Ha csak a hőmérsékletfüggést vizsgáljuk, akkor

$$n_e(T) \propto T^{-3/4} e^{-\frac{E_d}{2k_B T}} \quad (6.36)$$

A pontosabb hőmérsékletfüggés meghatározásához tehát figyelembe kell venni az exponenciális előtti szorzó értékét is.

A (6.32) egyenletből kis átrendezéssel a kémiai potenciál is kifejezhető:

$$\mu = \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_d) + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{N_d}{2N_e(T)}. \quad (6.37)$$

Ebből a kifejezésből látszik, hogy  $T \rightarrow 0$  határértékben  $\mu$  az  $\epsilon_k$  vezetési sávél és az  $\epsilon_d$  donorszint között, a távolság felénél helyezkedik el. Mivel magasabb hőmérsékleten általában  $N_d < 2N_e(T)$ , tehát a logaritmus értéke negatív, a hőmérséklet növekedésével a kémiai potenciál csökken.

A kifagyási tartományt követően, a hőmérséklet további emelésével a vezetési sávban lévő elektronok száma mindaddig nem változik, ameddig a hőmérséklet olyan magas nem lesz, hogy termikus gerjesztéssel már a vegyértéksávból is juthatnak elektronok a vezetési sávba.

A tiszta  $n$  típusú félvezetőkhöz hasonlóan tárgyalható a tiszta  $p$  típusú félvezetőkben a töltéshordozó koncentráció változása a hőmérséklet függvényében. A kifagyási tartomány elején a kémiai potenciál a valenciasáv élé és az akceptor nívó között, a köztük lévő távolság felénél helyezkedik el, tehát

$$\mu = \frac{\epsilon_a - \epsilon_v}{2}. \quad (6.38)$$

A lyukak koncentrációjának változását leíró egyenlet analóg (6.34)-es egyenettel:

$$n_{ly}(T) = \sqrt{\frac{1}{2}N_{ly}(T)N_a} e^{-\frac{\epsilon_a - \epsilon_v}{2k_B T}} = \sqrt{\frac{1}{2}N_{ly}(T)N_a} e^{-\frac{E_a}{2k_B T}}. \quad (6.39)$$

ahol  $\epsilon_a$  jelöli az akceptor nívót,  $\epsilon_v$  a valenciasáv felső élét,  $E_a$  pedig az akceptor nívó távolsága a valenciasáv élétől. A pontosabb hőmérsékletfüggést ebben az esetben is (6.36) kifejezésnek megfelelő összefüggés írja le, azzal a különbséggel, hogy a kitevőben  $E_a$  értéke szerepel.

A hőmérséklet emelésével a kémiai potenciál növekszik, és a kifagyási tartomány végen eléri a tiszta félvezetőket jellemző értéket. Ezután a lyukak száma nem növekszik tovább, hiszen valamennyi akceptornívó betöltötté vált. A hőmérséklet további emelésével a sajátvezetés tartományába jutunk, ahol a szennyezett félvezetők is a tiszta félvezetőkhöz hasonló viselkedést mutatnak, hiszen a vezetésben résztvevő elektronok túlnyomó többsége a valenciasávból kerül a vezetési sávba lyukakat hagyva maguk után.

#### 6.4.2. Az elektromos vezetés Drude-modellje

A közel szabadnak tekinthető töltéshordozók elektromos tér hatására bekövetkező mozgását a Drude-modellel írhatjuk le. Ez a fenomenológikus modell az elektronok mozgását klasszikusan kezeli. A modell feltételezése szerint az  $\mathbf{E}$  elektromos tér hatására a  $q$  töltéssel és  $m_q$  tömeggel rendelkező töltések gyorsuló mozgást végeznek  $qE/m_q$  gyorsulással. A töltések a kristályban található akadályokon átlagosan  $\bar{\tau}$  időnként rugalmatlanul ütköznek. Az ütközés során teljes egészében elveszítik az elektromos térből felvett energiát, és ütközés után ismét gyorsulnak. A  $\bar{\tau}$  idő alatt tehát a töltések maximális sebessége:

$$v_{dr} = \frac{qE\bar{\tau}}{m_q}. \quad (6.40)$$

A sebességeloszlást is figyelembe vevő szigorúbb modell szerint (6.40) kifejezéssel megadott sebesség nem az ütközések között elérte maximális sebességét, hanem az átlagos un. drift-sebesség. A kifejezésben szereplő

$$\mu_q = \frac{|q|\bar{\tau}}{m_q}. \quad (6.41)$$

mennyisége a töltések mozgékonysága, amely definíció szerint minden pozitív, függetlenül attól, hogy lyuk vagy elektronvezetésről van szó.

A modell alapján kiszámolhatjuk az áramsűrűséget is. A fenti átlagsebességgel származva  $dt$  idő alatt a sebességre merőleges  $dF$  felületelemen

$$dQ = qn_q v_{dr} dt dF$$

töltés halad át. Az áramsűrűség tehát:

$$j = \frac{dQ}{dt dF} = qn_q v_{dr}. \quad (6.43)$$

Innen (6.40) felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$j = \frac{n_q q^2 \tau}{m_q} E. \quad (6.44)$$

Az Ohm-törvény alakja:

$$j = \sigma E \quad (6.45)$$

ahol  $\sigma$  az anyag vezetőképessége. (6.44) és (6.45) összehasonlításából megkapjuk a Drude-modell szerinti vezetőképességet:

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m_q}. \quad (6.46)$$

(6.46)-ban a töltés négyzetes szerepel, ezért a vezetőképesség mérésével a töltéshordozók előjele nem állapítható meg. A vezetőképesség kifejezhető a (6.41) mozgékonyssággal is:

$$\sigma = n_q q \mu_e. \quad (6.47)$$

A szigorúbb kvantummechanikai tárgyalás szerint a vezetőképesség (6.47) alakja változatlan, azonban (6.46) kifejezésben a rács hatását  $m_q$  helyett az  $m_q^*$  effektív tömeggel vehetjük figyelembe.

A kvantummechanikai tárgyalás azt is megmutatja, hogy elektromos térben a lyukak mozgása hasonlóan kezelhető, mint az elektronoké. A teljes vezetőképesség az elektronok és a lyukak vezetőképességének összegeként adódik:

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_{ly} e \mu_{ly}. \quad (6.48)$$

ahol  $n_e$  az elektronok és  $n_{ly}$  a lyukak koncentrációja,  $\mu_e$  az elektronok és  $\mu_{ly}$  a lyukak mozgékonyssága,  $e$  pedig az elemi töltés.

### 6.4.3. A Hall-effektus

A Hall-effektus méréshez a 6.6. ábrán látható téglatest alakú félvezető lapkát használjuk, amelynek vastagsága  $d$ , az áramirányra merőleges szélessége  $b$ . A lapkán keresztül  $x$  irányban  $I$  áram folyik. Az áram  $\mathbf{v}$  sebességgel mozogó  $q$  töltésű töltéshordozók mozgását jelenti. A lapkát  $z$  irányú  $\mathbf{B}$  mágneses indukciótérbe helyezve, a töltéshordozókra  $\mathbf{F}=q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  Lorentz-erő hat. Az áramsűrűség definíció szerint:

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v}. \quad (6.49)$$

Így a Lorentz-erő hatására kialakuló transzverzális elektromos tér

$$\mathbf{E} = \frac{1}{nq} \mathbf{j} \times \mathbf{B}. \quad (6.50)$$

A térerősség hatására megindul a töltéshordozók áramlása, és ez az áramlás egyre több töltést halmoz fel a lapka két oldalán. A töltések halmozódása mindaddig tart, ameddig a töltés-felhalmozódás hatására létrejött  $\mathbf{E}_H$  ellenkező irányú elektromos Hall-tér a töltéshordozókat mozgató teret nem kompenzálja. A Hall-tér által létrehozott elektromos feszültség nagysága:

$$U_H = E_H b = b \frac{1}{nq} j B \sin \alpha = \frac{1}{nqd} I B \sin \alpha, \quad (6.51)$$

ahol  $\alpha$  a  $\mathbf{B}$  és  $\mathbf{j}$  vektorok által bezárt szög. A (6.51) kifejezésben szereplő

$$R_H = \frac{1}{nq},$$

mennyiséget Hall-állandónak nevezzük.  $R_H$  dimenziója: térfogat/töltés, azaz  $m^3/C$ , amely

$$\frac{\frac{V}{m}}{T \frac{A}{m^2}},$$

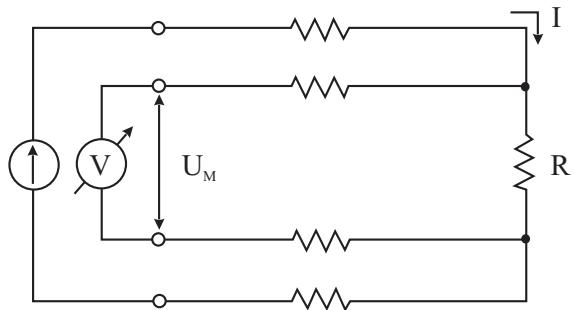
alakban is kifejezhető, ami (6.51) kifejezésből könnyen belátható. Az utóbbi alak a Hall-állandó fizikai jelentését jól kifejezi: egységnyi mágneses tér, egységnyi áramsűrűség esetében mekkora a keresztirányú térerősség. A Hall-állandó negatív, ha az áramot elektronok hozzák létre ( $q = -e$ ), és pozitív lyukvezetés esetén ( $q = +e$ ).

Ha mind donor, mind akceptor centrumok vannak a mintában, az  $R_H$ -ra egy bonyolultabb kifejezést kapunk, mintsem az elektronok és lyukak számának egyszerű különbségét. Ilyenkor az elektronok és lyukak mozgékonysága is szerepet játszik. *Intrinsic* félvezető esetén a lyukak és az elektronok száma egyenlő, és ha azonos lenne a mobilitásuk, akkor Hall-effektust nem kapnánk. Az elektronok mozgékonysága azonban minden nagyobb, mint a lyukaké, ezért ilyen esetben is mérhető effektust kapunk.

## 6.5. A mérések elve és kivitelezése

### 6.5.1. Az ellenállás mérése

A minta ellenállásának mérésére a kis ellenállások mérése esetén szokásos ún. *négypontos módszert* alkalmazzuk. A 6.7. ábrán látható, hogy a két szélső kontaktus szolgál az áram bevezetésére, míg a belső kontaktusokon mérjük a feszültséget.



6.7. ábra. A négyponthoz ellenállásmérés elvi kapcsolása

Egy áramgenerátor biztosítja, hogy a kontaktusok és hozzávezetések ellenállásától függetlenül a mintán mindenkor az előre beállított áram haladjon keresztül. A módszer lényege és előnye, hogy míg az  $R \approx 1000 \Omega$  ellenálláson  $I \approx 1 \text{ mA}$  áram folyik át, a feszültségmérőn átfolyó áram, a  $G\Omega$  vagy annál nagyobb belső ellenállása miatt elhanyagolhatóan kicsiny ( $pA$  vagy annál kisebb). Így a feszültségmérőhöz csatlakozó vezetéken és a kontaktusokon eső feszültség gyakorlatilag elhanyagolható az  $R$  ellenálláson eső  $UR$  feszültséghez viszonyítva.

$$R = \frac{U_M}{I} = \frac{U_R}{I}.$$

Feszültségmérésekben gyakori hibaforrás a termoelektromos feszültségtől származó tag, amely akkor jelentkezik, ha az áramkörben a nem azonos anyagok érintkezési pontjai között hőmérsékletkülönbség van. Esetünkben a kályhába helyezett mintánál különösen ügyelni kell erre a hatásra, hiszen a kályha hőmérsékletének kis inhomogenitásai is hibát okozhatnak az ellenállás meghatározásában. A termofeszültség kiküszöbölésére szolgál a két ellentétes irányú árammal történő egymás utáni mérés, az un. *áram reverzálásának módszere*, amellyel az állandó előjelű termofeszültség kiejthető, hiszen

$$U_{M^+} = U_{tf} + IR,$$

$$U_{M^-} = U_{tf} - IR,$$

és a két mért érték kivonásával kiejthető a parazita feszültség:

$$U_M = \frac{U_{M^+} - U_{M^-}}{2} = IR. \quad (6.57)$$

A számítógépes programmal vezérelt mérésben az áramirány változtatásával mért feszültségek különbségéből számolt ellenállásértékek jelennek meg mérési adatként.

Félvezető minta elektromos vezetőképességének mérésénél különösen gondot kell fordítani a jó kontaktusok létrehozására. A jó érintkezés azt jelenti, hogy az érintkezési pont elhanyagolható ellenállású, az áram-feszültség karakterisztikája pedig lineáris. Ezt értjük ohmos kontaktus alatt.

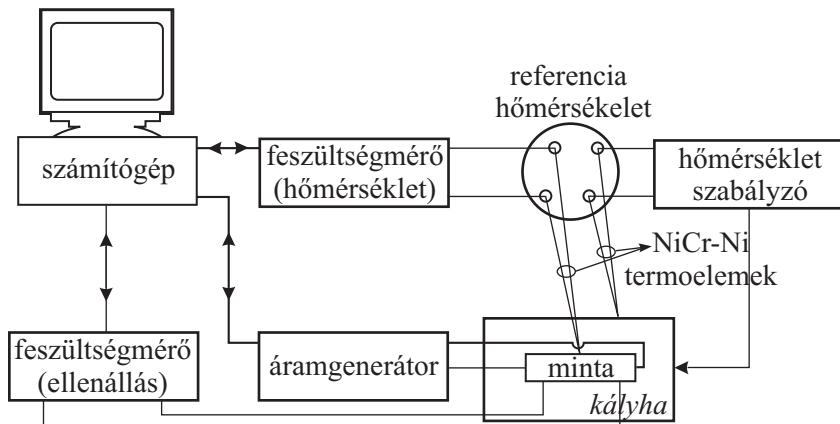
A kontaktusok kialakításánál két nehézséggel kerülünk szembe. Az egyik az, hogy a félvezetők többsége (Si, Ge stb.) a levegőn gyorsan oxidálódik. A kialakuló oxidréteg szigetelő. Ha vékony ez az oxidréteg, akkor a töltéshordozók alagúteffektussal átjuthatnak rajta. Vastag oxidréteg azonban a négy pontos ellenállásmérés esetén is nehézségeket okozhat.

A másik nehézség, amire különösen a szennyezett félvezetők esetén, az alacsonyhőmérsékletű mérés tervezésekor kellett figyelemmel lenni az, hogy a fém-félvezető érintkezések nélkül az ún. Schottky-gát (barrier) [1]. A Schottky-gát kialakulásának oka az, hogy a fémben és a félvezetőben az érintkezés előtt eltérő a kémiai potenciál értéke. Az érintkezés után a kémiai potenciálnak azonos szintre kell kerülnie, ami úgy valósul meg, hogy töltés halmozódik fel az érintkezési felület mentén. Megfelelő kontaktáló fém (Si esetén pl. alumínium huzal) és hőkezelés hatására létrejövő diffúziós szennyezés eredményeként a Schottky-gát hatása csökkenhető, és ekkor a négy pontos módszer esetén hatása elhanyagolható.

#### *Az ellenállásmérés összeállítása*

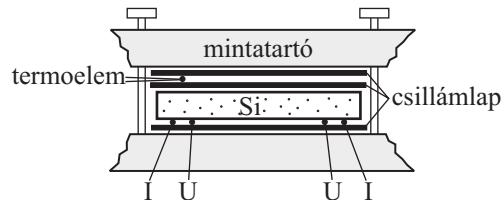
Az ellenállásmérés összeállításának blokkvázlata a 6.8 ábrán látható. A mérő minta egy kályha belsőjében helyezkedik el. A mintegy 40 cm hosszú 10 cm átmérőjű kettősfalú hengeres test hűtőköpenyében állandó hőmérsékletű víz kering. A henger belsőjében halad egy acélcsoport, amelyet kerámiagyöngyökbe fűzött fűtőszál melegít. Ez a kályha fűti a belsőjében elhelyezett ságaréz mintatartót.

A mintatartó vázlatát a 6.9. ábra mutatja. A szilícium mintát egy lemez úgy szorítja le, hogy az elektromos vezetékek mintával való jó érintkezése biztosítva legyen. A mintatartó a kályhaból kihúzható. A mintatartó és a minta közötti elektromos szigetelésre csillámlémezeket használunk. A minta szürke színű, 1,5 cm hosszú, szélessége és magassága (5 – 5) mm. Az áram- és potenciálvezetékek vékony platinahuzalok, amelyek kétlyukú 3 mm-es kerámiacsövekben futnak. A potenciálvezetékek távolsága 1 cm. A kályha szobahőmérséklet és 250°C közötti lineáris fűtését hőmérsékletszabályozó biztosítja, amelynek vezérlő jelét a kályha fűtőtestének közelében elhelyezett NiCr – Ni termoelem feszültsége adja. A fűtőprogram által előállított referenciafeszültség és a termofeszültség különbségének megfelelően nő vagy csökken a kályha fűtőszálára kapcsolt fűtőteljesítmény. A mintának egy  $T_o$  referencia-hőmérséklethez, esetünkben a 50°C hőmérsékletű, elektronikusan szabályozott un. „műjég”-hez viszonyított hőmérsékletét a vele jó termikus kontaktusban lévő másik NiCr – Ni termopár méri. A termofeszültséget



6.8. ábra. Az ellenállásmérés blokkvázlata

digitális multiméterrel mérjük.



6.9. ábra. A mintatartó vázlatá

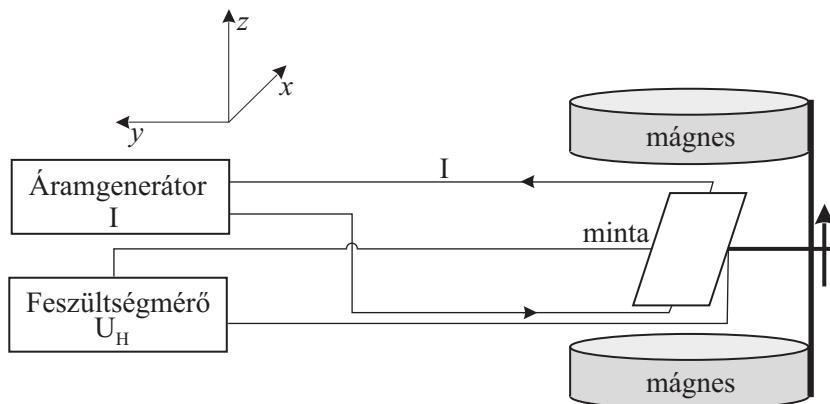
Az ellenállás méréséhez szükséges  $10 \mu\text{A}$  egyenáramot egy programozható áramgenerátor adja. A mintán eső feszültséget multiméter méri. Az áramgenerátor időbeli vezérlését, és a multiméterek adatainak átvételét a számítógépbe helyezett ún. IEEE-488 interface felügyeli. A kívánt paraméterek beállítása, a mérési eredmények megjelenítése és rögzítése a  $C : \text{\PRG}\text{\si.exe}$  programmal végezhető.

### 6.5.2. A Hall-állandó mérése

A Hall-állandó meghatározására a 6.10. ábrán mutatott elrendezést használjuk. Az ábrán látható koordináta rendszer irányára megegyezik a 6.6. ábrán látható iránnyal. A milliméternél kisebb vastagságú félvezető lap egy forgatható karon helyezkedik el. A kar segítségével a minta síkjának a mágneses tér irányával bezárt szöge 0-360 fok között változtatható. Erre egy elkerülhetetlen szisztematikus hiba kiejtése miatt van szükség. Általában nem oldható meg, hogy a keresztirányú kontaktusok olyan pontossággal legyenek egymással szembehelyezve, hogy az ohmos ellenállástól származó feszültségesés

pontosan nulla legyen. Ez a hibafeszültség arányos az árammal, viszont nem függ a mágneses tértől. Ezzel szemben a Hall-feszültséget a  $\mathbf{j}$  és  $\mathbf{B}$  vektori szorzata határozza meg. A minta forgatásával tehát kiküszöböltető a kontaktálás pontatlanságából eredő szisztematikus hiba, hiszen egyszerűen szétválasztható az ohmos tag és a Hall-állandó járuléka. Ha az ohmos tagot is figyelembe vesszük, akkor (6.13) kifejezés az alábbiak szerint módosul:

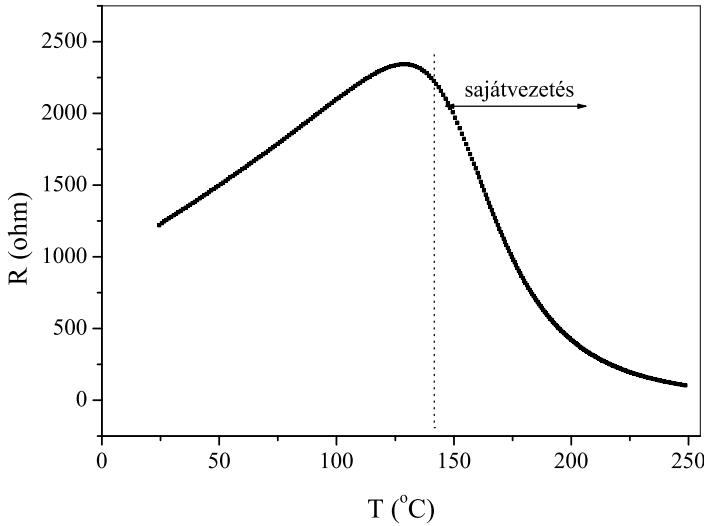
$$U_M = \frac{R_H}{d} BI \sin \alpha + RI, \quad (6.58)$$



6.10. ábra. A Hall-állandó mérésének összeállítási rajza

## 6.6. A mérési feladatok és az eredmények értékelése

1. A szennyezetlen  $Si$  tiltott sáv szélességének meghatározása. A 6.11. ábra a sajátvezetés tartományának közelében, szobahőmérséklettől  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig mutatja a  $Si$  félvezető ellenállásának változását a hőmérséklet függvényében. Felhasználva az elmeleti számításokból kapott (6.9) kifejezést, az  $\ln[T(K)/R(\Omega)]$  értékek az  $1/T\text{ (K}^{-1})$  függvényében ábrázolva, a sajátvezetés tartományában a mérési adatokra egyenes illeszthető. Egy ilyen illesztés látszik a 6.12. ábrán. Az egyenes meredeksége (6.7) kifejezés alapján:  $-E_g/2k_B$ . A Boltmann-állandó  $k = 8,613 \cdot 10^{-5}\text{ eVK}^{-1}$  értékét felhasználva, a meredekségből kiszámolható a tiltott sáv  $E_g$  szélessége  $eV$  egységekben. A mérési adatok hibája alapján becsüljük meg a számított érték hibáját.
2. A maradék szennyezés mértékének becslése a „szennyezetlen” félvezető esetén. Az 1. feladatban meghatározott egyenes egyenletéből kiszámolható, hogy mekkora lenne a szobahőmérsékleti  $R_{elm}$  ellenállás ( $\approx 2\text{ G}\Omega$ ), ha a félvezető nem tartalmazna maradék



6.11. ábra. A szennyezetlen félvezető ellenállásának hőmérsékletfüggése szobahőmérséklet felett

szennyezést. Ezzel szemben  $T = 300\text{ K}$  fokon mért  $R_{mert}$  ellenállás a maradék szennyezés vezetése miatt jóval kisebb érték. A két ellenállás hányadosa:

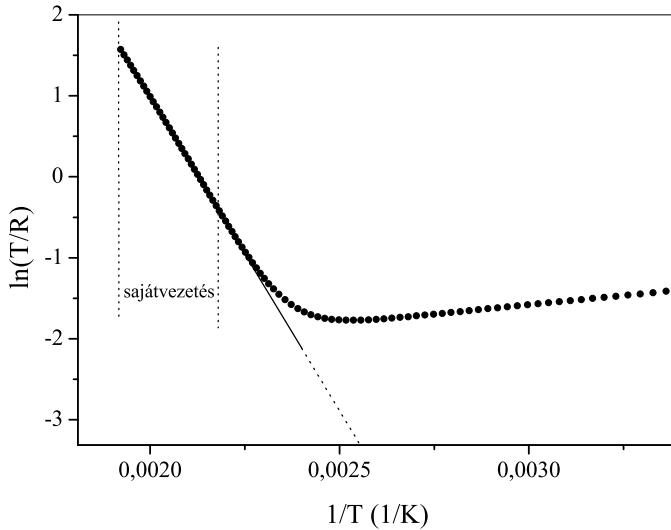
$$\frac{R_{elm}(300)}{R_{mert}(300)} = \frac{\sigma_{mert}}{\sigma_{elm}} = \frac{n_{mert}e \langle \nu \rangle_{mert}}{n_{elm}e \langle \nu \rangle_{elm}} \approx \frac{n_{mert}}{n_{elm}},$$

ahol feltételeztük, hogy a maradék szennyezés töltéshordozóinak mozgékonysága nagyságrendileg nem tér el az elméleti számításban feltételezett tiszta félvezető töltéshordozóinak látszólagos mozgékonyságától. Az elméleti töltéshordozó sűrűség értéke  $T = 300\text{ K}$  hőmérsékleten:  $n_e = 5,05 \cdot 10^9\text{ cm}^{-3}$ , amelyet korábban már megadtunk. A fenti egyenletből a maradék szennyezőktől származó  $n_{mert}$  töltéshordozó koncentráció kiszámolható.

3. A töltéshordozók  $\langle \mu \rangle$  átlagos mozgékonyságának számolása  $T = 300\text{ K}$  hőmérsékleten. A számoláshoz a Drude-modell alapján az alábbi összefüggést használjuk:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{A} = \frac{1}{ne \langle \mu \rangle} \frac{l}{A},$$

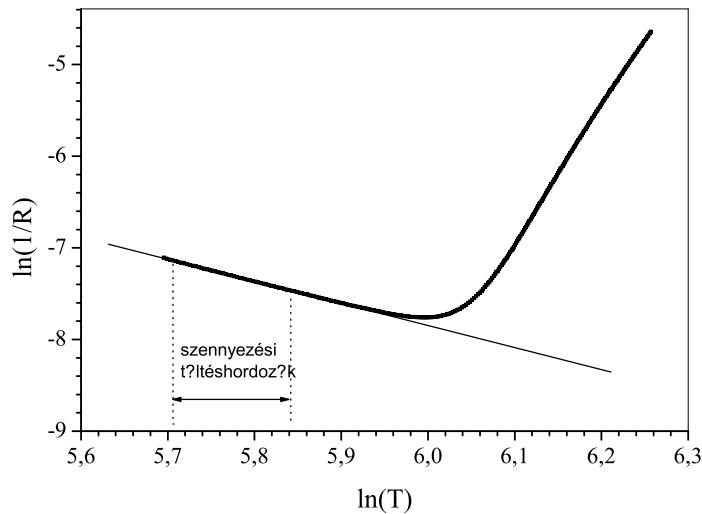
$$\langle \mu \rangle = \frac{l}{n_{sajat}(300)eAR(300)},$$



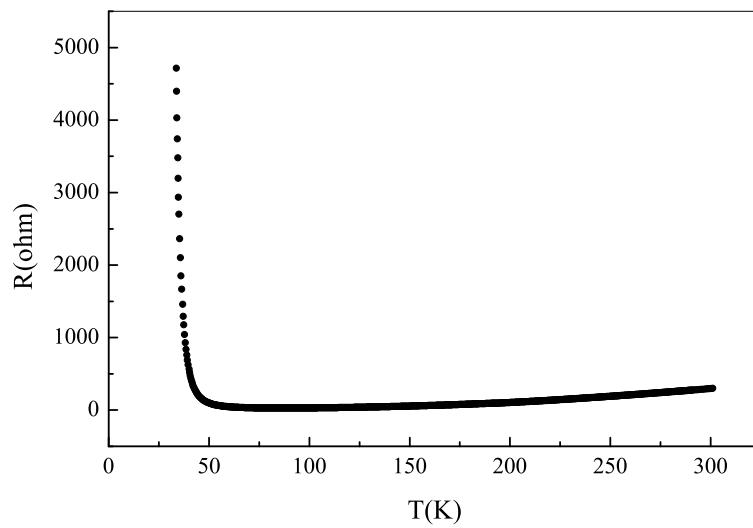
6.12. ábra. A tiltott sáv szélességének meghatározása

ahol  $A = (0,250 \pm 0,005) \text{ cm}^2$  a minta keresztmetszete,  $l = (1,00 \pm 0,05) \text{ cm}$  a potenciálpontok távolsága. A mozgékonyúság szokásos mértékegysége:  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Az elemi töltés nagysága:  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

4. A töltéshordozók mozgékonyúsága hőmérsékletfüggésének meghatározása a telítési tartományban. A 6.11. ábrán a sajátvezetés tartománya előtt a maradék szennyező atomok töltéshordozói vezetnek. Számukra ez a telítési tartomány, tehát koncentrációjuk a hőmérséklettel nem változik, és ezért a hőmérsékletfüggés a töltéshordozók mozgékonyúságának hőmérsékletfüggéséből származik. A összefüggés alapján az  $\ln(1/R) - \ln(T)$  egyenes meredekségéből a mobilitás hőmérsékletfüggésének  $x$  hatvánnykitevője meghatározható, ahogyan az a 6.13. ábrán látható.
5. Az adalékolt félvezető szennyezési nívójának meghatározása. A feladathoz egy zárt-körű He-hűtőrendszerrel korábban mért adatsort használunk. A 6.14. ábrán látható az alacsony hőmérsékleten mért akceptor-szennyezett Si minta ellenállásának változása a hőmérséklet függvényében. Az *sikrio.dat* adatfájl az  $C : \backslash\text{adatok}\backslash\dots$  könyvtárból másolható ki az egyéni értékelés céljából. Az  $\ln(T^{3/4}/R) - 1/T$  függvény 50 K körüli tartományára illesztett egyenes meredekségéből (6.5) kifejezés alapján az akceptor szennyezési nívó vegyérték sáv tetejétől mért  $E_a$  távolsága a kiszámolható.
6. A Hall-állandó meghatározása. Szennyezett félvezető lapka síkjának a  $\mathbf{B}$  mágneses in-



6.13. ábra. A mobilitás hőmérsékletfüggésének meghatározása



6.14. ábra. Szennyezett Si minta ellenállásának változása alacsony hőmérsékleten

dukció vektortól mért  $\alpha$  szögét 15 fokonként változtatva mérjük meg a transzverzális  $U_M$

feszültség értékeit. A (6.58) kifejezés alapján ábrázoljuk az  $U_M$  értéket a  $\sin \alpha$  függvényében. A kapott egyenes meredekségből (6.58) kifejezés alapján az  $R_H$  Hall-állandó kiszámolható. A  $\mathbf{B}$  mágneses indukciót vagy Hall-szondával mérjük, vagy mérőtekercsel és fluxmérővel. A félvezető lapka vastagsága:  $d = (0, 38 \pm 0, 01) \text{ mm}$ . A félvezető lapkán átfolyó áram legyen  $1 \text{ mA}$ .

7. A félvezető minta töltéshordozó-koncentrációjának meghatározása. A töltés-hordozó-koncentráció (6.14) kifejezés alapján a Hall-állandóból számolható. Határozzuk meg azt is, hogy a töltéshordozók elektronok vagy lyukak, vagyis határozzuk meg a Hall-állandó előjelét is!

8. A töltéshordozók Hall-mozgékonyságának számolása. A minta vezetőképessége a Drude-modell szerint nem függ a mágneses tértől, ezért ha a minta ellenállását a szokássos módon négy pontos módszerrel megmérjük, akkor a geometriai adatok ismeretében a vezetőképesség számolható. A vezetőképesség és a Hall-állandó ismeretében (6.2) és (6.14) kifejezések felhasználásával a Hall-mozgékonyság a  $\mu = \sigma/nq = \sigma R_H$  összefüggés szerint számolható.

# Irodalomjegyzék

- [1] Ch. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
- [2] G. W. Ludwig and R. L. Watters, Drift and Conductivity Mobility in Silicon, Phys. Rev. 101, 6 (1956).
- [3] D. L. Rhode, Electron Mobility in Ge, Si and GaP, phys. stat. solidi (b), 53, 245 (1972).
- [4] Sólyom J., A modern szilárdtestfizika alapjai II., ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2003.

# 7. fejezet

## MEISSNER-EFFEKTUS VIZSGÁLATA

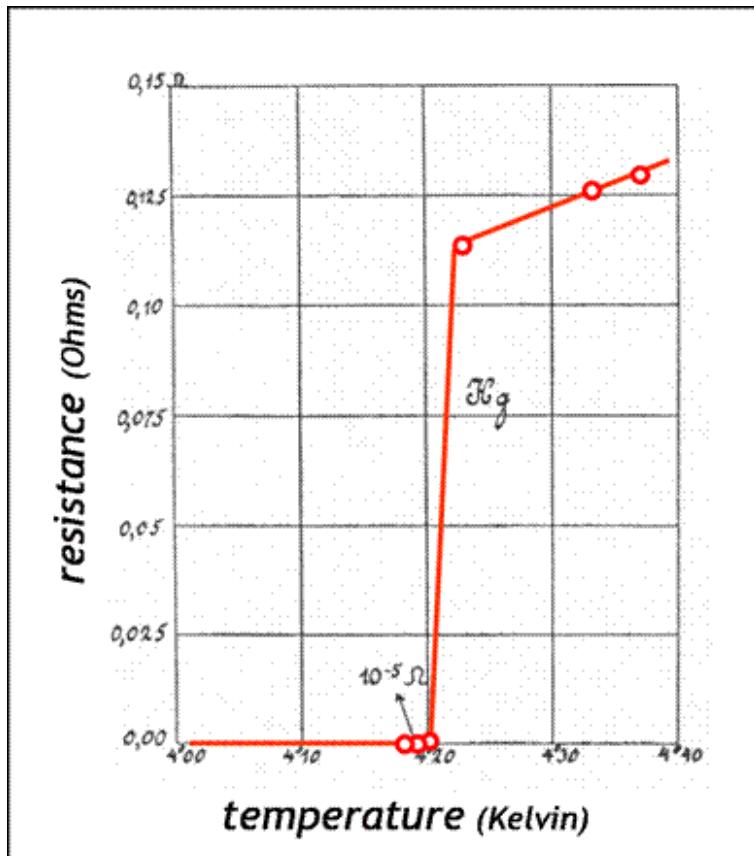
(Dankházi Zoltán)

### 7.1. Bevezetés

Kamerlingh Onnes 1911-ben a higany ellenállásának hőmérsékletfüggését vizsgálta alacsony hőmérsékleten, miközben észrevette, hogy az ellenállás hirtelen öt nagyságrenddel csökken, amikor a mintát 4,2 K alá hűti (7.1. ábra) [1]. Később megállapították, hogy elegendően alacsony hőmérsékleten más fémek is hasonló ellenálláscsökkenést mutatnak, és ezen az alacsony hőmérsékleten az elektromos ellenállás olyan kicsi, hogy gyakorlati szempontból nullának tekinthető. Az anyagnak ezt az állapotát nevezzük szupravezetőnek. A szupravezetők másik fontos tulajdonságát, a tökéletes diamágnességet viszonylag későn, 1933-ban, fedezte fel Walter Meissner és Robert Ochsenfeld [2]. A szupravezető a mágneses teret kizárja magából, vagyis a szupravezető anyag belséjében az indukció vektor nulla ( $B = 0$ ). A szupravezető minta a mágnest tasztítja, ezért ha az elég erős, lebeg felette. Ez látható a 7.2. ábrán. A szupravezetés jelensége mind az alapkutatás, mind a lehetséges gyakorlati alkalmazások szempontjából is nagyon érdekes területe a szilárdtestfizikának.

Kisérletileg jóval egyszerűbb a Meissner-effektus kimutatása, hiszen nem kell a mintán kontaktusokat létrehozni, sőt ha a mintában találhatók olyan tartományok, melyek nem szupravezetők, a Meissner-effektus akkor is kimutatható, míg ellenállásméréssel ebben az esetben csak akkor lehet nulla értéket mérni, ha a szupravezető tartományok összefüggők a kontaktusok között. Éppen ezért szuszceptibilitás méréssel követjük nyomon az anyag normál-szupravezető fázisátalakulását ebben a laboratóriumi mérésben.

A fejezet célja, hogy rövid áttekintést nyújtson a szupravezetés kutatása terén elért eredményekről, ismertesse a mérés módszerét, a szuszceptibilitásmérő készüléket, valamint a mérésben használt lock-in méréstechnikát.



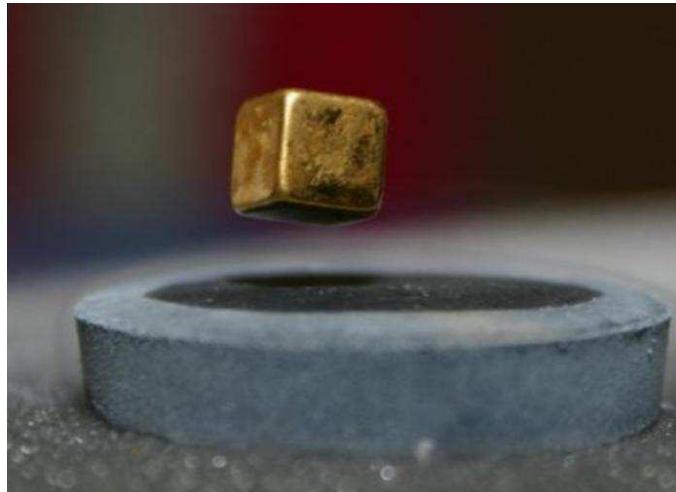
7.1. ábra. A higany ellenállásváltozása 4,2 K körül.

## 7.2. A szupravezetés jelensége

### 7.2.1. Áttekintés

Az anyag ellenállása a vezetékben mozgó elektronok szóródásából származik. Szóródást okozhat a fém helyhez kötött pozitív ionjainak hőmozgása, de az is, hogy a hibahelyek szórócentrumként viselkednek, mivel a kristályrács sohasem teljesen szabályos. A szabályos, merev kristályrácsban elvileg az abszolut nulla hőmérsékleten az ellenállás is nulla lenne, valódi mintában azonban még  $T = 0\text{ K}$ -nél is véges az ellenállás. Éppen ezt a maradékkellenállást akarta meghatározni Onnes, amikor felfedezte a szupravezetést.

A szupravezetés nem különleges tulajdonság, több elem és számos ötvözeti is szupravezetővé válik megfelelően alacsony hőmérsékleten. Meglepő módon nem a legjobb fémek válnak szupravezetővé, hanem a kevésbé jók, sőt nagy nyomáson olyan anyagok is, melyek egyébként nem is fémesek. Ezzel szemben a jó vezetők közül csak az aluminium



7.2. ábra. Kocka alakú mágnes lebeg cseppfolyós nitrogénnel hűtött magas hőmérsékletű szupravezető felett.

válik szupravezetővé, de az is csak igen alacsony hőmérsékleten. Az A15-ös szerkezetű intermetallikus ötvözetek családjában találták meg 1973-ban az addigi legmagasabb kritikus hőmérsékletet ( $Nb_3Ge$ ,  $T_c \sim 23.2\text{ K}$ ), de olyan szokatlan anyagok, mint az  $SN_x$  polimer is szupravezető. Abban az időben sorra kudarcot vallottak azonban a kritikus hőmérséklet további emelésére irányuló kísérletek.

A szupravezető tulajdonságok csak a vizsgált anyagra jellemző kritikus hőmérséklet ( $T_c$ ) alatt jelentkeznek. Mivel ez a hőmérséklet az elemek esetében 10 K alatt van, a szupravezetés vizsgálata alacsony hőmérsékleteket igényelt. A gyakorlati alkalmazások számára a minél magasabb kritikus hőmérsékletű anyagok hasznosak, így a jelenség vizsgálatával párhuzamosan az új anyagok keresése is megindult.

Az elméleti megfontolások többsége is azt valószínűsítette, hogy a kritikus hőmérséklet további emelése reménytelen. Teljesen váratlanul 40 K, aztán közel 100 K, majd 130 K körüli átmeneti hőmérséklettel rendelkező anyagokat találtak. Georg Bednorz és Alexander Müller 1986-os eredménye [6] – a réz-oxid alapú (kuprát) szupravezetők felfedezése – nagy meglepetést okozott, annak ellenére, hogy a felfedezés előtt is ismertek már oxid szupravezetőket (pl.:  $BaPb_{1-X}Bi_XO_3$ ,  $T_c \sim 13\text{ K}$ ), de ezeknek a kritikus hőmérséklete alacsonyabb volt, mint az intermetallikus ötvözeteké, ezért kevesen gondoltak arra, hogy a kerámiák anyagcsaládjában keressék a magashőmérsékletű szupravezetőket. Ezt bizonyítja, hogy a később szupravezetőnek bizonyult kuprát anyagokat alaposan vizsgálták, de nem elég alacsony hőmérsékleten.

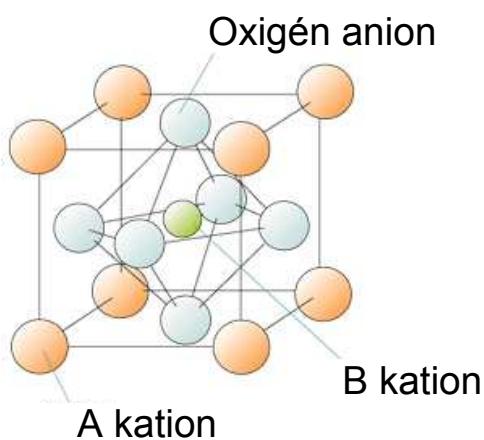
Felfedezésük után a magashőmérsékletű szupravezetők mindmáig a szilárdtestfizikus érdeklődésének középpontjában állnak, elsősorban a nagy gazdasági előnyvel kecsegítő alkalmazások miatt. Ma is nagy az elméleti kihívás, mert mind a mágnesség, mind

a szupravezetés az erős elektron-elektron kölcsönhatással írható le, a magashőmérsékletű szupravezetőkben pedig minden két jelenség – egymással szoros kapcsolatban – megtalálható. Kiderült, hogy sok olyan jelenség figyelhető meg, melyek az eddigi elmélet keretébe nem férnek bele, s új utak keresésére ösztönöznek.

A jelenleg ismert legmagasabb átmeneti hőmérséklet lékgöri nyomáson  $138\text{ K}$ , ami még mindig alacsony hőmérséklet, de már jóval a nitrogén forráspontja feletti. Ez azért lehet fontos, mert viszonylag olcsón gyártható kereskedelmi célra cseppfolyós nitrogén (ami az oxigén gyártás mellékterméke), akár a helyszínen is, elkerülve néhány problémát (például a levegő dugót, amely akkor keletkezik, amikor csővezetéken folyékony héliumot szállítanak). Számos más kuprát szupravezetőt is felfedeztek azóta, és ezen anyagok szupravezetésének elmélete az egyik legnagyobb és midmmáig fennálló kihívása a kondenzált anyagok elméleti fizikájának.

### 7.2.2. A magas hőmérsékletű kerámia szupravezetők

Az  $ABO_3$  összetételű perovszkitokhoz, ahol  $A$  és  $B$  fémek (lásd 7.3. ábra) szorosan kapcsolódik a magas hőmérsékletű szupravezetők leírása, mert ezeket a vegyületeket úgy írjuk le, mint eltorzult, oxigén hiányos, többrétegű perovszkit szerkezet. Kristályszerkezetük fontos jellemzője a különféle egyéb rétegekkel alternáló  $CuO_2$  réteg, mert a szupravezetés a réz-oxid rétegek között jön létre. Minél több  $CuO_2$  réteget tartalmaz a kerámia, annál magasabb a  $T_c$ . Ez a szerkezet felelős a normál vezetés és a szupravezetés nagy



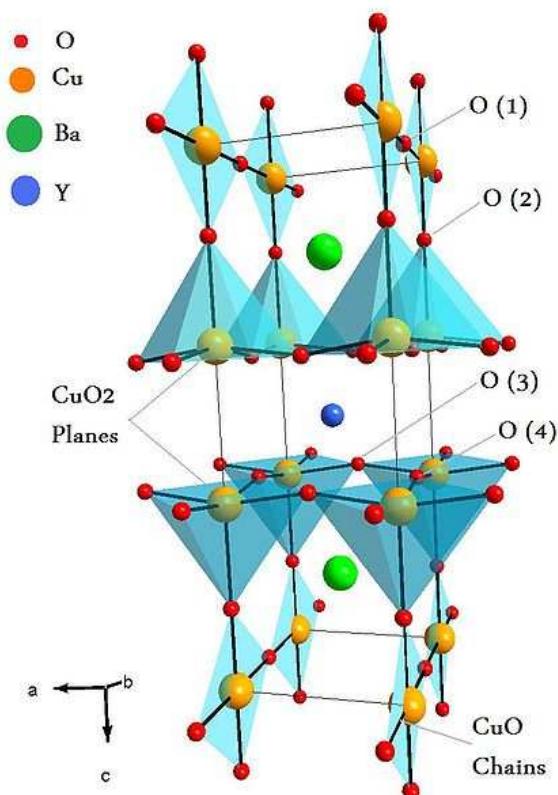
7.3. ábra. Az  $ABO_3$  szerkezetű perovszkit térszerkezete.

anizotrópiájáért, a vezetőképesség sokkal nagyobb a réz-oxid síkkal párhuzamosan, mint arra merőlegesen, mivel az elektromos áramot azok a lyukak vezetik, amelyek a  $CuO_2$  rétegek oxigén atomjain keletkeznek. A kritikus hőmérséklet általában függ a kémiai összetételektől, a kationok helyettesítésétől és az oxigén-tartalomtól. Itt kell megemlíteni azokat

a szuperrács struktúrákat, melyek távtartó rétegek közé ágyazott atomi rétegek, láncok vagy pontok, és többsávos illetve úgynevezett multigap szupravezetést eredményeznek.

### Az YBCO kristályszerkezete

Az elsőként felfedezett szupravezető, mely a folyékony nitrogén forráspontja fölötti kritikus hőmérséklettel rendelkezik ( $T_c > 77 K$ ) az ittrium bárium réz-oxid ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ) volt. (Az  $x = 0$ -hoz tartozó tiszta fázis előállítása csak speciális körülmények között lehetséges. Legtöbbször az  $x = 0$  és  $x = 1$  fázisok keveréke jön létre, de csak az  $x = 0$



7.4. ábra. Az  $YBa_2Cu_3O_7$  elemi térszerkezete.

a szupravezető fázis. Ilyen keveréket vizsgálunk jelen mérés során is.) Mivel az alkotó három fém móláránya 1:2:3, így ezt a különleges anyagot gyakran nevezik 123 szupravezetőnek is, de YBCO a legelterjedtebb neve. Az  $YBa_2Cu_3O_7$  elemi cellája három elemi pszeudoköbös perovszkit cellát tartalmaz. minden egyes perovszkit cella középpontjában vagy  $Y$  vagy  $Ba$  atom található:  $Y$  a középső és  $Ba$  az alsó illetve felső alcellában, így a  $c$ -tengely irányában  $Ba$  és  $Y$  atomok sorakoznak [ $Ba - Y - Ba$ ]. Az elemi cella minden

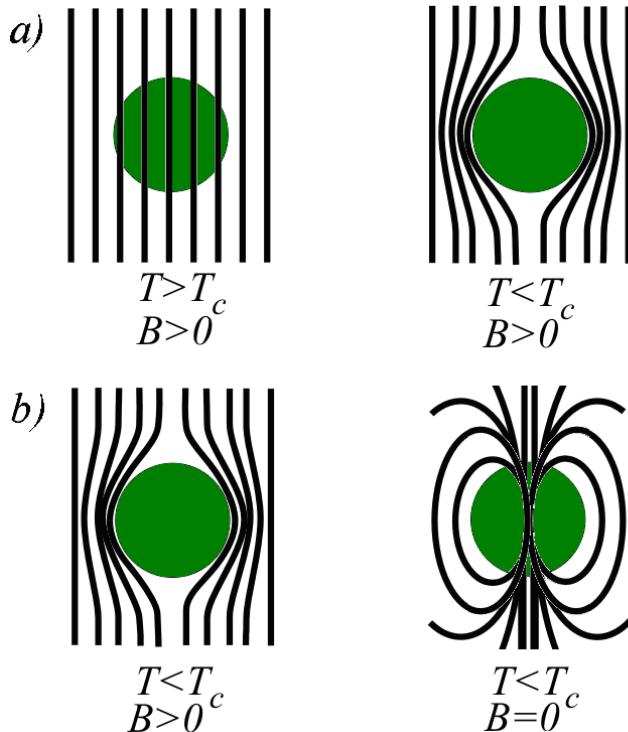
csúcspozícióját egy-egy réz atom foglalja el, két különböző oxigén koordinációval  $Cu(1)$  és  $Cu(2)$ . Az oxigén atomok négyféle kristálytani helyet foglalnak el:  $O(1)$ ,  $O(2)$ ,  $O(3)$  és  $O(4)$ . [7] Az  $Y$  és  $Ba$  atomok tekintetében a poliéderek oxigén koordinációja különböző. A három perovszkit cella kilenc oxigén atomot tartalmaz, az YBCO-ban viszont csak hét oxigén atom van, ezért oxigén-hiányos perovszkit szerkezetnek nevezzük. Az  $Y$  síkból hiányoznak  $O$  atomok, csak 8 található itt az ideális perovszkit szerkezethez tartozó 12 helyett. A szerkezet úgy is el lehet képezni, mint egymásra rakott különböző rétegek sorozata: ( $CuO$ ) ( $BaO$ ) ( $CuO_2$ ) ( $Y$ ) ( $CuO_2$ ) ( $BaO$ ) ( $CuO$ ). A kristályszerkezet fő jellemzője, hogy az YBCO szupravezetőben két réteg  $CuO_2$  sík van jelen. Az  $Y$  sík távtartóként szolgál a két  $CuO_2$  sík között. Az YBCO-ban a  $Cu - O$  láncok játszanak fontos szerepet a szupravezetésben.  $T_c$  maximális (közel 92 K), ha  $x \sim 0,15$  és a szerkezet rombos.  $x$ -et növelve  $x \sim 0,6$ -nál a szupravezetés eltűnik, ami szerkezeti átalakulással esik egybe, az YBCO ekkor rombos helyett tetragonális szerkezetű lesz [8].

### 7.2.3. Szupravezetés és abszolút 0 ellenállás

A mágneses térbeli szupravezető állapotot kétféleképpen is elérhetjük: az egyik módszer az, hogy a normál állapotú anyagot lehűtjük a kritikus hőmérséklet alá, majd bekapsoljuk a mágneses teret; a másik pedig az, hogy először kapcsoljuk be a mágneses teret, és utána hűtjük le az anyagot.

A következő gondolatkísérlet segítségével megvilágíthatjuk a Meissner-effektus jelentőségét: vegyük két mintát, az egyik legyen szupravezető, a másik „szupervezető” (olyan, csak elméletben létező anyag, mely nem szupravezető, de a kritikus hőmérséklet alatt az ellenállása nullává válik). Helyezzük minden két mintát nulla mágneses térbe  $T_c$  felett, majd hűtsük le azokat a kritikus hőmérséklet alá. Ha ezután mágneses teret kapcsolunk be, indukált áramok keletkeznek a mintákban, mert a klasszikus elektrodinamika törvénye szerint az időben változó mágneses tér elektromos teret indukál. Az így indukált áramok, Lenz törvénye értelmében, gyengítik az őket létrehozó hatást, ez azt jelenti, hogy a minták felületén olyan köráramok keletkeznek, amelyek megakadályozzák a mágneses tér behatolását a minták belséjébe. (A mágneses tér bekapsolásakor normál vezető anyagban is keletkeznek ilyen indukált áramok, de akkor azok gyorsan meg is szűnnek az anyag ohmikus ellenállása miatt. Ezt a jelenséget megfigyelhetjük a laborbeli mérési összeállítással is.) Esetünkben a minta szupra- vagy szupervezető, azaz ellenállása zérus, így az indukált áramok sohasem szűnnek meg. Ennek az az eredménye, hogy a mágneses tér nem tud behatolni a mintába.

Ha a másik lehetséges módot választjuk, és a minták normál állapotában kapcsoljuk be a mágneses teret, akkor az indukált áramok gyorsan megszűnnek, és a mágneses tér behatol a mintákba. Ha ezután hűtjük le azokat  $T_c$  alá, akkor szupra- vagy szupervezetővé válnak, a mágneses térrre vonatkozóan viszont a klasszikus elektrodinamika semmi változást sem jósol. Azaz még az előző esetben minden két mintából kiszorult a mágneses tér, most a szupervezetőben lesz mágneses tér, a szupravezetőből viszont kiszorul az, a



7.5. ábra. Speciális mágneses tér változás a kritikus hőmérséklet körül. a) szupravezető; b) 0 ellenállású vezető.

Meissner-effektusnak megfelelően, pedig a minták minden esetben ugyanolyan körülmenyek közé kerültek, ugyanakkor a külső hőmérséklet és a mágneses tér is.

Ha ezután mindenhol megszűnik a mágneses tér, de a szupervezető esetében az indukálódó áramok nem engedik, hogy a szupervezető belséjében a mágneses tér megváltozzon, azaz a mágneses tér „csapdába” esik (7.5. b) ábra), a szupervezető úgy viselkedik, mintha állandó mágnes lenne. A kétféle út fázisai a 7.5. ábrán követhetők.

A gondolatkísérletet összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a Meissner-effektus nem következik a nulla ellenállásból.

A kísérletek tanúsága szerint a szupravezető úgy viselkedik, hogy függetlenül attól, hogy előbb hűtjük le és utána kapcsoljuk be a teret, vagy fordítva, a belséjében az indukció mindenkor nullá. (Ez alól csak az egész vékony minták kivételek. Ha ugyanis a minta vékonyabb, mint az a felületi réteg, amiben az árnyékoló áramok folynak, akkor a mágneses tér nem szorul ki teljesen.)

#### 7.2.4. Fenomenológikus leírás

Az előzőekben már láttuk, hogy a diamágnesesség nem következik a zérus ellenállásából, fordítva azonban igen. Ezekre a klasszikus elektrodinamika egyik törvénye sem tud választ adni, így teljesen nyilvánvaló, hogy a Maxwell-egyenleteket ki kell egészíteni. A London testvérek (Fritz és Heinz) 1935-ben alkották meg azt a két egyenletet [3], amelyek közül az első a zérus ellenállást, a második pedig a zérus indukciót írja le a szupravezető belsejében. Fontos megemlíteni, a London testvérek alapvető felismerése az volt, hogy az állandó mágneses tér is elektromos áramot hoz létre. A Maxwell-egyenletek szerint az állandó áram mágneses teret kelt, de az állandó mágneses tér nem hoz létre áramot, ehhez a mágneses tér változására van szükség. Az állandó áramok és az állandó mágneses tér közötti szimmetrikus kapcsolat azt sugallja, hogy a szupravezető állapot az anyag alapvető állapota, és az ellenállásos normál vezetés a bonyolult, amely a magas hőmérsékletnek tulajdonítható.

A London testvérek gondolatmenetét követve tekintsünk egy nulla ellenállású vezetőt! A következő egyenlet fejezi ki azt, hogy ebben az anyagban az elektronok szabadon, csillapítás nélkül mozognak elektromos tér jelenlétében:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e\mathbf{E}, \quad (7.1)$$

ahol  $m$  az elektron tömege,  $e$  a töltése. Mivel  $\mathbf{j} = en\mathbf{v}$ , ahol  $n$  a nulla ellenállással vezető elektronok sűrűsége, ezért

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j} = \frac{ne^2}{m} \mathbf{E}. \quad (7.2)$$

Erre az egyenletre alkalmazva a

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (7.3)$$

Maxwell-egyenletet, a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \text{rot } \mathbf{j} + \frac{ne^2}{m} \mathbf{B} \right) = 0. \quad (7.4)$$

Ez az egyenlet meghatározza az áram- és téreloszlást az ideális vezető belsejében. A számoláshoz még a

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} \quad (7.5)$$

Maxwell-egyenletet kell felhasználni, amelyből kihagytuk az eltolási áramot.

Vegyük észre, hogy bármely időfüggetlen  $\mathbf{B}$ - és  $\mathbf{j}$ -eloszlás kielégíti a 7.4 egyenletet, olyanok is, amelyekre a mágneses tér az anyag belsejében nem nulla. Ez ellentmond a megfigyelésnek, ha viszont a megoldásoktól nemcsak azt követeljük meg, hogy időfüggetlenek legyenek, hanem azt is, hogy

$$\text{rot } \mathbf{j} + \frac{ne^2}{m} \mathbf{B} = 0, \quad (7.6)$$

akkor már leírjuk a Meissner-effektust is. A fenti egyenletet nevezzük London-egyenletnek. Hangsúlyozni kell, hogy ez az egyenlet tisztán fenomenológikus, az idő szerinti deriválás intuíció szerinti elhagyását 7.4-ból nem támasztja alá fizikai modell. A 7.5 és 7.6 egyenletekből származtathatók a következő egyenletek:

$$\nabla^2 \mathbf{B} + \frac{ne^2\mu_0}{m} \mathbf{B} = 0 \quad \nabla^2 \mathbf{j} + \frac{ne^2\mu_0}{m} \mathbf{j} = 0. \quad (7.7)$$

A 7.7 egyenletek egyszerű határfeltétel melletti megoldásai a következő alakúak:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \exp(-\frac{\chi}{\Lambda}) \quad \mathbf{j} = \mathbf{j}_0 e^{-\chi/\Lambda}. \quad (7.8)$$

A megoldásokból látszik, hogy a szupravezetőben  $\mathbf{B}$  és  $\mathbf{j}$   $\Lambda$  vastagságú felületi rétegre korlátozódik, ahol:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{m}{ne^2\mu_0}}. \quad (7.9)$$

A neve behatolási mélység, nagysága hagyományos szupravezetőkben 10-100  $\mu m$ , vagyis tényleg vékony felületi réteg. A London-egyenlet jelentősége az, hogy a behatolási mélységre kapott értékek jól egyeznek azokkal, amiket vékony mintákon végzett mérésekből kaphatunk.

### 7.2.5. Kvantummechanikai magyarázat

A kvantummechanika szerint véges méretű dobozba zárt, szabad részecskék gázában az egyes részecskék csak jól meghatározott energiájú állapotokban lehetnek. Termikus egyensúlyban a részecskék a különböző állapotokat a hőmérséklettől függő valószínűsséggel töltik be. A részecskék megkülönböztethetetlenek, így az állapotok átlagos betöltöttségét a klasszikustól (az átlagos energia arányos a hőmérséklettel) eltérő Bose–Einstein vagy a Fermi–Dirac–statisztika adja meg.

Ha a részecskék spinje egész, akkor bármelyik energiaszinten tetszőleges számú részecske lehet. Az ilyen rendszereket nevezzük Bose-típusú rendszereknek, a részecskéket pedig bozonoknak. Ahogy csökken a hőmérséklet egyre kevesebb és kevesebb részecske rendelkezik nagy energiával, az abszolút nulla fokot elérve minden részecske a legalacsonyabb energiájú állapotba jut, de ha nagy számú részecskéről van szó, már kísérletileg elérhető hőmérsékleten is nagy számban lesznek részecskék a legalacsonyabb nívón. Ezt nevezzük Bose–Einstein-kondenzációt.

Ha azonban a részecskék spinje  $\frac{1}{2}$  páratlan számú többszöröse, a Pauli-elv miatt bármely állapotban legfeljebb csak egy részecske lehet. Ha az energiaszint energiája spinfüggetlen, akkor minden nívón legfeljebb két részecske lehet. Véges hőmérsékleten az energianívó átlagos betöltöttségét ezeknél a részecskéknél a Fermi–Dirac–statisztika adja meg. Ezeket a rendszereket Fermi-típusú rendszereknek nevezzük, a részecskéket

fermionoknak. Hiába csökkentjük a hőmérsékletet, az összes részecske sohasem kerülhet a legalacsonyabb szintre. A részecskék úgy töltik be a legalacsonyabb energiájú állapotokat, hogy mindegyikre pontosan kettő jusson, ellentétes spinnel. Emiatt  $T=0$  K-nél is vannak a rendszerben nagyenergiájú részecskék.

Tulajdonképpen minden fém Fermi-gáznak tekinthető. A fémes szilárdtestekre úgy tekinthetünk, hogy bennük az ionok által alkotott rácsban igen nagy számú elektron mozog majdnem szabadon, természetesen mindig eleget téve a Pauli-elvből adódó kizárásnak. Ezért a fémek szobahőmérsékleti viselkedését is csak a kvantummechanikai elvek figyelembevételével lehet megérteni.

A kvantummechanikai objektumokat hullámokkal írjuk le, a hullámhoz fázis tartozik. Ha egy hullám két része más úton haladva találkozik, interferencia jön létre. Vegyük egy gyűrűt, és a szemben lévő pontjain keresztül vezessünk bele áramot. Ha az elektronhullám kettéválik, majd újra találkozik, interferencia jön létre. Ha a gyűrű belsőjében mágneses erővonalak haladnak át, különösen jól látható ez az interferencia, mert a mágneses tér megváltoztatja a két oldal közötti fáziskülönbséget, még akkor is, ha az elektron a gyűrű belsőjében nem érzi a mágneses teret. A mágneses teret növelte az áram nagysága szabályosan változik, ez az Aharonov–Bohm-effektus. A kísérletet azért nehéz elvégezni, mert alacsony hőmérséklet és igen kicsi átmérőjű gyűrű kell hozzá, hogy megfigyelhető legyen.

Ugyanezt a kísérletet elvégezhetjük szupravezetővel is, úgy, hogy a gyűrű mindenki szárában egy-egy Josephson-átmenetet alakítunk ki. (A Josephson-átmenet magyarázatát lásd később.) Az effektus sokkal nagyobb méretű gyűrűvel is működik! Ez azt jelenti, hogy az egész szupravezető mintát egyetlen fázis jellemzi, nemcsak az egyes elektronokhoz tartoznak a fázisok. Az áram oszcillációjának frekvenciájából az is kiszámolható, hogy az áramot nem egyedi elektronok viszik, hanem az elektron töltésének kétszeresével rendelkező töltéshordozók. Ezzel megegyező eredményt adnak a szupravezetőn végzett Hall-effektus mérések is.

Ezek szerint az elektronok párokba rendeződnek. Hogy megértésük mi történik az elektronokkal a szupravezető állapotban, tekintsünk a kristályban mozgó elektronról: mozgása közben az iontörzseket rezgésbe hozhatja, hullámot keltve. Ez a hullám a kvantummechanika szerint kvázirészecske, neve fonon. Az elektron ilyen részecskét, fonont kelthet, s a fononkeltés miatt pályája megváltozik. Egy másik elektron már ezt a rezgő rácst érzi, a fonont elnyeli, s emiatt pályája szintén megváltozik. A rács közvetítésével tehát a két elektron egymás pályáját befolyásolja. Ha a kölcsönhatás elég erős, és a két elektron ellentétes spinű (egyébként pedig azonos kvantumállapotú), belőlük kötött pár alakulhat ki. Ez a Cooper-pár. Ez a pár egész spinű részecske, azaz bozon, így nincs alávetve a Pauli-elvnek. Akár a rendszer összes elektronja is ugyanolyan, alapállapotú párba kondenzálódhat. Ezt föltételezve dolgozta ki a szupravezetés elméletét John Bardeen, Leon Cooper és Richard Schrieffer [4]. A kondenzálódást legszemléletebben az alagút-effektusban figyelhetjük meg: ha két fém között keskeny szigetelő réteg található, az elektron akkor is átjuthat az egyik oldalról a másikra, ha nincs elég energiája, hogy

átjusson a potenciálgáton. Mivel a hullámfüggvény minden oldalról belőg a szigetelőbe, a potenciálgáton keresztül is átjuthat az elektron az egyik oldalról a másikra. A Pauli-elv miatt csak korlátozott számban valósulhat ez meg, hiszen a másik oldalon is zömmel már betöltött állapotok vannak. Ha külső térrrel a két oldal potenciálját eltoljuk egymáshoz képest, az elektronok egy része már talál magának üres állapotot a másik oldalon, ahova átmehet, s így már áram folyhat. Ezzel szemben a Cooper-pár, ami bozon, így nem érvényes rá a Pauli-elv, akkor is átjuthat alagút-effektussal a másik oldalra, ha a potenciálok nincsenek eltolva, vagyis a szupravezető oldalakat tartalmazó alagútátmennetben akkor is folyhat áram, ha a két oldal között nincs feszültségnélkülnöbség. Ez a fentebb említett Josephson-effektus. A szupravezető állapotban kialakult párok sokasága úgy viselkedik, mint makroszkopikus kvantum-objektum. Azt a speciális rétegszerkezetet ami két szupravezető közé helyezett vékony szigetelő rétegből áll Josephson-átmenetnek nevezzük.

A Meissner-effektus vizsgálata során meggyőződhetünk arról is, hogy a normál és a szupravezető állapot közötti átmenet reverzibilis termodinamikai állapotváltozás. Már a tökéletes diamágnesesség felfedezése előtt sejtették, hogy a szupravezetés a termodynamika egyenleteivel leírható. A normál és a szupravezető állapot közötti energiakülnöbség éppen a mágneses tér kiszorításával mérhető. A termodinamikával tanulmányozhatjuk a normál-szupravezető fázisátalakulást, és végül a termodinamika segítségével jutottunk el ahoz a felismeréshez, hogy a szupravezető és a normál elektronok energiaállapota között gap-nek kell lennie.

### 7.2.6. A szupravezetők felhasználása

Az előbb látott elrendezés, két párhuzamosan kapcsolt Josephson-átmenet segítségével a mágneses tér rendkívül kicsi változásait lehet mérni. Ez tulajdonképpen a SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) műszer lelke. Ez a készülék a Föld mágneses terénél  $10^9$ -szer kisebb mágneses terek mérésére is alkalmás. A fizikai laboratóriumokon túl, ahol a SQUID a modern méréstechnika fontos műszere, orvosi és katonai alkalmazások is lehetségesek.

Vannak olyan elképzélések és kísérleti eredmények Josephson-átmeneteket tartalmazó mikrochipekkel, melyek szerint rendkívül gyors (a mai számítógépeknél több nagyságrenddel gyorsabb) számítógépek lennének építhetők.

A legalapvetőbb alkalmazás a szupravezető drótban ellenállás nélkül folyó áram kihasználása, mert nincs veszteség, ezért a drót nem is melegszik föl. Távvezetékként azonban csak akkor célszerű szupravezetőt használni, ha a folyamatos hűtéshoz szükséges energia kisebb, mint a jelenleg használt vezetékben bekövetkező veszteség. Lehetőséges azonban, hogy energiát tárolunk szupravezető gyűrűben, és szükség esetén onnan juttassuk vissza az áramot a hálózatba.

Elképzelhető, hogy a közeljövőben elektromos áram termelésére szupravezető generátorokat is használnak majd. A mai leggyakoribb alkalmazás azt használja ki, hogy szupravezető tekercsben jól szabályozható nagyságú, igen nagy intenzitású mágneses te-

ret lehet fenntartani. Ezt alkalmazzák a 10-20  $T$  nagyságú mágneses tereket alkalmazó NMR berendezéskeben, de a kísérleti stádiumban lévő, a mágneses lebegtetés elvét kihasználó nagysebességű vonatokban is. A kocsikon elhelyezett szupravezető mágnesek és a pályába épített tekercsekben indukált áram mágneses tere közötti taszítás olyan nagy, hogy a vonat „lebegve”, súrlódás nélkül suhan tova a pálya fölött.

Szupravezető mágneseket használnak a nagy részecskegyorsítókban (pl.: Brookhaven RHIC, CERN Large Hadron Collider) is.

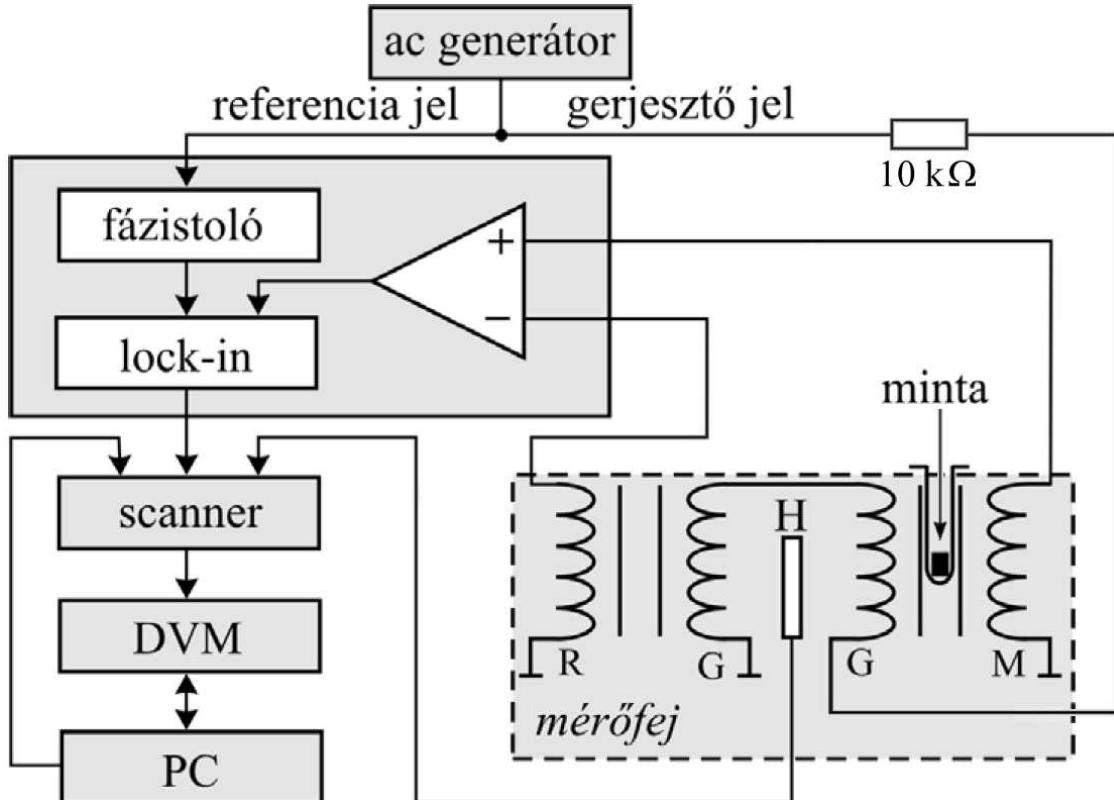
Végül itt soroljuk fel azt az öt Nobel díjat, amelyet a szupravezető kutatásokban elért kimagasló eredményekért napjainkig adtak:

- 1913: Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926): az anyagok fizikai tulajdonságainak alacsony hőmérsékleten végzett tanulmányozásáért, a hélium cseppeffektusának felfedezéséért;
- 1972: John Bardeen (1908-1991), Leon Neil Cooper (1930-) és John Robert Schrieffer (1931-): a közösen kifejlesztett mikroszkopikus elméletükért, az úgynevezett BCS-elmélet kidolgozásáért;
- 1973: Leo Esaki (1925-) és Ivar Giaever (1929-): az alagút-effektus kísérleti igazolásáért; Brian David Josephson (1940-): az alagút-effektus elméleti megjósolásáért;
- 1987: Johannes Georg Bednorz (1950-) és Karl Alexander Müller (1927-): jelentős áttörésükért, melyet a kerámiák szupravezetésének felfedezésével tettek;
- 2003: Alexei Alexeyevich Abrikosov (1928-), Vitaly Lazarevich Ginzburg (1916-2009) és Anthony James Leggett (1938-): a szupravezető és szuperfolyadék elmélet kidolgozásában való úttörő munkásságukért.

### 7.3. A mérés módszere

A szupravezetőt formálisan leírhatjuk, mint ideális diamagnest. A minta fázisátalakulását szuszceptibilitás-méréssel követjük nyomon a hőmérséklet függvényében. A kísérleti elrendezés vázlata a 7.6. ábrán látható. Ez olyan váltóáramú-híd mérés, amellyel szuszceptibilitást lehet mérni. A nagyobb érzékenység elérésére, és a hőtágulásból adódó szisztematikus hiba kiküszöbölésére két tekercspárt használunk, az egyikben van a mérendő minta, a másikat üresen hagyjuk. A primer tekercsek gerjesztéséhez és a lock-in referenciajelének biztosításához egyetlen szinuszos kimenetű függvénygenerátor szolgál. A tekercsek között, nagyjából a teflon mérőfej közepén található az a platina ellenállás, mely a fej hőmérsékletének meghatározására szolgál. A mérést számítógép végzi. Ez vezérli a digitális multimétert és a négy morze érintkezős (váltókapcsoló) reed-relét (scanner). Innen felváltva kerülnek a digitális multiméter bemeneteire a mérőfejben elhelyezett platina hőmérő kivezetései, illetve a lock-in analóg kimenete. Mivel a mérés

időben zajlik, de a méréndő függvény ( $U(T)$ ) nem közvetlen függvénye az időnek, a mérőprogram végtelen ciklusban olvassa be az összetartozó hőmérséklet–feszültség párokat, figyelve közben a kiviteli feltételeket és a felhasználói beavatkozásokat.



7.6. ábra. A mérés vázlata.  $M$ : mérőtekercs;  $R$ : referencia tekercs;  $G$ : gerjesztő tekercs;  $H$ : platina hőmérő

### 7.3.1. A mérés elve

Gyenge terek esetén a mágneses tér és a mágnesezettség kapcsolata lineáris:

$$M = \chi H, \quad (7.10)$$

ahol  $M$  a mágnesezettség,  $H$  a mágneses tér és  $\chi$  a minta szuszceptibilitása. A mágneses indukció ( $B$ ), a mágneses tér és a mágnesezettség közötti kapcsolat:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H, \quad (7.11)$$

Az  $n$  menetemelkedésű (egységnyi hosszúságra eső menetszám  $[n] = 1/m$ ) primer tekercsben folyó  $f$  frekvenciájú váltóáram  $I$  mágneses teret kelt, melynek nagysága:

$$H = nI \sin(2\pi ft). \quad (7.12)$$

Ennek hatására az  $A$  keresztmetszetű,  $l$  hosszúságú,  $m$  menetemelkedésű szekunder tekercsben indukált feszültség Faraday törvénye szerint:

$$U_0 = \frac{d\Phi}{dt} = -mAl \frac{dB}{dt} = -mAl\mu_0 \frac{dH}{dt}. \quad (7.13)$$

Ha a tekercsben  $V_m$  térfogatú,  $\chi$  szuszceptibilitású minta van, akkor

$$U = \mu_0 m(V - V_m) \frac{dH}{dt} + \mu_0 mV_m(1 + \chi) \frac{dH}{dt} = U_0 + \mu_0 m\chi V_m \frac{dH}{dt}, \quad (7.14)$$

ahol  $V$  a tekercs térfogata ( $V = Al$ ). Vagyis:

$$\Delta U = \mu_0 m\chi V_m \frac{dH}{dt}. \quad (7.15)$$

Ha elosztjuk a 7.15 egyenletet a 7.13 egyenlettel, akkor a következő egyszerű összefüggést kapjuk:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = -\chi \frac{V_m}{V} \quad (7.16)$$

Ebből az egyenletből  $\chi$  könnyen meghatározható. Az egyenlet külön szépsége, hogy csak egyszerűen mérhető mennyiségeket tartalmaz.

Mint az az ábrán is látszik, kétszer két tekercset használunk. A két tekercspár egyforma, ezért minden mérőtekercsben ugyanakkora feszültség indukálódik. A mérés során az egyikbe helyezzük a mintát, a másik üres marad, referenciának használjuk. A két jel különbségét differenciálerősítővel kapjuk meg, ez lehetővé teszi a különbségi jel ( $\Delta U$ ) érzékeny detektálását, mivel nullához képest kell a változást nézni. A referenciatekercesre azért is szükség van, mert a tekercs térfogata a szobahőmérséklet és a nitrogén forrás-pontja között a hótágulás miatt kb. 6%-ot változik, ami szisztematikus hibát okozna. Ez a hiba is kiejthető a referenciatekercs használatával.

Az itt ismertetett szuszceptibilitásmérés minden vonatkozásban különbözik a Klasszikus Fizikai Laboratóriumban megismert Guy-módszerű méréstől. Ez a mérésünk időben változó, kicsi és homogén mágneses térrel gerjeszti a mintát, míg a Guy-modszer időben állandó, nagy és inhomogén mágneses tér használatán alapszik.

### 7.3.2. A lock-in technika elvi ismertetése

Kis szintű, lassan változó jelek pontos mérését a környezeti zajok, a mérőberendezésben fellépő torzulások, zavarok korlátozzák. A szokásos készülékeknel (pl. digitális voltmérők) a zajos vagy hálózati zavarral terhelt bemenőjelet nem tudjuk elválasztani a nem

kívánatos háttéről, azzal együtt mérjük. A probléma oka, hogy az erősítővel nemcsak a méréndő jelet, hanem az azt terhelő zajt is erősítjük. Figyelmet kell fordítanunk arra, hogy a mérőerősítők érzékenységét saját bemenőfokozatuk zaja korlátozza. Eltekintve a külső zajforrásoktól és a környezeti zajuktól, az erősítőben különböző eredetű zajokkal kell számolni, melyek közül legjelentősebb a termikus zaj (Johnson-zaj). minden  $T$  hőmérsékletű ohmos vezetőben az elektronok (vagy más töltéshordozók) véletlenszerű mozgása zajfeszültséget hoz létre, amelynek értéke a Planck-féle sugárzási törvényből levezethető:

$$U_Z = \sqrt{4kTRB}, \quad (7.17)$$

ahol  $k$  a Boltzmann állandó,  $T$  az  $R$  ellenállás hőmérséklete,  $B$  a sávszélesség. A termikus zaj minden fellép, jellemzője, hogy frekvenciafüggetlen, azaz egyenfeszültségtől kezdve a szóba jöhető legmagasabb frekvenciáig azonos amplitudójú. Mivel minden áramkörben fellép, jelenléte ennél fogva behatárolja az elérhető érzékenységet.

A mi esetünkben a méréndő jelet legalább  $U_j \sim 5 \text{ nV}$  felbontással kell mérni. Ehhez  $A=1000$ -szeres erősítést használva  $U_{z_0} = 10 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$  bemeneti zajt és  $B = 100 \text{ kHz}$  erősítő sávszélességet feltételezve  $U_{zaj} = U_{z_0}A\sqrt{B} \sim 3 \text{ mV}$  zajfeszültség tartozik az  $U_jA = 5 \text{ mV}$ -os hasznos jelhez. Ebből a számításból jól látható, hogy lényegesen javítható a jel/zaj viszony, ha az erősítő sávszélességét csökkentjük. Ha azt a szélsőséges esetet választjuk, hogy az erősítő csak egyetlen frekvencián erősít, akkor az adott frekvencián nagyon kicsiny, zajjal fedett jelek is kimutathatók. Az ilyen erősítőket nevezzük lock-in erősítőknek.

A lock-in erősítőt úgy használjuk, hogy a vizsgált rendszerre  $U_{ref}(t)$  referencia jelet kapcsolunk, és mérjük az  $U_j(t)$  válaszjelet. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy a referencia jel tisztán harmonikus:

$$U_r(t) = U_{r_0} \sin(\omega_r t + \Theta_r), \quad (7.18)$$

a válaszjel pedig:

$$U_j(t) = U_{j_0} \sin(\omega_j t + \Theta_j). \quad (7.19)$$

A két függvényt összeszorozva kapjuk:

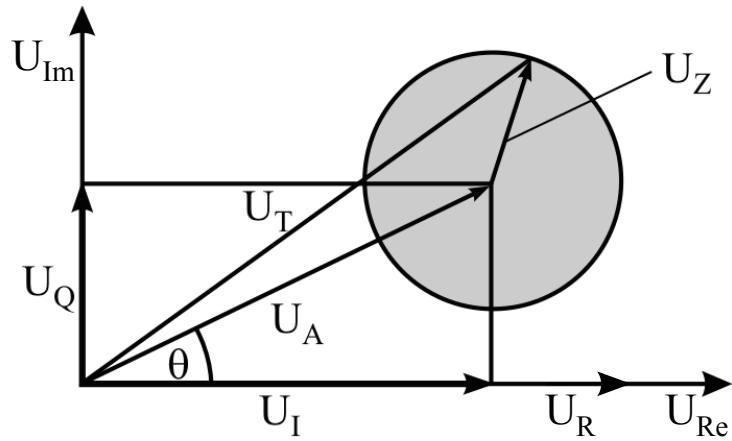
$$U_r(t)U_j(t) = \frac{1}{2}U_{r_0}U_{j_0} (\cos((\omega_r - \omega_j)t + (\Theta_r - \Theta_j)) - \cos((\omega_r + \omega_j)t + (\Theta_r + \Theta_j))) \quad (7.20)$$

Az eredmény két harmonikus függvény összege  $(\omega_r - \omega_j)$  és  $(\omega_r + \omega_j)$  frekvenciákkal. Ezeknek hosszú időre vett átlaga 0, kivéve azt az esetet, amikor  $\omega_r = \omega_j$ . Ekkor az első függvény időtől függetlenül konstans, és így az átlaga is az, tehát a kimenő jel :

$$U_{ki}(t) = \frac{1}{2}U_{r_0}U_{j_0} \cos(\Theta_r - \Theta_j) \quad (7.21)$$

Ebből az összefüggésből látható, hogy a kimenő jel csak  $U_{j_0}$ -tól függ, mivel  $U_{r_0}$  állandó, és mérés közben sem  $\Theta_r$ , sem  $\Theta_j$  nem változik. Tekintettel arra, hogy  $\Theta_r$ -t tetszőlegesen

választhatjuk meg, ezzel a fázisérzékeny demodulációs eljárással gyorsan és pontosan határozhatszuk meg a váltófeszültség vektorkomponenseit (7.7. ábra). Mérni lehet a referenciajellel fázisban lévő ( $U_I$ ), illetve az arra merőleges összetevők ( $U_Q$ ) arányát, sőt a fázisszögeket ( $\Theta$ ) is. E módszer előnye, hogy a zaj nem hamisítja meg a mért értéket, mérőhidaknál fázishelyesen jelzi ki a kiegyenlítéstől való eltérést és valódi nullszintet ad, ellentétben a szokásos voltmérőkkel, amelyeknél a zavarszinttől függő álminimum észlelhető, mivel ebben az esetben a mért jel  $|U_T| = |U_A + U_Z|$ . Ez a lock-in detektor az



7.7. ábra. A fázisérzékeny demoduláció elvi vázala a feszültségek vektorábráján.  $U_A$ : valódi jel;  $U_T$ : zajjal terhelt jel;  $U_R$ : referenciajel;  $U_z$ : zavarjel;  $U_I$ : valódi jel referenciaival fázisban lévő ill.  $U_Q$ : arra merőleges komponense (quadratura);  $\Theta$ : jel fázisszöge a referenciához viszonyítva

ún. „szorzó típus”, itt a jelet a referencia-jellel szorozzuk össze és a szorzatot aluláteresztő szűrő segítségével átlagoljuk, hogy az  $\omega_r + \omega_j$  frekvencián megjelenő zajt levágjuk. E módszer előnye, hogy szinuszos jel és referencia esetében – kellően hosszú időállandójú átlagolás után – csak az  $\omega_r = \omega_j$  komponensnek lesz zérustól eltérő kimenőjele, és ez történik  $\omega_j$  felharmonikusaival is. Amennyiben a bemenőjel nem szinuszos, hanem

$$U(t) = \sum_n U_n \sin(n\omega t + \Theta_n) \quad (7.22)$$

alakú, ahol  $U_n$  a bemenőjel  $n$ -edik harmonikusának amplitúdóját,  $\Theta_n$  a referenciához viszonyított fázisszögét jelöli, a fázisdetektor fokozat kimenetén megjelenő feszültség általában az alapharmonikus értéke:

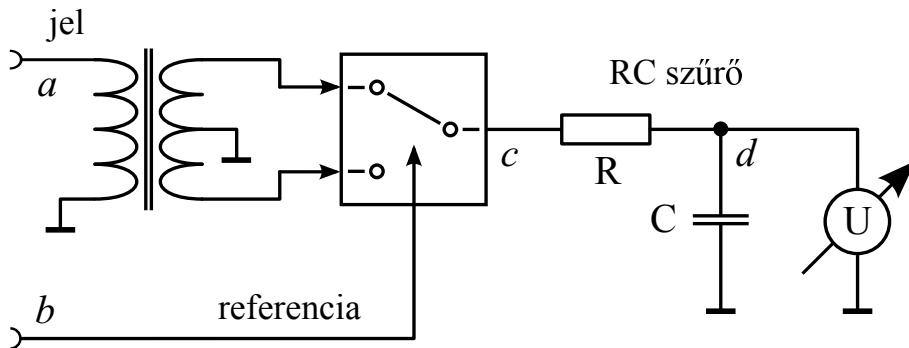
$$U_{ki} = \frac{2}{\pi} U_{be} \cos(\Theta_r - \Theta_j), \quad (7.23)$$

ami lányegében megegyezik a 7.21 összefüggésben számolttal.

Az előzőekben vázolt detektálási módszer lényegében a korrelációs mérési eljárás speciális esete. Minthogy a jelnek a frekvenciáján kívül a fázishelyzete is ismert, a jel és a vele azonos frekvenciájú és fázishelyzetű referencia keresztkorrelációját képezve az konstans, az átlagolási időtől függetlenül. Ugyanakkor az időben statisztikus eloszlású zaj keresztkorrelációja a referenciajellel zérushoz tart az átlagolási idő növelésével.

A másik fázisdetektor típus elvi megvalósítását a 7.8. ábrán tekinthetjük át. Az *a* pontra kapcsolt bemenő jel a középen csapolt transzformátor kimeneteiről érkezik a morzekapcsolóra. A *b* ponton lévő referenciajel függvényében a *c* pontra az eredeti jellel fázisban vagy azzal ellentétes fázisban érkezik a jel. A *c* ponton megjelenő jelet az RC kör integrálja, amit nagyimpedanciájú voltmérővel mérhetünk a *d* ponton.

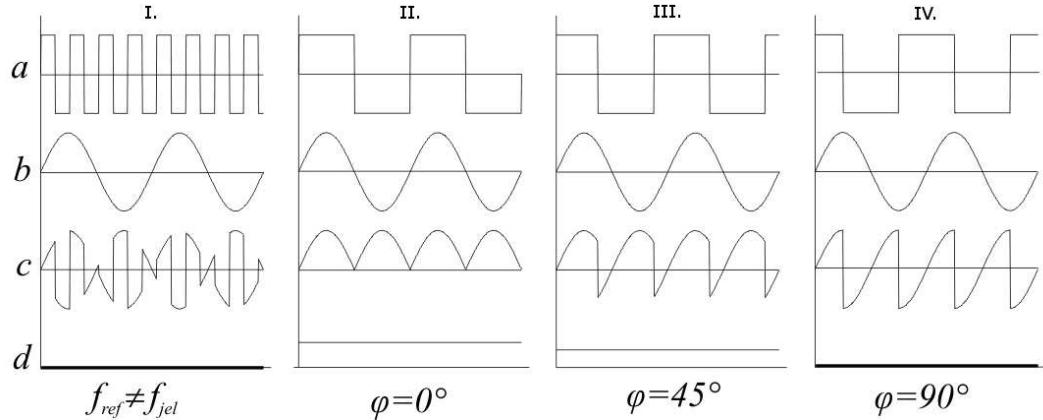
Ez az ún. „kapuzó fázisdetektor”, amelynél a jellel azonos frekvenciával működtetett kapcsolóval félhullámnyi ideig a jelet, félhullámnyi ideig pedig az ellenfázisú jelet adjuk a szűrőkörre (vagy egyszerűbb, egyutas megoldásnál lekapsolják a második félperiódusban a jelet). Ez a kapuzás olyan referenciajellel történő szorzásnak felel meg, amelynél a jellel azonos periódusidejű +1 és -1 amplitudójú referencia négyszögjel szorzódik össze.



7.8. ábra. A lock-in erősítő elvi felépítése

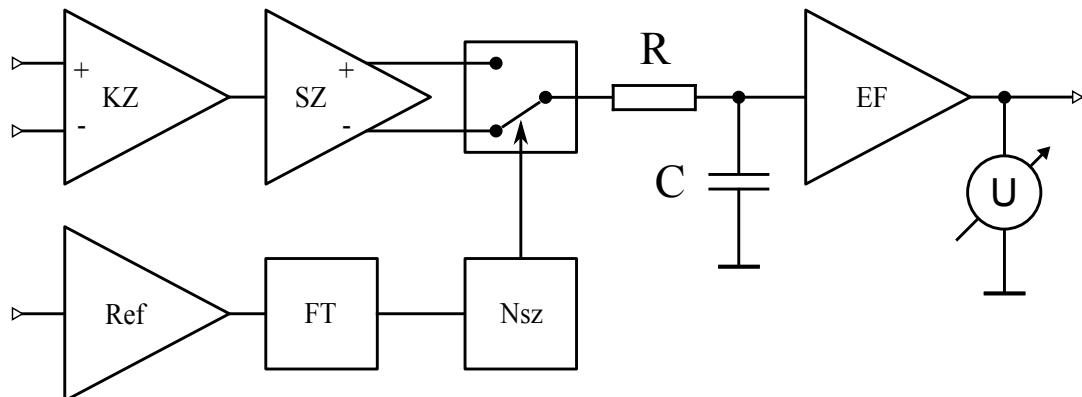
A lock-in erősítő működésének megértéséhez két alapesetet kell megvizsgálnunk: ha a jel és a referencia-jel frekvenciája különböző (7.9/I. ábra) a pozitív és negatív amplitudójú területek párba állíthatóak és így nullát adnak átlagban racionális frekvenciaarányok esetében, mint ahogy az az ábrán is látható. Egyszerűen belátható, hogy a kimenő jel bármely frekvencia változásának függvényében csak lassan változik, az irrationális frekvencia-arányok pedig minden racionális között helyezkednek el. Ezekből következően a kimenő jel nulla a referencia-jel frekvenciájától eltérő frekvenciájú jelekre, vagyis csak akkor lehet kimenő jel, ha a két jel frekvenciája megegyezik. Ez a második alapeset. A 7.9/II-IV. ábrákon látható jelalakokból világossá válik, hogy a lock-in detektor kimenő feszültsége a jel és a referencia-jel fázisszögétől függ: ha a két jel közötti fáziskülönbség nulla akkor a kimenő jel maximális. Növelte a fázisszöget a kimenő jel nagysága csökken ( $\varphi = 45^\circ$ ), majd elérve a  $90^\circ$ -ot a kimenet nulla lesz. Tovább növelte

a fázisszöget a kimenő jel  $180^\circ$ -nál eléri a minimumát, majd  $270^\circ$ -nál ismét nullává válik.



7.9. ábra. Lock-in idődiagrammok. I.: különböző frekvenciájú mérő és referencia jel; II-IV.: azonos frekvenciájú, de különböző fázisszögű jelek esetében

A méréshez használt lock-in erősítő egyszerűsített vázlatát a 7.10. ábra szemlélteti. A méréndő jel nagy bemenőellenállású, kiszajú és nagy közös módus elnyomású erősítő



7.10. ábra. Tipikus lock-in erősítő blokkvázlata. KZ: kiszajú erősítő; SZ: szélessávú erősítő; Ref: referencia erősítő; FT: fázistoló; Nsz: négyszögesítő; EF: egyeneszületség erősítő;

után az osztó fokozatra, majd onnan az antiszimmetrikus kimenetű erősítőre jut. Innen kerülnek a  $0^\circ$  -os illetve  $180^\circ$  -os jelek a szinkron egyenirányítóba, melyet a referencia jelből előállított négyszöggel vezérel. A fázisérzékenyen egyenirányított jelet RC szűrő átlagolja, majd változtatható erősítésű egyenfeszültség erősítő növeli a megfelelő kimenő szintre.

A detektorfokozat kapuzása és a mérődő effektus modulálása ugyanazon generátorból származó jellel történik, ezért a generátor esetleges frekvencia- vagy fázisszög-ingadozása nem okoz mérési hibát. Az átlagolási idő megválasztását a mérődő jel változási sebesége, a rendszer időbeli stabilitása határozza meg. Az átlagoló a gyakorlatban egy- vagy kétfokozatú RC kör, melynek időállandója tetszőlegesen nagyra, azaz az eredő sávszélesség tetszőlegesen kicsire választható.

### 7.3.3. A mérés menete

Miután a jelterjedésnek megfelelő sorrendben bekapcsoltuk a műszereket, megkezdhetjük azok beállítását. Frekvenciának állítsunk 2 kHz körüli értéket maximális kimenő amplitudóval. (Pontos beállítás nem szükséges, hiszen a lock-in referencia-csatornája és a mérőtekercsek is ugyanaból a generátorból kapják a jelet.) A szűrőkör integrációs időállandóját egyszerű számolással kaphatjuk meg. A lock-in műszer beállításánál a legfontosabb a helyes fázisszög megválasztása. A pontosabb és kényelmesebb munkához célszerű a lock-in műszer differenciál-erősítő bemeneti kapcsolóját úgy állítani, hogy csak az egyik tekercs jele kerüljön a lock-in detektorra, így nagyobb jelet kapunk a kimeneten. Ezek után a fázisszög állításával változtathatjuk a lock-in kimenetének nagyságát. Nem szabad elfelejtkezni arról, hogy a kimeneti jelszint az offszet állítóval is változtatható.

A maximumhely megtalálását nehezíti, hogy ott a fázisszög függvényében csak lassan változik a kimenő jel, és a méréshatárt sem lehet tetszőlegesen kicsire állítani. A maximum keresése helyett célszerűbb a nulla kimenő jel beállítása ahonnan  $90^\circ$ -os fázistolással pontosan a maximum helyre kapcsolhatjuk át a műszert. A beállítást könnyíti, ha kihasználjuk, hogy  $180^\circ$ -os fázisforgatással, vagy a differenciál erősítő + illetve – bemeneteinek cseréjével a kimenő jel a  $-1$ -szeresére változik.

A fázisszög beállítása után már csak a kiviteli feltételek – melyekkel a  $\Delta U$  és  $T$  szerinti felbontás szabályozható – megadása marad hátra, amit a mérőprogram megfelelő menüjében lehet elvégezni.

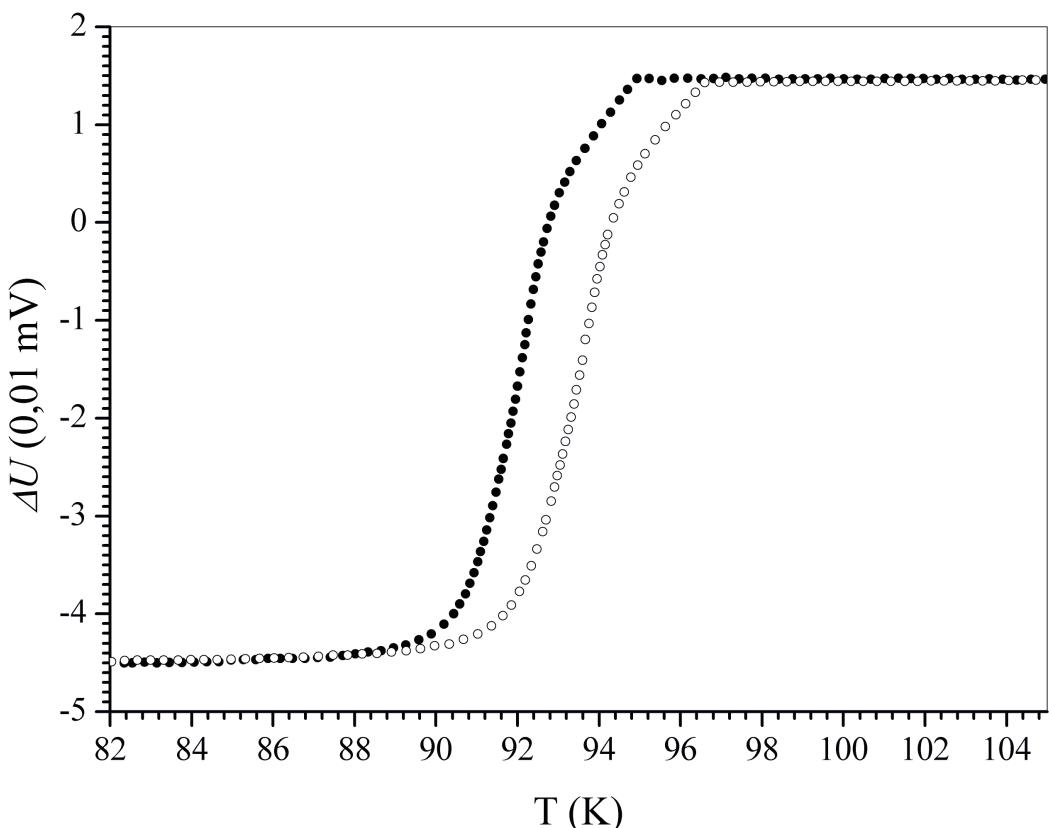
Fontos, hogy minden felírjuk a lock-in aktuális beállítását. A számítógép által mért jel a mutató végkitéréséinél  $\pm 1V$ , ezért tudni kell, hogy a végkitérésnek mekkora feszültség felel meg valójában.

Töltsünk nitrogént a mérőedénybe, és amíg hűl a kanna, helyezzük be a kiadott mintákat az egyik majd a másik tekercsbe, és figyeljük meg, hogyan reagál a műszer. Végül helyezzük be a magashőméréskletű szupravezető mintát a már eddig is használt mérőtekercsbe, tegyük a mérőfejet a helyére, és kezdjük meg a mérést!

### 7.3.4. A mérési eredmények kiértékelése

A 7.11. ábra tipikus mérési eredményt mutat. Jól látható, hogy a görbünek hiszterézise van, ami a mintatartó véges hővezetéséből adódik. A minta hőméréskletét nem

közvetlenül mérjük, hanem a két tekercs között, a teflon mintatartóban elhelyezett platina hőmérővel. Erre azért van szükség, mert a platina jó vezető, így a tekercsbe rakva örvényáramok indukálódnak benne, amely meghamisítaná a mért szuszceptibilitás értéket. A hiszterézist tehát ki kell kompenzálni. A legegyszerűbb módszer az, ha a két görbét azonos távolsággal eltolva középre csúsztatjuk a hőmérséklet tengellyel párhuzamosan, úgy, hogy fedésbe kerüljenek (a két görbe hőmérséklet szerinti átlagát vesszük). Ennek pontosságát ellenőrizhetjük is, az adatfájlban tárolt időadatok segítségével: a hőmérséklet-mintavételi időpont adatpárokából képezzük a hűlési/melegedési sebességet (időegységre vonatkoztatott hőmérsékletváltozás) és ellenőrizzük, hogy a sebességadatok alapján a fenti módszer szerinti eltolásokból származó hiba milyen arányban áll a mérés hibájával. Ha ez a hiba nagyobb, mint a mérési hiba, a görbek eltolásánál a sebességeknek megfelelő súlyozással kell elvégezni a görbek elmozgatását.



7.11. ábra. Tipikus hőmérséklet – feszültség görbe (● hűlés; ○ melegedés)

A kiátlagolt görbét ezután szuszceptibilitás–hőmérséklet grafikonná konvertálhatjuk. (Fontos, hogy ne feledkezzünk meg arról, hogy a lock-in készülék kimeneti feszültség-

szintjét az offset állító potencióméterrel tetszőlegesre állíthatjuk!) Ezt az alapján tudjuk korrigálni, hogy a mintának a normál állapotban mérhető szuszceptibilitása kicsi, azaz a készülékkel mérhető értéknél jóval kisebb. Ezen a tartományon a szuszceptibilitás nullának vehető, így a mért jelet is a nullába kell eltolni.

A transzformált görbából meghatározhatjuk a fázisátalakulás hőmérsékletét ( $T_c$ ) is úgy, hogy az 50%-os szuszceptibilitás értékhez tartozó hőmérsékletet tekintjük az átalakulás hőmérsékletének. Az átalakulás szélességét pedig úgy definiáljuk, mint annak a két hőmérsékletnek a különbségét, ahol szuszceptibilitás értéke a maximális érték 10%-át, illetve 90%-át éri el.

A 7.16 alapján számolt minimális szuszceptibilitás nem  $-1$ . Ennek az oka, hogy a hűtés során nem a teljes minta válik szupravezetővé, tehát a képletben szereplő  $V_m$  helyére a szupravezető anyag térfogatát kell írni, nem a teljes minta térfogatát. Mivel tudjuk, hogy szupravezető fázisban  $\chi = -1$ , ezért a számított szuszceptibilitásból egyszerűen megadható az, hogy a minta hány százalékában ment végbe a fázisátalakulás.

$\Delta U$  hibáját abból állapíthatjuk meg, hogy a görbe alján (a kritikus hőmérséklet alatti konstans rész) mennyire szórnak a mért értékek, itt ugyanis a minta szuszceptibilitása már nem változik.  $U_0$ -t és annak hibáját pedig külön méréssel határozzuk meg. Ezekből az adatokból a mérés hibája már megadható.

Előfordulhat, hogy a felmelegedés után a szuszceptibilitás nem arra az értékre áll vissza, amelyet a hűtés során tapasztaltunk. Ennek a mérőfej felhúzása során a mérőfejben bekövetkező mintaelmozdulás (és így a tekercs csatolásának megváltozása) az oka. Ebben az esetben a mérőfejet fokozott figyelemmel toljuk vissza, és vegyük fel még egy lehűlési görbületet (7.11. ábra).

## 7.4. Balesetvédelem

A minta hűtéshoz folyékony nitrogént használunk. Ennek az anyagnak kicsi a fajhője, és forráspontja a szobahőmérséklettől távol van. Szobahőmérsékletű tárggyal érintkezve gőzréteg keletkezik a folyékony nitrogén és a felszín között, de hosszabb ideg, vagy nagyobb mennyiséggel érintkezve a gőzréteg már nem elég hatásos, így a cseppfolyós nitrogén súlyos égési sebeket okozhat, ezért fokozott figyelemmel dolgozzunk vele.

## 7.5. Feladatok

A laboratóriumi gyakorlat során a következő feladatokat oldjuk meg:

1. Szobahőmérsékleten állítsuk össze a mérőrendszert!
2. Mérjük meg az egy tekercsben indukált feszültséget! Ehhez meg kell keresni a maximális jelet a fázistoló és az offset állító segítségével.

3. A különbségi jelet mérve, mérjük meg a zajt!
4. Vizsgáljuk meg, hogyan viselkedik a műszer az előkészített vas, réz és aluminium mintákkal.
5. Mérjük meg a minta térfogatát, majd helyezzük el a mintát az egyik tekercsben! Hűtsük le a mérőfejet és a számítógép segítségével mérjük meg a  $\Delta U(T)$  görbét! A mérést célszerű úgy végezni, hogy először viszonylag gyorsan lehűtjük a mintát, majd lassan felmelegítjük. A lehűtés után ugyanis be lehet állítani a lock-in érzékenységét úgy, hogy a felbontás jó legyen, de a műszer a legnagyobb  $\Delta U$  értéknél se kerüljön túlvezérlésbe.

## 7.6. Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik Tichy Géza egyetemi tanárnak és Havancsák Károly egyetemi docensnek, akik e fejezet elkészültét észrevételeikkel és javaslataikkal segítették.

# Irodalomjegyzék

- [1] H.K. Onnes, Commun. Phys. Lab. 12, 120 (1911)
- [2] W. Meissner and R. Oschenfeld, Naturwiss. 21, 787 (1933)
- [3] F. London and H. London, Proc. R. Soc. London A149, 71 (1935)
- [4] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- [5] B.D. Josephson, Phys. Lett. 1, 251 (1962)
- [6] J.G. Bednorz and K.A. Mueller, Z. Phys. B64, 189 (1986)
- [7] R. Hazen et al., Physical Review B 35 (13), 7238 (1987)
- [8] Neeraj Khare, Handbook of High-Temperature Superconductor Electronics. ISBN 0-8247-0823-7. 6 (2003)

## Ajánlott irodalom:

- [9] Ch. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
- [10] L. D. Landau–E. M. Lifsic: Elméleti fizika 7. és 9. kötet, Tankönyvkiadó, 1981.
- [11] Sólyom J., A modern szilárdtestfizika alapjai II., ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2003.

# 8. fejezet

## ABSZOLÚT AKTIVITÁS MÉRÉSE

(Veres Gábor)

### 8.1. Bevezetés

Modern világunk minden napjai élete számtalan helyen felhasználja azokat az ismereteket, amelyekhez a fizika az atommagok tanulmányozása útján jutott. A radioaktív izotópek alkalmazása széleskörű, és hosszan lehet sorolni azokat az ipari, egészségügyi, vagy környezetvédelmi helyzeteket, ahol vizsgálatokhoz, vagy előírt hatások eléréséhez radioaktív források, preparátumok használata elkerülhetetlenül szükséges.

A radioaktív forrásokkal való munka előfeltétele, hogy tisztában legyünk a preparátumban lévő bomló atommagok tulajdonságaival, ismerjük azokat a sugárzásokat, amelyek a magból és tágabb értelemben véve a forrásból kilépnek. Fontos, hogy tisztában legyünk a forrás aktivitásával. Ezek nélkül az ismeretek nélkül nem lehet megtervezni az alkalmazási eljárásokat és azzal sem lehetünk tisztában, hogy a radioaktív forrás felhasználásával milyen veszélyeknek vagyunk mi magunk is kitéve.

A jelen laboratóriumi gyakorlat célja, hogy hallgatóinkat bevezessük a leggyakrabban alkalmazott, a  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  és  $^{22}\text{Na}$  sugárforrásokkal való munka alapjaiba, megismерkedjünk az ezekben lévő atommagok bomlásaival, megtárgyaljuk a radioaktív preparátumokból kilépő sugárzások tulajdonságait. A kiválasztott források aktivitásának kísérleti meghatározása alkalmat nyújt arra, hogy találkozzunk a legalapvetőbb nukleáris méréstechnikai módszerekkel és betekintést nyerjünk a magfizikai mérések kiértékelésének alapvető eljárásába.

A laboratóriumi gyakorlat leírásakor ismertnek fogunk feltételezni néhány olyan fogalmat, amelyek korábban, esetleg más összefüggésben a tanulmányok során biztosan előkerültek. Ezek a fogalmak: aktivitás, bomlásállandó, felezési idő, annihiláció, detektálási hatásfok, gamma-sugárzás, photoeffektus, Compton-effektus, párkeltés, szcintillációs mechanizmus, szcintillátor, fotoelektron-sokszorozó, differenciál diszkriminátor.

## 8.2. Radioaktív források aktivitásának meghatározása

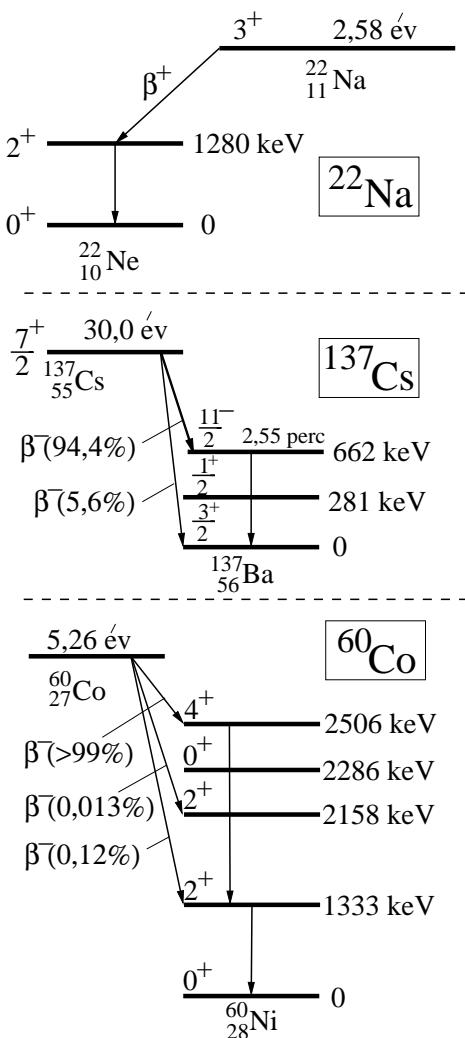
### 8.2.1. Atommagok bomlási sémái

Az aktivitás definíciója mindenfajta bomlási módra vonatkozik. A radioaktív izotópek bomlásai azonban igen sokfélék lehetnek. A radioaktív bomlás három alapvető módon (alfa- béta- és gamma-bomlás) következhet be. Az alfa bomlás esetén a mag tömegszáma négyel, rendszáma kettővel csökken, a béta bomlás esetében a tömegszám nem változik, a rendszám pedig eggyel nő ( $\beta^-$  bomlás), vagy eggyel csökken ( $\beta^+$  bomlás és K-befogás, más néven elektronbefogás), míg gamma bomlás esetén mind a tömegszám, mind a rendszám változatlan marad.

Az esetek többségében az atommagok átalakulását követő sugárzások keverték. A legtöbbször ugyanis a radioaktív bomlásnál (egymás után ugyan, de méréstechnikai szempontból gyakorlatilag egyidőben) több részecske is kibocsátódik. Így egy alfa-, vagy béta-bomlást általában egy vagy több gamma-foton kibocsátása kísérhet. Pozitronbomlás estén pedig a pozitron lelassulása után a pozitron egy elektronnal találkozva szétsugárzódik, a két részecske nyugalmi energiája sugárzási energiává alakul, és nagy valószínűséggel két, egyenként 511 keV energiájú gamma-foton keletkezik (ld. annihiláció). Kis – néhány ezrelék – valószínűséggel előfordul, hogy a felszabaduló 1022 keV energián három foton osztozik. Előfordul továbbá, hogy a bomlások nem minden ugyanúgy mennek végbe, hanem az esetek egyik részében az egyik, a másik részében pedig másik fajta bomlás játszódik le. Ezek versengő folyamatoknak tekinthetők. Az előzőek miatt az aktivitás értéke önmagában nem jellemzi egyértelműen egy adott radioaktív forrásból időegység alatt kilépő részecskék számát, szükség van a bomlási séma ismeretére is.

Az 8.1. ábra három, a laboratóriumi munkában gyakran alkalmazott radioaktív forrás, a  $^{22}\text{Na}$ , a  $^{60}\text{Co}$  és a  $^{137}\text{Cs}$  atommagok bomlási sémáját mutatja be. Az ábrán felismerhetők a bomlási sémák legfontosabb jellegzetességei: egy-egy atommag gerjesztett állapotainak rendszerét az alapállapotot jelképező vízszintes vonal fölé húzott további vízszintes vonalak jelzik. Az egyes vonalak mellé fel szokták jegyezni az állapotoknak az alapállapothoz viszonyított energiáját és egyéb adatait (spinjét, paritását, élettartamát, stb.). A ténylegesen végbemenő gamma-bomlásokat függőleges nyilak jelzik. Ha a bomlások más atommagra vezetnek (ilyen a gamma-bomlás kivételével az összes többi radioaktív bomlás), a nívósémán mind az "anya"- mind a "leányelem" azon állapotait feltüntetik, amelyek a bomlási sémában szerepet kapnak. A béta- alfa- stb. bomlásokat az egyes elemek között ferde nyilak jelzik. A nem stabil atommagok felezési idejét a megfelelő állapot vonala mellett szokás feltüntetni. Az egyes nyilakhoz írt százalék értékek azt jelzik, hogy az illető bomlás az összes eset hány százalékában fordul elő.

A pozitronbomlást is egy "ferde" nyíl jelzi az ábrán a  $^{22}\text{Na}$  izotóp bomlási sémáján. A pozitronbomlást azonban egyéb jelenségek is kísérik, amelyek az ábrán nincsenek, nem



8.1. ábra. A laboratóriumi gyakorlatban alkalmazott izotópek bomlási sémái. Az energiaszintek mellett az alapállapothoz viszonyított gerjesztési energiákat, baloldalon az állapotok perdületét (spinjét) és paritását tüntettük fel. A függőleges nyilak a gamma-bomlást, a ferde nyilak rendszámváltozással járó  $\beta$ -bomlást (pozitív és negatív) jelzik.

lehetnek feltüntetve. A radioaktív atommagból kilépő pozitronok – nagy sebességű elektromos töltésű részecskék lévének – a magot körülvevő anyagban (a préparátumban, vagy a burkolat anyagában) ionizálnak, és közben elvesztik energiájukat, lefékeződnek. Lefékeződésük után egy hasonló impulzusú elektronnal találkozva általában (és legalább) két, egyenként 511 keV energiájú, egymással csaknem ellentétes irányba induló gammafotonná alakulnak, szétsugárzódnak. A kísérletek azt mutatják, hogy ez az annihilációval nevezett jelenség, amikor tehát mind az elektron, mind a pozitron megsemmisül, csak

akkor nagy valószínűségű, ha az elektronnak és a pozitronnak közel azonos az impulzusa. Tekintve, hogy az anyagban lévő elektronok kis impulzussal rendelkeznek, ez azt is jelenti, hogy a pozitron előzőleg gyakorlatilag teljes mozgási energiáját el kellett, hogy veszítse. Az annihilációban is teljesülő impulzus- és energiamegmaradás miatt ez azt jelenti, hogy egymással ellentétes irányban kimenő és egyenként az elektron nyugalmi tömegének megfelelő energiájú gamma-kvantumok hagyják el a preparátumot. A pozitronbomló izotópoknál a bomlási séma figyelembe vétele mellett gondolnunk kell tehát a pozitrononként kibocsátott két 511 keV energiájú gamma fotonra is.

### 8.3. A magbomlások statisztikus jellege

Az 8.1. ábra szerint 1 kBq aktivitású  $^{137}\text{Cs}$  forrásban másodpercenként 944 darab, egyenként 662 keV-es gerjesztett állapotban levő  $^{137}\text{Ba}$  mag, a többi 56 esetben pedig alapállapotú  $^{137}\text{Ba}$  mag keletkezik. A 944 gerjesztett  $^{137}\text{Ba}$  mag közül átlagosan 851 egy 662 keV energiájú gammafoton kibocsátásával megy alapállapotba, míg 93 esetben a gerjesztett mag kölcsönhat a mag helyén nagy valószínűsséggel tartózkodó valamelyik (K, vagy L) elektronnal, és annak kilökésével veszíti el a gerjesztési energiáját. Ez utóbbi jelenség a *belső konverzió*. Az így kilépő elektron tehát monoenergiás, kinetikus energiája megegyezik az elektron kötési energiájával csökkentett a magnívó-energiával. A kilökött elektron esetünkben nagy valószínűsséggel a K héjbeli, ennek kötési energiája kb. 32 keV.

Biztosak lehetünk-e abban, hogy minden másodpercben PONTOSAN 851 lesz a kilépő gamma-fotonok száma (itt most a hosszú - 30 év – felezési idő miatt az aktivitás csökkenésétől eltekintünk)? A radioaktív bomlások statisztikus jellege miatt csak azt mondhatjuk, hogy ennyi lesz a gammák számának várható értéke, de az aktuális érték ekörül ingadozni fog. Belátható, hogy ezt az ingadozást leíró eloszlás a Poisson-eloszlás. A szórás Poisson-eloszlás esetén a várható érték négyzetgyöke, esetünkben  $\sqrt{851} = 29$ , s ezért a kilépő gamma-részecskék száma  $851 - 29 = 822$  és  $851 + 29 = 880$  közé fog esni 67% valószínűsséggel. A relatív bizonytalanság tehát  $(880 - 822)/851 = 6,9\%$ .

Számoljuk most össze a 100 s alatt a forrásból kilépő gamma fotonokat! Várhatóan 85100 lép majd ki, s ezért azt mondhatjuk, hogy a kilépő gamma fotonok száma  $85100 - \sqrt{85100} = 84808$  és  $85100 + \sqrt{85100} = 85392$  közé esik 67% valószínűsséggel. Ebben az esetben a relatív bizonytalanság:  $(85392 - 84808)/85100 = 0,69\%$ , azaz az előzőeknek csak az egytizede. E gondolatmenetből nyilvánvaló, hogy ha a relatív szórást  $n$ -ed részére szeretnénk csökkenteni, akkor  $n^2$ -szer hosszabb ideig kell mérnünk. Összefoglalásként megjegyezzük, hogy az aktivitás csak a mintában időegység alatt bekövetkező bomlások várható értékét adja meg. A bomlás statisztikus folyamat, és ezért az, hogy egy adott időtartam alatt ténylegesen hány bomlás következik be, a Poisson-eloszlás alapján csak bizonyos határok között adható meg. A relatív szórás azonban annál kisebb, minél nagyobb az adott időtartam alatt bekövetkező bomlások számának várható értéke.

## 8.4. Abszolút aktivitásmérés

A fentiekben megállapítottuk, hogy az aktivitás és a bomlásséma alapján meghatározható a mintából időegység alatt kilépő részecskék típusa, energiája és várható száma. Az aktivitás mérés feladata ennek fordítottja: ha ismerjük a bomlási sémát, és mérjük a mintából időegység alatt kilépő adott típusú és energiájú részecskék számát, az aktivitás meghatározható. Ez a mérés azonban több olyan problémát is felvet, amelyet alaposan át kell gondolni.

### 8.4.1. Detektálási térszög és hatásfok

A radioaktív forrásokból a részecskék általában véletlenszerűen a tér minden irányába lépnek ki. Ha a mintából kijött valamennyi részecskét meg szeretnénk figyelni, a mintát hézag nélkül, teljesen körbe kellene fogni detektorokkal. Ez úgy lehetséges, hogy olyan detektort alkalmazunk, amelynek belsejébe, a detektálási térfogat közepébe lehet a mintát belehelyezni.

Ilyen, a teljes teret lefedő detektorok lehetnek egyes gáztöltésű számlálók (proporcionalis kamra), vagy folyadék-szintillációs számlálók. Professzionális aktivitásmérő és hitelesítő berendezésekben részben ilyeneket használnak. Ezekre a szakirodalom  $4\pi$  számlálóként hivatkozik, azt jelezve, hogy azok a teljes térszöget lefedik.

Jelen mérésünkben olyan nátrium-jodid [NaI(Tl)] szcintillációs detektort használunk, amely teljes egészében a mérendő mintán kívül helyezkedik el. Ezért a kibocsátott gamma-fotonoknak természetesen csak egy hányada éri el a detektort. Így a kisebb térszög hatását korrekcióba kell vennünk. Egy  $F$  felületű, és a – pontszerűnek feltételezett – mintától  $R$  távolságban lévő detektort a minta által összesen kibocsátott gamma fotonoknak csak  $F/(4\pi R^2)$ -ed része éri el. A térszög faktor tehát:

$$g = F/(4\pi R^2). \quad (8.1)$$

Figyelembe kell vennünk továbbá a radioaktív bomlások természetéről korábban említetteket, azaz, hogy a legtöbb izotópnál nem minden bomlás vezet egy meghatározott típusú részecske kibocsátására. Így például láttuk, hogy a  $^{137}\text{Cs}$  atommag bomlásakor 1000 bomlásból csak 851 esetben jön ki a 662 keV energiájú gammafoton. Ezt az intenzitásarányt egy  $\epsilon$ , részarányt kifejező tényező bevezetésével vehetjük figyelembe. Erre általában igaz, hogy  $\epsilon < 1$ . Azonban pozitron-bomlások esetén az 511 keV energiájú fotonok részaránya lehet 1-nél nagyobb, hiszen egy pozitron-bomlásakor két 511 keV energiájú gammafoton keletkezik.

További probléma, hogy még a detektort elért gamma fotonok sem adnak mindenkorban a detektorban jelet, ráadásul a detektorból származó jeleknek is csak egy részét tudjuk megszámolni. Ennek elvi és technikai okai vannak: tudjuk, hogy a gammafotonok és a detektor anyaga kölcsönhatásában három folyamat játszik szerepet: a Compton-

effektus, a fotoeffektus és a párkeltés. Mindhárom folyamat a kísérletekből meghatározott valószínűsége kicsinek bizonyult, ezért a gamma-sugarak áthatolóképessége nagy. Más szavakkal: a detektort elérő gamma fotonok jelentős része kölcsönhatás nélkül áthatol a detektor anyagán, és így nem is tudjuk érzékelni. A detektálásnak tehát okvetlenül 1-nél kisebb a hatásfoka ( $\eta < 1$ ).

A detektálási hatásfokkal kapcsolatos megfontolásainkat még tovább kell pontosítani egy kicsit. Amiatt ugyanis, hogy egyetlen  $E$  energiájú gamma-foton három különböző módon tud kölcsönhatni az anyaggal, más és más detektálási hatásfokot kapunk, ha azt kérdezzük, hogy a detektort ért gamma-fotonok hányadrésze hozott létre Compton-effektust, fotoeffektust, ill. párkeltést. Mindhárom folyamatnál a detektorban nagyenergiájú, egy elemi töltéssel rendelkező, elektron-tömegű részecske indul el. A részecske részben látható fény kibocsátására készti az útja mentén az egyes atomokat, molekulákat. Ennek hatására több ezer, akár több százezer látható foton keletkezhet az általunk használt NaI(Tl) kristályban. A keletkezett látható fotonok száma arányos a kristályban maradt energiával. Tekintve, hogy a keletkező látható fotonokat néhány mikromásperc ideig gyűjtjük, a teljes energia nemcsak fotoeffektussal maradhat a kristályban, hanem többszörös szórási folyamatok útján is.

Mérőberendezésünkben a detektorból jövő különböző amplitúdójú jelek egy differenciál diszkriminátorra (DD) kerülnek. Ez egy olyan berendezés, amely csak egy bizonyos intervallumba eső amplitúdójú jeleket enged tovább a számlálóra. Ezért a DD konkrét beállításától függ az, hogy a szcintillációs kristályból származó (valamilyen folyamatsor által keltett) jelek közül melyeket számlálunk meg, és melyeket nem. Mérésünkben azokat az eseményeket számláljuk, amikor a gamma-fotonok teljes energiája a detektorban marad. Ez tovább csökkenti a detektálási hatásfokot ( $\eta$ ) a berendezés beállításától függő módon. A számlálás egyesített hatásfoka ( $e$ ) magában foglalja mind a térszög-faktort, mind a beeső részecske intenzitás-faktorát ( $\epsilon$ ), mind pedig a berendezés tényleges beállításától függő számlálási hatásfokot:

$$e = g \cdot \epsilon \cdot \eta. \quad (8.2)$$

Ez a fentiek alapján nem adható meg előre egyszer és mindenkorra, ezért minden tényleges esetben ki kell értékelni. Ha egy forrás bomlásonként csak egyetlen, egyféle energiájú gamma fotont bocsát ki, és a forrás aktivitása  $A$ , akkor számlálónk  $t$  idő alatt

$$N = e \cdot A \cdot t \quad (8.3)$$

eseményt érzékel. Itt  $e$  a számlálás egyesített hatásfoka,  $N$  pedig a jelek száma, amit a differenciál diszkriminátor kimenetére kötött számláló  $t$  idő alatt megszámlál. A differenciál diszkriminátor optimális beállítását az adott feladatnak megfelelően a spektrum tényleges paramétereit alapján végezhetjük el. Megjegyezzük, hogy a magsugárzások

spektrumainak szcintillációs detektorral történő felvételével részletesen foglalkozik egy másik laboratóriumi gyakorlatunk (Gamma spektroszkópia).

#### 8.4.2. Az aktivitásmérés koincidencia módszere: a hatásfoktényező kiküszöbölése

A 8.3. kifejezésben  $N$ -et és a  $t$  időt mérjük, ezzel az  $e \cdot A$  szorzat meghatározható. Az egyenletben két ismeretlenünk van: az  $e$  egyesített számlálási hatásfok, és maga a meghatározandó  $A$  aktivitás.

Olyan módszert keresünk, amely ezeknek a meghatározását lehetővé teszi. Az egyik ilyen lehetőség a koincidencia módszer. Ezt azonban csak olyan minták aktivitásának meghatározására használhatjuk, amelyekből egymás után rövid időn belül (méréstechnikailag egyszerre) legalább két részecske távozik. Mi egy  $^{60}\text{Co}$  sugárforrás aktivitását fogjuk ezzel a módszerrel megmérni. Itt két foton gamma-kaszkád folyamatban jön létre (8.1. ábra); a két foton  $\approx 10^{-12}$  s-on belül követi egymást.

Koincidencián két vagy több jel időbeli egybeesését értjük. Jelek (általában elektromos impulzusok) időbeli egybeesését érzékelő készülék a koincidencia-berendezés. Ennek két vagy több bemenete van, és egy kimenete. A kimenetén csak akkor jelenik meg impulzus, ha a bemeneteire egyidőben érkeznek jelek. Természetesen azt is meg kell mondani, hogy milyen pontosan kívánjuk meg a jelek időbeli egybeesését. Az a  $T$  időtartam, amelynél közelebb érkező jelet a koincidencia berendezés még egyidőben érkezőnek észlel, a berendezés felbontási ideje. Nyilvánvaló, hogy minél kisebb a felbontási idő, annál pontosabban meg tudjuk mondani, hogy a két jel ténylegesen egyszerre érkezett-e.

A felbontási idő csökkentésének azonban technikai akadályai vannak. A  $0,5\ \mu\text{s}$ -nál rövidebb felbontási idejű berendezéseket gyorskoincidenciáknak, a nagyobb felbontási idejűeket pedig lassú koincidenciának nevezzük. Méréseinkben mi kb.  $1\ \mu\text{s}$  felbontási idővel dolgozunk. A legegyszerűbb koincidencia áramkör egy logikai ÉS kapu. Ha az áramkör bemeneteire  $T_e$  hosszúságú impulzusok kerülnek, akkor a felbontási idő  $T = T_e + T_e = 2T_e$ . (Próbáljuk meg ezt belátni!)

##### A $^{60}\text{Co}$ aktivitás mérésének elve

Figyeljük a  $^{60}\text{Co}$  izotópból kijövő gamma sugarakat két szcintillációs számlálóval! A forrás  $t$  idő alatt ( $2 \cdot A \cdot t$ ) gamma fotont bocsát ki gyakorlatilag egyidőben. A mérés során látni fogjuk, hogy a DD-ket célszerű úgy beállítani, hogy minden egyik detektor minden két gamma fotont detektálhassa.

Legyen az 1-es és 2-es számmal jelölt detektorban az első és a második gamma számlálásának egyesített hatásfoka rendre  $e_{11}$  ill.  $e_{12}$ , valamint  $e_{21}$  ill.  $e_{22}$ . Ekkor az 1. ill. 2. detektor által  $t$  idő alatt detektált beütésszámok:

$$N_1 = (e_{11} + e_{12}) \cdot A \cdot t \quad (8.4)$$

illetve

$$N_2 = (e_{21} + e_{22}) \cdot A \cdot t. \quad (8.5)$$

Ezeket ”oldalági beütésszámoknak” hívjuk. Mennyi lesz a két detektor által egyszerre (koincidenciában) detektált beütés? Ha minden detektor detektálhatja a kaszkád minden két tagját, akkor két esetben tapasztalhatunk koincidenciát: ha az első detektor érzékelte az 1-es gammát és a második detektor a 2-es gammát, vagy ha a második detektor érzékelte az 1-es gammát, és az első detektor a 2-es gammát. Ebből következik, hogy az egyszerre detektálások (koincidenciák) száma:

$$N_k = (e_{11} \cdot e_{22} + e_{12} \cdot e_{21}) \cdot A \cdot t. \quad (8.6)$$

Ez akkor igaz, ha a detektálások egymástól függetlenek, mert ekkor az együttes detektálás valószínűsége a valószínűségek szorzata. Bennünket pedig nem érdekel az, hogy az egyes kijelölt detektorban melyik gamma fotont fogtuk meg, hiszen valódi koincidencia csak akkor lehet, ha a másik detektor a másik gamma fotont detektálja. A 8.4. és 8.5. kifejezések szorzata osztva a 8.6. egyenettel kis átrendezés után a következő egyenletre vezet:

$$A \cdot t \cdot \left(1 + \frac{e_{11} \cdot e_{21} + e_{22} \cdot e_{12}}{e_{11} \cdot e_{22} + e_{12} \cdot e_{21}}\right) = \frac{N_1 \cdot N_2}{N_k}. \quad (8.7)$$

A  $^{60}\text{Co}$  izotópból ( pontosabban annak leányeleméből, a  $^{60}\text{Ni}$ -ból) kilépő gammafotonok energiája 1,173 MeV és 1,333 MeV – egymáshoz nagyon közeliek – így  $e_{11} \approx e_{12}$  és  $e_{21} \approx e_{22}$ . Ha, – amint azt korábban jeleztük – minden teljes energiájú csúcsot befogjuk a differenciál diszkriminátorral, akkor az  $A \cdot t$  szorzat melletti tényező értéke jó közelítéssel 2. Ekkor a keresett aktivitásra egy egyszerű képlet adódik:

$$A = \frac{N_1 N_2}{2t N_k} \quad (8.8)$$

E formula használatakor azonban fel kell azt is tételeznünk, hogy a két gamma foton között nincs iránykorreláció. Ez azt jelenti, hogy az egyik gamma foton irányához képest a másik a tér bármilyen irányába egyenlő valószínűsséggel lép ki. E feltételezés jogosságához gondoljuk meg, hogy pl. a  $^{22}\text{Na}$  esetén megfogva a két 511 keV energiájú

fotont  $180^\circ$ -ban sok koincidenciát kapunk, míg  $90^\circ$ -ban keveset – miközben  $N_1$  és  $N_2$  (amennyiben a forrás középen van) nem változik. Következésképpen a formula alapján számított aktivitás függ a szögtől – és ez nyilvánvalóan helytelen eredményt jelent.

Egymást követő gamma-bomlásoknál a kilépő fotonok iránya között általában van némi korreláció, és ezért a koincidenciák száma is függ a detektorok helyzetétől. A mérni kívánt  $^{60}\text{Co}$  izotópnál ez az irányfüggés kicsi és nem függ erősen a szögtől. Azonban itt is más aktivitást kapunk, ha detektorainkat  $180^\circ$ -ba állítjuk, mintha  $90^\circ$ -ban mérnék. Ez a szögfüggés a bomlásban szereplő magállapotok perdületétől (spinjétől) és paritásától függ, és koincidencia módszerrel pontosan kimérve e szögfüggést fontos magfizikai információkat szerezhetünk.

A fenti meggondolás természetesen alkalmazható más bomlásoknál is, például béta-bomlást követő gamma-bomlás esetére, amikor egyik detektorunk az elektron, a másik a gamma-részecskét detektálja. Természetesen ilyenkor fenti vezetésünk kissé más összefüggésre vezet, mint a [8.8.](#) formula!

## Véletlen koincidenciák

Említettük, hogy a koincidencia-berendezés a T időközön belül jövő jeleket egyidőben érkezőnek fogadja el. Ha olyan radioaktív forrást használunk, amelynél egy fizikai folyamatból csak egyetlen gamma foton lép ki (pl.  $^{137}\text{Cs}$  – [8.1.](#) ábra), akkor is előfordulhat az, hogy két atommag egymástól függetlenül, T időn belül bomlik és ezért az is előfordulhat, hogy ezeket az eseményeket detektoraink jelzik, a koincidencia-berendezés is ”megszólal”. Mivel ennek a koincidenciának nincs fizikai oka, ezért az ilyen eseményeket véletlen koincidenciának nevezzük.

Határozzuk meg a véletlen koincidenciák számát! Tegyük fel, hogy  $t$  ideig mérünk és ez alatt az idő alatt az egyik detektorunk  $N_1$ , a másik  $N_2$  oldalági beütést számlál. Mindegyik impulzusnál a koincidencia-berendezés  $T$  ideig, azaz összesen  $N_1 \cdot T$  ideig ”figyel”, hogy a másik ágból jön-e ez alatt az idő alatt impulzus. Annak a valószínűsége, hogy a másik oldalról jövő egyetlen jel véletlenül éppen ebbe az időbe essen,  $T \cdot N_1/t$ . Az  $N_2$  beütésből jövő véletlen koincidenciák száma  $t$  idő alatt  $N_2$ -ször ennyi:

$$N_v = \frac{N_1 N_2 T}{t} \quad (8.9)$$

Emlékezzünk arra, hogy az általunk használt áramkör esetén  $T = 2 \cdot T_e$ , ahol  $T_e$  a koincidencia-berendezés bemeneteire adott jelek hossza. Véletlen események természetesen az igazi koincidenciák mellett is vannak. A mért valódi koincidenciák száma tehát:

$$N_m = N_k - N_v \quad (8.10)$$

A valódi koincidenciák meghatározásához tehát a mért  $N_k$  koincidenciák számából le kell vonni a véletlen koincidenciák  $N_v$  számát.

A véletlen koincidenciák meghatározására több módszert is használhatunk:

a) A felbontási idő ( $T$ ) ismeretében az oldalági beütésszámok mérésével  $N_v$  a 8.9. képlet alapján kiszámítható. A felbontási idő pedig a koincidencia-berendezés bemenetére adott jelek (oszcilloszkópon megmért) hossza alapján határozható meg.

b) Olyan radioaktív preparátumot használunk, amelynél egy bomlási eseményhez csak egyetlen gamma foton kibocsátása tartozik (pl.  $^{137}\text{Cs}$ ). Ilyenkor csak véletlen koincidenciák lehetnek. Ekkor a 8.9. egyenletből mind  $N_v$ , mind pedig az oldalági beütésszámok mérhetők, és ezért  $T$  meghatározható.  $T$  ismeretében pedig a valódi koincidenciákat is adó preparáumnál kiszámítható a véletlen koincidenciák száma.

c) Nem okvetlenül szükséges másik izotóppal mérni. Ha elektronikusan "elrontjuk" a valódi koincidenciákat, akkor ugyanannál a mérési beállításnál közvetlenül megmérhetjük a véletlen koincidenciákat is. Az "elrontást" a legegyszerűbben úgy végezhetjük, hogy az egyik detektor jelét a koincidenciába való bevezetés előtt meghatározott idővel késleltetjük. Az eddig egyszerre jött "valódi" jelek most biztosan nem esnek egybe, így csak véletlenül adhatnak koincidenciát valamilyen más bomlásból származó jelrel. – Ennek a módszernek az az előnye, hogy a mérés minden egyéb beállított paramétere változatlanul marad, ezért a fellépő szisztematikus hibák a legkisebbek.

Mi a mérésünkben a legutolsó, c) módszert fogjuk használni.

#### 8.4.3. Relatív aktivitásmérés

Relatív aktivitásméréskor a mérendő mintát egy ismert aktivitású, ún. etalon sugárforrással hasonlítjuk össze. A mérés feltétele, hogy az etalon sugárforrás ugyanolyan típusú, és (lehetőleg) ugyanolyan geometriájú legyen, mint a mérni kívánt minta. Detektorunkkal mérjük az etalonból, ill. a mintából jövő beütésszámokat. Ha a két mérési beállítás minden paramétere megegyezik, a két beütésszám aránya megegyezik a két aktivitás arányával. Ennek alapján a keresett aktivitás egyszerűen meghatározható.

#### 8.4.4. A mérés pontosságát befolyásoló egyéb tényezők

##### A háttér

Környezetünkben minden van természetes eredetű radioaktív sugárzás. Detektoraink ezt a sugárzást is érzékelik. Ha az ebből származó beütéseket is a mintának tulajdonítjuk, túlbecsüljük a minta tényleges aktivitását. Ezért a mérés előtt minden mérjük meg a háttéről származó beütésszámokat a mérésnél használt beállítások mellett. Gondosan ügyeljünk arra, hogy a háttér mérése alatt az izotópok messze legyenek detektorainktól. A továbbiakban az így megmért háttér értékét minden le kell vonni a forrással mért

beütésszámból. A háttér nagyon kis aktivitások mérésénél változtathatja meg jelentősen a számított aktivitásokat. (A mi esetünkben ez jelentéktelen változáshoz vezet.)

## A holtidő

Nyilvánvaló, hogy miközben mérőberendezésünk egy jel feldolgozásával foglalkozik, ez idő alatt nem képes egy másik jelet fogadni. Ezt az időtartamot hívjuk holtidőnek. Ha a holtidő alatt egy újabb jel érkezik a detektorba, azt a mérőberendezésünk nem veheti észre. Következésképpen egy  $t$  ideig tartó mérés esetén berendezésünk ennél rövidebb ideig mér.  $t$  holtidő és  $N$  valóban megszámolt impulzus esetén a valódi mérésidő  $t \cdot N$  idővel rövidebb a  $t$  mérésidőnél, tehát a tényleges mérési idő:

$$t_m = t - N\tau \quad (8.11)$$

A holtidő figyelembevételekor természetesen az összes eddigi összefüggésbe  $t$  helyett  $t_m$ -et kell írni. Megjegyezzük, hogy pontos méréshez még a relatív aktivitásmérésnél is figyelembe kell venni a holtidő korrekciót, hiszen azáltal, hogy az etalon és a mérő minta aktivitásai különböznek, más és más lesz a beütésszám, s így a holtidő korrekció is.

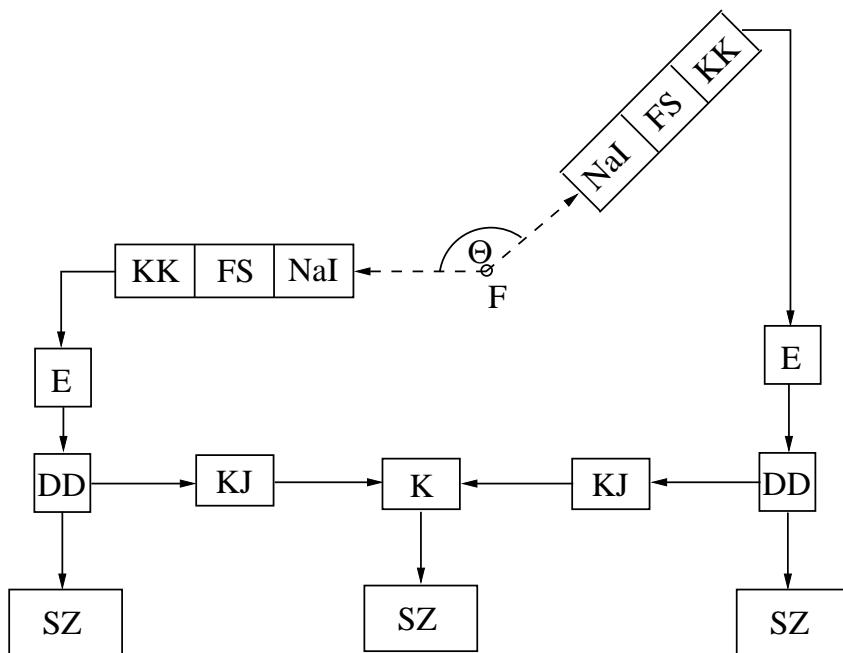
## 8.5. A mérőberendezés

A mérőberendezés blokksémája a 2. ábrán látható.

Méréseinkhez olyan szcintillációs mérőfejeket használunk, amelyekben a fotolektron-sokszorozóra NaI(Tl) szcintillátor kristály illeszkedik. Az egyik detektort a mérés alatt nem fogjuk mozgatni (álló detektor), a másik helyzete ehhez képest  $180^\circ$ -tól kb.  $20^\circ$ -ig állítható (mozgó detektor). A detektorok feszültségét egyetlen közös tápegység adja, feszültségének értéke kb. 820 V. Az egyes ágak erősítése nagyjából azonosra van állítva.

A két energia-analizáló ág erősítői és differenciál diszkriminátorai (DD) két hasonló egységen foglalnak helyet. A DD-kkel választhatjuk ki a mérés során a mérni kívánt teljes energiájú csúcsot. A DD differenciál üzemmódban akkor ad ki jelet, ha a bemenetére adott elektromos impulzus amplitúdója egy  $(V, V + dV)$  tartományba esik.  $V$ -t alapszintnek nevezzük, és értéke egy potenciométerrel finoman szabályozható a 0,10 - 10 V intervallumban. A  $dV$  értéke a csatornaszélesség. Ennek értékét egy, az előző-höz hasonló potenciométerrel szabályozhatjuk a 0,01 - 1 V intervallumban, azaz ennél a tízszer körbetekerhető potenciométernél az előzőhöz képest egy 10-es osztás van! Oszcilloszkópon megvizsgálhatjuk az erősített jeleket, továbbá a DD kimenetéről jövő uniform impulzusokat.

A DD-kból kijövő jeleket kettéosztjuk, és az egyik ágon számoljuk az oldalági beütésekét ( $N_1$  és  $N_2$ ). A másik ágban az álló detektor jelei közvetlenül, a mozgó detektor jelei



8.2. ábra. A mérőberendezés blokksémája. (F – gamma forrás, NaI – szcintillátor; FS – photoelektron-sokszorozó; KK – illesztő áramkör; E – erősítő; DD differenciál diszkriminátor; KJ – késleltető jelformáló; K – koincidencia egység; Sz – számláló.)

késleltetés után a koincidencia egysége jutnak, és a koincidencia egység kimenő jeleit is számláljuk ( $N_k$  ill. késleltetéssel  $N_v$  – ld. a 8.8., 8.9. és 8.10. formulákat). A mérési berendezésbe beállított negyedik számlálón a mérési időt állítjuk be.

A beállítások után egy gombnyomással indíthatjuk a mérőrendszert, mely így egyszerre méri az időt,  $N_1$ -et,  $N_2$ -t és  $N_k$ -t vagy  $N_v$ -t, aszerint, hogy nincs vagy van késleltetés. A mérés végrehajtását segíti egy kétszínű oszcilloszkóp, amellyel szükség szerint a mérőberendezés egyes pontjain a jelek alakja, nagysága és időbeli viszonya tanulmányozható.

### Megjegyzés a méréssel kapcsolatban

A mérés során használt radioaktív források aktivitása kicsi. Ezektől négy óra alatt még fél méter közelségben is csak a megengedhető dózis elenyésző töredékét kapjuk. Mégis szigorúan tartsuk be a sugárvédelmi rendszabályokat! Ne fogjuk meg pusztta kézzel a forrásokat, mert a távolság lecsökkenése miatt rövid idő alatt is jelentős dózist kaphat a kezünk. A forrásokat minden cipesszel fogjuk meg!

## 8.6. Mérési feladatok

### 8.6.1. Ellenőrző kérdések

Az alábbi kérdések segítségével ellenőrizhetjük tudásunkat:

1. Határozzuk meg, hogy mennyi és milyen energiájú gamma foton kilépése várható másodpercenként az 8.1. ábrán szereplő forrásokból, ha mindegyikük aktivitása 5 kBq!

2. Próbamérést végeztünk. 10 s alatt a háttérből 100 beütést detektáltunk, és amikor a vizsgálni kívánt forrás is ott volt, akkor pedig 120 beütést. Mennyi ideig kellene mérnünk ahhoz, hogy 1% pontossággal meg tudjuk határozni a forrásból időegység alatt érkező beütések számát? Adjuk meg a becsült időtartam hibáját is!

3. Milyen egységekből épül fel egy szcintillációs detektort használó gamma merőlánc? Mire szolgál a differenciál diszkriminátor?

### 8.6.2. Mérési feladatok az abszolút aktivitás méréshez

A laboratóriumi gyakorlat során az alábbi feladatokat kell elvégezniünk:

1. A  $^{22}\text{Na}$  spektrumának kimérése egycsatornás differenciál diszkriminátorok segítségével.

- A két differenciál diszkriminátor csatornaszélességét állítsuk 0,1 V-ra!
- A mérési időt állítsuk 0,2 percre (12 s)!

• A differenciál diszkriminátorok alapszintjét 0,1 V-tól 0,1 voltonként változtatva mérjük ki a  $^{22}\text{Na}$  spektrumát minden két detektorban. ( $N_1$  és  $N_2$ , ekkor a koïncidenciák száma nem kell.) Figyelem: Azonos potenciométer állásnál a csatornaszélesség csak az alapszint tizedrésze!

2. A spektrum felvétele után az alapszint és a csatornaszélesség beállításával fogjuk be a  $^{22}\text{Na}$  511 keV energiájú annihilációs gamma vonalát. A 0,2 perces idővel a mozgó detektor szögállását  $180^\circ$ -ról 10 fokonként  $90^\circ$ -ig változtatva mérjük meg a szögfüggvényében az oldalági beütések és a koïncidenciák számát. Ábrázoljuk a koïncidenciák számát a szögfüggvényében!

3. A mérőberendezést a  $90^\circ$ -os szögen hagyva állítsuk a mérési időt 10 percre. Mérjük ki az oldalági beütések és a koïncidenciák számát késleltetés nélkül és 10 ms késleltetéssel ( $N_1$ ,  $N_2$  és  $N_k$  ill. késleltetéssel  $N_v$ ). Magyarázzuk meg az eredményt! Mi lehet az oka annak, hogy  $90^\circ$ -ban késleltetéssel más eredményt kapunk, mint késleltetés nélkül?

4. Állítsuk vissza a mérési időt 0,2 percre, és mérjük ki a  $^{60}\text{Co}$  spektrumát a két detektorban.

5. Állítsuk be az alapszinteket és csatornaszélességeket a mért  $^{60}\text{Co}$  spektrumnak megfelelő módon a jegyzetben leírtak alapján. Állítsuk a mérési időt 15 percre. Végezzük összesen két-két mérést  $90^\circ$  és  $180^\circ$  szögekben késleltetés nélkül és 10 ms késleltetéssel ( $N_1$ ,  $N_2$  és  $N_k$  ill. késleltetéssel  $N_v$ ). Adjuk meg a két helyzetben mért aktivitást,

azok hibáját, valamint a mért aktivitások átlagát és szórásukat!

6. Az átlag aktivitásból határozzuk meg a laboridő alatt kapott dózist, feltételezve, hogy átlagosan 1 m távolságban voltunk a forrástól. A  $^{60}\text{Co}$  esetén a dózisállandó értéke 305.

7. Számítsuk ki, hogy mikor volt a  $^{60}\text{Co}$  forrás aktivitása 1 MBq? A  $^{22}\text{Na}$  ugyanakkor szintén 1 MBq aktivitású volt. Most mennyi az aktivitása?

8. Az eddigi mérések alapján határozzuk meg a rendszer felbontási idejét!

9. Mérjük meg a detektorok (valószínűleg különböző) holtidejét. Ehhez állítsuk a diszkriminátorok alapszintjét 0,2 V-ra, kapcsoljuk a diszkriminátorokat integrál diszkriminátor üzemmódba, állítsuk a mérési időt legalább 5 percre. Mérve a beütésszámokat úgy, hogy

- mérjük az időegység alatti beütésszámot az első forrás esetén ( $N_1$ ),
- mérjük az időegység alatti beütésszámot az első + második forrás esetén ( $N_{12}$ ),
- elvesszük az első forrást és mérjük az időegységre eső beütésszámot a második forrásra ( $N_2$ ),
- elveszünk minden forrást és mérjük a beütésszámokat időegységre vonatkoztatva ( $N_{\text{háttér}}$ ).

E négy mérésből (esetleg az első háromból) határozzuk meg a detektorok holtidejét. Megjegyezzük, hogy a holtidő miatt  $N_{12} < N_1 + N_2$ . Amennyiben  $N_1 + N_2 - N_{12}$  értéke összemérhető  $N_{\text{háttér}}$ -rel, akkor jelentős különbség lesz a holtidők között, ha a háttér nélküli, vagy a háttérrel mért értékekből számolunk. Jelölések:

$n_1$  az első forrásból az időegység alatt a detektort érő részecske szám

$n_2$  a második forrásból az időegység alatt a detektort érő részecske szám

$h$  a háttérből adódó a detektort időegység alatt érő részecske szám

$t$  a detektor holtideje (időegységre vonatkoztatva)

Ekkor a mért beütésszámokra a következő egyenletek vonatkoznak:

$$N_1 = (n_1 + h)(1 - N_1 \tau) \quad (8.12)$$

$$N_2 = (n_2 + h)(1 - N_2 \tau) \quad (8.13)$$

$$N_{12} = (n_1 + n_2 + h)(1 - N_{12} \tau) \quad (8.14)$$

$$N_{\text{háttér}} = h(1 - N_{\text{háttér}} \tau). \quad (8.15)$$

Ezen egyenletekből a  $t$  holtidőre – ha  $N_1 + N_2 - N_{12} \ll N_{\text{háttér}}$  – másodfokú polinom zérushelyét kell megtalálnunk, ha pedig  $N_1 + N_2 - N_{12}$  összemérhető  $N_{\text{háttér}}$  értékével, akkor egy harmadfokú polinom egyik zérushelyét kell megkeresnünk.

# 9. fejezet

## AZ ATOMMAG MÁGNESES MOMENTUMÁNAK MÉRÉSE (Csorba Ottó)

### 9.1. A paramágneses rezonancia elméletének alapjai

A mag mágneses rezonancia (NMR), illetve az elektron spin rezonancia (ESR vagy EPR) elméleti leírása, kísérleti módszertana számos közös vonást mutat. A következőkben ezért a mágneses momentum rezonancia elnyelése elméletének közös alapjait fektetjük le. Tekintsünk egy részecskkét (atommag, elektron, atom, molekula, …), melynek teljes impulzusmomentuma ( $\hat{J}$ ) és mágneses momentuma ( $\hat{\mu}$ ) között a következő összefüggés áll fenn:

$$\hat{\mu} = \gamma \cdot \hat{J}$$

Itt  $\gamma$  az úgynevezett giromágneses viszony, melynek értéke esetenként más és más. Feltehetjük, hogy a környezet hatását elhanyagolva, a  $\hat{J}$  sajátértékei szerinti nívók degeneráltak. Ez a degeneráció egy külső ( $H_0$ ) sztatikus mágneses tér hatására megszűnik, a nívók felhasadnak. A mágneses térrrel való kölcsönhatási energia operátora:

$$\hat{K} = -\hat{\mu} \cdot H_0 = -\gamma H_0 \cdot \hat{J}_z$$

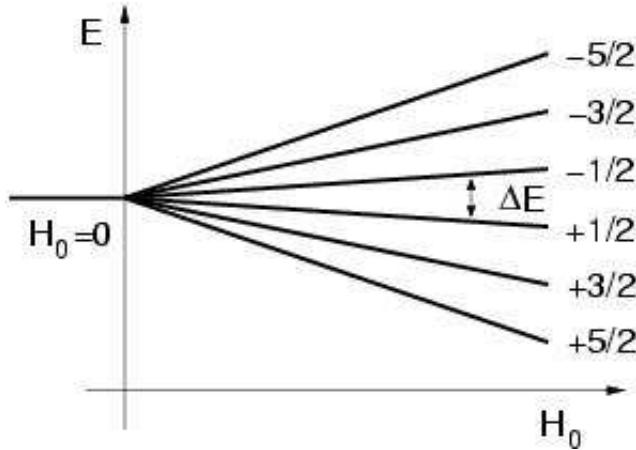
amennyiben  $H_0$  a z tengely irányába mutat. Ennek sajátértékeire és sajátállapotaira a következő teljesül:

$$\hat{K}|m\rangle = E_m|m\rangle$$

ahol

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m$$

A szomszédos nívók közötti különbség:  $\Delta E = |\gamma| \hbar H_0$  (összetett rendszer esetén  $\gamma$  értéke és előjele függhet attól, hogy melyik energianívó felhasadását nézzük.)  $J = 5/2$  esetén az energiaszintek mágneses tértől való függése az 1. ábrán látható.



9.1. ábra. Egy mágneses tér nélkül hatszorosan degenerált energiaszint felhasadása mágneses térben.

Ha  $H_0$  mellett egy  $H_1(t)$  időben változó mágneses térrrel is hatunk a rendszerre, akkor bizonyos nívók között átmeneteket hozhatunk létre. Tisztán szinuszos perturbáció esetén a Hamilton-operátor idő szerinti megváltozása:

$$\hat{H}'(t) = -\hat{\mu}H_1(t) \cos \omega t$$

Mint ismeretes, ilyenkor az időegységre eső átmeneti valószínűség (a perturbációszámítás első rendjében):

$$P_{|m\rangle \rightarrow |m'\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | V | m' \rangle|^2 \delta(E_{m'} - E_m - \hbar\omega)$$

Ismerve a  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  operátorok hatását a  $\hat{J}_z$  sajátállapotaira, adódik, hogy  $H_1$ -nek csak a  $H_0$ -ra merőleges komponense idéz elő átmenetet és csak a szomszédos  $m$  mágneses kvantumszámú állapotok között:  $m \rightarrow m' = m + 1$  vagy  $m \rightarrow m' = m - 1$  (mindez csak a perturbációszámítás első rendjében igaz). Az energia megmaradásából (Dirac-delta az átmeneti valószínűség képletében) a következő rezonancia-feltétel adódik:

$$\hbar\omega = \Delta E = |\gamma|\hbar H_0 \quad (9.1)$$

azaz  $\omega = |\gamma|H_0$ . (A kifejezésből kiesett a Planck-állandó. Ez jellemzően olyan kvantummechanikai összefüggéseknel történik, amelyeket klasszikus megfontolásokkal is meg lehet kapni – ez esetben is így lesz.)

A  $\gamma$  nagyságrendjét klasszikus becsléssel meg lehet határozni. Egy  $q$  töltésű,  $m$  tömegű,  $v$  sebességgel  $r$  sugarú körön mozgó részecske impulzusmomentuma és mágneses

momentuma párhuzamos, az impulzusmomentum nagysága:  $J = mvr$ , a mágneses momentum pedig:

$$\mu = \frac{1}{c} IA = \frac{1}{c} \frac{q}{2r\pi/v} r^2 \pi = \frac{qvr}{2c}$$

amiből

$$\gamma = \frac{q}{2mc}$$

Mivel az atommagok tömege három nagyságrenddel nagyobb az elektron tömegénél, ezért azonos  $H_0$  külső tér esetén az elektron rezonancia-frekvenciája kb. ezerszer nagyobb a magoknál. Számszerűleg, 1 Tesla tér mellett magokra nagyjából  $10^7$  Hz, avagy 10 MHz (rádiófrekvencia), elektronokra pedig  $10^{10}$  Hz (néhány cm-es mikrohullámok tartománya) adódik. A mágneses momentumot szokás a dimenziótlan impulzusmomentum operátor,  $\hat{j} = \frac{\hat{J}}{\hbar}$  segítségével is kifejezni:

Atommagokra:  $\underline{\mu} = g\mu_{mag}\hat{j}$  és elektronokra:  $\underline{\mu} = g\mu_B\hat{j}$ , ahol  $\mu_{mag} = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 0.50504 \cdot 10^{-26}$  Joule/Tesla a mag-magneton, illetve  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0.92731 \cdot 10^{-23}$  Joule/Tesla a Bohr-magneton (mindkét mennyiség természeti állandókból képezett, mágneses momentum dimenziójú mennyiség), a  $g$  pedig egy egységnyi nagyságrendű szám, az ún.  $g$ -faktor. A  $g$ -faktor kiszámítható a Dirac-egyenletből: értéke minden 1/2-es spinű részecskére 2-nek adódik. Valójában, a  $g$ -faktor mért értéke vákuumban, más töltésekkel, részecskékkel történő messze lévő, azokkal nem kölcsönható elektronra  $g_e=2.002322$ , protonra pedig  $g_p=5.585486$ . Az első az elektron és a környező vákuum kölcsönhatása miatt tér el egy kicsit a 2-től, a proton esetében a nagy eltérés azért van, mert a proton nem elemi részecske, hanem szerkezete van.

A rezonancia kísérleti megfigyelése kétféleképpen történhet: vagy a perturbáló tér frekvenciája állandó és a  $H_0$  mágneses tér értékének változtatásával érjük el a rezonanciát, vagy fordítva. Magrezonancia esetén minden módszer használható, elektronrezonancia esetén gyakorlatilag csak az első, mivel a mikrohullámok frekvenciáját sokkal nehezebb megbízhatóan változtatni, mint a mágneses teret.

A rezonancia észleléssére több módszer kínálkozik:

- Szabad részecskék esetén, ha azok haladó mozgást végeznek inhomogén mágneses térben, a mágneses momentum megváltozása a pálya megváltozását idézi elő (Rabi-féle molekulanyaláb-módszer).

- Kondenzált anyagokban a rezonancia során a külső térből elnyelt energiát lehet észlelni. A továbbiakban ezzel foglalkozunk.

- Detektálható a koherensen precesszáló mágneses momentumok által létrehozott változó mágneses tér. Ezen az elven alapulnak a spin-echo kísérletek.

## 9.2. Energia-abszorpció, spin-relaxációk

Az egyszerűség kedvéért  $j = 1/2$ -es spinű részecskék (továbbiakban magok) rendszerét vizsgáljuk.  $H_0$  sztatikus mágneses térben a magoknak két lehetséges állapota van:  $|m = +1/2\rangle = |\uparrow\rangle$ , amelynek  $E_\uparrow = -\frac{1}{2}g\mu_{mag}H_0$  energiája van, illetve a  $|m = -1/2\rangle = |\downarrow\rangle$ , melynek  $E_\downarrow = +\frac{1}{2}g\mu_{mag}H_0$  energiája van, a mágneses tér nélküli esethez képest. Ezek betöltöttsége egy adott pillanatban legyen  $N_\uparrow(t)$  illetve  $N_\downarrow(t)$ . Az összes részecskék  $N$  száma állandó. A betöltöttségek különbségét jelöljük  $n(t)$ -vel:

$$n(t) = N_\uparrow(t) - N_\downarrow(t)$$

Energia-abszorpció csak akkor van, ha  $n > 0$ . Hőmérsékleti egyensúlyban ez teljesül: a Boltzmann-eloszlásnak megfelelően az alacsonyabb energiájú állapotban több részecske tartózkodik.  $T$  hőmérsékleten ( $H_0$  mágneses tér mellett) a különbség:

$$n(t) = N_\uparrow(t) - N_\downarrow(t) = N_\downarrow \left( \frac{N_\uparrow}{N_\downarrow} - 1 \right) = N_\downarrow \left( e^{\frac{g\mu_{mag}H_0}{kT}} - 1 \right)$$

Mivel a  $kT$  egy szabadsági fokra jutó energia szobahőmérsékleten, hőmérsékleti egyensúlyban  $4 \cdot 10^{-21}$  J, azaz 0.024 eV, a  $g\mu_{mag}H_0$  mágneses energia  $H_0 = 1$  T esetén atom-magokra tipikusan  $2 \cdot 10^{-26}$  J ( $1.3 \cdot 10^{-7}$  eV), elektronokra  $2 \cdot 10^{-23}$  J (0.13 meV), ezért a betöltöttségek különbsége kicsi lesz az összes magok számához ( $N$ ) képest.

Ehhez az eredményhez eljuthatunk a számértékek konkrét ismerete nélkül is. A hőmérsékleti sugárzásnak ismert az a tulajdonsága, hogy jellemzően olyan frekvenciákon történik, amikor a foton energiája megegyezik az egy részecskére jutó hőmérsékleti energiával. Tudjuk azt is, hogy szobahőmérsékleten a testek az infravörös tartományban sugároznak, azaz, ez az energia sokkal nagyobb, mint a mag-mágneses rezonancia rádiófrekvenciás vagy az elektronrezonancia mikrohullámú tartománya.

Eddig nem vettük figyelembe, hogy rezonancia esetén a külső perturbáció felborítja a hőmérsékleti egyensúlyt. Mivel a  $H_1$  által indukált átmenetek egyenlő valószínűséggel zajlanak le minden irányban (a kvantummechanika időbeli megfordíthatósága miatt), ezért a külső perturbáció a betöltöttséget kiegyenlíteni igyekszik. A magoknak egymással illetve a környezetükkel való kölcsönhatása ugyanakkor igyekszik fenntartani a  $T$  hőmérsékletnek megfelelő Boltzmann-eloszlást. A hőmérsékleti egyensúlyból kitérített rendszernek az egyensúlyhoz való tartását relaxációs időkkel lehet leírni. Ha a spinrendszer nem követi a termikus eloszlást, akkor a spinek a környezettől energiát vesznek fel vagy adnak le, ezt jellemzi a  $T_1$  spin-rács relaxációs idő.

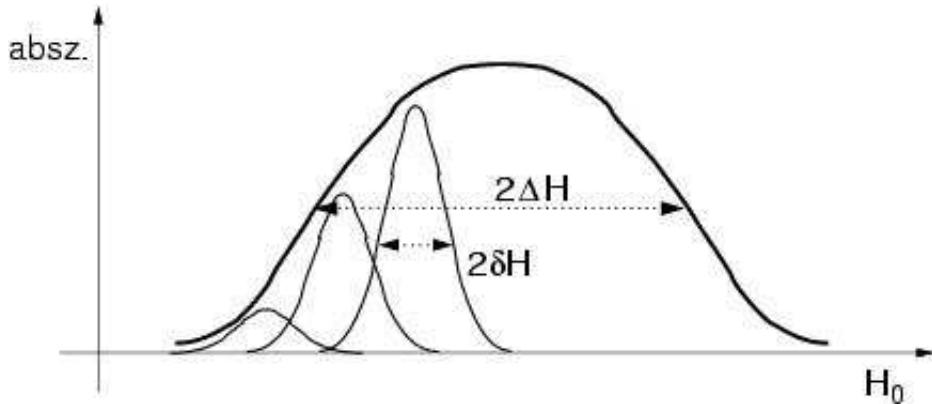
Ha a spineknek a környezethez való csatolása olyan erős a külső perturbációhoz képest, hogy a spin-rács relaxációs idő sokkal rövidebb, mint amennyi idő alatt a betöltöttségek kiegyenlítődnének (kb.  $1/W$ , ahol  $W$  a külső elektromágneses tér által indukált átmenetek időegységre eső valószínűsége), akkor a spinrendszer közel termikus egyensúlyban lesz a környezettel: ennek feltétele tehát, hogy  $WT_1 < 1$ . Ha azonban  $H_1$

növelésével  $W$ -t annyira megnöveljük, hogy ez már nem teljesül, akkor spinrendszer nem lesz egyensúlyban a környezettel. Ekkor a betöltöttségek különbsége és ezáltal az energia abszorpció lecsökken. Ezt a jelenséget hívjuk telítésnek. Magrezonancia esetén  $T_1$  akár másodperc nagyságrendű is lehet, így a telítés könnyen előfordulhat. Ilyenkor, annak érdekében, hogy a rezonanciát kísérletileg könnyen megfigyelhessük, vagy a  $H_1$ -et kell csökkenteni, vagy paramágneses sók hozzáadásával – melynek az a szerepe, hogy növeli a spineknek a környezethez való csatolását – a  $T_1$ -et kell csökkenteni. Elektronspin rezonancia esetén a telítés ritkábban fordul elő, mivel az elektronok csatolása a környezethez sokkal erősebb, mint a magoké. A  $T_1$  relaxációs idő itt többnyire  $10^{-9}$  s nagyságrendű.

### 9.3. A rezonancia-jel alakja

Az abszorpciós görbe Dirac-delta lenne. A valóságban ezzel szemben minden van valamilyen vonalszélessége. Ennek kétféle oka van. Az egyik, hogy a gerjesztett állapotoknak véges  $\delta t$  az élettartama, így a Heisenberg-féle határozatlansági reláció értelmében  $\delta E \approx \hbar/\delta t$  energiabizonytalansága van. Ezért adott  $H_0$  mágneses térben az  $\omega_0$  körüli  $\delta\omega \approx \delta E/\hbar \approx 1/\delta t$  frekvenciatartományban van számottevően abszorpció. Az állapot élettartama szoros kapcsolatban van a relaxációs időkkel, durván szólva  $\delta\omega \approx \frac{1}{T_2}$ . Ez az ún. homogén vonalszélesedés. A rezonancia-görbe kiszélesedésének másik oka, hogy az egyes spinek által észlelt mágneses tér nem egyforma. Ez legegyszerűbben abból származhat, hogy a külső sztatikus  $H_0$  tér inhomogén. Ennél jelentősebb azonban, hogy még homogén külső tér esetén is az anyagminta belsejében pontról pontra változó lokális belső mágneses tér van, mely  $\delta\omega = \gamma\delta H_{loc}$  kiszélesedést okoz. Ez az ún. inhomogén vonalszélesedés. Például dipól-dipól kölcsönhatás esetén egy  $\mu$  momentumú spin a tőle  $r$  távolságra levő szomszédos spin helyén  $\delta H = \mu/r^3$  nagyságú térradienst létesít. Elektronokra  $\mu = \mu_B$ , és  $r = 1\text{\AA}$  esetén kb.  $\delta H = 0,002$  T adódik. Mivel  $H_0$  néhány tized Tesla, ezért a vonal mérhetően kiszélesedik: a rezonanciagörbe struktúrájának észleléséhez a spinek távolságát meg kell növelni – folyadékok esetén az oldat koncentrációjának csökkentésével, szilárd anyag esetén a paramágneses ionoknak valamilyen diamágneses hordozóba való beágyazásával. Egy  $\Delta H$  félértékszélességű inhomogén kiszélesedett vonal úgy képzelhető el, mint ami sok  $\delta H \ll \Delta H$  homogén kiszélesedett ún. spin-csomag burkolóból. Szokás tetszőleges görbe esetén bevezetni a  $T_2 = \frac{1}{\gamma\Delta H}$  relaxációs időt a megfigyelt szélesség leírására, amit szemléletesen 9.2 ábra mutat.

A görbék alakja homogén kiszélesedés esetén tipikusan Lorentz-görbe (a rezgéstanban tanult rezonancia-görbe, egy meglökött és lecsengő rugózó test kitérés-idő függvényének Fourier-transzformáltja), inhomogén kiszélesedés esetén pedig jellemzően Gauss-görbe (ami a véletlenszerű zajt jellemzi).



9.2. ábra. Homogén ( $\delta H$ ) és inhomogén ( $\Delta H$ ) kiszélesedés: az egymáshoz képest eltolódott vonalak széles burkolgóörbüje adja a teljes, inhomogén módon kiszélesedett vonalalakot.

## 9.4. Izolált spin klasszikus és kvantummechanikai mozgásegyenlete

A spinek dinamikájának (jelalak, relaxációs idők, stb.) kvantummechanikai számolása többnyire elég nehéz feladat. Azonban gyakran az a helyzet, hogy minden – jó közelítéssel – klasszikusan is számolható. Ennek feltételét röviden meg is fogjuk vizsgálni. A klasszikus mechanika szerint  $\underline{H}$  mágneses térben egy  $\underline{\mu}$  mágneses momentumra  $\underline{M} = \underline{\mu} \times \underline{H}$  forgatónyomaték hat, ami a mágnesset a  $\underline{H}$  tér irányába igyekszik beállítani. Más a helyzet azonban, ha a rendszernek a  $\underline{\mu}$  mágneses momentum mellett  $\underline{J}$  impulzusmomentuma is van és a kettő között a  $\underline{\mu} = \gamma \underline{J}$  összefüggés áll fenn – ami atomi részecskék esetén minden így van. Ekkor a részecske mozgásegyenlete:

$$\frac{d\underline{J}}{dt} = \underline{\mu} \times \underline{H} \Rightarrow \frac{d\underline{\mu}}{dt} = \underline{\mu} \times (\gamma \underline{H}) \quad (9.2)$$

Megjegyzendő, hogy ez tetszőleges időfüggő  $\underline{H}(t)$  esetén is érvényes. A fenti egyenlet megoldására gyakran jó módszer egy forgó koordinátarendszerre való áttérés. Mint az mechanikából ismert, egy  $\underline{A}(t)$  időtől függő vektornak a laboratóriumi (álló) rendszerbeli  $\frac{d\underline{A}}{dt}$  és az  $\underline{\Omega}$  szögsebességgel forgó rendszerbeli  $\frac{\delta \underline{A}}{\delta t}$  deriváltai között a:

$$\frac{d\underline{A}}{dt} = \frac{\delta \underline{A}}{\delta t} + \underline{\Omega} \times \underline{A} \quad (9.3)$$

összefüggés áll fenn. Ezért a forgó rendszerben a mozgásegyenlet:

$$\frac{\delta \underline{\mu}}{\delta t} = \underline{\mu} \times (\gamma \underline{H} + \underline{\Omega}) \quad (9.4)$$

lesz, ami ugyanolyan alakú, mint a nyugvóban, csak a  $\underline{H}_{eff} = \underline{H} + \frac{\underline{\Omega}}{\gamma}$  effektív teret kell helyettesíteni, amely az alkalmazott  $\underline{H}$  tér és egy látszólagos  $\underline{\Omega}/\gamma$  tér összege. Az adott fizikai folyamatot tetszőleges koordinátarendszerben leírhatjuk, a választást kényelmi szempontok vezérlik. Szatikus  $\underline{H}_0$  tér esetén például  $\underline{\Omega}$ -t  $-\gamma \frac{\underline{H}_0}{\delta t}$ -nak érdemes választani, mert ekkor az effektív mágneses tér  $\underline{H}_{eff}$  zérus lesz, tehát  $\frac{\delta \underline{\mu}}{\delta t} = 0$ . Ez a forgó rendszerben álló mágneses momentum tehát a laboratóriumi rendszerben

$$|\omega| = \omega_L = \gamma H_0 \quad (9.5)$$

szögsebességgel precesszál a  $\underline{H}_0$  tér körül. Ezt az  $\omega_L$ -et hívják a spin Larmor-körfrekvenciájának a  $\underline{H}_0$  térben. Megjegyzendő, hogy a precesszió közben a  $\underline{\mu}$ -nek a  $\underline{H}_0$ -lal bezárt szöge, így a mágneses momentum energiája időben változatlan marad.

## 9.5. Szinuszos mágneses tér hatása

A korábbi kvantummechanikai tárgyalásban a rezonanciát egy, a  $\underline{H}_0$  irányára merőleges, lineárisan polarizált, szinuszos  $\underline{H}_1$  térrel hoztuk létre (a további gondolatmenetben tegyük fel, hogy  $\underline{H}_0$  a  $z$  tengely irányába mutat). Nézzük meg, hogy a klasszikus kép szerint mi lesz egy ilyen tér hatása. Mivel ebben a képben egy forgó térrrel könnyebb számolni, ezért az  $x$  tengely mentén rezgő teret bontsuk fel két, az  $xy$  síkban ellenkező irányban forgó tér eredőjeként. A számításokból ki fog derülni, hogy a két komponens közül csak annak van lényeges szerepe, amely a precesszáló mágneses momentummal egyirányban forog, az ellenkező irányban forgó tér hatása elhanyagolható. Ezért a továbbiakban cirkulárisan polarizált:

$$H_{1x} = H_1 \cos \omega t, H_{1y} = H_1 \sin \omega t, H_{1z} = 0 \quad (9.6)$$

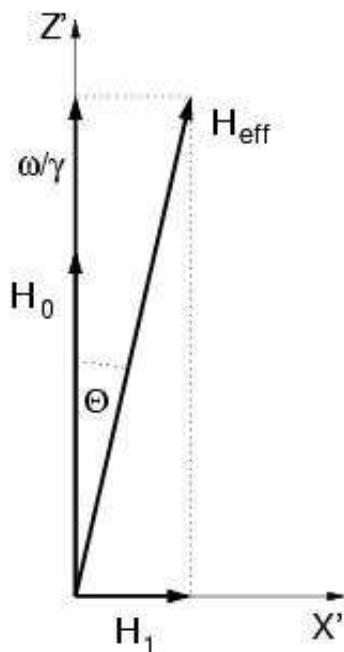
tér hatását fogjuk vizsgálni, különböző  $\omega$  értékek esetén.

Használunk egy olyan koordinátarendszert, ahol  $\underline{H}_1$  időfüggése (forgása) megszűnik. Ez egy  $z$  tengely körül  $\omega$  szögsebességgel forgó rendszer ( $K'$ ) lesz, ahol mind  $\underline{H}_1$ , mind  $\underline{H}_0$  szatikus, viszont a fentieknek megfelelően fellép egy  $z$  irányú,  $\omega/\gamma$  nagyságú látszólagos mágneses tér. Az effektív tér forgó koordinátarendszerbeli ábrája a 3. ábrán látható.

A forgó rendszerben a mágneses momentum mozgása egy, a  $\underline{H}_{eff}$  körüli precesszió lesz, a 4. ábrának megfelelően.

Termikus egyensúly esetén kezdetben a mágneszettség a mágneses tér irányába mutat:  $\underline{\mu} \parallel \underline{H}_0$ . A  $\underline{H}_1$  tér bekapcsolása után, a precesszió miatt a mágneszettség  $\underline{H}_0$ -lal bezárt szöge periódikusan változik  $0^\circ$  és  $2\vartheta$  között, ahol

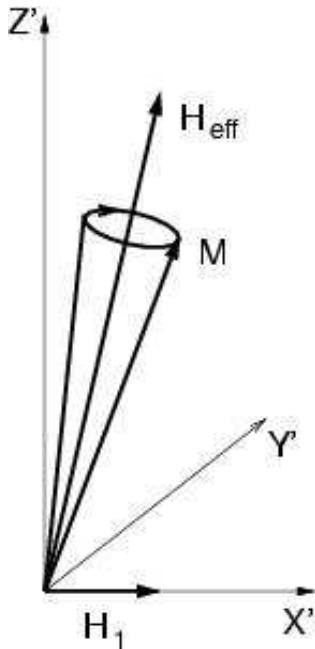
$$\tan \vartheta = \frac{H_1}{H_0 + \frac{\omega}{\gamma}} \quad (9.7)$$



9.3. ábra. Az effektív mágneses tér összetevői a forgó koordinátarendszerben.

Mivel  $H_1 \ll H_0$ , ezért ez a változás minden kicsi lesz, kivéve az  $\omega_L = -\gamma H_0$  Larmor-frekvencia környékét. Pontosan a Larmor-frekvencián  $H_{eff} = H_1$  lesz és a mágnesezettség a forgó rendszerben a  $H_1$  körül precesszál úgy, hogy iránya minden félperiódus alatt a  $H_0$  térrrel párhuzamos állástól azzal ellentétesre változik és vissza. A  $H_1 \ll H_0$  miatt ennek a precessziónak sokkal kisebb a szögsebessége, mint a  $H_1$  forgásának, ezért a laboratóriumi (nyugvó) rendszerben a mágneses momentum mozgását úgy lehet elkövetni, mint egy  $H_0$  körüli gyors forgást, melynek során az  $\mu$  és a  $H_0$  közötti szög lassan változik  $0^\circ$  és  $180^\circ$  között, az 5. ábrának megfelelően.

Ez a klasszikus leírás a rezonancia-frekvenciára ugyanazt az eredményt adja, mint ami az egyszerű kvantummechanikai képből adódott. A kölcsönhatásmentes spinek esetén azonban nem kapunk eredő energiaabszorpciót. A spinek energiája a  $H_0$  mágneses térben periódikusan csökken illetve nő. A helyzet hasonlít az 1.2 fejezetben tárgyalt kvantummechanikai képhez, ahol szintén csak akkor kaptunk tartós energiaelnyelést (ami mérés kivitelezéséhez szükséges), ha figyelembe vettük a spineknek egymással és a környezettel való kölcsönhatását is, mely a hőmérsékleti egyensúlyt beállította.



9.4. ábra. A mágneses momentum precessziója az effektív tér körül a forgó rendszerben.

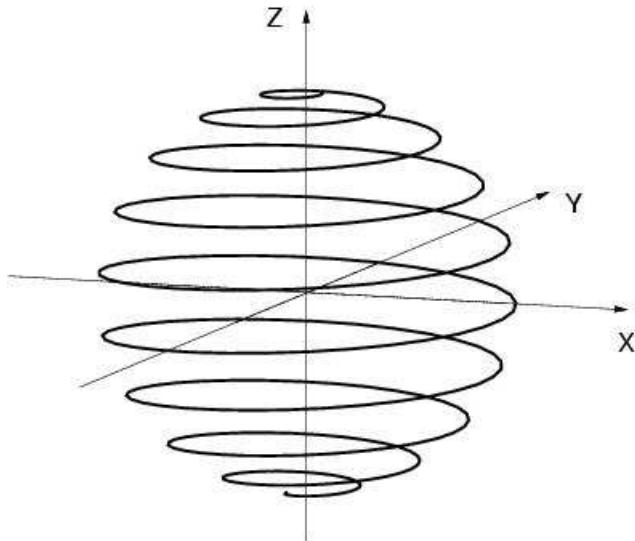
## 9.6. Spin-echo kísérletek

A fentiekben tárgyaltak során, kísérleti szempontból, feltételeztük, hogy folyamatosan gerjesztjük a mintát. Ebben a fejezetben a gyakorlatban fontos spin-echo technikát mutatjuk be, ami lényegénél fogva impulzusüzemű. Kezdetben az anyagminta  $H_0$  sztatikus,  $z$  irányú térben van. A mérés során  $x$  irányú,  $H_1$  amplitúdójú,  $\omega_L = \gamma H_0$  Larmor-frekvenciájú, adott  $t$  hosszúságú gerjesztést adunk a mintára (természetesen a fentiekben használt közelítésekben, azaz  $H_1 \ll H_0$  és  $t \gg \frac{1}{\omega_L}$ ). Adjunk a mintára először egy:

$$t_{90^\circ} = \frac{\pi/2}{\gamma H_1} \quad (9.8)$$

ideig tartó, ún.  $90^\circ$ -os impulzust. Ennek hatására a 3. ábrának megfelelően a mágnesezettség ( minden egyes spin) az  $xy$  síkba fordul és  $\omega_L$  frekvenciával precesszálni kezd. A jelenséget detektálhatjuk egy  $y$  irányú tekercssel, melyben a precesszió feszültséget indukál (lásd 9.4 ábra.)

Az egyes spinek Larmor frekvenciája kicsit különböző az ??? fejezetben tárgyaltaknak megfelelően (karakterisztikusan  $\Delta\omega = \gamma\Delta H_{lok}$  a mágneses tér lokális térbeli fluktuációi miatt). Ez azt okozza, hogy egyes spinek lemaradnak, mások előresietnek (9.7 ábra): az eredő mágnesezettség a kiátlagolódás miatt  $T_2$  időállandóval lecsökken, ennek megfelelően csökken az  $y$  irányú tekercsben mért indukált feszültség.



9.5. ábra. A  $\mu$  végpontjának pályája rezonancia esetén a laboratóriumi rendszerben.

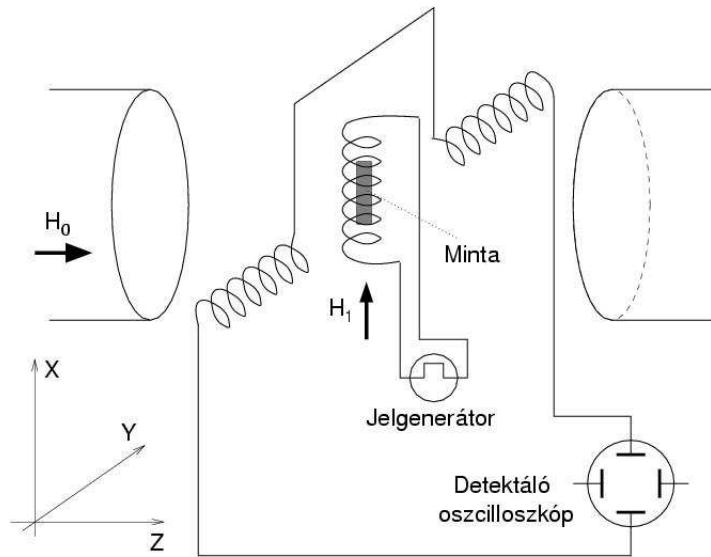
Egy tetszőlegesen választott  $\tau$  időtartam után (ami a  $T_2$  nagyságrendjébe esik, esetleg hosszabb) a mintára egy:

$$t_{180^\circ} = \frac{\pi}{\gamma H_1} \quad (9.9)$$

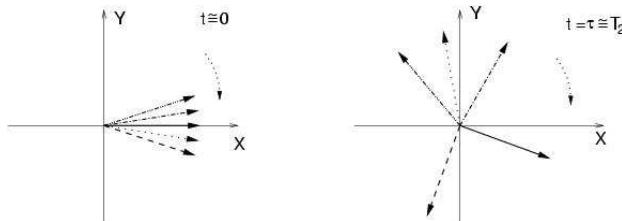
ideig tartó, ún.  $180^\circ$ -os impulzust adva (technikailag ez sokkal rövidebb, mint  $\tau$ ), a spinek az  $x$  tengely körül  $180^\circ$ -kal átfordulnak (a gerjesztő  $H_1$  tér az  $x$  tengely irányában áll). Ennek hatására az  $xy$  síkban forgó spinek közül azok kerülnek előre, amelyek eddig lemaradtak, és azok hátra, amelyek előresiettek (lásd 9.8 ábra.)

Az eddig széttartó spinek tehát újból összetartanak, mivel a lokális mágneses tér időben nem, csak térben fluktuál. A  $\tau$  időtartam eltelte után újból koherensen precesszálnak a spinek: a 9.7 ábrának megfelelő folyamat időben visszafelé zajlik le, a mérőtekercsben ismét nagy eredő mágnesezettséget kapunk. A gerjesztő impulzusok és a mért jelek idődiagramja 9.10 ábrán látható.

A spin-echo elnevezés onnan adódik, hogy a mintára  $t=0$  időben adott gerjesztés a  $\tau$ -val későbbi jelen minthegy „visszaverődve”,  $2\tau$ -kor újra megfigyelhető jelet, „visszhangot” ad. A folyamat ismételhető: újabb  $180^\circ$ -os impulzust kiadva a  $3\tau$  illetve  $5\tau$  időpontokban, visszhangjeleket láthatunk  $4\tau$  illetve  $6\tau$  pillanatokban is. Ez utóbbi jelek amplitúdója a relaxációs folyamatok miatt ( $T_1$ ) egyre kisebb lesz. Ezen kísérleti módszerrel közvetlenül kimérhető a  $T_2$  relaxációs idő.



9.6. ábra. A spin-echo kísérleti berendezés felépítése.



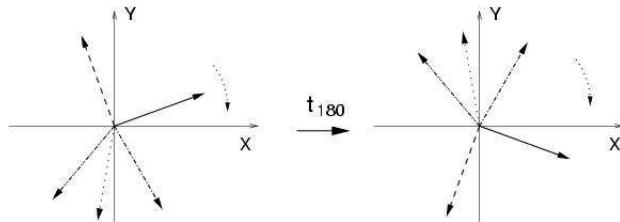
9.7. ábra. A mágneses momentumok  $xy$  síkba eső vetületének szétterülése (a  $z$  tengely az ábra síkjára merőleges, azaz a spinek az ábra síkjában forognak.)

## 9.7. Nagyfelbontású impulzus-üzemű berendezések elvi felépítése

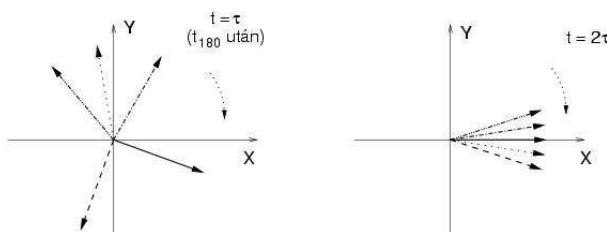
A labormérés során egy egyszerű, folyamatos működésű berendezést használunk, ami azon alapszik, hogy a rezonancia során a minta energiát nyel el a gerjesztő térből. Ennek több problémája is van:

- A gerjesztőfrekvenciát nagyon nagy stabilitással, lassan kell változtatni, ami technikailag nehézkes. Előnyösebb egy állandó frekvencia használata.
- Csak kis gerjesztő teljesítmény használható, mert a minta könnyen telítésbe megy.
- Nincs egyszerű lehetőség a jel / zaj viszony javítására.

Az utóbbi két ok miatt a ritkán előforduló, vagy nehezen gerjeszthető atommagok mérése szinte lehetetlennek válik, mert a mérő jel egyszerűen nem emelkedik ki a



9.8. ábra. A szétterült mágneses momentumok a  $180^\circ$ -os impulzus előtt és után. A  $180^\circ$ -os impulzus az  $x$  tengely körül forgatta el a spineket, tükrözve az addigi elrendezést.

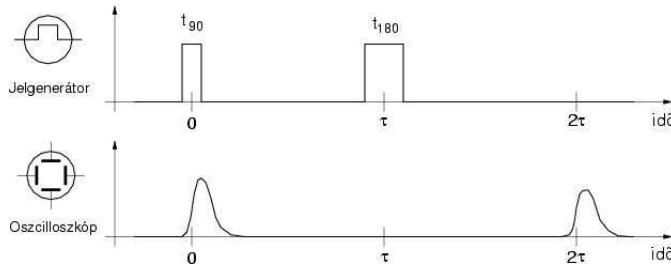


9.9. ábra. A szétterült spinek a tükrözés ( $180$  fokos impulzus) után újból összetartanak, és 9.7 ábra széttartása időben visszafele játszódik le.

zajból.

A modern mérőberendezések impulzusüzeműek: ezzel mindenkor fenti problémát kiküszöbölik. Az ipari, orvosi, illetve magas szintű kutatási alkalmazásokban ezek mára teljesen kiszorították a folyamatos üzemű berendezéseket.

Az impulzusüzemű mérés során először egy nagy teljesítményű (néhány kW), rövid ideig tartó (néhány tíz  $\mu s$ ), a Larmor-frekvencia közelében levő impulzust adunk a mintára. Rezgéstanból ismert, hogy egy ilyen impulzus frekvenciaspektruma széles (szélessége az impulzus időtartamának reciproka), azaz tekinthetjük úgy, hogy a teljes mérni kívánt frekvenciatartományt, a minta összes, egymáshoz közeli rezonancia-frekvenciáját egyszerre gerjesztjük. A detektálás során a mintában keletkezett mágnesezettség időfüggését mérjük, ami természetesen  $T_1$  időállandóval lecseng. A mágnesezettség időfüggése a minta rezonanciaspektrum-szerkezetének Fourier-transzformáltja (mivel koherensen gerjesztettük a teljes vonalrendszert), azaz a mért mágnesezettséget Fourier-transzformálva megkapjuk a rezonanciaspektrumot. A mérés teljes ideje legfeljebb másodperc nagyságrendű: sok jelet összeadva, a jel / zaj viszony jelentősen javítható.



9.10. ábra. A kiadott gerjesztő impulzusok és a „visszavert” jelek.

## 9.8. A magmágneses rezonancia vegyészeti és orvosi alkalmazásai

Egy hidrogént tartalmazó molekula szerkezetéről sok információt nyerhetünk a proton magmágneses rezonancia-spektrumának meghatározásából. A különböző kötésekben, molekulacsoportokban illetve atomok közelében található protonok különböző lokális mágneses teret éreznek, ennek megfelelően különböző frekvenciákon rezonálnak. Ez jellemző helyen található vonalak létrejöttét okozza. Emellett a protonok – a vegyértékelektronokon keresztül – egymással is kölcsönhatnak. Attól függően, hogy ez a kölcsönhatás növeli vagy csökkenti a lokális mágneses teret (ez utóbbit pedig a spinék beállása határozza meg), a vonalak tovább hasadnak, multipletteket hozva létre. A spektrum egyszerű mérésén kívül finomítható az eljárás azzal, hogy egyszerre többféle gerjesztőfrekvenciát használunk, egy-egy vonalat telítésbe vive. Így az ezen csoport által felhasított más vonalak felhasadása megszűnik, és az összetartozó multiplettek megkereshetők. A spektrum teljes kiértékelésével legtöbbször még bonyolult molekulák szerkezete is feltérképezhető, általában komplex vizsgálatok részeként.

A proton mellett néhány további atommag is jól használható molekulászerkezet meghatározásra: ilyen a deuteron, a fluor, a foszfor és a  $^{13}\text{C}$ . Ez utóbbi különösen fontos a szerves molekulák vizsgálatánál.

A mérési módszerek és a számítógépes adatfeldolgozás fejlődésének eredményeképpen a mag-mágneses rezonancia az orvosi diagnosztika egyik leghatékonyabb eszközévé vált. A „mérés” során a páciens egy szolenoid által létrehozott közel homogén mágneses térben foglal helyet. A tér inhomogenitásának nagyon pontosan meghatározott változtatásával a test belséjének különböző síkfelületein hoznak létre rezonanciát (az a tartomány, ahol a mágneses tér nagysága, és ennek megfelelően a rezonanciafrekvencia megegyezik a gerjesztéssel, minden egy síkfelület). A mérést nagyon sokszor, különböző állású síkokra elvégezve, a test három dimenziós elnyelési térképe meghatározható, így, akárcsak egy röntgen-képnél, láthatóvá válnak az egyes szervek illetve azok esetleges elváltozásai. A vizsgálati módszer nagy előnye, hogy nagyon pontos képet ad mindenféle

roncsolás (sugárzási károsodás) nélkül.

## 9.9. A proton-rezonancia mérése a laboratóriumi műszerrel

A labormérés célja a mag-mágneses rezonancia jelenségének demonstrációja, az ehhez kapcsolódó alapjelenségek vizsgálata és mérések elvégzése. A berendezés felépítése követi a "demonstráció" filozófiáját: a gyári, nagy felbontású műszerekkel ellentétben a rendszer egyszerű alapelemekből áll, melyek így részleteiben áttekinthetők és a rendszer működése ennek révén megérthető.

### 9.9.1. A mérőműszer rövid leírása

A rezonancia homogén mágneses teret igényel, amit egy többezer menetes, nagy méretű vasmagos tekercssel hozunk létre, 0,5 - 2 amperes egyenáramot átfolyatva rajta. Azért, hogy a rezonancia könnyebben észrevehető legyen, ezt az egyenáramot, és ezáltal a mágneses teret, moduláljuk: 25 Hz-es frekvenciával a mágneses teret értékenek egy-két százalékával, szinuszos időfüggéssel változtatjuk. A rezonanciajelenség miatt fellépő abszorbció mérésére ugyanazt a tekercset használjuk, mint amivel magát a rádiófrekvenciás gerjesztést létrehozzuk. A tekercs oszcillátorkapcsolásba van kötve, ezen oszcillátor amplitúdójának csökkenése jelzi az abszorbciót. A rezonanciát oszcilloszkópon jelenítjük meg: a vízszintes tengelyen a homogén mágneses tér modulációját, a függőleges tengelyen pedig az oszcillátor által mért abszorbciót használjuk az elektronsugár eltérítésére. Amikor a homogén mágneses tér éppen eléri a rezonanciát (ezt az oszcillátor időben állandó frekvenciája határozza meg), az abszorbciós csúcs megjelenik az oszcilloszkópon. A mérésnél kétféle mintát használunk: protonrezonanciához rézgálicccal, mint paramágneses sóval kevert vizet, illetve fluor-rezonancia bemutatásához teflon mintát.

### 9.9.2. A berendezés bekapcsolása

- Kapcsoljuk be a rádiófrekvenciás oszcillátort – a hozzáartozó hálózati adapter bedugásával. Néhány másodperc múlva a műszer elején levő (egyetlen) mutató kilendül, a jelzett normál értékre. Ezen a műszeren továbbiakban csak a gerjesztési frekvenciát kell változtatni, a doboz oldalán található koronggal.
- Következő lépés az elektromágnes bekapcsolása. Bekapcsolás előtt győződjünk meg, hogy az áramszabályzó (a tápegység elején található csavarógomb) a legkisebb áramhoz tartozó állásban van. Ezután kapcsoljuk be az árammérő multimétert (közel nullát kell mutasson, természetesen), majd kapcsoljuk be az elektromágnes tápegységét, a doboz hátulján található kapcsolóval! Ellenőrizzük, hogy

az áramszabályzó forgatógomb eltekerésével áram kezd folyni a tekercsen, amit az árammérő mutat!

- Kapcsoljuk be a homogén mágneses tér modulációjára szolgáló generátort, a doboz hátulján található kapcsológombbal. Bekapcsolás után nyomjuk meg a "Reset" gombot, ami után stabilan kialakult rezgést a frekvencia (bal, 25 Hz) és feszültség (jobb, 12-15 V) kijelzők mutatnak.
- Kapcsoljuk be az oszcilloszkópot, a piros bekapcsoló gombbal! Ha eddig minden rendben van, akkor az oszcilloszkópon bemelegedés után egy vízszintes, enyhén zajos jelnek kell megjelennie.
- Helyezzük be a víz mintát (enyhén kékes árnyalatú üvegampulla) az oszcillátor tekercsébe! A tekercsnek pontosan az elektromágnes pofái között középen kell lennie, a mintának pedig a gerjesztő tekercsben, teljesen betolva.
- Keressük meg a rezonanciát! Állítsunk be az oszcillátoron a frekveciaállító gombbal körülbelül 6 MHz frekvenciát (a gombon levő skáláról nagyjából leolvasható az érték)! Növeljük az áramot lassan körülbelül 1.5 Amperig az elektromágnesen! Az abszorpciós csúcsnak 1.3 A környékén át kell vonulnia az oszcilloszkóp képernyőjén.
- Kapcsoljuk be az oszcillátor (rádió)frekvenciájának mérésére szolgáló jelgenerátort a műszer hátulján található gombbal!
- A mágneses tér mérésére szolgáló ballisztikus galvanométert csatlakoztassuk a házilozati feszültségbe. Ez utóbbi kijelzése tükrös rendszerű, amit fénycsíkként kell látnunk a műszer számlapján. (A fénycsík közepén van egy sötét vonal, az jelzi majd a mért értéket.)

### 9.9.3. A mérés elve, elemei

A mérés során ellenőrizni szeretnénk a rezonanciajelenséggel kapcsolatos néhány alapvető várakozást (mondhatni, egyszerűbb elméleti jóslatot). A rezonancia a gerjesztő frekvenciához, illetve a mágneses térhez kapcsolódik, ezeket a mennyiségeket tehát meg kell mérnünk.

Az oszcillátor frekvenciájának mérését úgy végezzük, hogy összehasonlítjuk a jelgenerátor által keltett jel ismert frekvenciájával: kölcsönvesszük a rádiótechnikának azt az igen hatékony ötletét, hogy két közeli rádiófrekveciás jel összege jól mérhető, kisfrekvențiás lebegést kelt. A jelgenerátor jele egy "antennán", egy rövid szabad drónon keresztül csatolódik az oszcillátor jeléhez.

A jelgenerátor frekveciáját a kijelzőn olvashatjuk le, MHz egységben. Értékét az "up" illetve "down" gombokkal állíthatjuk durva lépésekben, illetve a "fine" gombbal finoman. Frekvenciamérés kezdésekor állítsuk a rezgésamplitúdót a legnagyobb értékre!

Változtassuk durva lépésekkel a frekvenciát, és keressük meg azt a pillanatot, mikor az oszcilloszkópon (villanásszerűen) megjelenik a lebegés. A finomállítóval keressük meg a lebegést pontosabban - ekkor a nagy intenzitás miatt a jelgenerátor amplitúdóját csökkentsük (a művelet egy kis gyakorlatot igényel – probléma esetén a laborvezető segítséget nyújt.)

A mágneses teret a ballisztikus galvanométerrel mérjük, egy apró mérőtekercsben indukálódott feszültségen keresztül. A Maxwell-törvények alapján egy tekercsben indukálódott feszültség időben vett integrálja megegyezik a tekercs által körülött mágneses fluxussal; ha a tekercsnek ohmikus ellenállása van, akkor az arányosság az áram időbeli integráljára is igaz. A galvanométer, nevének megfelelően, ez utóbbit, az átáramlott elektromos töltést méri, az értéket pedig a fénycsík kilendülésével mutatja. A mérést úgy végezzük, hogy a próbatekercset behelyezzük az elektromágnes pofái közé, majd mikor a kijelző lengése lecsillapodott, kirántjuk. A maximális kilendülés értékéből meghatározható a mágneses tér nagysága, a 3,025 mT/osztás (korábban meghatározott kalibrációs konstans) figyelembevételével.

#### 9.9.4. Mérési feladatok

1. feladat. Protonrezonancia mérése. 12-14 pontban mérjük meg a protonminta rezonanciafrekvenciáját és az ehhez tartozó mágneses teret, nagyjából egyenletesen szétosztva az oszcillátor által átfogott teljes frekvenciatartományban (3.5 MHz – 8 MHz). Igazoljuk a lineáris összefüggést! Határozzuk meg a proton g-faktorát!

2. feladat. Fluor-rezonancia összehasonlító mérése. 3-4 mérési pontban határozzuk meg a fluor és proton g faktorának arányát! A mérést tehát úgy végezzük, hogy a mágneses teret állandónak tartva, mérjük a proton és a fluor rezonanciájához tartozó frekvenciákat, ami által az arányból kiesik a mágneses tér hibája. A fluor *g*-faktora 5-10 %-kal kisebb a protonnál, ez segít ez utóbbi anyag gyengébb rezonanciájának megtalálásában.

3. feladat. Részletezzük a mérés során előforduló szisztematikus mérési hibák forrásait, azok becsült értékét és a becslés (vagy meghatározás) módszerét! Cél természetesen a főbb hibaforrások felkutatása és meghatározása, ezért ha valamelyik hibaforrás elhangolható, akkor ennek rövid indoklása elegendő. Fontos viszont, hogy az esetlegesen lényeges hibaforrásokat (mágneses tér-, frekvenciamérés, oszcillátor frekvenciastabilitása, leolvasási hibák, stb.) pontosan, esetleg több módszerrel becsüljük, és meghatározzuk hatásukat a mérési eredményekre (például a g faktorokra). Ez a kérdéskör azért szerepel külön feladatként, mert a mérési összeállítás átláthatósága és egyszerűsége miatt az összes hibaforrás a mérés ideje alatt megkereshető.

4. feladat. A rezonanciajelenség akkor figyelhető meg jól, ha a mágneses tér homogén: az inhomogenitás kiszélesíti a csúcsot, csökkenti amplitúdóját (és ezzel rontja a jel/zaj viszonyt). Mérjük meg, vagy adjunk felső becslést arra, hogy a berendezésben használt mágneses tér mennyire inhomogén, például mekkora a mágneses tér eltérése a

minta szélén az átlagtól, vagy 1 cm-re a mágnes közepétől (a kényelmes definíció szabadon választható, lényegesebb a reprodukálhatóság és a pontosan leírt/végrehajtott mérési eljárás). Használunk két módszert: a becslést közvetlenül, a minta középtől való elmozdulásával, illetve a csúcs látható szélességből is meghatározhatjuk! Írjuk le pontosan, hogy az oszcilloszkópon megjelenő jelhez hogyan viszonyítunk, azaz például az oszcilloszkóp ernyójének egy osztásához tartozó frekvenciakülönbséget hogy határozzuk meg!

### 9.9.5. Jellemző problémák, hibalehetőségek

Néhány tipikus probléma gyakran előfordul a mérés során. Ezekre, illetve néhány, esetlegesen veszélyforrást rejtő hibaforrásra téruink ki az alábbiakban.

- Az elektromágnes áramkörét SEMMILYEN KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT ne szakítsuk meg, illetve ügyeljünk arra, hogy ez figyelmetlenségből se történjen meg! Az elektromágnesnek nagyon nagy induktivitása van, az áramkör megszakításával keletkező feszültséglökés áramütést vagy a tápegység tönkremenetelét eredményezheti!
- A minta néha kicsúszik az oszillátor gerjesztőtekercséből. Ezt ellenőrizzük időnként.
- Frekvenciaméréskor a jelgenerátor amplitúdóját csavarjuk fel! Bosszantó lehet, ha a frekvenciamérés lebegését azért nem találjuk, mert nem ad jelet a jelgenerátor. A rezonanciajel méréskor az amplitúdot csökkentsük le, hogy ne okozzon felesleges zajt!
- Kisebb frekvenciákon, 4.5 MHz alatt a jel gyengülni kezd, aminek oka a gerjesztőtekercs hatásfokának csökkenése. Ebben a tartományban csak a proton rezonanciaja látszik. A csúcs megtalálható az egész tartományban, a legkisebb (3.5 MHz) frekvenciáig, itt kellő figyelemmel végezzük a mérést. A frekvenciamérés is kényelmetlenné válik ebben a tartományban (az "antenna" egyre gyengébb hatásfoka a bűnös). Tény, hogy a mérés elvégezhető itt is, ne adjuk fel a keresgélést. Segít, ha kézzel valaki megfogja a jelgenerátor kimenetét, az "antenna" szerepét eljátszva.
- A gerjesztőtekercs minden pontosan középen legyen a mágnespofák között, elsősorban a homogén mágneses tér irányában. Ez fontos a mérés reprodukálhatóságához; a mágneses fém anyagának és a tekercsnek a kapacitív csatolása frekvenciaeltolódást, ezzel a csúcs elmozdulását okozhatja (ez utóbbi probléma felmerül a homogenitásmérésnél is).

### **9.9.6. A felkészültséget ellenőrző kérdések**

1. Mi a mag-mágneses rezonancia-frekvencia mérési módszere?
2. Mi a mágneses tér meghatározásának mérési elve és módszere?
3. Mi a proton ill. mag rezonancia-frekvenciája és a mágneses tér közötti összefüggés?
4. Mik a homogén mágneses tér létrehozásának feltételei, módszerei, technikai nehézségei és veszélyei?
5. Milyen feltételek kellenek ahhoz, hogy a rezonancia-jelenség létrejöjjön, és azt megfigyelhessük?
6. Hogyan történik a  $g$ -faktor meghatározása, és az a magok milyen tulajdonságát jellemzi?
7. Mi az atommag és az elektron rezonanciafrekvenciája közötti összefüggés az állandó mágneses térben?
8. A frekvencia és a mágneses tér milyen tartományba esik a rezonancia jelenség létrejötte?
9. Hogyan becsülhetjük meg a különböző hibák nagyságát (mérési, leolvasási, statisztikai, mérőművi...)? Melyek a fontos és a lényegtelen hibaforrások a  $g$ -faktor mérésénél?
10. Melyek a  $g$ -faktorok arányának mérésénél lényeges mérési hibaforrások?
11. Melyek azok a kábelcsatlakozások a mérésben, amelyeket semmiképp sem szabad megbontani?

# Irodalomjegyzék

- [1] J. Keeler (2005). Understanding NMR Spectroscopy. John Wiley & Sons. ISBN 0-470-01786-4.

# 10. fejezet

## MAGSPEKTROSZKÓPIAI VIZSGÁLATOK

(Deák Ferenc)

### 10.1. Bevezetés

A magfizikai kutatások, az alkalmazott magfizika és izotópteknika egyik leggyakrabban előforduló feladata radioaktív sugárzások, elsősorban gamma és béta részecskék energia eloszlásának kísérleti meghatározása. Igen sok esetben ugyanis az aktív magokból kibocsátott részecskék energiája, illetve energia eloszlása (energiaspektruma) hordozza a kísérletező számára fontos információt.

Radioaktív sugárzások energia eloszlásának mérésére több különböző elven működő detektortípust dolgoztak ki, melyek tényleges felépítésükben természetesen figyelembe veszik, hogy a vizsgálni kívánt sugárzás milyen tulajdonságú részecskékből áll. Így a sugárzás és a detektor anyaga közötti eltérő kölcsönhatásnak megfelelően más és más detektorokat kell alkalmazni az alfa, béta vagy gamma sugárzások mérése esetén. Azonban még egy sugárzásfajta esetén lényeges különbség lehet az alkalmazható detektorok között aszerint, hogy alacsony, vagy nagyenergiájú sugárzást vizsgálunk.

Ebben a mérésben a gamma- és béta-spektroszkópia gyakorlatának alapjaival ismerkedünk meg. Mind a gamma, mind a béta-spektroszkópiai mérésekben energia szelektív számlálótípust, szcintillációs számlálót és félvezető detektort alkalmazunk. A mérési feladatok a szcintillációs detektorokkal történő energia-eloszlás mérés gyakorlatának bemutatását, és a felvett gamma és béta spektrumok kiértékelésének terén való tapasztaltszerzést tüzik ki célul.

A detektorok működésének és az egyes típusok felépítésének tárgyalásánál a „Magfizikai Laboratóriumot” megelőző „Magtechnika” előadás részleteiben foglalkozik.

## 10.2. A szcintillációs számlálók

Ismételjük át röviden a szcintillációs mérőfejekre vonatkozó legalapvetőbb ismereteket!

A szcintillációs detektorok fő részei a szcintillátor, a fotoelektron sokszorozó, az erősítő és a jelfeldolgozó (analizátor) rendszer. A szcintillátorból (más néven foszforból) a vizsgálandó sugárzás fénykvantumokat vált ki. A fotonok átlagos energiája 3 eV körül, tehát a látható fénytartományban van. A fotonok száma, azaz a fényfelvillanás erőssége pedig a detektorban leadott energiával arányos. A szcintilláló anyagot reflektáló felületekkel veszik körül, hogy a keletkező fotonok lehetőleg minél nagyobb része a szcintillátorhoz fényillesztéssel csatlakozó fotoelektron sokszorozó fotokatódjára jusson. A fotokatódon a fotonok kb. 10% hatásfokkal fotoelektronokat keltenek. A fotoelektron sokszorozó csőben elhelyezett elektródarendszer (dinódák) másodlagos elektronok kibocsátásával több lépésben megsokszorozza a fotoelektronok számát. A fotoelektron- sokszorozó anódjára áramimpulzus a sokszorozó elektródákra kapcsolt gyorsító feszültségek meghatározott tartományában arányos a fotokatódon keltett fotoelektronok számával. A szokásos szcintillációs detektorokban 1-2 V-os feszültség impulzusok kényelmesen előállíthatóak a detektor kimenetén. Ez általában  $10^6$  -  $10^8$ -szoros erősítésnek felel meg. A jelek legtöbbször további erősítés és jelformálás után kerülnek a jelfeldolgozó rendszerbe, mely a jelek nagysága szerinti válogatást végzi.

A különböző célokra kifejlesztett szcintillációs detektorok egymástól általában az alkalmazott szcintillátor anyagában és méreteiben térnak el. A kis áthatoló képességű töltött részecske sugarakhoz (alfa, béta sugárzás stb.) vékony, kis rendszámú elemekből álló szcintillátorokat használunk, míg a nagy áthatoló képességű gamma-kvantumok detektálására (a hatásfok növelése érdekében) lehetőleg nagyméretű nagy rendszámú elemekből álló szcintillátorokat alkalmazunk.

## 10.3. Gamma spektroszkópiai mérések

A gamma kvantumok közvetlenül nem hoznak létre felvillanásokat a szcintillátorban. A szcintilláló anyag és a gamma sugárzás kölcsönhatása során először nagyenergiájú elektronok keletkeznek, melyek leféleződése kiváltja azt a jelenségsort, mely a szcintillizációhoz vezet. A szcintillizáció során keletkezett fotonok száma a gamma fotonok kölcsönhatási módjával vannak kapcsolatban, ugyanis a (semleges) gamma fotonok több módon átadhatják energiájukat (vagy annak egy részét) elektronoknak. Így a detektor jeleiből is csak áttételesen következtethetünk az eredeti sugárzás energia eloszlására. A gamma fotonok és az anyag (így a szcintillációs kristály) kölcsönhatásának három módja lehetséges:

- a photoeffektus, melynek során a gamma kvantum energiáját egy lépésben átadja egy erősen kötött (általában K héjon levő) elektronnak.
- a Compton-effektus az atomok külső héjában levő elektronok és a gamma kvantumok

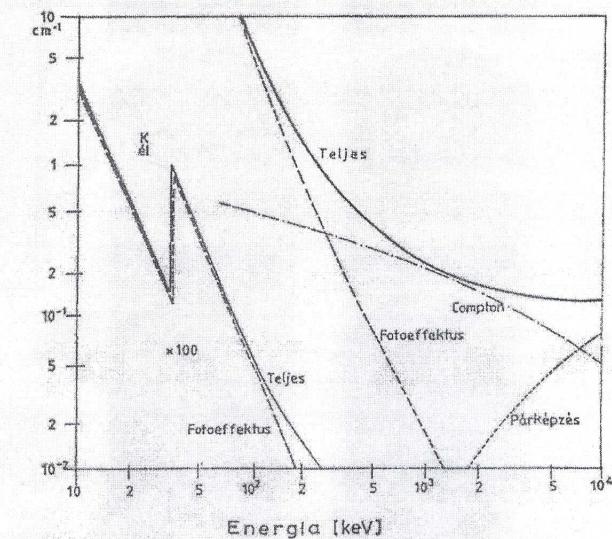
ütközési kölcsönhatása. A szóródási esemény során a gamma kvantum energiájának és impulzusának egy részét átadja a vele kölcsönhatásba lépő elektronnak. Ez az ütközés hasonló két különböző nyugalmi tömegű részecske rugalmas ütközéséhez, de az eseményt relativisztikusan kell tárgyalni.

- a párkeltés. 1.022 MeV feletti gamma energiák esetén az gamma fotonok az atommagok elektromágneses terével való kölcsönhatásakor megsemmisülhetnek. A folyamat során két töltött részecske, egy elektron-pozitron pár keletkezik az energia és impulzus megmaradásnak megfelelő kinetikus energiákkal. A két töltött részecske kölcsönhatva a szcintillátor anyagával 3 eV energiájú látható fotonokat hoz létre. Ez megfelel  $E_{gamma} - 1.022 \text{ MeV}$  energiának. Miután azonban a pozitron anti-részecske, egy elektronnal találkozva a két részecske megsemmisül, és két (nagyon kis valószínűséggel több) gamma foton formájában szétsugárzódik. Nagy szcintillátor esetében e gamma fotonok közül mindenkorral vagy egyik fotoeffektust szeved – így, ha  $E$  a teljes energia, akkor  $E$ ,  $(E - 511) \text{ keV}$  vagy a  $(E - 1022) \text{ keV}$  a szcintillátorban marad. Ez az effektus 1.4 MeV-nél magasabb energiánál válik dominánssá.

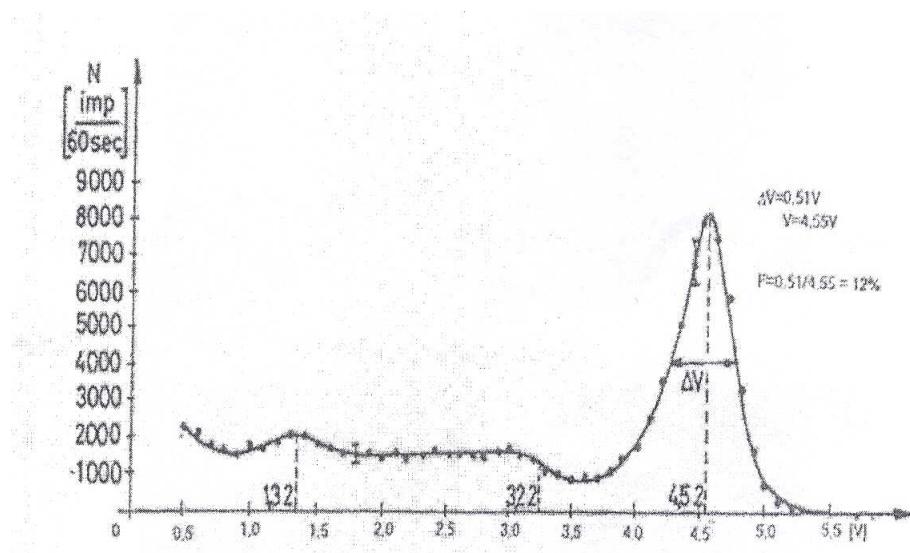
A fotoeffektus során keltett elektron kinetikus energiája a kilökött elektron kötési energiájával kisebb, mint a gamma kvantumé. Nagyméretű szcintilláló kristályban az elektron kilökését követő röntgensugárzás nagy valószínűséggel még a kristályon belül újabb fotoeffektussal átadja energiáját egy másik elektronnak. Ez az első elektronnal gyakorlatilag egyidejűleg szintén felvillanást kelt. A felvillanások száma a gamma foton teljes energiájával arányos fotoeffektus esetén, valamint nagy valószínűséggel párkeltés esetén is. A fotoeffektus valószínűsége a rendszám ötödik hatványával arányos. Ez oka annak, hogy a gamma sugárzás detektálásához a kiváló szcintillációs tulajdonságokkal rendelkező, ugyanakkor nagyrendszámú elemeket is tartalmazó NaI(Tl) kristályokat alkalmazzák. A NaI(Tl) kristály abszorpciós együtthatóit a különböző kölcsönhatásokra és ezek eredőjére a gamma energiafüggvényében az 10.1. ábrán mutatjuk be.

A 10.2. ábrán egy monoenergetikus gamma sugárzás NaI(Tl) detektorral felvett tipikus jelspektrumát ábrázoljuk. A sugárzást cézium-137 izotóp bocsátotta ki (bomlássémáját lásd a 10.3. ábrán). A préparátum 662 keV energiájú gamma kvantumai a kölcsönhatás Compton szórás és fotoeffektus jellegének megfelelően hozták létre az ábrán látható spektrumot.

A legnagyobb amplitúdójú jelek felől a legkisebb felé haladva először a fotocsúcsot (helyesebben a teljes energiájú csúcsot) láthatjuk. A fotonok tényleges energiája jól meghatározott, de a statisztikus folyamatok miatt a mért félérték szélesség (a félérték szélesség a csúcs maximum felénél mért csúcossal) már 12% körüli. Bal felé a következő szaggatott vonal a 180 fokos Compton szórásra tartozó maximális kinetikus energiájú elektronok által keltett jelek helyét mutatja. A 180 foknál kisebb Compton szórásra szögközött tartozó események egy téglalap szerű részen vannak a  $0.5 \rightarrow 32.2\text{V}$  amplitúdójú részen. A kisebb energiákon még két csúcsszerű szerkezet jelentkezhet a spektrumban. A nagyobb amplitúdójú az úgynevezett visszaszórási csúcs. Ezt a csúcsot azok a gamma



10.1. ábra. Fotoeffektus, Compton szórás, párkeltés valószínűsége(a 10-200 keV tartományban 100-as szorzó van)



10.2. ábra. A Cs-137 spektruma

fotonok keltik fotoeffektussal, melyek kölcsönhatás nélkül áthaladtak a szcintillátoron, majd a környező anyagokon Compton szórást szenvedve visszajutnak a detektorba, ott

fotoeffektussal detektálódnak. Könnyen belátható, hogy a visszaszórási csúcshoz és a Compton élhez tartozó energiák összege nagyjából a fotocsúcs energiáját adja ki. Végül a visszaszórási csúcs alatt esetleg megjelenő csúcs a Cs-137 izotóp belső konverziójá miatt fellépő karakterisztikus röntgensugárzásnak felel meg.

## 10.4. Mérési feladatok a gamma spektroszkópiához

### 10.4.1. Ellenőrzés

A méréseket egy NaI(Tl) mérőfejjel ellátott számítógéphez csatolt analizátorral végezzük. Az analizátor feladata a bejövő impulzusok nagyság szerinti osztályozása. Esetünkben lehetőség van  $2^8, 2^9, \dots, 2^{13}$  csatorna szerinti osztályozásra. Az 1024 ... 8192 csatornát inkább a sokkal jobb felbontású félvezető detektoroknál alkalmazzuk, szcintillációs detektoroknál általában elegendő a 256 – 512 csatorna is. Először a mérőberendezés ellenőrzését végezzük el. Az energia spektrumok felvételénél fontos annak eldöntése, hogy a berendezés megfelelően stabil-e. Különösen zavaró hibákat okozhat például az elektronosokszorozóra adott nagyfeszültség ingadozása, ami a jelek nagyságát akár nagymértékben is megváltoztathatja. Ugyanakkor a berendezés hibás voltának eldöntése nem mindenkor egyszerű feladat, hiszen lehetséges, hogy látszólag minden rendben van, csak a beütésszámok a statisztikus hibákon túlmenően ingadoznak. (Nem túl nagy terhelés esetén az egyes csatornákba eső beütésszámok Poisson eloszlást követnek.) Ha ugyanazt sokszor megmérjük egyforma időkig, akkor az egyes mérések a statisztikus szórásban belül ugyanarra az eredményre kell vezessék. Esetünkben az alkalmazott izotópok felezési ideje több év, azaz a labormérés ideje alatt konstansnak tekinthető. A beállított számlálóval  $p = 15 - 20$  darab azonos idejű (10-20 másodperces) mérést végzünk ( $n_i$ ). Ezek átlaga:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i}{p} \quad (10.1)$$

ahol  $p$  a mérések száma. A mérések relatív szórásnégyzete.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - \bar{n})^2}{p-1} \quad (10.2)$$

Csak statisztikus okokból fellépő ingadozás van, ha

$$\frac{s^2 - \bar{n}}{\bar{n}} = \sqrt{\frac{2}{p-1}} \quad (10.3)$$

Képezzük a

$$K = \frac{s^2 - \bar{n}}{\bar{n} \sqrt{\frac{2}{p-1}}} \quad (10.4)$$

mennyiséget! Jó készüléknél nagyon valószínűtlen, hogy  $K$  nagyobb legyen 3-nál, sőt a készülék akkor is gyanús, több mérési sorozatból képzett  $K$  értékek közül több, mint 10 közül egy nagyobb, mint 2.

#### 10.4.2. Kalibráció és mérés

Vegyük fel Co-60, Na22 és Cs137 spektrumait.

Energiák (ezt ellenőrizhetjük a 1.1, 1.2 és 1.3 ábrákon a bomlássémák alapján):

Cs-137: 662 keV

Na-22 : 511 keV és 1275 keV

Co-60 : 1173 keV és 1333 keV

Hatórozzuk meg a csúcsok helyét. Feltételezve, hogy a rendszer lineáris, illesszünk egyenest a Energia(Csatornaszám) diagram mért öt pontjára. Ezután egy ismeretlennek tekinthető mintát odatéve egy 10 perces méréssel határozzuk meg az energia kalibráció segítségével a mintából kijövő gamma fotonok energiáját.

A mért spektrumok ábráit és az Energia(Csatornaszám) összefüggést a mért pontokkal együtt ábrázoljuk a jegyzőkönyvben!

## 10.5. Béta spektroszkópiai mérések

### 10.5.1. Elméleti tárgyalás

A gyenge kölcsönhatással alacsonyabb energiájú állapotba jutó atommagok bomlásának három típusát különböztetjük meg: a negatív béta bomlást, a pozitív béta bomlást és az elektronbefogást. Az első esetben az atommagból egy elektron és egy antineutrino, a második esetben egy pozitron és egy neutrino lép ki. Az elektronbefogásnál a gerjesztett atommag a K héjról befog egy elektronról, miközben egy neutrino bocsát ki.

A pozitív és negatív bétabomlás során az atommagot elhagyó pozitronok illetve elektronok energiaeloszlása folytonos, mivel a kvantumátmenet energiája közöttük és az őket kísérő netrinók (antineutrino) között oszlik meg. Az energiaeloszlást a következő formulával adhatjuk meg:

$$N^\pm(E) = Kp(E + m_0c^2)(E_m - E)^2 F^\pm(Z, E) S_n(E) \quad (10.5)$$

Itt az  $N^\pm(E)$  a mért energiaeloszlás pozitronok (+), illetve elektronok (-) esetében,  $p$  a részecske impulzusa,  $E$  a kinetikus energia,  $E_m$  a kvantumátmenet teljes energiája,  $m_0c^2$  pedig az elektron nyugalmi energiája. A formulában szereplő  $F^\pm(Z, E)$  Fermi-függvény a  $Ze$  töltésű atommag Coulomb hatását írja le az  $E$  energiával kirepülő részecskére.  $S_n(E)$  a béta átmenet tiltottságát figyelembe vevő korrekciós függvény, ahol  $n$  a tiltottság fokára utal. Megengedett átmenetre ( $n = 0$ )  $S_0(E) = 1$ .

Jelentse  $W$  a detektált részecske teljes energiáját az elektron nyugalmi tömegének ( $m_0c^2 = 0.511\text{MeV}$ ) megfelelő egységekben,  $W_m$  pedig a maximális kinetikus energiájú részecske energiáját ugyanilyen egységekben:

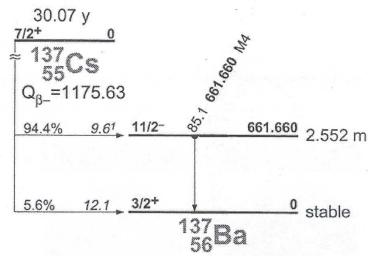
$$W = \frac{E}{m_0c^2} + 1 \quad (10.6)$$

$$W_m = \frac{E_m}{m_0c^2} + 1 \quad (10.7)$$

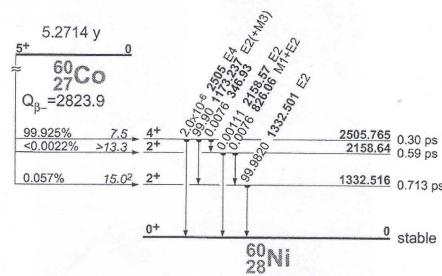
Válasszunk olyan mértékrendszeret, melyben az elektron nyugalmi tömege és a fénysebesség egységnyi! Ekkor a részecske impulzusa:

$$p^2 = W^2 - 1 \quad (10.8)$$

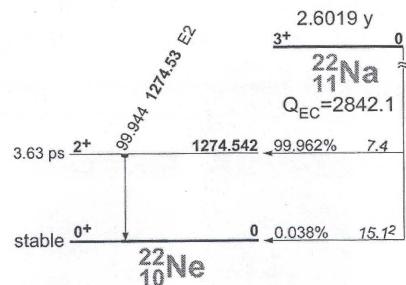
Vezessük még be a  $G = \frac{p}{W} F(Z, E)$  módosított Fermi-függvényt. Felhasználva a 10.6, 10.7 és 10.8 összefüggéseket a 10.5 összefüggés a következő alakban írható:



10.3. ábra. A Cs137 bomlássémája



10.4. ábra. A Co60 bomlássémája



10.5. ábra. A Na22 bomlássémája

$$\sqrt{\frac{N}{GW^2}} = K'(W_m - W)\sqrt{S_n} \quad (10.9)$$

Itt  $K'$  konstans. A következő táblázat a  $G$  módosított Fermi-függvény értékeit tünteti fel az impulzus ( $p$ ) függvényében a  $^{90}_{38}Sr$ , a  $^{137}_{55}Cs$  és  $^{204}_{81}Tl$  izotópokra. (10.6 ábra.)

A baloldalon álló számított mennyiséget a  $W$  függvényében ábrázolva megengedett bomlás esetében ( $S_n = 1$ ) egy egyenest kapunk. Ez a Fermi-Kurie egyenes a vízszintes tengelyt a  $W_m$  értéknél metszi. Innen az elektron (pozitron) energiája leolvasható. Mérésünkben csak elektron bomlás van, csak ezek energiáját kell leolvasni.

Többszörös béta bomlás detektálásakor a Fermi-Kurie görbén törések jelentkeznek. Ekkor a kiértékelést a legnagyobb energiájú bomlással kezdve (miután itt tiszta a helyzet) annak Fermi-Kurie egyenesét levonhatjuk a spektrumból. A levonáskor visszatranszformáljuk az egyenest a beütésszámra, majd a mért beütésszámokból vonjuk le a visszatranszformált értékeket. Megjegyezzük, hogy az eredeti beütésszámok Poisson statisztikát követnek, a transzformáláskor a szórásokat is transzformálni kell.

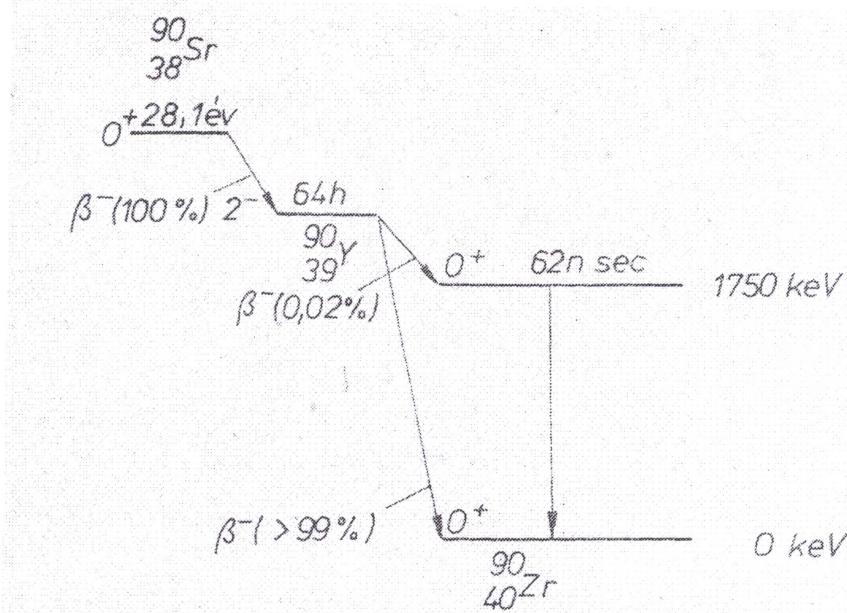
A mérések során elektronokat kibocsátó béta instabil izotóppal foglalkozunk –  $^{137}Cs$  és  $^{90}Sr$ . Mindkét átmenet első rendben tiltott, de minden esetben igaz, hogy az  $S_n(E)$  függvény jó közelítésben konstans, így befoglalható a  $K'$  konstansba. Az izotópok bomlássémája az 10.3. és 10.7 ábrán látható.

A béta bomlás nagy valószínűsséggel együtt jár gamma bomlással. Miután a fotoefektus  $Z^5$ -el, a Compton szórás  $Z$ -vel, a párkeltés  $Z^2$ -tel arányos, célszerű kis rendszámú detektort használni. Ezért a mérésekhez szerves szcintillációs vékony detektort használunk, hogy a gamma fotonokat jóval kisebb valószínűsséggel detektáljuk. A vékony szcintilláló kristályt vékony alumínium fólia védi meg a külső fénytől, mely a feldolgozó elektronosokszorozót üzem közben töreként tenné. A fóliának a béta részek kis hatótávolsága miatt természetesen igen vékonynak kell lennie.

**Táblázat**  
**(Módosított Fermi függvény)**

<i>p</i>	$^{90}_{38}Sr$	$^{137}_{55}Cs$	$^{204}_{81}Tl$
0,0	<b>2,848</b>	<b>6,591</b>	<b>26,65</b>
0,1	<b>2.845</b>	<b>6.582</b>	<b>26.59</b>
0,2	<b>2.835</b>	<b>6.552</b>	<b>26.40</b>
0,3	<b>2.825</b>	<b>6.506</b>	<b>26.11</b>
0,4	<b>2.822</b>	<b>6.448</b>	<b>25,72</b>
0,5	<b>2.830</b>	<b>6.387</b>	<b>25,27</b>
0,6	<b>2.844</b>	<b>6.329</b>	<b>24.77</b>
0,7	<b>2.862</b>	<b>6.275</b>	<b>24.25</b>
0,8	<b>2.881</b>	<b>6.224</b>	<b>23.72</b>
0,9	<b>2.898</b>	<b>6.177</b>	<b>23,20</b>
1,0	<b>2.913</b>	<b>6.132</b>	<b>22,70</b>
1,2	<b>2.937</b>	<b>6.046</b>	<b>21.75</b>
1,4	<b>2.951</b>	<b>5.964</b>	<b>20,88</b>
1,6	<b>2.958</b>	<b>5.886</b>	<b>20.10</b>
1,8	<b>2.960</b>	<b>5.812</b>	<b>19,40</b>
2,0	<b>2.958</b>	<b>5.742</b>	<b>18,75</b>
2,2	<b>2.954</b>	<b>5.675</b>	<b>18.19</b>
2,4	<b>2.948</b>	<b>5.612</b>	<b>17.67</b>
2,6	<b>2.941</b>	<b>5.553</b>	<b>17.19</b>
2,8	<b>2.933</b>	<b>5.496</b>	<b>16,65</b>
3,0	<b>2.925</b>	<b>5.443</b>	<b>16,35</b>
3,5	<b>2.904</b>	<b>5.323</b>	<b>15,47</b>
4,0	<b>2.884</b>	<b>5.217</b>	<b>14.74</b>
4,5	<b>2.864</b>	<b>5.123</b>	<b>14.11</b>
5,0	<b>2.845</b>	<b>5.039</b>	<b>13.57</b>
6,0	<b>2.811</b>	<b>4.895</b>	<b>12,67</b>
7,0	<b>2.781</b>	<b>4.774</b>	<b>11.95</b>
8,0	<b>2.754</b>	<b>4.671</b>	<b>11.36</b>
9,0	<b>2.731</b>	<b>4.582</b>	<b>10.86</b>
13,0	<b>2.656</b>	<b>4.311</b>	<b>9.426</b>
15,0	<b>2.625</b>	<b>4,209</b>	<b>8,920</b>

10.6. ábra. Módosított Fermi-függvény



10.7. ábra. Az Sr90 bomlássémája

### 10.5.2. Mérési feladatok a béta spektrumok kiértékeléséhez

1. Béta sugárzó Cs-137 preparátum segítségével kalibráljuk a béta spektroszkópot. A kalibrációhoz a Ba-137 662 keV gerjesztett állapotából kibocsátott konverziós elektronokat használjuk. Miutás nincs két kalibrációs pontunk, tételezzük fel, hogy berendezésünk küszöbéhez tartozó energia 0.0 keV. A Cs-137 bomlássémáját megnézve láthatjuk, hogy a konverziós elektronokon kívül két béta bomlás is van. A nagyobb energiájú csupán 5.6%-a a bomlásoknak, továbbá jó részét zavarja a monoenergiás konverziós-elektronok spektruma. A kisebb energiájú azonban meghatározható.

2. Vegyük fel a Sr-90 béta spektrumát, és értékeljük ki. A 10.7. ábrán levő bomlássémából látható, hogy itt két különböző energiájú béta bomlás van jelen. Határozzuk meg a bomlási energiákat!

Miután az energia kalibráció sokkal rosszabb, mint a gamma sugárzás esetében, azonkívül a béta szcintillátor rosszabb felbontású mint a gamma sugárzáshoz használt NaI(Tl), a kapott eredmény kb 15-20%-ra is eltérhet a ténylegestől.

## **10.6. Kérdések**

- 01- Hány természetes bomlási sor létezik és melyek?
- 02- Mit nevezünk szekuláris egyensúlynak?
- 03- Nevezzen meg a természetbe kikerült mesterséges radioaktív elemet!
- 04- Mi a Compton-szórás?
- 05- Mi a félértékszélesség és az mire utal?
- 06- A bomlási sorokban mely a leányelemeknek van szerepe a szekuláris egyensúly kialakulásában?
- 07- Mi a szcintilláció?
- 08- Hogyan működik a foto-elektronosokszorozó?
- 09- Mit jelent a kalibráció? Hogyan kalibráljuk a mérőrendszer?
- 10- Mi a fotoeffektus?
- 11- Milyen bomlás jellemző a bomlási sorok anyaelemére?
- 12- Milyen bomlások vezetnek új elem kialakulásra?
- 13- Milyen bomlások nem vezetnek új elem kialakulásra?
- 14- A gamma sugárzás milyen kölcsönhatásait ismeri?
- 15- Béta bomlás milyen fajtáiit ismeri?
- 16- Mi a „konverziós elektron”?
- 17- Miért folytonos az mért spektrum a béta bomlás esetén?
- 18- Mit vesz figyelembe a Fermi-Kurie függvény?
- 19- Mit jelent a Coulomb kölcsönhatás a béta sugárzásban?

## **10.7. Irodalom**

1. <http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/gamma/sokcsat/szcidet.html>
2. <http://itirex.wordpress.com/2011/07/18/szcintillacios-detektor-1/>
3. <http://www.zmne.hu/tanszekek/vegyi/personal/Detektalas.pdf>
4. Dr Györgyi Géza: Elméleti magfizika
5. K. N. Muhin: Kísérleti magfizika

# 11. fejezet

## SUGÁRVÉDELEM

(Bornemisza Györgyné, Pávó Gyula)

### 11.1. Bevezetés

Ez a jegyzet fizikus- és környezettudós hallgatók sugárvédelmi gyakorlatához készült. Áttekinti az emberiséget érő - túlnyomóan természes - sugárterhelés forrásait, azok biológiai hatását.

Bemutatja a sugárhatás kockázatát, összeveti más tevékenységek következményeivel. Rámutat a sugárvédelem fontosságára és konkrét lehetőségeire és ismertet több dózis(teljesítmény)t mérő eljárást.

A gyakorlat során az ELTE Lágymányosi Kampuszán, az Északi Tömbön belül és kívül GM-csővel mérünk dózisteljesítményt; termolumineszcens dózismérővel (TLD) ellenőrizzük az Atomfizikai Tanszék legnagyobb aktivitású izotópjának sugárvédelmét. A hallgatók elsajátítják - amíg a 2013-ra tervezett, TLD-re való átállás be nem fejeződik - a filmdoziméter (FDO) legegyszerűbb kiértékelését.

#### A három módszer összehasonlítása

A gyakorlaton használt GM-csöves dózisteljesítmény-mérő (MiniRay) „csak” mutatja a pillanatnyi dózisteljesítmény-értéket, ezért nem soroljuk a dokumentálhatóan mérő eszközök közé.

Az ionizáló sugárzást dokumentálhatóan mérő eszközök a film- és a szilárdest-doziméterek. Az utóbbiak csoportjából kiemelkednek a termolumineszcens kristályok, kis méretükkel, energia-függetlenséggel és nagy érzékenységgel.

A termolumineszcens doziméterek bármikor kiértékelhetők, ideálisak a változó dózisteljesítményű helyeken (pl.: kamionvizsgáló-röntgen, nagy magasságban hosszú utat megtevő repülőgépek). Itt rögtön kell tudni, mekkora dózist kapott az illető, a besugárzás energiájáról nem tudunk meg semmit. A kiolvasás egyúttal törli a dózismérőt; ha itt hiba történik, elvész az adat.

A filmdozimétert kéthavonta szokás kicsérílni és előhívni. A feketedés alapján többször is ki lehet értékelni, jól archiválható, meghatározható a besugárzást végző foton energiája, a sugárnyaláb - ha van - iránya, de szélsőséges esetben harmadévet kell várnai a kiértékelés eredményére.

## 11.2. Miért van szükség a sugárvédelemre?

Az a tény, hogy ionizáló sugárzások (röntgensugarak, magsugárzások) biológiai ártalmakat okozhatnak, már nem sokkal 1895-ben történt felfedezésük után nyilvánvalóvá vált. A sugárvédelem területén az első jelentős lépést már 1928-ban megtették. Ekkor definiálták a besugárzási dózis fogalmát, megadták meghatározásának módját és megtették az első javaslatot a gyakorlati sugárvédelem megszervezésére. A megengedhető dózis fogalmát úgy értelmezték, mint azt a besugárzást, "melyet az emberi szervezet utólagos sérülések nélkül tolerálni képes".

Azóta az egységek definícióját több ízben helyesbítették, a "megengedett sugárzási szinteket" is több ízben változtatták - minden esetben lefelé. Napjainkban a még a második világháború előtt létrehozott Nemzetközi Sugárvédelmi Bizottság (International Commission on Radiological Protection - ICRP) foglalkozik a sugárvédelem alapvető problémáival. Az ionizáló sugárzások felhasználási területe az elmúlt évszázadban óriási ütemben és mindvégig töretlenül nőtt.

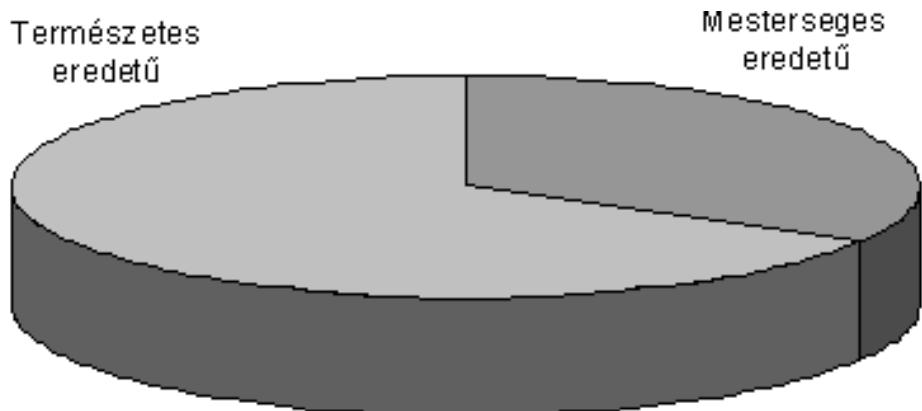
Példaként emlíjtük, hogy csak az elmúlt évtizedben is tanúi lehettünk nagy hatékonyságú, modern diagnosztikai módszerek meglepő gyorsaságú elterjedésének. Ilyenek például a computer-tomográfok (CT), vagy a pozitron-annihiláció jelenségét alkalmazó PET (Positron Emission Tomography) eljárás. Így a hivatásszerűen ionizáló sugárzással foglalkozók száma is állandóan nőtt. Magyarországon kb. 15 ezer embert ellenőriznek hatóságilag film-doziméterrel.

A ma élő ember folyamatosan ki van téve több forrásból származó ionizáló sugárzásnak. Ezek eloszlását a 11.1. ábrán mutatjuk be.

A természetes sugárterhelés fele-kétharmada abból adódik, hogy a zárt helyiségekben az építőanyagból és a talajból radon kerül a levegőbe. Az innen származó sugárterhelés a szabad levegőhöz képest több nagyságrenddel is megnövedhet. Ezért a radon okozza az egyetlen természetes sugárterhelést, ami ellen védekezünk a Földön. (A radonkoncentráció mérését jelen jegyzetben nem tárgyaljuk.)

A mesterséges eredetű sugárterhelés 95%-a az orvosi diagnosztikai- és terápiás eljárások következménye. A maradék 5%-ot elsősorban a lékgöri kísérleti atomrobbantások máig ható következményei okozzák. Ezután következik csak a nukleáris technológiákból adódó sugárterhelés.

A társadalom nukleáris technológiákkal kapcsolatos hozzáállása ellentmondásos. Mindenki szívesen veszi az orvosi-diagnosztikai módszerek elterjedését, a nukleáris energia-termelésből adódó áramot (Magyarországon ez a teljes elektromos energia ~40%-a).



11.1. ábra. A sugárterhelés eredete.

Az a tény, hogy ezekben az esetekben az előnyökért a társadalom tudatos kockázatvállalására van szükség, amelyet az előnyök és a hátrányok szakszerű mérlegelésével lehet felvállalni, még csak kevesekben tudatosodott. Nyilvánvaló, hogy a társadalom egészé a tudományos technikai fejlődés során semmiképpen sem, vagy csak nagy áldozatok árán mondhat le azokról az eredményekről és előnyökről, amelyekhez a sugárforrások, sugárzó anyagok és az atomenergia felhasználásával jut.

Ugyanakkor az élővilág, így az emberiség sugármentesítése elérhetetlen illúzió is: a kozmikus tér és a természetes radioaktív anyagok háttérsugárzásának a Föld lakói mindenki voltak és ki lesznek téve. Az élet így alakult ki és maradt fenn rajta.

A radioaktivitástól való félelem bizonyos mértékig érthető, hiszen az ionizáló sugárzást érzékszerveinkkel nem vagyunk képesek felfogni. (A gamma- és röntgen-sugárzás ugyanúgy elektromágneses sugárzás mint a fény, de a kvantumainak energiája több nagyságrenddel nagyobb, mint a látható fényé.) A halálos dózis által átadott energia még egy fokkal sem emeli az emberi test hőmérsékletét, és klasszikus módszerekkel (hőmérővel) nem is lehetne kimutatni.

A ionizáló sugárzást megfelelő eszközökkel nagyon pontosan lehet detektálni. A legolcsóbb és legegyszerűbb GM-csöves detektorral a természetes sugárzási szint néhány százalék pontossággal követhető. A természetes sugárzási szintet folyamatosan mérik (Országos Sugárzásfigyelő Jelző- és Ellenőrző Rendszer - OSJER). Az adatok az Interneten bárki számára hozzáférhetők (<http://omasjer.reak.bme.hu>, illetve a Országos Meteorológiai Szolgálat honlapjának megfelelő oldalán: [http://met.hu/levegokornyezet/gammadozis\\_teljesitmeny/magyar/](http://met.hu/levegokornyezet/gammadozis_teljesitmeny/magyar/)). A már említett film-doziméteres ellenőrzésnél a természetes háttérsugárzástól való 25%-os eltérést már naplózzák, bár ez a dolgozókra megengedett érték kb. százada.

A jelen laboratóriumi gyakorlat célja az, hogy betekintést adjon a sugárvédelem céljaiba, megalapozásába, módszereibe és gyakorlatába. A mai energiapolitikai helyzetben

különösen fontosnak tartjuk, hogy az atomenergia és a hagyományos energiaforrások sugárveszélyességről, a természetes sugárterhelésről, a sugárdózisok mérésének módszeiről a hallgatóink pontos és szakmailag megalapozott ismereteket szerezzenek.

## 11.3. Az ionizáló sugarak hatásai

### 11.3.1. Dózisfogalmak

#### Fizikai dózisfogalmak

Ahhoz, hogy a különböző sugárzások veszélyeiről, azazokkal kapcsolatos kockázatokról beszélni tudjunk, meg kell ismerni a ma használatos dózisfogalmakat. Az (elsődlegesen és másodlagosan) ionizáló sugárzások dózisán valamely anyagban elnyelt sugárzási energiát értjük.

Az **elnyelt dózis** ( $D$ ) az anyagban tömegegységenként elnyelt energia:

$$D = \frac{dW}{dm} \cdot \frac{1}{\rho} \frac{dW}{dV},$$

ahol  $dW$  az elnyelt energia,  $m$  az elnyelő anyag tömege  $V$  térfogatban, és  $\rho$  az anyag sűrűsége. Az elnyelt dózis egysége a gray:

$$[D] = 1 \text{ J/kg} = 1 \text{ Gy (gray)}.$$

**Elnyelt dózisteljesítmény** ( $\dot{D}$ ) az időegység alatt elnyert dózis (az elnyelt dózis idő szerinti deriváltja).

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt}.$$

Egysége a  $[\dot{D}] \text{ J/kgs} = \text{Gy/s}$ , a gyakorlatban használt egysége a  $\mu\text{Gy/h}$ .

Pontszerű  $\gamma$ -forrástól meghatározott távolságra az elnyelt dózis a következő összefüggés alapján számítható. Az  $A$  aktivitású forrástól  $r$  távolságra  $t$  idő alatt a levegőben tömegegységenként elnyelt dózis:

$$D = \frac{K_\gamma \cdot t \cdot A}{r^2},$$

ahol  $K$  a forrásra jellemző érték, **az izotóp dózisállandója**. (A levegő átlagrendszáma nagyon közel esik az emberi test átlagos rendszámához.) Néhány, gyakorlati szempontból fontos izotóp dózisállandóját a 11.1. táblázat tartalmazza:

A Bequerel ( $Bq$ ) az **aktivitásnak**, az (időegységenként bekövetkező bomlások számának) mértékegysége:  $[Bq] = 1/s$ .

Izotóp	$K\gamma [mGy \cdot m^2 / GBq \cdot h]$
$^{24}Na$	0,444
$^{22}Na$	0,282
$^{226}Ra$	0,200
$^{60}Co$	0,200
$^{137}Co$	0,0799
$^{131}I$	0,054
$^{192}Ir$	0,0998

11.1. táblázat. Néhány gyakrabban használt izotóp dózisállandója.

## Biológiai dózisfogalmak

Az ionizáló sugárzások biológiai hatásai bonyolult folyamatok eredményeként alakulnak ki. A testszövetet alkotó anyag és a sugárzás között először fizikai kölcsönhatások jönnek létre, amelyeket azután kémiai, biokémiai elváltozások követnek. A végeredmény a besugárzott élő szervezet biológiai elváltozása lehet.

**Egyenérték-dózis ( $H_T$ )** a sugárzás biológiai hatását leíró számított dózismennyisége. Az R típusú sugárzástól, T szövetben vagy szervben elnyelt dózis:

$$H_{T,R} = D_{T,R} \cdot w_R,$$

ahol  $D_{T,R}$  a T szövetben vagy szervben elnyelt dózis átlagértéke és  $w_R$  az R sugárzás károsító hatásának **súlyozótényezője**, az egyes sugárzásokra jellemző dimenzió nélküli szám. (Ma is többször találkozhatunk a Q-val jelölt minőségfaktorral (quality factor), ami megegyezik  $w_R$ -rel, ha a T szövet helyett az egész testről beszélünk. A minőségfaktort a korszerű sugárvédelem már nem alkalmazza.)

Ha a sugárzási teret különböző típusú, illetve eltérő súlyzótényezőjű sugárzások alkotják, akkor a teljes egyenérték-dózis:

$$H_T = \sum_R D_{T,R} \cdot w_R.$$

A teljes egyenérték-dózis egysége a Sievert (Sv):  $[H] = J/kg = Sv(sievert)$ .

Néhány ionizáló sugárfajta súlyzótényezője a 11.2. táblázatban található:

**Az effektív dózis ( $E$ )** a különböző szövetek eltérő kockázatnövelő hatását figyelembe vevő, egész testre vonatkozó, számított biológiai dózisfogalom. A egyenértékdózis számításakor ugyanis nem vettük figyelembe, hogy a különböző szervek, szövetek más-hogy reagálnak ugyanarra a sugárzásra. Az effektív dózis:

$$E = \sum_T w_T \cdot H_T,$$

Sugárzás	$w_R$
Fotonok	1
Elektronok és müonok	1
Protonok	5
Neutronok, energiától függően	5-20
alfa-sugárzás, hasadványok, nehéz magok	20

11.2. táblázat. A sugárzási súlyozó tényezők különböző fajtájú sugárzásokra [4].

ahol  $w_T$  a súlyozó tényező, amely a  $T$  testszövetből származó hatásokból eredő károsodás és a test egyenletes besugárzása esetén fellépő hatásokból eredő teljes károsodás aránya,  $H_T$  a szervekre számított egyenérték-dózis. Az effektív dózis egysége is a sievert,  $[E] = Sv = J/kg$ . A testszöveti súlyozó tényezők a 11.3. táblázatban találhatók:

Ivarmirigyek	0,2
Vastagbél	0,12
Gyomor	0,12
Tüdő	0,12
Vörös csontvelő	0,12
Hólyag	0,05
Emlő	0,05
Máj	0,05
Nyelőcső	0,05
Pajzsmirigy	0,05
Csontfelületek	0,01
Bőr	0,01
Maradék	0,05
Összesen	1,00

11.3. táblázat. A testszöveti súlyozó tényezők [4].

Az sugárzás keltette ionok megzavarhatják a sejtosztódást; amelyik szervben jelentős az osztódás, az érzékenyebb.

### 11.3.2. Az embert érő sugárterhelések okai

Miután értelmeztük a különböző sugárzások mennyiségett és biológiai hatását, megvizsgáljuk, hogy honnan származnak ezek a sugárzások.

## A természetes sugárterhelés

A bioszférát kialakulása óta érik különböző eredetű ionizáló sugárzások. Az emberi tevékenységtől független sugárterhelést természetes sugárterhelésnek nevezzük.

Az elsődleges kozmikus sugarak részben a Galaktikából, részben a Napból származnak. Jelentős részük nagy energiájú proton, de alfa-részecskék és röntgen-fotonok is előfordulnak közöttük. A Föld légkörének felső rétegeiben az elsődleges kozmikus sugarak magreakciókat és másodlagos részecskéket (neutronokat, mezonokat, stb.) hoznak létre. A másodlagos részecskék további reakciókat okoznak, és ez úton végeredményben egy sor radioaktív elem keletkezik ( $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{14}\text{C}$ , stb.).

A Föld mágneses tere jelentős védelmet nyújt a világűrből érkező elektromos töltésű részecskék ellen, azokat a mágneses pólusok felé terelve. Emiatt a kozmikus sugárzás által okozott dözisterhelés függ a földrajzi helytől.

A kozmikus sugárzás által létrehozott radioizotópok a légkör keveredése révén lekerülnek a Föld felszínére, vagy az eső bemossa őket a Föld belsejébe. Így kerül pl. a trícium a vizekbe.

Magyarországon a lakosság évente átlagosan 0,3-0,35 mSv egyenérték-dózisú sugárterhelést kap a kozmikus sugárzástól.

A Földön vannak olyan radioizotópok is, amelyek még korábbi szupernóva robbanásból származnak és amelyek felezési ideje a Föld életkorával összemérhető. Ezekből adódik a földi eredetű természetes sugárterhelés. Ezeket a 11.4. táblázat foglalja össze:

Izotóp	felezési idő [év]
$^{40}\text{K}$	$1,28 \cdot 10^9$
$^{87}\text{Rb}$	$47,0 \cdot 10^9$
$^{238}\text{U}$ és bomlási sora ( $^{222}\text{Rn}$ )	$4,49 \cdot 10^9$
$^{235}\text{U}$ és bomlási sora	$7,04 \cdot 10^8$
$^{232}\text{Th}$ és bomlási sora ( $^{220}\text{Rn}$ )	$14,1 \cdot 10^9$

11.4. táblázat. A földi természetes sugárterhelést létrehozó izotópok.

A fentiekből a radon okozza (az egész Földre vonatkoztatva) a természetes sugárterhelés felét úgy, hogy a (lakó)helyiségekben - kellő légcseré hiányában - feldúsul [1]. A radon nemesgáz, az urán és a tórium leányeleme. A természetes sugárterhelés hazai megoszlásának részletes ismertetése a [2] irodalom 23. oldalán található.

A teljes természetes eredetű sugárterhelés Magyarországon 2 és 4 mSv/év között van. Természetes sugárterhelést növelő tevékenységek: a **repülés, a dohányzás és a szén tüzelésű erőművek közelsége**.

**Repülőgépen** 10 km magasan 30 óra alatt 0,15 mSv járulékos dözisterhelést kapunk. **Dohányzó** emberek tüdejében mintegy 300%-al magasabb a  $^{210}\text{Pb}$  és kb. 200%-al magasabb a  $^{210}\text{Po}$  tartalom, mint a nemdohányzókéban. Ennek megfelelően az ezektől az

izotópoktól származó, tüdőt ért sugárterhelés is ilyen arányban nő. A csontok  $^{210}\text{Pb}$  tartalmában mintegy 75%-os növekedést idéz elő a dohányzás, ezért a vérképző rendszert is károsítja.

**A kőszén** a talajjal kb. azonos koncentrációban tartalmaz radioaktív izotópokat. A pernyében azonban az urán és az ólom lényegesen feldúsul, s így a kéményen át távozó pernye a környezet radioaktív szennyeződését idézi elő, ami a lakosság többlet-sugárterheléséhez vezet. Egy átlagos szénerőmű pernyéjének fajlagos aktivitása kb. 1500 Bq/kg. minden megtermelt MWév villamos energiára 11 MBq aktivitás kibocsátása jut. Emellett a salakban is földúsul az urán, ami fokozottan káros, ha lakóházak építésénél használják.

A természetes és mesterséges eredetű külső és belső sugárterheléseket a 11.5. táblázat összesíti.

Természetes sugárterhelés	67,7%
Orvosi eredetű sugárterhelés	30,7%
Nukleáris robbantások hatása (ma)	0,6%
Különböző sugárforrások hatása	0,5%
Sugárveszélyes munkahelyen dolgozók	0,35%
Atomenergetika	0,15%

11.5. táblázat. A sugárterhelésünk források szerinti megoszlása.

## A mesterséges eredetű sugárterhelés

### Egészségügyből adódó (diagnosztikai és terápiás) sugárterhelés

A lakosság természetes eredetű sugárterhelése után ez a terület adja a legnagyobb terhelést. Igaz, hogy itt a legnyilvánvalóbb mindenki számára a kockázatvállalás haszná. Meg kell azonban említeni, hogy csak akkor szabad a beteget sugárterhelésnek kitenni, ha a vizsgálat vagy terápia elmaradása nagyobb kockázatot jelentene, mint annak végrehajtása. Ez az esetek döntő többségében úgy teljesül, hogy a vizsgálat kockázata több nagysárenddel kisebb, mint a haszon, amelyet hoz.

A lakosság orvosi alkalmazásokból eredő sugárterhelésének világátlaga 0,6 mSv, a fejlett országokban 2 mSv/év [2].

### Televízió, számítógép, katódsugárcsöves (CRT) monitor

Elektromosságtanból ismert, hogy a gyorsuló töltés sugároz. A televízió vagy a monitor katódsugárcsöves képernyőjébe becsapódó elektron gyorsul, (negatív gyorsulás) ezért - a röntgenkészülékekhez hasonlóan, - sugárzást (ún. fékezési röntgen-sugárzást) bocsát ki. Az alkalmazott (20 kV körüli) csőfeszültség azonban eléggyé alacsony, a csőben lévő elektronáram erőssége pedig eléggyé kicsiny, ezért a képernyő felé az üveg vastagsága miatt általában nem jut ki röntgen-sugárzás, a képcső vékonyabb részein pedig árnyékolást alkalmaznak.

Ez persze nem jelentkezik az LCD-, TFT-, LED- és plazma monitorok esetében. Itt nincsenek nagy feszültséggel fölgyorsított és lelassuló töltések; a plazma-kijelzőnél a kis feszültség miatti a (gáz)kisüléshez szükséges nagy téterőt [V/m] a képpont kis mérete okozza.

### **Atomerőművek, atomenergetika**

Az atomreaktorok a mesterséges sugárterhelés forrásait jelentik, akár kutatási akár energetikai célokra használják is azokat. Teljesítményükönél fogva azonban az erőművi reaktorok terhelése mellett a kutatóreaktorok terhelése elhanyagolható. Az atomerőművektől származó sugárterhelés vizsgálatánál meg kell különböztetnünk a normál üzemi és az üzemzavari kibocsátásokat.

#### **Normál üzemi kibocsátások**

Normális üzem közben egy atomerőmű légnemű és folyékony halmazállapotú radioaktív anyagokat bocsát a környezetbe. Az előírások szerint ezek a kibocsátások csak olyan értékűek lehetnek, hogy a környéken élő lakosságnak ebből eredő többlet sugárterhelése nem érheti el az évi 0,25 mSv-et évenként 1000 MW villamos reaktorteljesítményre vonatkoztatva [3]. Ennek betartását az erőművek köré telepített környezetellenőrző hálózat folyamatosan ellenőrzi.

#### **Üzemzavari kibocsátások**

A terjedés során a radioaktív anyag felhígul (szétterül), s ezért a távolabb élők kisebb terhelést kapnak, mint a közelben lakók. Az atomerőművektől távolabb lakókat csak a hosszú felezési idejű izotópok veszélyeztetik. A lakosság egyes rétegeit ért dózist ismerve meg lehet becsülni egy üzemzavar várható következményeit, kockázatnövelő hatását (a kockázatokról l. a 2.4. fejezetet).

A csernobili katasztrófa például a Magyarországon élőkre nézve azt jelentette, hogy a felnőtt lakosság 10 év alatt összesen átlagosan 0,47 mSv többletdózist kap. Ebből 0,33 mSv-et 1986-ban kapott ([2] 212.oldal).

A rendelkezésre álló tapasztalatok (a Hirosima és Nagasaki elleni atomtámadásokat túlélők adatai, röntgen-besugárzások alanyaik megfigyelése, stb.) szerint **1 Sv dózis elszenvedése** a teljes népességre vonatkoztatva **5% valószínűséggel okoz halált**, vagy halállal végződő más betegséget.

Ha a csernobili balesetből adódó **0,47 mSv** többletdózist összeszorozzuk az 1 Sv-hez tartozó **5%** elhalálozási valószínűséggel, akkor a kockázatnövekedés:  $0,47 \cdot 10^{-3} * 5 \cdot 10^{-2} = 2,35 \cdot 10^{-5}$ . Ennél nagyobb kockázatot vállalunk (ld. 2.4. fejezet) 300 km-es kerékpározással.

A társadalmi megítélésben lévő különbségek gyökere két okban rejlik. Egyszerűen a dohányos és az autós kockázata önként vállalt kockázat, míg Csernobil kényszerített kockázat; másrészről pedig az előbbieknél esetében a haszon - amiért a kockázatot vállalják - a kockázatvállalók számára nyilvánvaló, míg Csernobil esetében a kérdés összetettebb. Mint említettük, mind az előny mind a kockázat megítélésében nagy szerepet kap a szubjektivitás. Ezért ezekben a kérdésekben a társadalmi vita biztosan tovább fog tartani. Csak remélni lehet azonban, hogy az érzelmi érvek helyét előbb-utóbb elfoglalják

az alapfogalmak és tények ismeretére alapozott racionális érvek.

A paksi 2003. április 10-11-i üzemzavar következtében a kibocsátás által okozott többletdózis 0,00013 mSv, miközben az éves dóziskorlát az egész atomerőműre 0,09 mSv.

### **A nukleáris fegyverkísérletek**

Egy-egy nukleáris szerkezet felrobbantásakor jelentős mennyiséggű hasadvány kerül a légkörbe. Ezek egy része a robbantás nem túl távoli környezetében visszaesik, más részét az uralkodó széljárás távolabba is elviszi, egy harmadik része, a kis szemcseméretű aeroszolok pedig feljutnak a sztratoszférába, és az atmoszféra rétegeinek keveredése során esetleg csak évekkel később kerülnek vissza az alsóbb rétegekbe radioaktív szennyeződést okozva.

A robbantás környezetében a legerősebb a sugárterhelés, attól távolodva rohamosan csökken. A csökkenésnek az egyik oka az, hogy a kikerült radioaktív anyagok szétszóródása megkezdődik, és így a térfogategységre jutó anyagmennyiség csökken. A csökkenés másik oka pedig az, hogy az izotópok aktivitása időben csökken. A robbantástól időben távol már csak a hosszú felezési idejű aktivitások ”felhígult” hatásával kell számolni.

A hosszú felezési idejű termékek közül sugárvédelmi szempontból az egyformán mintegy 30 éves felezési idővel rendelkező  $^{90}\text{Sr}$  és  $^{137}\text{Cs}$  a legjelentősebbek. A stroncium bétasugárzó, és a csontba épül be (kémiaileg a kalciumhoz hasonló). Így a vérképzésben nagy szerepet játszó csontvelőt károsítja. A cézium béta- és gamma-sugárzó, és az izomszövetbe épül be (kémiaileg a káliumhoz hasonló), ezért az egész test sugárterhelését idézi elő. Az 1963-as atomcsend egyezmény megkötése előtt a nukleáris kísérletektől származó légköri szennyezés kb. 1000-szer akkora volt, mint ma az egész világ atomiparának sugárszenyezése.

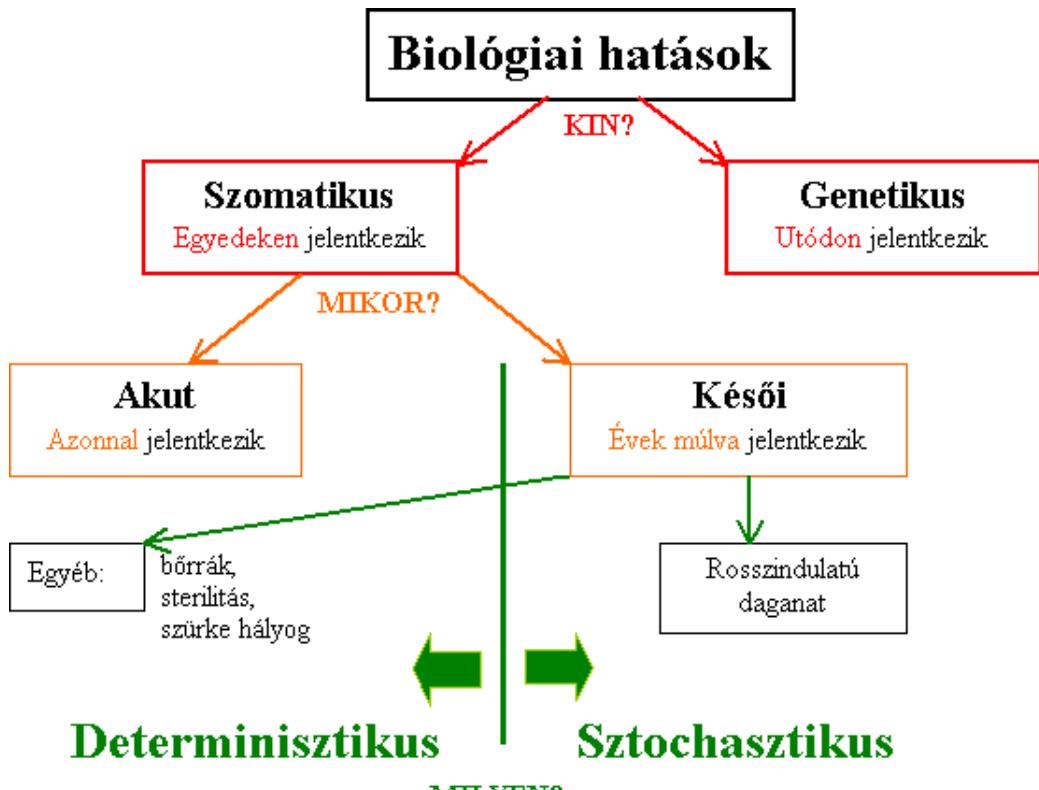
#### **11.3.3. Az ionizáló sugárzások biológiai hatása**

A sugárzások biológiai hatásait a ”kin? mikor? milyen?”, kérdések alapján osztályozzuk. Az osztályozást a 11.2. ábra tartalmazza.

A szomatikus, vagyis az egyedeken (és nem az utódokon) jelentkező biológiai hatás speciális esete a magzati korban kapott sugárterhelés. A sugárhatás itt azonnal jelentkezik, de (legkésőbb) csak kilenc hónap múlva lesz nyilvánvalóvá. A magzat ugyanakkor nagyon érzékeny a sugárterhelésre.

A determinisztikus- és sztochasztikus hatások összevetését a 11.6. táblázat, dózisfüggését a 11.3. ábra mutatja. A baloldali ábrán magas dózisok, míg a jobboldali ábrán a kis dózisok tartományát mutatjuk. A baloldali ábrán az  $LD_{50/60}$  a félfalálos dózis jelölése, a besugárzott emberek 50%-a - orvosi kezelés nélkül - 60 napon belül belehal a sugárterhelésre.

Már említettük, hogy **1 Sv dózis elszenvedése** a teljes népességre vonatkoztatva **5% valószínűséggel okoz halált**, vagy halállal végződő más betegséget. Ezt szemlél-



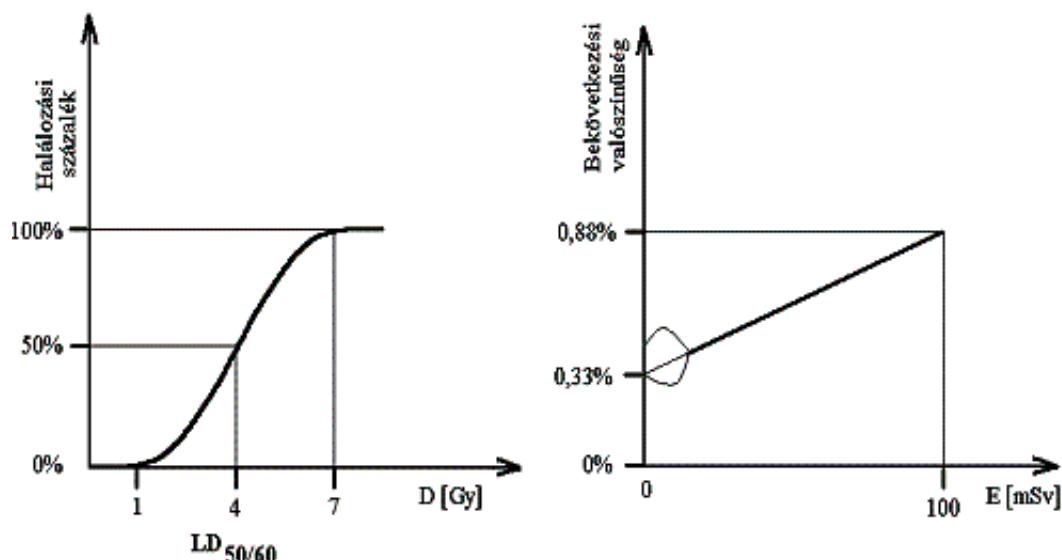
11.2. ábra. Az ionizáló sugárzás biológiai hatásainak osztályozása.

DETERMINISZTIKUS	SZTOCHASZTIKUS
A hatás csak küszöbdözis felett jelentkezik	Nincs küszöbdözis
A hatás súlyossága arányos a dózissal	A hatás valószínűsége arányos a dózissal
Vannak jellegzetes tünetek	Nincsenek jellegzetes tünetek
A hatás általában akut	A hatás minden később jelentkezik

11.6. táblázat. A determinisztikus és sztochasztikus hatások összevetése.

teti a 11.3. ábra; a jobboldali görbékének indulási pontja a magyarországi 0,33%-os éves rosszindulatú daganat miatti halálozási adat [5]. Az, hogy a hosszantartó, kismértékű dózisnövekedés (nagyobb háttérsugárzás) markánsan megemeli-e a betegség bekövetkezésének valószínűségét (felső vonal); vagy van egy stimuláló hatása (alsó vonal), az szakmai vita tárgya. Van adat arra, hogy kis dózisok elősegíthetik a szervezet hibajavító működését ([2] 126. oldal).

A genetikai sugárhatások azt jelentik, hogy a magsugárzások a csírasejtek kromo-



11.3. ábra. Az ionizáló sugárzások biológiai hatásának dózisfüggése.

szómáiban és génjeiben öröklődő degenerációkat hoznak létre. A kiváltott mutációk általában kóros elváltozásokat eredményeznek, amelyek csökkentik az utód életképességét (pl. süketség, vakság). A mutációk majdnem minden recesszív jellegűek, vagyis nem a sugárártalmat ellenőrző szervben előfordulhatnak, hanem csak későbbi leszármazottaknál, ha azonos mutációjú kromoszómák találkoznak az utódnemzésnél. Nyilvánvaló, hogy mindaddig, amíg a társadalomnak csak kis része van kitéve a háttérsugárzás fölötti besugárzásnak, addig a jelenség nem túl nagy fontosságú. Ha azonban a népesség jelentős hányada kerül kapcsolatba magsugárzásokkal, a genetikai sérülések valószínűsége megsokszorozódik.

A Hirosima és a Nagasaki elleni atomtámadásokat túlélők vizsgálatánál nem tudták kimutatni a szülőket ért sugárterhelés genetikai hatását a később fogant gyerekekben. A vizsgálatok azonban nem zárták ki a sugárterhelés genetikai hatását.

### A sugárzások biológiai hatását befolyásoló tényezök

A sugárhatást fizikai-, kémiai- és biológiai tényezők befolyásolják ([2] 73. oldal).

A sugárzások hatását módosító fizikai tényezők: a sugárzás fajtája (a 11.2. táblázat), a dózisteljesítmény, az, hogy a dózist milyen részletekben közöljük (dózisfrakcionálás), valamint a hőmérséklet.

A kémiai tényezők közül a legjelentősebb az oxigén sugárérzékenységet fokozó hatása. A biológiai hatást elsősorban a sejtek és szövetek eltérő sugártűrése (a 11.3. táblázat), az életkor és az egyéni érzékenység - akár időbeli - különbözősége is befolyásolja. A sejtek

és szövetek sugárérzékenységét a sejtbiológiai folyamatokban résztvevő szabályzó mechanizmusok befolyásolják. Az egyéni sugárérzékenység sok biológiai tényezőtől, köztük az életkortól is függ.

#### 11.3.4. A kockázatokról

A kockázat fogalmának bevezetésére azért van szükség, hogy az embert érő különböző káros hatásokat össze lehessen hasonlítani. (Az Egyesült Államokban például minden évben meghal egy-két ember a rázuhanó repülőgéptől, az ilyen halál kockázata (ott)  $1/100000000$  év körül járhat. Ezt azonban a köznapi vélekedés elhanyagolhatónak (gyakorlatilag zérusnak) ítéli.

Tekintsük át a minden napok egyéb kockázatait.

A **kockázat** ( $R$ ) matematikai értelmezése a következő:

$$R = W \cdot K,$$

ahol  $W$  a bekövetkezés valószínűsége,  $K$  pedig a következmény súlyossága. Bizonyosság esetén  $W = 1$ , halálesetben  $K = 1$ .

Ha  $N$  személyt teszünk ki ugyanakkora  $R$  kockázatnak, akkor a **kollektív kockázat** - a várható halálesetek száma -  $N \cdot R$ . Vezessük be a **mikrorizikó** fogalmát! Ez

$$R = \frac{1}{10^{-6}}$$

kockázat, azaz pl. egyetlen áldozat várható 1 mikrorizikó kockázatnak kitett egymillió ember közül. Nemzetközi statisztikák szerint kb. ekkora kockázattal jár:

2500 km utazás vonaton,  
2000 km utazás repülőn,  
80 km autóbuszon,  
65 km autón,  
12 km kerékpáron,  
3 km motorkerékpáron,  
egy cigaretta elszívása,  
két hónap együttélés egy dohányossal,  
meginni egy palack bort,  
kövér embernek még egy vajas szendvicset enni,  
egy órán át Budapest belvárosában lélegezni,  
egy héttig házban aludni,  
öt éven belül méhcsípéstől meghalni és  
tíz éven belül villámcsapást kapni.

Egyéb kockázatok (a 11.7. táblázat):

Tevékenység, foglalkozás	mikrorizikó/év
Kereskedelmi munka	2-3
Gyári munka	10-100
Hivatásos autóvezetés	400
Építőipari munka	400
Szénbányászat	800
Elektromos távvezeték építés	1200
Mélytengeri halászat	800
Gyilkosság, Magyarország	30
Öngyilkosság, Magyarország	490
Dohányzás okozta halálesetek, Magyarország	3000

11.7. táblázat. Különböző tevékenységek kockázatának összehasonlítása.

### 11.3.5. Sugárvédelem

#### Kollektív sugárvédelem

A sugárvédelem alapelve az, hogy az emberi sugárterheléssel járó tevékenység okozta egészsékgárosodás kockázatát elfogadható szinten kell tartani. Ez az elv képezi a Nemzetközi Sugárvédelmi Bizottság (ICRP) sugárvédelmi ajánlásainak és dóziskorlátozási rendszerének alapját. Ezt a dóziskorlátozási rendszert a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (International Atomic Energy Agency, IAEA) beépítette Sugárvédelmi Alapszabályzatába, és elfogadta számos ország illetékes szerve, így közöttük hazánk is. Ez a korlátozási rendszer állandó változásban van, hiszen az újabb felismerések alapján az ajánlásokat időnként módosítják, és ezek nyilvánvalóan a szabályzatok módosítását is maguk után vonják.

#### A sugárvédelem hármas alapelve

**Indokoltság elve:** Sugárzással járó tevékenységet csak pozitív nettó haszon esetén szabad folytatni.

Ez ad értelmet a sugárterheléssel kapcsolatos kockázatvállalásnak. Azt, hogy egy társadalom mit tekinthet ésszerű kockázatnak, nehéz meghatározni. A kérdésnek az az átfogalmazása, hogy "azok az előnyök, amelyekhez a társadalom egészre a sugárforrások felhasználásával jut, legyenek nagyobbak, mint a hátrányok", további nehezen meghatározható fogalmakat tartalmaz. Itt már szakmai kérdéseken kívül társadalmi-, politikai- és morális problémákkal is találkozunk.

## **ALARA (As Low As Reasonably Achievable) elv:**

Minden indokolt sugárterhelést olyan alacsony szintre kell csökkenteni, amennyire az a gazdasági és társadalmi szempontok figyelembevételével ésszerűen lehetséges.

### **Dóziskorlátozás:**

Az egyéni sugárterhelés egyenérték- és effektív dózisa nem haladhat meg egy megállapított határértéket.

### **Dóziskorlátok**

#### **Foglalkozási sugárterhelés**

Bármely dolgozó foglalkozási sugárterhelését úgy kell szabályozni, hogy azok a következő korlátokat ne lépjék túl:

1. **20 mSv** effektív dózis évente, öt egymást követő évre átlagolva (**100 mSv/5év**),
2. **50 mSv** effektív dózis bármely egyetlen évben,
3. **150 mSv** egyenérték dózis egy évben a szemlencsére, valamint
4. **500 mSv** egyenérték dózis egy évben a végtagokra (kéz, láb), vagy a bőrre.

#### **Lakossági sugárterhelés**

A tevékenység következtében a lakosság érintett csoportjának becsült átlagos dózisa ne lépje túl a következő korlátokat:

1. **1 mSv** effektív dózis egy évben,
2. Különleges körülmények esetén nagyobb effektív dózis is megengedett egy évre, de csak úgy, ha öt év alatt az effektív dózis nem lépi túl az **5 mSv** - et,
3. **15 mSv** egyenérték dózis egy évben a szemlencsére, valamint
4. **50 mSv** egyenérték dózis egy évben a bőrre.

### **Védekezés a sugárterhelés ellen**

#### **Védekezés a külső sugárterhelés ellen**

A szervezeten kívül elhelyezkedő sugárforrás hatását külső sugárterhelésnek nevezzük. Az ellene való védekezésnek három alapmódozata van: távolságvédelem, idővédelem és a sugárzást gyengítő anyagok használata.

**Távolságvédelem:** Egy pontszerű gammaforrástól (víkuumban) időegység alatt kapott dózis a forrástól mért távolság négyzetével fordított arányban csökken. Ezért a

védekezés első módja a távolságtartás. Ezért tilos pusztával megfogni bármilyen kis aktivitású sugárforrást, csak csipesszel, (manipulátorral) szabad dolgozni.

**Idővédelem:** Hosszú felezési idejű radioizotópoktól kapott dózis egyenesen arányos a besugárzási idővel. Ezért a sugárveszélyes helyen töltött idő csökkentésével az elnyelt dózis csökkenhető. Ennek érdekében a munkát gondosan elő kell készíteni, hogy a szükséges anyagok, eszközök a megfelelő időben azonnal kéznél legyenek. Ha bonyolultabb manipulációt igénylő sugárveszélyes tevékenységet kell végezni, azt sugárvédett helyen előre be kell gyakorolni.

**Sugárzást gyengítő (árnyékoló) anyagok használata:** A dózisteljesítmény a forrástól mért távolsággal négyzetesen csökken. Vákuumban ez az állítás minden, stabil részecskékből álló sugárzásra igaz. Ha a forrás és a személy közé valamilyen anyagot helyezünk, ez a törvény módosul, mert a sugárzás egy része a közbelyezett anyagban elnyelődik. Ilyen közbe helyezett anyag lehet a levegő is.

**Elektromosan töltött részecskék árnyékolása:** Természetesen az árnyékoló hatás függ az anyag és a sugárzás kölcsönhatásának jellegétől. Az alfa-sugárzást - amelynek nagy a fajlagos ionizáló képessége - már vékony anyagrétegek is teljesen elnyelik (néhány cm-es levegőréteg, vastagabb papírlap, ruhaszövet, stb. Az alfa-sugárzó akkor veszélyes, ha bekerül a szervezetbe.)

A béta sugarak fajlagos ionizációja kisebb mint az alfa-részecskéké, ezért az ellenük való védekezéshez is vastagabb anyagrétegre van szükség. Energiától és anyagtól függően szilárd anyagokban 0,1 mm-től 20-30 mm-ig terjed hatótávolságuk, a levegőben pedig akár néhányszor 10 cm-re is eljuthatnak. (Ezért is lehet terápiás célra használni).

Általában az elektromosan töltött részecskék gyengítése annál nagyobb, minél sűrűbb az abszorbens, és minél nagyobb az abszorbensben lévő részecskék átlagos ionizációs energiája. Ennek alapján a szilárd anyagok jobban árnyékolnak, mint a gázneműek, és a nagyobb rendszámúak jobban, mint a kisebb rendszámúak.

**Elektromágneses sugárzások árnyékolása:** A röntgen- és a gamma-sugárzás az anyagban lévő elektronokkal lép kapcsolatba, ezért a gamma-sugárzást is a nagy rendszámú, nagy sűrűségű anyagok (ólom, nehézbeton, stb.) gyengítik legjobban. A sugárzás intenzitásának csökkenését a következő összefüggés írja le:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\frac{x \ln 2}{R_{1/2}}},$$

ahol  $R_{1/2}$  a felezési rétegvastagság.

**Neutronok árnyékolása:** a neutronok az anyagban lévő atommagokkal lépnek kölcsönhatásba. Ezért olyan anyagok a jó neutronárnyékolók, amelyeknél a magreakciók nagy valószínűséggel bekövetkeznek. A neutron-abszorpció nagyon függ a neutronok energiájától, a legnagyobb valószínűsséggel a lassú (termikus) neutronok nyelődnek el ( $n,\gamma$ ) reakció során bizonyos anyagokban (pl. kadmium). A gyors neutronok árnyékolása két lépcsőben történik. Először célszerű a neutronokat lelassítani, majd nagy abszorpció-

hatáskeresztmetszetű anyagokkal elnyeletni. A neutronok lassítására a legalkalmasabbak a nagy hidrogéntartalmú anyagok (pl. víz, paraffin). A neutronok elnyeletésére bőrozott, nagy víztartalmú, speciális betonárnyékolást, vagy - kisebb intenzitások esetén - bőrozott paraffin-téglákból épített falakat alkalmaznak. A neutronok elnyelődése általában gamma kibocsátással jár, és ezért a neutronárnyékoló falakat még a másodlagos gamma-sugárzást gyengítő ólom- vagy vasréteggel szokták körülvenni.

#### Védekezés belső sugárterhelés ellen

**Zárt radioaktív készítményekkel** végzett munka során (a tanári gyakorlatban csak ilyenekkel szabad dolgozni) csak a külső sugárterhelés veszélyével kell számolni (bár minden gondolni kell arra, hogy a preparátum burkolata megsérülhet).

**Nyitott radioaktív készítménnyel** végzett munka során a radioaktív anyag párolgás, porlódás, elcsöppenés útján a környezetbe kerülhet, így létrejön az inkorporáció lehetősége.

**Inkorporációnak** nevezzük, amikor a sugárzó anyag belégzés, lenyelés, vagy bőrön át történő felszívódás útján a szervezetbe kerül, részt vesz a szervezet anyagcseréjében, és több- kevesebb ideig a szervezetben tartózkodik. A belső sugárterhelés elleni védekezés két legfontosabb módja a megelőzés és a dekorporáció.

A megelőzést szolgálják a sugárvédelemnek azok a szabályai, amelyek szerint sugárveszélyes helyre *tilos ételt, italt bevinni, és tilos ott enni, inni, dohányozni, ott kozmetikumokat használni*. Még zárt izotópokkal végzett munka után is kezet kell mosni, és a személyi higiéné szabályait fokozottan be kell tartani. A munkahely padlóját, asztalait, munkafelületeit, levegőjét rendszeresen ellenőrizni kell. minden észlelt szennyeződést azonnal jelenteni kell a jogszabályban meghatározott illetékes sugárvédelmi felügyeletnek, akinek a szakemberei a szennyeződés okát megállapítják, és a szennyezés eltávolítását, az ún. dekontaminálást elvégzik.

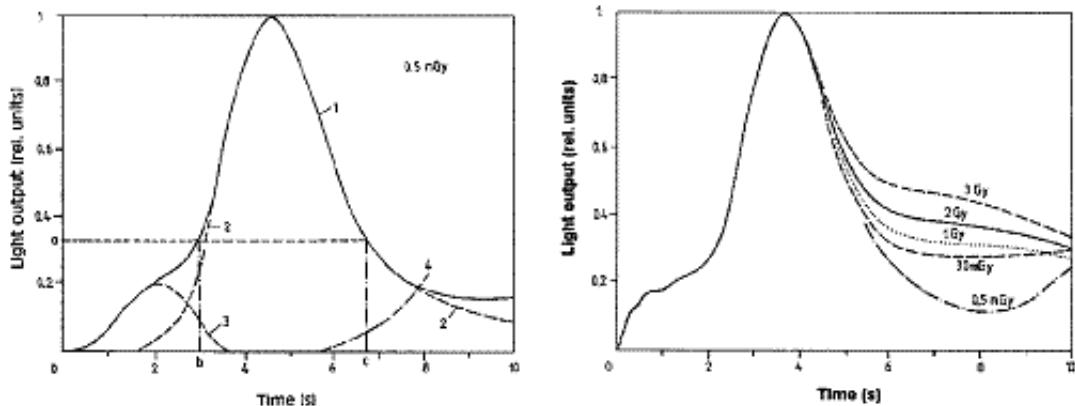
A dekorporáció lényege, hogy a szóban forgó elem stabil izotópját bejuttatva a szervezetbe az aktív izotóp felhígul, kevésbé dúsul fel és hamarabb kiürül.

## 11.4. TLD dozimetria gyakorlat

### 11.4.1. A termolumineszcens doziméter működési elve

A termolumineszcens detektorok működésének alapja, hogy az ionizáló sugárzás (általában gamma-sugárzás) hatására a kristályok egyes elektronjai gerjesztett állapotba kerülnek, majd a kristály szennyezőatomjainak helyén befogódnak, és onnan csak felmelegítés hatására lépnek ki és térnek vissza az alapállapotba. Az alapállapotba való visszatéréskor látható, vagy ahhoz közeli hullámhosszú fényt emittálnak. A kibocsátott fotonok száma - ami fotoelektron-sokszorozával mérhető - arányos a doziméterben (a kristályokban) eredetileg elnyelt sugárdózissal.

A kifűtés hatására a kristály hőmérséklete nagyjából lineárisan változik. Az idő



11.4. ábra. A TLD fényhozamának időfüggése (hőmérsékletfüggése) kifűtéskor.

függvényében a fotonok kilépési gyakorisága (a fényhozam) jellegzetes görbét (1) mutat (a 11.4. ábra). Egy gyorsan lecsengő, kis hőmérsékletekhez tartozó csúcs (3) után következik a nagyobb, szélesebb, és dozimetriai célokra használni kívánt fényhozam-csúcs (2). A kifűtés végére a még gerjesztett állapotban levő elektronok elfogynak, a görbe lecseng. További fűtés hatására már a hőmérsékleti sugárzásból (izzás) származó fotonok (4) szólaltatják meg a fotoelektronokszorozót. Ezen kívül igen nagy dózisok esetén egy nagy hőmérsékletekhez tartozó csúcs is megjelenik, amint az a 11.4. ábra jobb oldalán látható. Ez utóbbi a labormérés alatt nem lesz lényeges.

A mérés feldolgozása abban áll, hogy a középső, dózissal arányos csúcs területét minél pontosabban megállapítsuk. Ehhez a fénygörbét numerikusan integrálni kell az integrálási határokot úgy beállítva, hogy a kis hőmérsékletű csúcs és a hősugárzás járuléka minél kisebb legyen, de a dozimetrikus csúcsból minél nagyobb hányad közéjük essen. Ekkor az integrál értéke arányos a besugárzás dózisával. A kettő közötti arányossági faktort ismert aktivitású forrással elvégzett kalibráció során állapíthatjuk meg. Ezt a faktort a kristály mennyisége (tömege), érzékenysége és a fotoelektron-sokszorozó hatásfoka szabja meg, ezért minden doziméterre eltérő. A faktor, valamint az intergalási határok a doziméterek egyéni memóriájába vannak programozva, de lehetőség van azok felülírására. A kifűtéssel a dozimétert tulajdonképpen lenullázta, alig maradnak benne gerjesztett állapotú elektronok. Ez a maradék-dózis a nagyon csekély, 1 nSv alatti.

A laboratóriumi gyakorlat során a Magyar Tudományos Akadémia **KFKI Atomenergia Kutatóintézet** által kifejlesztett dózismérőt fogjuk használni. (Ez a földi, továbbfejlesztett változata az az ūreszközök generációinak fedélzetén évtizedek óta sikeresen használt Pille (<http://atomfizika.elte.hu/magfiz/sug/PIL/Pille.html>) TL dózismérőnek.)

Ez a **PorTL** rendszer, megfelelő dózismérővel alkalmas **környezeti dózisegyenérték** mérésére a **10  $\mu$ Sv - 100 mSv tartományban, **48 - 1250 keV**-es foton energiatarto-**

mányában.

A **környezeti dózisegyenérték -  $H^*(d)$**  - az ICRU-fantom felszíne alatt 10 mm mélyen **mért dózis** [7], 8. oldal.

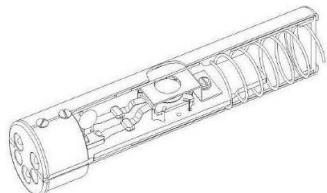
Az ICRU fantom az International Committee on Radiation Units and Measurements által ajánlott próbatest. Ez az emberi törzshöz hasonló méretű (30 cm átmérőjű) és összetételű ( $1 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű, oxigénból (76,2%), szénből (11,1%), hidrogénből (10,1%) és nitrogénből (2,6%) álló) gömb.

#### 11.4.2. A PorTL doziméter

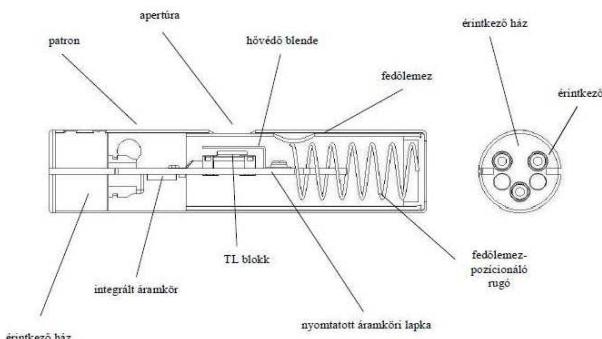
##### Fizikai felépítése

A berendezés több, - esetünkben négy - dózismérőből és a hozzájuk tartozó kiolvasóból áll. A dózismérő 1 cm átmérőjű, 8 cm hosszú henger.

A kitört- és keresztmetszeti rajza a 11.5. és a 11.6. ábrákon látható:



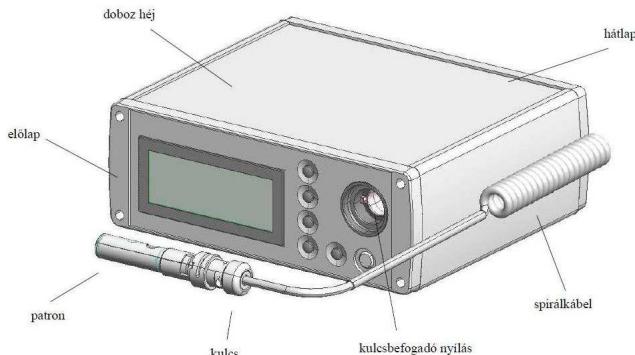
11.5. ábra. A dózismérő patron kitört vázlata.



11.6. ábra. A dózismérő patron metszeti ábrázolása.

A dózismérőket a műanyag tokjukba kell tárolni, csak a kiolvasáskor kell kivenni. Ekkor a patron - pozicionálás után - finoman be kell nyomni a kiolvasó (a 11.7. ábra)

kulcsába, ezt pedig behelyezni a kulcsbefogadó nyílásba. Ekkor a fedőlemez beljebb tolódik és a fotoelektron sokszorozó ”rálát” a TLD kristályra.



11.7. ábra. A kiolvasó nézeti képe.

## Logikai vázlata

A kiolvasó blokk-vázlata a 11.8. ábrán látható; főbb részeknek a központi vezérlő- és számítóegységet, a fűtés tápegységét, fotoelektron-sokszorozót, szélessávú I/U és A/D konvertert, nagyfeszültségű tápegységet és a grafikus LCD kijelzőt tekintjük. A kiolvasó kijelzőjén az összes adat elérhető az előlapi kezelőszervekkel, erre vonatkozóan a kezelési utasításban található bővebb információ. A kiolvasó összeköthető számítógéppel is, (RS-232), így sokkal kezelhetőbbek az adatok.

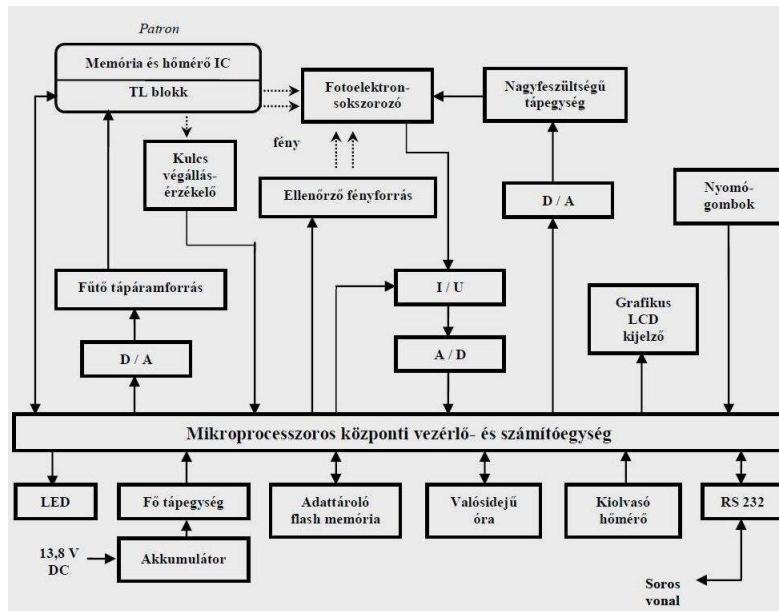
## Használata

A kiolvasó bekapcsolás után rövid időn belül méreskész állapotba kerül. Ha a kulcsot az óramutató körüljárási irányának megfelelően negyed fordulatot elforgatjuk, megkezdődik a mérés. Leolvasható a patron azonosító száma és a lapka pillanatnyi hőmérséklete.

A TLD blokkot a beépített fűtőelem fölmelegíti, a fotoelektron-sokszorozó fölveszi a kifűtési görbét. (Valójában tizedmásodpercenként megszámolja a felvillanásokat és ezt az idő függvényében ábrázolja.) Így kapjuk meg a 11.4. ábrán látható grafikont.

A mérés végén megjelenik a **kiolvasott dózis**. Fölötté balra a patron azonosítója és jobbra annak a memóriaterületnek - blokknak - a sorszáma, ahol a mérés adati vannak. A ”>” jelű gombbal elő lehet hívni a mérés összegezett adatait is. (A kiolvasó 1920 blokk tárolására képes.)

A grafikus LCD-n megjeleníthetjük a kifűtési görbét és az integrálási határokat is. A patron **még egyszer** - öt perc késleltetés után - **kiolvasva** és a **két dózisértéket egymásból kivonva** kapjuk meg a **tényleges dózist**. **Öt percnél hamarabb nem szabad újra kiolvasni** ugyanazt a patronot.



11.8. ábra. A berendezés blokkvázlata.

Ha a tényleges dózist az expozíciós idővel (ami alatt a besugárzás történt) elosztjuk, akkor kapjuk meg a(z átlagos) dózisteljesítményt,  $\text{mSv/h}$ ,  $\mu\text{Sv/h}$ , vagy  $\text{nSv/h}$  egységekben. Ha megfelelő hosszúságú volt a két kiolvasás között eltelt idő, akkor a kiolvasó is megadja a dózisteljesítményt, de ez csak akkor méravadó, ha nem változott jelentősen a besugárzás intenzitása.

#### 11.4.3. Mérési feladatok

##### 1. Ellenőrizzük az Északi Tömb -1.102-ben lévő $^{241}\text{Am}$ sugárforrás árnyákolását!

**Először olvassuk ki** sorban minden a **négy patron**, egymás után, majd **ismételjük meg** a sorozatot! Szokásos ütemben végezve, mire az első újra sorra kerül, eltelik a két kiolvasás közötti "kötelező" öt perces idő. Ha előtte hosszabb ideig nem történt kiolvasás és a háttérsugárzásból értékelhető mennyiségű dózis jött össze, meghatározhatjuk a háttér dózisteljesítményét.

**Másodszor: helyezzük ki** a gyakorlatvezető által megadott helyekre (izotóp mellé, árnyékolás szélére, ablakba, mérőhelyre) a **dózismérőket!** Jegyezzük (perces pontossággal) a kihelyezés idejét!

**Harmadszor: szedjük be a dózismérőket!** A kihelyzés óta eltelt időt tekintjük expozíciós időnek.

**Negyedszer: olvassuk ki** (megint két sorozatban, az előbbiekhez hasonlóan) a

dózismérőket!

**Ötödször:** gyakorlatvezetőtől meghatározott formában küldjük el a mérési adatokat!

**2. Mérjük meg** - GM-csöves sugárzásmérővel - a háttérsugárzás dózisteljesítményét az épületen belül és kívül, a gyakorlatvezető által megadott paraméterekkel!

Hasonlítsuk össze ezt a magyar gamma-dózisteljesítmény értékkel!

[http://met.hu/levegokornyezet/gammadozis\\_teljesitmeny/magyar/](http://met.hu/levegokornyezet/gammadozis_teljesitmeny/magyar/)

#### 11.4.4. Otthoni feladatok

Határozzuk meg a dózisteljesítményt a négy adott helyen! A kiszámított illetve mért értékekhez mindenhol adjunk meg hibahatárokat is! A kalibráció szisztematikus relatív hibáját a doziméterek esetén  $\pm 20\%$ -al becsüljük, a sztochasztikus relatív hiba pedig a mért dózissal csökken:  $[1 + (33/D)^2]^{1/2}\%$ , ahol a D dózist  $\mu\text{Sv}$ -ben kell megadni. Adjuk meg a kétféle abszolút hiba kvadratikus összegét, mint mérési hibát, a mért értékeink mellett! Használunk  $\mu\text{Sv}$ ,  $\mu\text{Sv}/\text{h}$  illetve  $\text{nSv}/\text{h}$  egységeket!

**Számítsuk ki,** mennyi **idő alatt** érnénk el az adott helyen a lakossági **korlátot**, az éves magyarországi háttérsugárzásnak megfelelő évi **2,5 mSv**-et és a **foglalkozási** sugárterhelés **150 mSv**-es, szemlencsére vonatkozó éves **korlátját!**

Adjuk meg a **háttér** GM-csöves sugárzásmérővel meghatározott **dózisteljesítményét** és a **szórását** az épületen belül és kívül! Ezt vessük össze az országos adatokkal!

#### 11.4.5. Ellenőrző kérdések, irodalom

**A félkövér, dölt** betűvel szedett kérdésekre adott rossz válasz a mérés elvégzésének azonnali megtagadásával jár!

1. Honnan származik a Föld lakosságának természetes sugárterhelése?
2. Honnan származik a Föld lakosságának mesterséges sugárterhelése? 3. A Föld felszínére illetve a talajba lejutó kozmikus sugárzás által keletkezett radioaktív izotópok közül soroljon fel legalább kettőt!
4. A földi eredetű radioaktív sugárzás milyen izotópuktól ered? Soroljon fel legalább hármat!

**5. Mennyi a természetes és mesterséges dózisterhelés aránya?**

6. Definiálja az elnyelt dózist és az elnyelt dózisteljesítményt! Mik ezek mértékegységei?
7. Mi a dózisegyenérték/egyenérték dózis? Mi a mértékegysége?
8. Mi az effektív dózis? Mi a mértékegysége?
9. Sorolja fel a sugárvédelem három alapelveit!

**10. Kinek a felelőssége az ALARA elv betartása a gyakorlatban?**

**11. Mennyi lehet legfeljebb az éves dózisterhelése a sugárveszélyes helyen dolgozóknak öt egymást követő évre vonatkozóan? Ez mekkora éves korlátot jelent átlagosan és egy évre vonatkozóan?**

- 12. Mennyi a szemlencsére vonatkozó évi dóziskorlát sugárveszélyes helyen dolgozóknak?**
- 13. Mennyi a lakosságra vonatkozó évi dóziskorlát? Ez magába foglalja-e a természetes sugárterhelést is?**
- 14. Mennyi a végtagokra és bőrre vonatkozó évi dóziskorlát sugárveszélyes helyen dolgozóknak?**
- 15. Mennyi a lakosság szemlencsére vonatkozó éves egyenérték dóziskorlátja?**
- 16. Mennyi a lakosság bőrre vonatkozó éves egyenérték dóziskorlátja?**
17. Hogyan lehet pontszerű forrás esetén az elnyelt dózist kiszámítani?
18. Milyen módon lehet a külső sugárterhelés ellen védekezni?
19. Mi az inkorporáció?
20. Mik a sugárhatást befolyásoló tényezők?
21. Sorolja fel a determinisztikus sugárhatás négy jellemzőjét!
22. Milyen effektív dózis felett jelennie meg azonnal a káros hatások tünetei?
23. Mi a félhalálos dózis, mennyi az értéke?
24. Sorolja fel a sztochasztikus sugárhatás négy jellemzőjét!
25. Ember esetében ki tudták-e mutatni a szülőket ért sugárterhelés öröklődését?
26. Hogyan definiáljuk a kockázatot?
27. Hogyan értelmezzük a kollektív kockázatot, és mi ennek az egysége?
28. Soroljon fel néhány környezetünkkel és közlekedéssel kapcsolatos kockázatot!
- 29. Hány mSv/év a lakosságot érő természetes eredetű sugárterhelés Magyarországon?**
30. Mi a környezeti dózisegyenérték?
31. Mi a termolumineszcens doziméter működésének alapelve?
32. Milyen komponensekből áll egy TLD fénygörbéje?
33. Milyen mennyiség mérésével következtetünk a dózisra a TLD esetén?
34. Mit jelent a maradék dózis a TLD-k esetében?

## Irodalom

1. UNSCEAR 2000: Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Report to the General Assembly, United Nations, New York, Sources
2. Köteles György: Sugáregészségtan, Medicina Könyvkiadó Rt, Budapest, 2002
3. 7/1988 (VII.20.) SZEM rendelet, 10. sz melléklet: Magyar Közlöny 1988/33.szám
4. 16/2000. (VI. 8.) EüM. Rendelet Magyar Közlöny 2000/55 szám
5. KSH 2001-es jelentése
6. A Paksi Atomerőmű Rt. 2003.05.27.-i Beszámolója az Országgyűlés Környezetvédelmi Bizottsága számára
7. Ionizáló sugárzások dozimetriája (Dr. Kanyár Béla, SE Sugárvédelmi Szolgálat)

<http://atomfizika.elte.hu/magfiz/sug/PIL/IonSugDoz.pdf>.

# 12. fejezet

## A MÖSSBAUER-EFFEKTUS VIZSGÁLATA (Nagy Márton)

### 12.1. Bevezetés

A Mössbauer-spektroszkópia (a visszalökődés nélküli magrezonancia-fluoreszcencia) az egyik legérzékenyebb anyagszerkezet-kutatási módszer. Segítségével  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  pontossággal tudunk relatív energiamérést megvalósítani, így pl. kimérhetjük kísérleti úton a gamma-átmenetek természetes vonalszélességét. A mag energianívóit befolyásolják a környezeti hatások (ilyenkből adódik a nívók hiperfinom szerkezete), így ezeket a hatásokat is észlelhetjük. Ilyenek pl. az elektromos és mágneses tér (az atommag helyén), az elektronhéjak (tehát a kémiai kötések) jellegzetessége, hőmérséklet, gravitációs tér, stb.

### 12.2. Történelmi előzmények (atomi rezonancia)

Legelőször az optikai spektroszkópiában vált ismertté a rezonancia-abszorpció jelensége. Ha egy atom az  $E_2$  energiájú gerjesztett szintről az  $E_1$  szintre kerül ( $E_2 > E_1$ ), fotont bocsát ki. A felszabaduló  $E_e = E_2 - E_1$  energia egyik részét elviszi a foton ( $E_\gamma$ ), de egy részt az impulzusmegmaradás miatt elvisz az atom is ( $E_\nu$ ), mint mozgási energiát (12.1. ábra). Tehát igaz, hogy

$$E_e = E_\gamma + E_\nu, \quad \text{vagyis} \quad E_\gamma = E_e - E_\nu. \quad (12.1)$$

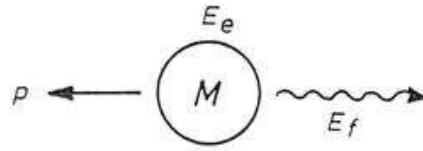
A foton impulzusa  $p = \frac{E_\gamma}{c}$ , de tipikus gerjesztési energiáknál a  $p = \frac{E_e}{c}$  közelítéssel élhetünk, mert  $E_\nu \ll E_\gamma$ . Így:

$$E_\gamma = E_e - E_\nu = E_e - \frac{p^2}{2M} = E_e - \frac{E_e^2}{2Mc^2} \equiv E_e - R. \quad (12.2)$$

A foton tehát  $E_e$ -nél az  $R$  visszalökődési energiával kevesebb energiát visz el. Egy másik atom ilyen gerjesztéséhez viszont nem elegendő egy  $E_e = E_2 - E_1$  energiájú foton

elnyelése, hanem ugyanígy az impulzusmegmaradás miatt  $E'_\gamma$  energia szükséges, ahol

$$E'_\gamma = E_e + \frac{E^2}{2Mc^2} = E + R.$$



12.1. ábra. Fotonemisszió és visszalökődés szemléltetése.

A kvantummechanika szerint ha az atom átlagosan  $\tau$  ideig van gerjesztett állapotban, akkor a nívóenergiának  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$  a félértékszélessége, azaz elég ilyen pontossággal „eltalálni” a gerjesztési energiát. Tehát észelhető lesz a rezonancia, ha teljesül, hogy

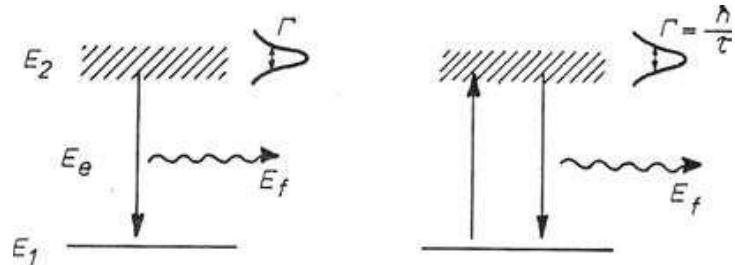
$$2R < \Gamma, \quad \text{ahol} \quad \text{ugye} \quad R = \frac{E_e^2}{2Mc^2}. \quad (12.3)$$

Optikai spektroszkópiában  $\Gamma \sim 10^{-6}$  eV, és  $R \sim 10^{-7} - 10^{-8}$  eV, azaz itt ez a feltétel minden teljesül: a gázok elnyelik saját fényüket (szemléletesen lásd a 12.2. ábrán).

Ilyen mérésekben a természetes vonalszélességet ritkán tapasztaljuk: a vonalak más okok miatt általában szélesebbek. Ilyen pl. a hőmérsékleti Doppler-kiszélesedés ( $\Delta$ ): a hőmozgás az atomoknak bizonyos  $v$  sebességet ad különféle véletlenszerű  $\vartheta$  irányokba. A Doppler-eltolódás ismert képletéből megkaphatjuk a  $v \ll c$  esetre érvényes formulát:

$$E' = E \sqrt{\frac{c+v}{c-v}} \Rightarrow E' = E + E \frac{v}{c} \cos \vartheta, \quad (12.4)$$

ahol  $E'$  az észlelt energia.  $T$  hőmérsékletű gázban tehát a Doppler-effektus a vonalak kb.  $\frac{v}{c}$ , azaz  $\sqrt{\frac{2kT}{Mc^2}}$  relatív nagyságrendű kiszélesedését okozza.



12.2. ábra. Rezonancia-abszorpció szemléltetése.

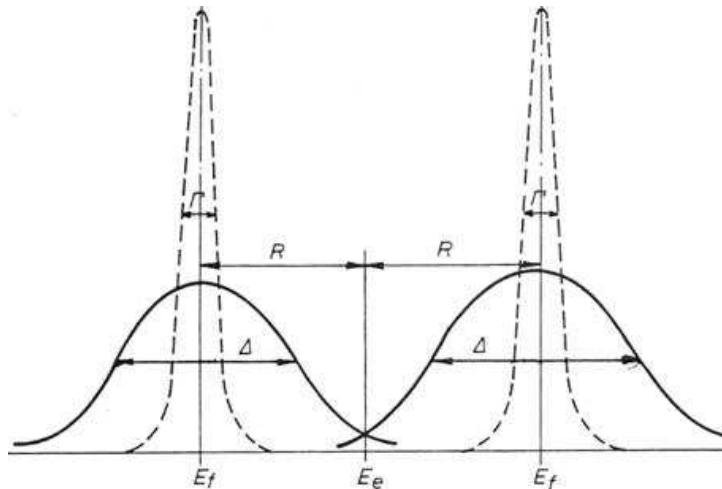
Kristályos anyagra a Doppler-kiszélesedés kicsit más alakú:

$$\Delta = E \sqrt{\frac{2kT_{eff}}{Mc^2}}, \quad T_{eff} = \Theta f\left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad f(x) \simeq x, \text{ ha } x \gg 1, \quad f(0) \neq 0. \quad (12.5)$$

Itt  $\Theta$  a kristály Debye-hőmérséklete,  $f$  pedig univerzális függvény ( pontos alakja nem érdekes).  $\Delta$  jellemző értéktartománya  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  eV.

### 12.3. Rezonancia-abszorpció magátmenetekre

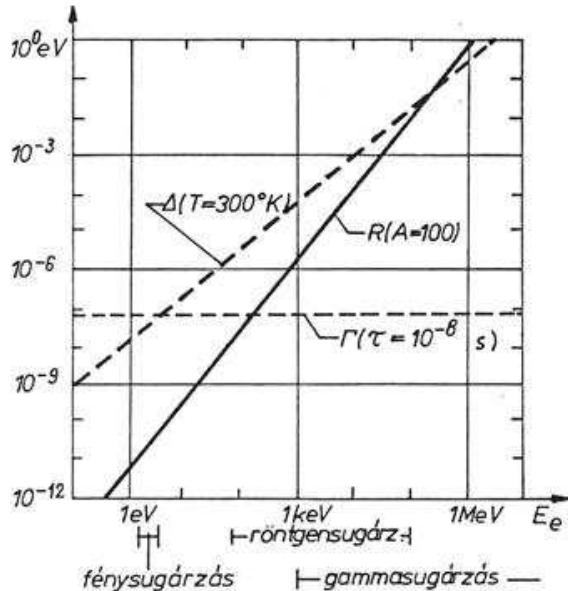
Magfizikában rezonancia-fluoreszcenciát sokáig nem tudtak kísérletileg kimutatni, mert itt a (12.3)-ban említett feltétel általában nem érvényesül. Ennek oka, hogy a magnívók energiái jóval nagyobbak, tehát az átmeneti folyamataikban  $R$  általában jóval nagyobb ( $R \sim 10^{-3}$ – $10^2$  eV), mint az atomi nívóknál. Ezért ezekben az esetekben a 12.3. ábrán látható viszonyok alakulnak ki. Az eddig megtárgyalta eseteket foglalja össze szemléletes



12.3. ábra. Emittált energia és abszorpciós energiaszükséglet természetes vonalszélesség ill. hőmérsékleti kiszélesedés esetén. (Az arányok erősen torzítottak.)

módon a 12.4. ábra. Az ábrán bizonyos tipikus értékeknek ( $A = 100$ ,  $\tau = 10^{-8}$ s, és  $T = 300$  K) megfelelő egyenesek is láthatók. Jól látszik, hogy az optikai tartományban van és a gammasugarak tartományában nincsen rezonancia-fluoreszcencia.

1951-ben P. B. Moon  $^{198}\text{Hg}$  izotóppal sikeres magrezonancia-abszorpciót hozott létre. Módszerének lényege az volt, hogy a hiányzó  $2R$  energiát Doppler-effektussal (ultracentrifugával való mozgatással) pótolta. Megfelelő sebesség elérésekor az abszorpció erősen megnőtt. A kísérlet a szort fotonokat mérte; az eredmény a 12.5. ábrán látható. Malmfors



12.4. ábra. A rezonancia-fluoreszcencia feltételei az  $E_e$  függvényében. (Az egyenesek a hőmérsékleti kiszélesedésnek ill. a visszalökődésnek megfelelő energiát, valamint egy tipikus, 10 ns élettartamhoz tartozó energiabizonytalanságot mutatnak.

ugyanebben az évben egy másik módszert alkalmazott: a hőmérséklet (azaz  $\Delta$ ) növelte a rezonancia-abszorpcióra képes fotonok számát. Ugyanis a hőmérsékleti Doppler-effektus növelésével az „átlapolás” mértéke megnövekszik (12.3. ábra).

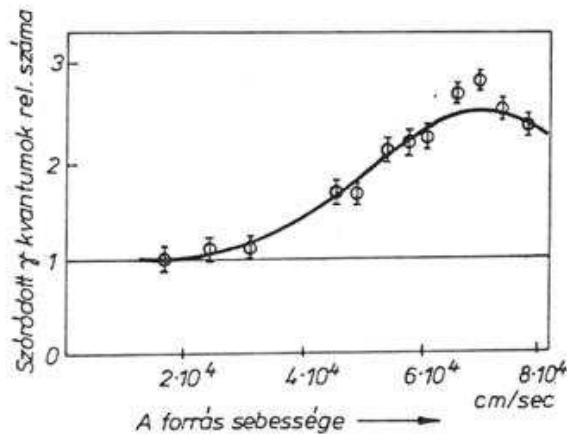
## 12.4. A Mössbauer-jelenség

R. L. Mössbauer 1958-ban  $^{191}\text{Ir}$  izotóp 129 keV-es vonalán vizsgálta az előbb említett hőmérsékletfüggést<sup>1</sup>. Azt tapasztalta, ellentétben a várttal, hogy a hőmérséklet csökkentésével a rezonancia-abszorpció mértéke megnövekedett. Ezt a jelenséget azóta Mössbauer-effektusnak hívjuk; lényege, hogy csökkenő hőmérséklettel a kristályban kötött magok egyre nagyobb hányada képes *visszalökődésmentes* abszorpcióra és emisszióra [1].

### 12.4.1. Klasszikus magyarázat

Adhatunk egy igen egyszerű magyarázatot erre a jelenségre. Ugyanis, ha a (12.2) képletbe nem az abszorbeáló vagy emittáló mag  $M$  tömegét írjuk, hanem az egész kristályét (azaz

<sup>1</sup> Az  $R$  itt a (12.2) képlet alapján 0,046 eV,  $\Delta$  pedig a (12.5) alapján ( $T_{eff} = T$ -t írva) kb. 0,069 eV, tehát szobahőmérsékleten is van „átlapolás”. A nívó félértékszélessége jóval kisebb, kb.  $5,1 \cdot 10^{-6}$  eV.



12.5. ábra. P. B. Moon kísérletének eredménye.

úgy tekintjük, hogy a mag „szilárdan rögzítve van” a kristályban), akkor látható, hogy  $R$  elhanyagolhatóvá válik, és gyakorlatilag  $E_\gamma = E_e$  lesz, azaz a természetes vonalszélesség miatt létrejöhét rezonancia-abszorpció (a magok gerjesztődhetnek egy ugyanolyan magátmenetből származó fotonnal). Természetesen ez a kép semmilyen magyarázatot nem ad arra, hogy a magoknak miért csak néhány százaléka nem lökődik vissza (és ugyanakkor az általuk kibocsátott sugárzás természetes vonalszélességű is marad). Ezen kívül a hőmérsékletfüggés sem érthető meg így.

Az van emögött, hogy a kristályban kötött magok valójában egyáltalán nem „szilárdan kötöttek”. A valóságban rezegnek egyensúlyi helyük körül, azaz a visszalökődési impuzust nyugodtan elvihetnék a rácsrezgések. A magyarázatra váró jelenség tehát az, hogy miért lehetséges az esetek egy részében, hogy egy gamma-foton kibocsátásakor (illetve elnyelésekor) egyáltalán nem gerjesztődik a kristályrács rezgése, és így valóban az egész kristály tömege jelenik meg  $R$  kifejezésében (vagyis  $R$  elhanyagolhatóvá válik). Hogy ezt megérthessük, a jelenséget a kvantummechanika segítségével kell tárgyalnunk.

### 12.4.2. Kvantummechanikai kép

A kristályban kötött magok szabályos rács elrendezésűek, és egyensúlyi helyzetük körül rezegnek. A lehetséges rezgési frekvenciák eloszlását (spektrumát), a rezgések konfigurációját (a normálmóodusokat) az atomok közötti kötések módja és jellege határozza meg. Szilárd testek rácsrezgéseit (beleértve pl. egy atom meglökődését) a normálmóodusoknak megfelelő harmonikus oszcillátorok rendszerével helyettesíthetjük. Ismeretes, hogy egy  $\omega$  frekvenciájú oszcillátor csak a  $\hbar\omega$  energia egész számú többszörösét veheti fel; a normálmóodusok ilyen energia-adagú gerjesztéseit *fononoknak* hívjuk.

A rezgési spektrumnak mindenkorban van egy felső határfrekvenciája:  $\omega_m$ , amivel

értelemezhetjük a kristály karakterisztikus (vagy Debye-) hőmérsékletét, melyet  $\Theta$ -val jelölünk:

$$\hbar\omega_m = k\Theta. \quad (12.6)$$

Valóságos szilárd testek rezgési spektruma bonyolult; történelmi nevezetességű közelítés volt az *Einstein-modell*: eszerint a szilárd test minden atomot szabadsági fokához ( $N$  a kristályt alkotó atomok száma) egyforman  $\omega = \omega_m$  frekvencia tartozik<sup>2</sup>. Ebben a képben azt mondhatjuk, hogy ha  $R = \frac{E^2}{2Mc^2} < \hbar\omega_m$ , akkor a visszalökődési energia nem elég a rezgés gerjesztéséhez, azaz ilyenkor minden foton rezonancia-abszorpciót hoz létre. Az oszcillátor kvantáltsága tehát magyarázatot adhat arra, hogy miért nem gerjesztődnek néha a rácsrezgések, de a pontos leíráshoz kevésbé elnagyolt modellre van szükség.

A valóságos helyzet az, hogy a fononok  $\omega$  frekvenciájának spektruma kiterjed az egész  $0 < \omega < \omega_m$  tartományra, azaz bármilyen kis visszalökődési energia elvileg gerjeszteni tudja az alacsonyabb energiájú fononokat. De véges hőmérsékleten is lehetséges az, hogy az események egy részében egyáltalán ne gerjesztődjenek a fononok. Ha a gamma-bomlás és az elnyelés is fonongerjesztés nélküli történik, akkor létrejön a rezonancia-abszorpció.

A fonongerjesztés nélküli események arányát Lamb-Mössbauer-faktornak hívják, ezt most  $W$ -vel jelöljük. Ez a kristály felépítésének, a gamma-energiának és  $T$ -nek függvénye. Ennek részletes tárgyalását pl. [2]-ban találhatjuk meg, itt csak a végeredményt idézzük:

$$W = \exp \left\{ -\frac{1}{2}k^2 \langle x^2 \rangle_T \right\} \quad (12.7)$$

adódik, ahol a foton impulzusa  $\hbar k$ , és  $\langle x^2 \rangle_T$  pedig  $T$  hőmérsékleten a kristályban rögzített atomok egyensúlyi helytől való kitérésének várható értéke. A Mössbauer-csúcs „intenzitása” nyilván  $W^2$  lesz (ha az abszorbens és a forrás ugyanolyan anyagú és hőmérsékletű), hiszen ez a faktor jelenik meg a fononmentes kibocsátás és elnyelés során is.

Látszik, hogy minél kisebb a fotonenergia (azaz  $k$ ), illetve minél kisebb  $\langle x^2 \rangle$ , annál jelentősebb az effektus. A zérusponti mozgás miatt abszolút nulla foton sem igaz, hogy  $W = 1$ , de minden esetre látszik, hogy csökkenő hőmérséklettel nő<sup>3</sup>.

A 12.6. ábrán láthatjuk a Mössbauer-effektus erősségeinek hőmérséklet- és gamma-energia-függését. Ezen az ábrán a  $T$  hőmérséklet és az  $R$  visszalökődési energia a kristály  $\Theta$  Debye-hőmérsékletével összehasonlítva jelenik meg;  $T/\Theta$  dimenziótlan számként,  $R/\Theta$

---

<sup>2</sup> Ez teljesen durva közelítés; történetileg azért jelentős, mert elsőként adott magyarázatot a szilárd testek fajhójének nem állandó voltára.

<sup>3</sup> Szemléletes értelmezés: alacsony  $T$ -re az egy állapotban található fononok átlagos száma (azaz a betöltési számok) kisebbek. A fononok bozonok, így minél több van belőlük egy adott állapotban, annál valószínűbb, hogy még egy odakerül (ld. indukált emisszió): tehát nagy betöltési számú fononállapotok esetén kisebb annak valószínűsége, hogy ne keletkezzen fonon. Másrészt minél kisebb a visszalökődési energia, annál nagyobb a fononkeltés nélküli esemény valószínűsége: kisebb  $R$  kevesebb fononmódust (csak alacsonyabb energiájúakat) tud gerjeszteni.

pedig eV/K egységekben. Érdemes három fontos anyagot külön kiemelni: az egyik legelterjedtebb (és a gyakorlaton is használt)  $^{57}\text{Fe}$  izotópot (vas), egy másik fontos Mössbauer-magot, az  $^{119}\text{Sn}$ -t (ón), illetve Mössbauer eredeti kísérletének tárgyát, az  $^{191}\text{Ir}$  magot (iridium). Az alábbi 12.1. táblázat ezek adatait mutatja.

Izotóp	$E_\gamma$	$R$	$T_{1/2}$	$\Theta$	$R/\Theta$
$^{57}\text{Fe}$	14,412 keV	$1,958833 \cdot 10^{-3}$ eV	98,3 ns	460 K	$4,258 \cdot 10^{-6}$ eV/K
$^{119}\text{Sn}$	23,880 keV	$2,57423 \cdot 10^{-3}$ eV	18,03 ns	170 K	$1,514 \cdot 10^{-5}$ eV/K
$^{191}\text{Ir}$	129,415 keV	$4,7077 \cdot 10^{-2}$ eV	0,123 ns	430 K	$1,095 \cdot 10^{-4}$ eV/K

12.1. táblázat. Néhány fontos Mössbauer-mag magfizikai tulajdonságai (a Mössbauer-effektus mutató gerjesztett nívó  $E_\gamma$  energiája, az  $R$  visszalökődési energia, a  $T_{1/2}$  felezési idő) és  $\Theta$  Debye-hőmérséklete.

Ezek alapján leolvasható a 12.6. ábráról az effektus nagysága. Látható, hogy vas esetében szobahőmérsékleten ( $T = 300$  K) az  $^{57}\text{Fe}$  izotóp 14,4 keV-es vonalára az effektus nagysága elérheti a 80%-ot is. Az  $^{119}\text{Sn}$  esetében is lehet szobahőmérsékleten mérni, az  $^{191}\text{Ir}$ -en való méréshez viszont célszerű jóval szobahőmérséklet alá hűteni a mintát.

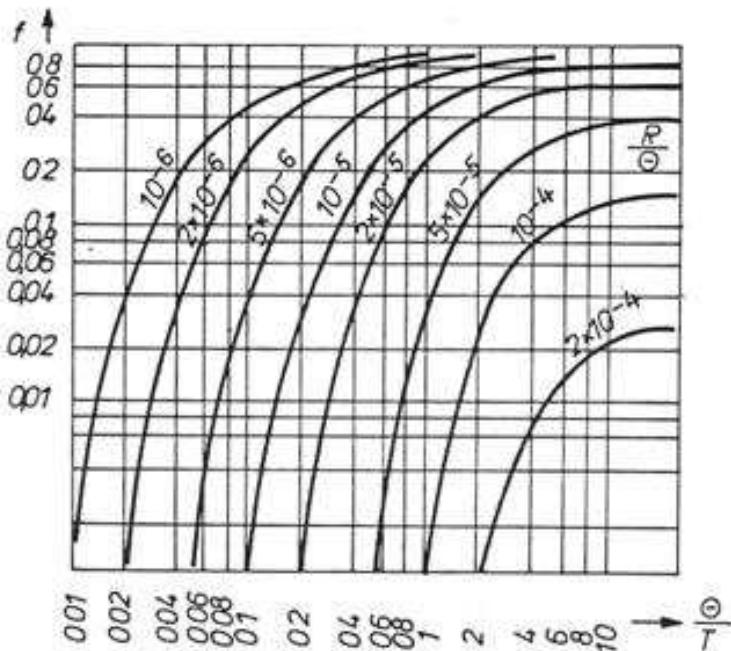
## 12.5. A Mössbauer-spektrum szerkezete

A spektrum felvétele úgy történik, hogy a forrást az abszorbenshez képest mozgatjuk, és a sebesség változásával — kihasználva a Doppler-eltolódást — végigpásztázzuk a minket érdeklő energiatartományt. A mozgatás sebességét (12.4)-ban már látott  $\Delta E = E_c^v$  képlettel lehet az energiaváltozással összekapcsolni: ha a forrás és az abszorbens vonala pontosan egyforma energiájú, akkor a rezonancia-abszorpció a  $v = 0$  sebességnél lesz a legnagyobb. Ha a két vonal eltolódik egymáshoz képest, akkor  $v \neq 0$ -nál lesz az abszorpciós maximum.

Mivel a Mössbauer-effektus során nem történik fonongerjesztés, a hőmérséklet egyáltalán nem okoz kiszélesedést. Így észrevehető vonaleltolódást okoz már a természetes vonalszélesség (pl.  $^{57}\text{Fe}$ -ra ez kb.  $4,6 \cdot 10^{-9}$  eV) nagyságrendjébe eső eltérés is. Tehát a Mössbauer-effektus segítségével ilyen pontosságú energiamérést végezhetünk! Ez rendkívül nagy pontosság, ez teszi a Mössbauer-effektust az egyik legérzékenyebb anyagszerkezet-vizsgálati módszerré.

A spektrumban a forrás és az abszorbens vonalának eredőjét fogjuk megkapni. Nagyon vékony fóliák esetén a félértékszélesség kb.  $2\Gamma$ , a természetes vonalszélesség két-szerese lesz<sup>4</sup>. Egy tipikus egyvonala „alap” Mössbauer-spketrumot mutat a 12.7. ábra.

<sup>4</sup> Két Lorentz-görbe konvolúciója is Lorentz-görbe, és a szélességek összeadódnak. Gauss-eloszlásokra is igaz, hogy a konvolúció ismét Gauss-eloszlást ad, de ott a szélességek négyzetei additívak.

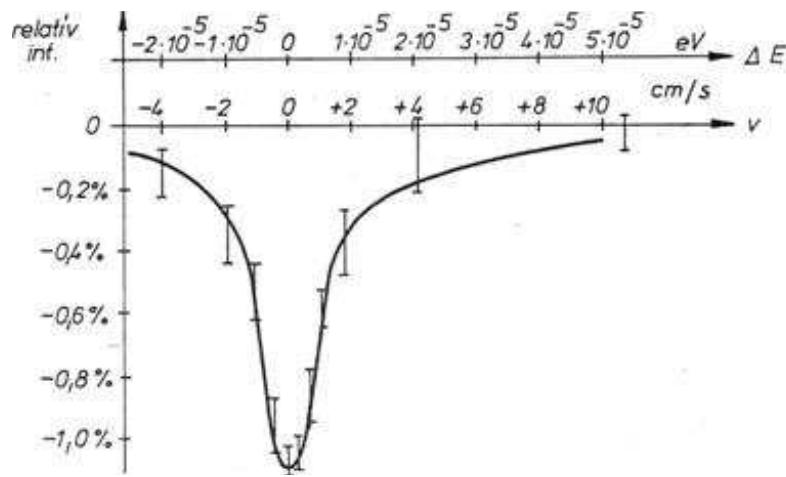


12.6. ábra. A Mössbauer-effektus erősségeinek (azaz a Lamb-Mössbauer-faktornak),  $f$ -nek függése a visszalökődési energiától ( $R$ ), a minta hőmérsékletétől ( $T$ ) illetve a Debye-hőmérséklettől ( $\Theta$ ). A görbék paraméterének,  $\frac{R}{\Theta}$ -nak a mértékegysége eV/K.

### 12.5.1. A spektrumból kapható információk

A Mössbauer-spektrumokban az energianívók egészen kis változásait is észrevehetjük. Így pl. felhasadást okoz a mag mágneses momentumának a mágneses térrrel, a mag kvadrupolmomentumának az inhomogén elektromos térrrel való kölcsönhatása. Eltolódást okoz a mag Coulomb-kölcsonhatása az elektronfelhőjével, az eltérő gravitációs tér és hőmérséklet, stb. Ha csak egy vonalat mértünk ki, akkor is alaposan meg kell vizsgálni a vonal alakját, mert lehetséges, hogy több igen közelí vonal eredőjét kapjuk.

A Mössbauer-spektrummal *az atommag helyén* mérhetjük ki az atommag környezetének hatását a mag állapotára. Az információk értelmezésénél a fő problémát az jelenti, hogy a mag elektronfelhője és a kristályszerkezet ismeretében ki tudjuk számolni a várható spektrumot, de a spektrumból általában nem tudjuk egyértelműen visszaszámolni a ható tereket, ugyanis egy adott változást több különböző (vagy együttesen ható) tér is elő tud idézni. Ilyen esetekben mesterséges terekkel, nagy pontosságú kiegészítő mérésekkel, illetve modellek ellenőrzésével lehetjük egyértelművé az eredményeket. Az egyszerűbb vonalszerkezetek esetén is vizsgálhatjuk a vonal eltolódását, illetve a vonal felhasadását.



12.7. ábra. Egyszerű, egyvonalas Mössbauer-spektrum ( $^{191}\text{Ir}$  magon végrehajtott kísérlet).

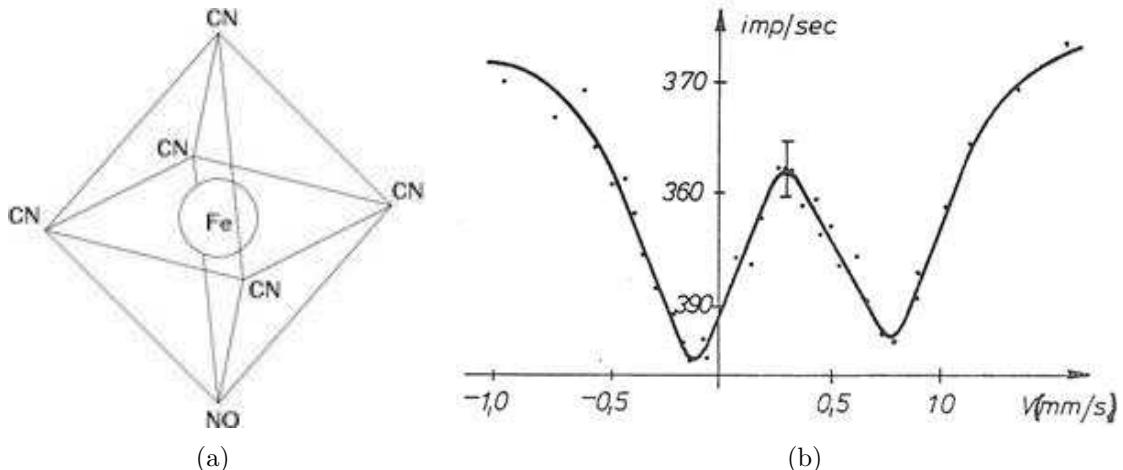
### Vonal helyének megváltozása

Izomér (kémiai) eltolódásról beszélünk, ha a mag energiaszintjeit a magnak az elektronfelhővel való elektrosztatikus kölcsönhatása módosítja. Két eltérő vegyületben vagy kristályszerkezetben, ahol az elektronfelhők kissé mások, az  $s$ -elektronok sűrűsége is más a mag helyén, így ez a kölcsönhatás is különböző lesz. Ennek következtében a két vegyület Mössbauer-spektruma egymáshoz képest eltolódik. Az irodalomban található számolást mellőzve, az eltolódás értéke az alábbi módon adható meg:

$$\Delta E \simeq Ze^2 (|\Psi_s(0)|_A^2 - |\Psi_s(0)|_F^2) (\langle r^2 \rangle_G - \langle r^2 \rangle_A), \quad (12.8)$$

ahol  $Z$  a mag töltése elemi egységekben,  $e$  az elemi töltés,  $\Psi_s(0)$  az  $s$ -elektron hullámfüggvényének értéke az abszorbensben ( $A$ ) illetve a forrásban ( $F$ ),  $\langle r^2 \rangle$  pedig a mag sugárnegyzet átlagos értéke a gerjesztett ( $G$ ) illetve az alapállapotban ( $A$ ). A (12.8) képletből látható, hogy a mag helyén levő elektronsűrűségtől függ az energiaeltolódás, ezt viszont a teljes elektronszerkezet határozza meg. Így ez utóbbira következtetni lehet. A fentiek magyarázatot adnak arra is, hogy miért lehetnek különbözők az eltérő hordozóanyagú Mössbauer-sugárforrások, bár az izotóp Bennük azonos.

Az elektronfelhővel való kölcsönhatás mellett izomér eltolódásnak szokás nevezni azokat az eltolódásokat is, amelyeket egyéb hatások okoznak, mint pl. a gravitációs tér, vagy a hőmérséklet változása (a kristályszerkezet változásán keresztül).



12.8. ábra. (a): A Na-nitroprusszid molekula Fe-atomot tartalmazó részének térszerkezete, (b): Kvadrupól-felhasadt Mössbauer-spektrum ( $^{57}\text{Fe}$  magon végrehajtott kísérlet).

### Kvadrupólus vonalfelhasadás

Ha egy  $Q$  kvadrupól-nyomatékú atommag  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  gradiensű elektromos térben van, akkor a magnívók eltolónak a következő energiával (itt  $I$  a magnívó spinje,  $m_I$  a mágneses kvantumszám,  $\eta$  az ún. aszimmetria-faktor, ami axiális szimmetria esetén 0):

$$\Delta E = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (12.9)$$

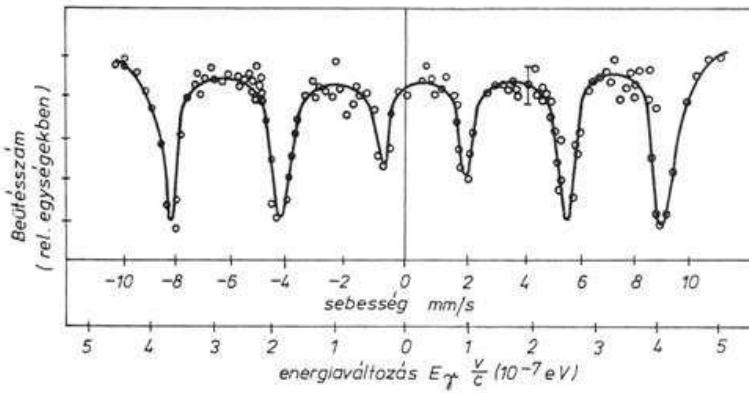
Az eltolódás különböző lehet egy adott alnívó különböző mágneses kvantumszámai esetén, ami az addig degenerált vonalat felhasítja. Érdekessége, hogy a  $+m_I$ -hez és a  $-m_I$ -hez tartozó nívókat nem különbözteti meg egymástól. A térradienst elsősorban az elektronfelhő gömbszimmetriától való eltérése okozhatja, amiről így tehát információt kaphatunk. A 12.8(a). ábra mutatja a gyakorlat során vizsgálandó nátrium-nitroprusszid minta Fe atommagot tartalmazó részének a térszerkezetét. Az egyik csúcsban lévő NO gyök miatt a Fe magot körülvevő elektronfelhő nem gömbszimmetrikus. A 12.8(b). ábra ilyen kvadrupólus-felhasadt Mössbauer-spektrumra mutat példát.

### Mágneses vonalfelhasadás

A mágneses tér energia-módosító hatása az alábbi:

$$\Delta E = g \cdot \mu_N \cdot B \cdot m_I, \quad (12.10)$$

ahol  $g$  a giromágneses tényező,  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \simeq 5 \cdot 10^{-27} \text{ J/T} = 3,15238 \cdot 10^{-11} \text{ keV/T}$  a magmagneton,  $B$  a mágneses térerősség a mag helyén,  $m_I$  az impulzusmomentum  $B$



12.9. ábra. Mágnesesen felhasadt Mössbauer-spektrum ( $^{57}\text{Fe}$ ).

irányú vetülete. A lágyvas (azaz a normál tércentrált köbös kristályszerkezetű tiszta vas) esetében a mágneses tér (azaz az atommag helyén lévő, hiperfinom felhasadást okozó tér) kétszer három vonal megjelenését okozza. (A  $3/2$  spinű gerjesztett állapotból az  $1/2$  spinű alapállapotba az átmenet egy  $1$  spinű foton kibácsátásával történik, azaz az impulzusmomentum-megmaradás miatt csak  $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ ,  $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ , és  $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \mp \frac{1}{2}$  átmenetek lehetségesek). A 12.9. ábra mutatja a vas tipikus Mössbauer-spektrumát.

### A vonalak szélessége

A valódi  $\Gamma$  vonalszélesség (élettartam) precíz kiszámítása felhasadt spektrum esetén meg lehetősen nehézkes. Ennek elkerülésére az alábbi, gyakorlatban jobban használható és elegendően pontos képletet célszerű alkalmazni (vékony fóliánknál — a mi esetünkben is — a másodrendű tag elhagyható):

$$\frac{\Gamma_i^{(exp)}}{\Gamma} = 2 + \frac{w_i T_A + T_F}{4} - \frac{(w_i T_A + T_F)^2}{625}, \quad (12.11)$$

ahol  $w_i$  a felhasadt spektrumban az adott ( $i$ -edik) vonal relatív intenzitása ( $\sum w_i = 1$ ),  $\Gamma$  a szabad izotóp természetes vonalszélessége,  $\Gamma_i^{(exp)}$  pedig az  $i$ -edik vonal mért szélessége. Mint fentebb láttuk, a kettes faktor az elején a két Lorentz-görbe konvolúciójából adódik, a további tagok a minta és a forrás véges vastagságával kapcsolatosak:  $T_A$  és  $T_F$  az abszorbens és a forrás (dimenziótlan) effektív vastagsága. Ezek kiszámítása így történik:  $T = f \cdot n \cdot a \cdot \sigma_0 \cdot t$ , ahol  $f$  a Mössbauer-faktor (az effektus nagysága),  $n$  a magok számsűrűsége,  $a$  a megfelelő (vizsgált, rezonancia-abszorpcióra képes) izotóp aránya,  $\sigma_0$  az abszorpciós hatáskeresztmetszet a rezonancia-energián, és  $t$  a tényleges vastagság.

Az általunk használt  $^{57}\text{Co}$  forrás effektív vastagsága  $T_F = 1,62$ . Ha a mintában nincs nívófelhasadás, akkor a fenti képletben  $w_i = 1$ . Tehát vonalfelhasadás esetén a minta

az egyes vonalak szempontjából „vékonyabbnak látszik”. A lágyvas hat vonalra hasadó spektrumában ezért a különböző intenzitású vonalak szélessége is különbözni fog. (Az intenzitásokat, illetve ezek relatív arányát a mérésből az abszorpciócs csúcs területének meghatározásával kaphatjuk meg, ez utóbbi pedig az illesztéssel kapott amplitúdó és vonalszélesség szorzatával arányos.)

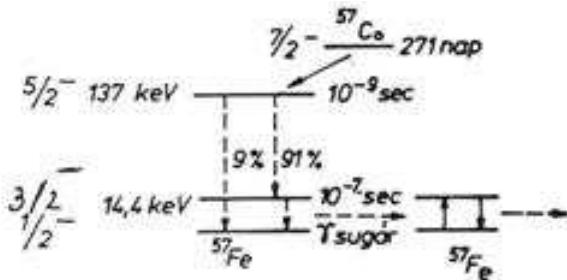
## 12.6. Mérés és mérőberendezés

A Mössbauer-spektrumot legcélszerűbben a már említett módon lehetjük fel: ha a forrást az abszorbenshez képest mozgatjuk, így a Doppler-effektussal pont olyan nagyságrendű energiaváltozásokat hozunk létre, amelyek megmérése a célunk. Olyan forrást célszerű használni, amiben nincs felhasadás (12.7. ábra). Így a Doppler-effektus segítségével — a forrás sebességét folyamatosan változtatva — letapogatjuk az abszorbens vonalszerkezetét. A kisugárzott foton energiájának megváltozása  $v$  sebességgel ( $v \ll c$ ) mozgatott sugárforrás esetén ugye  $\Delta E = E_\gamma \frac{v}{c}$ . Elegendően sok különböző sebességértéknél, vagy folytonos sebességváltozás mellett detektált intenzitásváltozást regisztrálva megkapjuk magát a spektrumot. A mérési elrendezésünk a következő: a forrás által kibocsátott gamma-fotonokat a (nem túl vastag) mintán átbocsátjuk, és a minta mögött elhelyezett detektorral észleljük az áthaladt fotonokat. Ilyenkor a rezonancia-abszorpció úgy jelentkezik, hogy az áthaladó fotonok száma lecsökken: a mintában elnyelődnek a fotonok, és az így létrejövő gerjesztett magállapotok lebomlása már minden irányba sugározza ki a fotonokat, tehát a nyaláb számára ezek „elvesztek”.

Érdemes megemlíteni, hogy nemcsak ez a fajta mérés létezik. Az említett elrendezés hátránya, hogy csak nem túl vastag mintáknál használható. Vékonyrétegek fizikájában elterjedt módszer a konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia: ekkor a rezonancia-abszorpciót nem az áthaladó fotonok mérésével, hanem az abszorpció során keletkező gerjesztett állapot elbomlásának megfigyelésével észleljük. Erre lehetőséget ad az, hogy ez a lebomlás a Mössbauer-magok jó részében nemcsak gamma-fotonok kibocsátásával történhet, hanem megfelelő (a gerjesztési energiánál a kötési energiával kevesebb) energiájú *konverziós elektronok* kibocsátásával is, amit azután karakterisztikus röntgensugárzás vagy esetleg Auger-elektronok kibocsátása követ. Ezek észlelése is információt ad tehát az abszorpció megtörténtéről. Mivel itt nem szükséges, hogy a forrásból kijövő gammasugár áthaladjon a mintán, hanem elég, ha csak a minta vékony felületi rétegéről visszafelé kilépő konverziós elektronokat mérjük, az ilyen fajta Mössbauer-spektroszkópia (ez a konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia, CEMS) nagyon alkalmas vékonyrétegek és más nanoszerkezetek anyagfizikai vizsgálatára.

A Mössbauer-effektus feltételeit több atommag kielégíti (jelenleg 34 Mössbauer-magot ismernek, ld. pl. [3]), de leginkább a  $^{57}\text{Fe}$  és az  $^{119}\text{Sn}$  használatos: láttuk (12.6. ábra és 12.1. táblázat), hogy ezeknél a magoknál szobahőmérsékleten is (és afölött is széles tartományban) jelentős az effektus. A  $^{57}\text{Fe}$  mag minket érdeklő energiaszint-sémáját

láthatjuk a 12.10. ábrán. A 14,4 keV-es,  $3/2$  spinű állapot pontos energianívója 14413 eV, élettartama 141,8 ns (felezési ideje 98,3 ns).



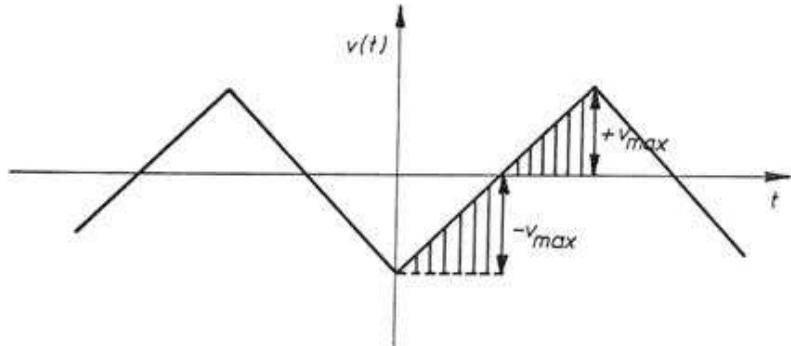
12.10. ábra. A használt  $^{57}\text{Co}$  izotóp bomlási sémája.

A laboratóriumi gyakorlat során mi a „klasszikus” Mössbauer-elrendezést használjuk: a forrás által kibocsátott fotonokat a (vékony) minta mögötti gamma-detektorral észleljük; a rezonanciaabszorpció mértékéről az átjutott fotonok száma ad információt.

A mérőberendezéssel méréseket végezhetünk a 271 nap felezési idejű  $^{57}\text{Co}$  forrás elektromagneticsos bomlásából származó gerjesztett  $^{57}\text{Fe}$  atommag 14,4 keV-es (vagy az  $^{119}\text{Sn}$  26 keV-es)  $\gamma$ -vonala segítségével a 0,05-15 mm/s sebességtartományban. A forrást cél-szerű állandó gyorsulással mozgatnunk, a gyorsulás előjelét félperiódusonként változtatva. Ekkor minden periódus alatt a sebesség nullától egy pozitív és negatív maximális értéig változik (12.11. ábra). A beütésekkel (azaz az abszorbensen átjutott és gamma-detektorunkban érzékelhető gamma-fotonokat) a forrás aktuális pillanatnyi sebessége értékeinek megfelelően külön kívánjuk gyűjteni, és az így kapott beütésszámokat a sebesség függvényében ábrázolva megkaphatjuk a Mössbauer-spektrumot. Csúcsot (intenzitásmátrixot) a sebesség függvényében ott fogunk kapni, ahol éppen olyan sebességgel mozog a forrás, hogy teljesüljön a rezonancia-abszorpció feltétele.

Ezt a fajta adatgyűjtést egy sokcsatornás analizátor képes elvégezni. A gamma-detektorból származó impulzusokat először amplitúdó, majd idő szerint szelektáljuk. Az amplitúdó (azaz az észlelt gamma-energia) szerinti szelekcióval elkülönítjük a Mössbauer-átmenethez tartozó jeleket a detektorban keletkező egyéb eredetű jelektől (ilyenek a mozgatószerkezet, ólomárnyékolás és a forrás  $K_\alpha$ -jelei, valamint a forrás többi  $\gamma$ -átmenete és az azokhoz tartozó másodlagos effektusok). Ezzel kiküszöböljük azt, hogy a rezonancia-abszorpciót biztosan nem okozó fotonok detektálásával rontsuk a mérés statisztikai szignifikanciáját (azaz a jel/zaj arányt).

A Mössbauer-átmenethez tartozó jelek kiválogatása után az idő szerinti osztályozást az analizátor-kártya végzi. A laboratóriumi gyakorlat során a forrás mozgását egy  $T = 41,2 \pm 0,2$  ms periódusidejű fűrészfog-jellel vezéreljük. A beérkező jelek idő szerinti osztályozása úgy történik, hogy egy számláló egy perióduson ( $T = 41$  ms) belül egyenlő időközönként (40  $\mu\text{s}$ ) az adattároló berendezés egymás után következő csator-



12.11. ábra. A forrás mozgását leíró háromszögel a sokcsatornás analizátoros mérésnél. A függőleges vonalak a sokcsatornás analizátor mintavételezésére utalnak. A periódus a  $t = 0$  időnél kezdődik a 0. csatornánál.

náit kapuzza (láthatóan összesen 1024 csatornát), így egy adott időpillanatban érkezett beütés az időpontnak megfelelő csatornában jelentkezik. Mivel azonban fél perióduson belül (a 12.11. ábra szerint) az idő és a sebesség között lineáris kapcsolat van, az idő szerinti osztályozás egyúttal sebesség szerinti osztályozást is jelent. Egy adott sebességhoz egy perióduson belül két időpont is tartozik, ezért a Mössbauer-spektrum vonalai szimmetrikusan, a maximális (vagy minimális) sebességhoz tartozó időpontra tükröződve megduplázódnak. Az osztályozást egy startjel indítja, amely a háromszögjel megindulását is jelenti, majd az 1024 csatorna befejeztével az analizátor ad egy jelet (szinkronjel) a háromszögjel befejezéséhez. Így biztosítható a mozgatás és az adatgyűjtés szigorú együttfutása.

Az állandó gyorsulás miatt az adott kis idő-intervallumon belül is változik a sebesség, ezért az abszorbens természetes vonalszélességénél néhány szor kisebbre kell választani egy csatorna sebességen kifejezett szélességét. Így elkerülhetjük az abszorpciós vonal elmosódását. Mivel a sugárforrásban lévő anyagok Doppler-energiája arányos a sebességgel, teljesen általánosan írhatjuk, hogy

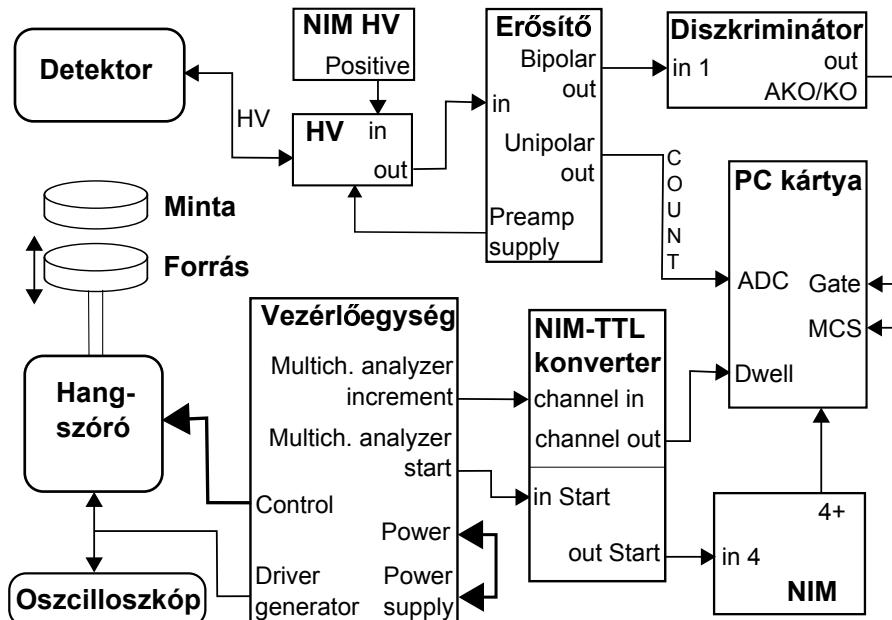
$$v(t) = v_0 + a't \quad \Rightarrow \quad \Delta E \sim v \sim t \sim \text{csatornaszám} .$$

Tehát a mérés befejeztével a csatornákban tárolt beütésszámokat a csatornaszám függvényében ábrázolva megkapjuk a vizsgált minta Mössbauer-spektrumát. Ez az ábrázolás a mérést végző, az analizátorkártyát is tartalmazó számítógép képernyőjén történik.

Tekintsük meg a berendezés blokkvázlatát a 12.12. ábrán, és vizsgáljuk meg részletebben a rendszer működését!

A forrás egy hangszóróra erősített rúd tetejéhez van rögzítve. A forrást a hangszóró mozgatja, és egy rugalmas lemez téríti vissza a nyugalmi helyzetébe. A meghajtó tekercsbe impulzust vezetünk. Egy másik (mintavező) tekercs pontosan érzékeli a rúd

mozgását. Az ebből jövő jelet összehasonlító (differenciál)erősítőre vezetjük, és az oszcilloszkópon is megjelenítjük. A másik bemenetre lineáris háromszögjelet viszünk. A felerősített különbségi jellet a mozgatóegységet hajtjuk: ez egy ún. követő szabályozás, amely annál jobban közelíti a referenciajelet, minél nagyobb a szabályozó kör erősítése. A periódus kezdetét jelző szinkronjelet a mozgatóegység szolgáltatja a PC-be épített analizatorkártya számára.



12.12. ábra. A mérési elrendezés logikai sémája.

A  $^{57}\text{Co}$  elektronbefogásos bomlásából származó  $^{57}\text{Fe}$  gerjesztett állapota által kibocsátott, minket érdeklő 14,4 keV-es fotonok közül az abszorbensen (azaz a mintán) átjutottakat detektáljuk egy gáztöltésű proporcionális számlálóval. A töltőgáz 1,5 atm nyomású Xe+CO<sub>2</sub> gázkeverék egy fémhengerben, melynek tengelyében egy vékony, nagy pozitív feszültségre (+2700 V) kapcsolt drótszál van. A fotonok egy berillium-ablakon át lépnek a hengerbe, majd a nemesgázban fotoeffektussal (esetleg Compton-effektussal) kölcsönhatnak, energiájukat átadják egy elektronnak<sup>5</sup>. A fotoeffektusnak az energia növekedésével erősen csökkenő hatáskeresztmetszete miatt a detektor nem érzékeny a sokkal nagyobb energiájú fotonokra, míg a sokkal kisebb energiájúak már a mintán sem jutnak át. Ezért is kényelmes a 14,4 keV energiájú vonal használata (amellett, hogy a Mössbauer-effektushoz is megfelelő). A minta alatti ólom-kollimátorból származó röntgenvonalak és az elektronikus zaj adják a kisenergiájú beütések nagy részét.

<sup>5</sup> A xenonatomnak ( $Z = 54$ ) nagy a fotoeffektus-hatáskeresztmetszete, továbbá kémiailag is semleges, ezért kényelmes. A berillium ( $Z = 4$ ) viszont szinte nem is lép kölcsönhatásba a fotonokkal.

Az így meglökött elektron ionizálja a gázt, és a keltett szabad elektronok elindulnak a pozitív feszültségű szálra. A szál közelében a nagy térerősség miatt a driftelő elektronok egy átlagos szabad úthossz alatt már a további ionizációhoz szükséges energiára tesznek szert, azaz *elektronlavina* alakul ki. Az elektronok a szálra gyűlnek, és mennyiségiük arányos az eredeti foton energiájával, vagyis az elsődleges ion-elektron párok számával. Ennek statisztikus fluktuációja miatt az energiafelbontás csak kb. 11%. A szálról az elektromos jel az előerősítőbe, majd egy spektroszkópiai erősítőbe jut, melynek kimenete egy diszkriminátorba jut, ahol beállítható az a fotonenergia-tartomány, amelybe tartozó fotonokat a Mössbauer-spektrumhoz akarjuk használni. Itt választjuk ki a 14,4 keV-es vonalat. A diszkriminátor kimenete a PC analizátorkártya kapujelét adja, amelynek időtartama alatt a kártya ADC (Analog-to-Digital Converter) egysége az erősítő unipoláris kimenőjelét integrálja, megállapítva ezzel a beérkező foton energiáját. Megmérve ilyen módon a fotonok energia szerinti eloszlását, beállíthatjuk a diszkriminátort olyan határokra, hogy csak a nekünk kellő fotonok jelei jussanak át. Ez rendkívül fontos: Mössbauer-mérésnél a diszkriminátor kimenete jelzi a PC kártyának a beütés idejét (ez kell a Mössbauer-spektrumhoz), de ide már csak a megfelelő fotonok jelei juthatnak, mert a többi foton jele elrontaná a Mössbauer-mérés szignifikanciáját.

Megjegyzés: a gyakorlaton  $^{57}\text{Co}$  sugárforrást használunk, ami ólomburkolattal van leárnyékolta, kivéve természetesen a felfelé szabadon hagyott kollimátor-ablakot. A kollimátor-ablak fölé ne nyúljunk! A forrás aktivitása 2011. január 1-én 41 MBq volt<sup>6</sup>.

## 12.7. Mérési feladatok

1. Kalibráljuk a sebesség-csatornaszám összefüggést a lágyvas minta alapján! A két legtávolabbi csúcs energiakülönbsége sebességen kifejezve  $\delta_6 - \delta_1 = 10,6162 \text{ mm/s}$ .
2. Határozzuk meg a rozsdamentes acél és a  $\text{Na}_2\text{Fe}^{II}(\text{CN})_5\text{NO}$  (nátrium-nitroprusszid) minta izomér eltoldását a lágyvashoz képest!
3. Ábrázoljuk a lágyvas spektrumában mért  $\Gamma_i^{exp.}$  vonalszélességeket a  $w_i$  relatív intenzitások függvényében, és illesszünk az adatokra egyenest! Ennek paramétereiből és a (12.11) formulából számítsuk ki a gerjesztett állapot élettartamát, annak mérési hibáját, és hasonlítsuk össze az irodalmi adattal (141,8 ns)! A kapott természetes vonalszélesség ismeretében határozzuk meg a minták effektív vastagságát ( $T_A$ ), és ellenőrizzük a (12.11) képletben a másodrendű tag elhanyagolásának jogosságát! (A forrásra  $T_F = 1,62$ .)
4. Határozzuk meg az elektromos térradiens  $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)$  értékét a nátrium-nitroprusszid mintában! Az elektromos kvadrupól-momentum értéke a  $^{57}\text{Fe}$  minket érdeklő első gerjesztett állapotában  $Q_{3/2} = 0,21$  barn ( $\eta = 0$ ).

<sup>6</sup> A minta aktivitása azóta jelentősen csökkent (a felezési idő 273 nap). A jövőben remélhetőleg új sugárforrás kerül a mérőberendezésbe, hogy gyorsabban lehessen adott szignifikanciájú mérést végezni.

- 5.** A magnívó Zeeman-felhasadására  $B$  mágneses indukciójú belső térben igaz, hogy  $\Delta E_m = -\frac{m}{I}\mu_I B$ , ahol  $\mu_I = g\mu_N I$ . Határozzuk meg a  $^{57}\text{Fe}$  mágneses momentumát az első gerjesztett állapotban ( $\mu_{3/2}$ )! Mekkora a  $B$  értéke a lágyvas mintában? (Tudjuk, hogy  $\mu_{1/2} = +0,090604 \mu_N$ .) Az eltolódott csúcsok beazonosítására felhasználhatjuk, hogy az egyes alnívók közötti átmenetek intenzitás-arányaira polikristályos anyag esetén az alábbi érvényes<sup>7</sup>:

$$I_{\pm\frac{3}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}} : I_{\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}} : I_{\pm\frac{1}{2} \rightarrow \mp\frac{1}{2}} = 3 : 2 : 1.$$

- 6.** A 4. feladatban kapott elektromos tégradiens és az 5. feladatban kapott mágneses térerősség értékét hasonlítsuk össze a hidrogénatom Bohr-modelljében az alapállapotú elektron által a proton helyén létrehozott elektromos tér gradiensével ill. mágneses térrrel!
- 7.** Állapítsuk meg a periodikusan mozgatott forrás legnagyobb kitérésének mértékét! Feltéve, hogy a forrás és a minta 1 cm távolságban van, hány % távolság-ingadozást jelent ez? (Vajon jelenthet-e ez észrevehető hibát a csúcsok alakjának felvételenél?)
- 8.** Tervezzünk mérés-összeállítást, amely alkalmas lenne a gravitációs vöröseltolódás mérésére! (Milyen magasra kellene tenni a forrást az abszorbenshez képest, milyen erős forrást kellene használni, mennyi ideig kellene mérni, hogy a hatás kimutatható legyen?)

## 12.8. Ellenőrző kérdések

- 1.** Mi a Mössbauer-effektus?
- 2.** Miért éppen  $^{57}\text{Co}$  forrást használunk a kísérletben?
- 3.** Miért jut ki általában nagy valószínűsséggel a gammasugárzás egy  $\gamma$ -bomló anyagot tartalmazó testből, azaz miért nem nyelődik el ismét? Hogyan módosítható a test fizikai állapota, hogy az ismételt elnyelődés nagyobb valószínűsséggel következzen be?
- 4.** Milyen effektus révén és hány alnívóra hasad fel a  $^{57}\text{Fe}$  izotóp  $1/2$  spinű alap- és  $3/2$  spinű gerjesztett állapota homogén külső mágneses térben? A  $^{57}\text{Fe}$  izotóp  $3/2$  spinű alap- és  $1/2$  spinű gerjesztett állapota között hány megengedett átmenet van és miért?
- 5.** Mi az elektromos kvadrupólmomentum mértékegysége?
- 6.** Mi okozza a kvadrupól-felhasadást?
- 7.** Mi okozza az izomér-eltolódást?
- 8.** Hány részre hasad fel a  $^{57}\text{Fe}$  mag 14,4 keV-es gerjesztett állapota, ha homogén elektromos térbe helyezzük?
- 9.** Milyen polaritású nagyfeszültséget kapcsolunk a detektorra és miért?
- 10.** Hogyan működik a fotonok detektálására használt eszközünk?
- 11.** A mérés során hogyan változik a mozgatott minta gyorsulása, sebessége, kitérése az

---

<sup>7</sup> A  $3/2$  spinű állapot egy  $1$ -es spinű fotonra és egy  $1/2$  spinű alapállapotra bomlik. A fenti arányok a Wigner-Eckart-tétel alapján a megfelelő Clebsch-Gordan-együttthatók négyzetei.

idő függvényében? Mi történne a spektrummal másfajta függvényt választása esetén?

12. Érzékeny-e a detektorunk a  $^{57}\text{Fe}$  izotóp 137 keV-es gamma-vonalára, és miért?
13. Mekkora a fotondetektáló berendezésünk energiaspektrumának mérési hatékonysága, és mi limitálja?
14. Mi a szerepe a diszkriminátornak a mérésben, miért szükséges használni?
15. Hogyan határozhatjuk meg a 3/2 spinű nívó élettartamát a mérésünk során?
16. Hogyan változna a Mössbauer-effektus mutató magok száma, ha a mintát lehűtenénk, illetve ha felmelegíténénk?
17. Mi teszi lehetővé, hogy a fotonok energiáját  $10^{-13}$  pontossággal változtassuk?
18. Miért alkalmaznak olykor külső tereket a Mössbauer-spektroszkópiában?
19. A foton milyen kölcsönhatásokba tud lépni a detektor anyagával, és ezek közül melyik történik mérésünkben a legnagyobb valószínűsséggel?
20. Hogyan bomlik a  $^{57}\text{Co}$   $^{57}\text{Fe}$ -ra? Eközben összesen hány részecske keletkezik?

## 12.9. A mérés menete

### A berendezés bekapcsolása

A mérőberendezést a mérőcsoport a laborvezető felügyelete mellett használja. Kapsoljuk be az oszcilloszkópot, a mozgató-mechanizmus főkapcsolóját (*netz*), majd a gamma-detektor elektronikus részének főkapcsolóját (a jobb szélső NIM egységen)! Az oszcilloszkópon megjelenik a forrás sebesség-idő függvénye (egy fűrészfog alakú jel). Ezután ellenőrizzük, hogy a nagyfeszültség nullára van-e állítva, majd kapsoljuk be az egységet! A feszültséget **lassan**, lépésenként 3-5 másodpercret várva állítsuk 2700 V feszültségre<sup>8</sup>! Helyes működés esetén a jelerősítőn lévő piros LED világítani kezd, mutatva, hogy a detektor gamma-impulzusokat érzékel. Kapsoljuk be a nyomtatót és a számítógépet, melyen automatikusan elindul a mérőprogram.

### A mérőprogram használata

A mérőprogrammal vehetjük fel a Mössbauer-spektrumot és a gammaenergia-spektrumot (ez utóbbi a diszkriminátor beállításához szükséges). A program a háttérben futtatható, így az adatgyűjtés közben az előző mérést kiértékelhetjük egy másik programmal.

A mérőprogram kétféle módban használható: a detektált fotonok energiaspektrumának illetve a Mössbauer-spektrumnak a mérésére, ezek között az **Alt-m (Mode)** menü (*PHA*) illetve (*MCS*) alpontjaival lehet váltani. Az adatgyűjtést az F1 gombbal indíthatjuk el ill. állíthatjuk le (*Start, Stop*). Mérés közben az **Up**, **Down** billentyűkkel és az **Enter**-rel állíthatjuk a függőleges skálát. A képernyőn megjelenő aktuális, megállított spektrum a **Ctrl-F2**-vel törölhető. Az F2 gombbal letilthatjuk ill. újra engedélyezhetjük a spektrum törlését. A *letörölt, nem mentett spektrum visszavonhatatlanul elveszett!*

<sup>8</sup> Először nagyobb, 500 V-os lépésekben, majd utoljára a két 100 V-os lépést!

## A diszkriminátor beállítása

A mérőprogramban esetleg megjelenő korábbi spektrumot töröljük ki (**Crtl-F2**), állítsuk a programot *PHA* módba (**Alt-m**), majd indítsuk el a mérést (**F1**)! A program elkezdi gyűjteni a spektrumot, melyen látható lesz a csúcsokból álló szerkezet. Mössbauer-effektust a 14,4 keV-es csúcs ad, a többi foton csak a hátteret növeli, azaz rontja a mérés szignifikanciáját (az abszorpciós vonalak adott minőségű méréséhez szükséges időt növeli). A diszkriminátort úgy kell beállítani, hogy csak akkor adjon jelet a számítógépnek, ha az érkezett foton a 14,4 keV-es csúcshoz tartozik. A diszkriminálás alsó szintjét (*E*) és az elfogadott intervallum szélességét ( $\Delta E$ ) változtatva láthatjuk, hogy a spektrum gyarapodása megáll ott, ahol a diszkriminátor letiltja az analóg jelet. (A felső határ nem éles, mivel az egység a gyors működés érdekében pontatlanabban dolgozik.) Érdekes a végső beállítás előtt kísérletezgetni a diszkriminátorral. A kívánt vonalat segít felismerni, hogy a minták mellett található két fólia közül a vékonyabb átengedi a 14,4 keV-es fotonokat, de a kisebb energiájúakat nem, míg a vastagabb azokat sem engedi át.

## A minta behelyezése és a spektrum felvétele

Miután a diszkriminátorral kiválasztottuk a 14,4 keV-es vonalat, állítsuk a mérőprogramot Mössbauer-analizáló (*MCS*) üzemmódba (**Alt-m**)<sup>9</sup>! Helyezzük be elsőként a rozsdamentes acél mintát, majd indítsuk el a mérést (**F1**)! Pár perc után már tisztán látszik két abszorpciós vonal a spektrumban. A megfelelő minőségű spektrum elérése után mentessük el az adatsort. A képernyőn megjelenő spektrumot az **f** megnyomásával, a *File* menüből az *Ascii File Save* választásával menthetjük egy *.asc* kiterjesztésű file-ra. Ennek neve utaljon a minta fajtájára (LV, NP vagy AC) és a mérés dátumára (ÉÉHHNN)!

A rozsdamentes acél minta adatsorának mentése után helyezzük be a nátrium-nitroprusszid mintát, indítsuk el az új mérést, majd ezt folyamatban hagyva lépjünk ki a programból az **Alt-q** (*Quit*) megnyomásával: itt válasszuk a *Make PCA Resident* menüpontot (így az új spektrum rögzítése folyamatban marad). A kiértékelés befejeztével a programba a DOS-promptból az „**exit**” begépelésével térhetünk vissza.

Az új minta mérése közben értékeljük ki az előző spektrumot! A mért adatsort ehhez konvertálnunk kell. A mérőprogramból való kilépés után indítsuk el a Norton Commander-t az „**nc**” parancs begépelésével! Keressük meg a mentett *.asc* kiterjesztésű adatfile-t, majd nyomjunk **Enter**-t! Néhány másodperces után a konvertálás elkészül, *.mms* kiterjesztéssel. Ezután lépjünk ki a Norton Commander-ből **F10**-zel!

## A kiértékelőprogram használata

A kiértékelőprogram indításához lépjünk a *C:\MMS\* könyvtárba, majd indítsuk el az *mms5i.exe* programot! A menüpontok között az **Up**, **Down**, **Enter** gombokkal navigálha-

<sup>9</sup> *MCS* módba váltákor a mérési időt (*Dwell*) és a mérési periódusok számát (*Passes*) ne változtassuk meg (értékük „EXTERNAL” illetve „0” kell, hogy legyen), hanem az **Esc**-pel lépjünk vissza a programba!

tunk, a főmenübe az **Esc** gombbal juthatunk vissza. A programmal a felvett adatsorra negatív amplitúdójú Lorentz-görbék összegét illeszthetjük konstans háttérrel, így meghatározható a vonalak helye, erőssége, szélessége. Az első lépés a mért spektrum „összehajtása” a szimmetriapontjban. Az összehajtási hely meghatározásához már egy-egy illesztést kell végezni, ez indokolja a végzendő feladatok alábbi sorrendjét.

A *Transfer Menu→Spectrum from File* menüponttal tölthetjük be a mentett *.mms* kiterjesztésű adatsorunkat. A főmenübe való visszatérés (**Esc**) után ábrázoljuk a spektrumot (*Editor Menu→Display Spectrum*). A kurzort a **Left** és **Right** gombokkal (nagyobb lépésekben a **Ctrl** lenyomásával együtt) mozgathatjuk, amivel az adott hely csatornaszáma és az ottani beütésszám leolvasható. Összehajtás előtt a rozsdamentes acél minden tálán két csúcs látható. Ezek helyét és amplitúdóját, illetve a háttér (alavonal) értékét olvassuk le a kurzorral (ezek az illesztés kezdőértékének megadásához kellenek)!

### Illesztés

Az illesztéssel kapcsolatos műveletek a *Fit Menu*-ból érhetőek el (a visszalépés az ábrázolt spektrumból **Esc**-pel történik). Az illesztendő függvényt (a megfelelő paraméterfile-t) a *T-MX from File* menüpont alatt választhatjuk ki: most a T11111.MAT file kell, ami egyetlen (szinglett) Lorentz-görbét ír le! Lépjünk az *Input/Display Params* menübe, és ott adjuk meg az illesztés alábbi kezdőértékeit az ábrázolt spektrum alapján:

Baseline: a konstans háttér értéke (beütésszámban kifejezve),

Amplitude: az abszorciós görbe amplitúdója, pozitív érték (beütésszámban kifejezve),

Isomer shift: a Lorentz-görbe helye, csatornaszámban megadva<sup>10</sup>,

Line width: a Lorentz-görbe félértékszélessége.

Az illesztés a *Start Fit* menüpont alatt indul. Az iteratív lépések alatt láthatjuk az egyes változók értékeit, ezáltal ellenőrizve a konvergenciát. A program minden lépésben felteszíti a „Stop Fit?” kérdést, amire az N megnyomásával folytathatjuk az illesztést. Miután az illesztés konvergált, a program automatikusan kilép az illesztő menüből. A paraméterek illesztett értékeit az *Input/Display Params* menüpont alatt nézhetjük meg; a vonal helyét (Isomer shift) **jegyezzük fel!** Végezzük el az illesztést minden abszorciós csúcsra (újrakezdve a lépésekkel a paraméterek megadásától)!

### A spektrum összehajtása

A spektrumot az *Editor Menu* alatti *Fold Spectrum* menüpontban hajthatjuk össze. A hajtás helye az imént illesztett két csúcs helyének átlagához legközelebbi egész vagy félegész érték legyen. Az összehajtás helyét **jegyezzük fel!**: a továbbiakban **minden illesztésre ugyanezt** a hajtási helyet kell használnunk. A program kérésre javasol egy összehajtási helyet, de ne fogadjuk el, hanem adjuk meg a fent meghatározott értéket.

<sup>10</sup> A programban ez az elnevezés megtévesztő: ha egyáltalán nincs eltolódás (azaz izomer shift) a minta és a forrás vonalai között, akkor ennek értéke nem nulla, hanem a 41 ms-es perióduson belül a nulla sebességhoz tartozó csatornaszám (256 körül, illetve összehajtás előtt 3·256=768 körül is).

Ábrázoljuk az összehajtott spektrumot (*Display Spectrum*)! Előfordulhat, hogy az első egy-két pont alacsonyan, a háttér értékének nagyjából a felénél van, ami akkor lehet, ha az összehajtás nem pontosan az középen van, mert a program a kilógó adatpontokra nem korrigál. Ezen pontok értékét változtassuk meg: állítsuk egyenként ezekre a kurzort, majd az E gomb (*Edit*) megnyomása után írunk be egy, a háttérhez közelí értéket. Így megelőzzük, hogy a helytelen értéket kapott pontok elrontsák az illesztést.

### A rozsdamentes acél minta illesztése

A fentiek után az adatsor kész a valódi illesztésre. A rozsdamentes acél mintánál egyetlen csúcs látszik, ezt illesszük a fent már használt T11111.MAT file kiválasztásával. Ehhez ábrázoljuk a spektrumot, becsüljük meg az illesztés kezdőértékeit, stb. A *Display Spectrum/Fit* menüpont alatt megnézhetjük az illesztett görbületet. Ezen első pillantásra látszana, ha az esetleg teljesen téves (ez nagyon rosszul megadott kezdőértékek esetén fordulhat elő). Nyomtassuk ki a paramétereket a *Print Params* menüpont alatt<sup>11</sup>!

### A nátrium-nitroprusszid és a lágyvas minta illesztése

A nátrium-nitroprusszid minta spektrumát beolvasás és összehajtás (ugyanott, ahol az előbb) után egy dublettel illesszük: ennek paraméterfile-ja a T21211.MAT. Egy dublett két vonalból áll, melyek amplitúdója és szélessége megegyezik. Ezt négy paraméter határozza meg: a vonalszélesség (*Line Width*), az amplitúdó (*Amplitude*), a vonalpár átlagos helye (*Isomer shift*) és a két vonal távolsága (*Quadrupole splitting*). Az illesztést végezzük az előzőekkel analóg módon, majd nyomtassuk ki az illesztett paramétereket!

A lágyvas mintánál is beolvasás után az összehajtás (és a „kilógó” pontok korrigálása) következik. Az illesztéshez a T63631.MAT nevű file-t kell használni<sup>12</sup>, mely három dublettet tartalmaz. Könnyen látható, hogy a lágyvas minta hat vonalát hogyan kell három dublettbe rendezni. Az ábrázolt spektrumból becsüljük meg az alábbi paramétereket:

Baseline: háttér értéke

Amplitude 1,2,3: az első, második ill. harmadik vonalpár amplitúdója

Isomer shift 1,2,3: a megfelelő vonalpár átlagos helye (ezek elvileg kb. egyformák)

Quadrupole splitting 1,2,3: a megfelelő vonalpár felhasadása (a két vonal távolsága)

Line width 1,2,3: a megfelelő vonalpár vonalszélessége

Végezzük el az illesztést, majd nyomtassuk ki a paramétereket! A három mintára kapott adatokat (paramétereket) ezután otthon analizálhatjuk tovább.

A berendezés kikapcsolásakor figyelmesen járunk el; a nagyfeszültséget itt is lassan csökkentsük nullára! A végén ellenőrizzük, hogy minden kikapcsolt állapotban van-e!

<sup>11</sup> Ehhez először ellenőrizzük, hogy a számítógépre kötött mátrixnyomtató be van-e kapcsolva, van-e benne papír, és az megfelelően helyezkedik-e el a nyomtatóban való behúzáshoz!

<sup>12</sup> Az illesztéshez használt függvények elnevezési konvenciója a következő (pl. T63631.MAT): az első számjegy a vonalak számát, a második a külön változó amplitúdók számát, a harmadik az egymástól független csúcshelyek számát, a negyedik a különböző vonalszélességek számát adja meg.

# Irodalomjegyzék

- [1] R. L. Mössbauer: *Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in  $^{191}\text{Ir}$* , Z. für Phys. A **151**, 124-143 (1958).
- [2] K. S. Singwi, A. Sjölander: *Resonance Absorption of Nuclear Gamma Rays and the Dynamics of Atomic Motions*, Phys. Rev. **120**, 1093-1102 (1960).
- [3] [www.mossbauer.org](http://www.mossbauer.org)  
Burger Kálmán: A Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása a komplex kémiában. A kémia ujabb eredményei, 28. kötet. Akadémiai kiadó, Budapest (1972).

# 13. fejezet

## A COMPTON-EFFEKTUS VIZSGÁLATA

(*Csanád Máté*)

### 13.1. A Thomson-szrs

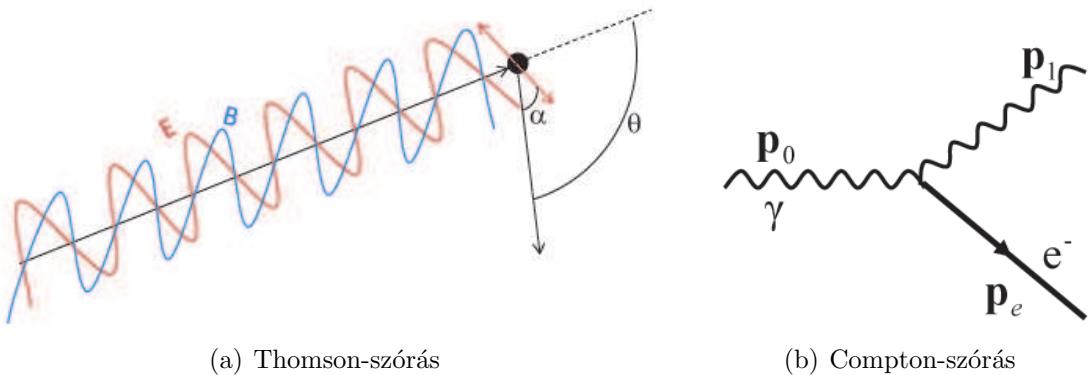
Az elektromágneses sugárzás atomokra gyakorolt hatása a XX. század elején intenzíven kutatott terület volt, elég csak az atomi sznkpekre, a fotovoltaikus vagy a fotolektrons hatásra gondolni. A klasszikus kép szerint az elektromágneses sugárzás időben és térben periódikusan váltakozó irányú elektrons és mágneses tér. Ez hatással van az atomokban lévő töltésekre, gyorsithatja azokat, amelyek viszont ezen gyorsulás hatására sugrozhatnk – ezt nevezzük Thomson-szrsnak.

Klasszikusan a bejov és a kimenő hullám frekvenciája azonos, hiszen gerjesztett rezgésről van szó, ahol a gerjesztés és a rezgés (amely a szrt sugárzást létrehozza) frekvenciája megegyezik. Ha elég nagy az intenzitás, a töltés visszalkdhet, és a Doppler-effektus mdositja a frekvenciát, de elég kis intenzitásnál ez a hatás elhanyagolható.

A klasszikus elektrodinamika szerinti képben a bejov elektromágneses hullám hatására a töltés gyorsul (lasd 13.1(a).ábra), és dipolsugrzst bocsát ki, melynek intenzitása  $\sin^2 \alpha$  szerint változik, ahol  $\alpha$  a gyorsulás és a sugárzás vizsgált iránya által bezárt szög. A gyorsulás irányát az elektrons térerősség iránya, azaz a polarizáció határozza meg, az eltérülés szögével kifejezve pedig  $(1 + \cos^2 \theta)^2$ -tel arányos, azaz 90 fokra szimmetrikus eloszlást kapunk.

### 13.2. A Compton-effektus

Compton 1922-ben figyelte meg röntgensugarak szóródását paraffinon. Azt latta, hogy a szrt sugárzásban nagyobb hullámhosszú komponensek jelennek meg. Ahogy fent emlttetk, a klasszikus képben ez elképzelhetetlen. Pontosabban ezt a hullámhosszú-változást nagy intenzitásnál okozhatná a Doppler-effektus (a visszalökődő szrcentrumrl kiinduló sugárzás frekvenciájának megfigyelő szerinti módosulása), a megfigyelés szerint azonban



13.1. ábra. Az elektromágneses sugárzás szórása klasszkusan illetve kvantumosan.

alacsony intenzitásnál is megjelenik egyfajta frekvencia- vagy hullámhossz-módosulás, amelyet a klasszikus kép nem tud megmagyarázni. A szóródás során mért eloszlás is különbözik a várakozásoktól (a Thomson-szórásra vonatkozó formulától), nem 90 fokra szimmetrikus. Mindezt a kvantumelmélettel lehet csak megmagyarázni, az elektromágneses sugárzást fotonokkal értelmezve, és foton-elektron ütközésekkel leírva.

A Compton-effektus során az elektromágneses sugárzás tehát kvantáltnak, részecskeből állónak tekintendő. A sugárzás kvantuma, a foton, rugalmasan szóródik szabad (pontosabban a sugárzás energiájához képest gyengén kötött) elektronokon.

A szóródás során az elektromágneses sugárzás részecskéjének (a fotonnak) energiája a meglökött elektronnak átadott energiával csökken, és így a foton hullámhossza megnövekszik, mivel a kvantummechanika szerint a foton energiája arányos a frekvenciájával,  $E = h\nu$ , és fordítottan arányos a hullámhosszal,  $E = hc/\lambda$ .

Ahogy fent láttuk, ez a fény klasszikus hullámelméletével nem magyarázható, ugyanis a klasszikus hullámoknak szóródásuk során nem változik a frekvenciája (ahogy a hang magassága sem függ attól, hogy a keletkezése után min szóródott). Ezért a Compton-effektus felismerése a kvantumelmélet egyik fontos bizonyítéka lett.

A foton energiaváltozásának kiszámításához felírjuk a négyes- illetve hármasimpulzus, sebesség, illetve tömeg és energia közötti összefüggéseket. Elsőként a hármas- és négyessebesség kapcsolatát, illetve a  $\gamma$ -faktort:

$$u^\mu = \gamma(c, \mathbf{v}) \quad (13.1)$$

$$u^\mu u_\mu = \gamma^2(c^2 - \mathbf{v}^2) = c^2 \quad (13.2)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{|\mathbf{v}|}{c} \quad (13.3)$$

Majd az energia, a hármasimpulzus, a négyesimpulzus és a sebesség kapcsolatát:

$$E = mc^2\gamma \quad (13.4)$$

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}\gamma \quad (13.5)$$

$$p^\mu = (E/c, \mathbf{p}) = mu^\mu \quad (13.6)$$

$$p^\mu p_\mu = m^2 u^\mu u_\mu = m^2 c^2 \quad (13.7)$$

$$E^2 = m^2 c^4 + |\mathbf{p}|^2 c^2 \quad (13.8)$$

A Compton-szórásra, mint rugalmas ütközésre, felírhatók a relativisztikus energia- és impulzusmegmaradás egyenletei (lásd 13.1(b). ábra):

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_1, \quad (13.9)$$

$$m_e c^2 + E_0 = E_e + E_1, \quad (13.10)$$

ahol az elektron kezdetben csak a nyugalmi tömegének megfelelő energiával rendelkezik. Az energiamegmaradásból (13.10. egyenlet) pedig, mivel fotonokra  $E = |\mathbf{p}|c$ , a

$$m_e c^2 + \mathbf{p}_0 c = \sqrt{\mathbf{p}_e^2 c^2 + m_e^2 c^4} + \mathbf{p}_1 c \quad (13.11)$$

egyenletet kapjuk, ahol  $\mathbf{p}_1$  és  $\mathbf{p}_0$  a foton (hármas)impulzusa az ütközés előtt illetve után,  $\mathbf{p}_e$  az elektron impulzusa az ütközés után,  $m_e$  az elektron nyugalmi tömege,  $c$  a fénysebesség. Mostantól a normál betűvel írt  $p$  mennyiségekkel a megfelelő hármasimpulzusvektorok abszolút értékét jelöljük. Az impulzusmegmaradásból (13.9. egyenlet) pedig

$$\mathbf{p}_e = \mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1, \text{ azaz} \quad (13.12)$$

$$p_e^2 = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0 p_1 \cos \theta. \quad (13.13)$$

Itt  $\theta$  a foton szórási szögét jelenti. Az energiamegmaradásból (13.11. egyenlet) rendezés, négyzetre emelés és  $c^2$ -tel való osztás után adódik:

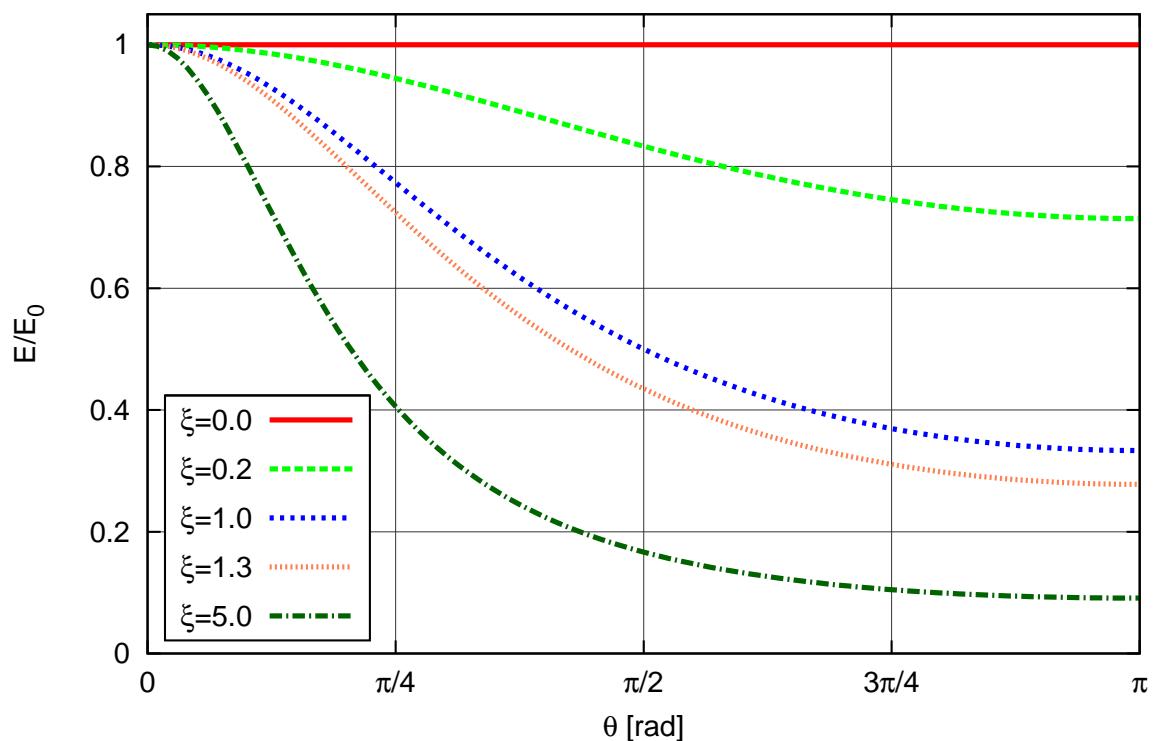
$$p_e^2 = p_0^2 + p_1^2 + 2p_0 m_e c - 2p_0 p_1 - 2p_1 m_e c. \quad (13.14)$$

Ezt az előbbivel összevetve és kifejezve a szort foton impulzusát, a

$$p_1 = \frac{p_0}{1 + \frac{p_0}{m_e c}(1 - \cos \theta)} \quad (13.15)$$

összefüggésre jutunk. Ezt átírhatjuk az energia megváltozására, bevezetve a foton energiájára vonatkozó  $pc = h\nu$  összefüggést (itt  $h$  a Planck állandó és  $\nu$  a frekvencia):

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{h\nu_1}{h\nu_0} = \frac{1}{1 + \xi(1 - \cos \theta)} = P, \quad (13.16)$$



13.2. ábra. A Compton-szórt foton energiájának szögfüggése.

ahol  $\xi = \frac{p_0}{m_e c} = \frac{h\nu_0}{m_e c^2}$ , és bevezettük a  $P$  mennyiséget, amely a szóródott és az eredeti foton energiájának aránya. Ez a  $P$  mennyiség a  $\theta$ -től és  $\nu_0$ -tól függ. E folyamatnál tehát – a tapasztalattal megegyezően – a szóródás szögének függvényében a szort foton energiája csökken, azaz a hullámhossza nő. A hullámhosszmódosulás a fentiek alapján  $\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos \theta) = 2\lambda_C \sin^2 \frac{\theta}{2}$ , ahol  $\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = 2,4$  pm a Compton-hullámhossz.

A 13.2. ábrán a szort és a bejövő fotonok energiájának arányát mutatjuk be a szórási szög függvényében, különböző bejövő foton-energiákra. A 13.16. egyenlet alapján látható, hogy kis foton-energiák esetén ( $\xi \ll 1$ ) a bejövő és a szort foton energiája majdnem megegyezik, azaz  $E_1 \approx E_0$  (persze az egész gondolat csak szabad elektronokra érvényes, tehát olyan energiákra, ahol az elektron már szabadnak tekinthető). Ezzel szemben extém relativistikus esetben ( $\xi \gg 1$ ) elég nagy szögekre a szort foton energiája független a bejövő foton energiájától:

$$E_1 = \frac{m_e c^2}{1 - \cos \theta}, \quad (13.17)$$

azaz 90 fok esetén 511 keV, visszaszóródás (180 fok) esetén 255 keV.

Az eddigi összefüggésekkel könnyen megkapható a meglökött elektron energiája és a bejövő fotonhoz képest mért  $\phi$  szórási szöge a szóródott foton  $\theta$  szögének függvényében. A nagy energiájú fotonok szóródására Compton és mások (így a magyar Bay Zoltán és Szepesi Zoltán) ellenőrző méréseket végeztek koincidencia berendezések segítségével. Megállapították, hogy a meglökött elektronok és a szort fotonok energiája a szórási szög függvényében a fenti modellel teljes összhangban van, valamint hogy a szórási folyamat  $10^{-11}$  másodpercnél rövidebb idő alatt lezajlik.

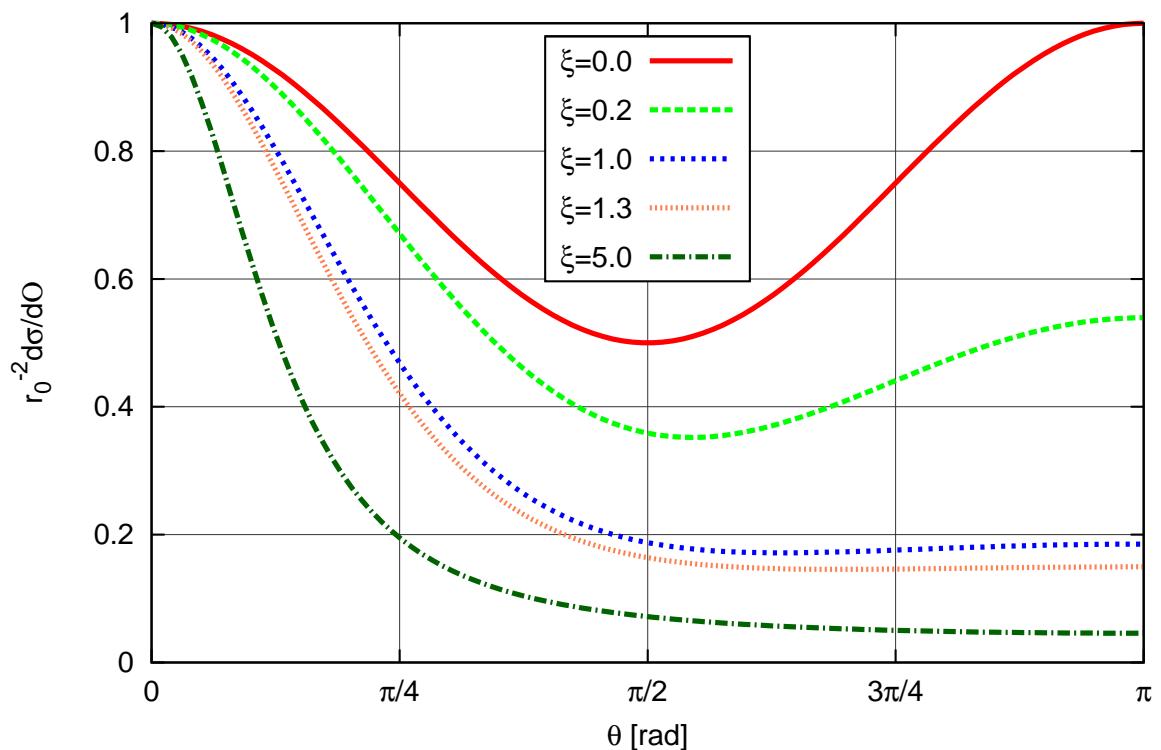
### 13.3. A Compton-szórás szögeloszlása

A szort fotonok szögeloszlását (azaz, hogy egy adott energiájú foton milyen valószínűséggel szóródik egy adott  $\theta$  szögbe) O. Klein és Y. Nishina határozták meg elméleti úton [1, 2]. Eszerint egy foton  $\theta$  szög körül  $d\Omega$  térszögebe való szórására vonatkozó hatáskeresztmetszet:

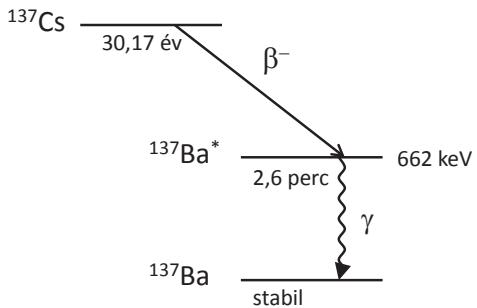
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \frac{1}{(1 + \xi(1 - \cos \theta))^2} \left[ 1 + \frac{\xi^2(1 - \cos \theta)^2}{(1 + \cos^2 \theta)(1 + \xi(1 - \cos \theta))} \right] \quad (13.18)$$

ahol  $r_0 = \frac{ke^2}{m_e c^2} = 2,82 \cdot 10^{-15}$  m, a klasszikus elektronsugár, és  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ , ha a transzverz (a bejövő impulzusra merőleges) síkbeli forgatásra szimmetrikus a folyamat. Ha felhasználjuk a korábban bevezetett  $P = (1 + \xi(1 - \cos \theta))^{-1}$  arányt, akkor lényegesen egyszerűbb kifejezést kapunk:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} (P - P^2 \sin^2 \theta + P^3). \quad (13.19)$$



13.3. ábra. A Compton-szórás hatáskeresztmetszetének szögfüggése.



13.4. ábra. A  $^{137}\text{Cs}$  bomlási sémája.

A 13.3. ábrán az  $\frac{1}{r_0^2} \frac{d\sigma}{d\Omega}$  mennyiséget ábrázoltuk néhány  $\xi$  érték esetén. Ahogy a 13.19. egyenletből látható,  $\xi \rightarrow 0$ , azaz  $P \rightarrow 1$  esetén a hatáskeresztmetszet a  $(2 - \sin^2 \theta)$ , azaz az  $(1 + \cos^2 \theta)$  tényezővel arányos, azaz visszakapjuk a klasszikus Thomson-formulát. Nagy  $\xi$  értékek esetén kis szögekre még nincs nagyon nagy eltérés az előre- és a visszaszórás között, nagy szögeknél azonban egyre kisebb eséllyel tapasztalunk visszaszórást (azaz  $\theta > \pi$  szögben érkező részecskéket).

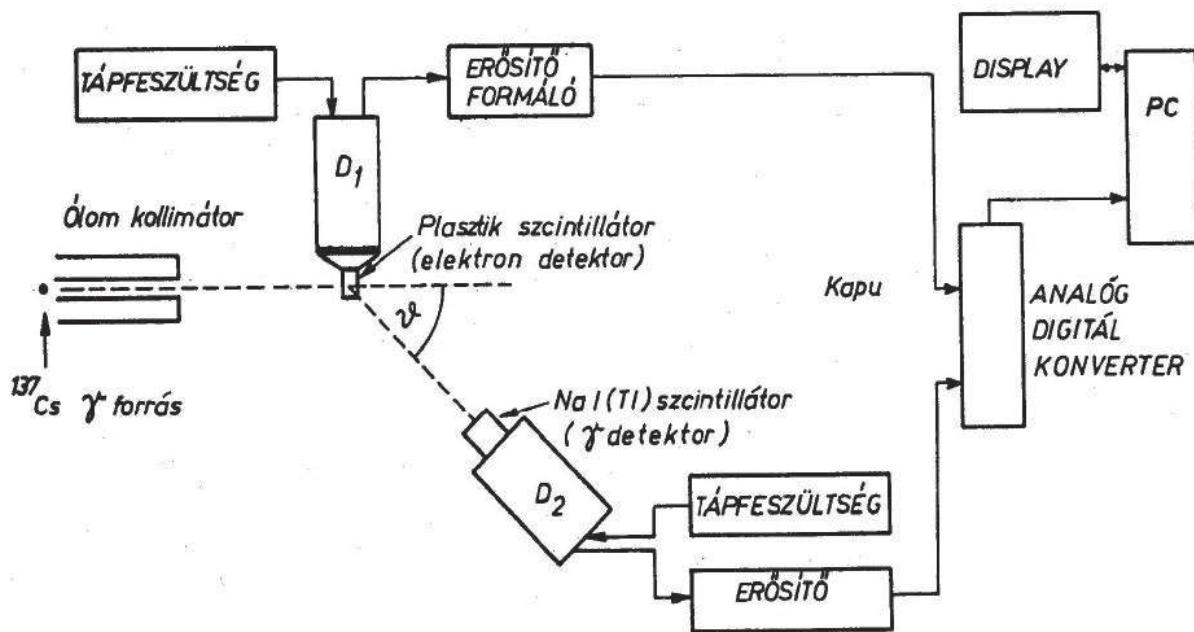
Már  $\xi \approx 0,2$  (kemény röntgensugarak) esetén is jelentősek az eltérések a Thomson-képlettől, amelyet a 13.3. ábrán a folytonos piros vonal jelölt.

## 13.4. A mérőberendezések

A laboratóriumi gyakorlat során  $^{137}\text{Cs}$  izotópot használunk forrásként, melynek aktivitása 1963. július esején 486,55 MBq volt. A  $^{137}\text{Cs}$  izotóp 30,17 év felezési idővel negatív béta-bomlással gerjesztett állapotú  $^{137}\text{Ba}$  atommagba bomlik, amelynek a felezési ideje 2,55 perc, és 90% valószínűséggel 662 keV energiájú gamma fotonokat bocsát ki (lásd 13.4. ábra). Ezeknek a gamma-részecskéknek a Compton-szóródását fogjuk vizsgálni. A Cs forrás mai aktivitását az  $A(t) = A(0) \cdot 2^{-t/T}$  összefüggésből számíthatjuk ki, ahol  $T$  a felezési idő. Ez az  $N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda t} = N(0) \cdot 2^{-t/T}$  összefüggésből adódik.

A sugárforrás nagyon közelről káros hatásokat fejthet ki, ezért ne érjünk hozzá, csak csipesszel fogjuk meg, mérés közben pedig minden legyen köztünk és a sugárforrás között vastag ólomárnyékolás (a gamma-sugárzást az ólom leárnyékolja), az ALARA elv szerint: a sugárterhelést tartuk a minimális, ésszerűen elérhető értéken.

A Compton-effektus vizsgálatánála szort fotonok energiájának szögfüggésére vonatkozó képletet (13.1(b). egyenlet) fogjuk ellenőrizni, illetve megvizsgáljuk, hogy a hatáskeresztmetszet szögfüggése leírható-e a Klein-Nishina formula (13.3. egyenlet) segítségével. Miután koincidencia módszerrel mérünk (azaz csak olyan eseményeket veszünk figyelembe, ahol elektron és fotont is detektáltunk), a meglökött elektron és a szort foton



13.5. ábra. A mérőberendezés logikai vázlatá.

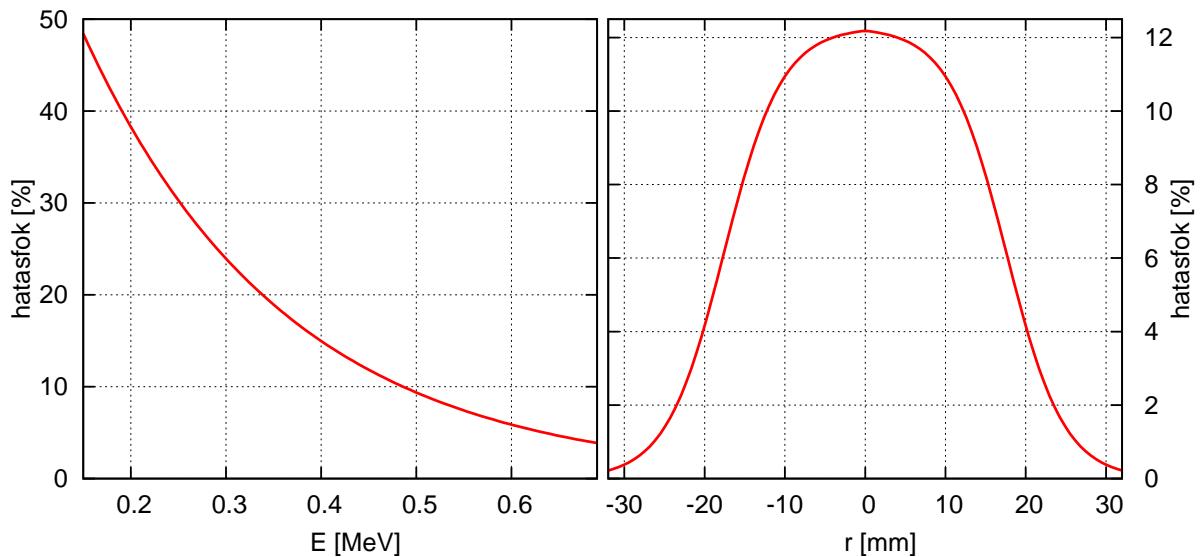
kibocsátásának egyidejűségét is ellenőrizzük kb.  $10^{-6}$  s pontossággal. A mérőberendezést a 13.5. ábra mutatja vázlatosan.

Itt a  $^{137}\text{Ba}$  izotóp 662 keV energiájú gamma fotonjait egy ólom kollimátor irányítja a szórócentrumra. A szórás plasztik szcintillátoron történik, így a szóró anyag egyúttal a meglökött elektronok detektálására is szolgál. E detektor jelei erősítés után megfelelően formálva szolgáltatják az analóg-digitál konverter kapujeléit. A  $\theta$  szögben elhelyezett gamma detektor ( $\text{NaI}(\text{Ti})$  szcintilátor) jelei erősítés után egy PC-vezérelt sokcsatornás analizátor rendszerbe jutnak.

A mérés során elegendő 128 csatornában mérve felvenni a gamma spektrumokat, különböző szögekre állítva a gamma detektort. Ezután a teljes energiás gamma csúcsok helyéből megállapítható a szórt sugárzás energiája. Az egyes fotocsúcsok területéből és a mérés idejéből pedig a szórt intenzitás szögfüggése, azaz a szögeloszlás határozható meg. Ehhez fel kell használnunk a  $\text{NaI}(\text{Ti})$  fotocsúcs hatásfokának energiafüggését, melyet az 13.6. ábrán láthatunk. Ezt a következő empirikus képlet írja le (ahol  $E$  a foton mért energiája):

$$\eta = 0,98e^{-E/(0,21\text{MeV})} + E/(20\text{MeV}) \quad (13.20)$$

A hatásfok-görbén a photoeffektus hatásfokának csökkenése az energia növekedésével jól láthatóan érezhető a hatását. A mérés során általában erre, a detektor felületére átlagolt hatásfokra lesz szükségünk, kivéve azt az esetet, amikor a detektort a direkt



13.6. ábra. A NaI(Tl) fotocsúcs-hatásfoka a teljes detektorfelületre átlagolva, az energia függvényében (bal oldalon); illetve 662 keV-re a detektor középpontjától való távolság függvényében (jobb oldalon). A vízszintes vonal az átlagot jelöli.

nyaláb útjába tesszük (0 fokban). Ekkor a kollimátor geometriájától függően nem biztos, hogy a teljes detektorfelületet éri a fotonnaláb. Ekkor a nyaláb méretének megfelelően kell a hatásfokot figyelembe venni. A detektor hatásfokának pozíciófüggése a

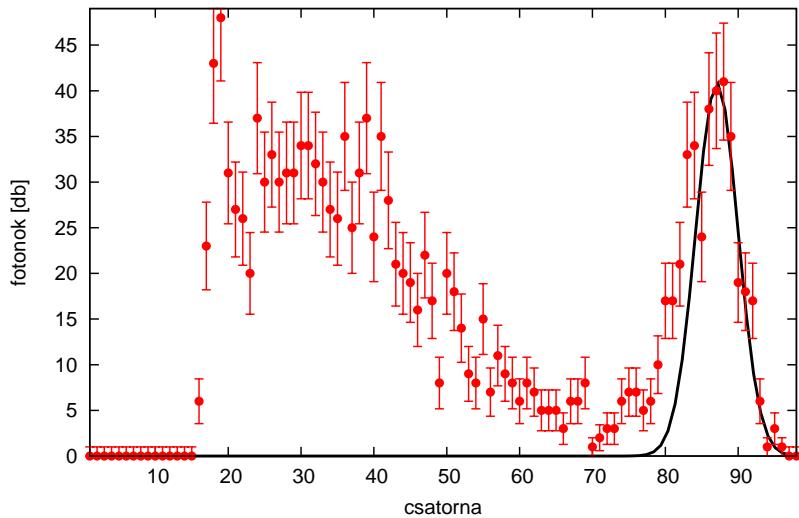
$$\eta = \frac{0,123}{1 + e^{(|r| - 17,6\text{mm})/3,6\text{mm}}} \quad (13.21)$$

empirikus összefüggés alapján számolható ekkor (lásd 13.6. ábra).

### 13.5. A szort sugárzás energiájának mérése

A beérkező fotonok energiájuktól függő nagyságú feszültséget generálnak a detektorban (ez a szcintillációs detektor és a hozzá kapcsolt fotoelektron-sokszorozó működésének lényege). Ezt a jelet digitalizáljuk, azaz osztjuk be valamelyik mérési csatornába. A mérésünk során egy hisztogrammot kapunk, amelynek vízszintes tengelyén a csatornaszám lesz, a függőlegesen pedig az adott csatornába beérkező beütések száma (lásd 13.7. ábra).

A koincidenciával végzett mérések során a detektor elhelyezkedésének szögétől függő helyen megjelenik egy csúcs, az adott szögebe szort Compton-fotonok energiájának megfelelően. A csúcstól balra pedig a Compton-élt láthatjuk, előtte a Compton-spektrumot.



13.7. ábra. Egy koincidenciával végzett tipikus mérés eredménye. A Compton-szórt fotonok a 90. csatorna környékén jelennek meg, előtte pedig a Compton-élt és a Compton-spektrumot láthatjuk. A legelső beütések nem az első csatornákban vannak, mivel ezeket nem vesszük figyelembe, az itt megjelenő túlságosan nagy zaj miatt. A Compton-csúcsra Gauss-görbét illesztettünk, hogy pontosan meghatározzuk a helyét. Az illesztésből érdemes kihagyni a csúcs bal szélét, ez ugyanis még a Compton-élből is tartalmazhat beütéseket.

Utóbbi a detektorban Compton-effektussal szóródó, majd megszökő fotonok által leadott energia eloszlása, előbbi pedig annak (180 fokos szóródás esetén megfigyelhető) maximumának felel meg

A csatornaszámoknak energiát kell megfeleltetniük, ezt nevezzük kalibrációnak. Erre az ad lehetőséget, hogy a szórás nélkül beérkező fotonok energiája ismert, 662 keV. Ezeket úgy észlelhetjük, hogy a detektort 0 fokban helyezzük el, azaz a forrással szemben. Mivel azonban a kalibrációt affin lineáris is lehet, azaz  $E = a \cdot x + b$  alakú (ahol  $x$  a csatornaszám), még egy fix pontra van szükségünk. Ezt az ólom  $K_\alpha$  vonala biztosítja számunkra, ennek energiája ugyanis ismert, 75 keV (ld. Moseley-törvény). A  $K_\alpha$  átmenet során egy külső, 2p pályán lévő elektron bekerül az 1s pályára, és ezt az átmeneti energiát a koincidencia kikapcsolása esetén a gamma-fotonok és az ólom kölcsönhatása révén kiválóan észlelhetjük. A spektrumban ekkor további csúcsokat is láthatunk, például a 180-ban visszaszórt, majd detektált fotonok csúcsát, ezek energiája azonban a Compton-formula alapján nagyobb, mint 75 keV.

A fenti két pontra illesztett kalibráció tehát úgy zajlik, hogy először is az adott csúcsokra Gauss-görbét illesztünk, és ezek közepé jelenti majd a csúcshoz tartozó csator-

naszámot. Ezek után megoldjuk a

$$E_1 = a \cdot x_1 + b, \quad E_2 = a \cdot x_2 + b \quad (13.22)$$

egyenleteket:

$$a = \frac{E_1 - E_2}{x_1 - x_2}, \quad b = \frac{E_2 x_1 - E_1 x_2}{x_1 - x_2}. \quad (13.23)$$

Mivel a mért  $x_1$  és  $x_2$  csatornaszámoknak lesz egyfajta bizonytalansága (a Gauss-illesztésből), ezért ezek a hibaterjedéssel az  $a$  és  $b$  paraméterekben is mérési bizonytalanságot jelentenek majd. A későbbiekben (Gauss-illesztésekkel) mért  $x$  csatornaszámokból számolt  $E = a \cdot x + b$  eneriáknak a mérési bizonytalanságához tehát az  $a$  és a  $b$  bizonytalansága is hozzájárul.

Az így elvégzett kalibrációban azonban problémát jelenthet, hogy mindenki csúcsot kikapcsolt koincidencia-áramkör mellett mértük, míg a későbbiekben használandó energiáértékeket a koincidenciával együtt. Ezért egy másik kalibrációs lehetőséget is megadunk. Ennek során a (továbbra is a csúcsra elvégzett Gauss-illesztéssel) mért csatornaszámok függvényében ábrázoljuk az adott szöghöz tartozó elméleti energiát. Ezen adatokra egyenes illesztünk, és ezen egyenes paramétereit lesznek a kalibrációs értékeink. Fontos, hogy az  $a$  és  $b$  kalibrációs paramétereknek ekkor is lesz  $\Delta a$  és  $\Delta b$  hibája, amelyet a későbbiekben használnunk kell.

## 13.6. A hatáskeresztmetszet mérése

A hatáskeresztmetszet definíciója a következő:

$$\frac{\Delta N_{\text{szórt}}}{\Delta t} = N_{\text{céltárgy}} j \sigma \quad (13.24)$$

ahol  $\Delta N_{\text{szórt}}$  a  $\Delta t$  idő alatt szóródott részecskék száma,  $N_{\text{céltárgy}}$  a céltárgyban lévő szórócentrumok (elektronok) száma,  $j$  a bejövő fotonfluxus,  $\sigma$  pedig a teljes hatáskeresztmetszet. Ezt átírva differenciális hatáskeresztmetszetre, és beírva a nyaláb és a mintakeresztmetszetének közös részét ( $A$ ), a minta vastagságát ( $dx$ ) és a céltárgyban a szórócentrumok számsűrűségét ( $n$ ), a következőt kapjuk:

$$\frac{\Delta N_{\text{szórt}}}{\Delta t} = j A dx n \Delta \Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (13.25)$$

ahol a detektorunk által lefedett térszög  $\Delta \Omega$ . A  $jA$  szorzat a forrásból a céltárgyra irányuló (azon áthaladó vagy szóródó) fotonok száma másodpercenként. A szórócentrumok éppen a céltárgy szabad elektronjai. Ennél az energiánál lényegében az összes elektron szabadnak tekinthető, azaz az elektronok számsűrűségét kell felhasználnunk:

$$n = \frac{\rho N_A Z}{M}, \quad (13.26)$$

ahol  $\rho$  a céltárgy tömegtûrûsége (ez a konkrét kísérletben  $1,03 \text{ g/cm}^3$ ),  $Z$  a rendszáma,  $M$  a móltömege és  $N_A$  az Avogadró-szám. A mûanyag céltárgy (plasztik szcintillátor) egyfajta hosszú szénláncnak tekinthetõ, amely  $\text{CH}_2$  blokkokból áll, azaz  $Z = 8$  és  $M = 14 \text{ g/mol}$ . Egy lényeges dolgot kell még figyelembe venni: a detektor hatásfokát. Ha  $\Delta N$  részecskét észlelünk, és a hatásfok  $\eta$ , akkor valójában  $\Delta N/\eta$  volt a részecskeszám. A fentiek alapján a differenciális hatáskeresztmetszet:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\Delta N_{\text{szórt}} M}{jAdx\rho N_A Z \Delta\Omega \eta \Delta t} = \frac{K}{\eta} \cdot \frac{\Delta N_{\text{szórt}}}{\Delta t} \quad (13.27)$$

ahol a  $K = M/(jAdx\rho N_A Z \Delta\Omega)$  értéke nem függ a konkrét méréstől, azaz előre globálisan kiszámolható (a hatásfog is csak az energiavisszatérítés miatt nem állandó az egyes szögekben). Így tehát az adott idõ alatt szórodott fotonok számának mérésével a differenciális hatásleresztmetszetet mérhetjük, és ellenörzíthetjük a Klein-Nishina formulát. A 13.19. egyenletbõl tehát

$$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{\Delta N_{\text{szórt}}}{\Delta t} = \frac{r_0^2}{2K} (P - P^2 \sin^2 \theta + P^3), \quad (13.28)$$

ahol a bal oldali értékeket mérjük (illetve a hatásfokot megadtuk), míg a jobb oldal az elméleti értékeket tartalmazza. Így ezek direktben összehasonlíthatóak

## 13.7. Az eredmények értelmezése

Az eredmények értelmezéséhez elengedhetetlen a hibák pontos becslése. A mérés statisztikus hibája abból származik, hogy véges beütésszámokat mérünk. A Poisson-eloszlás tulajdonságai miatt az egy csatornába történt beütések számának hibája (sok beütés esetén) jó közelítéssel az érték gyöke,  $\Delta N = \sqrt{N}$ . Tehát ha a beütésszám egy intervallumon (a mérés eredményeként létrejövõ hisztogram egy csatornájában) 100 felett van, akkor lesz a hibája 10%-nál kisebb. Ez a hiba pontról pontra független, azaz nincs összefüggés az egyes pontok hibájának előjele és nagysága (azaz hogy a „valódi” értéknél kisebbet vagy nagyobbat mértünk-e, és mennyivel) között. Ezeket felhasználva kiszámíthatjuk az elméleti görbe „valószínûségét”, vagyis hogy az a mérési pontokkal mennyire konziszten. Ehhez az adatok és az elméleti görbe  $\chi^2$  távolságát a következõképpen definiáljuk:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(f(x_i) - y_i)^2}{\Delta y_i^2} \quad (13.29)$$

ahol  $x_i$  a mérési pontok helye (esetünkben a  $\theta$  szög értékei),  $y_i$  a mérési eredmény (energia illetve hatáskeresztmetszet),  $\Delta y_i$  a mérési eredmények bizonytalansága, és  $f$  az ismert elméleti függvény (amelyet az  $x_i$  helyen veszünk – ez jó esetben hibán belül visszaadj a mért  $y_i$  értéket). A kapott  $\chi^2$  valószínûség-sûrûségét ekkor a  $\chi^2$  és a szabadsági fokok  $k$

száma (a mérési pontok száma míntusz az illesztett függvény paramétereinek száma) figyelembe vételevel kaphatjuk meg, feltéve, hogy a hibák függetlenek, és eloszlásuk egyenként Gauss-eloszlású:

$$P(\chi^2) = \frac{1}{2^{k/2}\Gamma(k/2)}(\chi^2)^{k/2-1}e^{-\chi^2/2} \quad (13.30)$$

ahol  $k/2 \in \mathbb{Z}$  esetén  $\Gamma(k/2) = (k/2 - 1)!$ , egyébként az általános  $\Gamma$  függvény használandó. Mivel  $\chi^2$  várható értéke  $k$ , szokásos definiálni a relatív  $\chi^2$ -et:  $\chi_r^2 = \chi^2/k$ . Ugyancsak szokásos az illesztés jóságát a konkrétan mért  $\chi_M^2$  érték valószínűségével jellemzni, amelyet (adott  $k$ -ra) a

$$\tilde{P}(\chi_M^2) = 1 - \int_0^{\chi_M^2} P(\chi^2) d\chi^2 \quad (13.31)$$

mennyiséggel definiálunk. Ha az illesztett függvény és az adatok eltérése nagy, akkor ez a szám kicsi lesz.

Ezen kívül az eredményeknek lehet szisztematikus, pontról pontra összefüggő hibája is. Ilyen például a mérési berendezések hatásfokának becsléséből származó hiba, hiszen ha például a hatásfokot alulbecsültük, akkor minden mért pontot felfelé mozdítottunk el. Jelen mérésnél a fő ismert szisztematikus hibaforrás a kalibrációból adódik, amellyel a csatornaszámából az energiát számítjuk. A szisztematikus hibákat ( $\delta y_i$ ) úgy vehetjük figyelembe, hogy a  $\chi^2$  értékét módosítjuk:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(f(x_i) - y_i + \alpha\delta y_i)^2}{\Delta y_i^2} \quad (13.32)$$

ahol  $\alpha$  egy szám, amelyet ?1 és 1 között változtathatunk. Úgy is felfoghatjuk ezt, hogy az illesztett függvényt módosítjuk egy intervallumonként meghatározott konstans eltolással, amelynek a együtthatója egy új paraméter. Ekkor természetesen a valószínűség kiszámításánál figyelembe kell venni azt is, hogy ha  $\alpha \neq 0$ , akkor az csökkenti a végső eredmény valószínűségét.

A hibákra különösen nagy figyelmet kell fordítanunk, hiszen egy mérés csak akkor cáfol vagy erősít meg egy elméletet, ha a mérési eredmény és az elméleti számítás különbsége többszöröse a mérési (vagy elméleti) hibáknak. Hiszen annak a valószínűsége, hogy egy mérési pont a valóstól legalább egy hibaegységnyit eltér, 32% körül van, és csak a mérés és az elmélet legalább három hibaegységnyi eltérését tekintik általánosanelfedezés (cáfoltat) értékűnek (egy mérési pont esetén).

### 13.8. Mérési feladatok

A jegyzőkönyvben minden alábbi feladatot el kell végezni, a mérés rövid leírása után. A mérésleírás részeinek beillesztése nem szükséges, de az ott leírtakat a számításokhoz fel

lehet használni.

1. Becsüljük meg a forrás aktivitását a korábbi időpontban adott aktivitás és a  $T$  felezési idő alapján ( $A = A_0 2^{-t/T}$ ). A sugárzás energiáját ill. teljesítményét ebből ki tudjuk számolni, hiszen minden bomlásnál egy 662 keV energiájú foton keletkezik. Ebből pedig az általunk elnyelhető dózisra ([Gy=J/kg]) adható felső becslés: ez a sugárzás energiája osztva az azt elnyelő szövetek tömegével (nem biztos, hogy a szövet a teljes energiát elnyeli). Gammasugárzás esetén ez megegyezik az effektív dózissal, amit Sievert egységekben mérünk ([Sv=J/kg]). Az átlagos éves sugárterhelés 2 mSv körül van. A fentiek alapján számítsuk ki, hogy a sugárforrás miatt a mérés ideje alatt kapható dózis a napi átlagos terhelésünkhez viszonyítva mekkora! Első esetben úgy számoljunk, hogy a teljes sugárzást elnyeltük (ez nyilván csak akkor lehetséges, ha a forrás fizikailag a szervezetünkön belül van), másodszor pedig úgy, hogy 1 méterre vagyunk a forrástól (az elnyelő test keresztmetszetét vegyük 0,5 m<sup>2</sup>-nek). A valóságban az ólom-árnyékolás miatt ennél sok nagyságrenddel kisebb dózist kapunk természetesen.
2. Mérjük meg az elrendezés összes fontos, hatáskeresztmetszet számításához szükséges geometriai méretét (kollimátor, céltárgy és gamma-detektor méretei, távolságai egymástól)! Készítsünk vázlatos rajzot! Számítsuk ki, hogy a fotonok által „megvilágított” folt mekkora átmérőjű a céltárgyon, illetve a gamma-detektoron! A megadott aktivitást felhasználva számítsuk ki, és mérjük is meg, hogy hány foton érkezik másodpercenként a céltárgyra, illetve a detektorba  $\theta = 0$  szögben (figyelembe véve a detektor hatásfokát)! Hasonlítsuk össze a számított és a mért értéket! A továbbiakban a mért értékkel dolgozzunk.
3. Kalibráljuk a sokcsatornás analizátort a forrás  $\theta \approx 0$  szögben, koincidencia nélkül mért gamma-energiájának (662 keV) és az ólom K <sub>$\alpha$</sub>  vonalának (75 keV) segítségével!
4. A 30-120 fokos szögtartományban legalább 8-10 szögben mérjük meg a szort fotonok spektrumát, a csúcs maximumában legalább 30-40 beütést megvárva (ez kb 10-15 perc lesz mérésenként). Ezt a mérést az elektronendetektorral koincidenciában végezzük el! A csúcsokra illesszünk Gauss-görbét, és határozzuk meg a csúcs helyének szögfüggését. Erre egyenest illesztve készítsünk új kalibrációt, és hasonlítsuk össze az előzővel. Az új kalibrációval ábrázoljuk a szort fotonok energiájának szögfüggését.
5. Az előző pontban készített grafikon alapján vizsgáljuk meg a Compton-szórás szög-energia összefüggésének teljesülését (ábrázoljuk a mért és a számított foton-energiát a szög függvényében, mérési hibákkal, számítsunk  $\chi^2$ -et), és elemezzük a statisztikus és szisztematikus hibaforrásokat, és hatásukat a mérési eredményre!

- A csúcsokra elvégzett Gauss-illesztésből számítsuk ki a csúcshoz tartozó beütésszámot (a Gauss-függvény integráljából). Ebből számítsuk ki az adott szöghöz tartozó differenciális hatáskeresztmetszetet (lásd 13.6. fejezet). Hasonlítsuk össze a mért  $d\sigma/d\Omega$  értékeket a Klein–Nishina-formula (13.19. egyenlet) által megadott függvényalakkal! Itt hagyjuk szabadon a  $\frac{r_0^2}{2K}$  állandót, tehát az 13.28 módon leírt Klein–Nishina-formulát illesszük a  $\frac{\Delta N_{\text{ször}}}{\eta \Delta t}$  módon számolt adatpontokra. Mekkora a  $K$  értéke és a  $\chi^2$ ? A mérésünk megerősíti a Klein–Nishina-formulát?
- Értelmezzük az előző pontban illesztéssel kapott  $K$  konstanst! Vegyük a  $\xi$  értéket, céltárgy-vastagságot, stb. ismertnek, de a formulában szereplő  $r_0$  klasszikus elektronsugarat ismeretlen paraméternek. A mérési eredményekből, valamint az első feladatban lemért foton-fluxusból határozzuk meg a klasszikus elektronsugarat, és hasonlítsuk össze az irodalmi értékkel! Becsüljük meg az  $r_0$  mérési hibáját is. Számítsuk ki azt is, hogy a fotonoknak összesen hány százaléka szenved Compton-szórást a céltárgyon (tekintet nélkül a szórási szögre, tehát a teljes hatáskeresztmetszettel számolunk).

### 13.9. Ellenőrző kérdések

- Milyen anyagok vagy részecskék közötti kölcsöhatást ír le a Compton-effektus?
- Rajzolja le a Compton-szórást egyszerű diagramon (részecskék, impulzusok)!
- Mi az összefüggés a foton energiája és hullámhossza között?
- Mi az összefüggés egy relativisztikus részecske energiája és négyesimpulzusa között?
- Hogyan függ össze a hármasimpulzus és a sebesség?
- Lehet-e a négyessebesség valamelyik komponense nagyobb, mint a fénysebesség, és ha igen, melyik?
- Hogyan függ a Compton-szóródott részecske energiája a szórás szögétől? Rajzoljon fel egy vázlatos grafikont!
- Milyen általános fizikai összefüggések felírása (és a következmények levonása) elég-séges a Compton-effektusban tapasztalt hullámhossz-változás kvantitatív magyarázatához?
- Melyik alapvető fizikai elmélet bizonyítékául szolgált a Compton-effektus és miért?
- Mit tud a Compton-szórást szenvedő fotonok szögeloszlásáról?

11. Mit jelent a hatáskeresztmetszet?
12. Milyen sugárforrást használunk a Compton mérésnél, ez milyen részecskéket sugáröz ki?
13. Milyen a  $^{137}\text{Cs}$  bomlási sémája?
14. Hogyan változik egy forrás aktivitása az idővel?
15. Nagyságrendileg mennyi a természetes háttérsugárzásból származó éves sugárterhelés?
16. A Compton-effektus során használt sugárzás ellen milyen anyaggal lehet védekezni, és hogyan?
17. Mi az a plasztik szcintillátor, és mire használjuk?
18. Hol használunk a mérésben NaI szcintillátort?
19. Mi az az analóg-digitál konverter?
20. Milyen mennyiségek közötti összefüggéseket ellenőrzünk a mérés során?
21. Miért fontos egy mérés hibájának ismerete?
22. Ha a mérésünk eredménye az, hogy 400 eseményt észleltünk egy adott feltétellel (mondjuk 400 fotont egy adott energia-intervallumban), akkor ennek az eredménynek hány százalék a statisztikus hibája?
23. Egy mérési eredmény mennyire kell, hogy eltérjen egy elméleti számítás eredményétől ahhoz, hogy kizárja azt?
24. Mi az a  $\chi^2$ -próba?

## Irodalomjegyzék

- [1] W. Heitler: *A sugárzás kvantumelmélete*, Akadémiai Kiadó, (1959), 210- 222 oldal.
- [2] V.B. Bereszteckij, E. Lifsic, L.P. Pitajeszkij: *Relativisztikus kvantumelmélet*, Tan-könyvkiadó, (1979), 431-437 oldal, (Landau-Lifsic, Elméleti Fizika sorozat, IV. kö-tet).