

Tartalomjegyzék

1. Fizikai mennyiségek, mértékegységek, metrológia	5
1.1. A mérés és kísérletezés	5
1.2. Az alapmennyiségek mérésének története	6
1.3. A méter, mint alapmennyiség	11
1.4. Az idő, mint alapmennyiség	12
1.5. A tömeg, mint alapmennyiség	14
1.6. A mértékrendszerek	15
1.6.1. Az SI mértékegységrendszer alapegységei	16
1.6.2. Származtatott egységek	17
1.6.3. Előtagok	17
1.6.4. Az SI egységek használatának szabályai	21
1.6.5. Természetes egységek	22
1.6.6. Dimenzió analízis	23
1.7. Metrológia	27
1.7.1. Tudományos metrológia	27
1.7.2. Törvényes metrológia	29
1.7.3. Ipari metrológia	30
2. Források és detektorok	32
2.1. Töltött részecske gyorsítók	32
2.1.1. Lineáris gyorsítók	32
2.1.2. Ciklotron	35
2.1.3. Szinkrotron	37
2.2. Röntgen források	38
2.2.1. Hagyományos röntgen cső	38
2.2.2. Szinkrotron sugárzás	40
2.3. Neutron források	43
2.3.1. A neutron tulajdonságai	43
2.3.2. Hasadási reaktor mint neutron forrás	44
2.3.3. Spallációs neutron forrás	46
2.4. Detektorok	46

2.4.1.	Röntgen és gamma detektorok	46
2.4.2.	Gáztöltésű detektorok	48
2.4.3.	Szilárdtest detektorok	52
2.4.4.	Jelfeldolgozás	56
2.4.5.	Képképző detektorok	57
3.	Diffrakciós módszerek	60
3.1.	A kinematikus elmélet geometriai alapjai	61
3.2.	Leírás kristályrács esetén	63
3.2.1.	Bragg-feltétel	67
3.2.2.	Az Ewald szerkesztés	70
3.2.3.	Az amplitúdó felbontása	71
3.3.	Egykristály diffrakciós módszerek	78
3.3.1.	Forgókristály módszer	78
3.3.2.	Laue-módszer	80
3.3.3.	Polikristályos diffrakció	80
3.3.4.	A diffrakciós csúcs alakjára vonatkozó megjegyzések . .	83
4.	Mikroszkópia	94
4.1.	Optikai mikroszkópia	94
4.1.1.	Lencsehibák	96
4.1.2.	A lencse leképezése	98
4.2.	A lencse felbontása	100
4.3.	Fáziskontraszt mikroszkóp	109
4.4.	Konfokális lézer mikroszkóp	112
4.5.	Elektronmikroszkópia	114
4.5.1.	Transzmissziós elektron mikroszkóp	115
4.6.	Pásztázó elektronmikroszkópia	128
4.6.1.	A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése	129
4.6.2.	A pásztázó elektronmikroszkóp működési elve és üzemi- módjai	130
4.6.3.	A szekunder elektron kép sajátosságai	133
4.6.4.	A visszaszórt elektron kép sajátosságai	135
4.6.5.	Röntgen detektor	136
4.6.6.	A pásztázó elektronmikroszkóp speciális tartozékai . .	139
4.7.	Pásztázószondás mikroszkópok	141
4.7.1.	A pásztázó alagútmikroszkóp	141
4.7.2.	Az STM-el kapcsolatos kvantummechanikai alapisme- reték	142
4.7.3.	Az STM berendezés felépítése és működése	145
4.7.4.	Az STM üzemmódjai	147

4.8. Erőmikroszkópia	149
4.9. Pásztázó közeltér optikai mikroszkóp	152
5. Spektroszkópia	158
5.1. A spektroszkópia általános jellemzése	158
5.2. A prizma, mint diszperzív elem	161
5.3. A rács, mint diszperzív elem	163
5.4. Interferométerek a spektroszkópiában	164
5.4.1. Fabry–Perot-interferométer	164
5.4.2. Fourier-transzformációs spektroszkópia Michelson-interferométerrel	169
5.5. Példák a spektroszkópia különböző területeiről	173
5.5.1. Infravörös spektroszkópia	174
5.5.2. Raman-spektroszkópia	175
5.6. Atomi spektroszkópia	181
5.6.1. Optikai spektroszkópia	182
5.6.2. A röntgen spektroszkópia általános jellemzése	184
5.6.3. Röntgen fotoelektron spektroszkópia	187
5.7. Röntgen abszorpciós spektroszkópia	192
5.8. Mössbauer-spektroszkópia	197
5.8.1. A Mössbauer-spektroszkópia mérőrendszere	203
5.8.2. Hiperfinom kölcsönhatások	205
5.8.3. Elektromos hiperfinom kölcsönhatások	205
5.8.4. A Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásai	210
5.9. Mágneses magrezonancia	212
5.9.1. Bevezetés	212
5.9.2. Alapismeretek	212
5.9.3. Az NMR alapjai	219
5.9.4. A kísérletek elve	223
5.9.5. Mérőberendezés	234
5.9.6. Alkalmazások	236
5.9.7. A rezonancia vonal eltolódása	237
5.9.8. A fluktuáló terek hatása: relaxáció	243
5.10. Ionsugarakat felhasználó analitikai technikák	246
5.10.1. Kölcsönhatás a szilárd testtel	246
5.10.2. Ionnyaláb forrás	248
5.10.3. Rutherford-visszaszórás (RBS)	249
5.10.4. Elméleti alapok	250
5.10.5. Elemek azonosítása	253
5.10.6. Vastagságmérés	255
5.10.7. Az összetétel vizsgálata	256

TARTALOMJEGYZÉK

4

5.10.8. Elemeloszlás a mélység függvényében	259
5.10.9. A hagyományos RBS fontosabb jellemzői	260
5.10.10.A hátrányok kiküszöbölésére kidolgozott módszerek . .	261
5.10.11.Csatornahatás	263
5.10.12.A csatornahatás alkalmazásai	267
5.10.13.Protonok által kiváltott röntgen emisszió vizsgálata (PI- XE)	271
6. Irodalomjegyzék	275

1. fejezet

Fizikai mennyiségek, mértékegységek, metrológia

1.1. A mérés és kísérletezés

A hétköznapi fizikai mennyiségek (idő, hosszúság, tömeg, térfogat stb.) mérése, és a kísérletezés, mint a tudományos megismerés alapvető eszköze, különböző dolgok. A mérés már ősidőktől fogva a hétköznapi tevékenységekhez nélkülözhetetlen eszköz volt. A kísérlet végzése azonban kezdetben nem volt az új ismeretek szerzésének magától értetődő eszköze.

A görög gondolkodás filozófiai háttere az volt, hogy az emberi elme képes a természet törvényeit pusztán megfigyelés és a logikus gondolkodás útján feltárni. Platón (i.e. 428/427-348/347) e gondolat mentén egészen odáig jutott, hogy az ideák világát azonosította a valósággal, és az emberi tapasztalást csak a valóság torz visszatükröződésének képzelte. Ilyen filozófia mellett nem nagyon merül fel az igény, hogy elmékedések eredményét kísérletileg igazolják. A tudomány és a gyakorlat meglehetősen távol állt egymástól. A gyakorlat alig igényelt hasznosítható eredményeket a tudománytól, aminek egyik oka talán az olcsón rendelkezésre álló rabszolga munkaerő volt.

A középkorban az igazság kritériuma a határtalanul és kritikátlanul tisztelt klasszikusok (elsősorban Arisztotelész (i.e. 384-322)) állításai, valamint a katolikus egyház kinyilatkoztatásai voltak. Aquinói Szent Tamás (1224/25-1274) a keresztény egyházi filozófia megalkotása során sokat merített Arisztotelésztől, így az arisztotelészi világszemlélet mintegy kétezer évig uralkodó maradhatott. Igaz, a 13. században már felmerül a kísérletezés fontosságának gondolata. Roger Bacon így ír erről *„Miután leraktuk a latinok bölcsességének alapelveit, emennyiben azok a nyelvtudományban, matematikában és az optikában találhatók, most a kísérleti tudományok elveit szeretném kifejteni,*

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 6

minthogy kísérlet nélkül semmi sem ismerhető meg kellőképpen”.

A tudományos igazság kiderítésének az az útja, amit ma természetesnek fogadunk el, a történelem során hosszas fejlődés eredménye volt. Ennek lényege, hogy a tudásnak a valóságból kell kiindulnia, ezt követik az absztrakció és a logika (matematika) segítségével levont következtetések, amelyek általában tétel formájában fogalmazódnak meg. Ezzel azonban nincs vége a folyamatnak, mert ezt követően a következtetések és a valóság egybevetése következik. Ez a tudományos módszer csak a 16-17. századtól kezd elterjedni. Galilei (1564-1642) volt talán az első, aki a mozgás folyamatát kísérletekkel vizsgálta, eredményeit matematikai formulákkal felírt tételek formájában rögzítette, majd az így talált szabályosságokat ismételt kísérletekkel ellenőrizte. Sőt, a feltárt törvények alkalmazására is tett javaslatokat.

A Galileit követő fizikával foglalkozó tudósok munkáiban (Descartes, Pascal, Hooke, Huygens stb.) már meghatározó volt ez a módszer, ami azután Newton (1642-1727) munkáiban már igazi diadalt arat, és elvezet a 17-18. század nagy eredményeihez. Ezek az eredmények végképp megdöntik az arisztotelészi világképet, és az i.e. 400-200 közötti nagy görög eredmények után teljesen új fizikai világkép kialakításához vezetnek. Einstein így ír a módszerről: *„A valóság minden ismerete a tapasztalattal kezdődik és azzal is végződik. Azok az állítások, amelyek kizárólag logikai úton születnek, a valósághoz fűződő viszonyukat illetően teljesen üresek”.*

Megállapíthatjuk tehát, hogy a kísérletezés, mint a valóság megismerésének egyik elismert módja, tulajdonképpen egy nem túl régi módszer, és mindössze néhány száz esztendőös múltra tekint vissza.

1.2. Az alapmennyiségek mérésének története

Az alábbiakban az alapmennyiségek mérésének rövid történetét, a velük kapcsolatos fogalmakat, és a nemzetközi megállapodásokat tekintjük át.

A mérés tevékenysége több ezer éves múltra tekint vissza. Ahhoz, hogy az emberek beszélni tudjanak a múlttól és jövőről, kiszámíthassák az áradás időpontját, megfelelő öltözéket tudjanak maguknak készíteni, hogy árucserét tudjanak lebonyolítani, házat, templomot, gátat tudjanak építeni, ismét ki-mérhessék az elöntött földet stb. az idő, a hosszúság, a térfogat, a terület, a súly mérésére volt szükség.

A mérés tulajdonképpen egységekhez viszonyítás, ezért a mérés eredménye mindig az egység megjelölésével és a viszonyszám megadásával fejezhető ki. Az egységeket megtaláljuk az emberi eszközkészlet legősibb darabjai között.

Teoretikusan tekintve a dolgot, valójában a számok és a fizikai valóság

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA7

közötti kapcsolat megteremtéséről van szó. Amikor az első lépés megtörtént arra vonatkozóan, hogy a számokat kapcsolatba hozzuk a fizikai testekkel, ez lehetővé tette a matematikának a fizikában való alkalmazhatóságát.

Az első ismert idő-, súly- és hosszmérték rendszerek az i.e. 4. és 3. évezredből (bronzkor) származnak Mezopotámiából, Egyiptomból és az Indus völgyéből. A legfejlettebb talán éppen az Indus völgyében volt (Harappan-civilizáció), ahol decimális rendszert használtak, és a fennmaradt elefántcsontból készült mérőrúd legkisebb beosztása kb. 1,7 mm.

Van ókori, 30 000 éves farkascsontról lelet, ahol a rovátkák 5-ös csoportokban szerepelnek, ami az 5-ös számrendszerre utal. A leggyakoribb azonban a 10-es és 60-as számrendszer. A 10-es számrendszer és a 60-as számrendszer a történelem során egymás mellett terjedt. A 10-es számrendszer nyilván azzal kapcsolatos, hogy tíz ujjunk van. 10-es számrendszerben számoltak az egyiptomiak, a kínaiak, az indiaiak, a görögök. A 10 nem szerencsés azonban abból a szempontból, hogy 1-en és önmagán kívül csak 2-vel és 5-tel osztható. Ennél alkalmasabb a 12, amely 2-vel, 3-al, 4-el és 6-al is osztható. Mellesleg, a hüvelykujjat nem számítva az ujjpercek száma is 12, így a 12-es rendszerben is jól lehet az ujjakkal számolni. A sumérok a 12-es számrendszert is használták. A Babilonban használatos 60-as számrendszer egyesek szerint $12 \times 5 = 60$ okán terjedt el (a 60-as szám 5-tel is osztható). A fejlett babiloni csillagászat miatt az idő- és szögmérés 60-as rendszere széles körben elterjedt, és még ma is használatos.

A mértékekről a fennmaradt írásos emlékek (egyiptomi feliratok, Biblia, görög és római szerzők művei, stb.) szólnak. A mértékegységek neveit tudjuk, sokszor azonban a nagyságukat nem pontosan ismerjük.

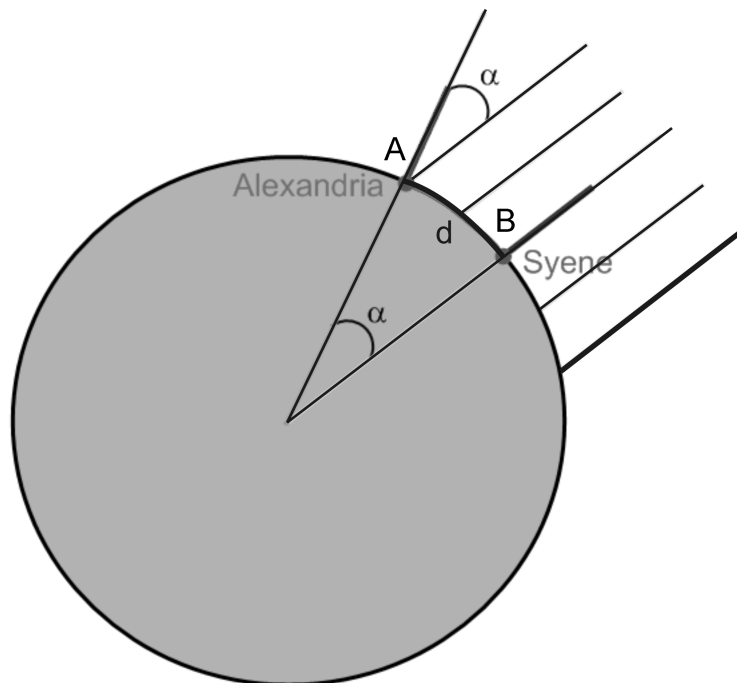
Az idő egységét a nap, a hold, illetve más égitestek járásának periódusai szolgáltatták. A tömeg és a hossz egységeként a környező természetes tárgyak (kövek, magok) illetve az emberi test részei (láb, hüvelyk, kar, arasz stb.) szolgáltak. Ezeknek az egységeknek a hossza időről-időre változott, és különbözőek voltak a különböző vidékeken, sokszor annak ellenére, hogy a név azonos volt. Az egyik legrégebbi hosszegység a cubit pl. az Indus völgyében, Mezopotámiában, Egyiptomban (i.e. 3 000 körül) is használatos volt. A legáltalánosabb cubit a kar hossza volt, a könyöktől a középső ujj hegyéig (kb. 524 mm). Részegységei a kar különböző részei, mint pl. az arasz a cubit fele, vagy a digit, amely a középső ujj hossza. A római láb kb. 296 mm, a római mérföld (mile) 5 000 láb (1 480 m), ami brit egység lett a római megszállás alatt (később, Erzsébet királyné idejében hossza 1 609 m-re változott).

A kereskedelem, az építészet fejlődése során kiderült, hogy az azonos egység használatának milyen nagy jelentősége van. Egyiptomban a fáraó építéseitek, akik a templomokat, piramisokat építették, halálbüntetés fenyegette,

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIAS

ha feledékenységéből, vagy hanyagságból nem kalibrálták minden telihold alkalmával hossz mérő eszközüket az egységként használt etalonhoz. Mivel a testhez rögzített egység emberről-emberre változott, a királyi cubit-etalon hossza fekete gránitrúd hossza volt.

Mint említettük, az egységek neve sokszor ismert, nagysága azonban nem, ami sokszor megakadályozza, hogy az ókori eredményeket pontosan ismerhesük. Ez a helyzet például Eratoszthenész esetében, aki több mint kétezer évvel ezelőtt (i.e. 3. században) megmérte a Föld kerületét. A mérése azon alapult, hogy, amennyiben északról déli irányba haladva ismerjük ugyanabban az időpontban (pl. pontban délben) két elegendően távol lévő pontban a Nap merőlegeshez képesti szögét, (ez egy a földbe szúrt pálca, a *gnomon* árnyékának hosszából pontosan meghatározható), akkor a két szög különbségéből, és a két pont távolságából kiszámolható a Föld kerülete. A számolás során feltételezte, hogy a Nap sugarai párhuzamosan érik a Földet, és azt, hogy a két város azonos délkörön van (1.1. ábra).



1.1. ábra. Eratoszthenész mérésének elve

Eratoszthenész tudta, hogy Alexandria és Syene (Aswan, Assuan) között a távolság kb. 5 000 stádium (stadion), hiszen egy tevekaraván Alexandriából Syenebe 50 nap alatt ér el, miközben naponta 100 stádiumnyi utat tesz meg. Syenei utazása során azt tapasztalta, hogy délben mély kútba tekintve látja a

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 9

nap tükörképét, amiből azt következtette, hogy itt a nap sugarai merőlegesen érkeznek (Assuan ugyan nem az egyenlítőn helyezkedik el, de nem túl távol tőle). Az 1.1. ábrán ez a B pont. Alexandrában is megmérte a beérkező sugarak beesésének szögét, és ez az egységugarú kör 50-ed részének adódott (az 1.1. ábrán az A pont). Mint az ábráról is látszik, ez a szög azonos a körívhez tartozó középponti szöggel. Ezekből az adatokból egyszerű aránypárral azt kapta, hogy

$$\frac{5000}{K} = \frac{1/50}{1}$$

Innen a számolás eredménye az, hogy a Föld K kerülete 250 000 stádium. A stádium hossza azonban változó volt. Az egyiptomi stádium 157 m, a görög 185 m. Nem tudjuk, hogy Eratoszthenész melyikkel számolt, így eredménye 39 000-47 000 km közötti, ami a valódi 40 000 km-nek nem rossz becslése.

Az egymást követő civilizációk egyre újabb és újabb felismerésekkel gazdagították a hossz, tömeg és időmérés technikáit. A tömegmérésben a Babiloniak (i.e. 1 700 körül) például jelentős javulást értek el azzal, hogy feltalálták a mérleget, amelyhez nagyobb egységként kőből készült súlyokat használtak. A legnagyobb egység volt a talentum. 1 talentumban volt 60 sékel, és 1 sékelben 60 mina. Később a név maradt, de az egységek nagysága változott. Kis súlyegységként azonban gyakran búzaszem, vagy más mag szolgált. Kis mennyiségű, értékes (arany, ezüst, drágakő stb.) tárgyak mérésére például gyakran a szentjános kenyér (karob) magját (keration) használták. Innen ered a karát, amelyet az aranyművesek még ma is használnak drágakő és nemesfémek súlyának jellemzésére (ma rögzített egység, 1 karát = 200 mg). A szentjánoskenyér magja is különböző súlyú lehet, mint más magok, de könnyű volt kiválogatni az átlagostól eltérő nagy és kis magokat. Vagyis könnyen lehetett standardizálni. (A karát más jelentése a nemesfémek tisztaságára vonatkozik. A 24 karátos arany 100% tisztaságú. A 18 karátos arany 3/4-ed rész aranyat és 1/4-ed rész egyéb fémet tartalmaz).

A szögmérés esetében a kör felosztása 360 fokra Babilonból származik, ahol 60-as számrendszert használtak. Náluk az év is 360 napból állt. Azt persze fejlett csillagászatuk okán jól tudták, hogy 365 nap alatt kerülnek a csillagok azonos pozícióba, de a 360 jobban osztható szám volt. A fennmaradó öt nap éven kívüli ünnepnap volt. (Ez nem olyan nagyon különös, ha jól belegondolunk, a munkát illetően ma sem járunk el másképpen.)

A történelem során használt sokféle mértékegység a Római Birodalom idején (és területén) kezdett egységesebbé válni. Azután a középkorban csak kis fejlődés következett. Még Galilei és Newton idején (1600-as évek és az 1700-as évek eleje) is nagy volt a változatosság a mértékegységek tekintetében. A kereskedelem és a tudomány nemzetközivé válása azonban egyre

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 10

inkább szükségessé tette az egységes mértékrendszerek bevezetését. Az általánosan elfogadott rendszer bevezetését azonban akadályozta egyrészt az emberek ragaszkodása a régihez, másrészt, pedig a nagyhatalmi törekvések. Elsősorban Franciaország és Anglia versengése okozta, hogy sokáig nehéz volt egységes rendszert elfogadni.

A 18. századra már világossá vált, hogy az egységeket célszerű nem változó, reprodukálható, időtálló etalonokhoz kötni. Huygens már a 17. században felvetette, hogy az egységet ne az emberi test méretéből, hanem természeti állandóból vezessék le. A hosszúság egységére például a másodperc fél-lengésidőjű matematikai inga hosszát (0,995 m) javasolta. Huygens javaslata egy évszázaddal megelőzte korát. Ezt a javaslatot egyébként később a franciák elvetették, mondván, ez a hossz helyről helyre kissé különböző a Földön.

A 18. században francia tudományos körök sokat foglalkoztak az egységes mértékrendszer bevezetésének gondolatával. Ennek eredményeképpen 1791-ben a Francia Nemzetgyűlés (Convent) elrendelte, hogy a hosszúság új mértékegysége az északi pólus és az egyenlítő közötti, Párizson áthaladó negyed délkör egy-tízmilliomod része legyen. A mérés megtervezése és gyakorlati kivitelezése Borda, Condorcet, Lagrange, Laplace, Delambre, Mechain és Monge érdeme. Ezt a hosszegységet nevezték méternek (metre), és a kisebb és nagyobb egységeket a méternek decimális arányai adták, azaz $1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$, $1 \text{ km} = 10^3 \text{ m}$ stb.

Magát a mérést nagy nehézségek közepette (ekkor zajlott a francia forradalom) hat év alatt el is végezték Dunkirk és Barcelona között. A mérés eredményeként adódott hosszúság etalont platina rúdból készítették el. Az akkori mérés a kor legfejlettebb technikáját jelentette. A mai mérésekkel összehasonlítva a délkör 40 milliommód részéhez képest az eltérés mindössze 0,2 mm!

1867-ben a párizsi világkiállításon Jakobinak, a szentpétervári tudományos akadémia elnökének kezdeményezésére méterbizottság alakult. Ez leszögezte, hogy a méterrendszer tökéletesen megfelel a tudomány és a gazdasági élet igényeinek. 1874-ben Magyarországon is törvényjavaslat született a méterrendszer bevezetésére.

A méter általános bevezetésének előkészítésére 1875. május 20-án Párizsban rendezett nemzetközi konferencián Nemzetközi Méteregyezményt írt alá 17 ország. Ennek ajánlására alakult meg 1889-ben a Nemzetközi Súly- és Mérésügyi Hivatal (Comité International des Poids et Mesures = CIPM, International Bureau of Weights and Measures = BIMP), és az iparilag fejlett államok, Anglia és az Egyesült államok kivételével, elfogadták a méter bevezetését (később ezek az országok is csatlakoztak az egyezményhez). A hosszegységgel együtt a tömeg- és időegységeket is definiálták. A Brit Biro-

dalomban 1864-től, az Egyesült Államokban 1866-tól legálisan használható rendszer lett a méterrendszer, de egyik államban sem vált kötelezővé.

A Nemzetközi Méteregyezmény teremtette meg az első széles körben elfogadott és tudományos alapokon nyugvó nemzetközi mértékegység rendszer alapjait.

1.3. A méter, mint alapmennyiség

A méter standard 90% platinából és 10% irídiumból készült rúdon elhelyezett két vonal közötti távolság volt (1.2. ábra). Ezen az etalonon alapuló mérés bizonytalansága 10^{-8} volt.



1.2. ábra. Az ősméter

Ez maradt a hosszegység definíciója egészen 1927-ig, amikor Michelson korábbi javaslata alapján a Cd vörös hullámhosszán alapuló méter definíciót fogadta el VII. Súly- és Mérésügyi Nemzetközi Konferencia. Ezt 1960-ban felváltotta a Kr^{86} atom $2p_{10}$ és az $5d_5$ energiaszintjei közötti átmenet során vákuumban kisugárzott fény hullámhosszának $1\,650\,763,73$ szorosa. A hullámhosszal definiált méter etalonjának megvalósítását a Michelson-interferométer alkalmazása tette lehetővé. Az interferométerek máig a hossz mérés legpontosabb eszközei közé tartoznak. Ez a definíció a méter hosszának 10^{-9} relatív pontosságú definiálását tette lehetővé.

A második világháborút követően Amerikában tevékenykedő Bay Zoltán javaslata alapján, aki a fény sebességének nagy pontosságú mérésével foglalkozott, a XVI. Súly és Mérésügyi Nemzetközi Konferencia 1983-ban a méter etalonképzés új elvét fogadta el. Eszerint 1 méter az a távolság, amelyet a fény vákuumban $1/299\,792\,458$ s alatt tesz meg. Ez a ma érvényes méter definíció. A hossz mérés tehát időmérésre lett visszavezetve, és feltételezi a fény

sebességének állandóságát. Az idő a legpontosabban mérhető mennyiség, és ezzel a hosszúság egység relatív pontossága 10^{-16} lett.

1.4. Az idő, mint alapmennyiség

Az ősidőktől fogva az idő múlásának legpontosabb mérését a periodikusan ismétlődő égi jelenségek csillagászati megfigyelése tette lehetővé. A Nap, a Hold, a bolygók és a csillagok megfigyelése az ősi civilizációk mindegyikében fontos tevékenység volt, ami lehetővé tette az évek, évszakok, hónapok változásának pontos megfigyelésén keresztül az idő múlásának mérését. Már ötezer évvel ezelőtt Mezopotámiában az évet 12 db. 30 napos szakaszra bontották, a napot 12 részre, amelyet további 30 részre osztottak, ennek hagyománya a mai időszámításunkban jól felismerhető.

Később Egyiptomban a Szíriusz 365 napos periódusát vették alapul, észrevéve, hogy ezzel a Nílus áradásának ideje nagy pontossággal megjósolható. Ez az évszámítás a későbbi kis módosításokkal mind a mai napig fennmaradt.

A napi idő mérésére kezdetben a legkülönbözőbb fajtájú napórák szolgáltak, amelyek a beosztás felett mozgó árnyék mutatta az idő múlását. Később vízórák és homokórák szolgálták az idő mérését.

Az időmérő eszközök a római és a kora középkori időkben alig változtak. Kifejlesztettek, azonban pl. hordozható napórákat, sőt voltak olyan kis napórán alapuló zsebszerkezetek, amelyek a szezonális változásokat is tudták követni. A 14. században megjelentek kezdetleges mechanikai időmérő szerkezetek, amelyek elsősorban nagy építményekben, tornyokban közösségi időmérő eszközök voltak, de meglehetősen pontatlanul mérték az időt. A 16. században már rugós mechanikai mérőeszközöket is építettek, és ekkor már a méreteket is lehetett csökkenteni. A milliméter technológia segítségével, értékes és művészi órákat alkottak, amelyek akár királyi ajándéknak is szolgálhattak.

Az igazi fejlődés a 16. és 17. században következett be. A 16. században Galilei tanulmányozta az ingamozgás törvényszerűségeit, de az első ingaórát 1656-ban Christiaan Huygens (dán tudós) alkotta meg. Eszközét addig fejlesztette, míg kb. napi 10 s hibával tudta mérni az időt. Az ezt követő három évszázad a mechanikus órák tökéletesítésének időszaka volt.

A méteregyezményben az időt a Föld forgásához kötötték. A másodperc az átlagos szoláris nap hosszának $1/86400$ -ad részeként definiálták (vagyis egy napban 24 óra, egy órában 3600 másodperc van). A definícióban átlagos nap szerepel, hiszen a napok hossza az év folyamán változik. Ennek oka a Föld ellipszis pályája, és az, hogy forgási tengelye nem merőleges az ekliptikára.

A gyakorlatban használatos időmérés természetesen különböző típusú, és

egyre pontosabbá váló órákon alapult. Az órákat csillagászati megfigyelésekkel igazítottak a fenti definíció által megszabott etalonhoz. Az 1920-as években a mechanikus órákat felváltották a piezoelektromos tulajdonságú kvarc kristály nagy pontosságú rezgésein alapuló kvarc-órák.

1967-ben az atomfizika fejlődése lehetővé tette, hogy a XIII. Súly és Mérésügyi Nemzetközi Konferencia új időetalont fogadjon el, amely a Cs-133 atom legkülső ($6s^1$) elektronja által kisugárzott, rendkívül keskeny vonal frekvenciájának mérésén alapul. 1 másodperc a Cs atom által kisugárzott elektromágneses hullám 9 192 631 770 rezgésének ideje. A mérés nagyvákuumban és 10^{-6} K fokra hűtött atomokon történik. Az amerikai NIST (National Institute of Standards and Technology) kifejlesztett berendezésben (cézium kút) a mérés relatív hibája: 10^{-16} . Ez azt jelenti, hogy 300 millió év alatt tévedhet az óra 1 másodpercet. Ez ma a legpontosabban mérhető fizikai mennyiség.

Az emberiség napi tevékenysége azonban változatlanul a szoláris időhöz kötött, viszont az un. világidőt mérő atomórák pontossága jóval nagyobb, mint a különböző természeti tényezők (pl. belső súrlódás) miatt változó Föld forgási ideje (vagyis a szoláris nap). Ezért időről időre, ha az eltérés meghaladja a 0,1 s-et, akkor a világidőt korrigálják a szoláris időhöz.

Az idő fogalma a filozófusok számára is sok fejtörést okozott. Az idő mi-léteinek rejtélye Platont, Arisztotelészt is foglalkoztatta, és Zénó is több paradoxont (*aporia*) kigondolt az idővel kapcsolatban. Jól mutatja az idő fogalmának problematikus voltát az, amit Szent Ágoston (i.sz. 354-430) mond a témáról a 4. század végén született Vallomásaiban: „*Mi hát az idő? Ha senki sem kérdi, tudom, ha kérdik tőlem, s meg akarom magyarázni, nem tudom. . . . Nem mondok-e igazat, amikor azt vallo-m neked, hogy az időt mérni tudom? Mert így van Uram, Istenem, mérem, mérem, de mit mérek, nem tudom*”.

Newton elképzelése az időről az volt, hogy olyan valami, ami egyenletesen folyik, és létezése abszolút természetű, vagyis minden egyéb létezőtől független. Newton abszolút időről és abszolút térről alkotott fogalma rendkívül termékenynek bizonyult, és az általa ezzel kapcsolatban megalkotott matematikai konstrukciók, a természet leírása differenciálegyenletekkel és folytonos függvényekkel, számos probléma pontos megoldását szolgáltatta.

A 20. században drámai módon változtak meg az idővel kapcsolatos elképzelések. Poincaré és Minkowsky már felvetette a newtoni abszolút tér és abszolút idő tarthatatlanságát, ami azután pontos fogalmazást nyert Einstein (1879-1955) relativitás elméletében. A speciális relativitás elmélete megmutatta, hogy tér és idő összefüggő fogalmak, és hogy az idő függ a sebességtől. Az órák szinkronizálása csak a véges, de a fényforrástól független sebességű fényvel lehetséges. Az általános relativitás elmélete pedig az idő tömegtől való függését is kimutatta. A későbbiekben a kvantummechanika elmélete az

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA14

idő újabb tulajdonságaira mutat rá, nevezetesen, hogy az idő és az energia a Heisenberg-határozatlansági reláció révén konjugált mennyiségek, és elvileg sem mérhető a két mennyiség egyszerre abszolút pontosan. Az idő újabb tulajdonságainak feltárása ma is aktuális, és az új és újabb kozmológiai elméletek, valamint az erők egyesített elmélete feltehetően sok újat hozhat még ebben a témában. Az új ismeretek az idő mérésével kapcsolatban fontos információval szolgálnak, de nem adnak választ arra a kérdésre, hogy mi az idő. A fizika gyakorlati szempontjából Max Planck (1858-1947) 20. század eleji felfogása lehet az irányadó, miszerint a fizikai alapfogalmakkal kapcsolatban nem kell definíciót adni, elegendő megadni a mennyiségre vonatkozó mérési utasítást.

1.5. A tömeg, mint alapmennyiség

A tömeg mérése régtől fogva összehasonlításon alapul. A történelem során a babiloniak által feltalált mérleg tökéletesítése egyre pontosabb mérést tett lehetővé. Elvi fejlődés sokáig nem következett be. Az egységek tekintetében azonban nagy változatosság volt tapasztalható.



1.3. ábra. Az őskilogramm Pt-Ir ötvözetből készült henger

A méteregezmény a tömeg egységét egy Pt-Ir ötvözetből készült henger

segítségével definiálta. Ez az őskilogramm, amit ma is a Párizs melletti Sevres-ben őriznek (1.3. ábra). Ez ma az egyetlen olyan alapmennyiség, amelynek egységét nem természeti állandóhoz rögzítik, hanem egy objektum testesíti meg.

A klasszikus elmélet a tömeget a testekben foglalt anyag mennyiségével azonosítja. A mindennapi életben a tömeg mérését súlymérésre, vagyis a tömegre ható gravitációs erő mérésére vezetjük vissza. A mérés azon a feltételezésen alapszik, hogy a súly és a tömeg arányos egymással, és ha összehasonító mérést végzünk (mint a mérleg esetében), akkor az arányossági tényező közböbs (mérlegeink a Holdon is pontos értéket mutatnának). A klasszikus mechanika feltételezi a gravitáló (súlyos) tömeg, és a testek tehetetlenségének mértékéül szolgáló tehetetlen tömeg azonosságát is. Ezt az azonosságot Eötvös Loránd 1898-ban torziós ingával végzett mérései nagy relatív pontossággal ($5 \cdot 10^{-9}$) igazolták is. A relativitás elmélete ebben a vonatkozásban nem ad új eredményt. Abban viszont igen, hogy felismeri a tömeg és az energia kapcsolatát. Mindazonáltal, a tehetetlen és a súlyos tömeg feltételezett azonossága változatlanul nyitott elméleti kérdés. Jelenleg 10^{-12} relatív mérési hibával igazolt az azonosság.

1.6. A mértékrendszerek

A régi mértékegységek nem egy megtervezett rendszer elemei. Országról-országra, sőt városról-városra változó egységekkel dolgoztak. A természettudományok (elsősorban a fizika) fejlődése, különösen Newton munkássága nyomán, a mértékegységek egységesítésének gondolatát vetette fel. Minthogy abban az időben a kölcsönhatások közül egyedül a gravitációs kölcsönhatás volt ismert, nem csoda, hogy a bolygómozgással, földméréssel, tömegméréssel, időméréssel kapcsolatos egységek játszották a főszerepet. Ennek szellemében jött létre 1790. körül a méterrendszer, ami nem más, mint az etalonok definiálása.

C. F. Gauss (1777-1855) javaslatára 1873-ban hozták létre a CGS rendszert, amelynek alapegységei a centiméter, gramm és a másodperc, és amelyet elsősorban a fizikában használtak.

1901-ben létrehozták a gyakorlati élethez közelebb álló MKSA rendszert, melynek alapegységei a méter, a kilogramm, a másodperc és az amper.

A ma érvényben lévő Nemzetközi Mértékegységrendszert (Système International d'Unités = SI) a Nemzetközi Súly- és Mértékügyi Bizottság dolgozta ki, és 1960-ban a Nemzetközi Súly- és Mértékügyi értekezlet fogadta el. Magyarországon 1979. december 31-én kormányrendelet tette hivatalossá. Az SI rendszer alkalmazásának részleteit a Nemzetközi Szabványosítási Szerve-

zet (ISO) dolgozta ki, és foglalta nemzetközi szabványokba. Magyarországon ezt a Magyar Szabvány (MSZ) írja elő.

1.6.1. Az SI mértékegységrendszer alapegységei

Az SI rendszer hét alapmennyiségen alapul. Ezeket láthatjuk az 1.1. táblázatban. Az alapmennyiségek mértékegységeit alap mértékegységeknek nevezzük. Ezeket kombinálva kapjuk meg a származtatott egységeket. Korlátozott mértékben az SI-n kívüli törvényes egységek is használhatók. Az egységek, un. prefixumokkal kombinálhatók (ezek 10 hatványaival való szorzást jelentik).

Fizikai mennyiség	jele	egység neve	egység szimbóluma
hosszúság	l	méter	m
tömeg	m	kilogramm	kg
idő	t	másodperc	s
elektromos áram	I	Amper	A
hőmérséklet	T	Kelvin	K
anyagmennyiség	n	mól	mol
fényerősség	I_v	kandela	cd

1.1. táblázat. Az SI rendszer alapmennyiségei és alapegységei

Az alapmennyiségek rövid jellemzése:

A **hosszúság** mértékegysége a méter, jele: m. A méter annak az útnak a hosszúsága, amelyet a fény vákuumban a másodperc 299 792 458-ad része alatt megtesz.

A **tömeg** mértékegysége a kilogramm, jele: kg. A kilogramm az 1889. évben, Párizsban megtartott I. Általános Súly- és Mértékügyi értekezlet által a tömeg nemzetközi etalonjának elfogadott, a Nemzetközi Súly- és Mértékügyi Hivatalban, Sevres-ben őrzött platina-irídium henger tömege. Körülbelül ekkora tömegű egy liter tiszta víz. Ez az egyetlen olyan SI alapegység, amely még mindig etalonhoz van kötve, és nem valamilyen fizikai állandón alapszik. Ráadásul ez az egyetlen egység, amelyik előtagot tartalmaz (kilo).

Az **idő** mértékegysége a másodperc, jele: s. A másodperc az alapállapotú cézium-133 atom két hiperfinom energiaszintje közötti átmenetnek megfelelő sugárzás 9 192 631 770 periódusának időtartama.

Az **elektromos** áram erősségének mértékegysége az amper, jele: A. Az amper olyan állandó elektromos áram erőssége, amely két egyenes, párhuzamos végtelen hosszúságú, elhanyagolhatóan kicsiny kör keresztmetszetű és

egymástól 1 méter távolságban, vákuumban elhelyezkedő vezetőben fenntartva, e két vezető között méterenként $2 \cdot 10^{-7}$ N erőt hozna létre. A mértékegység nevét a jelenség kutatójáról, André-Marie Ampere-ről kapta.

A termodinamikai **hőmérséklet** mértékegysége a kelvin, jele: K. A kelvin a víz hármaspontja termodinamikai hőmérsékletének 273,16-ad része. A mértékegység bevezetője William Thomson Kelvin.

Az **anyagmennyiség** mértékegysége a mól, jele: mol. A mól annak a rendszernek az anyagmennyisége, amely annyi elemi egységet tartalmaz, mint ahány atom van 0,012 kg C^{12} -ben. A mól alkalmazásakor meg kell határozni az elemi egység fajtáját; ez atom, molekula, ion, elektron, más részecske, vagy ilyen részecskék meghatározott csoportja lehet. Ez körülbelül $6,022045 \cdot 10^{23}$ darab részecske.

A **fényerősség** mértékegysége a kandela; jele: cd. A kandela az olyan fényforrás fényerőssége adott irányban, amely $540 \cdot 10^{12}$ Hz frekvenciájú monokromatikus fényt bocsát ki, és sugárerőssége ebben az irányban 1/683-ad W/sr. A mértékegység elnevezése a latin gyertya szóból ered.

1.6.2. Származtatott egységek

A Nemzetközi Mértékegység-rendszer (SI) származtatott egységei az SI-alapegységek hatványainak szorzataként vagy hányadosaként képezhetők a megfelelő mennyiségekre vonatkozó fizikai egyenletek alapján. A származtatott egységek köre nyílt, hiszen a fizika fejlődése újabb és újabb egységek bevezetését teheti szükségessé. Ugyanakkor vannak származtatott mennyiségek, amelyek külön névvel is rendelkeznek. Ezek láthatók az 1.2. táblázatban.

Vannak dimenzió nélküli származtatott SI egységek, amelyek gyakori előfordulásuk okán külön nevet kaptak (1.3. táblázat). Ezek valójában dimenzió nélküli arányok, melyek két azonos SI-egység osztásával keletkeznek. Emiatt a BIPM származtatottnak tekinti ezeket. Formálisan, SI-egységük egyszerűen az 1, de kaptak nevet olyan esetekre, amikor az egység hiánya félreértéshez vezethet.

1.6.3. Előtagok

Egyes fizikai vagy kémiai mennyiségek a megszokott mértékegységekben kifejezve számszerűen nehezen kezelhetők, mert túlságosan nagyok vagy kicsik. Ezért a nemzetközi mértékegységrendszerben a prefixumokat, előtétszókat vagy előtagokat a nagyon nagy vagy nagyon kicsi mennyiségek rövid leírására használjuk. Ezek az előtagok tíz hárommal osztható kitevőjű hatványainak rövidítésére használatosak. Az előtagokat az 1.4. táblázatban foglaltuk össze.

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 18

menyiség	név	szimbólum	SI alapegységekkel	
frekvencia	hertz	Hz	s^{-1}	
erő	newton	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$	
nyomás	pascal	Pa	$N \cdot m^{-2}$	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
energia, munka, hő	joule	J	$N \cdot m$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
teljesítmény, hőáramlás	watt	W	$J \cdot s^{-1}$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$
elektromos töltés	coulomb	C	$A \cdot s$	
elektromos feszültség potenciálkülönbség	volt	V	$J \cdot C^{-1}$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
elektromos ellenállás	ohm	Ω	$V \cdot A^{-1}$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
elektromos vezetőképesség	siemens	S	$A \cdot V^{-1}$	$kg^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^3 \cdot A^2$
kapacitás	farad	F	$C \cdot V^{-1}$	$kg^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^4 \cdot A^2$
mágneses indukció	tesla	T	$V \cdot s \cdot m^{-2}$	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
mágneses fluxus	weber	Wb	$V \cdot s$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
induktivitás	henry	H	$V \cdot s \cdot A^{-1}$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
hőmérséklet	Celsius-fok	$^{\circ}C$	K	
fényáram	lumen	lm	$cd \cdot sr$	
megvilágítás	lux	lx	$cd \cdot sr \cdot m^{-2}$	
radioaktivitás	becquerel	Bq	s^{-1}	
elnyelt sugárdózis	gray	Gy	$J \cdot kg^{-1}$	$m^2 \cdot s^{-2}$
dózisegyenérték	sievert	Sv	$J \cdot kg^{-1}$	$m^2 \cdot s^{-2}$
katalitikus aktivitás	katal	kat	$mol \cdot s^{-1}$	

1.2. táblázat. Származtatott egységek, amelyek külön nevet kaptak

menyiség	jele	neve	szimbóluma	SI alapegységekkel
síkszög	$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varphi$	radián	rad	$1 m \cdot m^{-1}$
térszög	Ω	szteradián	sr	$1 m^2 \cdot m^{-2}$

1.3. táblázat. Dimenzió nélküli, külön névvel rendelkező származtatott egységek

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 19

előtag	jele	szorzó	számnévvel
yotta-	Y	10^{24}	kvadrillió
zetta-	Z	10^{21}	trilliárd
exa-	E	10^{18}	trillió
peta-	P	10^{15}	billiárd
tera-	T	10^{12}	billió
giga-	G	10^9	milliárd
mega-	M	10^6	millió
kilo-	k	10^3	ezer
–	–	10^0	egy
milli-	m	10^{-3}	ezred
mikro-	μ	10^{-6}	milliomod
nano-	n	10^{-9}	milliárdod
piko-	p	10^{-12}	billiomod
femto-	f	10^{-15}	billiárdod
atto-	a	10^{-18}	trilliomod
zepto-	z	10^{-21}	trilliárdod
yocto-	y	10^{-24}	kvadrilliomod

1.4. táblázat. Előtagok (prefixumok)

Példák:

$$466 \text{ MHz (466 megahertz)} = 466 \cdot 10^6 \text{ Hz}$$

$$75 \text{ km (75 kilométer)} = 75 \cdot 10^3 \text{ m}$$

$$15 \text{ ms (15 miliszekundum)} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

$$32 \text{ nF (32 nanofarad)} = 32 \cdot 10^{-9} \text{ F}$$

Van néhány előtétszó, amely nem hárommal osztható hatványkitevőt jelentenek. Ezeket soroltuk fel az 1.5. táblázatban. Ezek az előtagok csak néhány alapegységgel használatosak:

előtag	jele	szorzó	használat
hekto-	h	10^2	hl (hektoliter), hPa (hektopascal)
deka-	da	10^1	dag (hétköznapi változat: dkg) (dekagramm)
deci-	d	10^{-1}	dl (deciliter), dm (deciméter),
centi-	c	10^{-2}	cl (centiliter), cm (centiméter), cg (centigramm)

1.5. táblázat. Csak néhány alapegységgel használható előtagok

Van néhány egység, amely az SI rendszeren kívüli, de használata megen-

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 20

gedett. Ilyen előtagokat látunk az 1.6. táblázatban.

menyiség	jele	SI egységekkel
perc	min	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
óra	h	$1 \text{ h} = 60 \text{ min} = 3600 \text{ s}$
nap	d	$1 \text{ d} = 24 \text{ h} = 86\,400 \text{ s}$
fok (szög)	$^{\circ}$	$1^{\circ} = (\pi/180) \text{ rad}$
perc (szög)	'	$1' = (1/60)^{\circ} = (\pi/10\,800) \text{ rad}$
másodperc (szög)	"	$1'' = (1/60)' = (\pi/648\,000) \text{ rad}$
liter	L	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
tonna	t	$1 \text{ t} = 10^3 \text{ kg}$
neper	Np	$\text{Np} = \ln x_1 - \ln x_2 = \ln(x_1/x_2)$ egység logaritmikus léptékben
decibel	dB	$1 \text{ dB} = 20 \log_{10}(x_1/x_2)$
elektronvolt	eV	$1 \text{ eV} = 1,602\,18 \times 10^{-19} \text{ J}$, nem pontos
atomi tömegegység ^{12}C tömegének 1/12- ed része	u	$1 \text{ u} = 1,660\,54 \times 10^{-27} \text{ kg}$, nem pontos
asztronómiai egység	ua	$1 \text{ ua} = 1,495\,98 \times 10^{11} \text{ m}$, nem pontos

1.6. táblázat. SI rendszeren kívüli egységek, amelyek használata megengedett

Vannak olyan egységek is, amelyek használata még megengedett, de felülvizsgálatukat tervezik. Ilyen előtagokat az 1.7. táblázatban láthatunk.

Az egységes mértékegység rendszer használata a globalizáció világában különösen fontos. Néhány példa arra, hogy az eltérő rendszerek milyen veszéllyel járhatnak.

A NASA Mars Climate Orbiter nevű szondája 1999. szeptemberében, ahelyett hogy Mars körüli pályára tért volna, becsapódott a Mars felületére. Az esetet követő vizsgálatok kiderítették, hogy a különböző cégek által gyártott számítógépes programok különböző erőegységeket használtak. Az egyik newtonban, a másik font-ban (pound) számolta az erőt ($1 \text{ font} = 4,450 \text{ N}$). Sok munka, erőfeszítés és a befektetett nem kis pénzösszeg volt a veszteség.

1999. április 15-én a Koreai Légitársaság egyik járata Sanghajból Szöulba tartott. Leszállás közben a gép lezuhant, mert a legénység rosszul értelmezte a torony által méterben megadott magasság adatokat, amelyeket a gép műszere lábban (feet) mért. A személyzet és öt utas meghalt, harmincheten megsérültek.

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 21

menyiség	jele	SI egységekkel
tengeri mérföld	mile	1852 <i>m</i>
csomó		(1852/3600) <i>m/s</i>
ár	a	1 <i>a</i> = 10 ² <i>m</i> ²
hektár	ha	1 <i>ha</i> = 10 ⁴ <i>m</i> ²
bar	bar	1 <i>bar</i> = 0,1 <i>MPa</i> = 100 <i>kPa</i> = 1000 <i>hPa</i> = 10 ⁵ <i>Pa</i>
ångström	Å	1 Å = 0,1 <i>nm</i> = 10 ⁻¹⁰ <i>m</i>
barn	b	1 <i>b</i> = 100 <i>fm</i> ² = 10 ⁻²⁸ <i>m</i> ²
curie	Ci	1 <i>Ci</i> = 3,7 · 10 ¹⁰ <i>Bq</i>
röntgen	R	1 <i>R</i> = 2,58 · 10 ⁻⁴ <i>C/kg</i>
rad	rad	1 <i>rad</i> = 1 <i>cGy</i> = 10 ⁻² <i>Gy</i>
rem	rem	1 <i>rem</i> = 1 <i>cSv</i> = 10 ⁻² <i>Sv</i>

1.7. táblázat. Még megengedett egységek, de felülvizsgálatukat tervezik

1.6.4. Az SI egységek használatának szabályai

A Súly- és Mértékügyi Hivatal 2006-ban közzétette az SI egységek használatával, írásmódjával kapcsolatos szabályokat és ajánlásokat. Ezek közül néhány fontosabb szabály:

- Csak a megfelelő mértékegység jelek használhatók, és ezeket pont nélkül írjuk:
helyes: *s*, *cm*³, *m/s*;
helytelen: *sec*, köb *cm*, *mps* (angol szövegben a *m/s* helyett), 750 *s*. (kivéve mondat végén).
- A mérőszám és a mértékegység között egy szóköz helyet kell hagyni. A mértékegységeket az angolban is egyes számban hagyjuk:
helyes: *l* = 57 *cm*;
helytelen: *l* = 57 *cms*.
- Az összetett, származtatott egységekben a szorzás matematikai műveletként kezelendő, tehát a jelek közé vagy üres helyet vagy közép-magasságban elhelyezett pontot teszünk. Az osztás jele vagy a ferde vonal, vagy a -1 hatványkitevő. A kifejezésben csak egy ferde vonal szerepelhet:
helyes: *m · kg*, *m kg*, *m s*⁻¹, *m · kg*⁻¹*s*⁻¹;
helytelen: *mkg*, *ms*⁻¹ (az a milliszekundum inverze) *m/kg/s*, *mkg*⁻¹.

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA22

- Két, vagy több prefixumot egymáshoz illeszteni nem szabad.
Helyes: GHz;
helytelen: MkHz.
- Ha több mennyiség szerepel egy kifejezésben, akkor az alábbiak szerint járunk el:
helyes: $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$, $1\text{ MHz-től } 10\text{ MHz-ig}$ vagy $(1 - 10)\text{ MHz}$,
 $15^\circ\text{ C-től } 25^\circ\text{ C-ig}$, vagy $(15 - 25)^\circ\text{ C-ig}$, $125\text{ g} \pm 3\text{ g}$ vagy $(125 \pm 3)\text{ g}$;
helytelen: $15 \times 15\text{ cm}$, $1\text{-től } 10\text{ MHz-ig}$, $125 \pm 3\text{ g}$.
- Az egység *nevekre* nem szabad matematikai operációkat alkalmazni
Helyes: m^3 , kg/m^2 ;
helytelen: méter³, kilogramm/méter².
- A mérőszám és a mértékegység között szóköz van, kivéve a fok, perc, másodperc jele.
Helyes: 25 kg , $3^\circ 2' 25''$;
helytelen: 25kg , $3^\circ 2' 25''$.
- Ha a számok háromnál több jegyet tartalmaznak, akkor hármas csoportokba lehet rendezni őket, és szóközzel elválasztani a csoportokat. A tizedes jelzése pont vagy vessző. A hármas csoportok közé nem szabad jelet tenni.
Helyes: 23 475, 12556;
helytelen: 23,475.125 56.

1.6.5. Természetes egységek

A fizikai mennyiség értéke a számérték és a mértékegység szorzata. Könnyű belátni, hogy a fizikai mennyiségek számértéke függ a választott egységek nagyságától. A mennyiség értéke azonban változatlan. Megválaszthatók úgy is az alapegységek, hogy egyes alapvetőnek gondolt fizikai állandók számértéke 1 legyen. Az ilyen egységekkel felírva a fizikai egyenletek elegáns alakúvá válnak. Attól függően, hogy mely fizikai állandók számértékét tesszük eggyé, több ilyen rendszer is elképzelhető. Ezek közül kitüntetett az un. Planck-egységek rendszere, amely bármilyen tárgy- vagy részecsketulajdonságtól független „üres” tér tulajdonságain alapul. A Planck-egységek rendszerében az 1.8. táblázatban foglalt fizikai állandók egységnyi számértékkel rendelkeznek. A táblázat utolsó oszlopában szereplő dimenzió jeleket a következő alfejezet magyarázza.

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA23

Feltehetjük a kérdést, hogy mekkora például a hosszúság egysége ebben a természetes rendszerben? A hosszúság egységét a Planck-rendszer alapegységei meghatározzák. SI egységben kifejezhetjük a hosszúság egységét a következő három alapegység segítségével: a Planck-állandó $h = 6,626196 \cdot 10^{-34}$ Js, a fény vákuumbeli sebessége $c = 2,997925 \cdot 10^8$ ms^{-1} , és a gravitációs állandó $G = 6,670 \cdot 10^{-11}$ Nm^2kg^{-2} . A három állandóból egyféleképpen képezhető hosszúság dimenziójú mennyiség (Planck-hossz):

$$l_P = \sqrt{\frac{hG}{c^3}} = 4 \cdot 10^{-35} \text{ m.}$$

Tekinthető ez a mennyiség a hosszúság természetes egységének. A kvantummechanikai megfontolások ráadásul azt sugallják, hogy ez a fizikailag még értelmesnek tekinthető legkisebb hosszúság. Az olyan foton tudniillik, amelynek hullámhossza ennél a hosszúságnál kisebb (ilyen fotonokkal lehetne mérni ezt a hosszúságot), akkora energiájú lenne, melyhez tartozó tömeg már fekete lyukat képez, vagyis önmagát zárna csapdába. Ebből következik, hogy ennél kisebb skálán hosszúságot mérni már nem lehet, vagyis ennél kisebb távolság már fizikailag értelmezhetetlen.

Kézenfekvő ezután az idő egységének azt az időt tekinteni, amely idő alatt a fény a Planck-hosszat befutja: $t_P = 1,3 \cdot 10^{-43}$ s.

Az így kapott hosszúság, idő stb. egységek vagy rendkívül kicsik, vagy rendkívül nagyok, ezért az elméleti fizikán kívül, a gyakorlati életben nem használhatók.

állandó	jele	dimenziója
fénysebesség vákuumban	c	LT^{-1}
gravitációs állandó	G	$L^3M^{-1}T^{-2}$
Dirac-állandó vagy redukált Planck-állandó	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, ahol h a Planck-állandó	L^2MT^{-1}
Coulomb-erő állandója	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, ahol ϵ_0 a vákuum dielektromos állandója	$L^3MT^{-2}Q^{-2}$
Boltzmann-állandó	k	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$

1.8. táblázat. A Planck-rendszer alapegységei

1.6.6. Dimenzió analízis

A fizikai mennyiségek tehát mérőszámból és mértékegységből állnak.

$$B = Aa = A'a'$$

A mértékegység önkényesen változtatható. Ha n -szeresére nő a mértékegység akkor n^{-1} -szeresére változik a mérőszám. A B fizikai mennyiség azonban változatlan marad. Ha $a = na'$, akkor $A' = n^{-1}A$.

Az azonos mértékegységgel mért mennyiségek hányadosa ezért állandó lesz, nem függ a mértékegység megválasztásától. Így például a proton és az elektron tömegének hányadosa

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836,1137.$$

A fizikai mennyiség dimenziója alatt sokszor a mértékegységet értjük. A szabatosabb megfontolás szerint azonban a dimenzió a fizikai mennyiség minőségét is jelenti, és ez független a mértékegység megválasztásától. Néhány alapvető fizikai mennyiség dimenzióját mutatja az 1.9. táblázat.

fizikai mennyiség	jele	dimenzió jele
hosszúság	$[l]$	L
tömeg	$[m]$	M
idő	$[t]$	T
hőmérséklet	$[T]$	θ
sebesség	$[v]$	LT^{-1}
gyorsulás	$[a]$	LT^{-2}
erő	$[F]$	MLT^{-2}
energia	$[E]$	ML^2T^{-2}
nyomás	$[p]$	$ML^{-1}T^{-2}$
tömeg sűrűség	$[\rho]$	ML^{-3}
szög	$[\alpha]$	1
elektromos töltés	$[Q]$	IT
elektromos tér	$[E]$	$MLT^{-3}I^{-1}$
mágneses tér	$[B]$	$MT^{-2}I^{-1}$

1.9. táblázat. Néhány alapvető fizikai mennyiség dimenziója

Látható, hogy a származtatott fizikai mennyiségek dimenziói az alapmennyiségek dimenziói hatványának szorzataként állítható elő.

Ugyanaz a fizikai mennyiség más dimenziójú lehet egy másik egységrendszerben. Például a *CGS* rendszerben az elektromos töltés dimenziója $L^{3/2}M^{1/2}T^{-1}$, míg az *SI* rendszerben IT . Fizikailag teljesen különböző

mennyiségeknek is lehetnek azonos dimenziójuk. Például a munka és forgató nyomaték mértékegysége is $kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$, dimenziója tehát: ML^2T^{-2} .

A fizikai mennyiségek közötti egyenleteknek dimenzió szerint homogénnek kell lenniük, ami azt jelenti, hogy összeadni csak azonos dimenziójú mennyiségeket lehet, vagy másképpen fogalmazva, az egyenlet jobb és baloldalának dimenziója meg kell egyezzen. Ezt gyakorta ki is használjuk, amikor ellenőrizzük egy kifejezés helyességét. Ez úgy történik, hogy megnézzük, azonos-e a jobb és baloldal dimenziója. Az azonos dimenziójú mennyiségek összeadhatóságára vonatkozó szabály egyenértékű azzal, hogy a szögfüggvények és a logaritmus függvény argumentumában, valamint a kitevőkben csak dimenziótlan mennyiség szerepelhet. Egyszerű belátni ezt, ha ezeknek a függvényeknek a Taylor-sor kifejtésére gondolunk, hiszen a különböző hatványon szereplő összeadandó mennyiségek csak dimenziótlanok lehetnek. Például:

$$A = Be^{-c} - \frac{D_1 + D_2}{E} + F,$$

ahol c -nek dimenzió nélkülinek kell lennie, D_1 és D_2 azonos dimenziójú és A , B , D/E és F azonos dimenziójú.

Belátható az is, hogy a fizikai mennyiségek általános alakja:

$$Q = qA^a B^b C^c \dots,$$

ahol Q egy fizikai mennyiség, q dimenzió nélküli állandó, A , B és C alap fizikai mennyiségek, a , b és c kitevők racionális számok, és valójában ezek értéke különbözteti meg az egyik fizikai mennyiséget a másiktól. Az ilyen egyenlet független az egységek nagyságától.

Dimenzió szempontjából a fenti egyenlet:

$$[Q] = [A]^a [B]^b [C]^c \dots,$$

ahol a szögletes zárójel azt jelenti, hogy a fizikai mennyiség dimenzióját vesszük. A fizikailag értelmes kifejezések tehát, dimenzió szempontjából, a fizikai mennyiségek különböző hatványon lévő dimenzióinak szorzatai, és a dimenziók a jobb és baloldalon megegyeznek.

Hogy mire használható ez a felismerés, azt két példán mutatjuk be.

Tegyük fel, hogy nem ismerjük a matematikai inga lengésidejére ($[t] = T$) vonatkozó összefüggést. A kifejezésben szóba jöhető fizikai mennyiségek a nehézségi gyorsulás $[g] = LT^{-2}$, az inga hossza $[l] = L$, az inga tömege $[m] = M$ és a kitérés nagysága $[\alpha] = 1$. A fentiek szerint:

$$T = [g]^a [l]^b [m]^c = (LT^{-2})^a L^b M^c = L^{a+b} T^{-2a} M^c.$$

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 26

Mivel a jobb és baloldal dimenziójának meg kell egyeznie, ezért

$$a + b = 0, -2a = 1, c = 0,$$

vagyis az egyenletrendszer megoldása:

$$a = -1/2, b = 1/2, c = 0.$$

Tehát a matematikai inga lengésidőjére vonatkozó képlet alakja:

$$t = C \sqrt{\frac{l}{g}}.$$

A C állandó ezzel a módszerrel nem meghatározható. Viszont látjuk azt, hogy a lengésidő nem függ a tömegtől, az amplitúdó (szög) függés pedig a C -ben van benne. A dimenzió analízis segítségével, tehát sokat megtudhatunk a fizikai mennyiségek közötti összefüggésekről.

Másik, kevésbé közismert példa: a kérdés az, hogy a víz felületi hullámainak frekvenciája hogyan függ a k hullámszámtól? Más szóval a hullám $\omega = \omega(k)$ diszperziós relációját szeretnénk megismerni. A szóba jöhető fizikai mennyiségek: $[\omega] = T^{-1}$, $[\rho] = ML^{-3}$, $[g] = LT^{-2}$, $[k] = L^{-1}$.

$$[\omega] = T^{-1} = [\rho]^a [g]^b [k]^c = M^a L^{-3a+b-c} T^{-2b}$$

Az innen adódó egyenletrendszer:

$$a = 0, -3a + b - c = 0, -2b = -1,$$

amelynek megoldása: $a = 0$, $b = c = 1/2$. Vagyis a kifejezés alakja:

$$\omega = C \sqrt{gk}.$$

Itt C mint korábban, meghatározatlan konstans. A frekvencia tehát a víz hullámok esetén a hullámszám gyökével arányos, nem úgy, mint a hanghullámok, vagy a fény esetében, amikor a hullámszámmal lineáris a kapcsolat. Innen már kiszámolható például a csoportsebesség:

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{C}{2} \sqrt{\frac{g}{k}},$$

és a fázissebesség is:

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k} = C \sqrt{\frac{g}{k}}.$$

A csoportsebesség (a hullámcsomag haladása a felületen) tehát a fele a fázissebességnek (a hullámcsomagon belüli hullámterjedés). A dimenzió analízissel tehát sok minden kiderült a felületi hullámok tulajdonságairól.

1.7. Metrológia

A metrológia a mérések tudománya. Ide tartozik minden, ami a méréssel kapcsolatos: mérési eljárások, mérések tervezése, az eredmények értékelése stb. A metrológiának három fő területe van: a tudományos metrológia, a törvényes metrológia (mérésügy) és az ipari metrológia.

Tudományos metrológia az egységrendszerek elméletével, méréselmélettel, a mérési eredmények kiértékelésével, a mérési bizonytalanság meghatározásának módszereivel, a mérések pontosságának fokozásával foglalkozik.

A törvényes metrológia a jogszabályi kötelezettségekből eredő mérésekkel, mértékegységekkel, mérőeszközökkel, valamint az illetékes mérésügy szervek tevékenységével foglalkozik.

Az ipari metrológia kalibráló- és vizsgáló laboratóriumok tevékenysége.

1.7.1. Tudományos metrológia

A tudományos metrológia foglalkozik a nemzetközi mértékegységrendszer kidolgozásával, fejlesztésével. Ilyen például a ma érvényben lévő SI rendszer. Láttuk, hogy vannak alapmennyiségek és származtatott mennyiségek, ezeknek jele, dimenziója. A mennyiségeknek vannak egységei, amelyek megállapodással meghatározott mennyiségek. Az alábbiakban a tudományos metrológia néhány megállapítását soroljuk fel, anélkül, hogy különösebben belemennénk a tárgy mélységeibe.

A mennyiségeknek van értéke. Az érték egy szám és egy mértékegység szorzatából áll. A szám (mérőszám) lehet valós vagy komplex szám. A mennyiségek valódi értéke a kvantummechanikai természeténél fogva, továbbá a mérési bizonytalanságok okán nem meghatározható. Sokszor azonban a valódi értékek bizonytalansága a gyakorlat szempontjából kicsi, ezért a gyakorlati életben általában úgy tekintjük, hogy a mennyiségnek határozott valódi értéke van, amit azonban a mérési bizonytalanságok miatt csak megközelíteni tudunk, de teljes pontossággal nem tudunk meghatározni.

Vannak dimenzió nélküli mennyiségek is (pl. szuszceptibilitás, radián).

Vannak konvencionális mennyiségek, amelyek értéke megállapodás által elfogadott. Ilyen például a standard nehézségi gyorsulás értéke: $g_n = 9,80665 \text{ m s}^{-2}$. Ilyen a fénysebesség is: $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$.

Mennyiségegyenlet az az egyenlet, amely az egységrendszeren belül összekapcsolja a mennyiségeket, és amely független a mértékegységektől (Pl. $F = ma$).

Egységegyenlet az az egyenlet, amely alapegységeket vagy származtatott egységeket kapcsol össze (Pl. $J = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$).

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 28

Számértékegyenlet az az egyenlet, amely a mennyiségegyenleten alapszik és összekapcsolja a mennyiségek számszerű értékeit és az egységeket. Pl. $v = 125 \text{ m}/5 \text{ s}$.

A mérés a mértékegységgel történő összehasonlítás, az arányszámnak a meghatározása. Eredménye a mérési eredmény, amelynek tartalmaznia kell a mérőszámot, a mértékegységet, valamint a mérés bizonytalanságára vonatkozó adatot.

A mérési pontossággal kapcsolatos fogalmak:

- Mérési bizonytalanság: a mérési adatok szóródását jellemzi.
- Mérési hiba: a mérési eredmény és a mérendő mennyiség valódi értéke közötti eltérés. Mivel a valódi értéket soha sem lehet pontosan meghatározni méréssel, ezért a valódi érték helyett konvencionális valódi értéket használunk.
- Véletlen hiba: a mérési eredmény és az átlagérték eltérése. Az átlagérték az az érték, amit végtelen sok megismételt mérés eredményeként kapnánk. Mivel végtelen sok mérést nem lehet végezni, ezért a véletlen hiba értéke is csak becsülhető.
- Rendszeres (szisztematikus) hiba: a végtelen sok mérés eredményeként kapott átlagérték és a mérendő mennyiség valódi értéke közötti különbség (rendszeres hiba = mérési hiba – véletlen hiba).
- Korrekció: a rendszeres hiba kompenzálása céljából a mérési eredményhez hozzáadott érték. A rendszeres hiba egy része ismert lehet, más része ismeretlen, ezért értékét csak részben lehet kompenzálni.
- Névleges érték: a mérőeszköz valamely jellemzőjének kerekített vagy közelítő értéke, amely támpontot ad a mérőeszköz használatához. Például űrmértéken feltüntetett 100 cl, az ellenálláson feltüntetett 100 Ω érték stb.
- Műszerállandó: az a szorzófaktor, amivel a műszer által mutatott értéket meg kell szorozni, ahhoz hogy a tényleges értéket megkapjuk.
- Válaszfüggvény (karakterisztika): a bemenő és kimenő jel között meghatározott feltételek között fennálló kapcsolat. Pl. a termoelem feszültségének hőmérséklet függése.
- Érzékenység: a mérőrendszer értékmutatásának megváltozása és a mérendő mennyiség megfelelő megváltozásának hányadosa.

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA 29

- Küszöbérzékenység: a bemenő jel legnagyobb értéke, amely még nem idéz elő változást a mérőeszköz kimenő jelében.
- Felbontóképesség (felbontás): a mérendő mennyiség legkisebb megváltozása, amely az értékmutatásban érzékelhető változást okoz.
- Hótsáv (holtidő): az a tartomány, amin belül a mérendő mennyiség változhat anélkül, hogy az értékmutatásban érzékelhető változás következne be.
- Etalon: az adott mennyiség megállapított értékű megvalósítása, amelyet referenciaként használnak. Sokszor az etalon az egység definíciójának megvalósítása. (pl. kg-os tömegetalon, 100 Ω -os normállenállás, cézium frekvencia etalon stb.). Van nemzetközi etalon, nemzeti etalon, elsődleges etalon, másodlagos etalon, használati etalon stb.
- Kalibrálás: az etalonnal való összehasonlítás, amely lehetővé teszi, hogy az értékmutatás megfelelő legyen, vagy hogy a korrekciós tényezőt meghatározzuk. A kalibrálás célja a mérőeszköz rendszeres hibájának meghatározása.

1.7.2. Törvényes metrológia

A tudományos metrológia természeténél fogva nemzetközi. Minthogy a mérések az országok életében, nemzetközi együttműködésében rendkívül fontos szerepet töltenek be, ezért a mérésügy biztosítja ennek a folyamatnak törvényi, szervezeti, működési hátterét. Vannak a mérésüggyel kapcsolatos jogszabályok, törvényi előírások, kormányrendeletek, amelyek betartása mindenkire nézve kötelező. Vannak a mérésüggyel kapcsolatos nemzetközi és nemzeti intézmények.

Mérésüggyel kapcsolatos intézmények:

- Nemzetközi Méteregyezmény. Ezt 1875-ben Párizsban kötötték meg, kisebb módosításokkal, ma is ez a nemzetközi metrológiai együttműködés alapja. Az egyezménynek jelenleg 48 tagállama van, közöttük valamennyi iparilag fejlett ország megtalálható.
- Általános Súly- és Mértékügyi értekezlet (Conférence Générale des Poids et Mesures, CGPM). Résztevői a Méteregyezmény tagállamainak képviselői. Megválasztja a Nemzetközi Súly- és Mértékügyi Bizottság tagjait. Tudományos és műszaki kérdésekben támogatja a CIMP működését.

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA30

- Nemzetközi Súly- és Mértékügyi Bizottság (Comité International des Poids et Mesures, CIPM). Kizárólagos hatáskörrel felügyeli a Nemzetközi Súly- és Mértékügyi Hivatal működését.
- Nemzetközi Súly- és Mértékügyi Hivatal (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM). A Párizs melletti Sevres-ben működik. Feladata a mérések világméretű egységességének biztosítása, az etalonok létrehozása és fenntartása, a nemzetközi és nemzeti etalonok összehasonlításának szervezése, a fizikai állandók meghatározásának koordinálása. A BIMP dolgozta ki az SI rendszert.

Vannak regionális metrológiai szervezetek is. Európában ilyenek: Nyugat-európai Törvényes Metrológiai Együtműködés szervezete (Western European Legal Metrology Cooperation, WELMEC), EUROMET, EUROCHEM, EUROLAB, COOMET, DUNAMET.

Magyarországon a metrológiával foglalkozó szervezet a Magyar Kereskedelmi és Engedélyezési Hivatal (elődje az Országos Mérésügyi Hivatal, amely 2007. január 1-én megszűnt).

1.7.3. Ipari metrológia

Az ipari metrológia körébe tartozó mérésügyi tevékenységek:

- Mérőeszközök ellenőrzése,
- típusvizsgálat,
- mérésügy szakvélemény,
- hitelesítés, hitelességi bizonyítvány kiadása,
- kalibrálás,
- akkreditálás.

Kalibrálás: a kalibrálást szolgáltatásként végző szerv a kalibrálás eredményét kalibrálási bizonyítványnak vagy kalibrálási jegyzőkönyvnek nevezett dokumentumban rögzíti.

Akkreditálás: az akkreditálás az a tevékenység, amelynek alapján az akkreditáló szervezet hivatalosan elismeri és igazolja, hogy egy szervezet vagy természetes személy alkalmas meghatározott megfelelés-értékelési feladat elvégzésére. Nemzetközi együttműködések biztosítják, hogy a magyar akkreditációs rendszer által elfogadott szervezetek nemzetközileg is elfogadott tevékenységet végezhetnek.

1. FEJEZET. FIZIKAI MENNYISÉGEK, MÉRTÉKEGYSÉGEK, METROLÓGIA31

A Magyarország nemzeti akkreditáló szervezete a törvénytől kapott felhatalmazás alapján a Nemzeti Akkreditáló Testület (NAT). Akkreditálni lehet: vizsgálólaboratóriumot, mintavevő szervezetet, kalibráló laboratóriumot, jártassági vizsgálatot szervező szervezeteket, terméktanúsító szervezeteket irányítási rendszereket tanúsító szervezeteket, személyzettanúsító szervezeteket, ellenőrző szervezeteket (a hatóságok kivételével), referenciaanyag-gyártó szervezeteket, környezetvédelmi vezetési és hitelesítési rendszert hitelesítő szervezeteket és természetes személyeket, közbeszerzési eljárásokat és gyakorlatot tanúsító szervezeteket és természetes személyeket.

2. fejezet

Források és detektorok

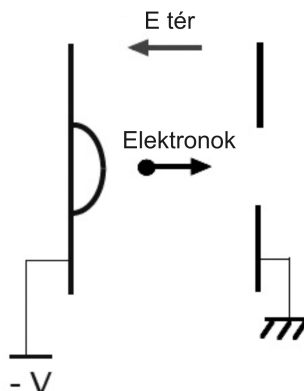
A fizikai mérések nagy részében töltött vagy töltetlen részecskéket, elektromágneses hullámokat használunk a mintaként használt anyagok gerjesztésére. A mérés lényege az, hogy detektáljuk az anyagnak a gerjesztésre adott válaszát, amiből annak tulajdonságaira, szerkezetére, a szerkezetben bekövetkező változásokra következtethetünk. Ahhoz tehát, hogy mérőeszközöinket felépíthessük a gerjesztéshez használt megfelelő tulajdonságú részecskék és hullámok forrásaira van szükség. Nem kevésbé fontos, hogy a kiváltott hatást, ami sokszor szintén részecskék és hullámok formájában jelentkezik, érzéklni, detektálni tudjuk. Ezért tehát az alábbi fejezetben áttekintjük a legfontosabb részecske- és hullám forrásokat és detektorokat. Tudnunk kell azt, hogy teljességre nem törekedhetünk, mert egy-egy típusnak számtalan altípusa létezik, ezeket hely és idő hiányában nem tudjuk mind számba venni. Ezért inkább arra törekedtünk, hogy a legfontosabb fajtákról, és a legkorszerűbbnek gondolt eszközökről essék szó.

2.1. Töltött részecske gyorsítók

2.1.1. Lineáris gyorsítók

Az elektromos töltés lehetővé teszi, hogy a részecskét gyorsítva igen nagy energiát érjünk el. Mozgási energiával rendelkező elektromosan töltött részecskéket (elektronok, protonok, nehezebb ionok) a kutatás és a műszaki, orvosi alkalmazások számos területén alkalmazzák. A mozgási energiával rendelkező részecskék előállítására gyorsítókat használnak. A gyorsítóknak jelenleg két fő fajtája létezik: a lineáris gyorsítók és a körpályán gyorsítók, de fejlesztés alatt állnak olyan gyorsítók, amelyek extrém nagy intenzitású fényter gyorsan változó elektronos gradiensét használnák a gyorsításra.

Egyszerű lineáris elektron gyorsítók vannak a röntgen csőben, vagy a régebbi TV készülékek katódsugár csövében, ahol a hevített katódból elektronok lépnek ki. A katód és az anód közé kapcsolt gyorsító elektrosztatikus tér hozza létre a kívánt mozgási energiát. A legegyszerűbb esetekben a forrásként szolgáló izzószál és a céltárgy szolgál katód és anód elektródként.

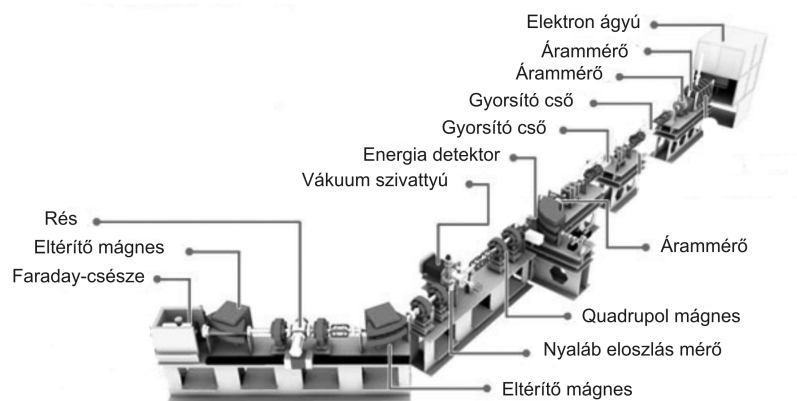


2.1. ábra. A legegyszerűbb elektron gyorsító

Nagyobb energiájú részecskék előállítására komolyabb felépítésű lineáris gyorsítók (linear accelerator=LINAC) szolgálnak. Az elektrongyorsítók forrása lehet izzókatódos, amikor az izzószálban lévő elektronok a termikus energia hatására lépnek ki a szálból. Másik fajta elektronforrás a téremissziós forrás, amikor a katód hideg, és az elektronok az alkalmazott kihúzó elektromos tér hatására lépnek ki a katódból. Az ionforrások is gyakran első lépésként elektronforrást tartalmaznak, majd a felgyorsított elektronok, a megfelelő gázba vezetve, ionizálják a gázt. Pozitív ionok létrehozhatók még rádiófrekvenciás (RF) térrel is. Az így létrehozott elektronokat vagy ionokat elektromos térrel gyorsíthatjuk fel a kívánt sebességre (energiára). A gyorsítóokban a források a legtöbb esetben impulzus üzemmódban működnek. Ennek eredményeképpen a felgyorsított elektron- vagy ionnyaláb is impulzus formájú.

A felhasználás céljától, a gyorsítandó részecskétől, a kívánt energiától függően a lineáris gyorsító mérete néhány métertől néhány száz méterig terjedhet.

A tényleges gyorsítást végző rész vákuumot tartalmazó csőből áll, amelynek tengelyében lyukkal ellátott elektródák helyezkednek el (2.1. ábra). Az elektródák távolságát az alkalmazott feszültség nagysága és frekvenciája, valamint a gyorsítandó részecske tömege és töltése szabja meg. Az elektródák között elektrosztatikus tér hatására gyorsulnak a töltött részecskék.



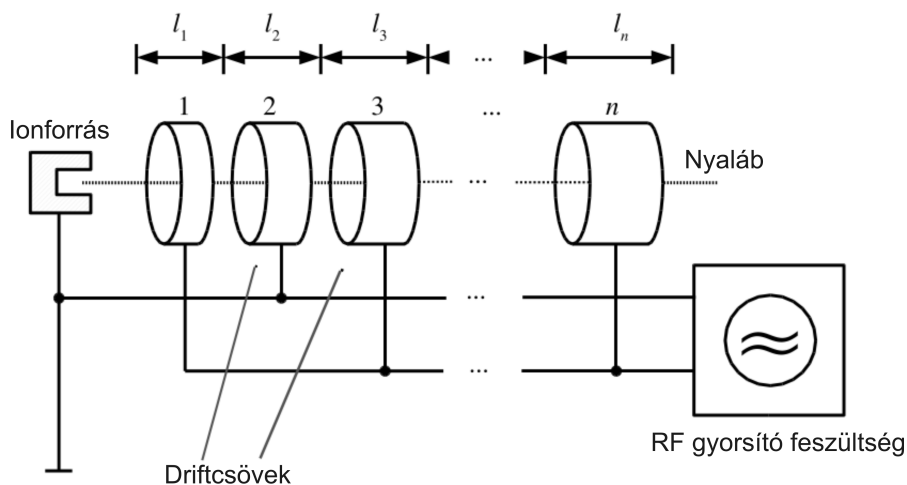
2.2. ábra. Van de Graaff-generátorral működtetett LINAC

A megfelelő gyorsító feszültség létrehozásának egyik lehetősége, hogy az elektródákra adandó feszültséget Van de Graaff-generátor szolgáltatja. Az elektronmos átütés miatt az ilyen generátorban elérhető legnagyobb feszültség kb. 25 MV, ami korlátozza az elérhető részecske energiát. Kétszer nagyobb energia nyerhető ugyanakkora gyorsító feszültség hatására a *tandem* elven működő gyorsítóknál. Ilyenkor negatív iont kezdenek gyorsítani, majd a pálya felénél vékony fólián (stripper) halad át a nyaláb, amelynek hatására elektronok fosztódnak le az ionokból és a részecskék pozitív töltésűvé válnak. A pálya második részében ugyanaz a feszültség, ellenkező polaritással kapcsolva, ismét gyorsítja a részecskéket.

A gyorsító berendezés a forráson kívül még számos egyéb egységet is tartalmaz, amivel a nyaláb alakját, irányát monokromatikusságát stb. lehet befolyásolni. Egy ilyen összetett lineáris gyorsító rendszert mutat a 2.2. ábra. A nyaláb vákuumozott csőben halad. A nyaláb irányát mágnesekkel lehet megváltoztatni. A nyalábvezető cső mentén rések alakítják ki a nyaláb méretét. Az energiát, áram nagyságát és a töltések eloszlását detektorok mérik.

Korszerűbbek a rádiófrekvenciás (RF) gyorsítást alkalmazó lineáris gyorsító berendezések. Bár az első ilyen gyorsítókat a 20. század 20-as 30-as éveiben hozták létre, de nagyobb arányú fejlődés csak a II. világháborút követően jött létre, a nagyfrekvenciás generátorok fejlődésével együtt. A gyorsító impulzus üzemmódban működik. Több, egymástól kisebb távolságban elhelyezett elektróda gyorsítja a nyalábot (2.3. ábra).

Az elektródákra kapcsoljuk a rádiófrekvenciás generátor feszültségét, és a gyorsítás az elektródák (driftcsövek) közötti térben történik. A driftcső belsejében a nyalábra térerő nem hat, itt tehát a nyaláb nem gyorsul, de mi-



2.3. ábra. RF gyorsítást alkalmazó LINAC elve

közben a nyaláb a driftcső belsejében tartózkodik, a feszültség előjelet vált, így a driftcsőből kilépő nyalábra ismételten gyorsító elektromos tér hat. A forrástól távolodva a driftcsövek hossza egyre nagyobb, hogy a növekvő sebességű nyaláb minden esetben a gyorsító feszültség azonos fázisában lépjen ki a driftcsőből. A generátor frekvenciája állandó. Az elektródákra ugyanazt a generátor feszültséget kapcsoljuk, így ugyanaz a feszültség egymást követően többször gyorsítja a nyalábot. Ilyen módon végeredményben sokkal nagyobb nyalábenergia érhető el, mintha ugyanekkora feszültséget csak egyszer alkalmaztunk volna. Az eddig elért legnagyobb elektron és pozitron energia, amit a Stanford University 3 km hosszú LINAC-jával értek el kb. 50 GeV.

2.1.2. Ciklotron

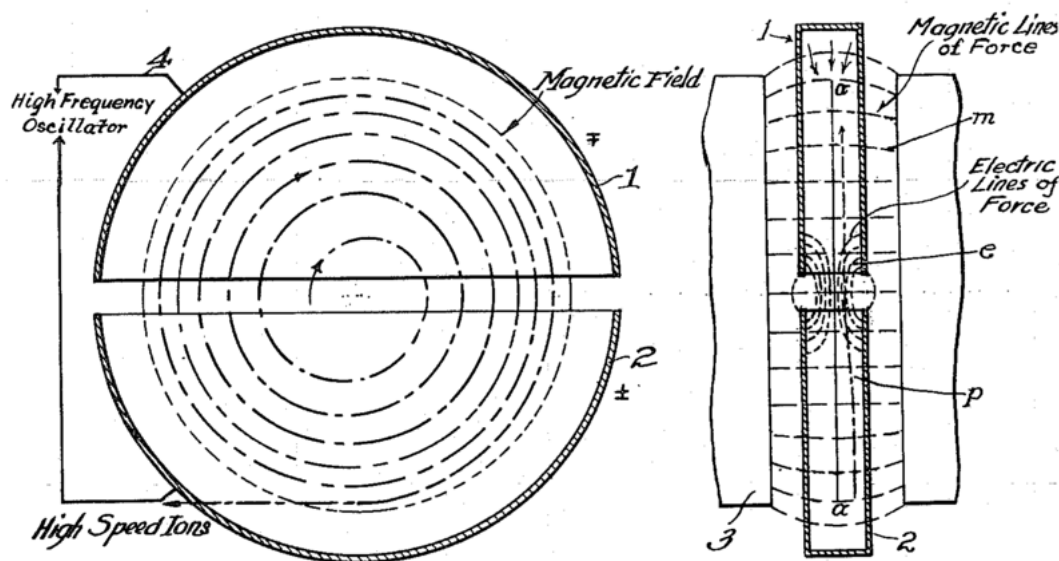
E. O. Lawrence (USA) 1929-ben alkotta meg az első ciklotront. A ciklotron iongyorsító, amelyben az ionok a centrumban elhelyezett forrásból kilépve spirális pályán gyorsulnak. A pálya síkjára merőleges mágneses tér centripetális ereje készíti a töltött részecskéket körpályára. A részecskék pályáját és a mágneses tér irányát is mutatja Lawrence eredeti rajza (2.4. ábra).

A részecskék mozgásegyenlete:

$$m \frac{v^2}{r} = q |\mathbf{v} \times \mathbf{B}|,$$

Innen a pálya sugara:

$$r = \frac{mv}{qB},$$



2.4. ábra. Lawrence ciklotronjának vázlata

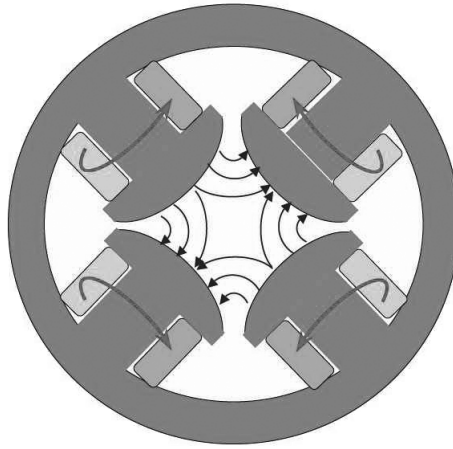
amely a részecske sebességével egyre nő, ezért a gyorsuló részecskék spirális pályázn mozognak. Azonban a keringés körfrekvenciája (ciklotron frekvencia) független a pálya sugarától:

$$\omega = \frac{q}{m} B.$$

Ez mindaddig igaz, míg a sebesség el nem éri a relativisztikus tartományt .

A gyorsító feszültséget a két D alakú elektródára (angolul dee) kapcsoljuk. A gyorsítás a két D közötti résben történik, minden periódusban kétszer. A frekvencia állandósága lehetővé teszi, hogy állandó frekvenciájú RF generátor szolgáltatssa a gyorsításhoz szükséges elektromos feszültséget. A frekvenciának olyannak kell lennie, hogy polaritást váltson, amikor a részecske egy fél fordulatot követően, éppen a réshez ér. A szükséges energia elérése után a részecskét kivezetik a spirális pályáról. Itt az ionvezető csövekbe kerül, ahol rések, detektorok, fókuszáló kvadrupol mágnesek (lásd 2.5. ábra), eltérítő mágnesek formálják és irányítják a nyalábot a céltárgyra, ahhoz hasonlóan, ahogy az a LINAC-ban történik.

Ciklotronnal többször 100 MeV energiájú nyalábok is létrehozhatók. Amikor a részecske sebessége közel kerül a fénysebességhez, akkor a relativisztikus tömegnövekedés miatt a frekvencia állandósága már nem teljesül. Ahhoz, hogy a részecske tovább gyorsulhasson a növekvő tömeg függvényében a frekvenciát változtatni (szinkronizálni) kell. Az ilyen ciklotront szinkrociklotronnak nevezik. Van olyan ciklotron, ahol a frekvencia állandó, de a



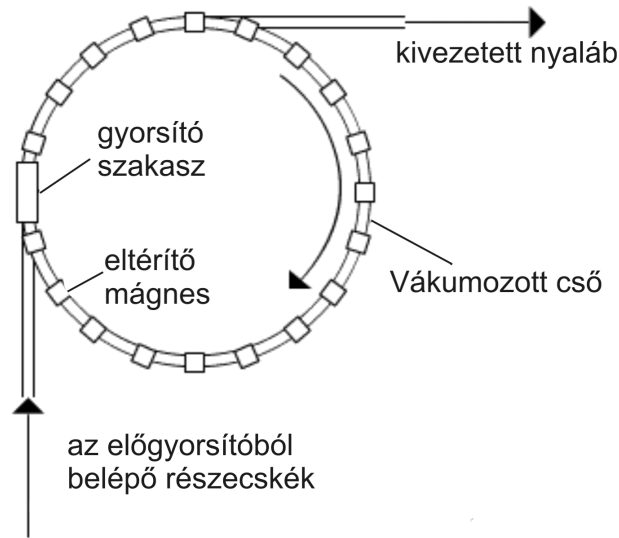
2.5. ábra. A fókuszáló kvadrupol mágnes felépítése

mágneses teret változtatjuk: ez az izokron ciklotron.

2.1.3. Szinkrotron

A szinkrotronok mérete általában sokkal nagyobb, mint a ciklotronoké. A szinkrotronokban is a részecskék körpályán mozognak, ahol azonban a körpálya átmérője sokkal nagyobb, mint a ciklotronban. Az átmérő több száz méter, sőt több kilométer is lehet. A szinkrotronokban a részecske körpályájának sugara állandó, ezért itt elegendő egy vákuumozott cső, amiben a részecskenyaláb mozog. A körpályát biztosító mágnesek a cső mentén helyezkednek el. A mágneses tér fokozatosan nő, kompenzálva a relativisztikus tömegnövekedést. A gyorsítást itt is RF oszcillátor végzi, amely növeli a részecske energiáját, valahányszor az a gyorsító résen keresztülhalad. A rádiófrekvenciás gyorsítás miatt a szinkrotron impulzus üzemmódban működik, ahol a nyaláb csomagokban halad a vákuumozott csőben. Az RF oszcillátor frekvenciája is követi a relativisztikus változásokat.

A gyorsítás többnyire több lépcsőben történik, és általában az első lépcső egy lineáris gyorsító. Ezt követi a szinkrotron, esetleg több is egymás után. Az elérhető energia ilyen módon akár TeV nagyságrendű is lehet, mint például a CERN LHC (LHC = Large Hadron Collider) szinkrotron együttesében, ahol a maximális proton energia $7 TeV$. Az ilyen gyorsítókat egyrészt részecskefizikai célokra használják (collider), másrészt elektronok (esetleg pozitronok) gyorsításával széles spektrumú elektromágneses sugárforrásként (szinkrotron forrás) hasznosíthatók.

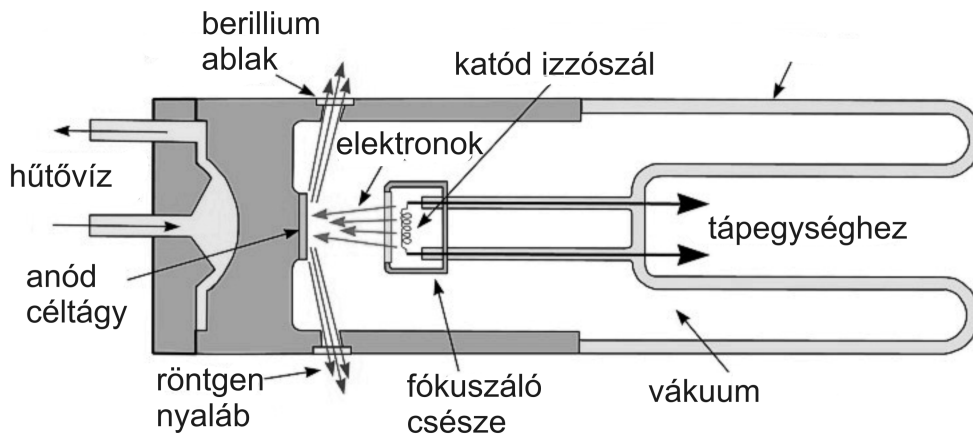


2.6. ábra. A szinkrotron működésének vázlata

2.2. Röntgen források

2.2.1. Hagyományos röntgen cső

A hagyományos röntgenforrás a röntgen cső. A röntgen csőben izzószál katódból kilépő elektronokat nagyfeszültség ($U = 5 - 80 \text{ kV}$) gyorsítja. A felgyorsult elektronok az anódba (antikatód) ütköznek.

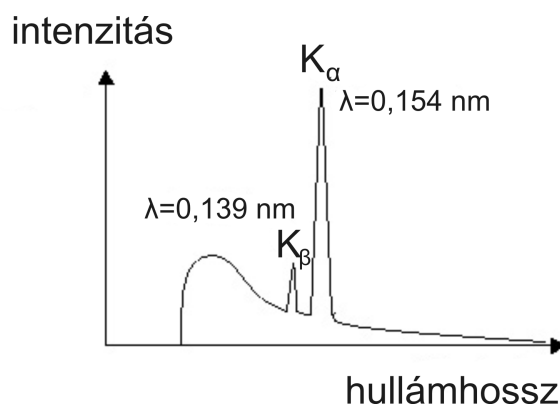


2.7. ábra. A röntgen cső felépítése

Az anód anyagába behatoló elektronok elegendő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy az anód atomjainak K héjáról elektronokat üssenek ki. A K

héjon keletkező elektron vakanciák legnagyobb valószínűséggel az L és az M héjakról töltődnek be, miközben az energiaszintek közötti energiakülönbség röntgen sugárzás formájában távozik. Így a röntgen csövek spektrumában elsősorban a K_α (az L héjról) és K_β (az M héjról) vonalak jelennek meg. A röntgen laboratóriumokban leggyakrabban a réz és a molibdén anódú csöveket használják. A $Cu K_\alpha$ vonal hullámhossza: $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, energiája $E \approx 8 \text{ keV}$. A $Mo K_\alpha$ vonal hullámhossza: $\lambda = 0,07 \text{ nm}$ ($E \approx 17,4 \text{ keV}$). A spektrumban ezeken a hullámhosszakon éles vonal jelenik meg.

Az anódban haladó elektronok rugalmatlanul is ütköznek az anód elektronjaival, és ennek hatására fékeződnek. A fékeződő töltések elektromágneses sugárzást bocsátanak ki. A fékeződési sugárzás a spektrum folytonos háttérét (bremsstrahlung) hozza létre. A Cu röntgen cső sématiskus spektrumát a 2.8. ábra mutatja.



2.8. ábra. Cu anódú röntgen cső spektruma

A leggyakrabban használt anód anyagok: Cu , Mo , Ag , Cr , Rh , W . A csövek teljesítményfelvétele nagy, több kW. Ennek a teljesítménynek nagy része hővé alakul, ezért a csöveket áramló vízzel hűteni kell. A becsapódó elektronok hatására erodálódik az anód felülete. Vannak cserélhető anódú, és forgó anódú csövek. Ez utóbbiak teljesítménye akár tízszerese is lehet a hagyományos csövekének.

A röntgen csövön általában négy ablak van (2.7. ábra). Az ablak anyaga többnyire vékony berillium fólia, hiszen a berillium abszorpciója ebben a hullámhossz tartományban kicsi. Ezekon az ablakokon távozik a röntgen nyaláb, amelyet azután például a diffraktométerben használhatunk.

2.2.2. Szinkrotron sugárzás

A 20. század utolsó negyedében vált lehetővé a hagyományos röntgen csövek-nél sokkal nagyobb intenzitású (nagy fényességű) röntgen források alkalmazá-sa. A részecske gyorsítóknál már említettük, hogy a szinkrotron nagyenergiá-jú gyorsító, amelyben töltött részecskéket lehet gyorsítani. A nagy energiára felgyorsított részecskéket egyrészt a nagyenergiájú fizika használja, másrészt a körpályához közeli pályán haladó töltött részecskék elektromágneses su-gárzást bocsátanak ki, amit sugárforrásként fel lehet használni (szinkrotron sugárzás). Itt most a szinkrotronnak ilyen irányú felhasználásával foglalko-zunk.

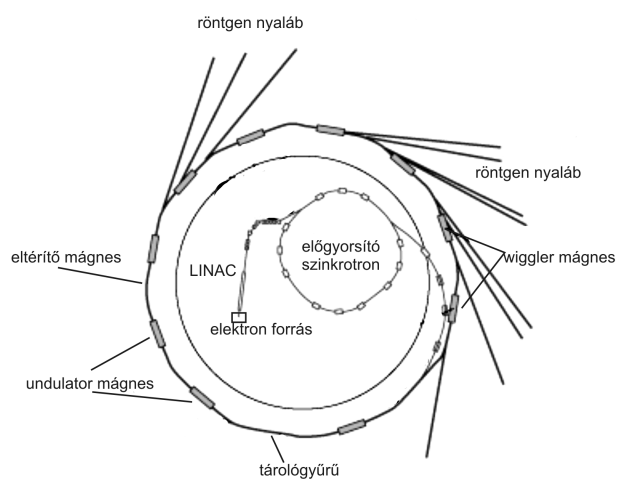
A sugárzás I intenzitása fordítottan arányos a gyorsított részecske töme-gének negyedik hatványával:

$$I \propto \frac{E^2}{m^4}$$

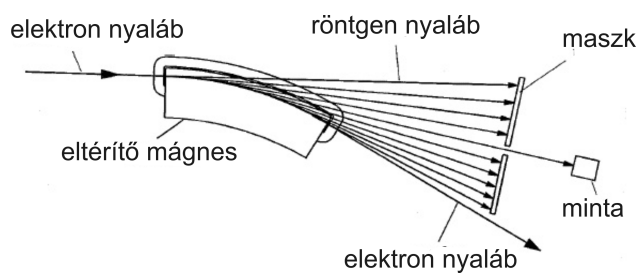
ahol E a részecske energiája, m pedig a tömege. Ez indokolja azt, hogy ha elektromágneses sugárforrás a cél, akkor mennél kisebb tömegű legyen a gyorsított részecske (ez többnyire elektron). A kívánt energiára gyorsítás ál-talában több lépcsőben történik, ahogy azt a 2.9. ábra is mutatja. Az első lépésben egy lineáris gyorsító (LINAC) gyorsítja az elektronokat több száz MeV energiára, ahol a sebességük a fénysebesség 99%-át is elérheti. Ezután a nyaláb egy előgyorsító szinkrotronba (booster synchrotron) kerül, ahol az elektron nyalábot a kívánt végső energiára gyorsítják. Ez az energia a rönt-genforrásként használt korszerű szinkrotronokban általában több GeV. Az így felgyorsított nyalábot ezután az un. tároló gyűrűbe juttatják. A tároló gyű-rűben általában további gyorsítás nem történik, legfeljebb a veszteségeket pó-tolják. A tároló gyűrűben akár 20 óra hosszát is kering a nyaláb, és közben elektromágneses hullámforrásként szolgál. A Franciaországban (Grenoble) létesített közös európai szinkrotron forrás (European Synchrotron Radiati-on Facility=ESRF) esetében a tároló gyűrűben 7 GeV energiájú elektronok keringenek.

A nyaláb valójában nem körpályán, hanem sokszög alakú pályán mozog. Az irányváltás az eltérítő mágnesekben következik be (2.10. ábra). Az irány-váltás miatt itt gyorsulnak a részecskék, tehát a pálya érintőjének irányába itt kapjuk az elektromágneses sugárzást. Ez az intenzív sugárzás korszerű röntgen sugárforrásként használható.

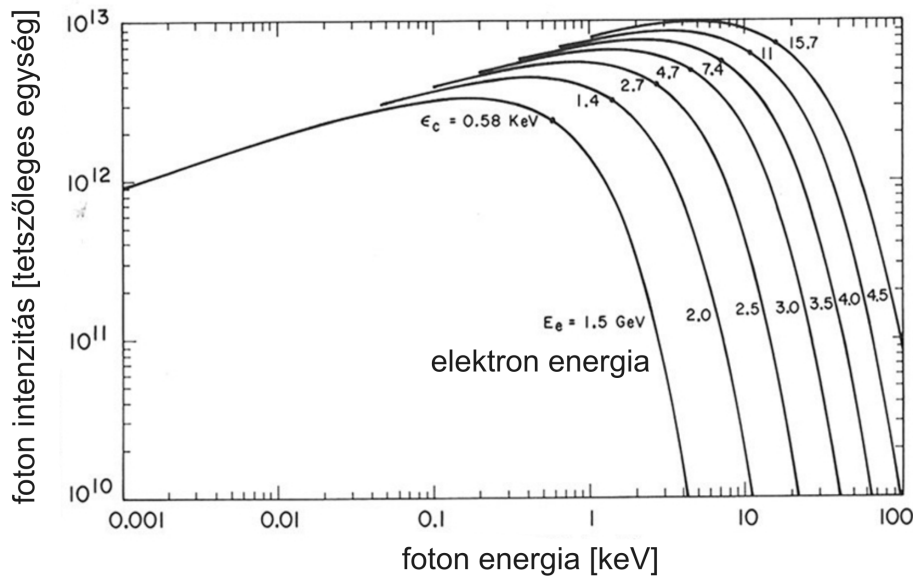
Az eltérítő mágneseknél nyerhető nyaláb energiaspektruma széles, és függ az elektronnyaláb energiájától, ahogy a 2.11. ábrán is látszik. Ebből a széles spektrumú nyalábból monokromátorral választjuk ki a kísérletekhez szüksé-ges hullámhosszal rendelkező nyalábot.



2.9. ábra. A szinkrotron gyorsító együttes



2.10. ábra. A szinkrotron sugárzás az eltérítő mágnesnél



2.11. ábra. Szinkrotron spektrum a fotonenergia függvényében

A szinkrotron sugárzás tulajdonságai:

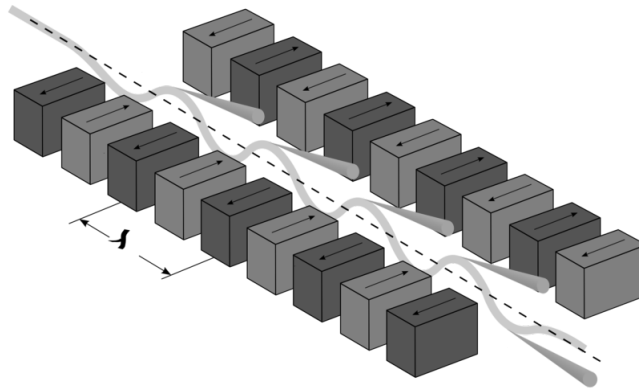
- A hagyományos röntgensőnél $10^2 - 10^4$ -szeresen nagyobb intenzitás,
- kis divergencia: $\sim 0,006^\circ$,
- impulzus üzemmód: impulzusok $ns - \mu s$ időközönként,
- nagy nyalábméret: $d \sim 1 - 2 \text{ cm}$,
- polarizált nyaláb: a pálya síkjában 100% polarizált. A rezgési sík (E) a pálya síkjában van. A sík alatt és felett a nyaláb cirkulárisan polarizált.

A szinkrotron sugárzás paramétereinek kívánt mértékű változtatása érdekében az eltérítő mágneseken kívül egyéb eszközök is rendelkezésre állnak. A korszerű röntgen forrásként használt szinkrotronokat ún. *undulátorokkal* és *wigglerekkel* szerelik fel. Mindkét eszköz esetében a pálya egyenes szakaszán, dipólus mágnes sort helyeznek el, váltakozó irányú mágneses térrel, ahol a periódushossz λ . Ezt mutatja a 2.12. ábra.

Fontos paraméter a

$$K = \frac{eB\lambda}{2\pi m_e c},$$

ahol B a mágneses tér maximuma, e az elektron töltése, m_e a tömege, és c a fénysebesség. Ha $K \gg 1$, akkor wigglernek, ha $K \ll 1$, akkor undulátor-



2.12. ábra. Az undulator és a wiggler felépítése

nak hívják az eszközt. Mindkét esetben az eltérítő mágneseknél nagyságrendekkel nagyobb intenzitású nyaláb nyerhető.

A wiggleres esetében sokkal nagyobb az elektronnyaláb oszcilláció hullámhossza. Ilyenkor a nyert nyaláb széles spektrumú és szélesebb divergenciájú.

Az undulátor esetében a nyaláb energiája keskeny energia spektrumú, és iránya megegyezik az elektronnyaláb irányával, kis divergenciával. A nyaláb energiája és a polarizáció iránya hangolható a mágnesek elhelyezkedésével. A nyert elektromágneses sugárzás hullámhossza nem λ – val egyezik meg. Ennek oka kettős: egyrészt az elektron közel fénysebességgel halad, ezért a Lorentz-kontrakció miatt sokkal kisebb periódushosszat lát. Másrészt a Doppler-effektus miatt tovább csökken a kibocsátott elektromágneses hullám hullámhossza. A nyerhető hullámhossz kemény röntgensugárzásnak felel meg ($0,1 - 0,01 \text{ nm}$).

2.3. Neutron források

2.3.1. A neutron tulajdonságai

A neutron közel protontömegű ($m_n = 1838,65 m_e$, $m_p = 1836,12 m_e$), töltés nélküli, spinnel és mágneses momentummal rendelkező részecske. Hullámhossza:

$$\lambda = \frac{h}{m_n v}. \quad (2.1)$$

A neutron más anyaggal történő kölcsönhatása során ideális gázként viselkedik, vagyis ütközések során felveszi a környezet hőmérsékletét. Ez módot

ad a neutronok energiájának (hullámhosszának) beállítására. Az ideális gáz közelítést felhasználva T hőmérsékleten a neutronok energiája:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m_n \langle v^2 \rangle. \quad (2.2)$$

Tudva azt, hogy a termikus energia szobahőmérsékleten:

$$kT|_{300K} = 0,026 \text{ eV},$$

becsülhető az átlagos sebesség:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_n}, \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle}_{T=300^\circ K} = 2200 \frac{m}{s}.$$

A neutronok hullámhossza a 2.1. kifejezés alapján:

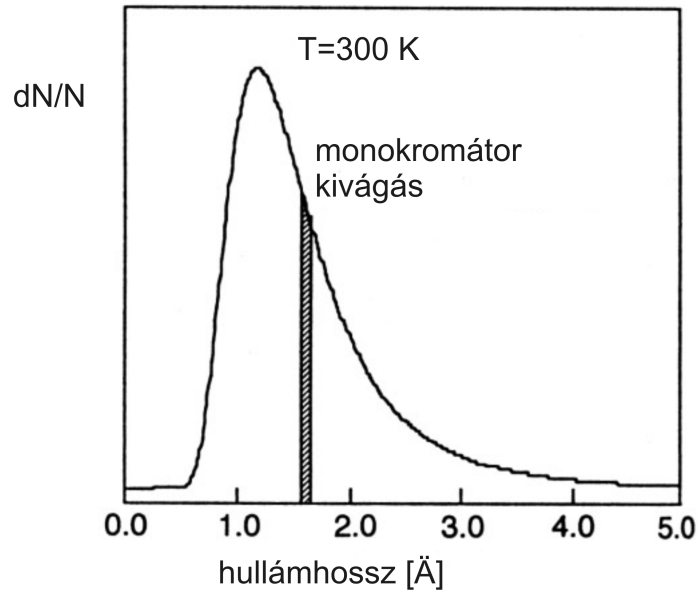
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3kTm_n}}, \quad \lambda(nm) = \frac{0,0286}{\sqrt{E(eV)}}.$$

Innen a neutronok hullámhossza 300 K hőmérsékleten: $\lambda = 0,145 \text{ nm}$. Ez anyagvizsgálatra, diffrakciós mérésekre alkalmas hullámhossz. Az ilyen hullámhosszú neutronok átlagos energiája a 2.2. kifejezés alapján: $\langle E \rangle = 39 \text{ meV}$. A neutronok sebességeloszlása Maxwell–Boltzmann-eloszlás (2.13. ábra).

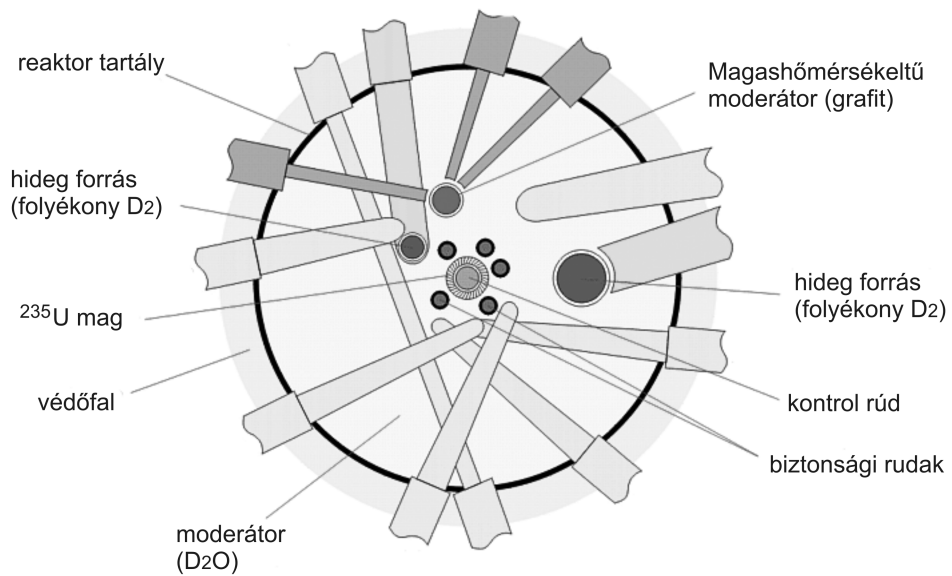
2.3.2. Hasadási reaktor mint neutron forrás

Az U^{235} vagy Pu^{239} üzemanyaggal működő reaktorok középpontjában a neutron fluxus $< 10^{19} \text{ ns}^{-1}\text{m}^{-2}$. A röntgen cső fluxusához képest ez kis érték, ezért a neutron mérések során optimalizálni kell a neutronok felhasználását, különben a mérések hosszú ideig tartanak. Az optimalizálás egyik módja, hogy a neutron eloszlás görbe csúcsát a méréshez szükséges hullámhossz közelébe állítják be. Ez moderátorokkal történik.

A moderátor tipikus mérete kb. $(10 \times 10 \times 6) \text{ cm}$. A különböző hőmérsékletekhez (hullámhosszakhoz) más-más moderátor anyag használatos. A rövid hullámhosszhoz (pl. 2000 K) grafitot használnak, a hosszú hullámhosszhoz (20 K) folyékony hidrogén vagy deutérium az ideális anyag. A diffrakciós kísérletekhez leggyakrabban használt termikus neutronok (300 K) előállításához könnyű- vagy nehézvizet használnak moderátor anyagként. A moderátorokat a reaktor magjának közelében helyezik el, ahogy azt a 2.14. ábra is mutatja. A neutron vezető csövek a moderátoroktól a minta felé vezetnek a megfelelő hullámhosszú neutron nyálábot.



2.13. ábra. A termikus neutronok Maxwell-Boltzmann-eloszlása



2.14. ábra. Neutron forrásként használt hasadási reaktor szerkezete

A reaktort védő betonfalon több helyen áttörések vannak, ahol a neutronvezető csövek keresztülhaladnak, és a moderátorok felől érkező neutronokat így kivezetik a vizsgáló térbe. Az így nyert neutronnyaláb használható a kísérletekhez.

2.3.3. Spallációs neutron forrás

A spallációs neutronforrás az 1970-es évektől használatos, nagy intenzitású neutronforrás. A forrás a következőképpen működik. Ciklotronban $E > 500$ MeV energiára gyorsított proton nyaláb nehézfém tárgyba (*Pb*, *W*, *U*) ütközik. A legújabb amerikai és japán spallációs források 1 GeV energiájú protonokat és *Hg* céltárgyat használnak. A proton a nehézfém magnak ütközve magreakciót vált ki. A magreakció során a mag „felforr”, és neutron kibocsátás közben elbomlik. A keletkezett neutronok energiája: $E_n > 10$ MeV. Ezek a neutronok újabb neutronokat képesek kelteni. Általában $20 - 30$ neutron/proton képződik. A neutronok szükséges hullámhossz szerinti eloszlását itt is moderátor állítja be.

A moderátor és a céltárgy körül általában *Ni* vagy *Be* reflektort helyeznek el. A reflektorok esetén a neutron hullámtulajdonságából eredő teljes visszaverődés jelenségét használjuk ki. A reflektorokkal a nem kívánt irányba „szökő” neutronok visszairányíthatók a szükséges irányba. Ez az optimalizálás további eszköze.

2.4. Detektorok

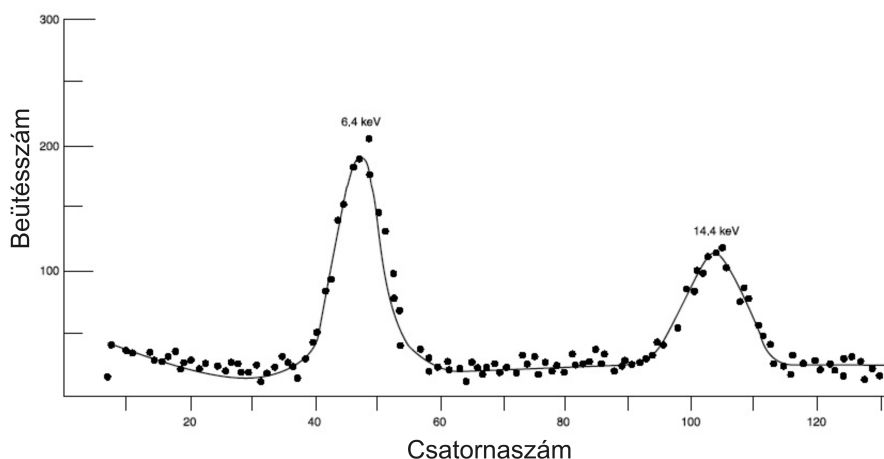
2.4.1. Röntgen és gamma detektorok

A spektroszkópiai alkalmazásokban használt röntgen és gamma sugarak detektálásakor általában nemcsak az intenzitás mérése a cél, hanem az energia mérése is. Többféle un. energia diszperzív detektor létezik. Ezek működésében közös, hogy a detektorba belépő E energiájú foton, fotoeffektus révén ionizálja a detektor aktív anyagát, vagyis az atomban kötött elektron kiszabadul az atomi kötésből. Az ütközés során kiváltott fotóelektron sokkal nagyobb energiával is rendelkezhet, mint az elektron kiváltásához szükséges minimális δ energia. Ilyenkor az elsődlegesen kiváltott elektron további másodlagos elektronokat tud kelteni. Ilyen kaszkád folyamat eredményeképpen a foton energiája lebomlik, és átlagosan n darab elektront hoz létre. Végeredményben tehát átlagosan

$$\langle n \rangle = \frac{E}{\delta} \quad (2.3)$$

elektron válik szabaddá. Az ütközések következtében kialakuló szabad töltés mennyisége tehát függ az egy elektron kiváltásához szükséges átlagos energiától (δ). Ha az így szabaddá váló töltéseket összegyűjtjük (például kondenzátort feltöltünk velük), akkor a kisütés során nyert feszültség-impulzus nagysága arányos lesz a töltések számával, azaz a 2.3. kifejezés alapján, vég-eredményben a részecske energiájával, és ez az, ami módot ad az energia mérésére.

Az elektronkiváltás kaszkád folyamata azonban statisztikus jellegű, ezért a kiváltott töltések számának eloszlása lesz az átlagot jellemző centrum körül, tehát a monokromatikus foton nyaláb a detektor jeleként valamilyen szélességű csúcsot fog eredményezni. Ilyen kiszélesedő csúcsokat látunk a 2.15. ábrán, amely Co^{57} emissziós spektrumát mutatja gáztöltésű detektorral mérve.



2.15. ábra. Co^{57} spektruma gáztöltésű proporciónális detektorral mérve

A nyaláb sem azonos energiájú fotonokból áll, hiszen az emisszió a kibocsátás természetes vonalszélességét adja, valamint a forrásból való kilépés közben is történik energiavesztés. Ezek a hatások azonban általában eltörpülnek a detektor okozta kiszélesedés mellett.

Ha a detektorban lejátszódó folyamatokat akarjuk nyomon követni, akkor azt is figyelembe kell venni, hogy a fotonok nemcsak fotoeffektus révén veszítenek energiát, hanem más módon is ütköznek (pl. Compton-szórás) és veszítenek energiát, aminek eredménye egy széles háttér, valamint a detektor közegének melegedése.

Belátható, hogy az alapfolyamat, vagyis egy-egy foton által kiváltott elektronok száma, ideális esetben Poisson-eloszlást követ. Amint az a valószínűség elméletből ismert, a Poisson-eloszlás szórásnégyzete megegyezik a

várható értékkel. Tehát

$$\sigma^2 = \langle n \rangle = \frac{E}{\delta}.$$

Általában a detektoroknál nem teljesül teljes mértékben az ideális Poisson-eloszlás, ezért a szórásnégyzet valamilyen faktorialtér a fenti értéktől.

$$\sigma^2 = F \langle n \rangle = F \frac{E}{\delta}. \quad (2.4)$$

Az F faktort Fano-faktornak nevezik. A diszkrét Poisson-eloszlás a folytonos Gauss-eloszlással közelíthető. A detektor vonalkiszélesztő hatásának becsléséhez kiszámoljuk a Gauss-eloszlás félérték szélességét (full width at half maximum = $FWHM$), ha szórása σ :

$$\Delta n = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} = 2,35\sigma. \quad (2.5)$$

A detektor felbontását jellemezhetjük a ΔE félérték szélességgel (keV -ben), vagy pedig a $\Delta E/E$ arány megadásával (pl. százalékban). Felhasználva a 2.4. és a 2.5. összefüggéseket, az arányra azt kapjuk, hogy

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = 2,35 \frac{\sqrt{F \langle n \rangle}}{\langle n \rangle} = 2,35 \sqrt{\frac{F\delta}{E}}. \quad (2.6)$$

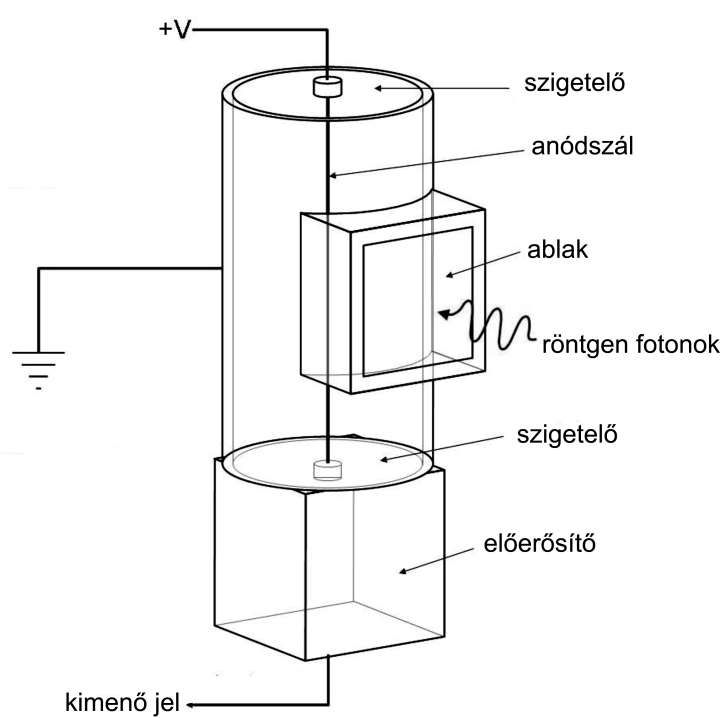
Látható, hogy a felbontás függ az egy elektron kiváltásához szükséges δ energiától és az F Fano-faktortól is.

2.4.2. Gáztöltésű detektorok

A gáztöltésű detektoroknak három fajtája használatos: az ionizációs kamra, a proporcionális számláló és a Geiger–Müller-számláló. Működésük elve többékevésbé azonos. A gáztöltésű detektorok vázlata 2.16. ábrán látható.

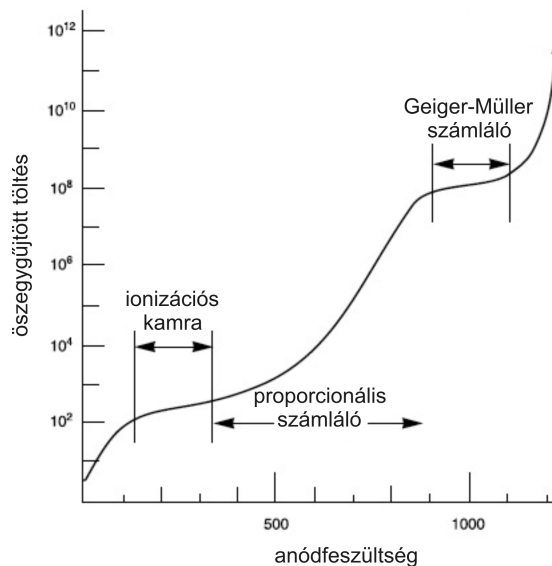
Ablakkal ellátott csőben nemesgáz az aktív gáz, amely legtöbb esetben Ar gáz, de használnak Ne , Xe , Kr töltésű csöveket is. Az aktív gázhoz általában ún. *quench* gázt (hűtő gázt) adagolnak, amely sok esetben metán. A *quench* gáz abban játszik szerepet, hogy a kisülés után az aktív gáz atomjai alapállapotba jussanak, és alkalmassá váljanak a következő foton fogadására. A metán ideális ilyen szerepre, sok szabadsági foka okán. Töltőgázként gyakran használják az ún. $P10$ gázt, amely 90% Ar és 10% metán keveréke.

A cső hossz tengelyében pozitív feszültségre kapcsolt anódszál fut (2.16. ábra). A negatív katód a cső henger alakú háza. Az ablakon bejutó röntgen- vagy gamma fotonok ionizálják a gázt. A negatív elektronok az anód felé, a pozitív nemesgáz ionok (sokkal lassabban) a negatív ház felé indulnak.



2.16. ábra. Gáztöltésű cső felépítése

A háromfajta detektor az alkalmazott feszültség értékében tér el egymástól. Az alábbi ábra a csőre kapcsolt feszültség függvényében az egy foton hatására kiváltott töltéshordozók számát ábrázolja.



2.17. ábra. Gáztöltésű detektorok esetében alkalmazott feszültségtartományok

Ionizációs kamra

Az ionizációs kamra a görbe első platóján működik. Az alkalmazott feszültség 100 – 300 V. Ez a feszültség ahhoz elegendő, hogy az ionizáció által keltett részecskéket maradék nélkül összegyűjtse. Egy elektron keltéséhez átlagosan $\delta \approx 25 \text{ eV}$ energia szükséges, tehát például a $Cu K_{\alpha}$ vonala esetén, amelynek energiája $\approx 8 \text{ keV}$, a keletkezett elektron-ion párok száma $\approx 300 \text{ db}$. Ez meglehetősen kevés töltés, ezért az ionizációs kamrát elsősorban nagy fluxusú sugárzások mérésére használják.

Proporcionális számláló

Leggyakrabban a proporcionális számlálókat használjuk energia mérésre. A proporcionális számlálók esetében alkalmazott feszültségtartomány: 400 – 900 V. Ilyenkor a görbe közel lineáris szakaszát használjuk. Az ionizáló sugárzás által keltett töltések az alkalmazott feszültség hatására gyorsulnak, újabb és újabb ionizációt okoznak. A gyorsulás során elsősorban az elektronok képesek akkora energiára szert tenni, hogy alkalmassá válnak további ionizálásra, mert szabad úthosszuk sokkal nagyobb, mint a nagyobb méretű

ionoké. Tehát, minden keltett elektron egy-egy kaszkádsort hoz létre. Az összegyűjtött töltés változatlanul arányos a bejövő foton energiájával, azonban a sokszorozódás hatásaként sokkal több töltés keletkezik. Az un. gáz-erősítés értéke az alkalmazott feszültségtől függően elérheti a 10^5 faktort. A proporcionális számláló esetén a Fano-faktor értéke: $F \approx 1,5$. Az energiától függően a proporcionális detektor felbontása $\Delta E/E \approx 15 - 20 \%$.

Számos fajta proporcionális detektor kapható a piacon. Alakjuk, gáztöltésük, az ablak anyaga (pl. vékony berillium fólia), az alkalmazott feszültség nagysága attól függ, hogy milyen célra kívánjuk a csövet használni. Létezik lezárt csövű detektor, és olyan is, amelyben a gázt folyamatosan áramoltatják.

A gáztöltésű proporcionális számlálókat használhatjuk röntgen- vagy gamma-foton detektálására, de hasonló felépítésű csöveket használnak töltéssel rendelkező részecskék (pl. elektronok, α -részecskék stb.) detektálására is.

Neutron detektorként is alkalmazhatók ilyen csövek. Ilyenkor azonban, minthogy a neutron közvetlenül nem ionizál, az alkalmazott gáz olyan, amelyben magreakció eredményeként ionizálásra képes nagyenergiájú reakciótermékek jönnek létre, amelyek azután már a megismert módon ionizálnak. Neutron detektálásra használt detektorokban gyakran ${}^3\text{He}$ vagy ${}^{10}\text{BF}_3$ gázt használnak, ahol a He illetve a B az aktív atom, amely magreakció révén mozgási energiával rendelkező ionizálásra képes reakciótermékeket hoznak létre. Ilyen csövek a neutron energiáját nem mérik, hiszen a töltéseket nem közvetlenül a neutronok, hanem a magreakció termékei hozzák létre.

A gáztöltésű proporcionális számlálóknak van pozícióérzékeny (position sensitive detector = *PSD*) változata is. Az ilyen detektorokban az anódszál mindkét végén feldolgozó elektronika van, amely, vagy a beérkezett töltésmennyiséget, vagy a beérkezési időt érzékeli. A töltésmennyiség a távolsággal fordítottan oszlik meg az érzékelő szál két vége között. A beérkezési idő is függ attól a távolságtól, ahol a foton által okozott kaszkád érte az anódot. Minthogy a kaszkád kiváltása a kis görbületes sugarú anódszál közelében történik, hiszen itt a legnagyobb a gyorsító télerősség, ezért a beérkezés helye pontosan meghatározható. Egymással párhuzamosan elhelyezett huzalokkal kétdimenziós (*2D*) pozíció detektálás is megvalósítható.

Geiger–Müller-számláló

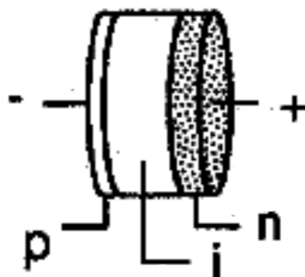
A feszültség-beütésszám görbén $1\ 000\ \text{V}$ feszültség környékén plató, az un. Geiger–Müller-plató látható. Itt már egyetlen beérkező foton hatására ionizálódik a detektorban lévő egész gáz. Ilyenkor az energia információ elvesz, viszont nagy lesz a detektor esemény érzékenysége. Az ilyen detektorokat ritkán beérkező fotonok számlálására használják. A holtidő $\Delta t = 100\text{--}200$

μs is lehet. Ez az az idő, amely a töltések kiürüléséhez szükséges. Ennyi idő eltelte után tud a detektor újabb fotont fogadni, így a Geiger–Müller-számláló eleve csak ritka események detektálására alkalmas.

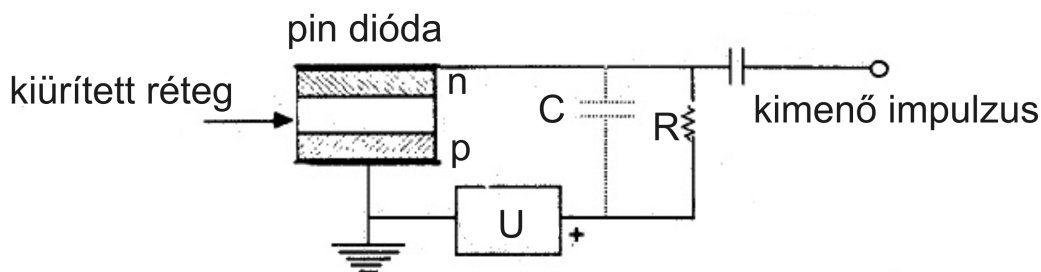
2.4.3. Szilárdtest detektorok

Félvezető detektor

A félvezető detektorok anyaga nagy tisztaságú *Ge* vagy *Si* egykristály. Ebből az egykristályból alakítják ki a detektort, egyik felületén *p* típusú, másik felületén *n* típusú réteget kialakítva. Ha erre a szerkezetre záró irányú feszültséget kapcsolnak, akkor a középső tartományban töltésektől mentes, kiürített (depleted) zóna jön létre. A középső kristályban a szabad töltéshordozók száma az anyag tisztaságától függ. *Li* ötvözéssel a maradék szennyezőktől származó töltések is lekötethetők, így a teljesen tiszta, valódi (intrinsic) félvezetőhöz közeli tulajdonságú kristály jön létre. Az így létrejött szerkezet tulajdonságainak rövidítéséből (*p – i – n*) alakult ki a detektor neve: *PIN* dióda (2.18. ábra).



2.18. ábra. A *PIN* dióda szerkezete



2.19. ábra. A *PIN* dióda bekötése

A töltéshordozóktól mentes intrinsic réteg a dióda aktív része. A beérkező foton hatására a kiürített rétegben elektron-lyuk párok jönnek létre. Ezek száma arányos a beérkező foton energiájával, hasonló kaszkád mechanizmus révén, mint a gáztöltésű detektorok esetén. Az összegyűjtött töltésmennyiség a kimeneti kondenzátoron feszültség-impulzust hoz létre (2.19. ábra). Ennek nagysága arányos a foton energiájával. Egy elektron-lyuk pár létrehozásához átlagosan szükséges energia a félvezetőben (anyagtól függően): $\delta \approx 3 - 4 \text{ eV}$. Látható, hogy egy elektron létrehozásához átlagosan sokkal kisebb energiára van szükség, mint a gáztöltésű detektorokban, ezért a létrehozott töltések száma a félvezető detektorban mintegy tízszeres, mint az ionizációs kamrában. Emiatt a statisztikus ingadozás is kisebb, ezért a $\Delta E/E$ felbontás is lényegesen jobb, mint a proporcionális detektor esetén. A Fano-faktor értéke: $F \approx 0,15$. A felbontás energiától függ, de *Si* (*Li*) detektor esetén általában:

$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx 1 - 5\%.$$

A *Li*-mal készült *PIN* detektorok hátránya, hogy azokat folyékony nitrogénnel ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) állandóan hűteni kell. A hűtés megakadályozza a *Li* diffúzióját. Másrészt, a hűtés tovább csökkenti a szabad töltéshordozók számát a kiürített rétegben, ezzel csökken a mérés során a háttér és a zaj.

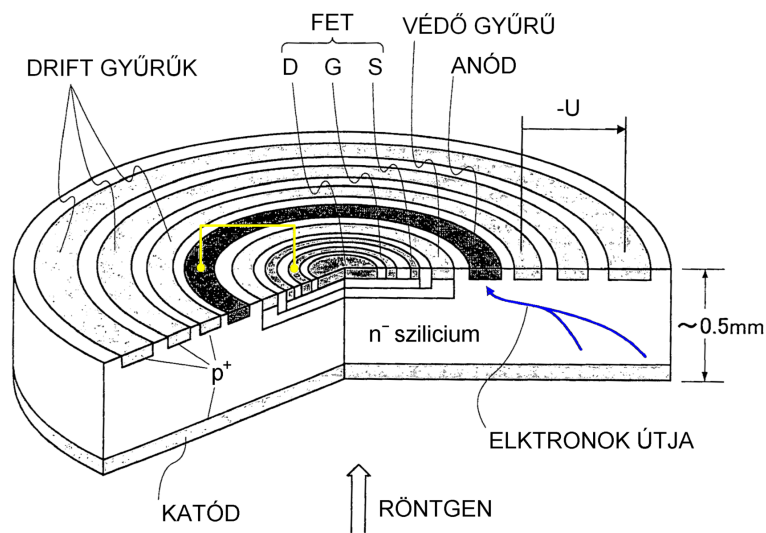
Az utóbbi időben rendkívüli nagytisztaságú *Ge* és *Si* kristályokat készítenek, ami szükségtelenné teszi a *Li* alkalmazását, ezzel egyszerűbbé válik a detektorok használata, mivel nem szükséges az állandó hűtés. Ezekben a detektorokban a Fano-faktor még kisebb, így az energia felbontás 1% alatti.

Az 1980-as évek közepén újabb félvezető detektortípust kezdtek kifejleszteni rendkívül nagy tisztaságú *Si* felhasználásával. A működés alapelve megegyezik a hagyományos pin diódákéval, de szerkezeténél fogva sokkal gyorsabb detektor, és nem igényel állandó hűtést. Az új detektor neve: szilícium drift detektor (Silicon Drift Detector, SDD) amely kiválóan alkalmas nagy felbontású, nagy intenzitású röntgen-spektroszkópiai alkalmazásokra.

Az SDD nagy érzékeny felülettel, kicsi kimeneti kapacitással rendelkezik, és a kialakításból következő alacsony szivárgási áram lehetővé teszi, hogy szobahőmérsékleten vagy mérsékelt hűtéssel működjön. A hűtést többnyire Peltier-elemmel oldják meg $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérséklettel. A hűtés kizárólag a termikus zaj csökkentésére szolgál, a detektor anyagának stabilitásában nincs szerepe.

Az SDD szerkezete nagymértékben eltér a *PIN* detektorétól. Az SDD felépítését vázlatosan a 2.20. ábra mutatja, ahol a keresztmetszeti szerkezet is látható, segítve a működés megértését. A detektor alapanyaga a mintegy fél mm vastag, nagy tisztaságú alapanyagból készült, n^- típusúra szennyezett szilícium korong. A röntgensugár a katód felől érkezik a detektorba.

A katódot p^+ típusú szennyezéssel hozzák létre. A lapka hátoldalán koncentrikus elrendezésben ún. drift gyűrűket alakítanak ki, szintén p^+ típusú szennyezéssel, melyek közül a legbelső az anód. Az anódon belülré még egy FET tranzisztort is integráltak, aminek vezérlő elektródáját (G) az anódhoz kötik (a 2.20 ábrán a sárga vezeték). Az SDD lényegében olyan speciálisan kialakított dióda, melyben elektródarendszerrel formált potenciáltér van.



2.20. ábra. Az SDD detektor felépítése

A detektorba lépő röntgen foton a korábban megismert módon elektron-lyuk párokat hoz létre a szilíciumban, úgy, hogy a keletkezett párok száma arányos a belépő foton energiájával (pl. Mn K_α fotonra $5,899 \text{ keV} / 3,7 \text{ eV} = 1594$ töltéspár). A katódon lévő negatív feszültség és a drift gyűrűk potenciál tere a keletkezett párokat szétválasztja: az elektronok az anód felé vándorolnak, míg a lyukak a katód felé. Az anódra jutó elektronok a FET bemenetére jutnak és végső soron a FET-en mérhető jel arányos lesz a gerjesztő foton energiájával.

A detektor nagy előnye, hogy az egy időben különböző helyen becsapódó fotonokat is képes külön detektálni. Az egy foton által keltet elektronok kis térfogatra vannak koncentrálva, ugyanakkor a félvezető testben az elektronok mozgási sebessége azonos, így a középponttól különböző távolságban keletkezett elektron-csomagok más-más időpillanatban érkeznek az anódra. Ez lehetővé teszi, hogy az időben egyszerre érkező fotonokat is külön impulzusként detektáljuk, megnövelve ezzel a detektor számlálási sebességét.

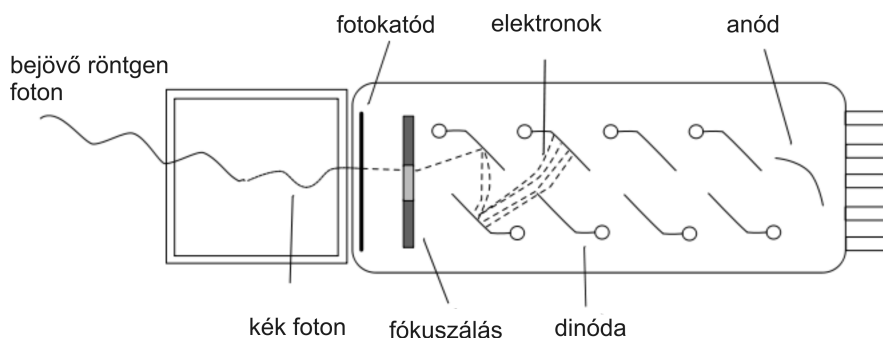
A kisméretű anódhoz kis kapacitás tartozik, aminek gyors impulzuszelfutás és rövid holtidő az eredménye, ez is hozzájárul a magas időegységre

eső beütésszám biztosításához. Ezekkel a detektorokkal gyors jelfeldolgozás végezhető köszönhetően a nagy detektorfelületnek és érzékelési térszögnek.

Az SDD a 2000-es években kezdett elterjedni. Napjainkban már $5 - 10 \text{ mm}^2$ felületű, $\Delta E \sim 130 \text{ eV}$ energia felbontású (a Mn K_α 5899 eV-os vonalán 2,2%) és 10^6 cps sebességű SDD is kapható.

Szcintillációs detektor

Számos olyan anyag létezik, amelyik röntgen vagy gamma fotonok gerjesztő hatására látható fényt bocsát ki (szcintilláció). A tiszta anyagokban ez meglehetősen kis hatásfokú folyamat, ezért a detektorokban használt anyagokat szennyeznek, ami növeli a szcintilláció hatásfokát. A szcintillációs detektorok anyagául leggyakrabban NaI vagy KI kristályt használnak, amelyet Tl atomokkal szennyeznek. A röntgen vagy gamma fotonok hatására az energiával arányos számú, a látható tartományba (kék) eső foton keletkezik. A szcintillátor kristály fényvezetőn keresztül fotosokszorozó (photomultiplier tube = PMT) eszközhöz csatlakozik (2.21. ábra).



2.21. ábra. A szcintillációs detektor és fotosokszorozó szerkezete

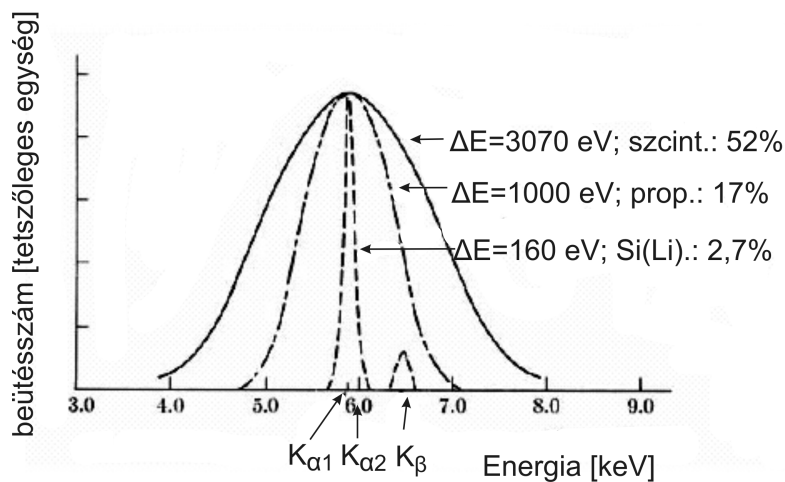
A PMT a látható tartományba eső fotonokat nagy hatásfokkal képes feldolgozni. A szcintillátorból kilépő fotonok fotoeffektus révén elektronokat váltanak ki a PMT elektródájából (dinóda). Ezeket az elektronokat elektromos tér gyorsítja, amelyek további dinódákba ütköznek, és így sokszorozódik az elektronok száma. A sokszorozódási faktor $10^4 - 10^5$ nagyságú is lehet. A dinóda sor végén a kiváltott nagyszámú elektron száma arányos a PMT -be belépő fotonok számával, végső soron tehát a szcintillátorba belépő röntgen (gamma) foton energiájával. A szcintillációs detektor esetén az Fano-faktor értéke: $F \cong 1$. A soklépéses átalakulás miatt az energia felbontás rosszabb,

mint a gáztöltésű-, vagy a felvezető detektorok esetén. Az energia felbontás 5-10 keV energiájú röntgen fotonok esetén, akár

$$\frac{\Delta E}{E_o} \approx 50 - 60\%$$

is lehet.

A 2.22. ábra azt mutatja, hogy a $Mn K_\alpha$ vonalának $E = 5,9 \text{ keV}$ energiájú vonalát a különböző detektorok hogyan mérik.



2.22. ábra. A $Mn K_\alpha$ vonalának detektálása háromféle detektorral

A legjobb felbontású a $Si(Li)$ detektor, amellyel a K_β vonal is felbontható. Rosszabb a proporcionális számláló felbontása, ahol a K_β vonal helyén legfeljebb kis váll látható. A szcintillációs számláló egyáltalán nem képes a K_α és a K_β vonalak felbontására.

2.4.4. Jelfeldolgozás

Mivel az energia diszperzív detektorok minden esetben sokcsatornás analízátorokhoz kapcsolódnak, ezért néhány szót ejtünk ezekről az eszközökről is.

Sokcsatornás analízátor

A detektorok (és az utánuk kapcsolt elektronika) által szolgáltatott impulzusok nagysága arányos a bejövő fotonok, részecskék energiájával. Azt az

eszközt, amely a bejövő impulzusokat nagyság szerint válogatja, sokcsatornás analizátornak (multi-channel analyzer = *MCA*) nevezzük. A *MCA* lényegében hisztogramot előállító eszköz. A bejövő analóg jelet digitális jellé alakítja, majd a jel amplitúdójának megfelelő csatornában eggyel megnöveli a beérkezett impulzusok számát. Az analizátort jellemzi a csatornák száma, és egy-egy csatorna szélessége. Az n . csatornába az $E_{n-1} + \Delta E$ nagyságú impulzus kerül. A spektrumok ábrázolása során a vízszintes tengelyen az energia helyett gyakran a csatornaszám szerepel. A függőleges tengelyen az adott szélességű csatornába begyűjtött jelek száma látható.

2.4.5. Képképző detektorok

A röntgen fotonok $2D$ detektálására korábban az ezüst-halogenid (pl. *AgBr*) bevonatú fotofilmet használták *off-line* detektálásra, valamint a cinkszulfiddal (*ZnS Ni*-el keverve) bevont felület fluoreszcens tulajdonságát az *on-line* megfigyelésre, amely zöld fényt ad, ha röntgen foton éri.

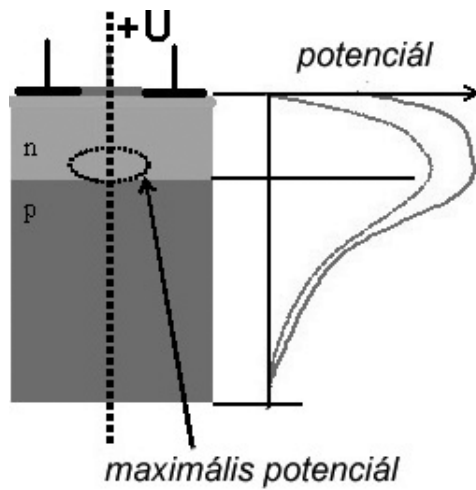
CCD detektor

Az 1970-es években kezdték fejleszteni a Bell Laboratóriumban a töltéscsatolt eszközöket (charge coupled device = *CCD*), amelyek azóta a fotózásban, csillagászatban, és a nagyenergiájú fotonok (röntgen, gamma) $2D$ rögzítésében is jelentős szerepet kaptak. Willard Boyle és George E. Smith, a *CCD* eszköz megalkotásáért, 2009-ben fizikai Nobel-díjban részesült.

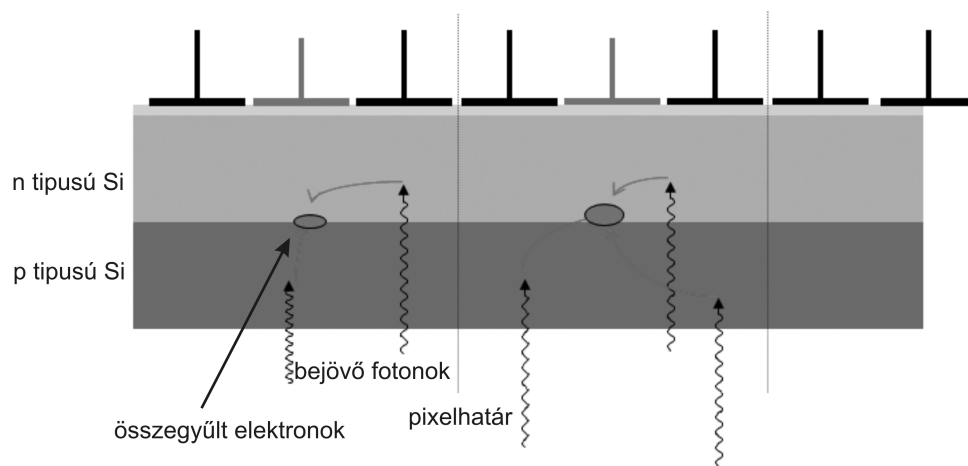
A *CCD* detektor lényegében nagyszámú egymás mellé helyezett, összekapcsolt *MOSFET* elemből áll. Egy-egy pixelt három kapu (*gate*) elektróda alkotja, úgy ahogyan azt a 2.23. ábra mutatja.

A pixel egy p és egy n típusú *Si* rétegből áll, amelyet záróirányba kapcsolunk. Ilyenkor a két réteg határfelületén kiürített zóna alakul ki. Az n típusú rétegtől vékony *SiO₂* réteg szigeteli el a felületen elhelyezett három elektródát. A képképző fázisban a középső elektróda pozitív feszültsége a legnagyobb, ezért alatta az elektronok számára potenciálgödör (csapda) alakul ki (2.23. ábra). A felületen belépő fotonok elektron-lyuk párokat hoznak létre. Az elektródákra kapcsolt pozitív feszültség hatására a lyukak eltávolodnak az elektródáktól, az elektronok azonban a középső elektróda alatti potenciálgödörben összegyűlnek. Az exponálás alatt (ez a képképző fázis) a pixelbe jutó összes foton által keltett elektron összegyűlik. A képképző többi pixeljében is azonos folyamat játszódik le. Ezt mutatja a 2.24. ábra

Ezt követi a kiolvasási ciklus. Ebben a ciklusban az egymás melletti elektródák feszültsége úgy változik, hogy a pixeleként összegyűjtött töltések lépésről lépésre a pixelsor vége felé haladnak. A sor végén a kiolvasó elekt-



2.23. ábra. A CCD kamera egy pixeljének felépítése



2.24. ábra. A CCD kamera működése

róda minden lépésben az adott sor egy-egy pixele által összegyűjtött töltést kiolvassa. A kiolvasó elektródákhoz kapcsolt elektronika állítja össze a $2D$ képet.

A CCD detektort a röntgen fotonok detektálásra közvetlenül is lehet használni. A γ fotonok detektálásra általában szcintillátor után kapcsolják a CCD detektort. Ilyenkor nagyobb hatásfokkal és jobb helyfelbontással detektálhatók a γ fotonok. Az egy Si lapra (wafer) telepített legnagyobb CCD detektor felülete 2008-ban (15×15) cm volt.

Imaging plate

A film-detektorok helyettesítésére az 1980-as évektől kezdve használják az un. imaging plate $2D$ detektorokat a röntgen krisztallográfiában és az elektron mikroszkópiában. Az imaging plate kb. $0,5$ mm vastag, hajlítható poliészter lemezre felvitt fényérzékeny réteg. A fényérzékelő anyag $BaBrF : Eu^{2+}$ szemcsékből áll, amely megfelelő rögzítő anyaggal van keverve, és amelyet vékony poliészter réteg véd. A felvitt réteg kb. 150 μm vastag. A kép expozíciója során latens kép keletkezik, amelynek mechanizmusa a következő. A röntgen foton, vagy a töltött részecske tovább ionizálja az Eu^{2+} iont, és így Eu^{3+} lesz belőle. Ennek során egy elektron a vezetési sávba kerül, majd befogódik egy bromid vakancián, F centrumot képezve. Az expozíciós idő néhány perc, ami függ a bejövő nyaláb fajtájától, energiájától és intenzitásától. Adott helyen (azaz egy pixelben) az F centrumok száma arányos a bejövő jel lokális intenzitásával.

Az expozíciót a kiolvasás követi. Jól fókuszált, kb. 100 μm átmérőjű $He-Ne$ lézer vörös nyalábjával (633 nm) pásztázzuk végig a lemez felületét. Ennek hatására az F centrumokból felszabadított elektronok az Eu^{3+} ionokat visszaalakítják Eu^{2+} ionokká, miközben kék fényű fotonokat bocsátanak ki. Egy olyan optikai rendszer, amely a lézer nyalábbal együtt pásztázza a felületet, összegyűjti a kiváltott fotonokat, majd a kapott jelet egy fotomultiplier felerősíti, és digitalizálás után a kapott adatokat a számítógép $2D$ képpé konvertálja. A több mint 1 millió pixel kiolvasása néhány percet vesz igénybe. A kiolvasás után fehér fénnel homogenizáljuk a rendszert, vagyis alapállapotba hozzuk. Ezt követően a lemez ismételt expozícióra kész.

A kép kiolvasás nélkül is hosszú ideig megőrződik. A kép eltűnésének felezési ideje kb. 10 óra. A felbontás kb. (150×150) μm .

A fenti leírásból kitűnik, hogy az imaging plate a fotólemez kiváltására alkalmas eszköz, és használata is hasonló. Előnye, hogy az adatok viszonylag egyszerű módon, digitális formában kerülnek a számítógépbe. Ma még sokkal nagyobb lemezeket tudnak készíteni, mint amekkora a CCD detektorok felülete.

3. fejezet

Diffrakciós módszerek

A diffrakciós kísérleti módszerek az anyagszerkezet meghatározásának alapvető módszerei. A diffrakciós módszerek lényege, hogy a vizsgálandó anyagra annak szerkezeti periódusosságát jellemző állandónál (pl. rácsállandó) kisebb hullámhosszúságú hullámot bocsátunk, és a mintán való áthaladás után detektáljuk az átjutó nyaláb Fraunhofer-interferencia képét. A diffrakció során kialakuló kép a nyaláb elhajlásának (diffrakció), és az elhajlással szorosan összefüggő interferenciának az eredménye. A rácsállandók általában a $(0,4 - 0,8) \text{ nm}$ tartományban vannak, ezért a szerkezetvizsgálatban ennél kisebb hullámhosszúságú hullámokat használunk. A gyakorlatban alkalmazott hullámok röntgen, elektron és neutron hullámok, és a hullámhosszak: $\lambda \leq 0,2 \text{ nm}$.

Az elhajlás mechanizmusa csak formailag hasonló a fénynek például résen történő diffrakciójára, amely a Huygens-modell alapján magyarázható. A röntgen-, elektron- és neutron hullámok elhajlása valójában szórásról alapozik, ami a vizsgálandó minta és a hullámok kölcsönhatásának eredménye. A szórás mechanizmusa a háromféle hullám esetében más és más (röntgen esetében ezt a mechanizmust például a Rayleigh-szórás írja le), és a szórás intenzitásának még szögfüggése is lehet. Ugyanakkor, ha első közelítésben eltekintünk ettől a szögfüggéstől, és a konkrét szórási mechanizmustól, akkor a háromféle hullám szórásának, és az azt követő interferenciának a leírása azonos lesz, és ezért közös elmélettel tárgyalható. Az összetettebb dinamikus elméletek már figyelembe veszik a hullám és az anyag kölcsönhatását, és a konkrét szórási mechanizmusokat is.

A szórások egyszerű elméletét kinematikus elméletnek nevezik. Az alábbiakban a kinematikus elmélet alapján bemutatjuk a röntgen-, neutron- és elektron diffrakció legfontosabb tulajdonságait. A kinematikus elmélet közelítő feltevései a következők:

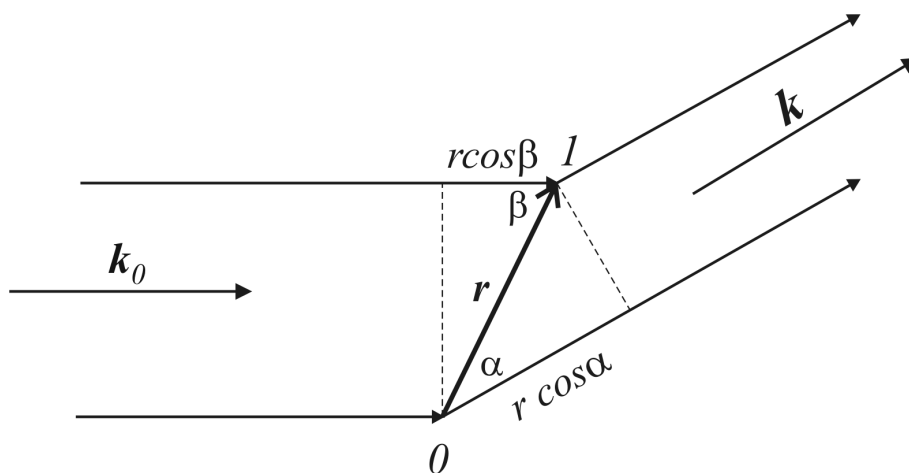
- A szórás rugalmas, abban az értelemben, hogy a szóródás során a hullám energiája nem változik, vagyis a λ hullámhossz a folyamat alatt változatlan.
- A szórás koherens. Ez azt jelenti, hogy valamennyi szórócentrumon azonos módon zajlik a szórás folyamata (tehát például a bejövő és kimenő hullám közötti fáziskülönbség minden szórócentrumban azonos).
- A szórás gyenge, aminek két következménye van. Az egyik, hogy a minta vastagsága mentén nem kell figyelembe venni a bejövő nyaláb intenzitásának változását. A másik következmény az, hogy csak egyszeres szórásokkal kell számolni.

3.1. A kinematikus elmélet geometriai alapjai

Az \mathbf{x} irányban haladó síkhullám leírható az alábbi függvénnyel:

$$A(\mathbf{k}_o) = a_o e^{i(\omega t - \mathbf{k}_o \mathbf{x} + \delta_o)}.$$

ahol $\mathbf{k}_o = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{e}$, $\omega = \frac{2\pi}{T}$, δ_o a kezdőfázis.



3.1. ábra. Szórás két szórócentrumól

Egyelőre tekintsünk két szórócentrumot (3.1. ábra). A hullám a 0. és 1. szórócentrumon szóródik, és most nem vizsgáljuk, hogy a szórásnak milyen a mechanizmusa. A szóródás minden irányban történik, és azt vizsgáljuk, hogy a mintától távol (matematikailag a végtelenben), a szög függvényében milyen interferencia kép alakul ki. Ez azt jelenti, hogy a 0. és az 1. szórócentrumról

a \mathbf{k} irányba induló párhuzamos nyalábok interferenciáját kell tekinteni. Az optikai analógia alapján ezt nevezzük Fraunhofer-diffrakciónak.

A kimenő hullám hullámszám vektora \mathbf{k} . A \mathbf{k} által megszabott irányban a két kimenő hullám geometriai helyzetéből adódó fáziskülönbsége:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(r \cos \beta - r \cos \alpha) = \mathbf{k}_o \mathbf{r} - \mathbf{k} \mathbf{r} = -\Delta \mathbf{k} \mathbf{r}; \quad .$$

ahol

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_o.$$

Ha a 0 . szórócentrumról érkező nyalábot tekintjük referenciának, akkor az 1 . centrumból a \mathbf{k} irányba haladó hullám leírható az alábbi módon:

$$A(\mathbf{k}) = a_o e^{i(\omega t - \mathbf{k}_o \mathbf{x} + \delta_o + \delta_1 + \delta)} = A_o e^{i\delta} = A_o e^{-i\Delta \mathbf{k} \mathbf{r}}. \quad (3.1)$$

A (3.1) kifejezésben δ_o a kezdőfázis, δ_1 az atomokon történő szórás során bekövetkező fázistolás, δ pedig az atomok geometria elrendeződéséből eredő fázis. Itt A_o -ban benne foglaltatik az időfüggés, és a referencia hullám δ_o a és δ_1 fázistolása is, hiszen az minden szórócentrumra azonos. Ezt a rugalmas és koherens szórás feltétele biztosítja. Ami különböző, az csak a szórócentrumnak a referencia szórócentrumhoz képesti helye, és az ebből eredő δ fáziskülönbség. Ezt emeltük ki a fenti összefüggésben, és minthogy A_o az egész folyamat során nem változik, ezért, hogy ne kelljen minden esetben leírni, az elméleti megfontolások során gyakran az $A_o = 1$ egyszerűsítéssel élünk.

Ha több szórócentrum van, akkor valamennyiből érkező amplitúdót össze kell adni. Ha diszkrét szórócentrumaink vannak, akkor ez az összeg diszkrét tagok összeadása lesz, ha azonban folytonos (kvázifolytonos) közeg szórását vizsgáljuk, akkor az összeg integrálba megy át. A \mathbf{k} irányban az interferencia eredményeként kialakuló amplitúdó:

$$A(\mathbf{k}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\Delta \mathbf{k} \mathbf{r}} d^3 r. \quad (3.2)$$

Az integrált a szóró közeg megvilágított V térfogára kell elvégezni, $\rho(\mathbf{r})$ pedig az \mathbf{r} vektortól függő szórócentrum sűrűség. Matematikailag ez a kifejezés Fourier-transzformáció.

Méréseinkben nem a rezgés amplitúdóját, hanem az intenzitását mérjük.

$$I = |A(\mathbf{k})|^2 = A^*(\mathbf{k}) A(\mathbf{k}) = \int_V \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') e^{i\Delta \mathbf{k} \mathbf{r}} e^{-i\Delta \mathbf{k} \mathbf{r}'} d^3 r d^3 r'. \quad (3.3)$$

Itt természetesen mindkét integrált ugyanarra a térfogatra kell elvégezni, a vesszős jelölés csak az azonosíthatóságot segíti.

Folyadékok és amorf anyagok esetén hasznos alakra jutunk a következő átalakítással. Az \mathbf{r}' az \mathbf{u} új változó bevezetésével így írható:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u}, \quad d^3r' = d^3u,$$

$$I = |A(\mathbf{k})|^2 = \int_{\mathbb{V}} \int_{\mathbb{V}'} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{u}} d^3r d^3u. \quad (3.4)$$

Bevezetve a $P(\mathbf{u})$ un. autokorrelációs függvényt:

$$P(\mathbf{u}) = \int_{\mathbb{V}} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) d^3r d^3u, \quad (3.5)$$

és beírva az intenzitás a (3.4) kifejezésébe, azt kapjuk, hogy

$$I = \int_{\mathbb{V}} P(\mathbf{u}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{u}} d^3u. \quad (3.6)$$

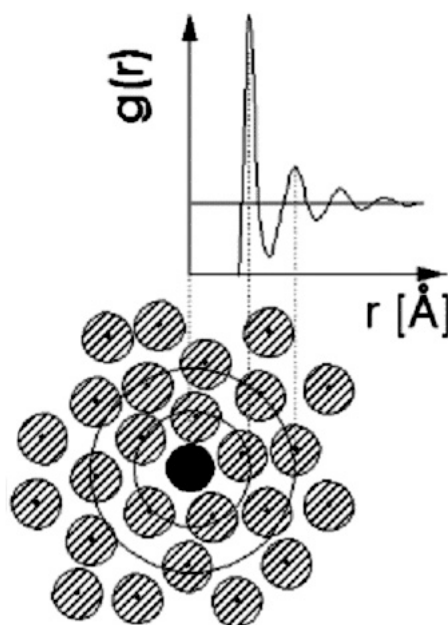
Az intenzitás (3.6) kifejezéséből látszik, hogy a mérhető intenzitás az autokorrelációs függvény Fourier-transzformáltja. A mért intenzitás görbéből inverz Fourier-transzformációval a $P(\mathbf{u})$ autokorrelációs függvény megkapható. Amorf anyagok, folyadékok esetén ez a maximális direkt információ, ami kinyerhető egy mérésből. Izotrop esetben elegendő az autokorrelációs függvény egy dimenziós vetületét használni, amit $g(r)$ radiális eloszlásfüggvénynek nevezünk.

Az igen ritka, gázszerű anyag esetétől eltekintve minden valódi kondenzált rendszerben tisztán geometriai okból is az atomok eloszlása nem lehet homogén, strukturálatlan. A radiális eloszlásfüggvény megmutatja az első, második stb. szomszédok legvalószínűbb távolságait (3.2. ábra).

3.2. Leírás kristályrác esetén

Periodikus szerkezetek esetén a diffrakciós képből a fentieknél több információ nyerhető. Ezzel foglalkozunk az alábbiakban.

A kristályrác celláját meghatározó rácsvektorok legyenek: $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. A bázisvektorok paralelepipedont határoznak meg, amelynek a rácsvektornyi többszörös eltolásával az egész rács felépíthető. A bázisvektorok választása



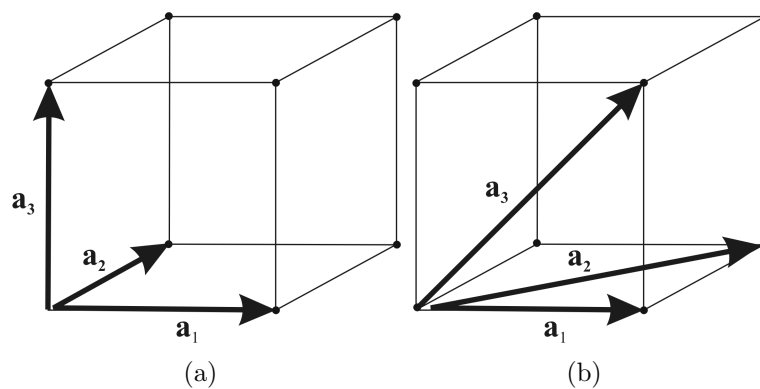
3.2. ábra. A radiális eloszlásfüggvény amorf anyag esetén

nem egyértelmű, ahogyan azt a 3.3. ábra mutatja. Egy rács esetén többféleképpen meghatározható az a cella is, amely a rács építőelemének tekinthető. A minimális térfogatú cellát elemi cellának nevezzük (ilyen is több lehet). Az elemi cellában levő rácspontok száma egy. A cella egy pontját az $\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$ vektor adja meg ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$). Ha elemi rácsvektorokat használunk, akkor x, y, z egész számokkal a rácspontokat kapjuk. Nem elemi rácsvektorok esetén x, y, z nem feltétlenül egész számok.

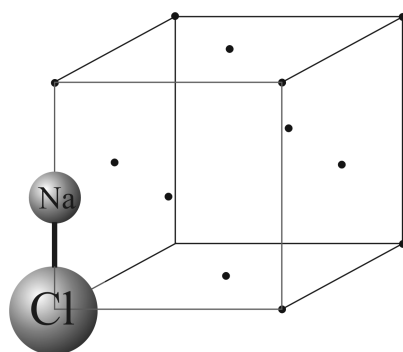
Kristályszerkezetet akkor kapunk, ha a rácspontokhoz bázist rendelünk! A bázis a rácspontokban elhelyezkedő atomok összessége. A legegyszerűbb kristályokban a rácspontokban egyetlen atom van (tehát a bázis egy atomból áll). Ilyen például egyes tiszta fémek kristályszerkezete (Al , Au , Cu stb.).

Sokszor nem elemi cellát használunk, hanem olyan cellákat, amelyek szemléletesebbek, és jobban tükrözik a kristály szimmetriáit. A Bravais-cellák ilyenek, ezek tehát általában nem elemi cellák. Például a konyhasó ($NaCl$) Bravais-cellája felületen centrált köbös (face centred cubic = fcc), a bázis egy Na és egy Cl atomból áll, ahol a nagyobb Cl atom ül a rácspontban. Ezt láthatjuk a 3.4. ábrán. Szerves anyagok esetében (pl. fehérjék) a bázis akár több ezer atomból is állhat.

A kristályrács síkjait (h, k, l) számhármassokkal ún. Miller-indexekkel jellemezzük. Ezeket a számokat a kristálysík és a bázisvektorok metszéspont-



3.3. ábra. Lehetséges bázisvektor választás köbös kristály esetén



3.4. ábra. A konyhasó (NaCl) fcc rácsában ülő bázis

jaiból származtatjuk. A metszéspontokat először rácsállandó egységekben fejezzük ki (pl. 1, 2, 4). Ezekből a számokból a Miller-indexeket úgy képezzük, hogy vesszük a számok reciprokát (1, 1/2, 1/4), majd képezzük azokat a legkisebb egész számokat, amelyek arányai megegyeznek a reciprokok arányaival (4, 2, 1).

Másik vektorteret is hozzárendelhetünk a rácshoz, amelynek bázisvektorai:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}. \quad (3.7)$$

Ez a reciprokrács. Könnyen belátható, hogy

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (3.8)$$

ahol δ_{ij} a Kronecker-szimbólum. Tehát $\mathbf{g} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ egy reciprokrács vektor, melynek dimenziója 1/hosszúság. A reciprokrács pontjait a h, k, l egész számok határozzák meg.

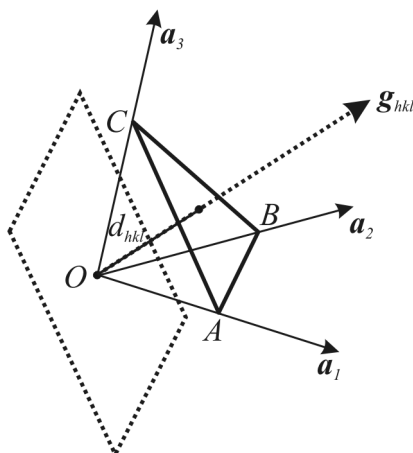
Minden kristályhoz tehát két vektorteret rendelünk: a kristályrácstól és a reciprokrácstól. A két rács közötti kapcsolatot a fenti definíciós egyenletek adják meg. Ha forgatjuk a rácstól, vele forog a reciprokrács is. A kristályrács a valódi térben írja le a rácstól, a reciprokrács pedig az un. Fourier-térben. A hullámvektorokat mindig a Fourier-térben ábrázoljuk. Látni fogjuk, a Fourier-térben a \mathbf{g} vektoroknak különös jelentőségük van, hiszen meghatározzák azokat az irányokat, ahol a diffrakciós kísérletek során intenzitás maximumokat kapunk.

Mint láttuk, a h, k, l egész számok (Miller-indexek) egy-egy rácssík sereget határoznak meg, ez a (hkl) síksereg. Ha ugyanazt a hkl számhármast használjuk a reciprokrács vektor felírásakor, akkor a $\mathbf{g}(hkl)$ reciprokrács vektor merőleges lesz a (hkl) síkra. A (hkl) síksereg szomszédos síkjainak távolsága pedig:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{g}|}. \quad (3.9)$$

Könnyű belátni a h, k, l számhármással jellemzett \mathbf{g} vektor merőlegességét a (hkl) síkra. Ehhez elegendő belátni, hogy \mathbf{g} a sík két nem egy egyenesbe eső (nem kollineáris) vektorára merőleges. A 3.5. ábrán látszik, és a Miller-indexek konstrukciójából következik, hogy az $(1/k)\mathbf{a}_2 - (1/h)\mathbf{a}_1$ vektor a (hkl) síkban fekszik.

Az ábrán ez az \overrightarrow{AB} vektor. A reciprokrács bázisvektorok tulajdonságainak felhasználásával pedig könnyen látható, hogy az $\overrightarrow{AB} \cdot \mathbf{g}_{hkl}$ skalárszorzat nulla:

3.5. ábra. Segédábra: a \mathbf{g}_{hkl} vektor merőleges a (hkl) síkra

$$\left(\frac{1}{k}\mathbf{a}_2 - \frac{1}{h}\mathbf{a}_1\right)(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) = -2\pi + 2\pi = 0.$$

Hasonló módon belátható, hogy az \overrightarrow{AC} vektor is merőleges a \mathbf{g}_{hkl} vektorra. Ebből már következik, hogy a \mathbf{g}_{hkl} vektor a (hkl) sík mindegyik vektorára merőleges, vagyis merőleges az egész síkra.

Most belátjuk a második állítást is. Az \overrightarrow{OA} vektornak a sík $\frac{\mathbf{g}_{hkl}}{|\mathbf{g}_{hkl}|}$ normálisára vett vetülete éppen a síktávolságot adja, tehát

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

A reciprokrács konstrukciója olyan, hogy a h , k , l számok nemcsak azokat a síkokat határozzák meg, amelyeken atomok helyezkednek el, hanem a közöttük lévő felező-, harmadoló- stb. síkokat is. Hiszen, ha \mathbf{g} vektor reciprokrács vektor, akkor $n\mathbf{g}$ is az, ahol n egész szám. Az $n\mathbf{g}$ vektor által jellemzett síksereg párhuzamos a \mathbf{g} -vektorral jellemzett síksereggel, de a síkok egymástól való távolsága: d_{hkl}/n .

3.2.1. Bragg-feltétel

Visszatérünk a (3.2) kifejezéshez és tovább vizsgáljuk a mintánk pontjaiból érkező diffrakciós hullám

$$A(\mathbf{k}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r. \quad (3.10)$$

amplitúdóját. Ha ideális (végtelen nagy) rácsunk van, akkor $\rho(\mathbf{r})$ periodikus függvény a három dimenziós térben, és a szilárdtestfizikából már jól ismerjük, hogy az ilyen függvények Fourier-sorba fejthetők a reciprokrács vektorok szerint. Tehát

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_g \rho_g e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}. \quad (3.11)$$

Helyettesítsük be a (3.10) kifejezésbe a (3.11) sorfejtést, majd cseréljük fel az összegzést és az integrálást:

$$A(\mathbf{k}) = \int_V \sum_g \rho_g e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r = \sum_g \int_V \rho_g e^{-i(\Delta\mathbf{k}-\mathbf{g})\mathbf{r}} d^3r = \sum_g \rho_g \int_V e^{-i(\Delta\mathbf{k}-\mathbf{g})\mathbf{r}} d^3r. \quad (3.12)$$

Az integrálból a ρ_g Fourier-együtthatók kiemelhetők, hiszen függetlenek az integrálási változótól. A (3.12) kifejezés utolsó integráljáról belátható, hogy értéke 0, kivéve akkor, amikor

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}. \quad (3.13)$$

A (3.13) kifejezés a Bragg-feltétel. A Bragg-feltétel tehát megadja azokat a \mathbf{k} irányokat, ahol 0-tól különböző intenzitású diffraktált nyalábot kapunk. A (3.12) kifejezésből az is látszik, hogy a Bragg-feltétel teljesülése esetén az integrál értéke éppen a V térfogat. Az integrál tehát így írható:

$$\int_V e^{-i(\Delta\mathbf{k}-\mathbf{g})\mathbf{r}} d^3r = V\delta_{\Delta\mathbf{k},\mathbf{g}}. \quad (3.14)$$

A diffraktált nyaláb amplitúdója pedig:

$$A(\mathbf{k}) = V \sum_g \delta_{\Delta\mathbf{k},\mathbf{g}} \rho_g. \quad (3.15)$$

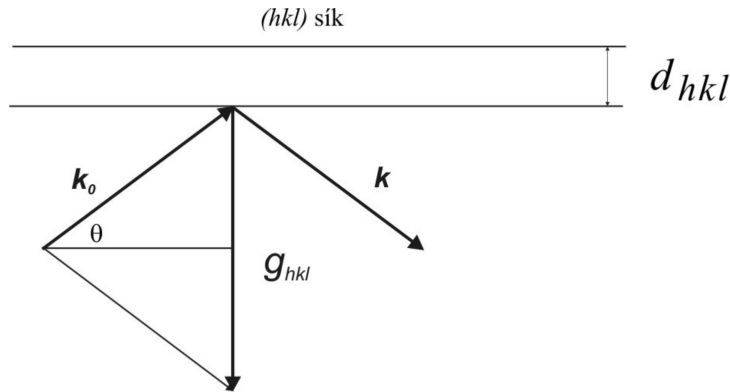
Itt két megjegyzés kívánkozik. Az egyik az, hogy a (3.11) sorfejtés elvileg csak végtelen nagy rács esetén igaz. Innen következik, hogy a (3.12) kifejezés utolsó integráljának értéke is csak ilyen feltétellel 0 minden irányban, kivéve a Bragg-feltétel által megadott irányokat. A rács V térfoga ilyenkor végtelen nagy, tehát az integrál tulajdonképpen a Dirac-delta függvény egy formája. Ez az ideális eset. A második megjegyzés pedig úgy szól, hogy a tapasztalatok szerint a gyakorlatban már néhány mikrométer nagyságú kristályok esetén is szűk és nagy intenzitású diffraktált nyalábot kapunk, tehát jó közelítéssel teljesülnek az ideálishoz közeli feltételek. Ilyenkor indokolt a 3.15. kifejezésben a kristály térfogatát szerepeltetni.

A Bragg-feltétel egy másik alakja is szerepelni szokott a könyvekben, nevezetesen a

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.16)$$

alak, ahol n egész szám. A (3.16) alak részletes levezetésétől itt eltekintünk. A levezetés egyébként azon alapszik, hogy a (hkl) Miller-indexekkel jellemzett, atomokat tartalmazó rács-síkokról (mint tükrökről) visszaverődnek a hullámok. Ha a szomszédos síkokról visszaverődő nyalábok útkülönbsége a hullámhossz egész szám-szorosa, akkor az interferencia szabályai szerint erősítés következik be. Ezeknek az irányoknak megfelelő szögeket éppen a (3.16) feltétel adja meg.

Most megmutatjuk, hogy a (3.16) kifejezés benne foglaltatik a (3.13) formulával megadott Bragg-feltételben. Ehhez segítséget nyújt a 3.6. ábra.



3.6. ábra. Ábra a Bragg-feltétel vizsgálatához

Az ábrán látszik, hogy

$$\sin \theta = \frac{|g_{hkl}|}{2|\mathbf{k}_o|}.$$

Ebbe a kifejezésbe behelyettesítve az alábbi összefüggéseket:

$$|g_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}; \quad \mathbf{k}_o = \frac{2\pi}{\lambda},$$

azt kapjuk, hogy $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$. Továbbá tudjuk azt, hogy a reciprokrács konstrukciója olyan, hogy a tényleges, atomokat is tartalmazó síkokon felül a közöttük fekvő felező, harmadoló stb. síkoknak is van megfelelő reciprokrács pontja (tehát hozzájuk tartozó reciprokrács vektor is). Felírhatjuk tehát, hogy:

$$d_{hkl} = nd_{h'k'l'}, \quad (3.17)$$

ahol a vesszős indexek a köztes síkokat jelölik. Ha most ezekre a vesszős Miller-indexekkel jellemzett síkokra végezzük el a fenti levezetést, akkor azt kapjuk, hogy $2d_{h'k'l'} \sin \theta = \lambda$. Ha most a (3.17) összefüggés segítségével az atomokat is tartalmazó síkok távolságára térünk vissza, akkor megkapjuk a Bragg-feltétel szokásos alakját:

$$2d \sin \theta = n\lambda.$$

A 3.6. ábráról látszik, hogy a θ szög a \mathbf{k}_o vektor és a (hkl) sík hajlásszöge, valamint a \mathbf{k} és \mathbf{k}_o vektorok közötti szög fele.

A 3.6. ábráról egyébként az is látszik, hogy a \mathbf{g} vektor abszolút értéke a \mathbf{k} és \mathbf{k}_o közötti szög felével kifejezve:

$$|\mathbf{g}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \quad (3.18)$$

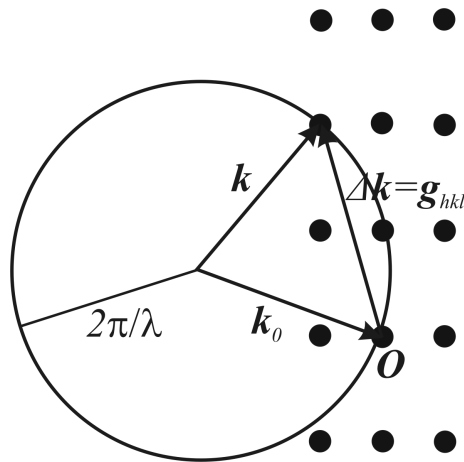
Ezt az összefüggést a későbbiekben használni fogjuk.

A Bragg-feltétel (3.16) alakjához kívánkozik még egy megjegyzés. Mivel $\sin \theta \leq 1$, ezért (3.16)-ból $\lambda \leq 2d_{hkl}$ következik. A hullámhossznak tehát a felbontandó rácstávolság nagyságrendjébe kell esnie, máskülönben nem következik be az erősítő interferencia. Mivel a ráczállandók általában a $(0, 2 - 0, 6)$ nm tartományba esnek, ezért a nagyságrendileg 0,1 nm hullámhossúságú hullámok lesznek megfelelőek a felbontásukra. Látható fénnel, vagy akár annál rövidebb hullámhosszú ultraibolya fénnel a kristályrác szerkezetéről nem kapunk diffrakciót.

3.2.2. Az Ewald szerkesztés

A $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}$ Bragg - feltétel geometriai ábrázolása az Ewald-szerkesztés. Az Ewald-szerkesztés menete a következő. A reciprokrács kezdőpontjába irányítsuk a $|\mathbf{k}_o| = \frac{2\pi}{\lambda}$ vektort, és ezzel a sugárral rajzoljunk gömböt, ahogyan a 3.7. ábrán látszik. A rugalmas szórás $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_o|$ feltétele miatt a lehetséges \mathbf{k} vektorok a gömb sugarai. A Bragg-feltétel teljesülése azt jelenti, hogy olyan \mathbf{k} irányokban mérünk nagy intenzitású szórt nyalábot, ahol $\Delta\mathbf{k}$ éppen megegyezik egy reciprokrács vektorral, azaz ilyenkor egy reciprokrács pont rajta fekszik az Ewald-gömb felszínén.

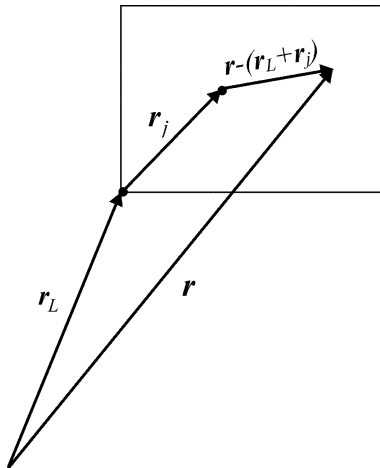
Az ábráról látszik, hogy általában nem biztos, hogy ez a feltétel teljesül, hiszen ez a reciprokrács (tehát a valós rács) helyzetétől függ. A különböző vizsgálati módszereknek éppen az a lényegük, hogy biztosítsák a Bragg-feltétel teljesülését.



3.7. ábra. Az Ewald-szerkesztés

3.2.3. Az amplitúdó felbontása

Abból a célból, hogy fizikailag könnyen értelmezhető kifejezéseket kapjunk, ismét visszatérünk a diffraktált nyaláb amplitúdójához, és a 3.10. integrált felbontjuk összetevőkre. A 3.8. ábra mutatja, hogy a felbontást hogyan végezzük. A kristályt felbontjuk cellákra, a cellákat pedig a hozzájuk tartozó bázisokra, a bázisokat atomokra. Az \mathbf{r}_L és az \mathbf{r} vektorokat rácspontból indítjuk. \mathbf{r}_j a bázis j . atomjának középpontjába mutat.



3.8. ábra. Segédábra az integrál felbontásához

A ρ -ról korábban azt mondtuk, hogy a szórócentrumok sűrűsége. Észrevehetjük azt, hogy egy atom szóróképessége (bármilyen legyen is a szórás

mechanizmusa) független az atom helyzetétől és kizárólag a középponttól mért távolságnak a függvénye, azaz

$$\rho_j(\mathbf{r}) = \rho_j(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)). \quad (3.19)$$

A most bevezetett jelölésekkel átírhatjuk a (3.10) amplitudót a következő módon:

$$A_{\mathbf{g}} = \int_{\mathbb{V}} \rho_j(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)) e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j))} e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)} d^3r. \quad (3.20)$$

A fenti kifejezésben már figyelembe vettük a $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}$ Bragg-feltételt is. Végezzük el ezeketán az integrált lépésenként, mégpedig a 3.8. ábra szerinti felbontásban. Tehát, integráljunk először egy atomra, majd adjuk össze egy cellában lévő atomokra a szóró hatást (j az összegző index), és a végén adjuk össze az összes cella hatását (L az összegző index). Matematikai formában ez a következőt jelenti:

$$A_{\mathbf{g}} = \sum_L \sum_j \int_{\mathbb{V}} \rho_j(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)) e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j))} e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)} d^3r. \quad (3.21)$$

Észrevehetjük, hogy az integrálban a második exponenciális tényező nem függ az integrálási változótól, tehát kiemelhető az integráljel mögül:

$$A_{\mathbf{g}} = \sum_L \sum_j e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)} \int_{\mathbb{V}} \rho_j(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)) e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j))} d^3r. \quad (3.22)$$

A megmaradt integrál ezek után a következő alakú:

$$f_j = \int_{\mathbb{V}} \rho_j(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)) e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j))} d^3r. \quad (3.23)$$

Bevezetve az $\mathbf{r}_e = \mathbf{r} - (\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)$ új változót a (3.23) integrál úgy írható:

$$f_j = \int_{\mathbb{V}} \rho_j(\mathbf{r}_e) e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}_e} d^3r_e. \quad (3.24)$$

Az integrálási változó e indexe akár el is hagyható, hiszen mindegy, hogy milyen betűvel jelöljük az integrálási változót. Az integrálást elvileg a minta

megvilágított V térfogatára kell elvégezni, de minthogy egy atom méretéhez képest a V térfogat sok nagyságrenddel nagyobb, ezért ha elméleti számolást végzünk, akkor az integrál az egész térre vehető:

$$f_j = \int_V \rho_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}} d^3r. \quad (3.25)$$

Az így kapott kifejezés egy atom szóróképességét jellemzi, és *atomi formafaktornak* nevezzük.

Ahhoz, hogy a diffraktált nyaláb amplitúdóját kiszámoljuk még két összegzést kell elvégeznünk, hiszen

$$A_{\mathbf{g}} = \sum_L \sum_j f_j e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r}_L + \mathbf{r}_j)} = \sum_L e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}_L} \sum_j f_j e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}_j}. \quad (3.26)$$

A második összeg a cellában lévő összes atom szóróképességét adja:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}_j}. \quad (3.27)$$

A (3.27) összeg neve: *szerkezeti tényező*. Ha elemi cellát használunk, akkor a cellában csak egyetlen rácspont van, ezért akkor ez a bázis szerkezeti tényezője.

Az első összegben ideális rács esetén:

$$\mathbf{g}\mathbf{r}_L = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3k)(x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3) = 2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi n, \quad (3.28)$$

ahol kihasználtuk a (3.8) összefüggést. A (3.28) kifejezésben n egész szám, hiszen a (hkl) Miller-indexek egész számok, x , y , z pedig azért egészek, mert \mathbf{r}_L cella kezdőpontjába mutat. Az összegzés értéke tehát:

$$\sum_L e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}_L} = \sum_L e^{-i2\pi n} = \sum_L 1 = N, \quad (3.29)$$

ahol az összegzést a rács összes cellájára kell elvégezni, tehát N a rácsban szereplő cellák száma.

Azt kaptuk tehát, hogy a diffraktált nyaláb amplitúdója:

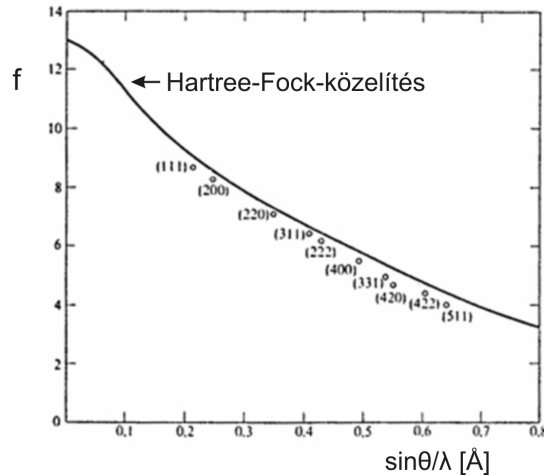
$$A_{\mathbf{g}} = N \sum_j f_j e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}_j} = N F_{hkl}. \quad (3.30)$$

Ne felejtjük el az sem, hogy soha nem az amplitúdót, hanem az intenzitást mérjük. A mért mennyiség tehát:

$$I = |A_{\mathbf{g}}|^2 = N^2 |F_{hkl}|^2. \quad (3.31)$$

Megjegyzések az atomi formafaktorról kapcsolatban

A (3.25) integrálban az atomi formafaktor függvénye g helyett tetszőleges Δk értékkel számolható, de mért értéke csak a Bragg-feltételt kielégítő irányokban van. A formafaktorban szereplő ρ_j szórásűrűség jellege attól függ, hogy milyen hullámot használunk a szórás kísérlethez.



3.9. ábra. Az Al atom számolt és mért formafaktora

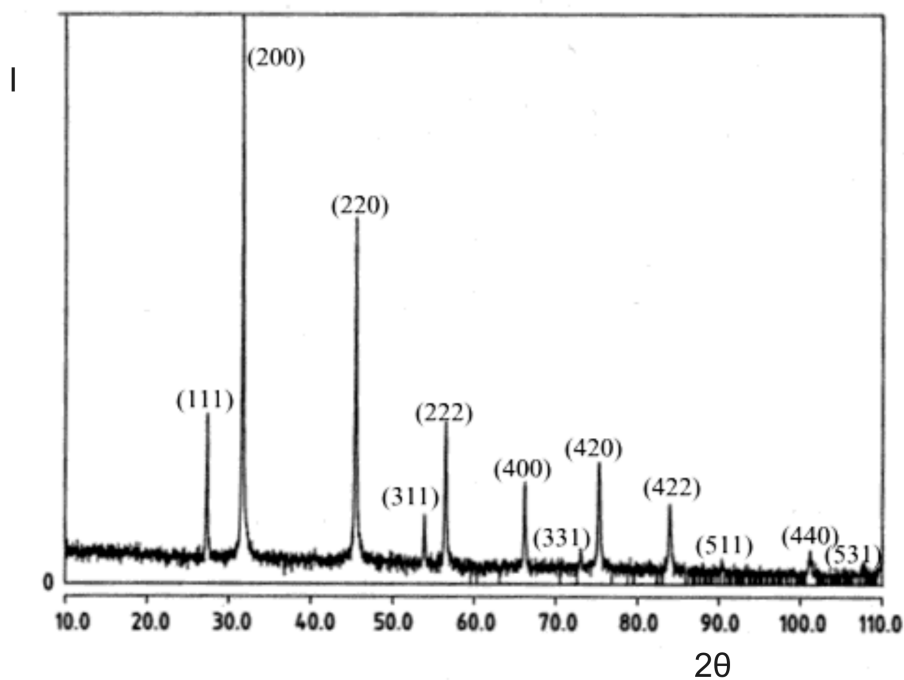
A röntgen fotonok az elektronokon szóródnak, ezért ebben az esetben ρ_j a j . atom elektronjainak sűrűsége (a dimenzió 1/térfogat).

Röntgen fotonok esetére a tiszta Al formafaktora a $|g| \propto \sin \theta / \lambda$ függvényében a 3.9. ábra szerint változik. Az ábrán a folytonos görbe a Hartree-Fock-módszerrel számolt elméleti függvényt mutatja, míg a diszkrét pontok a Bragg-feltételnek megfelelő irányokban a kísérleti értékeket adják.

A formafaktor szögfüggésének oka röntgen rugalmas szórás esetén az, hogy az atom elektronfelhőjének mérete ($\approx 0,1 \text{ nm}$) nagyságrendileg megegyezik a szóródó hullám (röntgen fotonok) hullámhosszának nagyságrendjével. Ilyenkor az elektronfelhő különböző pontjaira a 3.1. ábra által sugallt kép az igaz, vagyis a szóródás szögének növekedésével egyre nő az interferáló hullámok közötti út/fázis különbség, és ennek eredményeképpen egyre csökken az erősítő interferencia. Ez az ami egyre kisebb amplitúdót eredményez. Ha a szóró tartományok a hullámhossznál sokkal közelebb vannak egymáshoz (mint például a magyszórás esetén), akkor a szög növekedésével jelentéktelen útkülönbség keletkezik.

Az atomi formafaktornak ez a szögfüggése jól látható a röntgendiffrakciós spektrumokon is. Ilyen spektrumot látunk a 3.10. ábrán, ahol polikristályos

NaCl röntgendiffrakciós spektrumát rajzoltuk fel. Ez a szögfüggés okozza azt, hogy nagyobb szögeknél egyre kisebb a vonalak intenzitása. A szerkezetvizsgálat esetén ez előnytelen, mert akkor fontos, hogy mennél több Fourier-komponens álljon rendelkezésre.



3.10. ábra. NaCl porminta röntgendiffrakciós spektruma

A formafaktor függvénye (3.9. ábra) röntgen fotonok esetén $|g| = 0$ helyen éppen az atom elektronjainak számát adja. Az alumínium esetén ez 13. A röntgen mérések egyik hátránya, hogy az alacsony rendszámú elemek (például a hidrogén) nehezen vizsgálhatók röntgen diffrakcióval, hiszen a kevés elektron miatt a formafaktor rendkívül alacsony. Ilyenkor előtérbe kerül a neutrodiffrakciós vizsgálat.

Az elektronok az atommagok és az elektronok Coulomb-potenciálján szóródnak, a szórócentrum sűrűség tehát két tagból áll (tudniillik az elektronoknak és a magnak megfelelő tagból), és mindegyik tag arányos a neki megfelelő Coulomb-potenciállal. Az elektronok formafaktorának szögfüggése hasonló a röntgen fotonokéhoz, de a lecsengés a szög függvényében még gyorsabb.

A neutronok első közelítésben a magokon szóródnak, ezért ρ_j a mag sűrűséggel arányos, amely Dirac-delta függvény a j . mag helyén. A neutronok formafaktora szögfüggetlen a magszórás esetén, ami a szóródó hullám hullámhosszának és a mag méretének több nagyságrendbeli különbségéből adódik.

A szerkezetvizsgálatok esetén a neutrodiffrakciónak ez előnyös tulajdonsága.

Megjegyzések a szerkezeti tényezővel kapcsolatban

A szerkezeti tényező gyakorlati számolása az alábbi kifejezés alapján történik:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}_j} = \sum_j f_j \exp \{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\}. \quad (3.32)$$

Példaként, tércentrált köbös (body centered cubic=*bcc*) fémrács esetén a Bravais-cella két azonos atomot tartalmaz az $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ és az $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$ koordinátákkal jellemzett rácspontokban. A szerkezeti tényező ennek megfelelően:

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

Innen látszik, hogy:

$$F = 2f, \text{ ha } h + k + l = \text{páros}$$

$$F = 0, \text{ ha } h + k + l = \text{páratlan.}$$

Azt kaptuk tehát, hogy bár a Bragg-feltétel teljesül, mégsem minden esetben kapunk az adott irányban elhajlási maximumot. A tércentrált köbös rácsban hiányoznak például az (100) , (111) stb. vonalak. A jelenség neve: *szisztematikus kioltás*. Ilyen rácsa van például a *Li*, *Na*, *Fe*, *Mo* stb. elemeknek.

A felületen centrált köbös (face centered cubic=*fcc*) fémrács Bravais-cellájában négy azonos atom van a $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$ és a $(1/2, 0, 1/2)$ koordinátákkal jellemzett pontokban. Ennek megfelelően a szerkezeti tényező:

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

Innen az látszik, hogy:

$$F = 4f, \text{ ha } h, k, l \text{ mind páros vagy páratlan, és}$$

$$F = 0, \text{ ha } h, k, l \text{ vegyesen páros és páratlan.}$$

Ebben az esetben például (111) vonal van, de hiányzik az (100) vonal. Ilyen szerkezete van például a NaCl-nak, ezért nem látunk (100) vonalat a 3.10. ábrán.

Más típusú rácsokban a szisztematikus kioltás miatt más vonalak hiányoznak. A 3.1. táblázat összehasonlítja az egyszerű köbös, a tércentrált köbös, a felületen centrált köbös és a gyémántszerkezetű kristályok lehetséges

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

3.1. táblázat. Szisztematikus kioltás különböző rácstípusok esetén

hkl vonalait. Látszik, hogy a hiányzó vonalak alapján a kristály szerkezete azonosítható.

A szerkezeti tényezővel kapcsolatos számolás egyébként azt is mutatja, hogy általában, amikor az atomok helyzete a cellában nem olyan szabályos, mint pl. bcc esetben, akkor a szerkezeti tényezőnek van képzetes része, tehát fázisa is. Ez a fázis azonban a mérésből nem kapható meg, hiszen nem az amplitúdót, hanem annak abszolút érték négyzetét, azaz az intenzitást mérjük, aminek eredményeként a fázis információ elvész (lásd a 3.31 kifejezést). Látni fogjuk, hogy a szerkezet meghatározásnál erre a fázisra szükség lenne, azonban a mérésből nem kapható meg. Ezt a nehézséget hívjuk *fázis-problémának*.

A diffrakciós kísérletek során végezhetünk vizsgálatot egykristályon és polikristályos mintán.

3.3. Egykristály diffrakciós módszerek

Az Ewald-szerkesztés kapcsán láttuk, hogy a Bragg-feltétel általában nem teljesül, ezért véletlen helyzetű egykristályon általában nem kapunk diffrakciós képet az ernyőn, vagy az ernyő helyére elhelyezett detektoron. Ezért a különböző kísérleti eljárásoknak az a szerepük, hogy biztosítsák a Bragg-feltétel teljesülését.

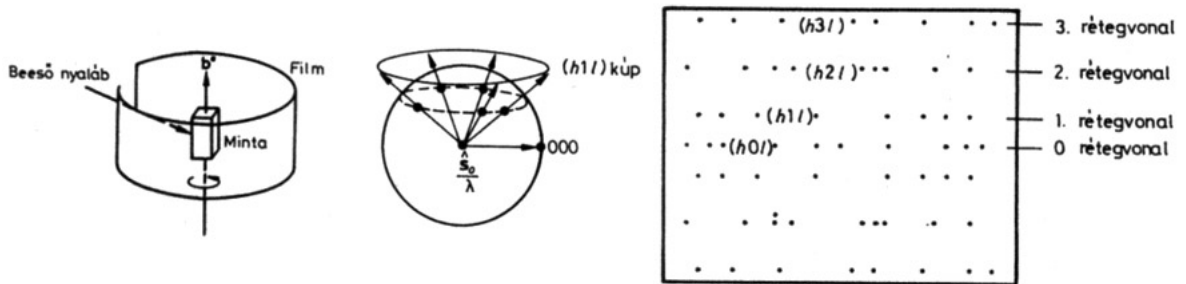
3.3.1. Forgókristály módszer

A forgókristályos módszer esetében monokromatikus nyalábot használunk. A módszer úgy biztosítja a diffrakciós kép kialakulását, hogy a kristályt forgatjuk, és ilyenkor mindazokban az irányokban diffrakciós maximumot kapunk, ahol a reciprokrács egy pontja az Ewald-gömb felületére kerül. Ha egy reciprokrács vektor mentén forgatjuk a kristályt, akkor a kapott diffrakciós kép egymás alatti sorokban (un. rétegvonalakban) elhelyezkedő pontokból áll.

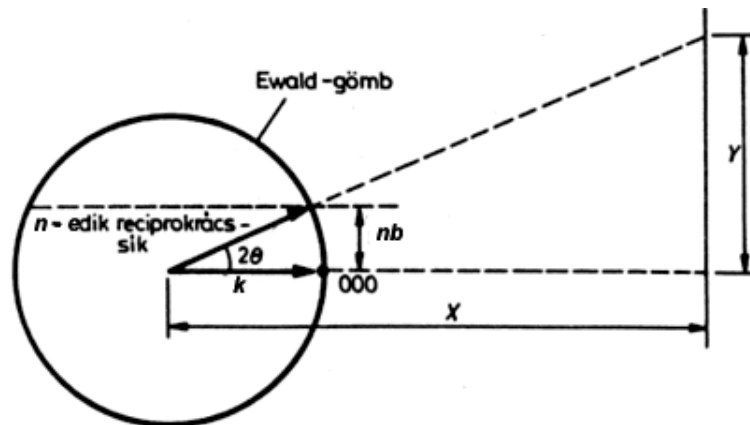
3.11. ábrán láthatjuk a forgókristályos módszer lényegét a valós térben, a reciprok térben valamint a detektoron megjelenő pontsorokat. A detektor által rögzített képen látható, hogy a forgástengelyre merőleges reciprokrács síkok un. rétegvonalakban metszik a detektor felületét.

A módszert általában a kristály paramétereinek meghatározására használják. A rétegvonalak távolságából, egyszerű geometriai összefüggések alapján, a forgástengely irányába eső reciprokrács vektor b hossza meghatározható a (3.33) aránypárral:

$$\frac{nb}{k} = \frac{Y}{\sqrt{X^2 + Y^2}}, \quad (3.33)$$



3.11. ábra. Forgókristályos módszer a valós térben, a reciprokrácsban és a detektoron

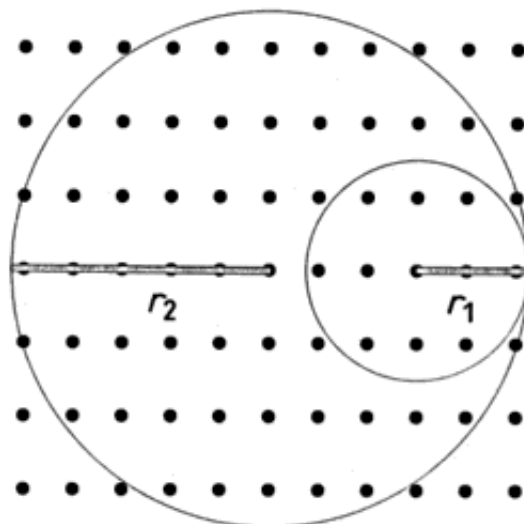


3.12. ábra. Segédábra a reciprokrács rácsvektorának kiszámításához

ahol X a minta és az ernyő (detektor) távolsága, Y pedig az n . rétegvonal magassága a képen.

3.3.2. Laue-módszer

A Laue-módszer esetében polikromatikus röntgen-hullámot használunk. A méréshez használhatjuk például a hagyományos röntgen cső fékezési sugárzástól eredő folytonos háttérét. Ilyenkor a nyalábban szereplő valamennyi hullámhosszhoz tartozik Ewald-gömb, vagyis a folytonosan változó hullámhossz a legnagyobb és a legkisebb hullámhosszhoz tartozó Ewald-gömb között egy térfogatot fed le a reciprokrácsban. Az ebben a térfogatban lévő valamennyi reciprokrács ponthoz tartozik intenzitás maximum. Ezt a helyzetet mutatja a 3.13. ábra.

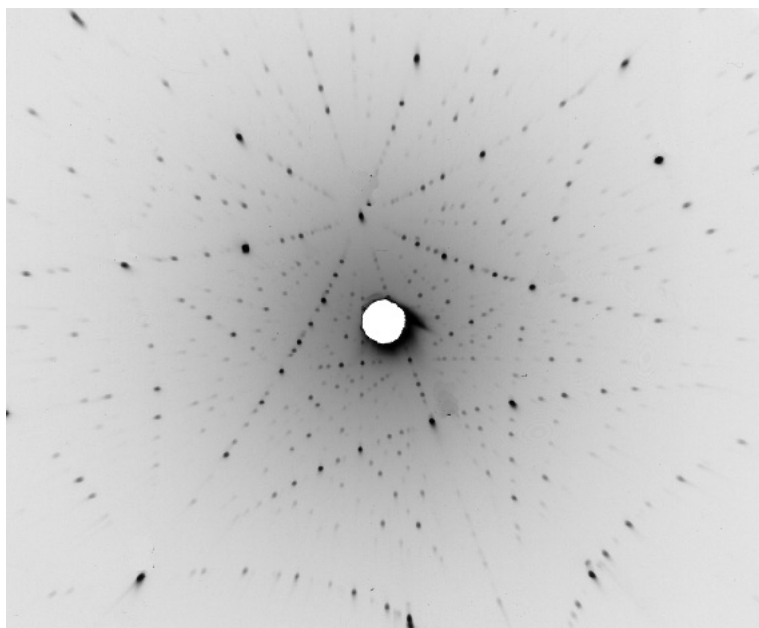


3.13. ábra. A Laue-módszerhez. a két gömb közötti térfogatba eső reciprokrács pontokról kapunk diffraktált nyalábot

Általában hátsó reflexiók helyzetben szokás a mérést elvégezni. A kialakuló kép összetett, de tükrözi a rács szimmetriáit, ezért a kristály orientálására jól használható. A 3.14. ábrán zafír (Al_2O_3) egykristályról készített hátsóreflexiók Laue-felvételt láthatunk.

3.3.3. Polikristályos diffrakció

A laboratóriumi gyakorlatban a polikristályos diffrakció az, amit legtöbbször használunk. A polikristályos minta lehet porminta, amely apró szemcsék



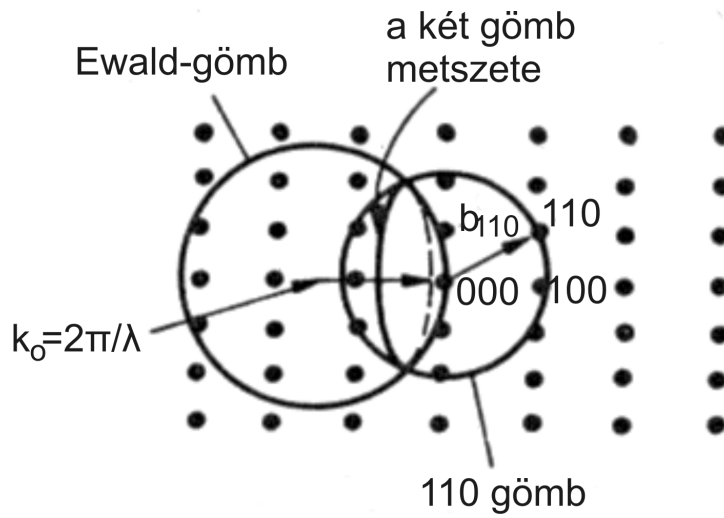
3.14. ábra. Al_2O_3 (zafír) egykristályról készített hátsórefleksiós Laue-felvétel

együtteséből áll, ezért gyakran a polikristályos diffrakciót pordiffrakciónak is nevezik. Lehet a minta szilárdtest minta, amelyben elegendő számú, különböző orientációjú szemcse van. Diffrakciós szempontból az ilyen minta is pormintának tekinthető. Az ideális porminta lényege az, hogy valamennyi kristályirány minden irányban előfordul.

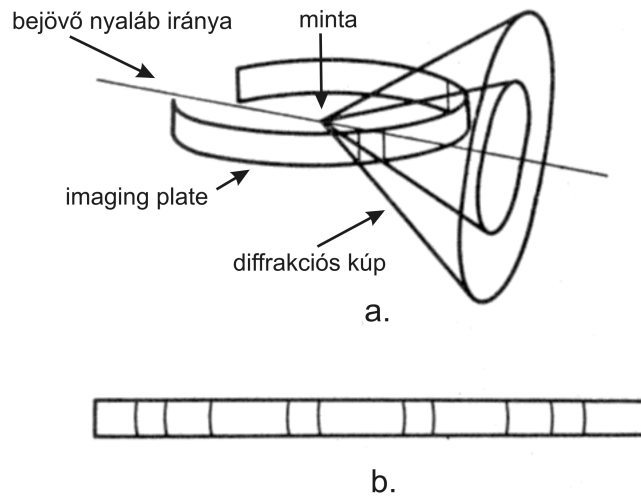
A Fourier-térben a polikristály úgy szemléltethető, hogy minden reciprokrács pontnak egy olyan gömböt feleltetünk meg, amelynek középpontja a reciprokrács kezdőpontja, sugara pedig megegyezik az illető pont origótól mért távolságával. A 3.15. ábrán ilyen gömböt látunk, amely az (110) reciprokrács ponthoz tartozik. A Bragg-feltételnek megfelelő irányokat az Ewald-gömb és az (110) gömb felületeinek a metszése adja. Ez kör, tehát a diffrakciós maximumok irányai az Ewald-gömb középpontjából kiinduló kúp mentén helyezkednek el, és áthaladnak a gömbök metszésvonalának megfelelő körön.

A minta köré helyezett filmen, vagy imaging plate-en a detektáló közeg és a kúp metszésének megfelelő íveken jelennek meg a nyaláb nyomai. Minden reciprokrács pontnak (gömbnek) két ilyen ív felel meg. Az összetartozó ívek szögtávolsága 4π . Az ilyen kísérleti elrendezés neve: Debye-Scherrer-kamra (3.16. ábra).

A detektáló eszköz nem feltétlenül film vagy imaging plate. Helyettük ugyanazon az íven mozoghat másféle detektor (félvezető detektor, proporció-



3.15. ábra. Ewald-szerkesztés polikristályos diffrakció esetén



3.16. ábra. Debye-Scherrer-elrendezésben a diffrakciós kúpok (a), és a filmen a metsző ívek (b)

nális kamra stb.) is, amivel az egyes vonalak intenzitása megmérhető a szög függvényében.

3.3.4. A diffrakciós csúcs alakjára vonatkozó megjegyzések

A pordiffrakciós intenzitás csúcs a Bragg-feltétel alapján Dirac-delta jellegű lenne. A forrás természetes vonalszélessége, és a berendezés résein történő elhajlás miatt ez ideális kristály esetén sem teljesül, a vonalak kiszélesednek.

Van azonban a vonalak alakját befolyásoló tényező a mintában is. Az egyik ilyen fontos hatás a mérethatás. Eddigi megfontolásaink végtelen nagyságú kristályra vonatkoztak. Ha a kristály mérete véges, akkor az abban nyilvánul meg, hogy a reciprokrács pontok kiszélesednek, és ez azt jelenti, hogy a diffrakciós spektrum vonalai is szélesebbé válnak. Reciprok összefüggés érvényes, vagyis mennél kisebb a kristály (pontosabban a porminta szemcséinek a mérete) a vonalak annál szélesebbek. A vonal kiszélesedéséből a kristályszemcsék mérete meghatározható az alábbi összefüggés alapján:

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{L \cos \theta},$$

ahol L a kristallitok átlagos mérete a minta síkjára merőleges irányban, $\Delta\theta$ pedig a θ irányban mérhető vonal szélessége szögekben mérve. Ez az összefüggés akkor használható jól a szemcsék jellemzésére, ha nem elnyújtott alakúak a szemcsék. Az összefüggés lefelé kb. 10 nm -ig érvényes, felfelé pedig $1 \text{ }\mu\text{m}$ körül már a természetes vonalszélesség, illetve a berendezés vonalszélességre gyakorolt hatása mérhető.

A kristályban lévő inhomogén feszültségek, kristályhibák szintén a vonalak kiszélesedését eredményezik. A mérethatás és a kristályhibák hatásának szögfüggése különböző, ezért a két hatás a szögfüggés mérésével szétválasztható.

A vonalak alakjára ható másik tényező a kristály hőmérséklete. A hőmérséklet hatására a kristályt alkotó atomok egyensúlyi helyük körül rezgéseket végeznek. Mint tudjuk, ezek a rezgések nem függetlenek, hanem a rács kollektív rezgést végez, amelynek elemi gerjesztései a fononok. A fononrezgések jó leírását adja a Debye-modell, amellyel kiszámolható az elemi gerjesztések oszcillátorainak kitérésnégyzet átlaga. A rezgések következtében a vonalak szélessége nem változik, de csökken az intenzitás. Az intenzitás csökkenését az alábbi összefüggés írja le:

$$I_{hkl} = I_0 e^{-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle g^2},$$

ahol $\langle u^2 \rangle$ az oszcillátor kitérésnégyzet átlag, I_o az ideális rács szórt intenzitása, g pedig a szórásvektor abszolút értéke. A szokásos jelölés:

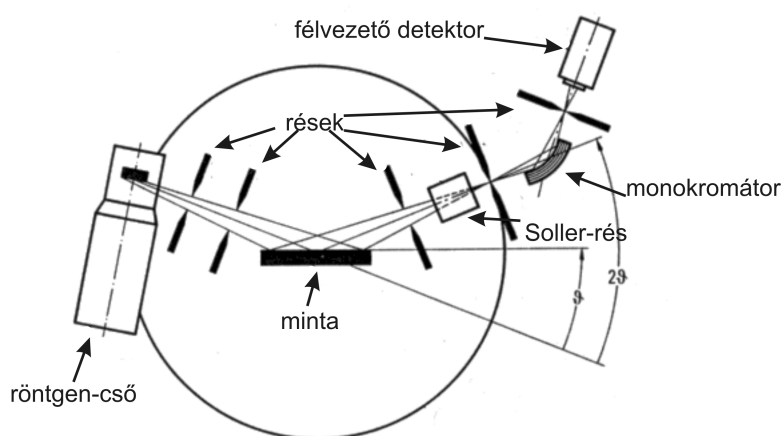
$$\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle g^2 = 2W.$$

Az e^{-2W} tényező az ún. Debye–Waller-faktor. (A Mössbauer-spektroszkópiában a hasonló tényezőt Mössbauer–Lamb-faktornak nevezik). Az intenzitás csökkenés mértéke a g függésen keresztül egyrészt szögfüggő, másrészt, az oszcillátor rezgési amplitúdó miatt, anyagfüggő. Azonos hőmérsékleten az anyag rugalmas tulajdonságaitól függ, hogy mekkorák a rezgések kitérései, tehát várható, hogy a keményebb anyagok esetén a hatás kisebb, mint a lágy anyagoknál. Például nikkal esetében szobahőmérsékleten (111) irányban $e^{-2W} = 0,88$, míg ólom esetében ugyancsak (111) irányban $e^{-2W} = 0,52$. A kifejezésből látszik, hogy a hőmérséklet hatása nagyobb g (nagyobb diffrakciós szögek) esetén jelentősebb. A vonalaktól hiányzó szórt fotonok diffúz szórást szenvednek, és a háttérrel növelik.

A röntgen, neutron és elektron diffrakció alapelvei hasonlóak azonban vannak sajátosságok, amelyek feladattól függően egyes esetekben a kísérletező számára előnyt jelenthetnek. Az alábbiakban ezeket a sajátosságokat vesszük számba.

Röntgendiffrakció

A korszerű röntgen polikristályos diffrakciós eszközök nem a Debye–Scherrer-elv alapján működnek. A korszerű eszközök neve: Bragg–Brentano-elrendezés. A 3.17. ábrán ilyen eszköz látható.



3.17. ábra. Bragg–Brentano-berendezés elvi elrendezése

Az egész berendezés közepes asztal nagyságú. A sugárforrás hagyományos röntgen cső, a minta goniométer asztalon fekszik. A detektor általában félvezető detektor. A beeső és a diffraktált nyaláb minta felületének normálisához képesti szöge azonos. Ezt az biztosítja, hogy a mérés során a minta és a detektor szöge együtt változik, miközben azonban a detektor helyzete a mérőkörön 2θ szöggel megváltozik, addig a minta csak θ szöggel fordul el. Az ilyen berendezés mindig a minta síkjával párhuzamos síkseregeknek megfelelő diffraktált nyalábot mér. A Debye–Scherrer-kamrában ez nem így van, és ennek az elrendezésnek mérés technikai előnyei vannak.

A berendezéshez még tartoznak nyalábformáló apertúrák. Fontos része az eszköznek a párhuzamos lemezekből álló Soller-rés, amely a nyaláb párhuzamosságát biztosítja. A detektor előtt gyakran használnak monokromátort, ami a nyaláb szűk hullámhossz tartományát biztosítja. A monokromátor egykristály, amely a Bragg-törvény alapján szűri a nyalábot. Gyakran használnak monokromátorként pirolitikus grafit kristályt (highly oriented pyrolytic graphite = HOPG), amely kvázi egykristály, mert benne kis orientáció eltérésű szemcsék vannak. Az ilyen kristály ugyanúgy működik, mint az egykristály monokromátorok, de sokkal kevesebb intenzitás veszteséget okoz. Az HOPG kristályok gyakran meghajlított formájúak, mert így kis fókuszáló hatásuk van, ami tovább növeli a detektorba jutó nyaláb intenzitását.

Ahogy az már korábban láttuk a röntgen-diffrakció egyik jellegzetesége az, hogy a diffrakciós szög növekedésével csökken a diffraktált nyaláb intenzitása. Mint láttuk, ennek oka az atomi elektronfelhő méretének és a röntgen fotonok hullámhosszának a nagyságrendi azonossága. A polikristályos diffrakciós mérés vonalai alkotják a Fourier-komponenseket. Mivel a szerkezetvizsgálat során fontos, hogy mennél több Fourier-komponens álljon rendelkezésre, ezért a vonalak intenzitásának csökkenése a röntgendiffrakció során a szerkezetvizsgálat szempontjából nem előnyös.

A hagyományos röntgen csövek intenzitása számos feladat elvégzéséhez nem elegendő. Több nagyságrenddel nagyobb intenzitású röntgennyaláb nyerhető a szinkrotron sugárzásból. Az így nyert nyalábból monokromátorral választható ki a kísérlet végzéséhez szükséges monokromatikus röntgen sugárzás. A szinkrotron impulzus üzemmódban működik, ami sok esetben előnyös a zajszűrés szempontjából. A szinkrotronból nyerhető nyalábnak további előnyös tulajdonságai is vannak (kis divergencia, polarizáltság, nagy nyalábatmérő stb.).

A neutron diffrakció

A neutron diffrakció sok tekintetben hasonlít a röntgen diffrakcióra, azonban jelentős különbségek is vannak. A különbségek a neutron tulajdonságaiból

fakadnak. A források fejezetben már említettük a neutron tulajdonságait, azonban a diffrakció szempontjából fontosabbak itt most megismételjük.

A diffrakciós kísérletekben alkalmazott neutronok hullámhossza $0,1 \text{ nm}$ nagyságrendű. A neutronok elsősorban az atommagokon szóródnak, és a szórárs jellegét megszabja, hogy a magok mérete jelentősen eltér a hullámhossz nagyságrendjétől. A mag méret nagyságrendje: $1 \text{ fm} = 10^{-13} \text{ cm} = 10^{-6} \text{ nm}$. A mag mérete tehát mintegy 5 nagyságrenddel kisebb, mint az alkalmazott neutronhullám hullámhossza. Ezért a mag különböző pontjairól érkező nyalábok közötti útkülönbség (fáziskülönbség) elhanyagolhatóan kicsi. Ez az oka annak, hogy magszórás esetén a neutronszórárs formafaktora szögfüggetlen.

A neutronok tömeggel, impulzus momentummal, mágneses momentummal rendelkező részecskék, amelynek tulajdonságai sok tekintetben az ideális gáz tulajdonságaira emlékeztetnek. A neutronok tömege: $m_n = 1,67493 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ (kissé nagyobb mint a proton tömege). Elektromos töltése nincs. Spinje: $S = \frac{1}{2}\hbar$, mágneses momentuma $\gamma_n = -1,91315\mu_n$, ahol μ_n a mag-magneton.

A diffrakciós kísérletekben használható neutron források: hasadársi atomreaktorok, spallációs neutron-források. A spallációs forrásból nyerhető neutronok fluxusa több nagyságrenddel nagyobb, mint a reaktorokból nyerhető nyaláboké.

A neutronok száma viszonylag így is kevés, ezért megfelelő módszerekkel „gazdálkodni” kell a neutronokkal. A gazdálkodás egyik módja az, hogy neutron reflektorokkal visszairányítjuk a nem megfelelő irányba haladó neutronokat. A gazdálkodás másik módja a moderátorok használata. A moderátorok valójában olyan szilárd vagy folyékony halmazállapotú anyagok (grafit, folyékony hidrogén stb., amelyek hőmérséklete megfelelő értékre beállított. A neutronnyaláb a moderátoron keresztülhalad, és az beállítja a nyaláb hőmérsékletét. Ennek a folyamatnak az alapjelensége a neutron ütközése a maggal, amely az ideális gázokhoz hasonlóan működik. A moderátorból kijutó nyaláb az ideális gázokhoz hasonlóan Maxwell-Boltzmann-eloszlású lesz, ahol az eloszlás csúcsának helyét a moderátor hőmérséklete szabja meg. A hőmérséklet és a neutron hullámhossz közötti összefüggés:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3kTm_n}} \quad ,$$

ahol T az abszolút hőmérséklet, k a Boltzmann-állandó, h pedig a Planck-állandó. Ebből az eloszlásból monokromátor alkalmazásával nyerhető a monokromatikus nyaláb. A monokromátor neutronok esetén is egykristály, és a Bragg-feltétel alapján működik. A 300 K foknak megfelelő hullámhossz: $\lambda = 0,145 \text{ nm}$. Látható, hogy ez a hullámhossz rácsfelbontású diffrakcióra

alkalmas nagyságrendű, és megegyezik a diffrakcióra használatos röntgenyalábok hullámhosszával. Ugyanakkor a neutronyaláb energiája:

$$E = \frac{3}{2}kT.$$

A $T = 300\text{ K}$ fok hőmérsékletű nyaláb energiája $E = 0,039\text{ eV}$. Ha összevetjük például a $\text{Cu } K_\alpha$ vonalának adataival ($\lambda_{\text{Cu}K_\alpha} = 0,154\text{ nm}$, $E \approx 8\text{ keV}$), akkor azt látjuk, hogy a hullámhosszak nagyságrendje azonos, ugyanakkor az energiák lényegesen különböznek. A neutron energia a fonon, magnon termikus energiák nagyságrendjébe esik. Ezért a neutron rugalmatlan szórás rendkívül alkalmas a fonon, magnon gerjesztések diszperziós relációinak kimérésére.

A neutrondiffrakció sajátos vonásai

1. A neutron abszorpciós és szórási hatáskeresztmetszetek általában nagyságrendekkel alacsonyabbak, mint a megfelelő röntgen paraméterek. Ezért a diffrakcióra használatos minták jóval nagyobbak, mint röntgen esetében. Nagyságrendileg a cm^3 térfogatú minták a szokásosak, de fejlettebb technikák alkalmazásával ez $(100 - 10)\text{ mm}^3$ -re csökkenthető.

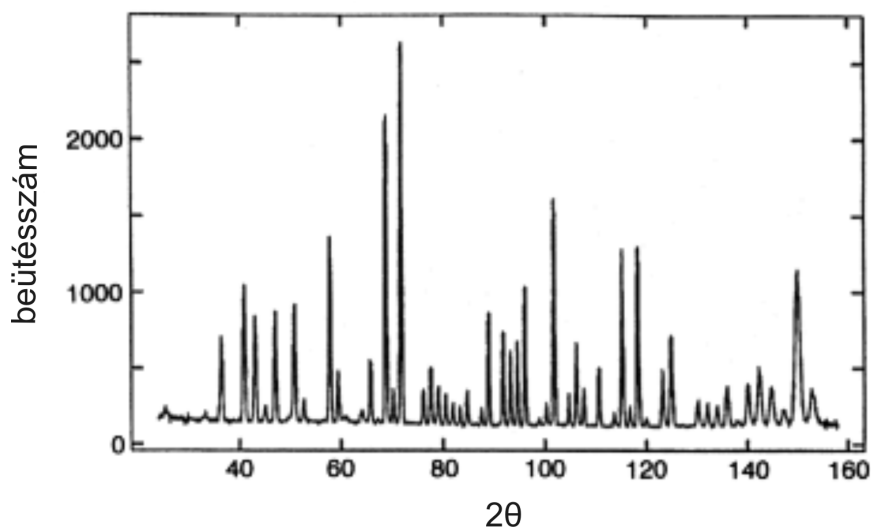
2. Az atomi formafaktor neutron magszórás esetén szögfüggetlen, a mag méretének a hullámhosszhoz képest kicsi volta miatt (5 nagyságrend különbség). A szögfüggetlen formafaktor elnevezése *szórási hossz*. Szokásos jele b . A szerkezeti tényező ennek megfelelően:

$$F_{hkl,nuc} = \sum_j b_j e^{-igr_j}$$

ahol b_j a cella j . atomjának szórási hossza. A szórási hossz nagyságrendje: 10^{-12} cm . Bár a rugalmas szórások mechanizmusairól nem beszéltünk, csak megjegyezzük, hogy a rugalmas neutron magszórás során a kilépő nyaláb a belépő nyalábhoz képest π fázistolást szenved (szemben a rugalmas röntgen szórással, ahol a hullám fázistolás nélkül szóródik).

A szögfüggetlen szórási hossz következtében a neutron pordiffrakciós spektrumokban nagy szögeknél is kapunk diffrakciós vonalakat, ahogyan azt a [3.18. ábra](#) mutatja.

Ennek a szerkezet meghatározásban van nagy szerepe, hiszen a csúcsok tulajdonképpen a Fourier-komponensek, amelyekből a szerkezet szórássűrűségének helyfüggése (a magok helyzete) rekonstruálható. Mennél több Fourier-komponens szerepel az összegben annál pontosabb a szerkezet rekonstrukciója.



3.18. ábra. Polikristályos yttrium-vas-alumínium gránát kristály neutrondiffrakciós spektruma

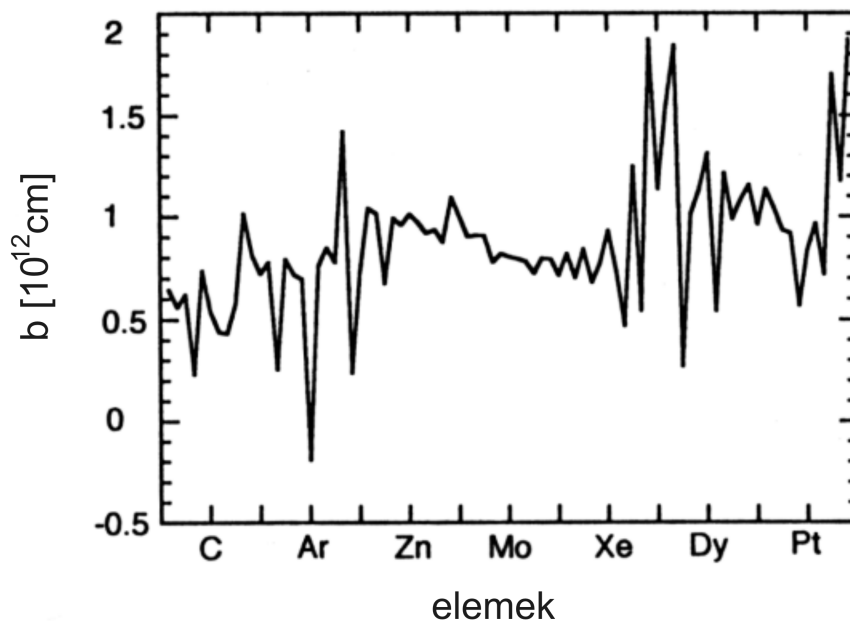
3. A rendszám függvényében a szórási hossz véletlenszerűnek tűnő ingadozásokat mutat (3.19. ábra), szemben a röntgen atomi formafaktoral, ahol a rendszámmal monoton növekvő tulajdonságot tapasztalunk.

Ennek a jellegnek az oka az, hogy a magszórás mechanizmusa a mag számos tulajdonságával van kapcsolatban (magméret, rezonancia kölcsönhatások, magspin, töltés, izotóp stb.). Sokszor a periódusos rendszerben szomszédos elemek szórási hossza lényegesen különbözik, ami szerkezet- és összetétel vizsgálat esetén előny a röntgennel szemben, ahol nehéz megkülönböztetni a szomszédos elemeket. Pl. Fe , Mn ötvözetek esetén:

$$b_{Fe} = 0,96 \cdot 10^{12} \text{ cm}, \quad b_{Mn} = -0,38 \cdot 10^{12} \text{ cm}.$$

4. A kevés elektronnal rendelkező alacsony rendszámú elemek röntgen analízise nehéz, mivel a formafaktor kicsi. Például a szerves vegyületek vizsgálatában a H analízise fontos, viszont gyenge a röntgen szórása. Ezzel szemben a hidrogén neutron szórási hossza megfelelően nagy. Problémát okoz ugyan, hogy a hidrogén inkoherens szórása nagy, viszont a deutériumé már kicsi, ezért hidrogén-deutérium cserével a szerkezetben a hidrogénhelyek meghatározása megoldható.

5. A neutronok a magokon kívül szóródnak az elektronokon is. A kölcsönhatás oka, hogy a neutron mágneses momentummal rendelkezik, és ez kölcsönhat az elektronrendszer kompenzálatlan spin komponensével. Ezért a neutrondiffrakciónak a mágneses tulajdonságok vizsgálatában fontos szerepe



3.19. ábra. A szórási hossz változása a rendszám függvényében

van. Megjegyzendő, hogy az elektronrendszer nagysága már a hullámhossz nagyságrendjébe esik, ezért a neutronok mágneses szórásának szórási hossza már szögfüggő, hasonló szögfüggéssel, mint a röntgen atomi formafaktor szögfüggése.

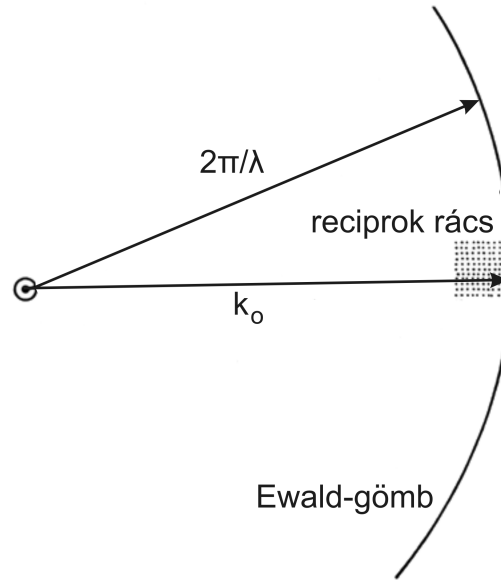
6. A neutron diffrakcióhoz használt eszközök és módszerek hasonlóak a röntgendiffrakciónál megismertekkel, azonban, míg a röntgen eszközök mérete asztal nagyságú, addig a neutron diffrakcióhoz alkalmazott goniométerek, detektorok több méter nagyságrendűek.

Az elektrondiffrakció sajátosságai

Az elektronok a magok és az elektronok Coulomb-potenciálján szóródnak, ezért, bár az atomi formafaktor két tagból áll, de szögfüggése hasonló jellegű mint a röntgen fotonoké. Az elektronok diffrakciós tulajdonságait elsősorban a transzmissziós elektronmikroszkópban (*TEM*) használjuk ki. A *TEM* egyik üzemmódja a diffrakciós kép megtekintését teszi lehetővé. A mai korszerű elektronmikroszkópokban az elektronok energiája $E = 100 - 400 \text{ keV}$. Az energia és a hullámhossz közötti kapcsolat, mint a neutronok esetén:

$$\lambda(nm) = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{1,2}{\sqrt{E(eV)}} \quad .$$

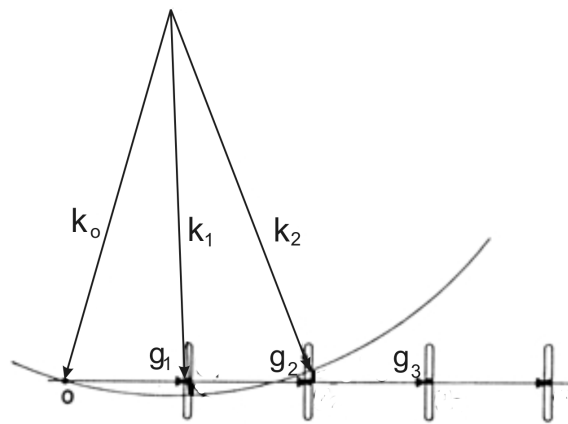
A hullámhossz például $E = 300 \text{ keV}$ esetén: $\lambda = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$, tehát két nagyságrenddel kisebb, mint a termikus neutronok, vagy a szokásos röntgen hullámhosszak. Ennek a következményei az alábbiak:



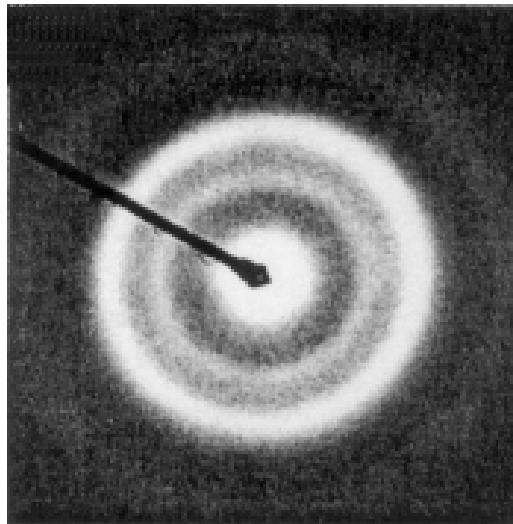
3.20. ábra. Az Ewald-szerkesztés elektrondiffrakció esetén

1. Mivel a hullámhossz a rácsállandóhoz képest két nagyságrenddel kisebb, ezért a reciprokrács méretét jellemző elemi vektorok hossza. Ezért a Bragg-szög kicsi ($2\theta \leq (1 - 2)^\circ$). Ezt mutatja a 3.20. ábra.
2. A reciprokrács helyén az Ewald-gömb felülete síknak tekinthető, ezért közelítőleg több reciprokrács pontra is teljesül a Bragg-feltétel. Az elektrondiffrakciós felvételeken mindig a reciprokrácsnak egy síkmetszetét látjuk.
3. Mivel az elektrondiffrakciós minta vékony ($t < 100 \text{ nm}$), ezért a vastagságra merőleges irányban a diffrakciós pontok kiszélesednek, és inkább pálcikaként képzelhetők el (3.21. ábra). Ez biztosítja, hogy valóban egyazon sík több pontja is egyszerre diffrakciós helyzetben legyen.

Egy képsorozaton bemutatjuk, hogy a különböző típusú mintákon milyen jellegű elektrondiffrakciós képet kaphatunk. A 3.22. ábra egy amorf minta elektrondiffrakciós képét mutatja. Diffúz koncentrikus köröket látunk a diffrakciós ábrán. Erről az ábráról mondtuk, hogy a párkorrelációs függvény Fourier-transzformáltja. Az inelasztikus effektusok leválasztása után, ennek az ábrának a digitalizálás utáni inverz Fourier-transzformációjával nyerhető a radiális eloszlásfüggvény, amiből pedig az első-, második- stb. szomszédok távolságaira lehet következtetni.



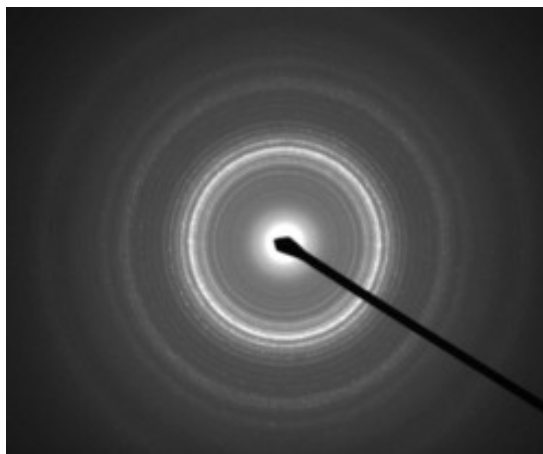
3.21. ábra. Vékony minta: reciprokrács pontok helyett pálcikákat rajzolunk az Ewald-szerkesztés során



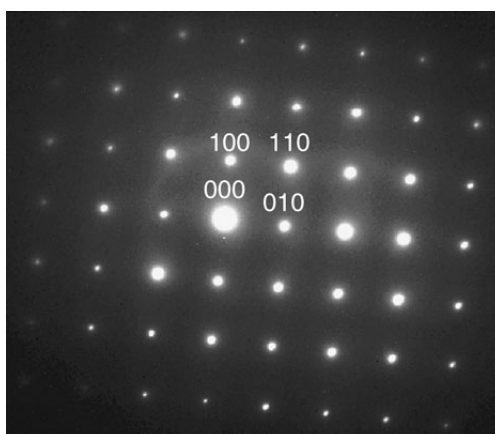
3.22. ábra. Amorf minta elektrondiffrakciós képe

A 3.23. ábrán polikristályos köbös minta jellegzetes elektrondiffrakciós képét látjuk. A polikristályos elektrondiffrakcióra jellemző, hogy a teljes koncentrikus körök láthatók a képen. Ennek oka az, hogy a diffrakciós szög kicsi. Minden kör egy-egy kristálysík-seregnek feleltethető meg.

A 3.24. ábrán egykristály köbös minta jellegzetes elektrondiffrakciós képét látjuk. A (000) pont a direkt nyaláb irányának megfelelő pont. Ez a reciprokrács kezdőpontja. A bejövő nyaláb merőleges az ábra síkjára. Az egyes pontok egy-egy síkseregnek feleltethetők meg. Mivel a Bragg-szög kicsi, azok



3.23. ábra. Polikristályos köbös minta elektrondiffrakciós képe



3.24. ábra. Köbös egykristály minta elektrondiffrakciós képe

a síkok, amelyeknek megfelelő reciprokrács pont látható a diffrakciós képen közel merőlegesek az ábra síkjára. Minthogy az Ewald-gömb sugara olyan nagy, hogy a gömb felszíne a reciprokrács helyén síknak tekinthető, ezért az elektrondiffrakciós ábrán a reciprokrács egy síkjának pontjait láthatjuk. A 3.24. ábrán ez a (001) sík.

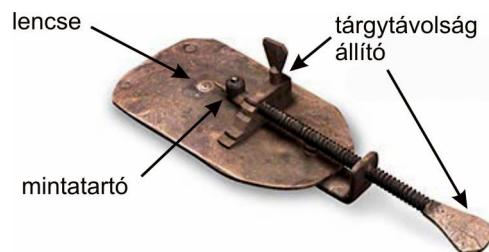
4. fejezet

Mikroszkópia

A mikroszkóp olyan eszköz, amellyel a hely függvényében vizsgáljuk a minta valamely paraméterét. A kapott eredmény a mikroszkópi kép. Sokféle mikroszkóp és többféle képképző módszer létezik.

4.1. Optikai mikroszkópia

A mikroszkópok között a látható fényel működő mikroszkópok voltak az elsők, amiket a tudomány alkalmazott. Nehéz megmondani, hogy ki fedezte fel a mikroszkópot. Az 1600-as évek elején, Németalföldön többen is foglalkoztak nagyító lencsék, távcsövek és mikroszkópok készítésével. Bár a mikroszkópot nem ő találta fel, de kétségtelen, hogy Antonie van Leeuwenhoek (1632-1723, Hollandia) sokat tett azért, hogy a mikroszkóp bevonult a tudomány eszköztárába. Korának legnagyobb nagyítású ($N \approx 300$), egylencsés mikroszkópját készítette el, és tudományos igénygel alkalmazta. Ezzel az eszközzel felfedezte az egysejtűeket, baktériumokat, a vörös vértestet stb. Több eredeti darab is fennmaradt a Leeuwenhoek által készített mikroszkópok közül. Ezek egyikét láthatjuk a 4.1. ábrán, amely a British Múzeumban őrzött példányt mutatja.



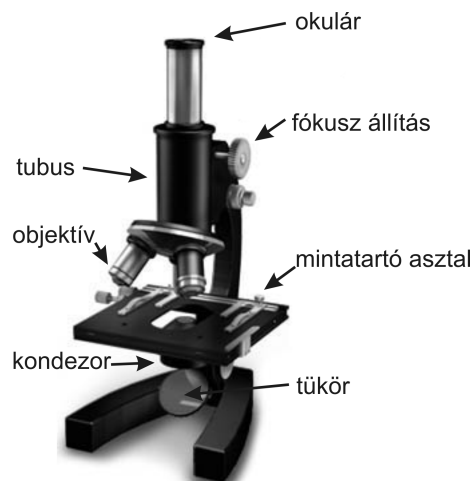
4.1. ábra. Leeuwenhoek mikroszkópjainak egyike

Az összetett (többlencsés, objektív, okulár lencsék)) mikroszkóppal is Németalföldön kísérleteztek először az 1600-as években (Janssen apa és fia). Galilei hallott ezekről a kísérletekről és készített magának egy ilyen összetett mikroszkópot (occhiolino = szemecske).

Robert Hooke (1635 - 1703) *Micrographia* című könyve 1665-ben jelet meg. Hooke ebben a könyvében többek között leírja, hogy többlencsés mikroszkópjával megismételte és ellenőrizte Leewenhooek eredményeit, és számos új felfedezésről is hírt ad. Többek között tanulmányozta a növények sejtjeit, amelyeket ő nevezett el celláknak (angolul cell), mert emlékeztették őt a szerzetesek cellának nevezett, egymás mellett elhelyezkedő kis lakószobáira.

A 18. és 19. században virágzó iparággá fejlődött a mikroszkópok, nagyítók, távcsövek készítése, és egyúttal folyt az eszköz fejlesztése, a mechanikai konstrukció tökéletesítése, a lencsehibák korrigálása. Az összetett mikroszkóp hibáinak kijavításához nem elegendők a gyakorlatból szerzett tapasztalatok, ez a munka gondos tervezést, és sok számítást igényel. Az első színhibára (kromatikus aberrációra) korrigált ún. akromát (akromatikus) objektív Euler elméleti megfontolásai alapján készült el 1759-ben (még ezelőtt elkészült a színhibára javított távcső 1757-ben). 1762-ben Euler értekezést írt az akromátokról.

1845-ben újabb áttörés következett a mikroszkópiában: megjelentek az első ívlámpák, amelyek sokkal jobban ki tudták szolgálni a jobb minőségű optikát, mint a napfény, vagy a gyertya- (petróleum-, gáz-) láng.



4.2. ábra. Zeiss optikai mikroszkóp

1847-ben Carl Zeiss bemutatta első mikroszkópját. Zeiss azonban rájött, hogy a mikroszkóp jelentősen nem fejleszhető tovább két terület továbbfej-

lesztése nélkül. Egyrészt meg kell érteni, hogy a lencsék hogyan működnek, másrészt fejleszteni kell az üvegyártást, hogy az új elképzeléseknek megfelelő alakú és anyagú üveglencsét tudjanak készíteni. Felkérte együttműködésre Ernst Abbe fizikust és Otto Schott üvegyárost. Az ő hármójuk együttműködése igazi modern sikertörténet. Abbe kidolgozta a lencsék leképezési elméletét, Schott pedig a jénai optikai üzem igényeit is kielégítő kiváló minőségű üvegtermékeket készített. A Zeiss név ma is jól cseng az optikában. Jéna ma is az optika városa, és a Carl Zeiss nevével fémjelzett optikai eszközök világszínvonalat képviselnek.

A 18., 19. és a 20. század az optikai mikroszkópok fejlesztésének időszaka volt. A 20. század harmincas éveire nagyjából kialakult az optikai mikroszkópoknak az a szerkezete, ami lényegében még ma is használatos (4.2. ábra). A fejlesztések egyik iránya a lencsehibák korrigálásának módszereit jelentette.

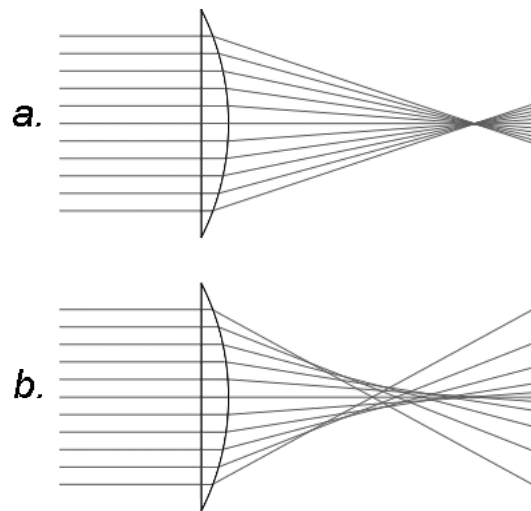
4.1.1. Lencsehibák

A tökéletes gömbi üveglencsék nem pontosan úgy képeznek le, ahogyan azt az idealizált geometriai optika leírja. Az ideális geometriai leképezéstől való eltérést hívjuk lencsehibának. A lencsehibák három nagy csoportba sorolhatók: gömbi hiba, színi hiba és asztigmatizmus. Az alábbiakban röviden jellemezzük ezeket a hibákat.

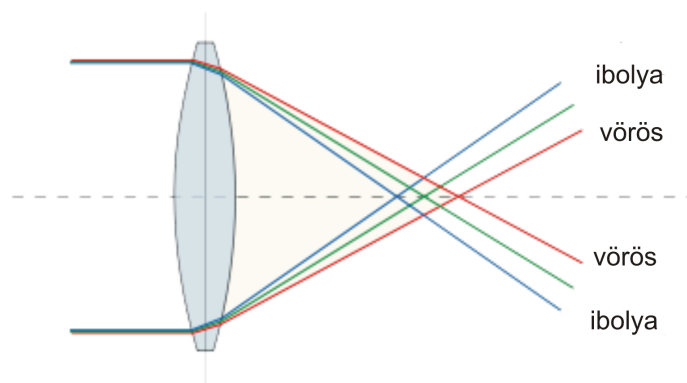
1. Gömbi hiba vagy szferikus aberráció. A gömbi lencséknek (és tükröknek) az a tulajdonsága, hogy ahogy a beeső nyaláb egyre távolabb halad a lencse optikai tengelyétől a fókuszpont helye változik a tengely mentén. A 4.3.a. ábra az ideális lencse leképezését, míg 4.3.b. ábra a valódi lencse leképezését mutatja. A gömbi hiba miatt a képet nem lehet maximálisan élesre állítani (vagyis az ideális lencséhez képest romlik a lencse felbontása). Javítható a hiba azzal, ha diafragmával csökkentjük a lencsére jutó nyaláb átmérőjét. Ezzel azonban csökken a numerikus apertúra, és csökken a kép fényerőssége. Optikai lencsék esetén javítható a hiba, pl. két síklapjukkal egymás felé fordított síkdomború lencsével. Korrigálható a hiba megfelelően választott domború és homorú lencse összerakásával is.

2. Színi eltérés vagy kromatikus aberráció. A lencsék anyagának diszperziója okozza, vagyis az, hogy a törésmutató (n) hullámhossz függő. A törésmutató az ibolya színre a legnagyobb, és fokozatosan csökken a vörös felé. Mivel a fókusz távolság $(n-1)$ -gyel fordítva arányos, ezért az ábrán látható fókuszpont változások következnek be, illetve a fehér fényel megvilágított tárgy képe kívül ibolya színű, belül pedig vörös. Megfelelően összeválogatott anyagból készült (korona üveg és flintüveg) domború és homorú lencsék kombinációjával részben korrigálható a hiba.

3. Asztigmatizmus. Az asztigmatizmus demonstrálására két egymásra me-

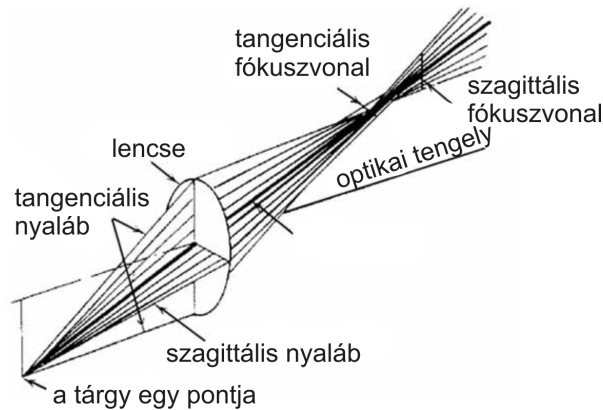


4.3. ábra. Az ideális és a valódi lencse fókuszáló tulajdonsága



4.4. ábra. A lencse szini hibája

rőleges síkban érkező vékony nyalábot szoktak felrajzolni, ahogy a 4.5. ábra mutatja. A jelenség az optikai tengelyen kívüli pontból érkező nyaláboknál jelentkezik.



4.5. ábra. Az asztigmatizmust jellemző ábra

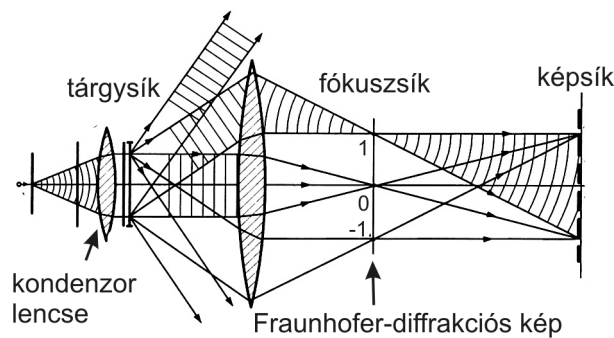
A lencse vízszintes tengelyén áthaladó nyaláb (szagittális) fókuszpontja és az erre merőleges (tangenciális) nyaláb fókuszpontja nem esik egybe. Ahol a szagittális nyaláb fókuszpontja van, ott a tangenciális nyaláb függőleges fókuszvonalat alkot, és viszont, ahol a tangenciális nyaláb egy pontban találkozik, ott a szagittális nyaláb vízszintes fókuszvonalban találkozik. Ez azt jelenti, hogy a tengelyen kívüli pont képe attól függően, hogy hová helyezzük a képsíkot vagy függőleges, vagy vízszintes vonal. Általában a kettő közötti kompromisszum szokott a legjobb minőségű képet adni, de ekkor is ellipszissé mosódik szét a pont képe. A két fókuszvonal távolsága és hossza arányos a lencse látószögének négyzetével. Látszik, hogy a nyílásszög csökkentésével az asztigmatizmus csökkenthető.

A mikroszkóp által létrehozott kép tulajdonságait alapjában az objektív lencse tulajdonságai szabják meg.

4.1.2. A lencse leképezése

A lencse leképezésének sajátosságait Abbe vizsgálta a hullámoptika alapján. A gondolatmenetét követve, az egyszerűség kedvéért tekintsünk rácszerű tárgyat, amelyet a kondenzor lencsével párhuzamos, monokromatikus sugarakkal világítunk meg. Ilyenkor a rácson a nyaláb elhajlást (diffrakciót) szenved, és a rács diffrakciójának megfelelően az egyes eltérülési rendek párhuzamos nyalábjai különböző szögekben hagyják el a rácsot.

Ezeket a párhuzamos nyalábokat az ideális lencse különálló pontokba egyesíti a hátsó fókuszsíkjában. Ez a kép ugyanaz a kép, mint amit len-



4.6. ábra. Abbe leképezési elmélete

cse nélkül a párhuzamos nyalábok interferenciája hoz létre a végtelenben. Ezt a képet Fraunhofer-képnek nevezzük. A lencse fókusz síkjában tehát a Fraunhofer-kép jön létre. Tudjuk, hogy a Fraunhofer-kép a megvilágított tárgyon átjutó hullámot leíró függvény $f(x, y)$ $\mathfrak{F}(f(x, y))$ Fourier-transzformáltja. A Fourier-transzformáltat nem a lencse hozza létre, hanem csak egyszerűbben megfigyelhetővé teszi. Rácszerű tárgy diffrakciós képe a fókusz síkban különálló pontokból áll. Az egyes pontok a különböző diffrakciós rendeknek felelnek meg. A pontok intenzitása a Fourier-transzformált Fourier-komponensei. Az egyre magasabb rendek egyre távolabb vannak az optikai tengelytől. Ezek az egyre nagyobb térbeli frekvenciáknak (nagyobb frekvenciájú Fourier-komponenseknek) felelnek meg. Minden magasabb rendű komponens hozzáadása a kép élességét fokozza.

Megjegyzendő, hogy a Fourier-komponenseknek fázisuk is van, ez azonban nem látszik, hiszen sem szemünk, sem detektoraink a fázisra nem érzékenyek.

Ha a tárgy nem periodikus, a fókusz síkban akkor is a tárgy átlátszóságát jellemző $f(x, y)$ függvényének Fourier-transzformáltja jön létre, azonban a diszkrét Fourier-komponensek helyett a folytonos Fourier-transzformáció esete áll fenn, vagyis a különböző térbeli frekvenciák infinitezimálisan különböznek egymástól, tehát a fókusz síkban az eltérített nyalábnak széles eloszlása van. A tárgyfüggvénynek mennél nagyobb olyan részei vannak, ahol sem az amplitúdó, sem a fázis nem változik, annál nagyobb intenzitású lesz az optikai tengely közelében elhelyezkedő nulladrendű nyaláb intenzitása.

A tárgyak egy jelentős része olyan, hogy az abszorpció (illetve a fényáteresztő képesség) helyről-helyre történő változása miatt az átmenő fény amplitúdóját változtatja. Az ilyen tárgyakat *amplitúdó tárgyaknak* nevezzük. Különleges esetet képvisel az a helyzet, amikor a tárgy az amplitúdót alig változtatja, ámde egyes részei az átmenő fény fázisát változtatják meg. Az ilyen tárgyakat *fázistárgyaknak* nevezzük. Ilyenkor a közönséges optikai

mikroszkópok képén a tárgy részletei nem láthatók, hiszen szemünk (és detektoraink) a fázisváltozást nem érzékelik. Nézzük meg, hogy ilyenkor hogyan írhatók le az egyes eltérített nyalábok. Legyen a tárgyat leíró függvény

$$T(x, y) = e^{i\Phi(x, y)},$$

alakú, ahol az amplitúdó helybeli változásától eltekintünk, és ezért az amplitúdót 1 -nek vesszük. A fázistolás a törésmutató változás miatt következik be, a törésmutató ugyanis megváltoztatja az optikai úthosszat. Tehát

$$\Phi(x, y) \propto n(x, y)t$$

ahol $n(x, y)$ a törésmutató, t pedig a minta vastagsága. Ha t kicsi (általában ez a helyzet), akkor $\Phi(x, y)$ is kicsi, vagyis $T(x, y)$ függvényt sorba fejtve, és a második tagnál megállva, azt kapjuk, hogy

$$T(x, y) \propto 1 + i\Phi(x, y). \quad (4.1)$$

A lencse fókuszsíkjában ennek a függvénynek a Fourier-transzformáltja jön létre, tehát

$$\mathfrak{S}(T(x, y)) \propto \mathfrak{S}(1) + i\mathfrak{S}(\Phi(x, y)) \quad (4.2)$$

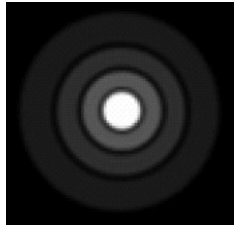
Az első tag lényegében a középső, optikai tengelyen elhelyezkedő maximum. Ennek kiterjedése gyakorlatilag a lencse átviteli függvényének megfelelő Airy-korong, vagyis általában az optikai tengely közelében koncentrált intenzitás maximum. A második tag általában széles tartományban szóródó nyaláb, amelynek azonban a fázisa $\pi/2$ (az i szorzó miatt) szöggel eltér a központi nyaláb fázisától. Ennek a ténynek jelentősége van a fáziskontraszt mikroszkóp megvalósítása során.

Amplitúdó és fázistárgy esetén egyaránt a fókusz sík után a nyaláb tovább folytatja az útját, és a képsíkban egyesülnek a tárgy egyes pontjaiból kiinduló sugarak. Inverz Fourier-transzformáció jön létre, amelynek eredményeképpen a tárgy konstanssal szorzott képe jelenik meg. Ez a konstans a nagyítás.

4.2. A lencse felbontása

A lencse egyik legfontosabb paramétere a felbontóképessége. A mikroszkóp felbontóképessége (sokszor csak egyszerűen felbontás) az a minta két pontja közötti legkisebb távolság, amely esetén a két pont a képen még különállónak látszik. A felbontás némileg szubjektív, hiszen nem könnyű eldönteni mikor látszik két pont még különállónak.

A mikroszkóp felbontását több tényező befolyásolja. Az egyik ilyen alapvető tényező a lyukon áthaladó nyaláb elhajlási képének a természete. Mivel a lencsék általában kör keresztmetszetűek, ezért befogóik lyukat képeznek, a nyaláb tehát mindig kör alakú nyíláson halad keresztül. Az elemi optikából tudjuk, hogy ha párhuzamos nyaláb D átmérőjű kör alakú lyukon halad át, akkor a lyukon létrejövő diffrakció miatt a Fraunhofer-elhajlási kép világos folt (Airy-korong), amelyet koncentrikus gyűrűkből álló sötét és világos csíkrendszer vesz körbe (4.7. ábra).

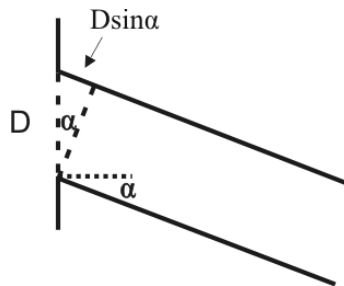


4.7. ábra. Airy-mintázat

A középső világos folt körüli első sötét csík szögének szinusza:

$$\sin \alpha = 1,22 \frac{\lambda}{D}$$

Ez az összefüggés hasonló ahhoz, mint amit a D szélességű rés esetén kapunk az első minimumhely szögtávolságára, csak itt megjelenik az $1,22$ szorzó. Mellesleg, ez azt jelenti, hogy olyan szög mellett van a kioltás, amikor a környílás két széléről érkező nyalábok közötti útkülönbség: $\Delta s = D \sin \alpha = 1,22\lambda$, ahogyan azt a 4.8. ábrán láthatjuk.

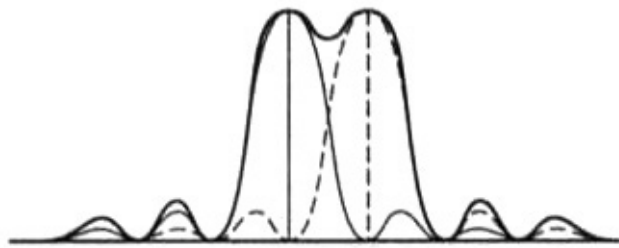


4.8. ábra. A környílás két széléről induló nyalábok

Önállóan világító tárgyponatok. Rayleigh-feltétel

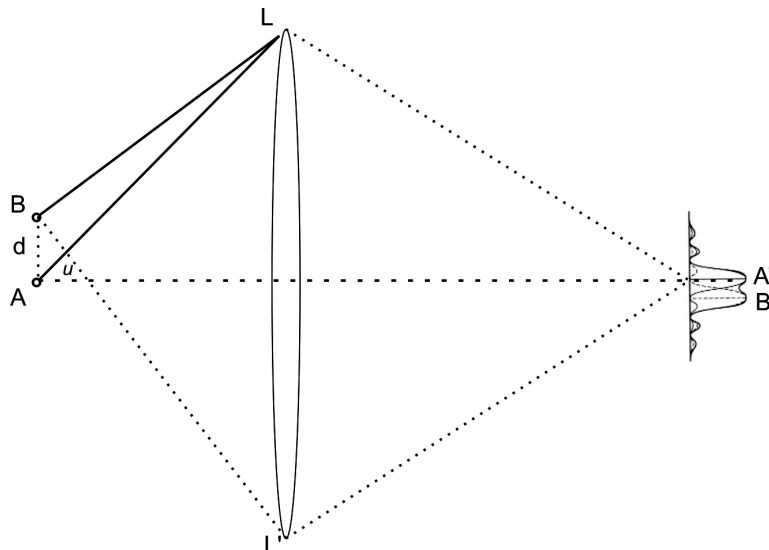
Ha lencsét használunk leképezésre, akkor a lencse véges mérete miatt hasonló jelenség következik be, és a fenti képletben D a lencse átmérője. Nemcsak

az elhajlási kép, de minden világító pont képe is középső világos foltból és körülötte koncentrikus csíkrendszerből áll. Mennél kisebb tehát a lencse átmérője, annál inkább kiterjedt lesz a középső maximum. Ha két különálló, önállóan világító (nem koherens) pont képét különállónak akarjuk látni a képen, akkor a többé-kevésbé önkényes Rayleigh-feltétel szerint az egyik pont Airy-mintázatának első minimum helyén kell legyen a másik pont képének maximuma. Ilyenkor az összeg intenzitásában a két maximum még jól megkülönböztethető.



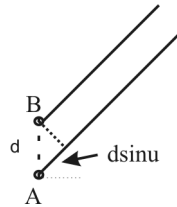
4.9. ábra. A Rayleigh-feltétel teljesülésekor a két világító pont képének intenzitás eloszlása

Önállóan világító pontok esetén a mikroszkóp felbontását a 4.10. ábra segítségével számolhatjuk ki.



4.10. ábra. A mikroszkóp felbontása önállóan világító tárgyponatok esetén

Legyen a tárgyon az A és B pontok távolsága d , és az egyszerűség kedvéért A pont legyen rajta az optikai tengelyen. Akkor ennek A' Airy-korong formájú képének csúcspontja is az optikai tengelyen van, hiszen a lencse két szélső L és L' pontjairól érkező nyaláboknak nincsen útkülönbsége A' -ben (ez egyébként lencse esetén a más úton ideérkező összes sugárra igaz), itt tehát maximális az erősítő interferencia. A B pont képének maximuma is ott van, ahol a B pontból a lencsén keresztül érkező nyalábok útkülönbsége nulla, és az a B' pont a képen A' pont alatt van. A Rayleigh-kritérium szerint annak feltétele, hogy a képen az A' és B' pontokat már különállónak lássuk az, hogy a B' Airy-mintázatának minimuma essen A' Airy-korong maximumának helyére. Korábban láttuk, hogy ez akkor következik be, ha a B pontból az A' pontba érkező nyalábok útkülönbsége egyenlő $1,22\lambda$ -val.



4.11. ábra. A mikroszkóp felbontása önállóan világító tárgyponatok esetén

A 4.11. ábra segítségével kiszámoljuk a B pontból L és L' pontokba érkező nyalábok útkülönbségét. Ha feltesszük, hogy a d távolság kicsi, akkor A -ból és B -ből L -be induló nyalábokat párhuzamosnak feltételezhetjük. Ekkor a 4.11. ábrán látszik, hogy a B pontból L felé induló nyaláb $dsinu$ értékkel rövidebb, mint az A -ból az L pontba tartó nyaláb. Hasonló ábra alapján belátható, hogy a B -ből L' -be induló nyaláb ugyanennyivel hosszabb az A pontból az L' pontba tartó nyalábnál. Innen a B -ből L -be és L' -be haladó nyalábok között az útkülönbség:

$$\Delta s = 2d \sin u,$$

ahol u a lencse nyílásszögének fele. Mivel az A' pontba érkező nyalábok esetén a lencsétől számítva már nincs útkülönbség, ezért a B pont esetében a lencse előtti útkülönbség számít. Ha a lencse két szélső pontját tekintve ez az útkülönbség egyenlő lesz $\Delta s = 1,22 \lambda$ értékkel, akkor a korábbiak alapján B képének A' pontban éppen az első Airy-minimuma lesz. Tehát ezt a két útkülönbséget egyenlővé téve azt kapjuk, hogy

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{2 \sin u} = 0,61 \frac{\lambda}{\sin u}.$$

Ha a tárgy és az objektív lencse között n törésmutatójú közeg van, akkor a hullámhossz megváltozása miatt, λ helyett λ/n írandó. Vagyis a teljes képlet:

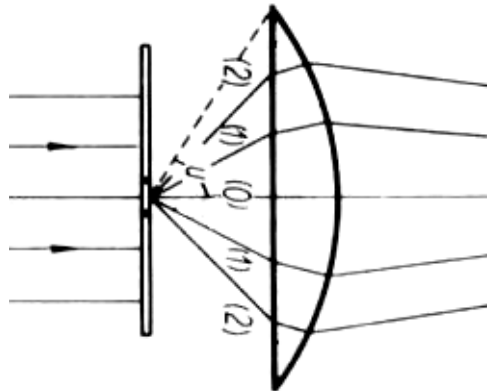
$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin u} = 0,61 \frac{\lambda}{NA}. \quad (4.3)$$

Itt $NA = n \sin u$ a lencse numerikus apertúrája. Önállóan világító pontok esetében (fluoreszcencia mikroszkóp) ez a kifejezés adja a Rayleigh-feltétel szerint a mikroszkóp maximális felbontását.

Koherensen világító tárgyponatok. Abbe-feltétel

Ha a tárgy pontjai nem önállóan világítanak, hanem koherens megvilágítás nyomán szóródik róluk a fény, akkor nem az intenzitásokat kell összeadni, hanem fázishelyesen az amplitúdókat. Abbe meggondolásai alapján ilyenkor az alábbiak szerint kell eljárni.

A mikroszkóp tárgyának változóan átlátszó és fényelnyelő részeit hátulról világítsa meg a kondenzorról érkező λ hullámhosszúságú monokromatikus fény. Az ilyen tárgyat amplitúdó tárgynak nevezzük. Az egyszerűség kedvéért képzeljünk két, egymástól d távolságra lévő A és B pontot (koherensen világító két rést), amelyen elhajlás következik be (4.12. ábra).



4.12. ábra. Az objektív elhajlási rendjei merőleges megvilágítás esetén

A nulladrendű maximum a tengelyen lesz, a magasabb rendű elhajlási maximumok pedig a

$$\sin \alpha = \frac{k\lambda}{d}, \quad k = \pm 1, \pm 2, \dots$$

irányokban lesznek. Ez a kétréses elhajlás (ill. a többréses elhajlás, rács) jól ismert kifejezése. Abbe vizsgálatai szerint a pontok képe annál inkább

elválik egymástól a képen, mennél több elhajlási maximum vesz részt a kép létrehozásában. Legalább két elhajlási rendnek részt kell vennie a kép kialakításában ahhoz, hogy a két pont elkülönüljön egymástól. Ahhoz tehát, hogy merőleges megvilágítás esetén a nulladrendű maximum valamint a $+1$. és -1 . elhajlási maximum is áthaladjon a lencsén és részt vegyen a kép létrehozásában, a lencse u fél nyílásszöge esetén

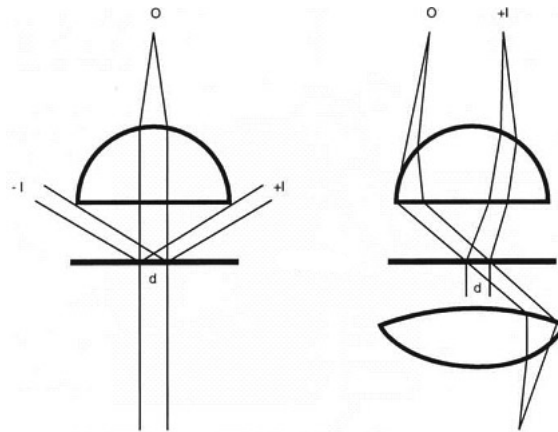
$$d = \frac{\lambda}{\sin u}$$

minimális ponttávolság tartozik. Ha a tárgy és a lencse között n törésmutatójú közeg van, akkor λ hullámhossz helyett λ/n írandó.

Ha megelégszünk azzal, hogy a nulladrendű maximum mellett csak a $+1$. (vagy -1 .) elsőrendű maximum jusson át a lencsén, akkor ferde megvilágítást alkalmazunk, és ilyenkor könnyen belátható (lásd rács ferde megvilágítású esete), hogy a fenti távolság fele lesz a még felbontható minimális távolság:

$$d = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{n \sin u} = 0,5 \frac{\lambda}{n \sin u}. \quad (4.4)$$

Az $n \sin u$ érték a lencse numerikus apertúrája (NA). A merőleges és a ferde megvilágítás eseteit láthatjuk A 4.13. ábrán.



4.13. ábra. A tárgy merőleges és ferde megvilágítása

Látjuk tehát, hogy a Rayleigh-feltétel, amely az önállóan világító tárgy-pontok minimális felbontható távolságát adja meg, és a koherens megvilágítás esetére érvényes Abbe-feltétel nagyon hasonló eredményt szolgáltatott. Ha figyelembe vesszük, hogy $\sin u$ maximum 1 lehet, a törésmutató pedig nem sokkal különbözik 1 -től, akkor arra jutunk, hogy a diffrakción alapuló optikai

mikroszkópok maximális felbontása közelítőleg a hullámhossz felével egyezik meg.

Ha a megvilágító fény hullámhossza $\lambda = 550 \text{ nm}$, amely a látható spektrum közepén elhelyezkedő zöld fény hullámhossza (szemünk itt a legérzékenyebb), akkor a maximális felbontásra kb. 300 nm adódik. Ez az érték kissé csökkenthető, ha az objektív lencse és a tárgy között pl. $n = 1,5$ törésmutatójú immerziós olajat használunk. Ilyenkor kb. $d_{\min} = 200 \text{ nm}$ érték adódik. Ez az optikai mikroszkóp felbontásának elvi határa, amit a gyakorlatban nagyon nehéz elérni.

Nagyítás

A nagyítás (M) a kép és a tárgy méretének hányadosa. A maximális hasznos nagyítás az a nagyítás érték, amely a felbontható legkisebb távolságot akkorára nagyítja, ami a szem maximális felbontásának ($0,15 \text{ mm}$) megfelelő érték. Tehát optikai mikroszkóp esetén

$$M \frac{\lambda}{2NA} = 0,15 \text{ mm}.$$

$$M = \frac{2NA \cdot 0,15 \text{ mm}}{\lambda}.$$

A megfelelő értékeket behelyettesítve vizuális megfigyelés esetén $\lambda = 550 \text{ nm}$ hullámhossz esetén a maximális hasznos nagyítás $M_{\text{hasznos}} = 500 \cdot NA$.

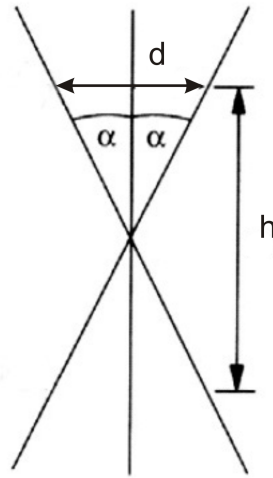
Természetesen lehet ennél nagyobb nagyításokat is alkalmazni, de az már újabb részleteket nem derít fel a tárgyról. Ezt hívjuk üres nagyításnak. Ilyenkor a kép veszít élességéből, (pixeles lesz), és a fényerő is csökken.

Mélységélesség

Nemcsak az optimális tárgytávolságban kapható éles kép lencse esetén, hanem attól a lencse irányába, illetve a lencsétől távolodva egy tartományon belül. A mikroszkóp felbontási határán belüli tartományt egy pontnak érzékeljük. A 4.14. ábrán ez a tartomány kettős kúp alakú, amely h magasságát hívjuk a mélységélesség tartományának (*depth of field*).

Az ábrán α a lencse fél nyílásszöge, d az objektív lencse felbontási határa. A 4.14. ábráról leolvasható, hogy

$$h = \frac{d}{\text{tg}\alpha}.$$



4.14. ábra. Mélységelesség tartománya

Beírva ide a (4.4) összefüggést, azt kapjuk, hogy

$$h = \mu \frac{\lambda}{n \sin \alpha \operatorname{tg} \alpha} = \mu \frac{\lambda}{NA \operatorname{tg} \alpha},$$

ahol ferde megvilágítás során $\mu = 0,5$. Optikai mikroszkóp esetén $\alpha \approx 45^\circ$, $\operatorname{tg} \alpha \approx 1$, tehát a mélységelesség tartománya körülbelül megegyezik a maximális felbontással. Ez az oka annak, hogy az optikai mikroszkópoknak kicsi a mélységelessége, és ez sokszor kényelmetlenséget okoz, és nehezíti a durvább felületű tárgyak leképezését.

A mélységelesség növelésének lehetőségei:

1. hullámhossz növelése,
2. a numerikus apertúra csökkentése (pl. diafragmával, de ezzel csökken a maximális felbontás).

A megvilágítás szerepe

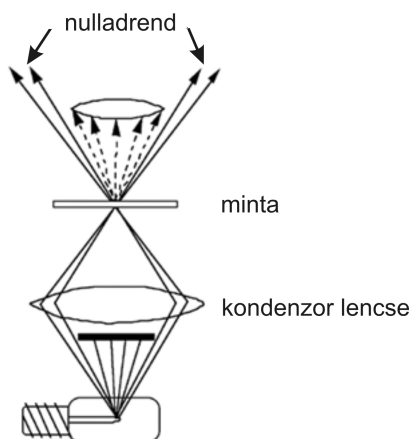
Különböző rendeltetésű mikroszkópokat fejlesztettek ki. A mikroszkópok tulajdonságait elsősorban az objektív teljesítőképessége szabja meg, de a kép tulajdonságaiban fontos szerepe van a megvilágító rendszernek, a kondenzornak. Különösen a nagy nagyításoknál fontos a tárgy erős megvilágítása.

A világos látóterű kép

A legegyszerűbb mikroszkópi megvilágítási és képképzési technika, amely átlátszó tárgyak vizsgálatára alkalmas, az ún. világos látóterű kép. Ilyenkor a tárgyat alulról világítjuk meg, általában a tárgyra merőleges, párhuzamos nyalábbal, a képet pedig felülről nézzük, tehát transzmissziós üzemmódban használjuk a mikroszkópot. Ilyenkor a nulladrendű elhajlási rend (és ezzel együtt az apertúra által lehetővé tett többi rend is) bejut az objektívbe, és így jön létre a kép. Előnye az egyszerűség, hátrány a kép viszonylag kis kontrasztossága.

A sötét látóterű kép

Ilyenkor a tárgyat oldalról világítjuk meg (4.15. ábra). A módszer lényege az, hogy a nulladrendű elhajlási rend nem jut az objektívbe, csak a magasabb elhajlási rendek, ahogy azt az ábra is mutatja. A magasabb rendek közül viszont több is, hiszen ezek a rendszám növekedésével szögben egyre közelebb vannak egymáshoz. Ezzel növekszik a kép részletgazdagsága, amit az Abbe-leképezési elmélet szerint a több elhajlási rend együttes képalkotása magyaráz.



4.15. ábra. Megvilágítás a sötét látóterű képhez

Az ilyen oldalsó megvilágítás esetén egészen kicsi (sokszor a hullámhossznál sokszorta kisebb, néhány nm nagyságú) tárgyak jelenléte is megfigyelhető, igaz a részleteik nem felbonthatók, illetve két különálló részecske is csak akkor látható különállónak, ha távolságuk nagyobb a felbontási határnál.

Fémmikroszkóp

Átlátszatlan tárgyak (fémminták, geológiai minták stb.) vizsgálatára kifejlesztettek olyan mikroszkópokat, amelyekben a megvilágítás felülről éri a tárgyat, és a felületről visszaverődő fénysugarak által létrehozott képet vizsgáljuk az objektívvel.

Fluoreszcencia mikroszkóp

A fluoreszcens anyag által megkívánt hullámhosszú megvilágító fény hatására a minta, vagy a mintába juttatott vegyület fluoreszcencia fényt (a megvilágító félynél alacsonyabb frekvenciájú, tehát nagyobb hullámhosszú fényt) bocsát ki. Ilyenkor az objektívben létrejövő kép a fluoreszcencia fény által létrehozott kép. A minta egyes pontjai által kibocsátott fény ilyenkor nem koherens, tehát interferencia nem jön létre. A felbontóképességet a Rayleigh-feltétel (4.3) korlátozza. A módszert a biológiában, humán gyógyászatban gyakran alkalmazzák rejtett, festéssel nehezen láthatóvá tehető struktúrák vizsgálatára.

Sztereomikroszkóp

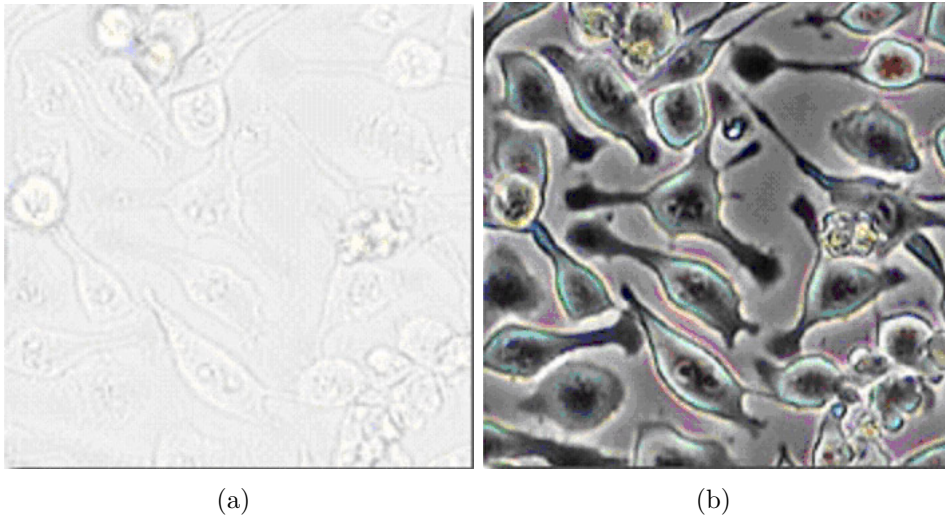
A sztereomikroszkóp általában két objektívvel rendelkezik, vagy nyalábosztóval, amely két okulárhoz vezeti a tárgyról jövő nyalábokat. A tárgyak 3-dimenziós megfigyelésére alkalmas, igaz általában kis nagyítású (legfeljebb 300) eszközök.

4.3. Fáziskontraszt mikroszkóp

Az átmenő fényben működő mikroszkópok esetén a tárgyak egy része az átmenő fény amplitúdóját változtatja, a tárgyrészek eltérő abszorpciója révén, és ennek eredményeképpen alakul ki a kép részleteinek kontrasztja. Az ilyen tárgyakat, mint már említettük, amplitúdó tárgyaknak nevezzük. Van azonban olyan tárgyak, amelyek egyes részletei az átmenő fény amplitúdóját nem, vagy alig változtatják meg, mindössze a tárgy különböző részein áthaladó fény fázisa változik, a tárgyrészek törésmutatóinak különbözősége miatt. Az ilyen tárgyakat fázistárgyaknak neveztük. A koherens fény az egyes tárgyrészekben ilyenkor is elhajlik, a kép azonban általában kis kontrasztosságú, és a részletek csak nagyon halványan látszanak, hiszen a szemünk a fázisváltozásokat nem érzékeli.

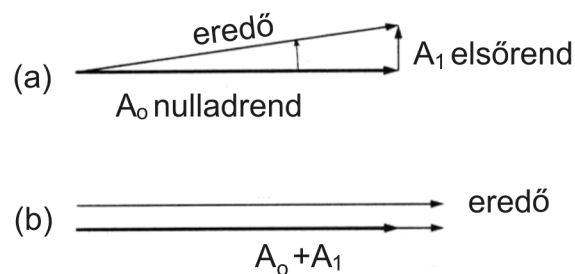
A fáziskontraszt mikroszkóp, amelyet 1935-ben Frits Zernike, holland fizikus tervezett, a fázisváltozásokat amplitúdó változásokká alakítja, és ezáltal

a mikroszkópban jól láthatóvá teszi. Ezt látjuk a 4.16. ábrán, ahol az *a.* kép egy szokásos optikai mikroszkóp világos látóterű képe, a *b.* kép pedig ugyanennek a tárgynak a fáziskontraszt mikroszkóppal készített képe. Zernike 1953-ban Nobel-díjat kapott találmányáért.



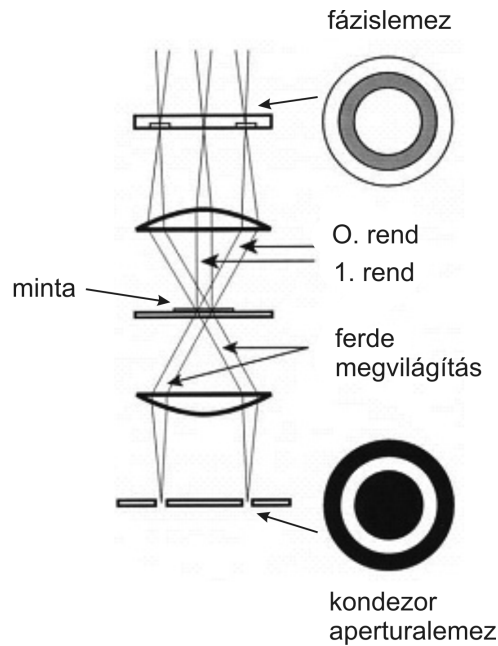
4.16. ábra. Sejtek világos látóterű (a) és fáziskontraszt (b) képe

Ahogy azt korábban láttuk, fázistárgy esetén a $0.$ elhajlási rend, amelynek nagy az amplitúdója, valamint a kis amplitúdójú első elhajlási rend között $\pi/2$ fáziskülönbség van (4.2. képlet). Ennek a két rendnek az interferenciája kis amplitúdó változást okoz a képen, ahogyan azt a 4.17. (a) ábra mutatja. A fáziskontraszt mikroszkóp lényege az, hogy az egymáshoz képest 90° -os fázissal rendelkező $0.$ és $1.$ rendet azonos fázisúvá tesszük, hiszen ilyenkor a két rend összege jelentősen nagyobb lesz, és a változások is jobban látszanak. Ezt mutatja a 4.17. (b) ábra.



4.17. ábra. A fáziskontraszt mikroszkóp működésének elve

A gyakorlatban nem az 1. rend fázisát szokták elforgatni, hanem a 0-ad rendét, mert annak a helye sokkal koncentráltabb, szemben a jobban szétterülő 1. renddel. A gyakorlati megvalósítást a 4.18. ábra mutatja.



4.18. ábra. A megvilágítás és a fázislemez elhelyezkedése a fáziskontraszt mikroszkópban

Az ábrán látszik, hogy a kontrasztosság növelése érdekében ferde megvilágítást alkalmaznak. Ezt a kondenzor apertúralemmez (condenser annulus) biztosítja. Ennek következtében a 0. rend nem középen, hanem a lencse szélén halad. A 0. rend nyalábja jól koncentrált, ezért a fázislemezen körbe ki lehet alakítani azt a területet, amelyik a $\pi/2$ -es forgatást végzi. A fázisforgatás az optikai úthossz (nt) megnövelésén alapszik, vagyis vagy a törésmutató (n), vagy a vastagság (t), vagy akár mindkettő változik a kiválasztott területen. A fázislemeznek ez a területe egyúttal csökkenti a 0. rend intenzitását is, így az eredő kép kontrasztossága növekszik.

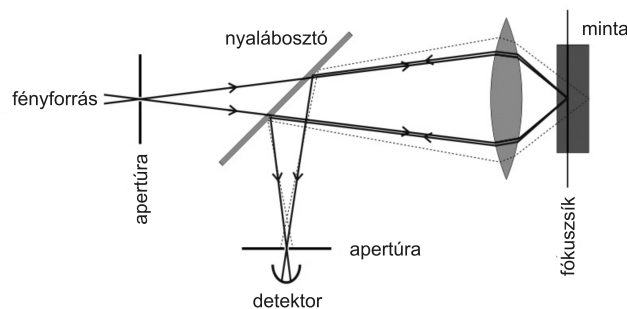
Attól függően, hogy a fázislemez fázistolása $+\pi/2$ vagy pedig $-\pi/2$ az amplitúdók összeadódnak, vagy pedig kivonódnak, de mindenképpen nagyobb változást okoz az interferencia, mintha maradt volna a $\pi/2$ fáziskülönbség.

4.4. Konfokális lézer mikroszkóp

A konfokális lézer mikroszkóp optikai fluoreszcencia mikroszkóp. Pásztázó elven működik, vagyis a kép pontról-pontra képződik, és ezeket a pontokat számítógép rakja össze képpé. A konfokális mikroszkóp átlátszó mintákról rétegfelvételek készítésére alkalmas, tehát háromdimenziós felvételek készíthetők vele. Az elvet 1957-ben Marvin Minsky dolgozta ki, de csak a lézer elterjedését követően az 1980-as években vált elterjedt technikává.

A konfokális mikroszkóp működése két alapelven nyugszik.

1. A tárgy megvilágítása egy lencserendszer fókuszpontjában, pontról-pontra történik (pásztázás).
2. A fókuszponton kívülről érkező fény a detektorba nem jut be.



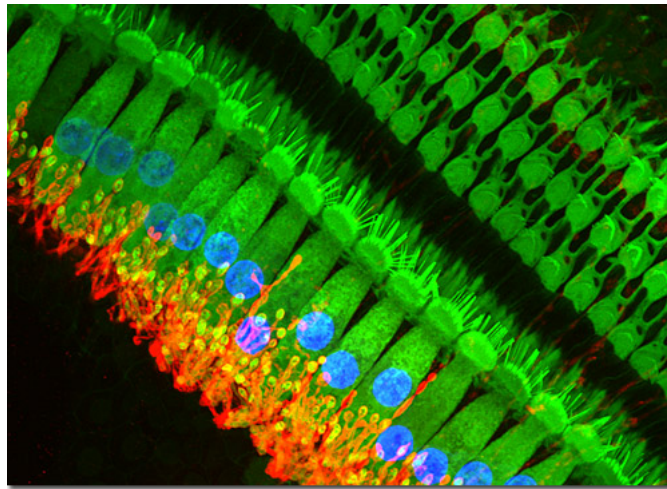
4.19. ábra. A konfokális mikroszkóp működési elve

A berendezés működésének elvi rajzát mutatja a 4.19. ábra. A lézer fényforrás (általában kék) fénye lyukblendén (apertúra) halad keresztül, ami pontszerű fényforrásnak tekinthető. Ez a nyaláb dikromatikus tükrön halad keresztül, amely a forrás hullámhosszát átengedi, de az eltérő hullámhosszú fluoreszcens nyalábot tükrözi. A nyalábot lencserendszer fókuszálja a minta egy kiválasztott síkjában lévő pontba. A lézernyaláb gerjeszti a mintát, és a frekvenciájától eltérő frekvenciájú fluoreszcens nyalábot (például zöld) a lencserendszeren keresztül a dikromatikus tükrre juttatja, amely ezt a hullámhosszat tükrözi. A nyaláb a lencserendszernek megfelelő fókuszpontban egyesül. Itt ismét lyukblende (apertúra) helyezkedik el, amely azokat a nyalábokat nem engedi át, amelyek a mintában lévő fókuszpont előtti vagy mögötti részekből származnak, hiszen azok a detektor előtti lyuk előtt egyesülnek, illetve mögötte egyesülnének, és így mindkét esetben a lyukblende falába jutnak. Látszik, hogy a pontszerű fényforrás, a minta egy pontja, és a

detektor előtti lyukblende a lencserendszer fókuszpontjai által össze vannak kötve. Innen a konfokális elnevezés.

A konfokális mikroszkóp gyakorlati megvalósítása során a dikromatikus tükör mögött a nyalábot x és y irányba pásztázó tükrök vannak. Ezekkel a tükrökkel a minta egy-egy síkja letapogatható, és így rétegfelvétel készíthető a mintáról. A konfokális lézer mikroszkópot kiterjedten használják a biológiai objektumok vizsgálatában.

A detektor az esetek többségében félvezető detektor vagy szcintillációs detektor, amely mögött egy fotoelektron-sokszorozó van. A pásztázás során pontról-pontra alakul ki a minta egy síkjának $2D$ képe. $3D$ kép a $2D$ rétegfelvételek számítógépes összerakásával képezhető.



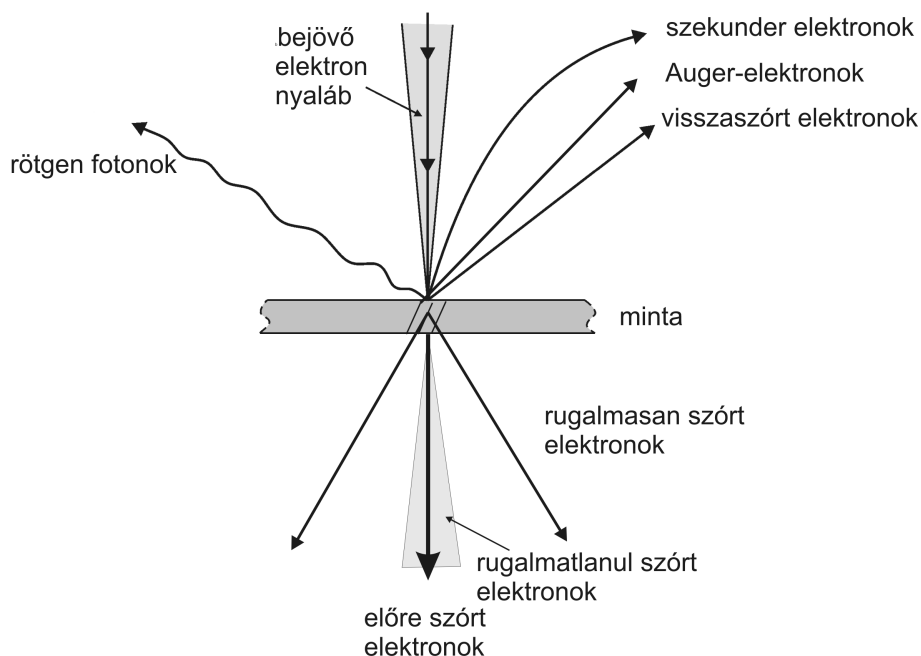
4.20. ábra. A Corti-szerv konfokális lézer mikroszkóppal mért képe (Sonja Pyott, Department of Biology and Marine Biology University of North Carolina, Wilmington Wilmington, NC, USA)

A konfokális mikroszkóp felbontását is korlátozza a diffrakciós limit. Az egyes pontok képe itt is Airy-korong, ezek együttese adja a teljes képet. Két pont itt is akkor különböztethető meg az $x - y$ síkban, ha távolságuk kb. 200 nm . Elvileg a z irányú felbontás is ezzel azonos, de általában az optika korlátai miatt a z irányú felbontás 400 nm körüli. A 4.20. ábrán a fülben található Corti-szerv egy részlete látható konfokális lézer mikroszkóppal készített képen.

4.5. Elektronmikroszkópia

Mint azt korábban láttuk, a hagyományos optikai mikroszkóp felbontóképessége a diffrakciós korlát miatt, optimális esetben sem jobb (200 – 300) nm-nél. A 20. század elején a tudomány fejlődése azonban ennél jobb felbontást igényelt, és ekkorra már a technikai feltételek is adottak voltak az elektronmikroszkópok kifejlesztéséhez. A fejlesztések két irányban indultak el. Ennek eredményeként Ernst Ruska munkássága nyomán 1931-ban működni kezdett az első átvilágító, ú.n. transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM), amelynél az elektronsugár a vékony (jellemzően 100 nm vastagságú) mintát átvilágítva, a később részletezendő elektromágneses lencserendszeren áthaladva az optikai mikroszkópéhoz hasonlóan, párhuzamos képalkotást használva hoz létre nagyított képet. A párhuzamos képalkotás azt jelenti, hogy a mikroszkópi kép valamennyi képpontja egyszerre jön létre. A másik irány a pásztázás elvét alkalmazza (pásztázó elektronmikroszkóp, angolul scanning electron microscope = SEM), amely a soros képalkotást használja, amelynek során a kép pontjai nem egyszerre, hanem pontról-pontra, időben egymás után jönnek létre. E mikroszkóp fajtákon belül számos változat létezik.

Mielőtt rátérnénk az egyik vagy másik elektronmikroszkóp működési elvének ismertetésére, nézzük meg, hogy az elektronnaláb és az anyagminta találkozásakor milyen hatások várhatók.



4.21. ábra. Az elektron-anyag kölcsönhatás termékei

Az elektron-anyag kölcsönhatás során keletkező „termékeket” a 4.21. ábra mutatja.

1. *Előre szórt elektronok.* Nincs energiaveszteség, nincs irányváltozás. Az elektronok többsége ilyen. A transzmissziós elektronmikroszkópiában (*TEM*) a világos látóterű (bright-field) képhez felhasználható.
2. *Rugalmatlanul szóródó elektronok.* Kis energiaveszteség, kis szögben szóródás. Felhasználható: elektron energiaveszteség spektroszkópiában és speciális képalkotásra.
3. *Rugalmasan szóródó elektronok.* Nincs energiaveszteség, az irányváltozás *fok* nagyságrendű. Kristályos anyag esetén az irányt a Bragg-törvény szabja meg. *TEM* diffrakció, *TEM* sötét látóterű kép (dark field), és a nagyfelbontású elektronmikroszkópia (*HRTEM*) használja.
4. *Szekunder elektronok.* A minta nyaláb felőli oldalán keletkeznek. Elsősorban gyengén kötött, külső héjon lévő elektronoktól erednek, amelyeket a nyaláb kiüt a helyükről. Összegyűjtve topografikus (felületi) információt adnak a pásztázó elektronmikroszkópiában (*SEM*). A szekunder elektronok átlagos energiája *eV* nagyságrendű.
5. *Visszaszórt (backscattered) elektronok.* Az eredeti nyalábból rugalmas és rugalmatlan nagyszögű szórást szenvedett elektronok. Képalkotásra felhasználható (*SEM*). A visszaszórt elektronok átlagos energiája 10 *keV* nagyságrendű.
6. *Röntgen-sugárzás.* Az elsődleges elektronnyaláb hatására belső héjon elektron vakancia keletkezik. A betöltődés során röntgen foton távozik. Az analitikus elektronmikroszkópiában (*AEM*) a legáltalánosabban használt jel. Kémiai összetétel meghatározásra használható.
7. *Auger-elektronok.* Az elektron nyaláb a minta atomjának belső héjáról elektront lök ki, majd az elektronhiány magasabb héjról betöltődik. A betöltődés során energia szabadul fel, amely átadódik általában a magasabb nívón elhelyezkedő elektronnak, amely ennek hatására távozik az atomból. Ez az Auger-elektron, amelyet az Auger-elektron spektroszkópia használ, és a minta kémiai összetételéről ad információt. Elsősorban felületvizsgálatra használható.

4.5.1. Transzmissziós elektron mikroszkóp

Az első transzmissziós elektronmikroszkópot (transmission electron microscope = TEM) 1933-ban Ernst Ruska építette. Ruska 1986-ban Nobel-díjat

kapott (G. Binnig-gel és H. Rohrer-rel megosztva, akik az STM-ért kapták a díjat).



4.22. ábra. A FEI cég Titan transzmissziós elektronmikroszkópja

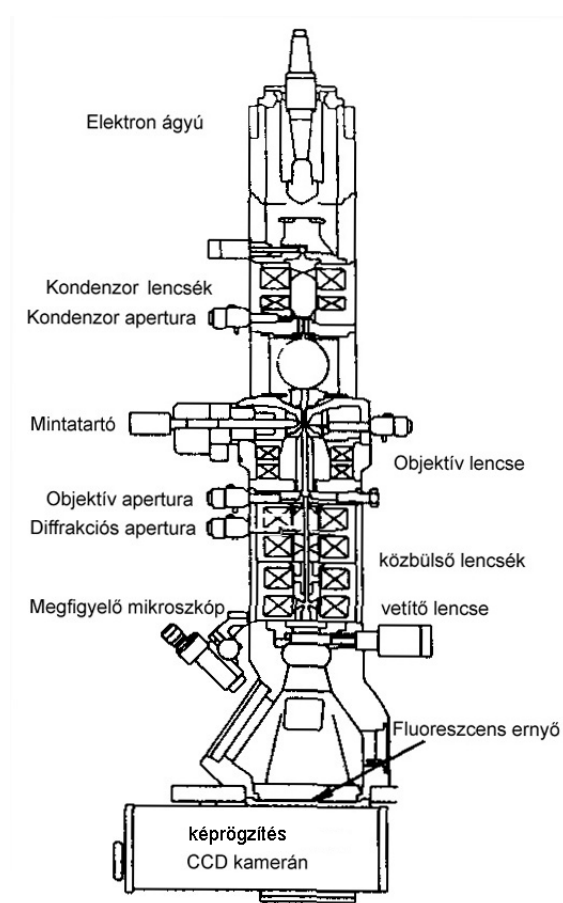
A korszerű transzmissziós elektronmikroszkópban az elektronok 100 – 400 keV energiával rendelkeznek. A hullámhossz az energia ismeretében kiszámolható. Nagyságrendileg a mikroszkópban használt elektronok hullámhossza: $\lambda \approx 10^{-3} \text{ nm}$. Egy korszerű nagyfelbontású elektronmikroszkóp képe látható a 4.22. ábrán.

Ahhoz, hogy az elektron nyaláb áthaladjon a mintán, annak megfelelő vékonyságúnak kell lennie. Általában a minta vastagsága $t < 100 \text{ nm}$, de atomi felbontáshoz $t < 10 \text{ nm}$ szükséges. A legkülönbözőbb minták vékonyítása szakértelmet igénylő, nem egyszerű és általában drága eljárás.

A transzmissziós elektronmikroszkóp felépítése

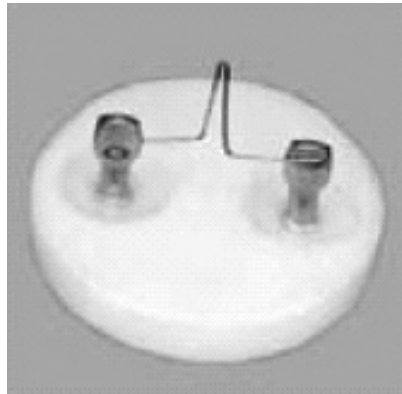
A transzmissziós elektronmikroszkóp főbb egységei: az elektron ágyú, a kondenzor lencsék rendszere, a mintatér a mintatartóval, objektív lencse, közbülső lencsék, vetítő lencse, és a megfigyelő egység.

A TEM-ben az elektronok forrása az elektronágyú. Az elektronágyúban az elektronokat előállító szolgáltató katód kétféle lehet:



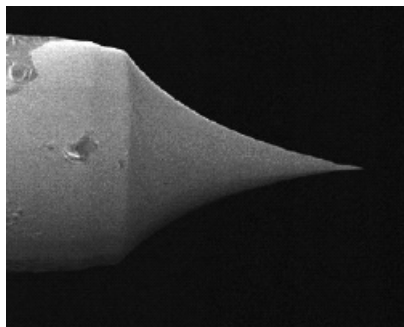
4.23. ábra. A TEM fontosabb szerkezeti egységei

- Izzókatód, amelynek anyaga volfrám (W) vagy lantán-hexaborid (LaB_6). Az izzókatódos forrás vákuumigénye (10^{-3} - 10^{-5}) Pa . Az izzókatódos forrás izzószálát mutatja a 4.24. ábra.



4.24. ábra. Az izzókatódos forrás izzószála

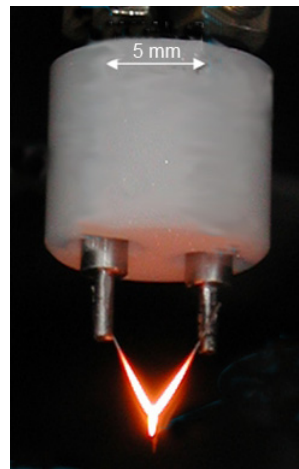
- Téremissziós forrás, általában W hegyvel. A téremissziós forrás vákuumigénye jóval nagyobb $\approx 10^{-8}$ Pa . A téremissziós forrás volfrám hegyét mutatja a 4.25. ábra.



4.25. ábra. A téremissziós forrás volfrám csúcsa

Az izzókatódos forrás egyszerűbb, és igénytelenebb, de kevésbé monokromatikus és rövidebb élettartamú, mint a nagyvákuumot igénylő téremissziós forrás. A korszerű TEM-ekben gyakran termikusan is segített téremissziót alkalmaznak (Schottky-forrás). A Schottky-forrás izzított katódját mutatja a 4.26. ábra.

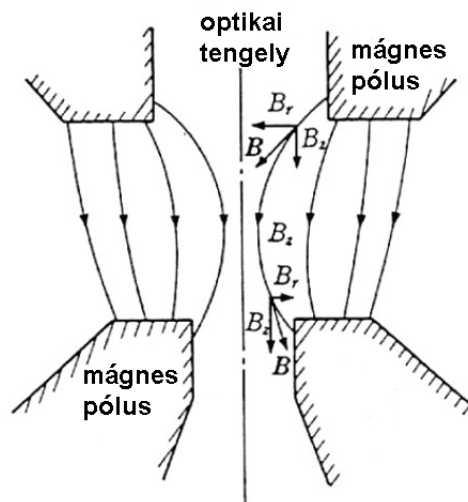
A katódból kilépő elektronokat elektromos tér gyorsítja a szükséges $100 - 400$ keV energiára.



4.26. ábra. A Schottky-forrás izzított katódja

Elektron lencsék

Az elektron mikroszkópokban alkalmazott elektron lencsék a Lorentz-erőhatás alapján működő mágneses lencsék.



4.27. ábra. A mágneses tér alakja az elektron-lencsében

A mágneses lencsék képalkotása analógiát mutat a vékony optikai lencsék képalkotásával.

Eltérések az optikai lencséhez képest:

- Az $\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ Lorentz-erő hatására az elektronok spirális pályán mozognak.

- A fókusztávolság az elektromágnes áramának változtatásával változtatható.
- Az optikai lencse képe 180° -kal elforgatott a tárgyhoz képest. A mágneses lencse a paramétereitől függő α szögben forgatja el a képet.
- A mágneses lencse látószöge általában jóval kisebb, mint az optikai lencséké ($u \approx 1^\circ$). Ez azt jelenti, hogy a numerikus apertúra $NA \approx 10^{-2}$, vagyis a (4.4) Abbe-feltétel szerint a lencse maximális felbontása $\lambda = 10^{-3}$ nm esetén: $d \approx 0,1$ nm.

Ez a felbontás azonban csak a legjobb objektív lencsék esetén érhető el. Az optikai lencsékhez hasonlóan a mágneses lencsék is lencsehibákkal terheltek. Az elektron lencsék esetében is a gömbi hiba (szferikus aberráció), a színi hiba (kromatikus aberráció) és az asztigmatizmus játszanak elsősorban szerepet. A gömbi hiba a $C_s \alpha^3$ összefüggés szerint függ a képképzésben résztvevő nyaláb α nyílásszögétől, amely az objektív apertúrával változtatható. C_s a lencsét jellemző állandó. A korszerű mikroszkópokban a gömbi hiba korrigálása során C_s csökkentésével javítanak a felbontáson.

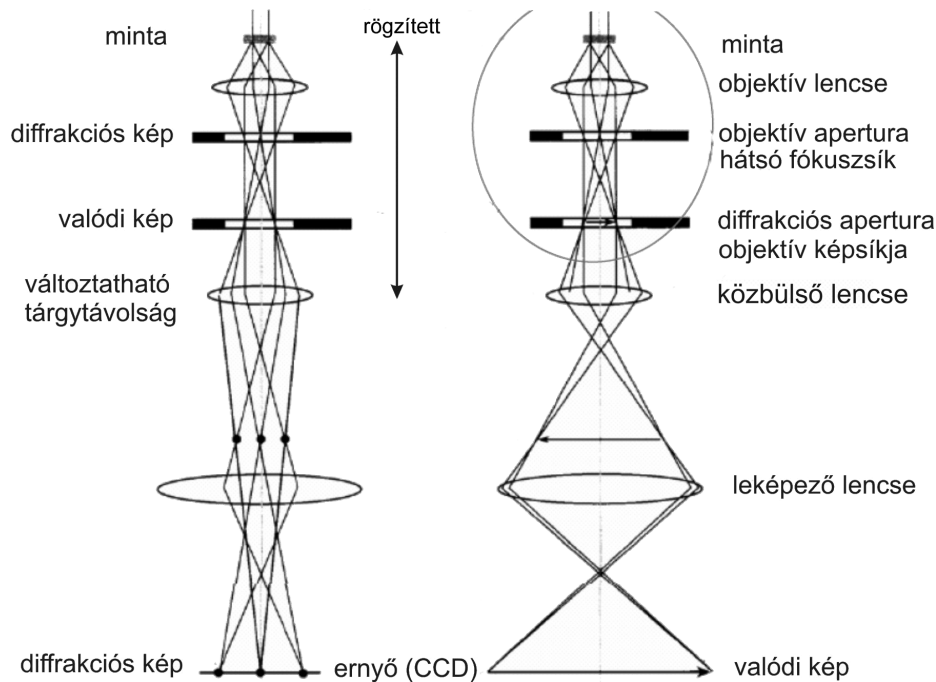
A végső kép minőségét elsősorban az objektív tulajdonságai határozzák meg. Látszik, hogy mennél kisebb a nyaláb nyílásszöge, azaz mennél inkább az optikai tengely közelében haladó nyalábok vesznek csak részt a kép létrehozásában, annál kisebb a lencsehibák torzító hatása. Ez az oka annak, hogy a lencsehibákra nem korrigált objektív lencse esetén az elektronmikroszkópban általában csak egyetlen diffrakciós nyalábot használnak, és ilyenkor csak a lencse optikai tengelyhez közeli részét használják. A nagyfelbontású képhez azonban több diffrakciós nyalábra is szükség van, ilyenkor tehát az objektív lencse nagyobb felületét használjuk ki (azaz az α szög is nagyobb). Ebben az esetben igényesebb, korrigált lencsét kell alkalmazni.

A színi hiba (kromatikus hiba) az elektronnyaláb monokromatikustól való eltéréssel arányos. Energiaszűrt mikroszkóp esetében ezzel a hibával nem kell számolni.

A transzmissziós elektronmikroszkóp üzemmódjai

A TEM kétféle üzemmódban használható: diffrakciós és képalkotó üzemmódban. A kétféle üzemmódot mutatja a 4.28. ábra. A diffrakciós üzemmódban a közbülső lencse tárgyátávolsága egybeesik az objektív lencse hátsó fókuszsíkjával. Ilyenkor a közbülső lencse a diffrakciós képet nagyítja, és a képernyőn a diffrakciós kép jelenik meg. Ha a közbülső lencse tárgyátávolsága az objektív lencse képsíkjával esik egybe, akkor az objektív lencse mögött levő lencsék a

tárgy valódi képét nagyítják tovább. A mágneses lencsék fókusztávolságát a tekercsen áthaladó árammal egyszerű változtatni.



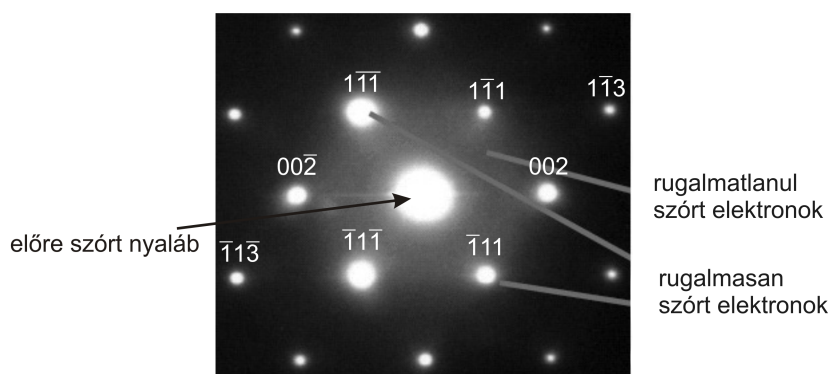
4.28. ábra. A transzmissziós elektronmikroszkóp kétféle üzemmódja

Diffrakciós üzemmód

Ebben az üzemmódban tehát az objektív lencsét követő lencsék (a közbülső és a vetítő lencse) a fókusz síkban megjelenő diffrakciós képet nagyítják tovább. Az ernyőn a minta kristályrácsának diffrakciós képe jelenik meg. Ahhoz, hogy a kívánt diffrakciós képet kapjuk, a mintát megfelelő szögbe kell állítani.

A 4.29. ábrán egy fcc egykristály diffrakciós képét látjuk. Korábban már említettük, hogy az elektrondiffrakció esetén a diffrakciós kép a reciprokrács egy síkját mutatja. A képen az (110) reciprokrács síkot látjuk. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy az elektron nyaláb az (110) reciprokrács irányból (az ábrára merőlegesen) haladt.

Az ábrán a középső erős folt az előre szórt nyalábtól származik. A középső folt körül elmosódott ködszerű fehér folt látszik. Ez a rugalmatlanul szóródó elektronok nyoma. A Bragg-irányokba rugalmasan szóródó elektronok hozzák létre a a középső folt körüli világos pöttyöket. Minden egyes

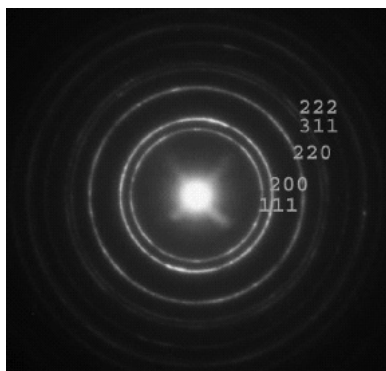


4.29. ábra. fcc egykristály diffrakciós képe

világos pötty egy párhuzamos síkseregről érkező diffraktált nyalábok interferenciájának eredménye. A kis Bragg-szög miatt a pöttyök az ábra síkjára közel merőleges síkseregektől származnak. A pöttyök mellé felírtuk a síkok Miller-indexeit is. A kis indexű reciprokrács pöttyök szerepelnek általában, mert a pöttyök intenzitása középponttól távolodva egyre csökken. Ennek oka az atomi formafaktor szöggel erősen csökkenő viselkedése, úgy mint ahogyan röntgen esetében is láttuk. A pontok elrendeződéséből számos információ nyerhető a minta szerkezetére vonatkozóan. A két legfontosabb talán: a kristályrács típusa, és a kristály orientációja.

Polikristályos minták esetén a 4.30. ábrán látható képhez hasonló diffrakciós képet láthatunk. Mivel elektrondiffrakció esetén a diffrakciós szög kicsi, ezért a diffrakciós körök teljes egészében megjelennek a detektor (film, CCD, imaging plate) felületén. Egy-egy kört a reciprokrács (000) pontjától azonos távolságra lévő reciprokrács pontok hozzák létre. A kör intenzitását megszabja, hogy hány ilyen ekvivalens pont van. A pontok számát *multiplicitásnak* hívjuk. Egy-egy kört tehát az azonos típusú síkseregek együttese hozza létre. Például a 002 indexű kört a 200, $\bar{2}00$, 020, $0\bar{2}0$, 002, $00\bar{2}$ reciprokrács pontok alkotják, itt tehát a multiplicitás: $M = 6$. Természetesen a középponttól távolodva az intenzitás itt is csökken, azonos oknál fogva, mint az egykristály diffrakció esetében. Ha a minta nem teljesen porminta (tehát a szemcsék orientációja nem egyenletesen oszlik el), akkor a kitüntetettebb irányoknak megfelelően a körök mentén sűrűsödések látszanak (ezt az egyenetlenséget a 4.30. képen is felfedezhetjük).

A koncentrikus körökből álló ábra jellemző a kristály típusára. fcc kristály esetén például általában két közeli és egy távolabbi vonal követi egymást. Ilyen ábrát láthatunk a 4.30. képen. bcc rács esetén a vonalak hozzávetőlegesen azonos távolságban követik egymást. A pordiffrakciós ábrából meghatározhatók a rács paraméterei. Meg kell azonban mondani, hogy rönt-



4.30. ábra. fcc egykristály pordiffrakciós képe

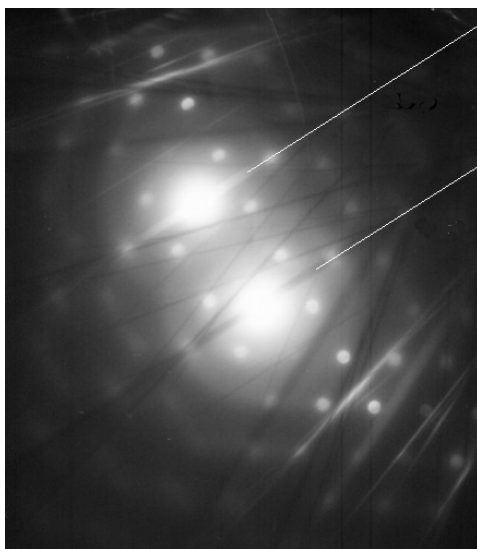
gendiffrakciós méréssel a rácsparaméterek meghatározása sokkal pontosabb.

Lehetőség van arra, hogy az objektív lencse képsíkjában elhelyezkedő un. diffrakciós apertúrával kiválasszuk a képen azt a tartományt, amelyről diffrakciós képet akarunk nyerni. Különösen előnyös ez polikristályos minta esetén, hiszen egyetlen krisztallit is kiválasztható, hogy diffrakcióval meghatározzuk a kristályszerkezetét. Ilyenkor határolt területű diffrakcióról (selected area diffraction=*SAD*) beszélünk.

Kikuchi-vonalak

Az egykristály diffrakciós ábrákról eddig elmondottak $t < 100 \text{ nm}$ mintavastagság esetén érvényesek. Ha a minta vastagsága nagyobb, akkor a diffrakciós pöttyök mellett vonalpárok is megjelennek a képen. A vonalpárok egyike fényesebb a háttérnél, a másik sötétebb. Ilyen vonalpárok láthatók a 4.31. diffrakciós képen (a vonalakhoz húzott fehér vonalak csak a vonalpárt jelölik, és nem a kép részei). Ezeket a vonalakat Kikuchi-vonalaknak nevezik, első japán leírójukról.

A Kikuchi-vonalak megjelenésének magyarázatához a szórás kinematikus modelljének alapfeltevései már nem elegendők. Emlékeztetőül: a kinematikus szórási modellben feltételeztük, rugalmas szórást és az egyszeres szórásokat. Vékony minta esetében ez valóban jó közelítés. Ahogyan azonban növekszik a minta vastagsága, egyre növekszik a többszörös szórások és a rugalmatlan szórások valószínűsége (a rugalmatlan szórás csak kis energiavesztéssel eredményez, tehát az interferencia képesség megmarad). A többször szórás eredményeképpen a minta belsejében már nemcsak a bejövő nyaláb irányú elektronok lesznek, hanem a kristály síkokra minden irányból érkeznek elektronok. Az igaz, hogy az intenzitás eloszlásnak erős irányfüggése van, tehát a legtöbb többszörösen szórt elektron az eredeti nyalábirány közelében van,

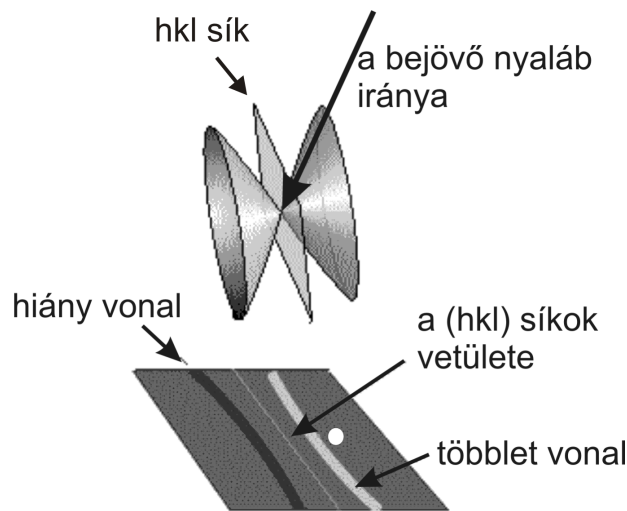


4.31. ábra. Kikuchi-vonalakat mutató diffrakciós kép

de a jelenség megértéséhez ezt most hanyagoljuk el. A 4.32. ábra segít a vonalak megjelenésének megértésében

Képzeljünk el, hogy a bejövő elektron-nyaláb az ábrán egyetlen síkként ábrázolt (hkl) síksereg jobb oldala felől érkezik, ahogyan azt a 4.32. ábrán láthatjuk. Ha a nyaláb iránya közel van a Bragg-irányhoz, akkor vékony minta esetén a (hkl) síkok a diffrakciós ábrán egy világos pöttyöt hoznak létre. Ha a minta vastagabb, akkor a többszörös szórás következtében a (hkl) síksereg nemcsak ebből az irányból érkező elektronok, hanem minden irányból. Ezek közül azok, amelyek pontosan Bragg-szögben érkezők, azok egy kúp felületén helyezkednek el. Ez a jobboldali kúp a 4.32. ábrán. Ha θ a Bragg-szög, akkor a kúp nyílásszöge $180^\circ - 2\theta$. Mivel ezek az elektronok Bragg-szögben érkezők ezért diffrakciót mutatnak, és ugyanennek a kúp felületére szóródnak. A diffrakciós kúp és a detektor felületének metszésében világos vonal jelenik meg. Mivel a Bragg-szög kicsi, a metszet a detektor kis felületén egyenesnek vonalnak látszik. Ahová a Bragg-szórás miatt nem jutnak el az elektronok (ez a baloldali kúp felület), ott a háttér hiány mutatkozik. Ennek a kúp felületnek a metszése sötét vonalként jelenik meg a képen. Természetesen a baloldaltól is érkezők elektronok, amelyek hasonló szerepet játszanak, mint a jobboldali kúp felől érkezők, de az említett intenzitás különbség miatt erről az oldalról sokkal kevesebb elektron érkezik, mint a direkt nyaláb közeléből. Ezért a baloldali kúpon érkező elektronok interferenciája nem tudja kompenzálni a hiányt.

Tehát világos-sötét vonalpár jelenik meg a képen. A két vonalat összekötő



4.32. ábra. Ábra a Kikuchi-vonalak magyarázatához

felező merőlegest éppen felezi a (hkl) síknak a detektorra vett metszetvonala. Minden (hkl) síknak megfelel egy-egy vonalpár. A vonalak szögtávolsága éppen 2θ , ahol θ az adott síkseregnek megfelelő Bragg-szög.

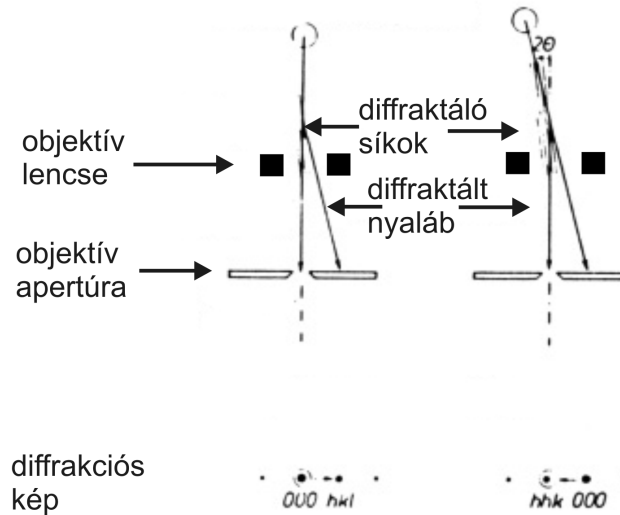
Ha a minta pontosan Bragg-pozícióban van, akkor a Kikuchi-vonalak éppen áthaladnak a diffrakciós pöttyökön. Ha a minta nincs pontos Bragg-pozícióban, csak annak közelében, a korábban mondottak értelmében akkor is kapunk diffrakciós pöttyöket, és azok helyzete gyakorlatilag változatlan. Ugyanakkor a Kikuchi-vonalak ilyenkor nem haladnak át a diffrakciós pöttyökön, hiszen a Kikuchi-hatás mindig pontosan megkeresi a Bragg-irányt. A Kikuchi-vonalak ezért nagyon érzékenyek a minta pozíciójára, és segítségével ilyenformán meg is lehet keresni a pontos Bragg-helyzetet (ilyenkor a vonalak a pontokon mennek át).

Ha tovább növeljük a minta vastagságát, akkor egyre halványabban jelentkeznek a diffrakciós pöttyök, de a többször szórás fokozódik, és megfelelő mintavastagság után már csak a Kikuchi vonalpárok (sávok) maradnak a diffrakciós ábrán.

Képképző üzemmód

A képképző üzemmódban háromféle képet hozhatunk létre attól függően, hogy a diffraktált nyalábok közül melyikkel alkotjuk a képet. A nyalábok kiválasztása a diffrakciós kép alapján, az objektív lencse hátsó fókusz síkjában elhelyezett ún. objektív apertúrával történik (4.28. ábra). Ha csak az előreszórt nyalábot engedjük át az apertúrán, akkor a világos látóterű képet

(bright field) kapjuk. Ha csak az egyik rugalmasan szórt nyalábot használjuk a kép képzésére, akkor sötét látóterű képről (dark field) beszélünk. A világos és sötét látóterű kép létrehozásának módját mutatja a 4.33. ábra.

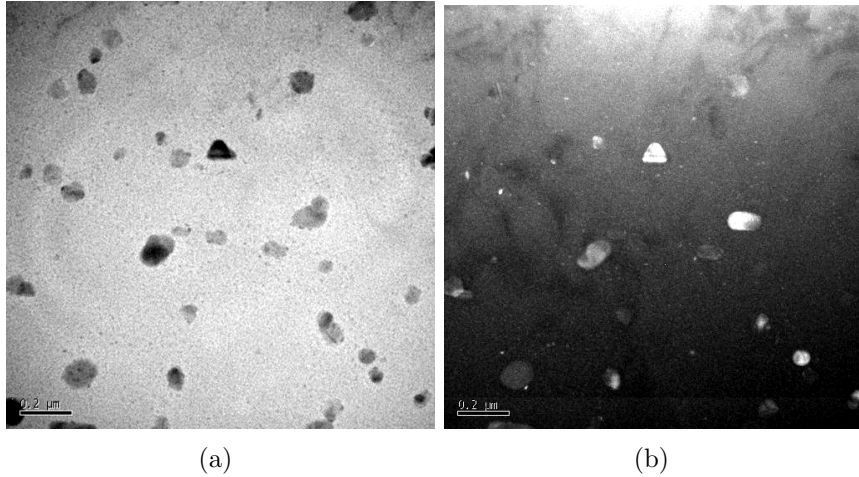


4.33. ábra. A világos és sötét látóterű kép képzése a valós és a reciprok térben

Látszik, hogy mindkét esetben csak egyetlen diffraktált nyalábból hozzuk létre a képet. A többi nyaláb kizárása természetesen információvesztést jelent, de az így létrehozott képek mégis hordoznak információt a mintáról. Ilyenkor a képen vagy a diffrakció miatt, vagy pedig az egyes képelemek eltérő abszorpciója miatt látunk kontraszt különbséget. Ez az, amit diffrakciós- illetve abszorpciós kontrasztnak nevezünk. Annak oka, hogy belenyugszunk az információvesztésbe az, hogy a transzmissziós elektronmikroszkóp mágneses lencségei is lencsehibákkal terheltek. A lencsehibákról láttuk, hogy az optikai tengelyen nem jelentkeznek, de minden a tengelytől eltérő nyaláb esetében deformálják a nyalábot. Az egyszerűbb, lencsehibákra nem kompenzált transzmissziós elektronmikroszkópokban, csak az optika tengelyen haladó nyalábot használhatjuk képalkotásra, mert több nyaláb esetén a lencsehibák miatt jelentősen torzulna a kép. Mivel az objektív lencsének csak az optikai tengely közelében lévő részei használhatók, ezért ha az eltérített nyalábbal akarunk sötét látóterű képet létrehozni, akkor a direkt nyaláb irányát kell megfelelő szöggel eltéríteni, hogy a kiválasztott diffraktált nyaláb haladjon át az optikai tengelyen (lásd a 4.33. ábrán).

A világos és a sötét látóterű kép elvileg azonos információt hordoz. Az esetek többségében azonban a sötét látóterű kép kontrasztosabb, ezért a finom

részletek jobban látszanak. A 4.34. ábrán ugyanannak a mintaterületnek a világos- és sötét látóterű képét látjuk.

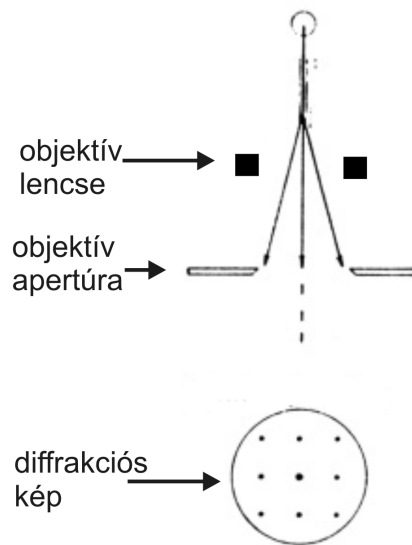


4.34. ábra. Ugyanannak a területnek a világos- (a) és sötét (b) látóterű TEM képe. A képeken kiválásokat és diszlokációkat látunk

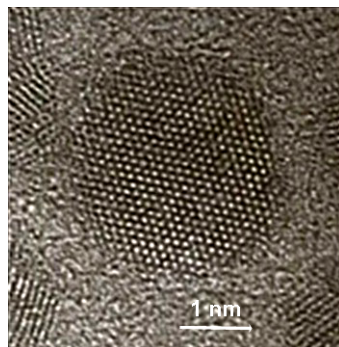
A nagyfelbontású képhez több diffrakciós nyalábot kell felhasználni. Ilyenkor az objektív apertúrát szélesebbre nyitjuk, hogy egyszerre több diffraktált nyaláb jusson a képalkotáshoz (4.35. ábra).

Mint ahogy a diffrakciós nyalábok a Fourier-komponensek, ezért elvileg, mennél több nyalábot használunk, annál részletgazdagabb lesz a kép. Ilyenkor azonban az objektív lencsénél a lencsehibákat korrigálni kell. A korrigált sugármenetű mikroszkópok lényegesen drágábbak. Viszont az ilyen mikroszkóppal nagyfelbontású képet lehet készíteni. A maximális felbontás egy korszerű transzmissziós elektronmikroszkóp esetében $d_{max} = 0,05 - 0,1 \text{ nm}$. Az ilyen mikroszkópokkal az atomi felbontást is el lehet érni. A 4.36. ábrán Cd-Se nanorészecske nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos képét látjuk. A képen jól kivehetők az atomsorok is a részecske belsejében.

Nagyfelbontású kép csak vékony mintán készíthető ($t < 10 \text{ nm}$). Ilyenkor sem az abszorpciós-, sem a diffrakciós-kontraszt nem játszik jelentős szerepet. Ráadásul, a több nyaláb kiegyenlíti a diffrakció okozta intenzitás különbségeket. Nagyfelbontású kép esetében a minta különböző részeinek potenciál eltérései okoznak az ott áthaladó nyalábokon fázisváltozást. Ilyenkor tehát elsősorban fáziskontraszt látszik.



4.35. ábra. A nagyfelbontású kép képzése a valós és a reciprok térben



4.36. ábra. CdSe nanorészecske atomi felbontású transzmissziós elektronmikroszkópos képe

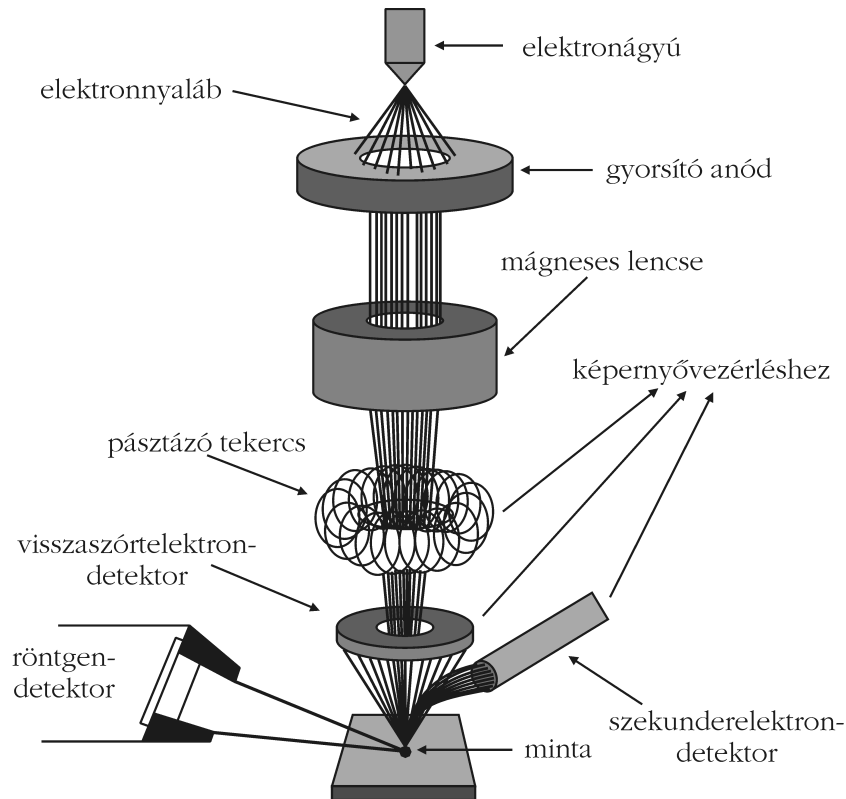
4.6. Pásztázó elektronmikroszkópia

Az első pásztázó elektronmikroszkópot (scanning electron microscope = SEM) Max Knoll hozta létre 1935-ben. Az első kereskedelmi pásztázó elektronmikroszkóp 1960-as években jelent meg. Azóta a SEM jelentős fejlődésen ment keresztül és rendkívül elterjedt eszközzé vált, több tízezer példány működik szerte a világon. A népszerűség oka egyrészt az, hogy a vizsgálandó minta előkészítése viszonylag egyszerű, szemben az átvilágító mikroszkóppal, vékonyítást nem igényel. Másrészt, bár jobbára csak a minta felületének közeléből kapható információ, a legjobb mikroszkópokkal szerkezeti, topografikus

és összetételbeli adatokat is nyerhetünk. A pásztázó elektronmikroszkópban a fókuszált elektronnyaláb a minta felületét pásztázza, és eközben különböző „termékeket” vált ki a felületből, ahogyan azt korábban már láttuk. Minthogy a pásztázó elektronmikroszkópban többnyire vastag mintát használunk, ezért általában a bombázó nyaláb nem jut át a mintán. Ilyenkor a kölcsönhatás „termékei” közül csak a minta nyaláb felőli oldalán megjelenőket használja fel a mikroszkóp (4.21. ábra).

4.6.1. A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése

A pásztázó elektronmikroszkóp fontosabb egységei: elektronforrás, objektív lencse, pásztázó tekercsek, detektor(ok), mintatartó. A pásztázó elektronmikroszkóp elvi felépítését a 4.37. ábra mutatja.



4.37. ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése

A forrás hasonló, mint a TEM-ben, azonban a mintára jutó nyaláb nem párhuzamos, hanem fókuszált. A forrásból kilépő nyalábot elektromágneses elven működő lencse fókuszálja. Az elektronmikroszkópokban alkalmazott elektron lencsék a Lorentz-erőhatás alapján működő mágneses lencsék. Az

elektronok maximális energiája általában $E_{max} = 30 \text{ keV}$, és a legtöbb mikroszkópban az energia lefelé szabályozható. A nyaláb átmérője a mintán a legjobb mikroszkópok esetén $\approx 1 \text{ nm}$. A minta előtt elhelyezkedő pásztázó tekercs segítségével a nyaláb sorról-sorra végigpásztázza a minta felületét. Az elektronnyaláb által kiváltott „termékek” közül a SEM-ben a szekunder elektronokat (SE), a visszaszórt elektronokat (backscattered electron = BSE) és a röntgen fotonokat használjuk képalkotásra.

A mikroszkópban az elektronnyaláb vákuumban halad, de a mikroszkóp egyes részeiben a vákuum értéke különböző. A legnagyobb vákuumot a forrás igényli. Itt 10^{-7} Pa a nyomás. A legkisebb vákuum a mintatérben van. Itt a leggyakrabban alkalmazott üzemmódban ($10^{-2} - 10^{-3}$) Pa uralkodik. A két érték között a mikroszkóp oszlopa mentén elhelyezett vákuumszivattyúk hatására a nyomás folytonosan változik.

A pásztázó elektronmikroszkópban vastag minta is vizsgálható. A minta általában sokkal kevesebb előkészítést igényel, mint a *TEM* esetében. Természetesen a szennyezéseket célszerű a vizsgálat előtt a felületről eltávolítani, hiszen azok szennyezhetik a vákuumrendszert.

A pásztázó elektronmikroszkóp működéséből következik, hogy az elektronnyaláb töltést juttat a felületre, és mivel a nyaláb nem halad át a mintán a töltés ott is marad a felületen. Az nem engedhető meg, hogy a töltés felhalmozódjon a minta felületén, mert a felhalmozódó töltések elektromos tere kölcsönhat a pásztázó nyalábbal és az általa kiváltott elektronokkal, ami meghamisítja a képet, lehetetlenné téve a felületi objektumok vizsgálatát. Vezető minta esetén nem nehéz megakadályozni a feltöltődést. Elegendő ehhez az, hogy a mintát vezető ragasztóval rögzítsük a leföldelt mintatartóhoz. Ha a minta szigetelő (pl. kőzetek, biológiai minták), akkor a töltés elvezetésének hagyományos megoldása az, hogy vékony vezető réteggel vonják be a felületet. Ez a réteg általában arany vagy szén, amelyet párologtatással lehet a felületre juttatni.

A 4.38. ábra az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karán működő Quanta 3D kétsugaras pásztázó elektronmikroszkópot mutatja.

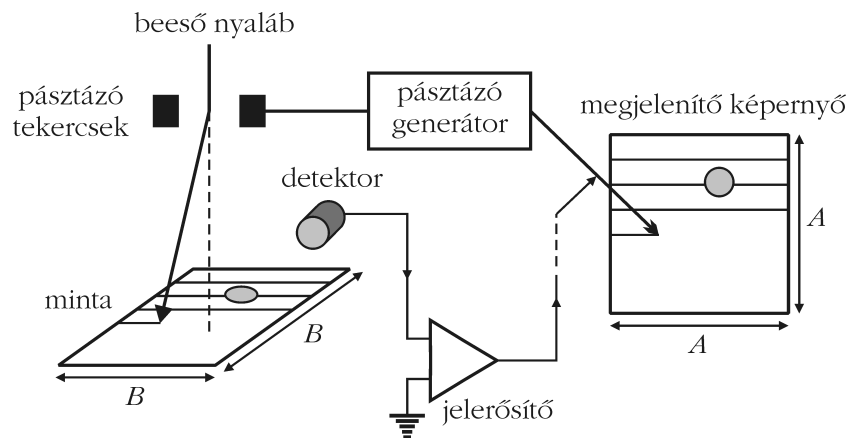
4.6.2. A pásztázó elektronmikroszkóp működési elve és üzemmódjai

A pásztázó elektronmikroszkóp működési elve nyomon követhető a 4.39. ábrán. A minta felületét pásztázó elektronnyalábot a pásztázó generátor vezérli. Ugyanez a generátor vezérli pontról-pontra a képernyő pontjainak aktiválását. A nyaláb által kiváltott elektronok vagy röntgen fotonok intenzitását



4.38. ábra. Az ELTE TTK Quanta 3D kétsugaras pásztázó elektronmikroszkópja

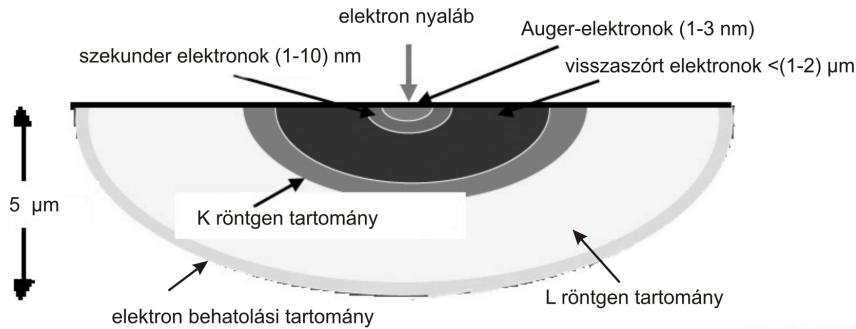
speciális detektorok érzékelik. A detektorok jele modulálja a képernyő pontjainak intenzitását. Ha a minta felületének emissziója megváltozik, akkor ez a változás látszik a képernyőn, és ez alakítja ki a mikroszkópi képet.



4.39. ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp működésének elve

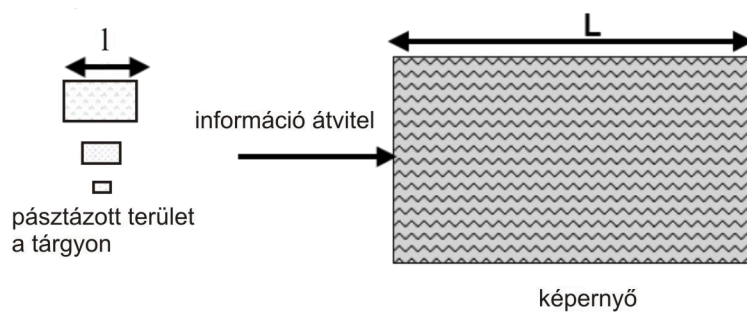
A minta felületéből kiváltott „termékek” különböző energiájúak, és ezért különböző mélységből és különböző térfogatból származnak. Az elektronnyaláb átmérője mellett ez az, ami a felbontást meghatározza. A 4.40. ábrán is

látszik, hogy a SEM-ben általában képképzésre felhasznált termékek közül a szekunder elektronok 1-10 nm mélységből származnak (a nyaláb energiájától függően). Ezért a legnagyobb felbontás a szekunder elektron képen érhető el. A felbontás határa szekunder elektron kép esetén a jobb eszközökben általában 1-5 nm közötti.



4.40. ábra. Az elektron nyaláb által kiváltott termékek különböző mélység tartományokból hoznak információt

A mikroszkópiában használt másik fontos paraméter a nagyítás. A pásztázó elektronmikroszkóp nagyítását lényegében geometriai viszonyok határozzák meg. Mivel a képernyő mérete állandó, ezért a nagyítás attól függ, hogy mekkora területet pásztáz a mintán az elektronnyaláb. Ha a képernyő lineáris mérete L , a mintán pásztázott megfelelő méret l (4.41. ábra), akkor a nagyítás:



4.41. ábra. A SEM nagyításának elve

$$N = \frac{L}{l}$$

A maximális nagyítást akkor kapjuk, ha a legkisebb nyalábméretet egy képernyő pixelre képezzük le:

$$N_{\max} = \frac{\text{képernyő pixelméret}}{\text{nyaláb mérete a mintán}} = \frac{H}{nd},$$

ahol H a képernyő mérete, n a képernyő pixelpontjainak száma, d az elektronnyaláb átmérője a mintán. Ez a kifejezés elsősorban a szekunder elektron képre igaz, hiszen visszaszórt elektronok esetén a gerjesztett térfogat jóval nagyobb, mint a nyaláb átmérője. Pl. $H = 40$ cm, $n = 10^3$ és $d = 1$ nm esetén $N_{\max} = 4 \cdot 10^5$.

A pásztázó elektronmikroszkóp esetében fontos paraméter még a mélységélesség. A h mélységélesség elsősorban a nagyítástól függ. Korábban a 4.14. ábra kapcsán láttuk, hogy

$$h = \frac{d}{\alpha}$$

ahol $\tan \alpha$ helyett α -t írtunk, mivel a SEM esetén a fókuszálás miatt α általában kis érték. A d átmérőjű nyaláb mindaddig különálló pontnak látszik a képen, ameddig megnagyított képe 1 képernyő pixelre esik. Ha $Nd > K_p$ képernyő pixelméret, akkor a képen a pontok kezdenek átfedni, és a kép kezd elmosódottá válni. Tehát ameddig éles a kép:

$$Nd = K_p,$$

ahonnan

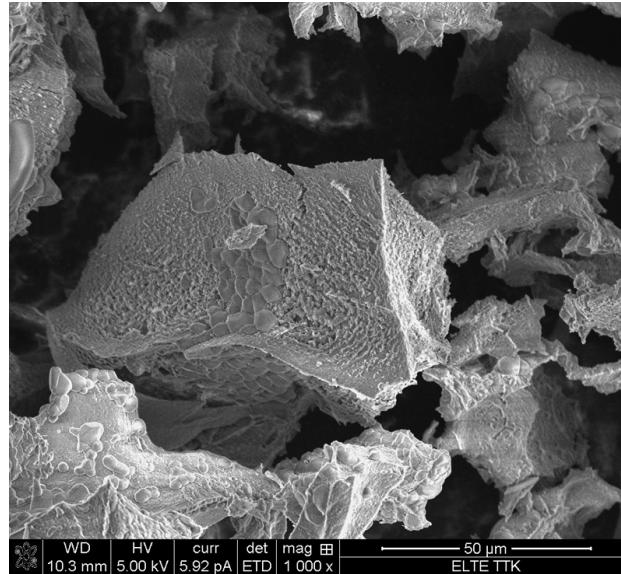
$$h = \frac{K_p}{N\alpha}.$$

Látszik, hogy mennél kisebb a nagyítás, annál nagyobb a mélységélesség. Például: $K_p = 0,1$ mm, $N = 10^3$, $\alpha = 10^{-2}$ esetén $h = 0,01$ mm = 10 μ m. $N = 10^5$ esetén a mélységélesség: $h = 10^{-4}$ mm = 0,1 μ m.

4.6.3. A szekunder elektron kép sajátosságai

A pásztázó mikroszkópokban általában a szekunder elektron detektorral létrehozott képet használják. A nyaláb által a külső elektronhéjakról kilökött szekunder elektronok energiája széles eloszlású, de kis energiával rendelkeznek ($E < 50$ eV), így ezek az elektronok csak kis mélységből (≈ 1 nm) érik el a felszínt. Ezért a szekunder elektron kép elsősorban a felület közeli vékony rétegről hordoz információt, és jobbára a felületi morfológia vizsgálatára használatos.

Mint ahogy a pásztázó elektronmikroszkóp mélységélessége fordítottan arányos a nagyítással, ezért a szekunder elektron kép sajátossága, hogy kis nagyítás esetén nagy mélységélesség érhető el. Ilyenkor *3D* minőségű képek kaphatók. Ilyen képet láthatunk a 4.42. ábrán, amely szemcsékből álló minta kicsinyítésű ($N = 1000$) képét mutatja.

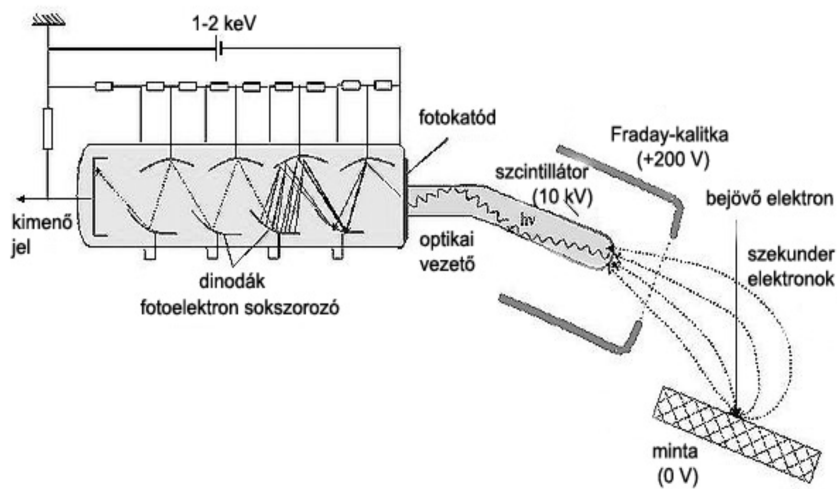


4.42. ábra. Kicsinyítésű, nagy mélységélességű szekunder elektron kép szemcsékből álló mintáról

Mint azt már korábban említettük, a hagyományos optikai mikroszkóp kis mélységélességű képet szolgáltat. Ezért sokszor, amikor még az optikai mikroszkóp nagyítás tartományában vagyunk, akkor is érdemes pásztázó elektronmikroszkóppal végezni a mérést a nagy mélységélesség adta lehetőségek okán.

A kis energia következtében a szekunder elektronok összegyűjtése viszonylag egyszerű. Ezt végzi a speciálisan erre a célra kifejlesztett Everhart-Thornley-detektor. A detektor elvi felépítése látható a 4.43. ábrán.

Mivel a szekunder elektronok viszonylag kis energiájúak ezért már kis feszültséggel könnyen eltéríthetők és összegyűjthetők. A pozitív gyűjtőfeszültséget (0-260 V) a detektor elejére szerelt rácsszerű Faraday-kalitrára kötjük. A kalitrába a rácson keresztül bejutó elektronokat +10 kV feszültség gyorsítja, majd azok szcintillátor anyagba csapódva optikai (kék) fotonokat váltanak ki. Az így keletkező fényt fényvezetőn keresztül fotóelektron sokszorozóra (PMT = PhotoMultiplier Tube) vezetjük, amely már a mikroszkóp mintakamráján kívül helyezkedik el. A PMT-n belül a fotonok hatására a



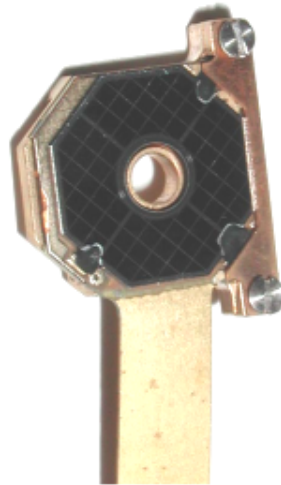
4.43. ábra. A szekunder elektronkép készítésére alkalmas Everhart–Thornley-detektor

fotokatódból kiváltott elektronok a dinodákon sokszorozódnak. A cső kimenetén minden egyes foton hatására feszültségimpulzus keletkezik, melyeket összeszámolva a gerjesztési pontban kiváltott szekunder elektronok számával arányos mennyiséget kapunk. Az ETD legfontosabb jellemzői: 1. nagy érzékenység, 2. széles dinamikus tartomány (7-8 nagyságrend), 3. kis holtidő, 4. nagy sávszélesség, tehát gyorsan változó jelek feldolgozhatók, 5. a vákuum-atmoszféra változást jól viseli.

4.6.4. A visszaszórt elektron kép sajátosságai

Nem minden pásztázó elektronmikroszkópban van visszaszórt elektron detektor. Ez egy választható egység. A visszaszórt elektronok maximális energiája megegyezik a bombázó elektronok energiájával, átlagos energiája pedig nagyjából a nyolcadik energiájának fele. Mivel a visszaszórt elektronok energiája viszonylag nagy ($E \approx 15 \text{ keV}$), összegyűjtésük nehezebb, mint a kisenergiájú szekunder elektronoké. A visszaszórt elektron detektor általában a minta fölött körkörös elhelyezkedő (4.37. ábra) félvezető detektor. A nagyenergiájú ($E > 3 \text{ keV}$) elektronok a félvezető anyagában elektron-lyuk párokat hoznak létre, melyeket a diódára kapcsolt feszültség szétválaszt és összegyűjt. Az összegyűjtött töltések által keltett feszültség impulzust használjuk képalkotásra. A nagy felületű vékonyréteg eszközt (4.44. ábra) közvetlenül a pólussarú alá helyezik, hogy a mintát közel lehessen vinni a detektorhoz, nagy látószöveget biztosítva a képalkotáshoz.

A visszaszórt elektronok esetén a gerjesztett térfogat nagyobb, mint a



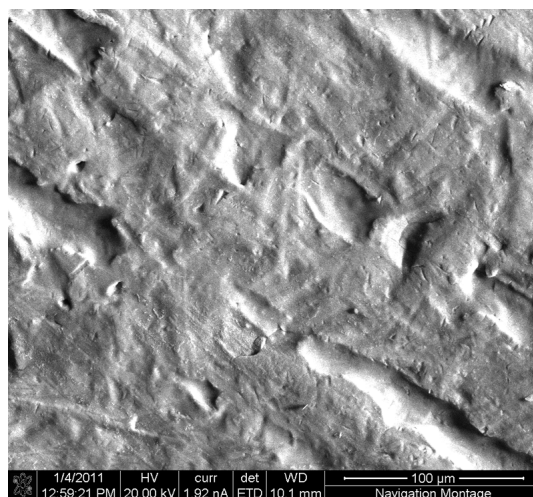
4.44. ábra. A visszaszórt elektronok detektálására alkalmas félvezető detektor

nyaláb átmérője a minta felületén. Ezért a maximális felbontás általában kisebb, mint a szekunder elektronok esetén (3-7 nm). Ugyanakkor, a visszaszórt elektronok hozama függ annak az atomnak az elektronszámától, amelyikről szóródik. Ezért a visszaszórt elektron kép un. Z-kontrasztot mutat. A 4.45. ábra jól mutatja a szekunder elektron- és a visszaszórt elektron képek tulajdonságait.

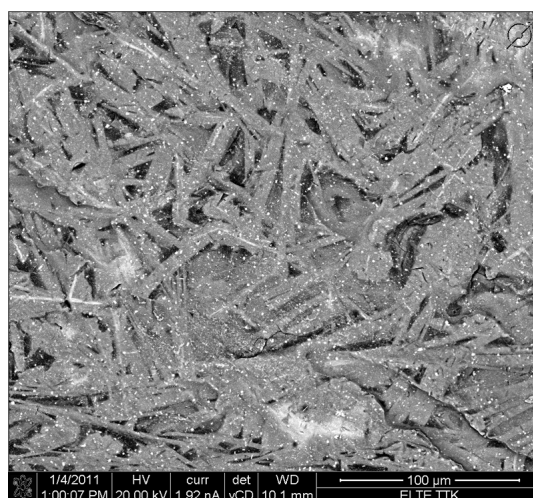
Több nehezebb elemet is tartalmazó ötvözet (MgCuNiY) ugyanazon területének szekunder elektron képét (a) és visszaszórt elektron képét (b) láthatjuk az ábrán. A szekunder elektron kép a felület morfológiáját mutatja, míg a visszaszórt elektron képen eltérő fényességgel rajzolódnak ki az eltérő rendszámú elemek alkotta alakzatok. Szürkés pálnca alakú alakzatok (kisebb rendszám), és élesen világos pontocskák (nagyobb rendszám) láthatók a képen.

4.6.5. Röntgen detektor

A pásztázó elektronmikroszkópokat gyakran röntgen detektorral is felszerelik. A röntgen detektorral az elektronnyaláb által kiváltott röntgen fotonokat detektáljuk. A detektor általában félvezető detektor. A legújabb szilícium drift detektor (SDD = Silicon Drift Detector) holtideje kicsi, ezért gyors jelefeldolgozást tesz lehetővé, ami azt jelenti, hogy másodpercenként 10^5 foton fogadására alkalmas. Az energia felbontás is jobb a hagyományos félvezető detektorokhoz képest. A Mn K_α 5,9 keV energiájú vonalára az energiafelbontás $\Delta E = 130$ eV.



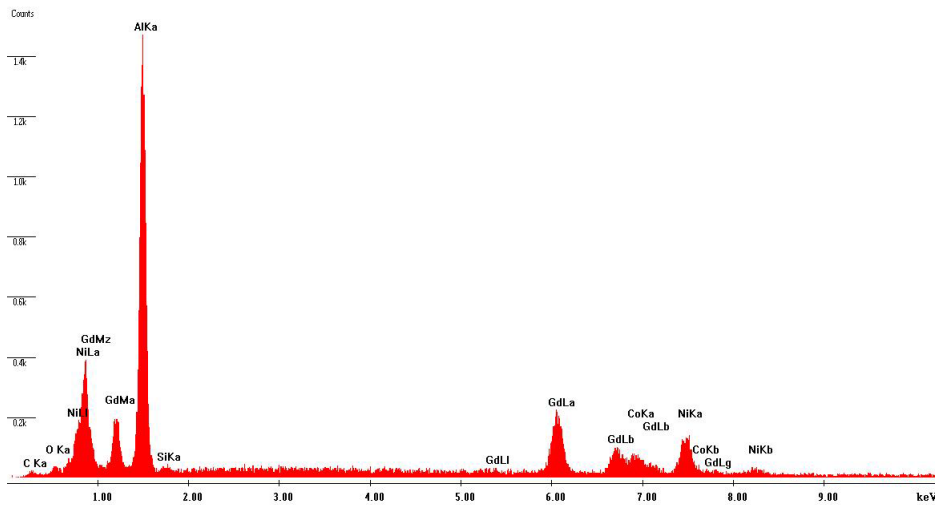
(a)



(b)

4.45. ábra. MgCuNiY ötvözet ugyanazon területének szekunder elektron (a) és visszaszórt elektron (b) képe

A röntgen fotonok energiája jellemző arra az atomra, amelyből kiváltódott. A kapott spektrum tehát tükrözi a minta atomi összetételét. Ez az energia diszperzív röntgen mikroanalízis alapja (energy dispersive X-ray microanalysis = *EDX*). Elemanalízis végezhető a minta egy pontján, vagy egy kijelölt területén. Ilyenkor az elsődleges eredmény röntgenspektrum formájában jelenik meg. A spektrumból meghatározható a minta elem-összetétele, és az is, hogy az elemek milyen koncentrációban vannak jelen. A koncentráció-mérés pontossága standard minta nélkül (1 – 5) %. A mérendő mintával azonos elem-összetételű és ismert koncentrációjú standard minta birtokában a koncentráció-mérés relatív pontossága akár 0,1 % is lehet. A 4.46. ábrán AlGdNiCo elemekből álló fémüveg minta röntgen spektruma látható. A röntgenanalízis területi felbontása kisebb, mint a képek felbontása. Erősen függ a nyaláb energiájától és a minta sűrűségétől is. Általánosságban az mondható, hogy a területi felbontás nagyságrendje μm nagyságú.



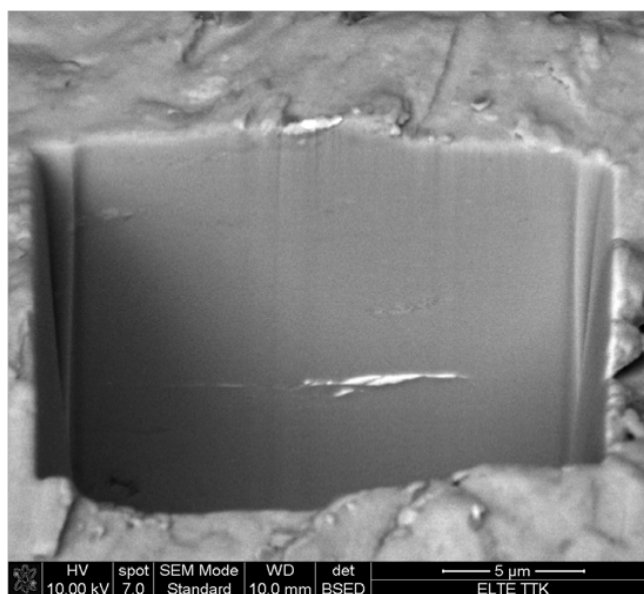
4.46. ábra. AlGdNiCo fémüveg minta röntgen spektruma

A röntgenanalízis felhasználható elemterképek készítésére is. Ilyenkor a nyaláb a minta felületét pásztázza, és az elemspektrum vonalai közül kiválaszthatók azok, amelyeknek felületi eloszlását különböző színekkel megjeleníteni kívánjuk. Az elemterképek rátehetőek egymásra is és az elektronokkal készített képekre is, így az egyes felületi objektumok elem-összetétele láthatóvá tehető és könnyen azonosítható.

4.6.6. A pásztázó elektronmikroszkóp speciális tartozékai

Fókuszált ionnyaláb (FIB)

A pásztázó elektronmikroszkóp működési módjából következik, hogy a minta felületét, illetve a felület közeli tartományokat „látja”. Jelentősen kitágítható a SEM hatásköre, ha ellátjuk egy második nyalábbal is. A második nyaláb egy fókuszált ionnyaláb (focused ion beam = FIB). Az ionágyú általában Ga ionokat gyorsít $E_{max} = 30 \text{ keV}$ maximális energiára. Az ionnyaláb forrása, a fókuszálása és a pásztázása sok tekintetben hasonlít az elektronnyaláb esetében elmondottakhoz. Az ionsugár jelenléte megsokszorozza a mikroszkóp lehetőségeit. Az ionok ugyanis akkora impulzussal rendelkeznek, hogy porlasztás útján képes a minta felületének alakítására. Például, az ionnyalábbal a minta felületébe belevágva és sima felületet kialakítva, a keresztmetszet mentén is lehetségessé válik a minta tulajdonságainak vizsgálata. A 4.47. ábrán ilyen keresztmetszeti bemetszést láthatunk.

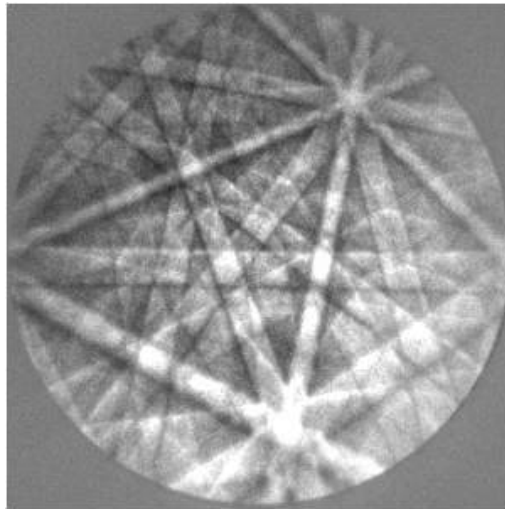


4.47. ábra. A fókuszált ionnyalábbal (FIB) készített keresztmetszeti bemetszés

Az ionnyalábbal a minta elvékonyítása is lehetséges, amivel a transzmissziós elektronmikroszkóp számára készíthetünk vékony mintákat. Ha a vizsgálatok szükségessé teszik, akkor a mintából kifaraghatók tetszőleges alakú objektumok, amiket azután további vizsgálatoknak lehet alávetni, esetleg más eszközökben.

Visszaszórt elektron diffrakció (EBSD)

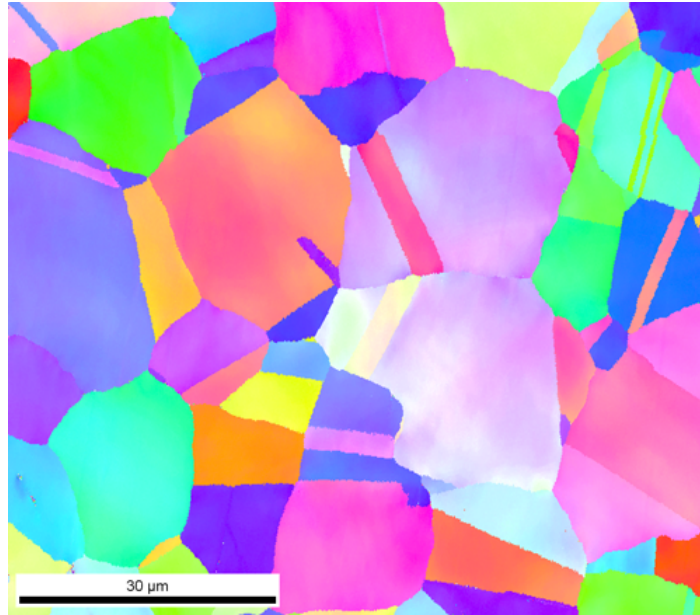
A visszaszórt elektronok diffrakcióra is alkalmasak (Electron BackScattered Diffraction = EBSD). A transzmissziós elektronmikroszkópban vékony mintákon kapható diffrakciós kép egykristály esetén diffrakciós pontokból álló ábrát ad, amely ábrából a kristályszerkezetre és a kristály orientációra vonatkozó információ nyerhető. Hasonló információ nyerhető a pásztázó elektronmikroszkópban a visszaszórt elektronok által létrehozott diffrakciós képből. A diffrakciós kép egy a mikroszkópon belül elhelyezkedő fluoreszcens ernyőn jelenik meg, ezt egy mögötte elhelyezkedő CCD kamera digitális képé alakítja és jeleníti meg a képernyőn. Az ilyen detektort Hikari-kamerának nevezzük. A Hikari-kamera nincs állandóan a minta közelében, hanem mozgatható, és csak az EBSD mérés során kerül a minta mellé. A pásztázó elektronmikroszkópban általában vastag mintákat használunk, ezért a diffrakciós ábra nem pontokból áll, hanem diffrakciós sávokat (Kikuchi-sávokat) látunk. A 4.48. ábra Cu minta kis tartományáról származó Kikuchi-sávokat tartalmazó visszaszórt elektrondiffrakciós ábrát mutat.



4.48. ábra. Cu mintán készített Kikuchi-sávokat mutató ábra

Egy-egy Kikuchi-sávot egy kristály síksereg Bragg-reflexiója hozza létre. Ezért, csakúgy mint a TEM egykristály diffrakciós pöttyökhöz, a sávokhoz is hozzárendelhetők a síksereget jellemző Miller-indexek. A Kikuchi-sávok irányából és egymáshoz viszonyított helyzetéből meghatározható a mintát alkotó kristályszemcsék kristályszerkezete és orientációja. Az ilyen ábra alkalmas a minta textúrájának vizsgálatára is. A különböző orientációjú szemcsék különböző színekkel jeleníthetők meg, és így a minta kijelölt területéről orientációs tér-

kép hozható létre. A 4.49. ábrán egy hőkezelt Cu minta szemcseszerkezetét és orientációs térképét mutató EBSD ábra látható.



4.49. ábra. Cu minta EBSD-vel készített orientációs térképe

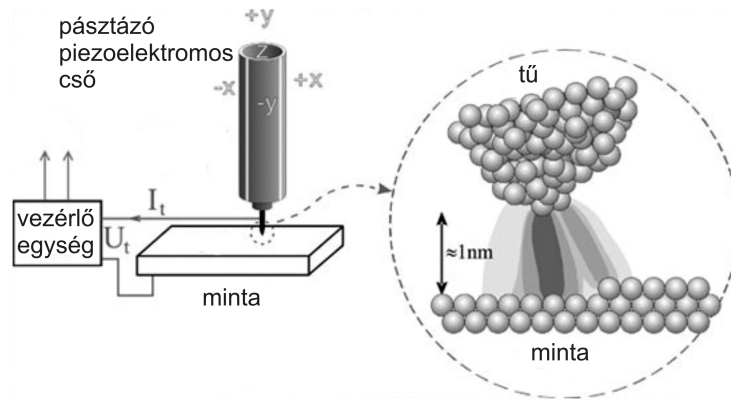
4.7. Pásztázószondás mikroszkópok

A pásztázószondás mikroszkópok (scanning probe microscope = *SPM*) családja számos mikroszkóp fajtát foglal magába. Ezek közül az alagútmikroszkópot (scanning tunneling microscope = *STM*), az atomi erőmikroszkópot (atomic force microscope = *AFM*) és a pásztázó közeltér optikai mikroszkópot (scanning near field optical microscope = *SNOM*) tárgyaljuk az alábbiakban. A család első tagját az *STM*-et Binnig és Rohrer svájci fizikusok hozták létre 1982-ben, majd az *AFM*-et 1986-ban. 1986-ban Nobel-díjat kaptak (E. Ruske-val megosztva, aki az *TEM* megalkotásáért kapta a díjat).

4.7.1. A pásztázó alagútmikroszkóp

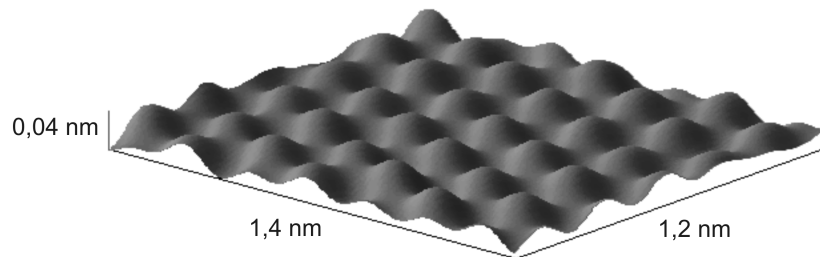
Az *STM* vezető anyagok felületének nagyfelbontású leképezésére alkalmas berendezés. A minta felülete felett *nm* nagyságrendű távolságban hegyes tű (tip) mozog, és sorról-sorra pásztázza a felületet. A minta és a tű közé *mV* nagyságrendű előfeszítő feszültséget kapcsolunk. Ennek hatására a felület és

a tű között, a kvantummechanikából ismert alagúteffektus révén, alagútáram jön létre.



4.50. ábra. STM berendezés működési elve

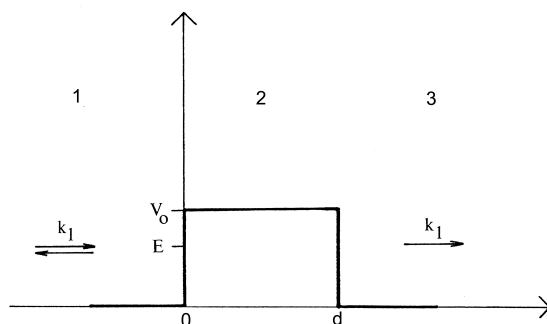
Leggyakrabban az állandó áram üzemmódot használjuk, amikor a berendezés elektronikája a tűt úgy mozgatja, hogy a minta és a tű közötti alagútáram állandó maradjon. Ilyen feltételek mellett a tű mozgása kirajzolja felület topográfiáját. Ezzel az eszközzel akár atomi felbontás is elérhető. Ez látszik a 4.51. ábrán, ahol grafit felületének atomi felbontású STM képét láthatjuk.



4.51. ábra. Grafit felületének atomi felbontású STM képe

4.7.2. Az STM-el kapcsolatos kvantummechanikai alapismeretek

A kvantummechanikából ismeretes, hogy az elektron akkor is át tud jutni a V_0 magasságú, d szélességű potenciálgáton, ha E energiája kisebb, mint a potenciálgát magassága (4.52. ábra). A jelenség neve: alagúteffektus.



4.52. ábra. A potenciálgátra érkező, visszaverődő és átjutó elektron

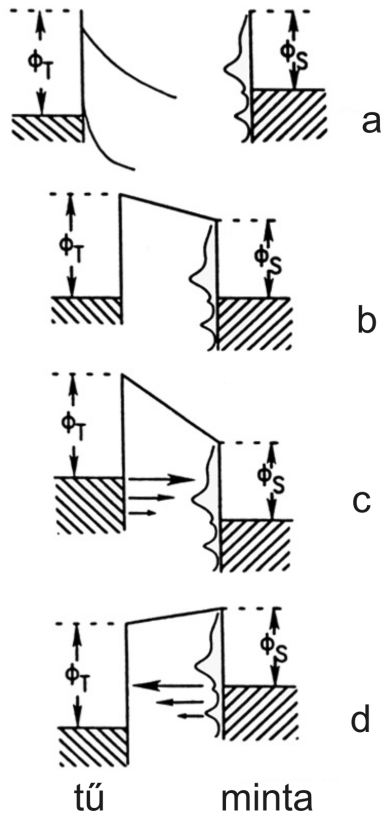
Az átjutás valószínűsége:

$$P = \frac{j_3}{j_1} \propto e^{-2\kappa d}$$

ahol $\kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$, és m az elektron tömege.

Alkalmazzuk a fenti kvantummechanikai eredményt két különböző fém közelítése esetére. Fémek esetén a szabad elektronok potenciál gödörben vannak. A Fermi-felületen elhelyezkedő elektronnak a Φ kilépési munkának megfelelő energiát kell nyernie ahhoz, hogy a vákuumszintet elérve elhagyhassa a fémet. Ez látható a 4.53. a. ábrán. A kilépési munka nagysága anyagfüggő. Ha a két fémet közelítjük egymáshoz, akkor kellő közelség esetén, anélkül, hogy a vákuumszintnek megfelelő energiát nyerne az elektron, alagúteffektus révén át tud jutni a másik fém potenciálgödrébe. A két fém között alagútáram indul meg. Az elektronok átlépnek a nagyobb Fermi-szinttel rendelkező anyagból az alacsonyabb szinttel rendelkezőbe. Az elektronok áramlása mindaddig tart, ameddig a Fermi-szintek ki nem egyenlítődnek. Ilyen helyzetet látunk a 4.53. b. ábrán. A folyamat eredményeképpen az érintkező fémek között kontakt potenciál alakul ki, ami az egyensúly kialakulása után leállítja a további elektronáramlást.

Ha azonban feszültséget kapcsolunk a két fém közé, akkor eU_t értékkel eltoljuk a két Fermi-szintet egymáshoz képest, ahol e az elektron töltése, amelynek értéke az elemi töltés nagysága ($e < 0$). Ha a tűre kapcsolt feszültség negatív a minta feszültségéhez képest, akkor a tű Fermi-szintje felfelé tolódik (4.53. c. ábra). Ha az előfeszítő feszültség pozitív sarkát kapcsoljuk a tűre, akkor Fermi-szintje lefelé tolódik (4.53. d. ábra). A Pauli-elv miatt áram csak a betöltött nívókról a betöltetlen nívók felé folyhat, és az áram nagysága arányos az egyes energiaszinteken a betöltött és betöltetlen nívók állapot-sűrűség függvényeivel (density of state = DOS). Megjegyzendő, hogy



4.53. ábra. Két fém távol egymástól (a), közel kerülve a Fermi-szintek kiegyenlítődnek (b), a tű negatív előfeszítése (c), és a tű pozitív előfeszítése (d)

csak azokat az átmeneteket vizsgáljuk, ahol az alagutazás közben az elektronok energiája nem változik, vagyis a rugalmas alagúteffektussal számolunk. A rugalmatlan folyamat valószínűsége sokkal kisebb. A tű és a minta között folyó áram nyilvánvalóan az összes szint között folyó áram összege lesz, ami a jelen esetben az E_F és az $E_F + eU_t$ értékek közötti integrállal számolható.

$$I_t \propto \int_{E_F}^{E_F + eU_t} P(E) D_t(E - eU_t) D_s(E) dE . \quad (4.5)$$

Mivel P exponenciálisan függ a minta-tű távolságtól, ezért az alagútáramra is igaz, hogy

$$I_t \propto e^{-2\kappa d} . \quad (4.6)$$

Ez nagyon erős távolságfüggés. Egy aránypárral kiszámolható, hogy pél-

dául $d = 1 \text{ nm}$ minta-tű távolság és $I_t = 1 \text{ nA}$ esetén, ha a távolság $\Delta d = 0,1 \text{ nm}$ -rel nő, akkor az alagútáram $I_t = 0,13 \text{ nA}$ - re változik. Ez az oka az alagútmikroszkóp rendkívüli érzékenységének, és ez teszi lehetővé az atomi felbontást.

Kis U_t előfeszítő értékek esetén a P alagútazási valószínűség értéke nem függ az energiától, és választható olyan anyag, ahol a tű elektron állapotsűrűsége sem változik a Fermi-szint környékén. Ilyen feltételekkel:

$$I_t \propto \int_{E_F}^{E_F + eU_t} D_s(E) dE. \quad (4.7)$$

Ez azt jelenti, hogy az alagútáram a minta elektronjainak állapotsűrűségétől függ. Ha a tűre kapcsolt előfeszítés negatív, akkor a minta betöltetlen elektronállapotai határozzák meg az alagútáramot. Ha pedig a tűre kapcsolt feszültség pozitív, akkor pedig a minta betöltött elektronállapotai határozzák meg az alagútáramot (lásd a 4.53. c. és d. ábrákat).

A fenti kifejezésből az is látszik, hogy

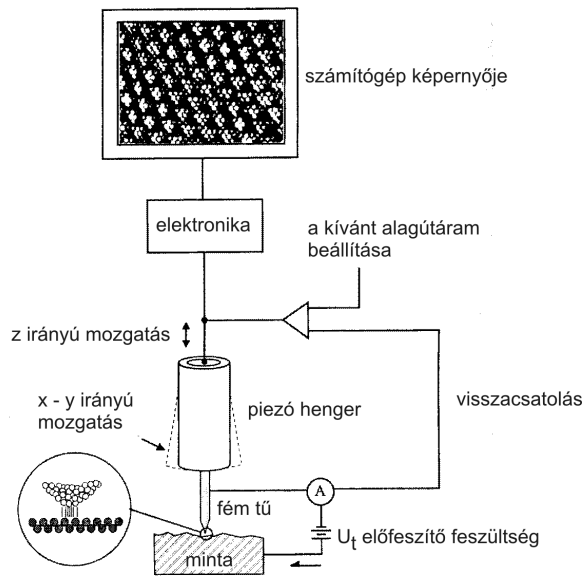
$$\frac{\partial I_t}{\partial U_t} \propto D_s(E), \quad (4.8)$$

vagyis, ha pásztázás nélkül, egy pontban tartjuk a tűt, és itt változtatjuk az előfeszítő feszültséget, miközben mérjük az alagútáram változását, akkor a kapott görbe meredeksége arányos lesz az adott pontban a minta elektron állapotsűrűségével. Ez az alagútáram spektroszkópia alapegyenlete.

4.7.3. Az STM berendezés felépítése és működése

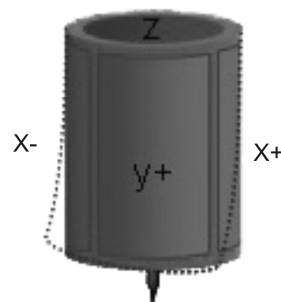
Az *STM* berendezés elvi vázlata a 4.54. ábrán látszik. Az STM kritikus pontja a tű vagy a minta mozgatása. A mozgatást a nanométer tört része pontossággal kell végrehajtani ahhoz, hogy atomi felbontás elérhető legyen. Fontos része a kapcsolásnak a visszacsatolás. Pontos mozgások, beállítások során mindig alkalmazni kell a visszacsatolást. A visszacsatolás jelen esetben azt jelenti, hogy beállítjuk a kívánt alagútáramot, ugyanakkor mérjük is a megvalósuló értéket. A két érték különbségét képezve egy hibajelelet kapunk. Az elektronika ezekután arra törekszik (úgy mozgatja a tűt tartó mérőfejet), hogy a hibajelelet a nulla érték közelébe tartsa.

A mozgatás piezoelektromos anyagból készült henger segítségével történik. A piezoelektromos kristály rendelkezik azzal a tulajdonsággal, hogy az elektródák segítségével rákapcsolt feszültség hatására megváltoztatja méretét. A piezo effektus tenzor mennyiséggel jellemezhető. A tenzor komponensek nagyságrendje: 1 nm/V , ami azt jelenti, hogy a könnyen kezelhető



4.54. ábra. Az STM berendezés elvi vázlatja

volt nagyságrendű feszültségekkel nm -es elmozdulások érhetőek el. A piezoanyagból készített cső négy részre van osztva. Az egyes részek a külső és belső felületükön külön-külön elektródákkal vannak ellátva (4.55. ábra). Az elektródákra megfelelő előjellel kapcsolt feszültségek révén x, y és z irányú elmozdulás egyaránt elérhető. Ezzel a tű és a minta közelítése és a pásztázás egyaránt megoldható.



4.55. ábra. A tű mozgását végző piezo henger

Megfelelő gyakorlattal atomi felbontásra alkalmas, egyatomosan hegyes tű házilag is készíthető. A tű anyaga általában nem oxidálódó $Pt-Ir$ ötvözet.

4.7.4. Az STM üzemmódjai

A STM-nek három üzemmódja van. A leggyakrabban használt üzemmód az állandó áram üzemmód. Mint láttuk korábban, az alagútáram exponenciálisan függ a távolságtól (4.6. kifejezés), ezért a visszacsatolás révén az elektronika úgy változtatja a tű-minta távolságot, hogy az áram állandó maradjon. Ebben az üzemmódban az $x - y$ hely függvényében a tű $z(x, y)$ irányú elmozdulása alakítja ki a mikroszkópi képet. A kép nagy felbontás esetén elsősorban az elektron állapotsűrűség változásait tükrözi a felület mentén. Kisebb felbontás esetén az átlagolások révén inkább a felületi topográfiát látjuk.

A másik lehetséges üzemmód az állandó magasság üzemmód. Ilyenkor a tű a minta felett állandó magasságban mozog. A mikroszkópi kép úgy jön létre, hogy az $x - y$ hely függvényében az alagútáram $I(x, y)$ változásait jelenítjük meg.

A harmadik üzemmód a spektroszkópiai üzemmód. Ilyenkor a pásztázást megállítjuk, és egy pontban változtatjuk az előfeszítő feszültséget. A kapott $I_t - U_t$ függvény deriváltja az U_t előfeszítés függvényében kirajzolja az adott pontban az elektron állapotsűrűség $D_s(E)$ energiatükrözését (4.8. kifejezés).

A mai legjobb STM berendezések vízszintes maximális felbontása $0,1 - 0,2 \text{ nm}$. A függőleges felbontás még ennél is jobb, maximálisan $0,04 - 0,05 \text{ nm}$.

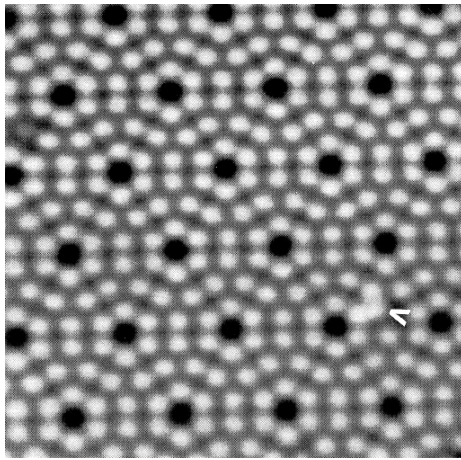
A számítógép fontos szerepet játszik az STM működésében. Általában az üzemmód kiválasztása, a pásztázás tulajdonságai, az előfeszítés nagysága stb. a számítógép klaviatúrájáról állítható be. Az alagútáram mérése a számítógép által vezérelt elektronikus egységgel végezhető. A mérési adatok is a számítógép képernyőjén jelennek meg, és azokat a memóriában tároljuk. A kép $2D$ és $3D$ formátumban is előállítható a feldolgozó program segítségével, sőt a képkezelő programmal zajszűrések, transzformációk is elvégezhetők, valamint a kép numerikus paramétereit is könnyen hozzáférhetőek.

A berendezés külső mechanikus és elektronikus zajokra érzékeny, ezért a megfelelő zajszűrésről gondoskodni kell.

Az STM mintán keresztül áram folyik, ezért STM-el csak vezető és félvezető anyagok vizsgálhatók.

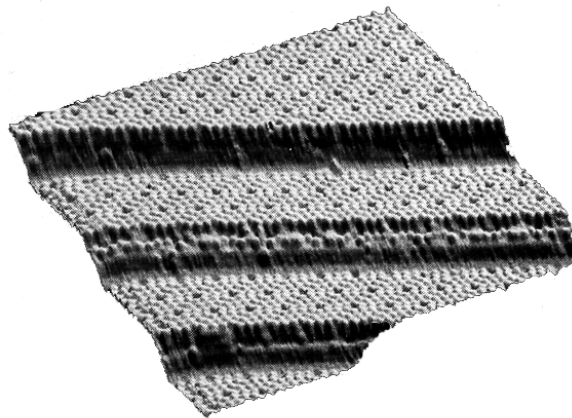
A felületvizsgálati módszerek esetében különös gondot kell fordítani a felület szennyeződés-mentességére. A réteges szerkezetű anyagok (pl. grafit) viszonylag egyszerűen vizsgálhatók, hiszen egy vagy több réteg eltávolítása után atomi simaságú, szennyeződéstől mentes, új réteg alakítható ki.

Sok anyagot, különösen a könnyen oxidálódó kristályokat, mint pl. a Si -ot, vákuumban kell vizsgálni, ha atomi felbontású képet akarunk elérni. A 4.56. képen Si egykristály (111) síkja látszik $2D$ képen. A szabad fe-



4.56. ábra. Si egykristály 111 síkja 7×7 -es rekonstrukciójának STM képe

lületen az atomok gyakran másként helyezkednek el, mint a tömbi anyag belsejében. Ezt a jelenséget felületi rekonstrukciónak nevezzük. A képen a gyémántszerkezetű (fcc) Si kristály rekonstrukción átesett (111) síkját látjuk. Érdekességképpen a 4.56. képen nyíllal megjelölve egy intersticiális atom is látszik.



4.57. ábra. Si egykristály törés utáni lépcsői

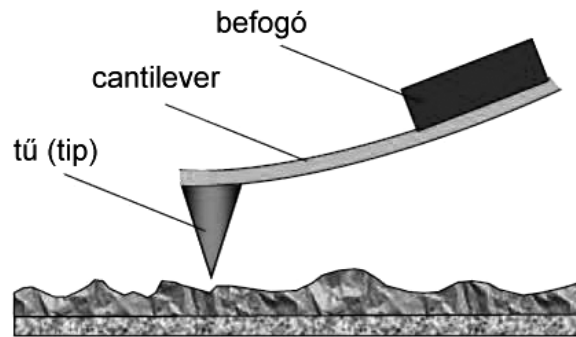
A 4.57. képen eltört Si kristály (111) síkjai, és a törés következtében kialakult lépcsők láthatók 3D formájú képen. A felületi rekonstrukció itt is jól látszik.

Sokszor nem szükséges atomi felbontású képet készíteni, hanem csak a felület kisebb felbontású topográfiájára vagyunk kíváncsiak.

4.8. Erőmikroszkópia

Az atomi erőmikroszkóp (*atomic force microscopy = AFM*) az *STM* technikából nőtt ki (1986), és működése sok tekintetben hasonló az *STM*-hez. Általában ugyanaz a berendezés alkalmas *STM* és *AFM* üzemmódra, mindössze a mérőfejet kell a megfelelőre lecserélni.

Az *AFM*-ben is vékony tű mozog a felület *nm* nagyságrendű közelében, azonban, itt nem az alagútáramot mérjük, hanem a tű és a minta felülete közötti erőhatást. *AFM*-el fémes, félvezető és szigetelő minták egyaránt vizsgálhatók.



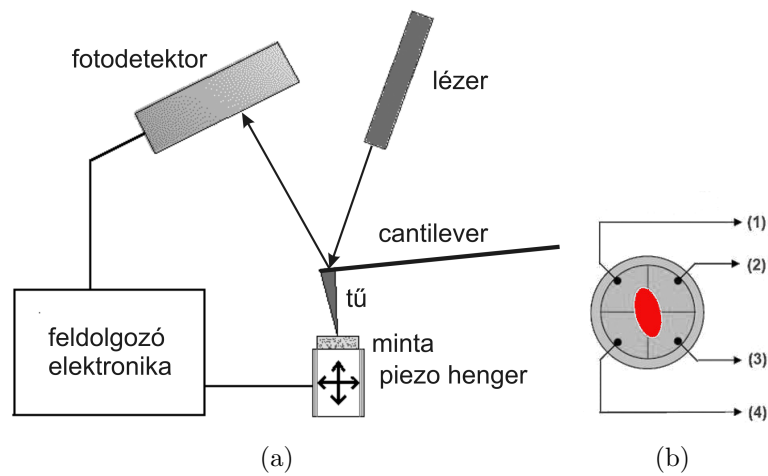
4.58. ábra. Az *AFM* cantilever, a tű és a minta

Az *AFM* tű rugalmas lapka (cantilever) végén helyezkedik el, úgy ahogyan azt a 4.58. ábra mutatja. A tűre ható erőt a cantilever deformációjának mérésével határozzuk meg. A cantilever deformációjának leggyakoribb mérési módja az, hogy lézernyaláb vetül a cantilever felső, tükröző felületére, és a tükrözött nyaláb négy részre osztott félvezető detektorra kerül. A tükrözött nyaláb által a detektor negyedeken kiváltott áram nagysága alapján a cantilever deformációjának nagysága és iránya nagy pontossággal mérhető.

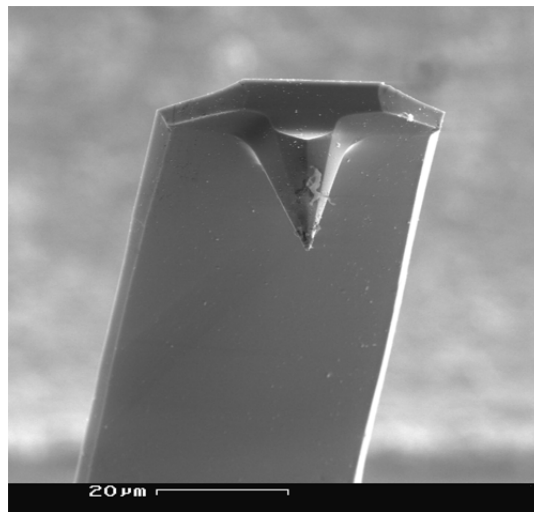
A cantilevert és a tűt általában félvezető kristályokból alakítják ki a jól bevált és tömeggyártásban alkalmazott fotolitográfias eljárásokkal. A legkülönbözőbb rugalmas tulajdonságokkal rendelkező cantileverek és (1 – 10) *nm*-es görbületi sugárral rendelkező tűk kaphatók. A 4.60. képen pásztázó elektronmikroszkópos felvételen látható ilyen cantilever és a rajta kialakított tű.

Az *AFM*-nek háromféle üzemmódja van: kontakt üzemmód, kontaktus nélküli (non-contact) üzemmód és a fél-kontakt (semi contact, tapping) üzemmód.

A minta és a tű közötti kölcsönhatás első közelítésben Lennard–Jones-típusú potenciállal modellezhető (ennek negatív deriváltja adja a felület és a tű közötti erőhatást ($F = -grad U_{LP}$) (4.61. ábra).



4.59. ábra. A cantilever deformációjának mérési módja (a), és a négyrészes félvezető detektor (b)

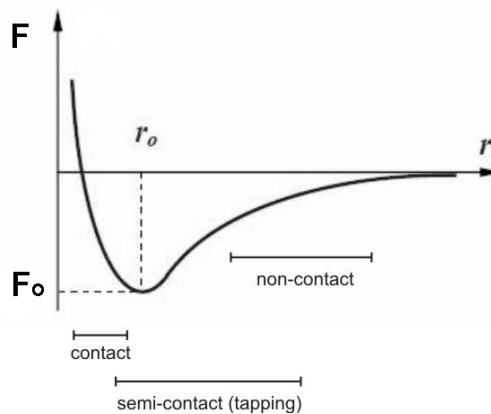


4.60. ábra. AFM cantilever és a rajta lévő tű pásztázó elektronmikroszkópos képen

A kontaktus nélküli üzemmódban a tű $1-100\text{ nm}$ távolságban mozog a felülettől. Itt elsősorban van der Waals-erők hatnak, és ezek az erők mindig vonzó jellegűek.

Ha elektromos töltés van a felületen, akkor hathat elektrosztatikus erő is, ami vonzó és taszító egyaránt lehet. Ha mágnesezett a minta felülete és a tű is (ilyen speciális tűk kaphatók), akkor mágneses erők is hathatnak, és ezek

is lehetnek vonzó és taszító jellegűek egyaránt. Az elektrosztatikus erő és a mágneses erő mikroszkópia az AFM-ek külön alosztályát képezik. Gyakori viszont az, hogy a levegő páratartalma kicsapódik a minta felületén. Ilyenkor a tú gyakorlatilag vízben mozog, és a ható erőkhöz kapilláris jellegű erők is hozzáadódnak, jelentősen rontva a mikroszkóp érzékenységét. A kapilláris erők is lehetnek vonzó és taszító típusúak.



4.61. ábra. AFM tűre ható erő a minta-tű távolság függvényében

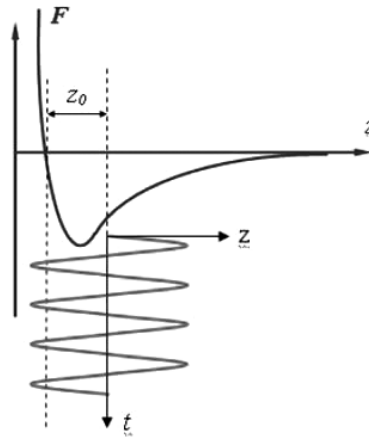
A kontakt üzemmódban a felület – tű távolság $\leq 1 \text{ nm}$. Amikor a tű olyan közel kerül a mintához, hogy az elektronfelhők kezdenek átfedni, akkor a részben árnyékolt magok miatt fellépő Coulomb-erők következtében, valamint a Pauli-elv miatt taszító jellegű erők hatnak a tűre. Atomi felbontás általában csak kontakt üzemmódban érhető el, hiszen a nagy érzékenység eléréséhez itt elegendően meredek a távolságfüggés.

A kontakt és a kontaktus nélküli üzemmódban egyaránt a leggyakrabban használt működési mód az állandó erő üzemmód, amikor a visszacsatoló elektronika a minta és a tű között ható erőt állandónak tartja, úgy hogy ennek megfelelően változtatja a tű felülettől való z távolságát. A mikroszkópi kép a $z(x, y)$ függés felrajzolásával alakul ki.

Ha a minta felülete nagy simaságú, akkor használható az állandó magasság üzemmód. Ilyenkor a felület és a minta között ható erő $F(x, y)$ felrajzolásával alakul ki a mikroszkópi kép.

Gyakran használt üzemmód a fél-kontakt (semi-contact) üzemmód. Szokták ezt az üzemmódot ütögetős üzemmódnak (tapping-mode) is nevezni. Ilyenkor a cantilever a sajátfrekvenciáján rezeg, és a rezgés akkora amplitúdójú, hogy a tű a rezgés során rövid időre a kontakt tartományba kerül, azaz ráüt a mintára. Ez azért kedvelt üzemmód, mert a rövid idejű kölcsönhatás során a minta felülete kevésbé sérülhet, mint a kontakt módus állandó

mechanikai kapcsolata során.



4.62. ábra. A fél-kontakt üzemmód

A fél kontakt üzemmódban a cantilever-tű rendszer rezgési amplitúdójának változását, vagy a rezgés fázisának változását szokták regisztrálni, és a felület $x - y$ koordinátáinak függvényében felrajzolni. Mindkét paraméter érzékeny a morfológia és a felület tulajdonságainak változására.

Példaként a 4.63. ábra az AFM-hez használható kalibrációs rács kontakt módú AFM mérését mutatja háromféle ábrázolásban: a nyers mérési ábra, amely 2D ábra (a), a mérési adatok diagramm szerű ábrázolása (b), és 3D megjelenítés (c).

A másik példa (4.64. ábra) ionbesugárzás hatására Al_2O_3 (zafír) felületén kialakuló nanostruktúrák AFM képét mutatja. A mérés fél-kontaktus üzemmódban történt.

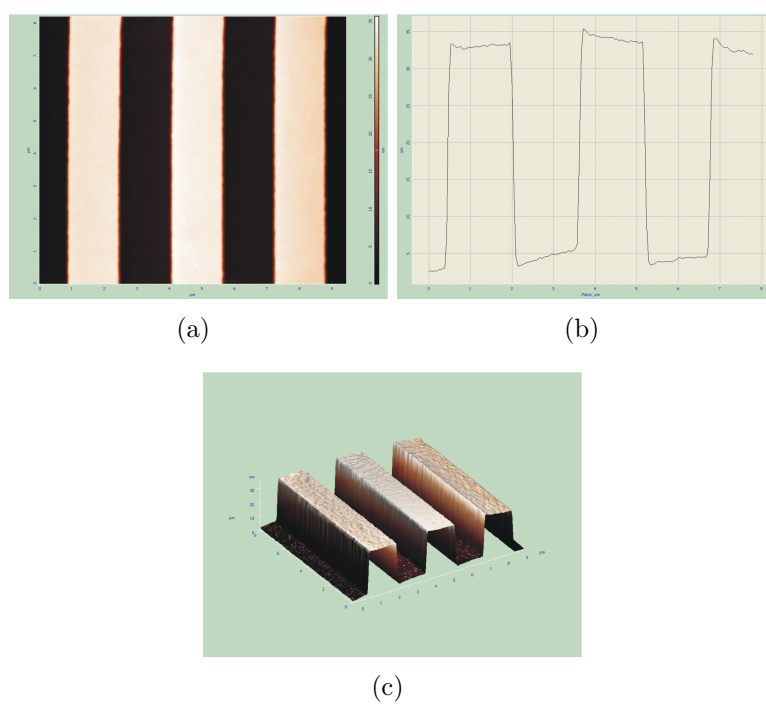
A 4.65. ábra 3D AFM ábra zeolit kristály növekedése során kialakuló egykristálykát mutat. A mérés fél-kontaktus üzemmódban történt.

Kontakt üzemmódban atomi felbontás is elérhető. A 4.66. ábrán Si egykristály rekonstrukción átesett $\{111\}$ síkjának AFM vizsgálati eredményét láthatjuk. A képen egyúttal a kristályhibák is megfigyelhetők.

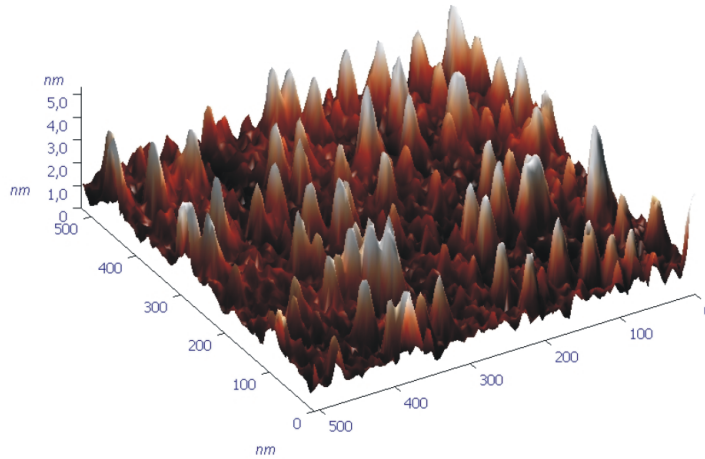
4.9. Pásztázó közeltér optikai mikroszkóp

A pásztázó közeltér optikai mikroszkóp (scanning near field optical microscope = SNOM) is a pásztázószondás mikroszkóp család tagja.

Korábban láttuk, hogy a hullámok távolterén alapuló mikroszkópok felbontási határa, a diffrakciós korlát miatt:



4.63. ábra. Kalibrációs rács felületének AFM mérése kontakt üzemmódban, háromféle ábrázolásban. 2D ábra (a), a magasság változás diagrammon (b), 3D üzemmód (c)



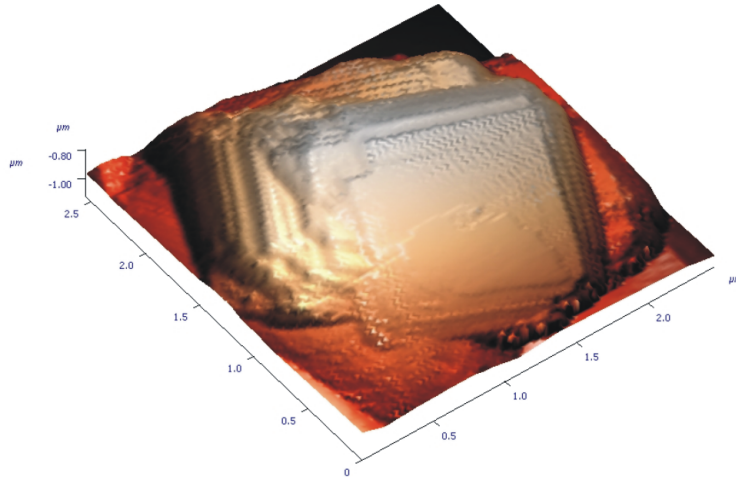
4.64. ábra. Ionbesugárzás hatására Al_2O_3 (zafír) felületén kialakuló nanostruktúrák AFM képe (semi-contact mode)

$$d_{\min} = 0,5 \frac{\lambda}{NA},$$

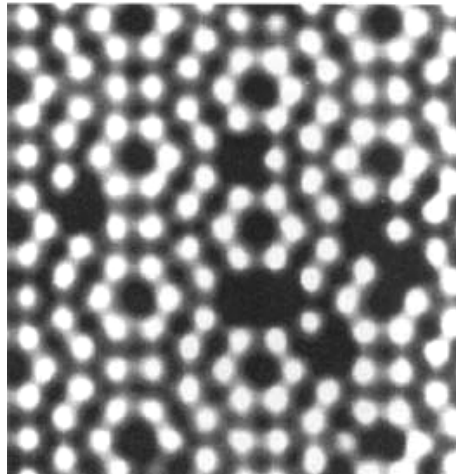
ahogyan azt Abbe leképezési elmélete leírja. A távotér optika tehát $200\text{-}300\text{ nm}$ maximális felbontást tesz lehetővé. Már az 1920-as években felmerült, hogy megkerülhető ez a korlát, ha a hullámhossznál kisebb apertúrával világítjuk meg a tárgyat, és a megvilágítást pontról-pontra mozgatjuk a felület mentén. Mivel akkor még ilyen apertúra készítése nem volt lehetséges, és a szükséges pontosságú mozgatás sem volt megoldott, ezért ez a felvetett gondolat akkor nem valósulhatott meg.

1982-ben, az *STM* sikeres megvalósítása után azonban ismét előkerült az ötlet. Az *STM*-hez hasonló mozgató szerkezet, és az akkor már lehetővé váló, a hullámhossznál kisebb apertúra segítségével 1984-ben Pohl és Denk hozta létre a pásztázó közeltér optikai mikroszkópot.

Az apertúra fémmel borított fényvezető üvegszál, amelynek hegye $30\text{-}50\text{ nm}$ átmérőjű (4.67. ábra). A hegy végén kialakított apertúra átmérőjétől függ a felbontás. A legjobb minőségű apertúrákat FIB-bel készítik. A felbontást gyakorlatilag az apertúra mérete szabja meg. Az apertúra kö-

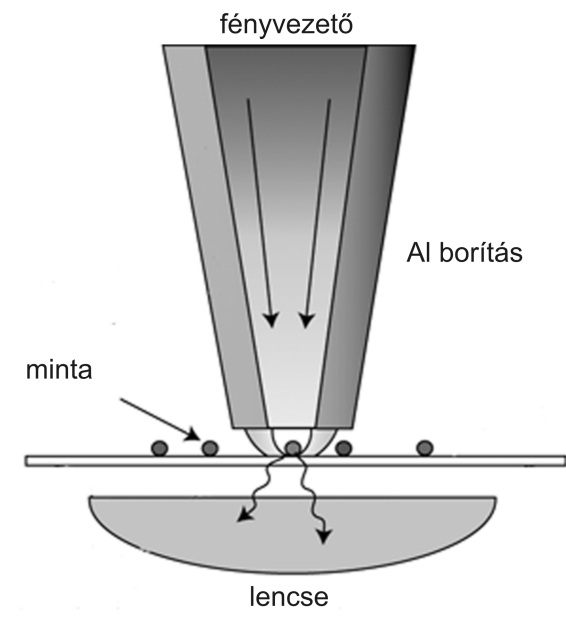


4.65. ábra. Zeolit kristály növekedésének vizsgálata. AFM kép (semi contact mode).



4.66. ábra. Si egykristály rekonstrukción átesett $\{111\}$ síkjának AFM képe.

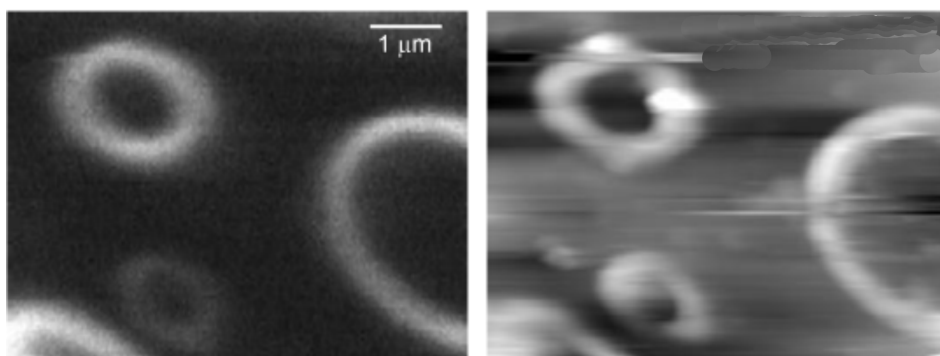
zelében, nagyságrendileg $< 10 \text{ nm}$ távolságban a fényforrás közeltere hat, amely nem haladó hullám, hanem a távolsággal exponenciálisan lecsengő, de nagy intenzitású fény. A köztér mikroszkóp ezt a megvilágítást használja. A megvilágított pontról már haladó hullámokat kapunk, és az innen érkező



4.67. ábra. A SNOM megvilágítás elve és apertúrája

fényt a berendezés hagyományos módon lencsével pontról-pontra összegyűjti. A kép elektronikusan alakul ki, más pásztázó mikroszkópokhoz hasonlóan. Minthogy itt a tárgy minden pontjáról külön-külön érkezik a fény, ezért interferencia nem is alakul ki a szomszédos pontokról érkező nyalábok között.

A SNOM-ot általában AFM-el építik össze, ami lehetővé teszi a felület topografikus leképezését is. A korszerű SNOM berendezések maximális felbontása kb. 30 nm . Az optikai mikroszkópiának az az előnye a kis hullámhosszú, de nagyobb energiájú röntgen és elektron hullámokkal szemben, hogy a mikroszkópi kép elkészítése nem károsítja a mintát. Ez biológiai objektumok esetében fontos szempont. A 4.68. ábrán molekulák SNOM (balra) és AFM (jobbra) leképezését látjuk.



4.68. ábra. Molekulák leképezése SNOM és AFM üzemmódban

5. fejezet

Spektroszkópia

5.1. A spektroszkópia általános jellemzése

A spektroszkópai kísérletek születése az 1670-es évekre tehető. Newton ekkor végezte híres kísérletét, melyben fehér fényt prizmával színeire bontott. Az 1860-as években Bunsen és Kirchhoff a prizmás kísérleteket már analitikai vizsgálatokra használta. Ezek a legkorábbi vizsgálatok lángban atomizált anyagok látható tartományba eső emissziós és abszorpciós spektrumának, valamint a Nap abszorpciós spektrumának vizsgálatára szorítkoztak. 1885-ban Balmer a hidrogén látható tartományba eső spektrumát matematikai formulával írta le, és ezzel indult meg a kísérleti spektroszkópia és az elméleti fizika kapcsolata. Ez a kapcsolat az 1920-as években teljesedett ki, hiszen a kvantumelmélet megalkotásával számos spektroszkópai eredmény legalábbis kvalitatív magyarázatot kapott. Sok finom részlet magyarázata csak a 20. század második felében vált lehetővé, amikor a gyors számítógépekkel olyan közelítő számításokat is el lehetett végezni, amelyek analitikus módon nem voltak megoldhatók.

Eredetileg tehát a spektroszkópia a látható fény spektroszkópiáját jelentette, ahol a kibocsátott vagy elnyelt fény hullámhosszának vagy frekvenciájának függvényében vizsgálták az intenzitás változását. Az idők folyamán a spektroszkópia fogalma bővült, és általában mindenféle elektromágneses hullám és az anyag kölcsönhatásának jellemzésére használták. Manapság még ennél is szélesebb értelemben használjuk a spektroszkópia elnevezést. A fogalom a töltött részecskék és anyag kölcsönhatására is kiterjed. Ilyen általánosan használva a fogalmat, a spektroszkópiában az energia függvényében vizsgáljuk az anyag valamilyen tulajdonságát. A spektroszkópai mérés eredménye a spektrum, ahol a vízszintes tengelyen az energia, a függőleges tengelyen pedig általában intenzitás, beütésszám stb. szerepel. Sokszor azon-

ban a vízszintes tengelyen kényelmi okokból nem az energiát, hanem azzal arányos, vagy könnyen kapcsolatba hozható mennyiséget (frekvencia, hullámszám, hullámhossz, a sokcsatornás analizátor csatornaszáma stb.) tüntetjük fel.

A spektroszkópia ma már igen kifinomult vizsgálati módszer, amely az anyag (atommagok, elektronok, a legkülönbözőbb elemi gerjesztések stb.) különböző gerjesztési lehetőségeit vizsgálja, a gerjesztés által kiváltott folyamat energiafüggésének vizsgálata folytán. A spektroszkópia különböző ágainak elnevezése általában utal a gerjesztés formájára, és a kiváltott „termék” milyenségére is. Például: röntgen fotóelektron spektroszkópia (X-ray photoelectron spectroscopy) röntgen fotonok által kiváltott elektronok spektrumának vizsgálata.

A gerjesztő részecske szerint például van röntgen spektroszkópia, látható fény spektroszkópia, ultraibolya spektroszkópia, infravörös spektroszkópia, elektron spektroszkópia, ion spektroszkópia stb. A kiváltott „termék” alapján van például Auger–elektron-spektroszkópia, röntgen spektroszkópia, tömegspektroszkópia, akusztikus spektroszkópia, fonon spektroszkópia stb.

A vizsgálati módszerek is széles skálán mozognak. Az elektromágneses hullámokon alapuló spektroszkópiában abszorpciós, emissziós és szóráson alapuló spektroszkópiáról beszélhetünk.

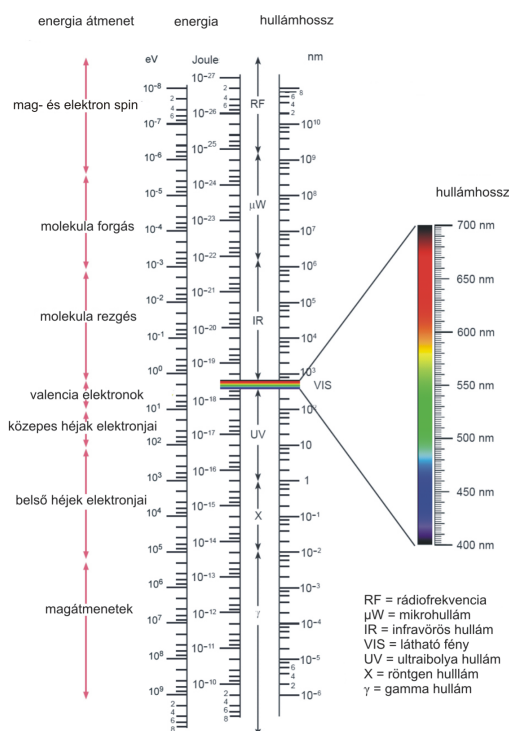
1. Az emissziós spektroszkópiában az előzetesen gerjesztett anyag (atommag, elektron, molekula stb.) az elektromágneses spektrum egyes tartományaiban emittál (sugároz). Az anyag a magasabb energiaszintről alacsonyabb energia szintre kerül, miközben az energiakülönbségnek megfelelő energiát elektromágneses hullámok formájában bocsátja ki. Az emissziós spektrum a kibocsátásnak megfelelő energián vonalakat tartalmaz. Az emissziós spektroszkópia a vizsgált rendszer gerjeszthetőségéről, az energiaszintek értékéről szolgáltat információt. Ilyen például az optikai fluoreszcencia spektroszkópia, a röntgen fluoreszcencia spektroszkópia stb.

2. Az abszorpciós spektroszkópia. Ha a vizsgálandó anyagra bocsátott elektromágneses sugárzás energiája pontosan megfelel két energiaszint közötti értéknek, akkor az anyag elnyeli (abszorbeálja) a szóban forgó energiát. Ilyenkor ezek a hullámhossz (vagy frekvencia) tartományok hiányoznak a spektrumból, vagy pedig a reemisszió révén az eredeti iránytól eltérő irányban mérhetők. Ilyen például a Mössbauer-spektroszkópia a γ tartományban, az *NMR* a rádiófrekvenciás tartományban, vagy az infravörös abszorpciós spektroszkópia. Az abszorpciós spektrumok nagyon jellegzetesek. Ilyenkor a háttérből lefelé irányuló hiányokat mérünk, nem úgy mint az emissziós spektrumban, ahol a spektrum csúcsok felfelé irányuló hozamot mutatnak.

3. A szórási spektroszkópia. Ha a vizsgálandó anyagra bocsátott energia jóval nagyobb a gerjesztési értékeknél, akkor átmenetet nem tud gerjeszteni,

de kényszerrezgés tud okozni. Az ilyen állapot nem egyensúlyi állapot, ezért a kényszerrezgés energiája azonnal ki is sugárzódik, azaz az elektromágneses hullámok szóródnak. A szóródás egyrészt szögfüggő, másrészt csatolódhat a létező energia átmenetekhez. A szórt sugárzás szögfüggésének és energia függésének mérése értékes információt szolgáltat az anyag természetéről. Példaként ilyen a Raman-spektroszkópia.

Mivel a spektroszkópiának fontos részét alkotják az elektromágneses hullámokkal kapcsolatos spektroszkópiák, ezért mielőtt tovább mennénk, felrajzoljuk a teljes elektromágneses spektrumot (5.1. ábra). Az ábrán a hullámhosszak és energiák mellett azokat az energia átmeneteket is feltüntettük, amelyekről az esetek nagy részében a szóban forgó elektromágneses hullám származik.



5.1. ábra. Az elektromágneses spektrum

Ahhoz, hogy a gerjesztések eredményeképpen kiváltott „termék” energiája, intenzitása vizsgálható legyen, megfelelő érzékelőkre (detektorokra) van szükség. A spektroszkópiában vagy energiadiszerzív detektorokat használunk, vagy pedig diszerzív elemmel a frekvencia (hullámhossz) szerint felbontjuk a vizsgálandó hullámot, majd az így felbontott nyalábot a hely (szög) függvényében detektáljuk. Ez utóbbi módszert hullámhossz diszerzívnek

nevezzük.

Ahhoz, hogy az anyag abszorpciós vagy emissziós tulajdonságait analizálhassuk, az összetett elektromágneses hullámot fel kell bontani hullámhossz (energia) szerinti alkotóira. Ehhez használjuk a diszperzív elemeket. Egyszerű diszperzív elem a prizma és a rács, összetettebb diszperzív eszköz az interferométer.

A diszperzív rendszerek fontos paramétere a felbontó képesség (resolving power), amely definíció szerint az

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda},$$

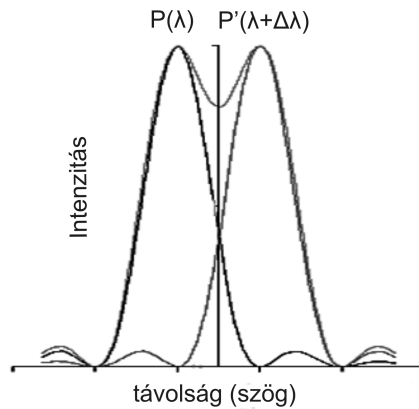
mennyiség. Itt λ az elektromágneses hullám hullámhossza, $\Delta\lambda$ pedig az ún. Rayleigh-kritérium által megszabott hullámhossz tartomány. A Rayleigh-kritérium azt jelenti, hogy az R felbontó képességgel rendelkező eszköz meg tudja különböztetni a λ és a $\lambda + \Delta\lambda$ hullámhosszú hullámokat. A megkülönböztethetőség némileg szubjektív, ezért Rayleigh a megkülönböztethetőségnek az alábbiakban részletezett feltételét definiálta. A diszperzív elemek, és a hozzájuk csatlakozó rések és lencsék a λ hullámhosszal rendelkező spektrumvonalat elhajlási kép formájában jelenítik meg. A mikroszkóp kapcsán láttuk, hogy rés és lyuk esetén is a diffrakciós korlát határt szab két közeli objektum megkülönböztethetőségének. Így van ez a spektroszkópiában is. Két közeli hullámhosszú hullám esetén például a rés képét úgy látjuk, ahogy azt az 5.2. ábra mutatja, tehát a λ hullámhossz esetén a rés képe a P -vel jelölt csúcs, míg a $\lambda + \Delta\lambda$ hullámhossz esetén a P' -vel jelölt csúcs. Rayleigh a megkülönböztethetőségnek azt a feltételét szabta, hogy a $\lambda + \Delta\lambda$ hullámhosszú hullám (P') maximuma legalább a λ hullámhosszú hullám első minimumának helyére essen.

5.2. A prizma, mint diszperzív elem

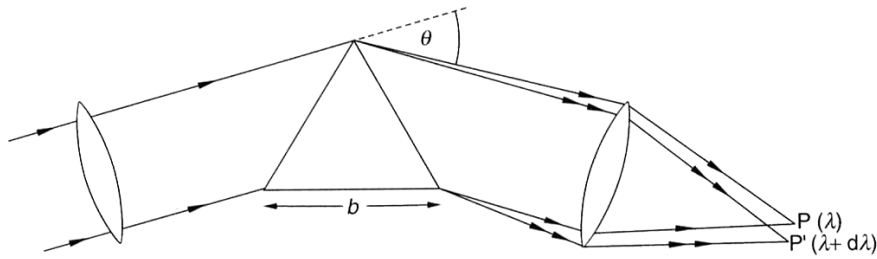
A Rayleigh-kritérium felhasználásával a prizma felbontása:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = b \frac{dn}{d\lambda},$$

ahol b a prizma alapjának hossza, $dn/d\lambda$ pedig a prizma anyagának diszperziója (a törésmutató hullámhossz függése). A prizma felbontóképessége tehát nő a méretével, feltéve, hogy az egész oldalát éri a nyaláb (5.3. ábra). A diszperzió a prizma anyagának abszorpciós csúcsa közelében nagy, hiszen itt a legmeredekebb a $dn/d\lambda$ görbe.



5.2. ábra. A Rayleigh-kritérium ábrázolása



5.3. ábra. A prizma felbontóképessége

A flintüveg (ólomüveg) esetében az abszorpció él $\lambda \approx 360 \text{ nm}$ közelében van, ezért az ilyen anyagból készült prizma felbontó képessége a kék és az ibolya esetében a legnagyobb. A kvarc abszorpció él $\lambda \approx 185 \text{ nm}$ közelében van, ezért a kvarc-prizma felbontó képessége a $(200 - 300) \text{ nm}$ tartományban a legnagyobb, és kisebb a látható tartományban. A prizmával azonban nagyon nagy felbontás nem érhető el. Ólomüveg prizma esetén a diszperzió közepes értéke

$$\frac{dn}{d\lambda} = 10^3 \text{ cm}^{-1},$$

ha a prizma bázisa $b = 5 \text{ cm}$, akkor a felbontó képesség:

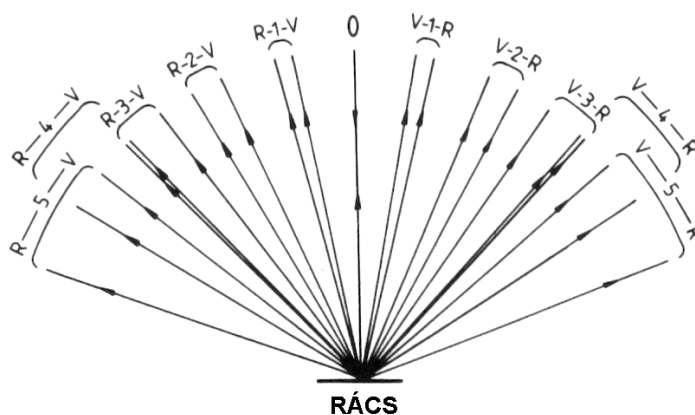
$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 5 \text{ cm} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} = 5 \cdot 10^3.$$

5.3. A rács, mint diszperzív elem

A Rayleigh-kritérium felhasználásával a rácsra kapott felbontás:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = kN,$$

ahol N a rács megvilágított vonalainak száma, k pedig az elhajlási rend sorszáma.



5.4. ábra. A rács a fehér fény színekre bontott elhajlási rendjeit hozza létre ($V = ibolya$, $R = vörös$)

A rács a ráeső fehér fény színképét állítja elő, egymást követő rendekben (5.4. ábra). A magasabb rendek egyre szélesebbek, intenzitásuk egyre csökken, és a 3. rendtől kezdve a rendek átfednek. Ez az átfedés zavarhatja a vonalak azonosítását.

A 10 cm hosszún megvilágított, centiméterenként $12\ 000$ vonást tartalmazó rács felbontó képessége az első rendben:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 120\ 000 = 1,2 \cdot 10^5.$$

A $\Delta\lambda$ sávszélesség $\lambda = 500\text{ nm}$ hullámhosszon:

$$\Delta\lambda = \frac{500\text{ nm}}{120000} = 0,0042\text{ nm}.$$

Látszik tehát, hogy ráccsal sokkal nagyobb felbontás érhető el, mint prizmával. Mégis az egyszerűbb eszközökben általában prizmat használnak. A

prizmás monokromátorok előnye, hogy a prizmából kilépő fényintenzitás egésze egyetlen spektrumra koncentrálódik, szemben a ráccsal, ahol a kilépő nyaláb több rendet hoz létre. Ezért, bár általában a ráccsal nagyobb felbontás érhető el, a prizmák előnye a nagyobb intenzitás, valamint hogy nincs átfedés. Üvegprizmákat előszeretettel használnak optikai spektrométerekben, nemcsak a látható tartományban, hanem a közel UV , és a közel infravörös tartományban is. A röntgen tartományban a prizmás spektrométerek már nem használhatók. Itt a törésmutató 1 körüli érték, illetve a K , L , M stb. vonalaknak megfelelő hullámhosszakon az abszorpció is megnő. A prizmás spektrométer használhatóságát a távoli infravörös tartományban a fononabszorpció korlátozza; kb. $5 \mu m$ hullámhossz felett (2000 cm^{-1} hullámszám alatt) már alig használható.

5.4. Interferométerek a spektroszkópiában

Ha igazán nagy felbontásra van szükség, akkor spektroszkópként interferométert használunk.

5.4.1. Fabry–Perot-interferométer

A leggyakrabban használt spektrométer a Fabry–Perot-interferométer. A Fabry–Perot-interferométer alapegysége a Fabry–Perot-etalon, amely két párhuzamosan elhelyezett féligáteresztő tükröt tartalmaz (5.5. ábra). A részben tükröző felület biztosítja, hogy többszörös visszaverődés következzen be, de a nyalábok egy része, a féligáteresztő tükrön áthaladva, többszörös interferenciát hozzon létre. A Fabry–Perot-interferométer tehát a többnyalábos interferencia elvén működik. Ha a Fabry–Perot-etalon mögé gyűjtőlencsét helyezünk, akkor ennek fókusz síkjában a párhuzamos nyalábok útkülönbségüknek megfelelő intenzitású interferencia csíkot hoznak létre.

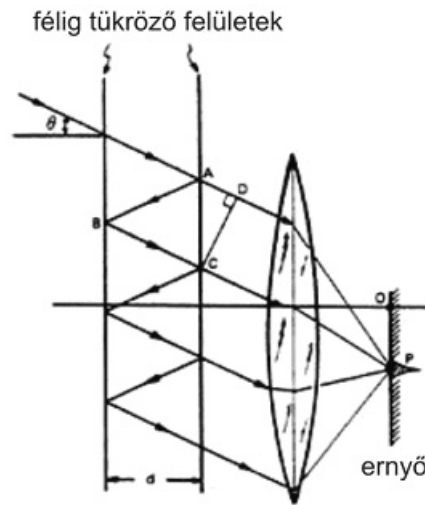
Ha a tükröző felületek távolsága d , közöttük $n = 1$ törésmutatójú levegő van, akkor az optikai tengelyhez képest θ szöggel hajló szomszédos nyalábok között az útkülönbség, az 5.5. ábráról leolvashatóan:

$$\Delta s = \overline{AB} + \overline{BC} - \overline{AD}.$$

Egyszerű geometria megfontolások után azt kapjuk az útkülönbségre, hogy

$$\Delta s = 2d \cos \theta.$$

A csíkrendszer maximumai ott alakulnak ki, ahol



5.5. ábra. Fabry-Perot-etalon

$$N\lambda = 2d\cos\theta.$$

Itt N tetszőleges egész szám, amit az interferencia rendjének neveznek. Ahogy a θ szög nő, a koszinusz függvény értéke csökken, tehát nagyobb szögekhez egyre kisebb N érték tartozik.

Az optikai tengelyben haladó nyalábra, ahol $\theta = 0$:

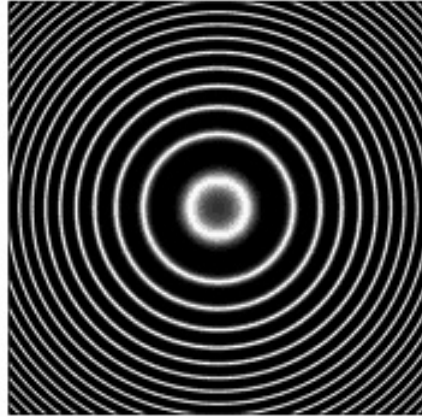
$$N\lambda = 2d.$$

A fenti feltétel az optikai tengelyhez képest minden θ szög alatt haladó nyalábra igaz, tehát széttartó, monokromatikus nyaláb esetén a maximumok koncentrikus körök lesznek, ahogyan azt az 5.6. ábra mutatja.

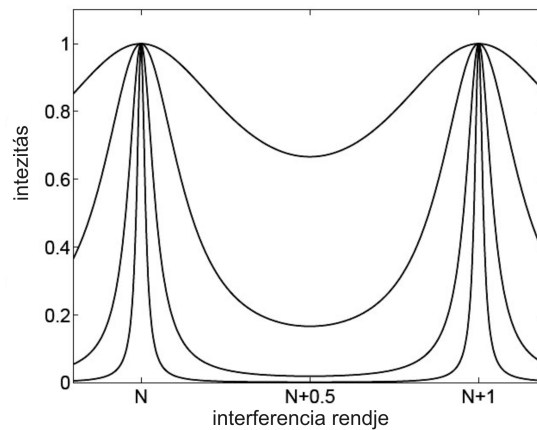
Az interferométerben a vonalak szélessége (θ vagy d függvényében) függ attól, hogy hány nyaláb vesz részt az interferenciában. Mennél több nyaláb interferenciája jön létre, annál keskenyebb vonalakat kapunk. Az, hogy hány visszaverődés következik be a két tükröző réteg között, a felületek R reflexióképességétől függ.

Az interferométer tulajdonságait gyakran az F finesse paraméterrel jellemzik. A finesse paraméter definíciója (optikai úthossz-különbségekkel kifejezve): λ hullámhossz esetén a két egymást követő interferencia csúcs távolságának (λ) az aránya a csúcs félérték-szélességéhez (Δ):

$$F = \frac{\lambda}{\Delta}. \quad (5.1)$$



5.6. ábra. Széttartó nyaláb esetén a Fabry–Perot-interferométer csíkrendszere



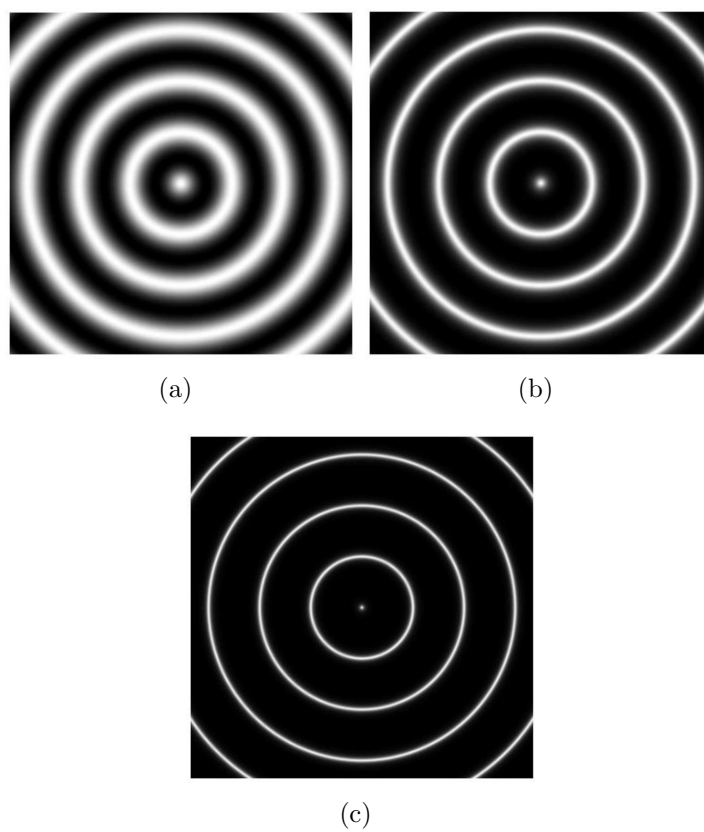
5.7. ábra. A Fabry–Perot-interferométer vonalainak alakja (felülről lefelé) $R=0,1; 0,42, 0,75$ és $0,91$ értékeknél

A reflexióképesség növekedésével együtt csökken a görbék félérték szélessége, tehát nő a finesse paraméter értéke.

Ezúttal célszerű a Rayleigh-kritériumot módosítani, mert a vonalak intenzitás görbéi (lásd az 5.7. ábrát) nem oszcilláló alakúak. Legyenek azok a megkülönböztethető λ és a $\lambda + \Delta\lambda$ hullámhosszak, amelyek esetében a szomszédos nyalábok közötti optikai úthosszkülönbség legalább a csúcs félértékszélességének felel meg. Ekkor ez úgy írható fel, hogy

$$N(\lambda + \Delta\lambda) - N\lambda = \Delta. \quad (5.2)$$

A Fabry–Perot-interferométer felbontóképessége innen kifejezhető a finesse



5.8. ábra. Fabry-Perot-interferométer képe széttartó nyaláb esetén, $F=1$ (a), $F=10$ (b), $F=100$ (c)

se paraméter segítségével, felhasználva (az 5.1) összefüggést:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = NF.$$

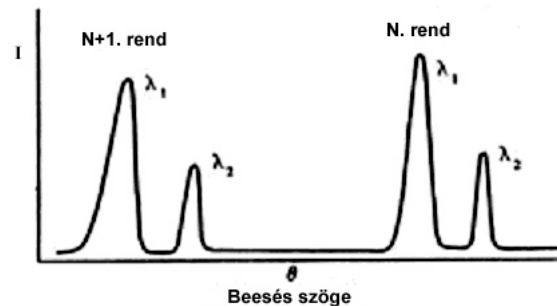
Mivel a hullámhossz általában sokkal kisebb mint a tükröző felületek távolsága, ezért az $N = 10\,000$ sőt $N = 100\,000$ érték sem ritka. $F = 100$ finesse paraméter könnyen elérhető, így jól látszik, hogy a

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 10^6 - 10^7$$

felbontóképesség értékek nem ritkák, ami nagyságrendekkel jobb a rácsok felbontóképességénél.

A Fábry–Perot-interferométer tulajdonképpen kétféleképpen használható. Az egyik lehetőség, hogy enyhén széttartó nyalábot használunk, és akkor a koncentrikus csíkokat (azok helyét és alakját) vizsgáljuk. A másik lehetőség, hogy az etalonra merőleges párhuzamos nyalábot használunk, és változtatjuk a két felület d távolságát. A detektor ilyenkor az optikai tengelyen, a lencse fókuszpontjában van, és detektáljuk az intenzitás változását d függvényében.

Ha különböző hullámhosszúságú hullámok vannak a nyalábban, akkor hullámhossztól függő, eltérő sugarú koncentrikus köröket kapunk. Ha a sugár mentén ezek intenzitását mérjük, akkor az 5.9. ábrán látható intenzitásokat kapjuk. Ha pedig az etalon két felületének távolságát változtatjuk, akkor más d értéknél mérhető a különböző hullámhosszú nyalábok maximuma.



5.9. ábra. A Fábry–Perot-etalon által adott intenzitások a szög függvényében különböző hullámhosszak esetén

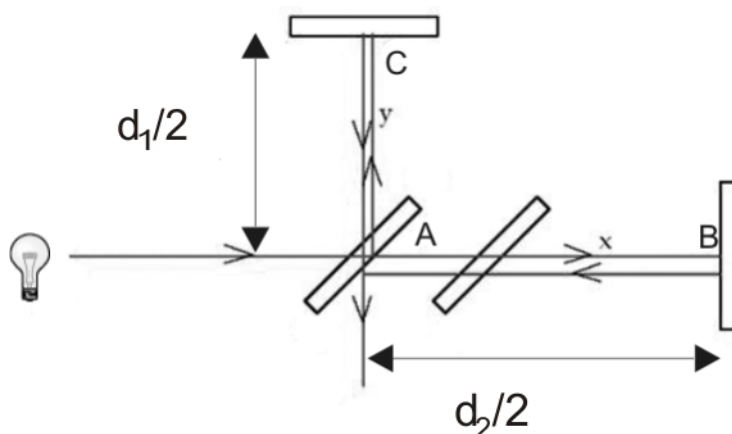
A Fabry–Perot-interferométerrel például jól tanulmányozható a mágneses térben fellépő Zeeman-effektus, ahol a felhasadt vonalak hullámhossz különbsége olyan kicsi, hogy hagyományos diszperzív elemekkel nem bonthatók fel.

Változtatható távolságú etalonnal a különböző hullámhosszak más d értéknél adnak maximális erősítést, így a d méréssel és az ismerttel összehasonlítva az ismeretlen hullámhossz is meghatározható.

A Fabry–Perot-etalonat gyakran használják többmódusú lézerekben, abból a célból, hogy csak egyetlen módus (hullámhossz) jusson ki a lézerből. Itt az etalonnak egyrészt azt a tulajdonságát használják ki, hogy a kívánt hullámhosszra hangolt etalon-távolság esetén, csak ez a hullámhossz lesz az interferencia során erősítés helyzetben az optikai tengelyen, az összes többire gyengítő interferencia következik be. Ilyenkor az etalon gyakorlatilag keskeny hullámhossz tartományú átteresztő szűrőként viselkedik.

5.4.2. Fourier-transzformációs spektroszkópia Michelson-interferométerrel

Ha nagyfelbontású spektroszkópiai méréseket akarunk végezni az UV , a látható vagy az infravörös tartományban, akkor a Fourier-transzformációs spektroszkópia (FTS) az egyik lehetséges megoldás.



5.10. ábra. A Michelson-interferométer elve

A FTS a Michelson-interferométeren alapszik. A Michelson-interferométer hullámfront osztással működik (5.10). A forrásból érkező nyalábot az A félig átteresztő tükör a nyaláb egyik részét továbbengedi az B tükör felé, másik részét pedig az C tükörre vetíti. A tükrökről visszavert két nyaláb az A tükrön áthaladva, illetve tükröződve ismét találkozik, és interferencia jön létre. Az A és B tükrök között elhelyezett jelöletlen plánpárhuzamos lemez arra való, hogy az x irányba haladó nyaláb optikai úthossza megegyezzen az y irányúval, amely nyaláb az interferencia előtt kétszer áthalad az A tükrön. Az azonos frekvenciájú két hullám interferenciája az alábbiak szerint írható le:

$$A = A_1 e^{i(\omega t - kd_1)} + A_2 e^{i(\omega t - kd_2)} \quad ,$$

ahol d_1 és d_2 az interferométer két karja hosszának a kétszerese (hiszen a fénysugár oda-vissza, kétszer teszi meg ezeket a távolságokat).

A detektorban mért intenzitás:

$$\begin{aligned} I &= AA^* = (A_1 e^{i(\omega t - kd_1)} + A_2 e^{i(\omega t - kd_2)}) \cdot (A_1 e^{-i(\omega t - kd_1)} + A_2 e^{-i(\omega t - kd_2)}) = \\ &= A_1^2 + A_2^2 + A_1 A_2 e^{ik(d_1 - d_2)} + A_1 A_2 e^{-ik(d_1 - d_2)} = \\ &= A_1^2 + A_2^2 + A_1 A_2 (e^{ik(d_1 - d_2)} + e^{-ik(d_1 - d_2)}) = \\ &= A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos k(d_1 - d_2) \end{aligned}$$

Ha feltesszük, hogy a két interferáló nyaláb amplitúdója megegyezik, akkor

$$I = 2A^2 (1 + \cos k(d_1 - d_2))$$

Ha bevezetjük a következő jelöléseket: $A^2(k) = B(k)$ és $d_1 - d_2 = x$, akkor

$$I(x) = 2A^2(k) (1 + \cos kx) = 2B(k)(1 + \cos kx).$$

Monokromatikus forrás esetén a mozgatható B tükör $x/2 = \lambda$ elmozdulása esetén a detektorban éppen egy teljes koszinusz hullámot mérünk. A jel állandó komponensétől eltekinthetünk, mert szűrővel, vagy egyéb módon az könnyen eltávolítható.

Ha a forrás nem monokromatikus, hanem több hullámhossz együttesét tartalmazza, akkor ezeknek a külön-külön interferáló nyaláboknak az összegét kapjuk kimenő jelként x függvényében. Legyen most $2B(k)$ a $k + dk$ hullámszám tartományában a spektrális intenzitás sűrűsége. Csak az x -től függő tagot tekintve:

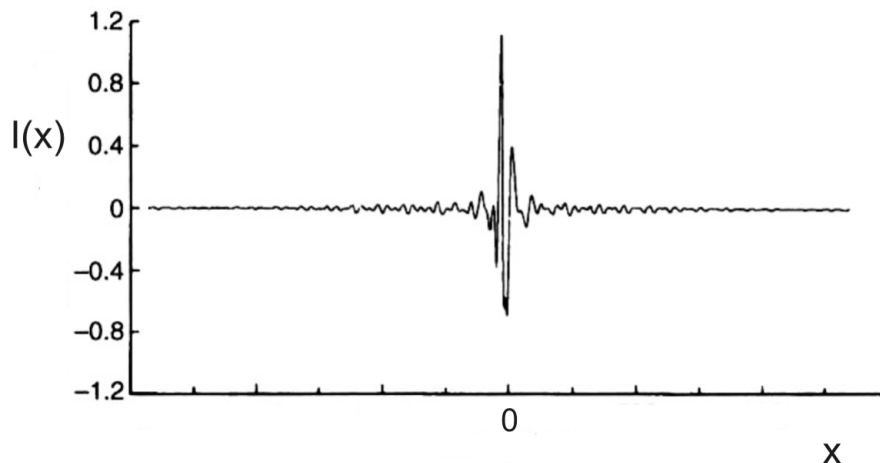
$$I(x) = 2 \int_0^{+\infty} B(k) \cos kx dk = \int_{-\infty}^{+\infty} B(k) \cos kx dk.$$

Itt az integrált kiterjesztettük az egész tartományra, és $B(k)$ -t szimmetrikusnak feltételeztük (ami megtehető, ha $I(x)$ valós függvény, mint ahogy jelen esetben az is). A kifejezésben ezért tűnik el a 2-es faktor. Az $I(x)$ jel tehát a különböző hullámhosszúságú jelek interferenciájának együttese, és ideális esetben maga is szimmetrikus függvény. A kifejezés matematikailag Fourier-transzformáció. Ez könnyen belátható, hiszen általában a Fourier-transzformáció képlete:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(k) (\cos kx + i \sin kx) dk = \int_{-\infty}^{+\infty} B(k) e^{ikx} dk \quad (5.3)$$

Ha $I(x)$ szimmetrikus, és $B(k)$ valós függvény, akkor az integrálban a szinuszos tag eltűnik, és visszakapjuk a csak koszinuszt tartalmazó fenti képletet.

A detektorral mérhető jelalak az 5.11. ábrán látható. Az $x=0$ helyen az útkülönbség valamennyi hullám számára nulla, tehát az interferencia valamennyi hullámra erősítő jellegű. Ezért a jel közepén nagy intenzitás (*centre burst*) mérhető.



5.11. ábra. A Michelson-interferométerrel mért intenzitás

Bennünket azonban nem az $I(x)$ intenzitás függvény érdekel, hanem a $B(k)$ spektrális intenzitás sűrűség. Ez lesz ugyanis a keresett spektrum. A $B(k)$ függvény (5.3)-ból inverz Fourier-transzformációval határozható meg:

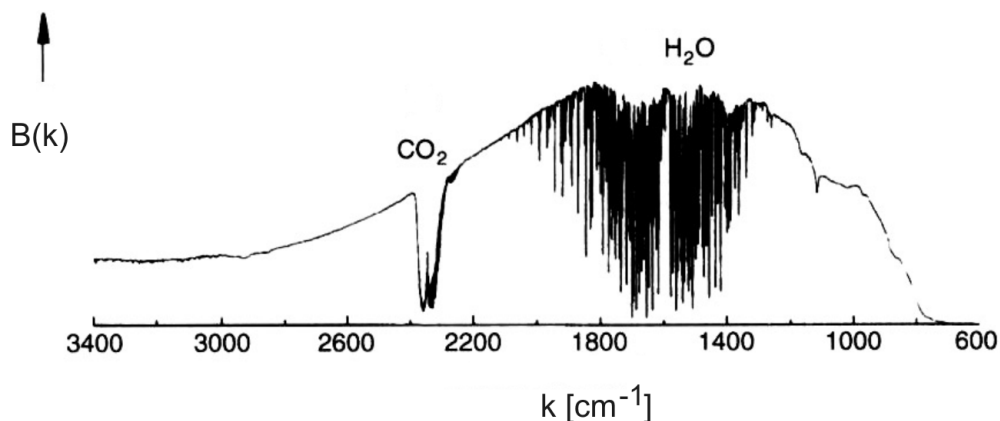
$$B(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-ikx} dx.$$

Az így meghatározható függvény nem más, mint $1/\lambda$ függvényében a spektrum. A mérés előnye, hogy gyors, hiszen egyszerre mérjük valamennyi frekvenciára vonatkozó spektrum-komponenst.

Ilyen spektrumot látunk az 5.12. ábrán. Amit látunk, az a levegő infravörös abszorpciós spektruma, az 5.11. ábrán látott mért spektrum Fourier-transzformációját követően.

Az előző gondolatmenetben az idealizált spektrométert írtunk le. A valódi eszköz azonban eltér az ideálistól, ami abban nyilvánul meg, hogy az eszköz tulajdonságai miatt a kapott spektrum torzul.

A torzítás egyik oka az, hogy a spektrométerben az B tükör elmozdulása nem végtelen nagy, vagyis az inverz Fourier-transzformáció integrálját a $(-\infty, +\infty)$ határok helyett $(-L, +L)$ határok között kell végrehajtani, ami



5.12. ábra. A levegő infravörös abszorpciós spektruma FTS módszerrel mérve

nyilván információvesztést jelent, és emiatt a spektrum torzul. A gyakorlat azt mutatja, hogy elegendően nagy (néhány cm) x mozgatás esetén az információvesztés már nem jelentős.

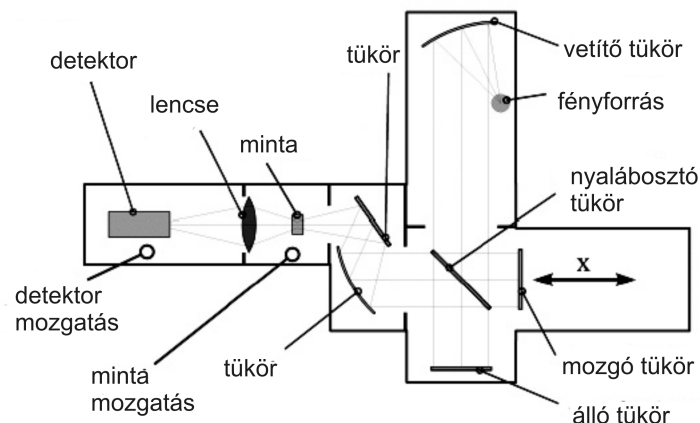
A másik ok a be és kilépő rések, lyukak (pupillák) hatása. Ezek a hatások együttesen a berendezésre jellemző $F(x)$ átviteli függvénnyel figyelembe vehetők.

A Fourier-transzformációs spektroszkópia előnyei:

- Gyorsabb, mint a hagyományos hullámhossz-doménbeli mérés, mivel egyszerre méri az egész spektrumot, ahelyett hogy a különböző spektrumkomponenseket külön-külön vizsgálnánk a hullámhossz függvényében.
- általában a forrás jelének nagyobb része halad át a berendezésen, mint a prizmával, vagy ráccsal működő eszközöknél, ahol a forrás fénye résen keresztül jut a diszperziós eszközre. Itt a rést kör alakú apertúra (pupilla) váltja fel, amelynek a területe általában nagyobb, mint a réseké.

Az 5.13. ábra tényleges FTS berendezés összeállítási rajzát mutatja. A minta a fókuszáló lencse előtt helyezkedik el.

Az infravörös-, látható- és közel ultravioleta-spektroszkópia mérések nagy részét ma már Fourier-transzformációs módszerrel végzik. Ezen a tartományon kívül már nehézkes a Michelson-interferométer alkalmazása. Egyrészt az optikai elemek (tükrök, lencsék) már nem jól működnek, másrészt az x elmozdulások szükséges értéke is nehezen kivitelezhető.



5.13. ábra. Fourier-transzformációs spektrométer elrendezési rajra

5.5. Példák a spektroszkópia különböző területeiről

Az itt következő fejezetekben a spektroszkópia különböző területeit ismerhetjük meg. A sorrendet az szabja meg, hogy a felsorolt módszerek az egyre növekvő energiájú tartományokban működnek. Az infravörös- és a Raman-spektroszkópia hozzávetőlegesen a $(10^{-3} - 1)$ eV tartományban működik. Ez elsősorban a molekula- és fonongerjesztések tartománya. Az optikai spektroszkópia különböző ágai az $(1 - 10)$ eV, illetve az UV-vel kapcsolatos mérések a $(10 - 100)$ eV tartományt ölelik fel, ahol a külső héjon illetve a magasabban fekvő belső héjakon elhelyezkedő elektronok gerjesztése tanulmányozható. A röntgen spektroszkópia az $(1 - 100)$ keV tartományban működik és a belső héj gerjesztések tanulmányozására használható. A Mössbauer-spektroszkópia hozzávetőlegesen a $(10 - 100)$ keV tartományban működik, és ezzel a módszerrel az atommagok gerjesztési tulajdonságai vizsgálhatók.

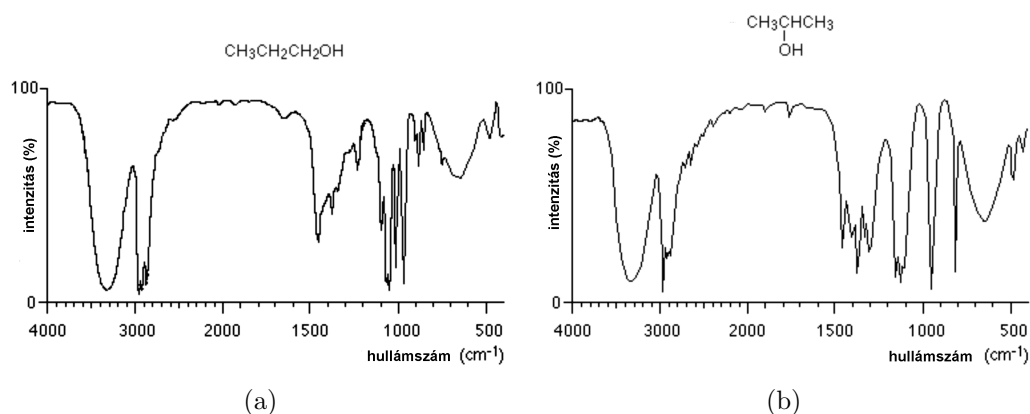
A különböző energia tartományokban más-más mechanizmussal zajlik az elektromágneses hullám és az anyag kölcsönhatása. Ennek megfelelően számos modellel találkozhatunk, amelyek ezeket a kölcsönhatásokat leírják. Itt most nem célunk a modelleknek a részletes tárgyalása. Annyit azonban megemlítünk, hogy a kölcsönhatások lehetnek rugalmas vagy rugalmatlan jellegűek. A rugalmas kölcsönhatás itt azt jelenti, hogy a kölcsönhatás során a foton energiája nem változik. Ilyen például a Rayleigh-szórás és a Thomson-szórás. Rugalmatlan kölcsönhatás során a kölcsönhatás után távozó foton energiája változik, vagy kisebb vagy pedig nagyobb, mint a bejövő fotoné.

Ilyen rugalmatlan kölcsönhatás például a Compton-szórás és a Raman-szórás. Bonyolítja a helyzet az, hogy a kölcsönhatás módja nemcsak az energiától, hanem a kölcsönható részecskék méretétől (Rayleigh-szórás, Mie-szórás), sőt az anyag vezető vagy szigetelő voltától is függ (például a nanorészecskék méret-tartományában a félvezetők és a fémek eltérő mechanizmussal abszorbeálják a fényt).

A kölcsönhatás nemcsak szórást eredményezhet, hanem abszorpció is történhet. Ebben az esetben a bejövő elektromágneses hullám energiája teljes egészében átadódik az anyagnak, ahol ennek hatására valamelyik szabadsági fok gerjesztődik. Ilyen gerjesztés következik be például Mössbauer-effektus vizsgálata során amikor a γ forrás energiája megegyezik a mag gerjesztési energiájával, vagy az infravörös spektroszkópiában, amikor az infravörös forrás energiája megegyezik a minta valamelyik mechanikai gerjesztési energiájával.

5.5.1. Infravörös spektroszkópia

A Fourier-transzformációs spektroszkópia kapcsán említett példában (5.12. ábra) levegő infravörös abszorpciós spektruma látszik a $(600 - 3400) \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban (a spektroszkópiában a hullámszám alatt gyakran a hullámhossz reciprokát $(1/\lambda)$ értik). Az ilyen kis energiák $((10^{-1} - 10^{-2}) \text{ eV})$ nem tudják az elektronokat gerjeszteni, hanem a molekulák rezgési módusai, illetve szilárd testek esetén a fonon rezgési módusok gerjesztődnek. A képen a levegőben lévő CO_2 és víz abszorpciós sávjai láthatók.



5.14. ábra. A propán két módosulatának FTS-el mért infravörös spektruma

Fontos megjegyezni, hogy nem minden rezgési módus infravörös aktív,

vagyis nem minden rezgés gerjeszhető infravörös hullámokkal. Az infravörös aktivitást csak akkor találunk, ha van kölcsönhatás az elektromágneses hullám és a rezgési módus között. Ennek feltétele (vagyis az infravörös kiválasztási szabály) az, hogy a rezgési módus polarizációval rendelkezzen, és a polarizáció vektor (\mathbf{P}) változzon a rezgés során, vagyis

$$\frac{d\mathbf{P}}{dq} \neq 0, \quad (5.4)$$

ahol q a rezgési módus amplitúdója. Azok a rezgési módusok tehát, amelyek elegendő tesznek az 5.4. feltételnek abszorpciós vonalként megjelennek a spektrumban.

Az infravörös spektrum gyakran ujjlenyomatszerűen használható, és segítségével a mintában található molekulák fajtája meghatározható. A spektrum intenzitásából a mennyiségre is lehet következtetni. Az 5.14. ábrán látható két spektrum jól példázza az infravörös spektrum ujjlenyomatszerű használatát. A propán két módosulatának infravörös spektrumát látjuk. Habár a kémiai összetétel azonos, az infravörös spektrumok eltérőek a molekula szerkezetének különbözősége miatt, és így a szerkezetek jól azonosíthatók.

5.5.2. Raman-spektroszkópia

A Raman-szórás az első gyakorlati alkalmazójáról Sir C. V. Raman, indiai fizikusról nevezték el. Raman 1928-ban mérte először a róla elnevezett szórásról, és 1930-ban K. S. Krishnan-nal együtt megosztott Nobel-díjat kapott felfedezéséért.

Mielőtt a Raman-szórás tárgyalására rátérnénk, ejtsünk néhány szót más szórásmechanizmusokról. Ha az elektromágneses hullám energiája különbözik a gerjesztések energiájától, nagyobb annál, de ahhoz kevés, hogy akár atomot, akár elektront kilökjön a rácsból (vagy molekulát disszociáljon), akkor a hullám szóródása következhet be. Ez fizikailag azt jelenti, hogy ha az elektromágneses hullám kölcsönhatásba tud lépni az anyaggal (vagyis a foton elektromos vagy mágneses tere változást tud előidézni az anyagban), akkor kényszerrezgés jön létre, aminek eredményeképpen minden irányba szóródó elektromágneses hullámokat érzékelhetünk. A kényszerrezgés lecsengését követően az anyag (szilárd test, molekula) vagy alapállapotban marad (ez a rugalmas szórás esete), vagy valamelyik gerjesztett állapotába kerül (ez a rugalmatlan szórás esete).

Az elektromágneses hullámok rugalmas szórásának mechanizmusát a Rayleigh-elmélet írja le. Az elmélet elsősorban a látható és az UV tartományban lévő hullámokra vonatkozik, és a hullámhossznál sokkal kisebb ($d < \lambda/10$) méretű részecskéken történő szórásokra írja le helyesen a szórás folyamatot. A

Rayleigh-elmélet szerint a szóró részecskében az elektronok kényszerrezgést végeznek, amelynek hatására rezgő dipólmomentum jön létre. A rezgő dipólmomentum elektromágneses hullámot bocsát ki, amelynek amplitúdója arányos a dipólmomentum második idő szerinti deriváltjával (ez arányos a töltések gyorsulásával). A kibocsátott elektromágneses hullám amplitúdója tehát arányos a frekvencia négyzetével. A mért intenzitás ennek négyzete, amely ilyen módon arányos a frekvencia negyedik hatványával. Ez a magyarázata a szórt hullámok erős (negyedik hatvány szerinti) frekvenciafüggésének. A távolság és szögfüggést is figyelembe véve az intenzitás alakja:

$$I \approx \frac{1}{r^2} v^4 (1 + \cos^2 \theta),$$

ahol θ a dipólus tengelyéhez képest mért szög.

A szórás negyedik hatvány szerinti frekvenciafüggése miatt a látható tartományban az ibolya és a kék fény sokkal erősebben szóródik, mint a spektrum vöröshöz közeli tartománya. Ez magyarázza az ég kék színét, és a lemenő nap vörös színét. Ez akkor igaz, amikor tiszta az idő és a szórás a levegő kisméretű molekuláin zajlik. Nagyobb részecskeméret esetén (felhő, köd) a Mie-szórás dominál, ilyenkor a frekvenciák különbözősége nem játszik döntő szerepet, tehát a szórt fény is fehér színű lesz.

Látjuk tehát, hogy általában a szórás feltétele, hogy az elektromágneses hullám hatására az anyagban elektromos dipólmomentum alakuljon ki. A dipól momentum sűrűségének (polarizáció vektor) nagysága arányos a bejövő hullám elektromos térerősségével:

$$P_D(\omega) = \alpha E(\omega),$$

ahol α a polarizációs együttható. A rezgő dipólmomentum a szórt hullám forrása.

Eddig csak az elektronok kényszerrezgéseiről volt szó. Lehetséges azonban, hogy az atommagok is mozognak, hiszen a molekulák a szabadsági fokaiknak megfelelő forgó és rezgő mozgást végeznek, illetve a szilárd testek fonon-módusai adott hőmérsékleten a Boltzmann-eloszlásnak megfelelően gerjesztettek. A polarizációs együttható függhet a rezgések normál módusainak amplitúdójától (ezt q -val jelöljük), és ez az, ami a Raman-effektusra vezet. Az alábbiakban egyszerű klasszikus megfontolásokkal megmutatjuk, hogy ha $\alpha = \alpha(q)$, akkor ez milyen következményekkel jár.

Fejtsük sorba a polarizációs együtthatót q szerint:

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_o q^2 + \dots \quad (5.5)$$

Az elsőrendű közelítésnél maradva (tehát nem túl nagy q kitéréseket feltételezve):

$$\begin{aligned}
 P_D(\omega) &= \alpha E_o \cos(\omega t) = \left(\alpha_o + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o q_o \cos(\Omega t) \right) E_o \cos(\omega t) = \\
 &= \alpha_o E_o \cos(\omega t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o q_o \cos(\Omega t) E_o \cos(\omega t) = \\
 &= \alpha_o E_o \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o E_o q_o \cos((\omega - \Omega)t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o E_o q_o \cos((\omega + \Omega)t),
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

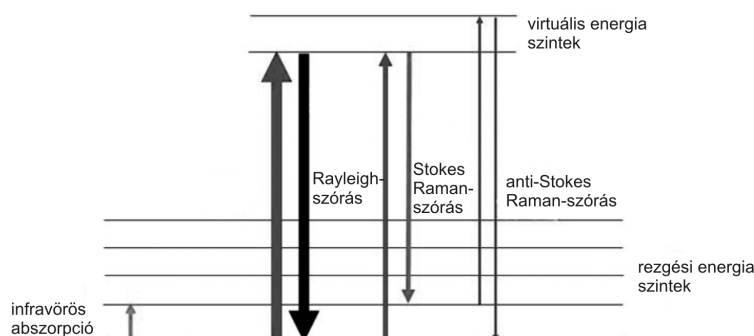
ahol kihasználtuk az alábbi trigonometrikus összefüggést:

$$\cos \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta)] \quad .$$

A fenti kifejezésben Ω a molekula/rács rezgés normál módusának frekvenciája, ω az elektromágneses hullám frekvenciája. Az eredmény első tagja a Rayleigh-szórásról írja le (rugalmas szórás), a második és harmadik tag pedig a Raman-szórásról (rugalmatlan szórás). A második tag frekvenciája (energiája) kisebb, mint a bejövő hullámé. Ezt a tagot Stokes-rezgési módusnak nevezzük. A harmadik tag energiája nagyobb, mint a bejövő hullámé. Ezt a tagot anti-Stokes-módusnak nevezzük. Általában a szórt hullámok között a Rayleigh-szórás dominál. Minden 10^4 foton közül 1 vesz részt Rayleigh-szórásban. A Raman-szórásban minden 10^7 foton közül 1 vesz részt, amiből látható, hogy a Raman-vonalak rendkívül gyengék, tehát mérése intenzív forrást és érzékeny spektrométert igényel.

Ha meg akarjuk érteni, hogy milyen fizikai folyamat zajlik a Raman-szórás során, célszerű segítségül hívni a kvantummechanikai képet. Ha a kvantumelmélet szerinti energia ábrán szeretnénk szemléltetni a Raman-szórás folyamatát, akkor az 5.15. ábrát kapjuk.

A gerjesztő elektromágneses hullám energiája sokkal nagyobb, mint a rezgési normál módusok energiája. A gerjesztés során a rendszer állapota virtuális energia szintre emelkedik. Ez az állapot nem sajátállapot, a rendszer tehát gyorsan elveszíti a többlet energiát, és felveszi valamelyik sajátállapotát, miközben a különbségi energiát szétsugározza. Ha kezdetben a molekula/fonon rezgés alapállapotban volt, és alapállapotba tér vissza, akkor a rendszer a gerjesztési frekvenciának megfelelő $\hbar\omega$ energiájú elektromágneses hullámot sugározza ki. Ez a Rayleigh-szórás. Látjuk, hogy ilyenkor a molekula/fonon rezgések érintetlenek maradnak. Az 5.15. ábrán ez a vastag vonallal jelzett folyamat. Ha kezdetben a rendszer alapállapotban volt, és a molekula/fonon rezgések első gerjesztési szintjének megfelelő gerjesztett állapotba



5.15. ábra. A Raman-szórás kvantummechanikai képe

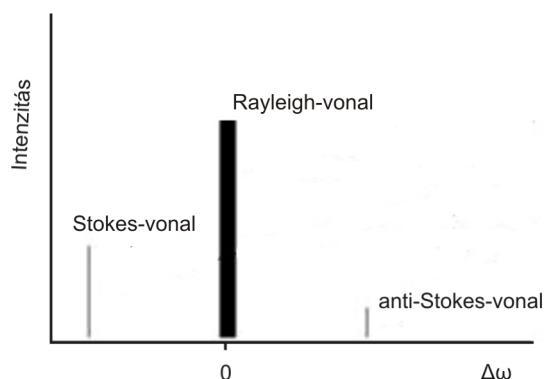
tér vissza, akkor a szétsugárzott energia $\hbar(\omega - \Omega)$. Ez a Stokes-módus, és ez a módus kisebb energiájú, mint a bejövő hullám energiája. A hiányzó energia a rendszer rezgési módusainak adódott át. Ha kezdetben a rendszer a molekula/fonon rezgések első gerjesztési szintjének megfelelő sajátállapotban volt, és alapállapotba tér vissza, akkor a szétsugárzott elektromágneses hullám frekvenciája az anti-Stokes módusnak felel meg, és értéke $\hbar(\omega + \Omega)$. Az energia értéke tehát nagyobb mint a bejövő hullám energiája. Ilyenkor az elektromágneses hullám nyer energiát a rezgési módusok rovására. Minthogy hőmérsékleti egyensúlyban, a Boltzmann-eloszlásnak megfelelően, a rezgési gerjesztett állapotban tartózkodás valószínűsége kisebb mint az alapállapot valószínűsége, ezért általában az anti-Stokes vonalak intenzitása kisebb, mint a Stokes-vonalaké.

Ha a rendszernek egyetlen rezgési energia szintje van, akkor a Raman-spektrum úgy néz ki, ahogy azt az 5.16. ábra mutatja. A Rayleigh-vonal sokkal intenzívebb mint a többi, ezért sokszor kiszűrjük, és nem része a spektrumnak. Mivel pedig a Raman-spektrum Stokes- és anti-Stokes-vonalai szimmetrikusan helyezkednek el a $\Delta\omega = 0$ frekvencia változáshoz képest, valamint az anti-Stokes-vonalak intenzitása kisebb, ezért a Raman-spektrum általában csak a Stokes-vonalakat tartalmazza.

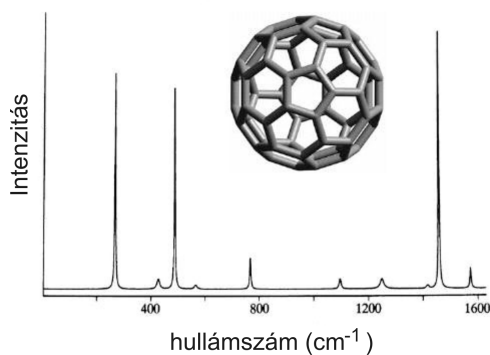
Az 5.17. ábrán a C_{60} fullerén molekula Raman-spektrumának Stokes-vonalait látjuk.

A szórásos spektroszkópiai mérések két lehetséges elrendezése látszik az 5.18. ábrán, ahol az *a.* ábra az átlátszó anyagokon végzett szórás kísérleti elrendezése, míg a *b.* ábra az átlátszatlan anyagokon végezhető kísérlet összeállítása.

A Raman-spektroszkópia leggyakrabban látható- vagy UV gerjesztő fényrel dolgozik. Fényforrásként általában lézert használnak. Célszerű a spektrumból a nagy intenzitású Rayleigh-vonalat szűrővel kizárni. Az érzékelő lehet energia diszperzív detektor, vagy diszperzív elemen alapuló detektálás. Egyre



5.16. ábra. A Raman-spektrum egyetlen rezgési energia esetén



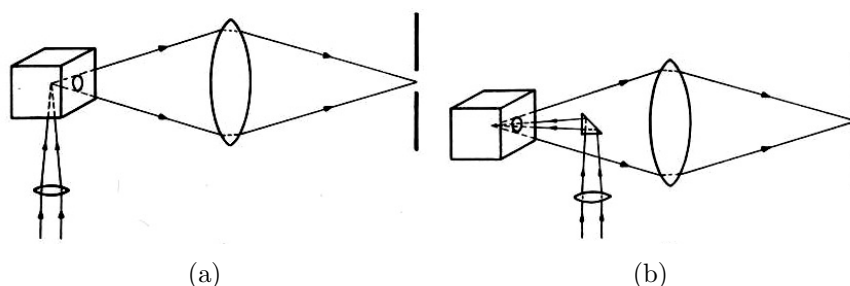
5.17. ábra. A fulleren molekula (C₆₀) Stokes-vonalainak Raman-spektruma

gyakrabban alkalmaznak Fourier-traszformációs Raman-spektroszkópokat.

A Raman-spektroszkópia széles körben használatos molekula rezgési módusok, illetve szilárd testek optikai fonon-módusainak vizsgálatára. A Raman-spektroszkópia az utóbbi időben különösen nagy jelentőséget kapott a nanorészecskék vizsgálatában. Például a szén nanocsövek, vagy a fullerenek rezgési módusai jól vizsgálhatók ezzel a módszerrel.

A molekulák Raman-spektruma jellemző a szóró molekulára, és ujjlenyomatszerűen alkalmazható például gáz fázis molekula-összetételének vizsgálatára. Raman-spektroszkópokat használnak például a műtőkben az altató gáz megfelelő összetételének ellenőrzésére.

A szilárdtest fizikában a fonon-módusok spektrumának vizsgálata lehetővé teszi például az összetétel vizsgálatát. A Raman-spektrum változása a hőmérséklet pontos mérését teszi lehetővé a Stokes- és anti-Stokes-vonalak arányának mérésével. A fononokon kívül más elemi gerjesztések, mint például magnon-, plazmon gerjesztések vizsgálatára is alkalmas. A szén kettős köté-



5.18. ábra. A Raman-szórás mérés elrendezése átlátszó (a) és átlátszatlan (b) minta esetén

se különösen Raman-aktív, így például szén nanocsövek rezgési módusainak vizsgálatával nagy pontossággal határozhatók meg a szén nanocső méretei és annak kis változásai.

Mivel a Raman-spektroszkópia a nanotechnológiában jelentős szerepet kap, ezért a nano-tartományban használatos mikroszkópokat (pl. AFM) gyakran építik egybe Raman-spektroszkóppal.

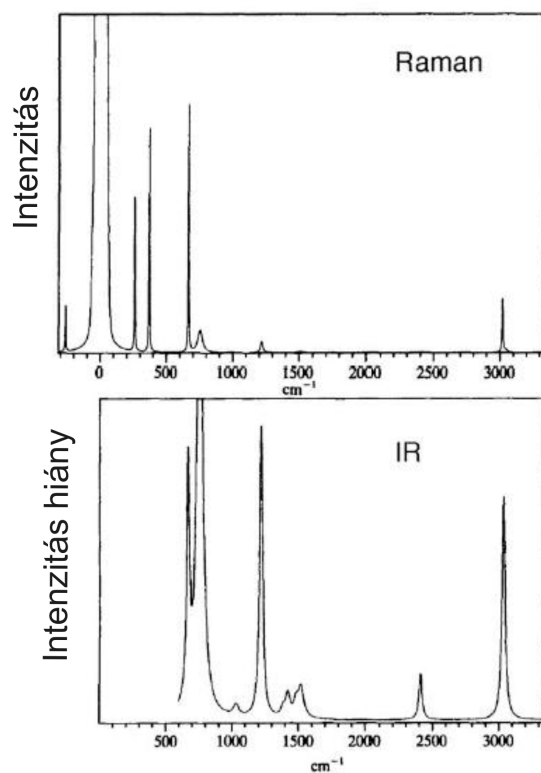
A Raman-szórás nemcsak spektroszkópiát, hanem Raman-mikroszkópiát is lehetővé tesz. Kiválasztva az egyik viszonylag nagyobb intenzitású vonalat, annak eloszlását mérve a minta felülete mentén, mikroszkópi kép rajzolódik ki, amely a Raman-jelenség felület menti eloszlását tükrözi.

Több módja van annak, hogyan lehet a viszonylag gyenge Raman-effektust felerősíteni. Az egyik lehetőség, hogy a mintát tartalmazó szubsztrát felületére arany vagy ezüst réteget visznek fel. Ennek a rétegnek a felületi plazmon rezgései felerősítik a gerjesztő elektromágneses teret, aminek következtében felerősödik a Raman-jel is. Az erősítés akár 10^{10} - 10^{11} nagyságú is lehet. Ez a felületi erősítésű Raman-spektroszkópia (surface enhanced Raman-spectroscopy).

A Raman-spektroszkópia és az infravörös spektroszkópia gyakran egymást kiegészítő vizsgálatként használható. Mindkettő a molekula rezgéseket, illetve a fonon rezgési módusokat méri, azonban nem minden módus Raman-aktív, illetve infravörös aktív. Az 5.19. ábrákon kloroform Raman- és infravörös spektruma látható. Itt emlékeztetünk arra, hogy az infravörös aktivitás feltétele (lásd az (5.4) kifejezést) az, hogy:

$$\frac{dP}{dq} \neq 0 ,$$

ugyanakkor a Raman-aktivitás feltétele (lásd az (5.5) összefüggést):



5.19. ábra. A kloroform Raman- és infravörös abszorpciós spektruma

$$\frac{d\alpha}{dq} \neq 0 .$$

A könnyebb érthetőség kedvéért megismételjük, hogy a fenti kifejezésekben \mathbf{P} a polarizáció vektora, q a rezgési módus amplitúdója, α pedig a polarizációs együttható.

5.6. Atomi spektroszkópia

Az atomi spektroszkópia az atom elektronjainak gerjesztésén alapszik. Az atomi spektroszkópia számos fajtáját használják fizikai, kémiai stb. vizsgálatokra. Ha a gerjesztés során elnyelt hullámok analízisét végezzük, akkor abszorpciós módszerről beszélünk, ha pedig a gerjesztést követő fluoreszcens emissziót vizsgáljuk, akkor emissziós spektroszkópiáról van szó.

Az 5.1. táblázat néhány elem különböző héjakon található elektronjainak ionizációs energiáját mutatja. A táblázatokból kitűnik, hogy a külső

elektron	H [eV]	Li [eV]	Na [eV]	K [eV]	Cu [eV]	Ag [eV]	Au [eV]
1s	13,6	57,9	1 074,4	3 610,3	8 983,9	25 518,0	80 725,0
2s		5,4	66,0	380,8	1 102,9	3 811,9	14 353,0
2p			33,5	297,3	944,8	3 414,6	12 524,0
3s			5,1	37,0	125,4	723,5	3 426,6
3p				19,4	80,9	587,5	2 879,6
3d					10,6	374,9	2 241,2
4s				4,3	7,7	101,4	761,4
4p						64,5	578,9
4d						10,4	342,6
4f							85,9
5s						7,6	109,4
5p							62,6
5d							11,7
6s							9,2

5.1. táblázat. Néhány elem elektronjának ionizációs energiája

elektronhéjak viszonylag kis energiával ionizálhatók (néhány eV), míg ahhoz, hogy a belső héjakról elektront lökjünk ki, már több száz eV , illetve keV nagyságrendű energiára van szükség.

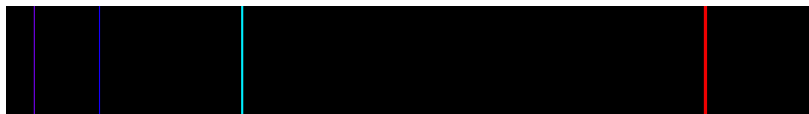
5.6.1. Optikai spektroszkópia

A fizikában történelmi jelentősége van a természetes (napfény általi) gerjesztésű és a láng-gerjesztésű spektrumok vizsgálatának. A hidrogén spektrumának látható tartományba eső részét Balmer vizsgálta, és 1888-ban matematikai formába öntötte a sorozat elemeinek hullámhosszát. Ennek Rydberg által módosított formája:

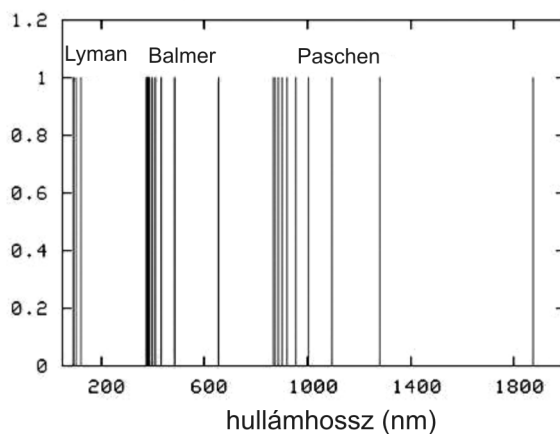
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ ahol } n = 3, 4, 5 \dots$$

R_H pedig a Rydberg-állandó ($R_H = 10,97373157 \text{ m}^{-1}$).

Az 5.20. képen a hidrogén emissziós spektrumának látható tartományba eső részlete látszik (a Balmer-sorozat első négy eleme). A Balmer-sorozat képletének a kvantummechanika alapjainak lerakásában is szerepe volt (Bohr-modell). A látható tartományon kívüli (UV, lágy röntgen, infravörös) spektrum komponenseket (5.21. ábra) csak évtizedekkel később, a 20. század elején fedezték fel.



5.20. ábra. A hidrogén emissziós spektrumának látható tartományba eső részlete



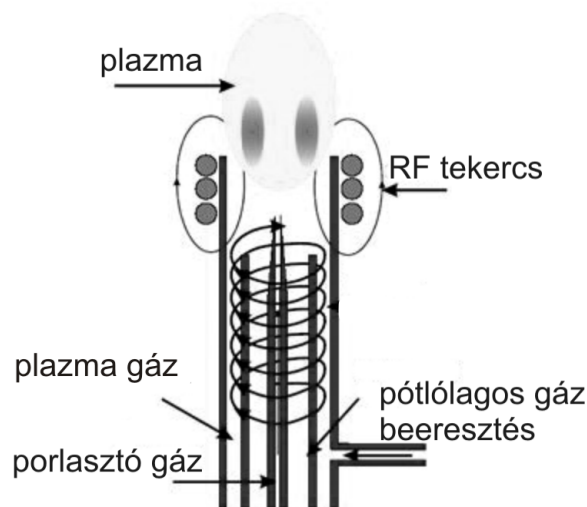
5.21. ábra. A hidrogén spektrumának sorozatai

Az atomi spektroszkópiának nagy jelentősége van a csillagászatban is, hiszen a csillagok fényének abszorpciós és emissziós spektroszkópiai vizsgálata a csillagok anyagi összetételéről, radiális sebességéről (Doppler-effektus révén), a galaxisok mozgásáról, a fekete lyukak körüli tartományok viselkedéséről ad mással nem pótolható információt.

A kémiában és a biológiában széles körben használatos eljárás a hővel gerjesztett atomok abszorpciós vagy emissziós spektrumának vizsgálata az anyagok összetételének meghatározása céljából. Sokféle gerjesztési technikát kidolgoztak: lánggal, kályhában hevítés, induktív csatolású plazmás gerjesztés, optikai gerjesztés megfelelő energiájú fotonokkal stb.

Az atomi spektroszkópiával foglalkozó és az anyagtudományi célú összetétel vizsgáló, korszerűen felszerelt laboratóriumokban ma a legelterjedtebb az induktív csatolású plazmás gerjesztés (5.22. ábra).

Az induktív csatolású plazma (ICP) magas hőmérsékletű (5000-8000 K) forrás, amelyben a porlasztott anyag elektronjai gerjesztődnek. Ezt az eszközt elsősorban az atomi emissziós spektroszkópiában és tömegspektroszkópiában használják. Az Ar atomokból képezett plazmát 1-5 kW teljesítményű, 27 MHz vagy 40 MHz frekvenciájú rádiófrekvenciás generátor tartja fenn. A kvarc csőbe Ar gázzal együtt porlasztott formában bejuttatott vizsgálandó



5.22. ábra. Induktív csatolású plazma forrás

atomok a plazma által gerjesztődnek, és a plazmán túljutva emittálnak. A plazmában nyert energia ahhoz is elég, hogy ne csak a látható tartományt, hanem az UV tartományt is gerjeszteni tudja.

5.6.2. A röntgen spektroszkópia általános jellemzése

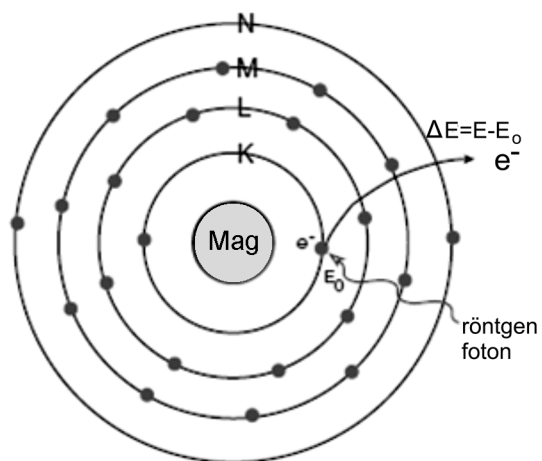
A belső héjak gerjesztéséhez nagyobb energiára van szükség. Ez a nagyobb gerjesztési energia (keV nagyságrend) röntgen-fotonokkal, vagy nagyenergiájú töltött részecskékkel (elektronok, protonok, ionok stb.) érhető el.

Az elektronok energiaszintjeire vonatkozóan a spektroszkópiában szokásos jelölések: az $n = 1, 2, 3, \dots$ főkvantumszám helyett a K, L, M, \dots jelölés a szokásos. Az $l = 1, 2, 3, \dots, n-1$ mellékvantumszám (pálya impulzus momentum) jelölésére az s, p, d, f a szokásos jelölés. Az elektron energiája kismértékben függ még a spin impulzus momentumtól (S) is. Attól függően, hogy a spin- és pályamomentumok hogyan csatolódnak, különbözik a teljes impulzus momentumot jellemző $j = 1/2, 3/2, \dots$ érték, és ez a spektrum vonalak felhasadásához (duplett szerkezethez) vezet. Az elektron átmeneteket megszabó kiválasztási szabály l -re és j -re:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1.$$

Ha a gerjesztés röntgen fotonnal történik, és energiája elegendő (ez rendszámfüggő, de általában $E=(1-100) keV$, ami éppen a röntgen tartomány),

akkor az alábbi folyamatok játszódhatnak le. A röntgen foton az elektronokon szóródhat rugalmasan (diffrakció alapfolyamata), vagy rugalmatlanul (Compton-szórás), de teljes egészében abszorbeálódhat is, vagyis átadhatja energiáját egy elektronnak (fotoeffektus).



5.23. ábra. A belső héj gerjesztésének folyamata

Ha az elegendő energiával rendelkező foton belső héjon lévő elektronnak adja át teljes energiáját, és ez az elektron elhagyja az atomot (5.23. ábra), akkor a kinetikus energiája:

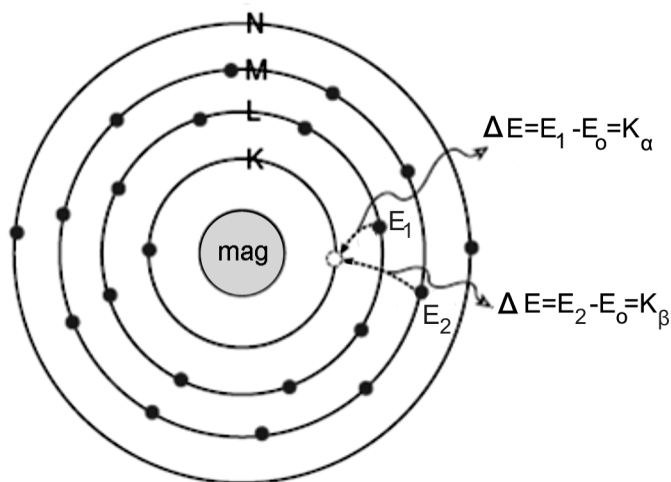
$$E_{kin} = E_{foton} - E_o, \quad (5.7)$$

ahol E_o az adott atom elektronjának kötési energiája. Ez az energia pl. *Cu* *K* héja esetében $E = 8,98 \text{ keV}$, ahogyan azt az 5.1. táblázat mutatja.

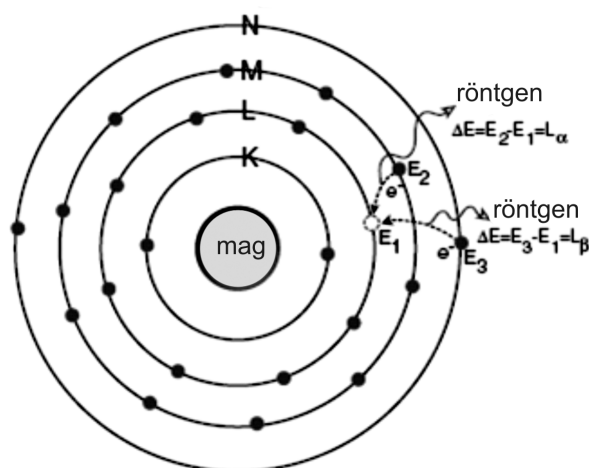
Ezzel a *K* héjon elektron-vakancia (üres hely) képződik, amely rövid időn belül betöltődik egy felette lévő héjről, leggyakrabban az *L*-héjről. A két szint közötti energia különbség ilyenkor röntgen foton formájában sugárzódik ki. A *Cu* esetében ez a K_α vonal, amelynek energiája $\approx 8,0 \text{ keV}$. Ha a betöltődés az *M* héjről következik be, akkor a K_β vonalat kapjuk, amelynek energiája $\approx 8,9 \text{ keV}$. Ezt a folyamatot mutatja az 5.24. ábra. Mindkét vonal további két közeli vonalra hasad fel, és ez az, amit dublett szerkezetnek hívnak.

Így most az *L* héjon keletkezett elektron-vakancia, amely magasabb szintről betöltődik. Így jönnek létre az L_α és L_β vonalak (5.25. ábra). A folyamat végén kialakul az adott atomra jellemző röntgenspektrum, amely alkalmas az atom azonosítására.

Ha az elektron-vakancia betöltődés során keletkező energia nem foton formájában távozik az atomból, hanem külső héjon lévő elektronnak adódik át, akkor ez az elektron kilökődik. Az ilyen elektront Auger-elektronnak



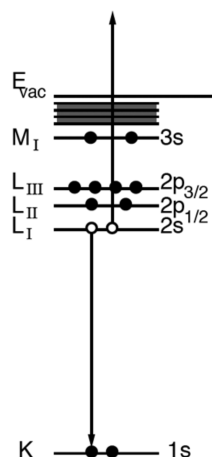
5.24. ábra. Az atom K vonalainak keletkezése



5.25. ábra. Az atom L vonalainak keletkezése

(ejtsd *ozsé*) nevezzük. Ha a *K* héjon keletkezett az elektron vakancia, akkor a legnagyobb valószínűséggel az *L* héjról töltődik be (5.26. ábra). Ha az ekkor felszabaduló energia nem röntgen foton formájában távozik, akkor legnagyobb valószínűséggel a *L* héjon elhelyezkedő másik elektronnak adódik át. Ez lesz a kilökődő Auger-elektron. Ezt a folyamatot a résztvevő héjakról KLL Auger-folyamatnak nevezik. Az azonos héjon (alhéjon) elhelyezkedő elektronok adják át egymásnak az energiát nagyobb valószínűséggel, hiszen ezek hullámfüggvényei lokálisan is közel vannak egymáshoz. Az egész

folyamat során tehát két elektron távozik az atomból, hátrahagyva a kétszeresen ionizált atomot. Hasonló módon KMM folyamat is végbemehet. Az Auger-elektronok energiája szintén jellemző a szereplő héjak energiáira, végső soron pedig az atomra, amelyből távozott. Az Auger-elektronok energiájának mérésére alapozott vizsgálatot Auger-spektroszkópiának nevezzük. Ez az anyagtudományban, vékony rétegek vizsgálatában talán a legkiterjedtebben használt összetétel-vizsgálati módszer.



5.26. ábra. Az Auger-elektron keletkezésének folyamata

Tehát a belső héjról elektron kilökést követően tanulmányozhatjuk a távozó elektronok spektrumát, az Auger-elektronok spektrumát, vagy a fluoreszcens fotonok spektrumát. Mindhárom esetben olyan spektrumokat kapunk, amelyek jellemzőek arra az atomra, ahonnan a spektrumok származnak.

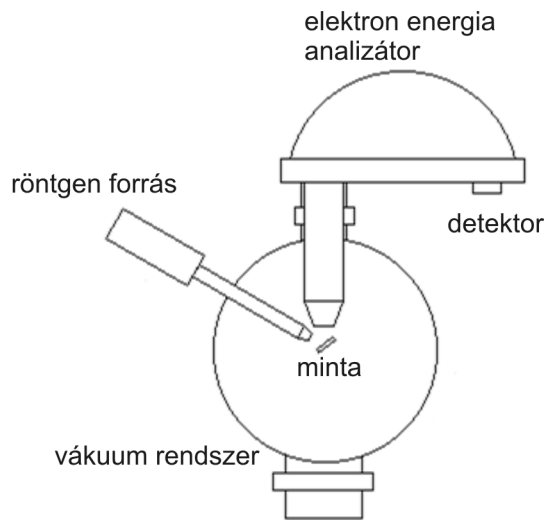
5.6.3. Röntgen fotoelektron spektroszkópia

A röntgen fotoelektron spektroszkópia rövidítése a megfelelő angol elnevezésekből adódik: XPS = X-ray photoelectron spectroscopy, vagy $ESCA$ = electron spectroscopy for chemical analysis. A módszer a röntgen fotoeffektus során kilökött elektronok energiájának mérésén alapszik. Korábban (5.7) már láttuk, hogy az atomból távozó elektron kinetikus energiája:

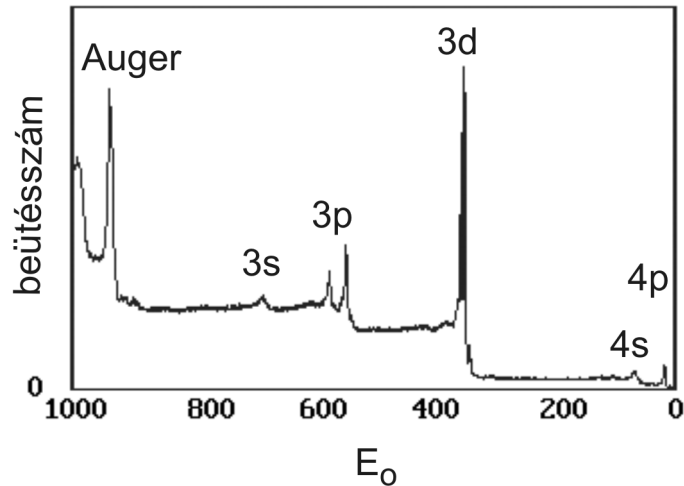
$$E_{kin} = E_{foton} - E_o \quad (5.8)$$

ahol E_o az ionizációs energia. Az XPS berendezés röntgen forrást, energia analízáló egységet, és elektron detektort tartalmaz. A minta ilyenkor nagyvákuumban van. Minthogy az analizálandó elektron energiája függ a belépő

röntgen energiától, ezért a gerjesztő forrásnak monokromatikusnak kell lennie. Az elektronok energiája detektálható többféle módszerrel, de leggyakrabban a koncentrikus félgömbökből álló analizátorral (concentric hemispherical analyser=CHA) végzik a vizsgálatot.



5.27. ábra. XPS berendezés vázlatos elrendezése



5.28. ábra. Pd fém XPS spektruma az elektronok kötési energiájának függvényében

Ez az eszköz látható az 5.27. ábra felső részében. Itt két félgömb alakú

felület közé kerülnek be az analizálandó elektronok. A felületekre elektromos feszültséget kapcsolnak, és az így létrehozott elektromos tér olyan pályán mozgatja az elektronokat, hogy csak egy adott energiával rendelkező elektronok jutnak a kimenő nyílás mögött elhelyezkedő detektorra. Ez az eszköz leggyakrabban úgy működik, hogy a mintáról érkező elektronok a CHA-ba jutás előtt mindig azonos energiára lassítják le, éppen arra az energiára, amit a CHA egység átérészt, majd ezután a CHA egység mögött elhelyezett detektor megméri az átjutó elektronok intenzitását. A lassítás mértékéből az elektronok energiája, a detektor kimenő jeléből pedig a hozzá tartozó intenzitás érték határozható meg. Az eredmény spektrum ábrázolható a mért elektron kinetikus energia függvényében, de a gerjesztő röntgen fotonok energiájának ismeretében az (5.8). összefüggés alapján könnyen átszámolható és ábrázolható az E_o kötési energia függvényében is.

Példaként $Mg K_\alpha$ ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) forrást használva, Pd fém XPS spektrumát látjuk az elektronok kötési energiájának függvényében ábrázolva a spektrumot. A vonalak azonosíthatók az elektron héjakkal, és így megállapíthatók az egyes héjak ionizációs energiái. Nagyobb felbontás mellett a vonalak spin-pálya kölcsönhatás miatti felhasadása is mérhető ezzel a módszerrel.

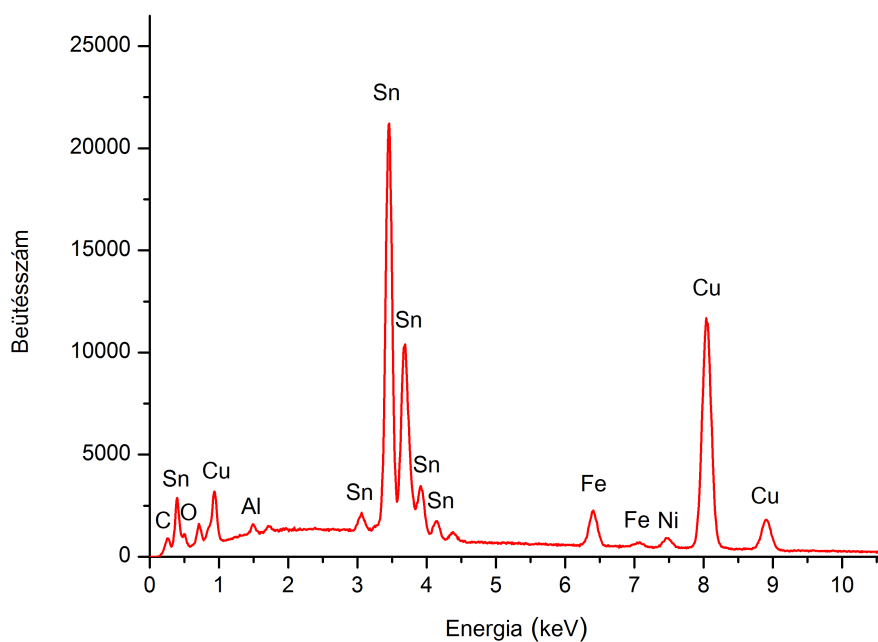
Hagyományos röntgen forrással az XPS szokásos energia tartománya (200–2000) eV . Az alacsonyabb energiájú fotoelektron spektroszkópia elnevezése ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (ultraviolet photoelectron spectroscopy = UPS), amelynek szokásos mérési tartománya (10 – 50) eV . Az UPS különösen fontos szerepet játszik a fémes rendszerek vezetési elektron állapotsűrűségének meghatározásában.

Az utóbbi évtizedekben a szinkrotron források alkalmazása jelentős előrelépés volt az fotoelektron spektroszkópiában is. A szinkrotron forrás előnye a hagyományos röntgen forrással szemben a nagyobb intenzitás, az energia hangolhatósága, az elérhető szélesebb energia tartomány, a polarizált elektromágneses hullám, és egyes alkalmazásokban az impulzus forrás jelleg.

Röntgen fluoreszcencia spektroszkópia

A tudomány és a műszaki alkalmazások számos területén elterjedt a röntgen fluoreszcencia spektroszkópia (X-ray fluorescence spectroscopy = XRF), amely a mintát nem károsító analitikai módszer. Sokszor más mérőeszközök (pl. TEM, SEM) fontos elemvizsgáló tartozéka a röntgen fluoreszcencia spektroszkópia. A forrás általában vagy hagyományos röntgen cső, vagy pedig szinkrotron-forrás, de röntgen fluoreszcencia kiváltható megfelelő energiájú elektronokkal és egyéb töltött részecskékkal is. A gerjesztő nyaláb a mintára jut, ahonnan a fluoreszcencia révén röntgen fotonok távoznak. Az

alacsony rendszámú elemekről kis energiájú, kis áthatoló képességű foton távozik, ezért gyakorlatilag a legkisebb rendszámú elem a *Be* ($Z = 4$), amely ilyen módszerrel analizálható. Mindazonáltal, a költségek és az instrumentális nehézségek (vékony ablak-fólia, nagyvákuum stb.) miatt a gyakorlatban a *Na* ($Z = 11$) alatti elemek csak a legjobb detektorokkal analizálhatók.



5.29. ábra. *SnFeNi* ötvözet elemi összetételét mutató energiadiszperzív röntgen spektrum

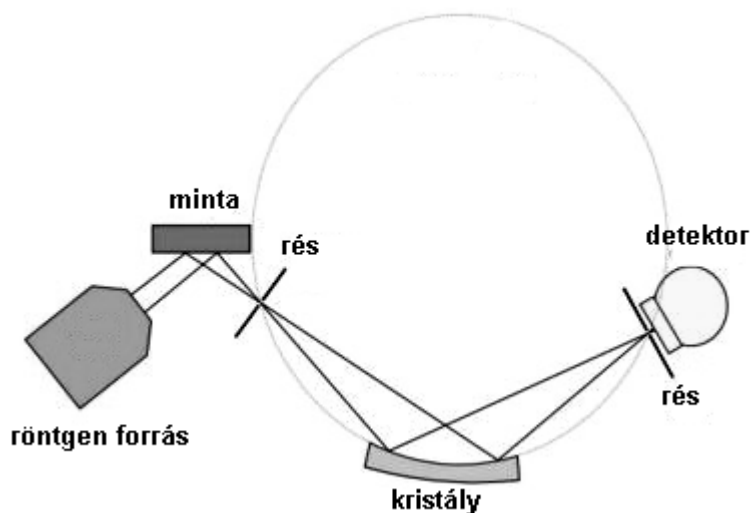
A fluoreszcens fotonok spektrumának detektálására kétféle lehetőség adódik. Az egyik lehetőség energia diszperzív detektor alkalmazása (energy dispersive X-ray analysis = EDX). Ilyen detektor a félvezető detektor, vagy a gáztöltésű proporcionális kamra. A detektor után kapcsolt sokcsatornás analizátor gyűjti az adatokat, amelyeket azután számítógép képernyőjén jeleníthetünk meg. *SnFeNi* ötvözet félvezető energiadiszperzív detektorral mért spektrumát látjuk az 5.29. ábrán a háttérlevonást követően.

A másik lehetőség diszperzív elem, általában kvarc (SiO_2) vagy *LiF* sík vagy hajlított egykristály használata. A fluoreszcens fotonok kollimálás után a diffrakciós rácsra jutnak, amely elvégzi a hullámhossz szerinti szétválogatást. A szétválogatás a Bragg-feltétel alapján történik:

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

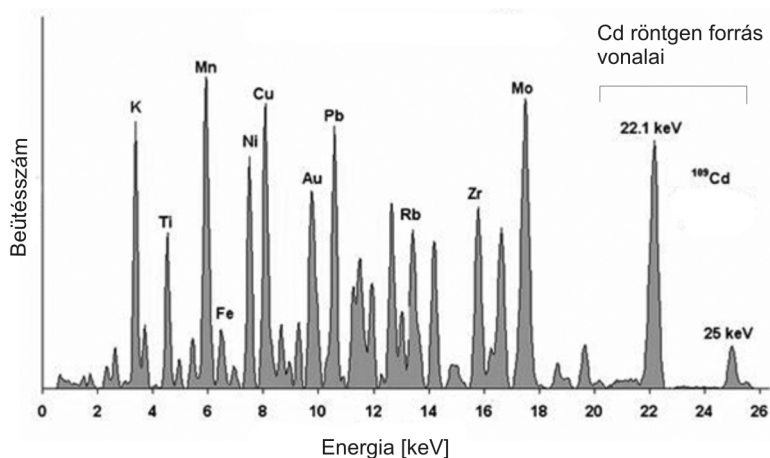
ahol most a d rácsállandó az ami nem változik, viszont változtatjuk a kristály felületéhez képesti θ szöget, és a feltételnek megfelelő λ hullámhossz intenzitását mérhetjük meg. Miközben a kristály síkjához képesti θ szöget megváltoztatjuk $\Delta\theta$ értékkel, $2\Delta\theta$ értékkel változtatjuk a detektor helyzetét jellemző szöget, hogy mindig megvalósuljon a szimmetrikus sugármenet (ahhoz hasonlóan, ahogyan azt az *XRD* berendezés esetében láttuk).

A detektor lehet szcintillációs detektor, huzalos gázdetektor, vagy félvezető detektor. A szög függvényében kapott adatokat a számítógép képernyőjén jeleníthetjük meg. Az energia diszperzív detektor alkalmazása az egyszerűbb, olcsóbb és gyorsabb, de a hullámhossz diszperzív egykristály detektálás felbontása lényegesen jobb.



5.30. ábra. *XRF* mérési összeállítás diszperzív rács esetén

Többféle atomot tartalmazó minta összetétele könnyen meghatározható, az egyes atomokat jellemző röntgen fluoreszcencia vonalak azonosítása alapján. Ilyen példát mutat az 5.31. ábra, amely hullámhossz diszperzív módszerrel készült. A spektrumban a gerjesztő *Cd* röntgen forrás vonalai is látszanak.



5.31. ábra. Összetett minta XRF spektruma ^{189}Cd forrást használva

5.7. Röntgen abszorpciós spektroszkópia

A röntgen abszorpciós spektroszkópia (X-ray absorption spectroscopy = XAS) a szinkrotron röntgen forrás létrehozásával a kémiai és fizikai kutatás fontos eszközévé vált. A szinkrotron forrás egyik előnye, hogy nagyságrendekkel nagyobb intenzitású nyalábot szolgáltat, mint a hagyományos röntgen cső. A röntgen abszorpciós spektroszkópiához nagy intenzitású forrásra van szükség.

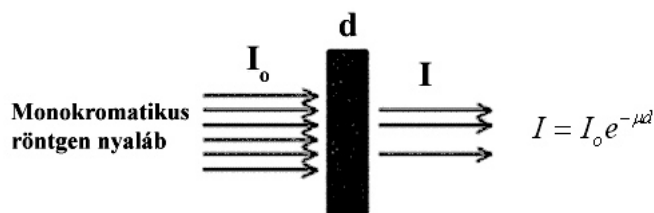
Az abszorpciós kísérlet elve egyszerű, mint ahogyan az az 5.32. ábrán szemléltethetjük. I_o intenzitású monokromatikus nyalábot bocsátunk a d vastagságú mintára, és mérjük a bemenő I_o és kimenő I intenzitásokat. A μ abszorpciós tényezőt a mért adatokból az

$$I = I_o e^{-\mu d}$$

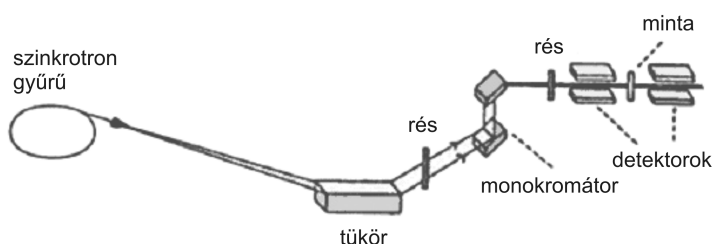
kifejezés egyszerű átalakításával kapjuk:

$$\mu = \frac{1}{d} \ln \frac{I_o}{I}.$$

A tényleges kísérlet vázolata az 5.33. ábrán látható. A szinkrotronból nyert polikromatikus nyalábból egykristály monokromátor segítségével monokromatikus nyaláb nyerhető. A monokromátor működése a Bragg-törvényen alapszik. Az ábrán kétkristályos monokromátor látszik. A monokromátor szögének változtatásával változik a röntgen fotonok hullámhossza, és így az abszorpciós tényező hullámhossz függése mérhető. A bemenő intenzitás a



5.32. ábra. Az abszorpciós kísérlet elve



5.33. ábra. Abszorpciós kísérlet tényleges elrendezési rajza

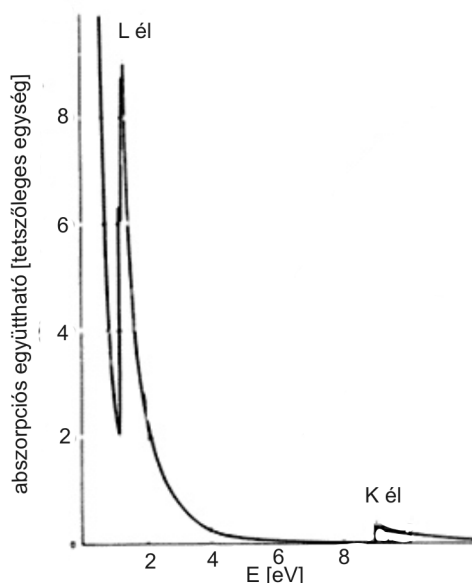
minta előtt, a mintán átjutó nyaláb intenzitása pedig a minta mögött ionizációs kamrával mérhető.

Az abszorpció domináns folyamata a fotoeffektus 100 keV energia alatt. Ha az abszorpció energiafüggését vizsgáljuk, akkor azt tapasztaljuk, hogy a gerjesztő energia növekedésével az abszorpciós tényező gyorsan csökken, míg nem a mintában lévő atom egyik belső elektronjának gerjesztési energiájának közelébe nem jut. Itt ugrásszerűen megnő, jelezve, hogy a minta anyagának egyik héjon lévő elektronja fotoabszorpció révén itt képes energiát felvenni. Ezt az ugrásszerű növekedést abszorpciós élnek nevezzük. Egy atomnak több abszorpciós éle van, a K, L, M stb. elektronok gerjesztési energiájának megfelelő energiáknál, ahogy az 5.34. ábrán réz esetén látjuk.

Az abszorpciós él után a függvény ismét csökken, majd amikor eléri a következő gerjesztési energiát, akkor újabb abszorpciós élet tapasztalunk.

Ha az él közelében nagyobb felbontásban megfigyeljük az abszorpciós tényező változását, akkor azt látjuk, hogy sem az él előtt, sem az él után nem sima függvény írja le a változást, hanem a függvénynek finomszerkezete van. Az él előtti finomszerkezet azzal kapcsolatos, hogy például a K héjon elhelyezkedő elektron, bár még nem rendelkezik elegendő energiával, hogy az atomot elhagyja, de a röntgen fotontól nyert energia elegendő a gerjesztéshez, tehát ahhoz, hogy magasabb elektronpályára kerüljön.

Amikor elérjük az élnek megfelelő energiát, akkor az elektron nyert energiája már elegendő az atom elhagyására. Az él utáni finomszerkezet az atom

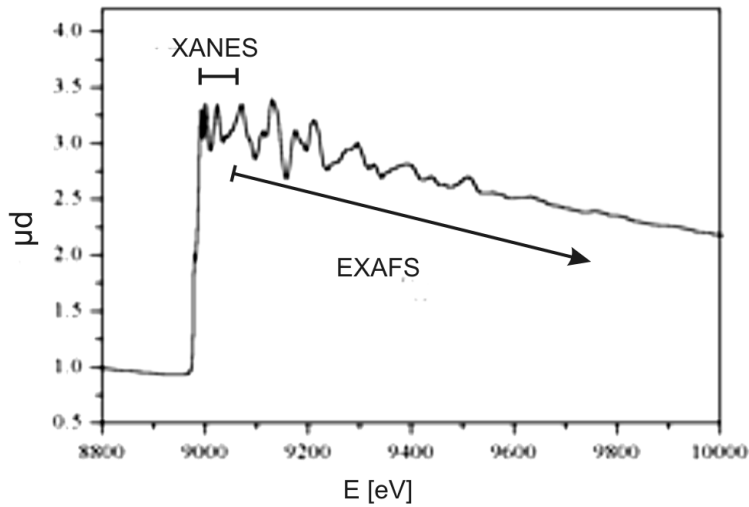


5.34. ábra. Cu röntgen abszorpciós együtthatójának változása az energia függvényében az L és K élek környezetében

környezetének szerkezetéről hordoz információt.

Az abszorpciós tényező él utáni viselkedését általában két tartományra bontják. Az élközeli vizsgálatok angol elnevezése XANES, ami az „X-ray absorption near edge structure” szavak első betűiből gyártott betűszó. Az él közeli viselkedést elsősorban az szabja meg, hogy az atomi kötések kis-mértékben perturbálják a fotoeffektus lefolyását. A mérésekből kinyerhető adatok segítségével a kötések típusára, az oxidációs állapotokra, a kötésben részvevő atomok milyenségére lehet következtetéseket tenni.

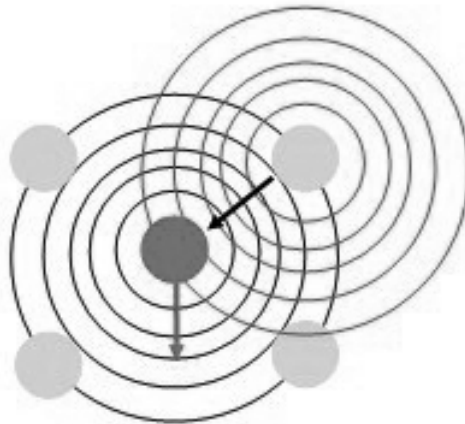
Gyakoribb az éltől távolabbi tartomány vizsgálata. Ennek a vizsgálatnak a neve: EXAFS, ami az „extended X-ray absorption fine structure” angol szavak rövidítése. Ebben a tartományban tapasztalható abszorpciós finomszerkezet jól leírható a fotoelektronok kvantummechanikai viselkedésével. Itt az elektron már nagyobb energiával rendelkezik. A szomszédos atomok pontoszerű szórócentrumoknak tekinthetők. Az atomot elhagyó elektron a kvantummechanika szerint gömbhullámnak tekinthető. Ha az atom gázban van, akkor ez a gömbhullám zavartalanul terjed tova, ilyenkor az abszorpciós tényezőnek az él után nincs finomszerkezete. Ha azonban az atom környezetében más atomok vannak (molekula, folyadék, szilárd test), akkor az elektron hullám szóródik a szomszédos atomokon. Az így keletkező szórt hullámok visszahatnak az eredeti gömbhullámra, azzal interferálnak, és ez az interferencia módosítja a fotoeffektus valószínűségét. Az elektron kinetikus ener-



5.35. ábra. Cu röntgen abszorpciós együtthatójának változása az energia függvényében a K él környezetében

giájától (hullámhosszától) függően az interferencia hol gyengítő, hol pedig erősítő. Az 5.34. ábra K élének finomszerkezetét mutatja az 5.35. ábra.

Mindegyik szomszédos szóró atom egy-egy szinuszos taggal járul hozzá az eredményül kapott kváziperiodikus *EXAFS* jelhez.



5.36. ábra. A szomszéd atomok elektronhullámot módosító hatása

Az *EXAFS* jel értékelése úgy történik, hogy a mért $\mu(k)$ függvényből először képezzük az alábbi függvényt:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_o(k)}{\mu_o(k)}.$$

ahol $\mu_o(k)$ a folytonos háttérrel jelenti, amit levonunk a függvényből, és osztunk vele pontról pontra, hogy dimenziótlan mennyiséget nyerjünk. A fotoelektron hullámszáma:

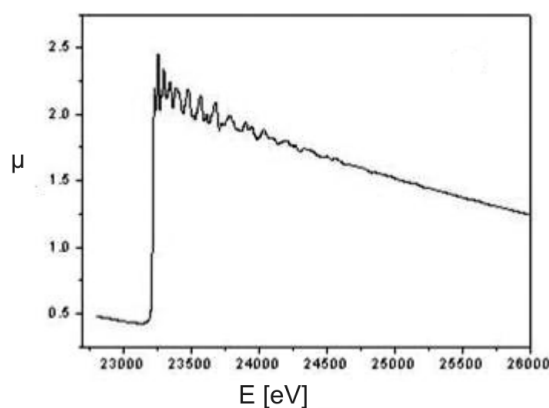
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m(E - E_o)}{\hbar^2}},$$

ahol E a röntgen foton energiája, E_o pedig az ionizációs energia (az abszorpció él energiája).

A kvantummechanikai elméleti számolások eredményeként az *EXAFS* függvény alakja a hullámszám függvényében:

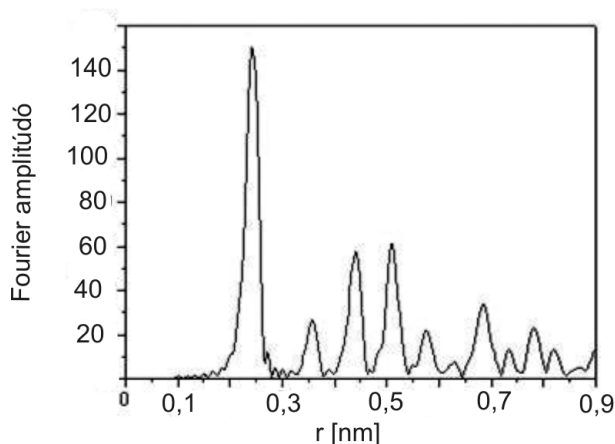
$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 u_j^2}}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \delta_j(k)), \quad (5.9)$$

Az (5.9) kifejezésben $f_j(k)$ a j . atomról visszaszórt hullám amplitúdója és $\delta_j(k)$ a hullám fázisa és N_j a szomszédos atomok száma r_j távolságra attól az atomtól, amelyikről a fotoelektron távozik. Az $e^{-2k^2 u_j^2}$ a Debye-Waller-faktor, amely a hőmozgás, illetve a szerkezeti rendezetlenségre jellemző, és u_j^2 az atom átlagos rezgési amplitúdójának négyzete.



5.37. ábra. Ródiium fémes minta K él feletti *EXAFS* görbéje

Látjuk, hogy lényegében szinuszhullámok összegeként adódik a mért *EXAFS* függvény a hullámszám és az atomi távolságok függvényeként. A $\chi(k)$ függvényből inverz Fourier-transzformációs eljárással megkapható a interferencia



5.38. ábra. A ródium EXAFS mérés eredménye Fourier-transzformáció után

járulékok r_j távolság függése. Tiszta ródium fémen mért röntgen abszorpció vizsgálat eredménye látható az 5.37. ábrán.

A ródium EXAFS mérése Fourier-transzformációjának eredménye az 5.38. ábrán látható. A távolság függvényében kapott Fourier-transzformált függvény maximumai nem egyeznek meg pontosan a kristály röntgen diffrakcióból származó adatokkal, aminek az oka az, hogy az EXAFS méréshez fázistolás korrekció szükséges. A diffrakciós eredményekkel való összevetés megadja (becsülhetővé teszi) ezt a korrekciót. Ennek felhasználásával az EXAFS az amorf anyagok, folyadékok, felületközeli vékony rétegek szerkezetének vizsgálatánál szolgáltat mással alig pótolható információt. A csúcsok analízisével elfogadható pontossággal becsülhetőek a koordinációs számok is.

Az EXAFS vizsgálatok bár kristályos anyagon is elvégezhetők, de leginkább az amorf anyagok, folyadékok és molekulák szerkezetének vizsgálatánál szolgálnak mással alig pótolható információval.

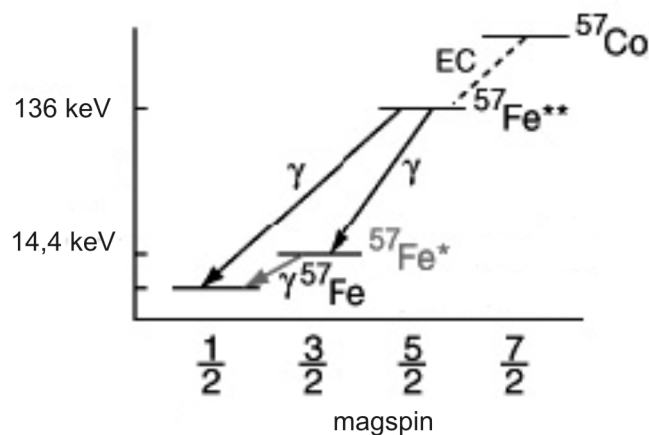
5.8. Mössbauer-spektroszkópia

A Mössbauer-spektroszkópia rendkívül jó energiafelbontású magspektroszkópia módszer, amelyet a természettudományok számos területén használnak (szilárdtest fizika, kémia, bolygókutatás, stb.). Felfedezője, akiről a módszert elnevezték, Rudolf Mössbauer (1929-2011), aki 1958-ban publikálta ^{191}Ir mintán végzett első kísérletét. Felfedezéséért 1961-ben Nobel-díjat kapott.

A Mössbauer-spektroszkópia alapfolyamata a forrás atommagjából kibocsátott γ foton abszorpciója a minta egy atomja által. Az ilyen folyamat az optikai spektroszkópiában, elektronok által kibocsátott és elnyelt fotonok

esetében mindig meg tud valósulni, a magok között azonban csak meghatározott feltételek mellett.

A leggyakrabban használt Mössbauer-forrás és abszorbens a ^{57}Fe izotóp mag, amely a ^{57}Co radioaktív mag bomlása során jön létre.



5.39. ábra. ^{57}Co bomlási sémája

Az ábra mutatja, hogy a radioaktív ^{57}Co bomlása több lépésben, és több lehetséges csatornán megy végbe. A valószínűbb útvonalon, a bomlás utolsó lépésében a ^{57}Fe mag az első gerjesztési szintjéről alapállapotba jut, miközben egy $14,4\text{ keV}$ energiájú γ fotont bocsát ki. Ezt használjuk a Mössbauer-spektroszkópiában.

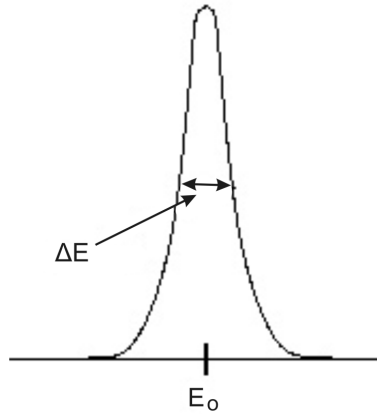
A gerjesztett állapot élettartama ^{57}Fe esetében $\Delta t = 1,42 \cdot 10^{-7}\text{ s}$. A Heisenberg-határozatlansági relációt felhasználva megbecsülhető a gerjesztett nívó ΔE energia-kiszélesedése:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar, \quad (\hbar = 6,582 \cdot 10^{-16}\text{ eVs}).$$

A relációból becsült energia-bizonytalanság: $\Delta E \approx 5 \cdot 10^{-9}\text{ eV}$.

Az emissziós görbe Lorentz-görbe, amelynek maximuma $E_o = 14,4\text{ keV}$, félérték szélessége pedig $\Gamma = \Delta E$. A Lorentz-görbe matematikai formája:

$$I(E) = I_o \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \frac{1}{(E - E_o)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$



5.40. ábra. Az emissziós és abszorpciós Lorentz-görbe alakja

Az 5.40. ábra a Lorentz görbe alakját és félértékszélességét mutatja.

Az abszorpciós görbe szintén Lorentz-görbe, azonos Γ félértékszélességgel. Ahhoz, hogy az emittált gamma fotonoknak az abszorpciója megtörténjen, az emissziós és az abszorpciós görbéknek át kell fednie. Ha ez megtörténik, akkor rezonancia abszorpcióról beszélünk. Az emisszió a forrásban következik be, az abszorpció a mintában. A két görbe fedését azonban több tényező befolyásolhatja. Ha a forrás és a minta egyaránt gáz halmazállapotú, akkor emisszió közben a magból távozó gamma fotonok energiát veszítenek a visszalökődés jelensége miatt (5.41. ábra).



5.41. ábra. A magról távozó γ foton energiájának egy része a visszalökődésre fordítódik

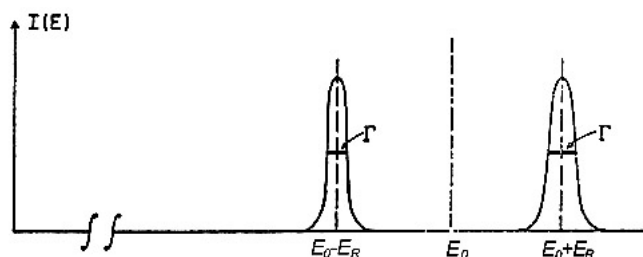
A visszalökődési energia az impulzus- és energia-megmaradásból következően:

$$\begin{aligned}
 p_{\text{foton}} &= -p_{\text{mag}}, \\
 p_{\text{foton}} &= \frac{E_{\gamma}}{c}, \\
 E_R &= \frac{p_{\text{mag}}^2}{2M} = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2},
 \end{aligned}
 \tag{5.10}$$

Ahol E_R a visszalökődési energia, M a mag tömege, c pedig a fénysebesség. Ekkora a mag visszalökődési energiája, ha szabadon mozoghat, mint például gázban. Ha kiszámoljuk ezt az energiát, akkor ^{57}Fe esetében

$$E_R \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

értéket kapunk, ami a $14,4 \text{ keV}$ -hez képest kis energia, de jóval nagyobb, mint a Γ félértékszélesség. A visszalökődés következtében az emissziós görbe centruma eltolódik $E_\gamma - E_R$ energia értékre. Hasonló folyamat játszódik le az abszorpció során. Ahhoz, hogy a magban abszorpció jöjjön létre, a γ fotonnak E_R értékkel nagyobb energiával kell rendelkeznie, hiszen E_R energia a mag kinetikus energiájára fordítódik. Tehát, az abszorpciós görbe centruma $E_\gamma + E_R$ értékre tolódik. A két görbe annyira távol kerül egymástól, hogy nincs közös részük, és gázban emiatt spontán nem következik be a rezonancia abszorpció.



5.42. ábra. Gázban az emissziós és abszorpciós spektrumvonalak szétválnak

Kissé módosítja ugyan a helyzetet, hogy a gázatomok minden irányban mozognak, és ezért a Doppler-effektus miatt az emissziós és az abszorpciós görbe is kiszélesedik, azonban gázban még ekkor is nagyon kicsi a két görbe átfedése, és így is csak kismértékű rezonancia abszorpció következik be.

Szilárd testekben azonban más a helyzet. A rácsban ülő magok, viszonylag erősen rögzítettek. Ahhoz, hogy egy atom elhagyja a rácsot átlagosan $\approx 20 \text{ eV}$ energiára van szükség. A visszalökődési energia ennél jóval kisebb, tehát a visszalökődés következtében az atom kilökődése nem várható. A másik lehetőség az, hogy a rács kollektív rezgései (fononrezgései) gerjesztődnek. A legegyszerűbb fonon-modell, az Einstein-modell szerint a fonon nívók értéke:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

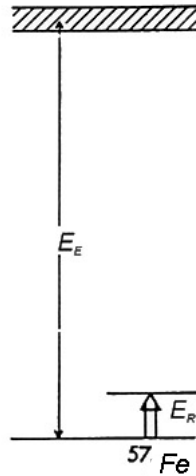
és figyelembe véve, hogy

$$\nu_{\text{fonon}} \approx 10^{13} \text{ Hz}, \quad h = 4,135 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$$

kiszámítjuk, hogy a fononrezgések első gerjesztési szintjének energiája ^{57}Fe esetében

$$h\nu \approx 10^{-2} \text{ eV}.$$

A kiszámolt arányokat szemlélteti az 5.43. ábra.



5.43. ábra. ^{57}Fe -ben a visszalökődési energia és a fononok első gerjesztési szintje

Eszerint a modell szerint fonongerjesztés sem következik be, hiszen a visszalökődési energia kisebb, mint az első gerjesztett fonon-energiaszint. Az egyedüli lehetőség, ami maradt az, hogy a rács egésze veszi fel a visszalökődési energiát. Mivel a visszalökődési energia kifejezésben a tömeg a nevezőben van, a rács tömege pedig nagyságrendileg 10^{23} -szorosa egy atom tömegének, ezért ebben az esetben ez olyan kicsi energia lesz, ami a foton energiájához képest elhanyagolható. Ezért mondjuk azt, hogy ilyenkor visszalökődés-mentes gamma emisszió megy végbe. Hasonló a helyzet az abszorpció esetében is.

A Mössbauer-effektus lényege tehát az, hogy a mag által kibocsátott gamma emissziója a forrásban, valamint a gamma abszorpciója a mintában visszalökődés-mentesen következik be. A két görbe közel marad egymáshoz, tehát a rezonancia abszorpció bekövetkezhet.

A végbemenő folyamat korrekt leírása a kvantummechanika alapján történhet. A kvantummechanikában valószínűségi kijelentéseket tehetünk. A rezonancia abszorpció esetében is arról van szó, hogy valamekkora valószínűsége van annak, hogy a folyamat visszalökődés-mentesen zajlik. Annak a valószínűségét, hogy a fononrendszer alapállapotban volt, és az emisszió (abszorpció) során alapállapotban is marad, a kvantummechanika összefüggései alapján kiszámolható. Az így kapott f valószínűséget Mössbauer–Lamb-faktornak hívjuk. Alakja pedig:

$$f = e^{-\frac{1}{3}k^2\langle x^2 \rangle}. \quad (5.11)$$

Az (5.11). összefüggésben k a γ foton hullámszáma, $\langle x^2 \rangle$ a kvantum oszcillátor (fonon módus) kitérés négyzet átlaga. A röntgen diffrakció kapcsán talákoztunk már ezzel az összefüggéssel. A röntgen hullámhossz (energia) tartományban Debye–Waller-faktornak hívják ezt a kifejezést.

A Debye-modell jobban leírja a valódi szilárd testek kvantummechanikai viselkedését, ezért $\langle x^2 \rangle$ értékét a Debye-modell alapján fejtjük ki. $\langle x^2 \rangle$ alakja a Debye-modell alapján:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk_B\Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{y dy}{e^y - 1} \right],$$

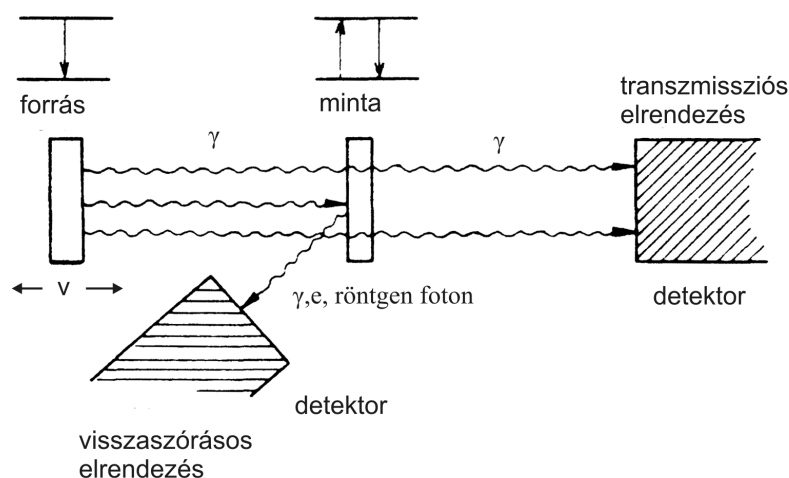
ahol

$$y = \frac{\hbar\omega}{k_B T},$$

$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ a rács Debye-hőmérséklete és k_B a Boltzmann-faktor. Ha $T \ll \Theta_D$, és figyelembe vesszük még a visszalökődési energia (5.10) alakját, akkor a Mössbauer–Lamb-faktorra a következő összefüggést kapjuk:

$$f = \exp^{-\frac{E_R}{2k_B\Theta_D}}.$$

A kifejezésből látszik, hogy a visszalökődés-mentes folyamat valószínűsége annál nagyobb, mennél kisebb a gamma foton energiája, mennél nagyobb az atom tömege, és mennél nagyobb a rács Debye-hőmérséklete. A Mössbauer-forrásokot tehát úgy készítik, hogy a γ sugárzó Mössbauer-magokat olyan mátrixba helyezik, amelynek paraméterei kedvezőek a nagy Mössbauer–Lamb-faktorhoz. Példaként ^{57}Fe forrás esetén a ^{57}Co magokat Pd mátrixba helyezik.



5.44. ábra. A Mössbauer-effektus mérésének elrendezési lehetőségei

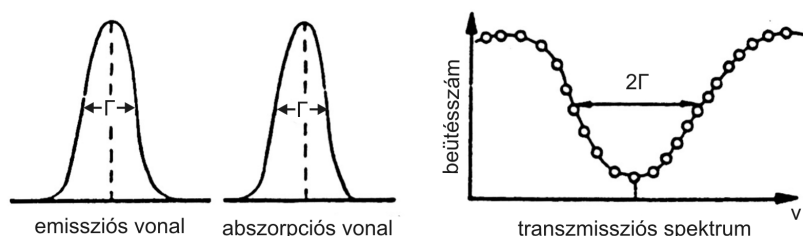
5.8.1. A Mössbauer-spektroszkópia mérőrendszere

A mérés két lehetséges elrendezését mutatja az alábbi ábra.

A klasszikus mérési mód a transzmissziós geometriájú mérés. A forrás néhány cm/s nagyságrendű, $(-v - +v)$ tartományban változó sebességgel mozog. A mozgó forrásról távozó γ foton energiája a Doppler-effektus következtében megváltozik. A változás nagysága:

$$\Delta E = \pm \frac{v}{c} E_{\gamma}. \quad (5.12)$$

Ezzel a változtatással elérhető, hogy az emissziós görbét az abszorpciós görbén keresztül toljuk (lényegében a két görbe konvolúcióját valósítjuk meg). Eredményképpen 2Γ szélességű abszorpciós görbét nyerünk, ahogyan az az 5.45. ábrán látható.



5.45. ábra. A transzmissziós Mössbauer-görbe alakja (jobbra)

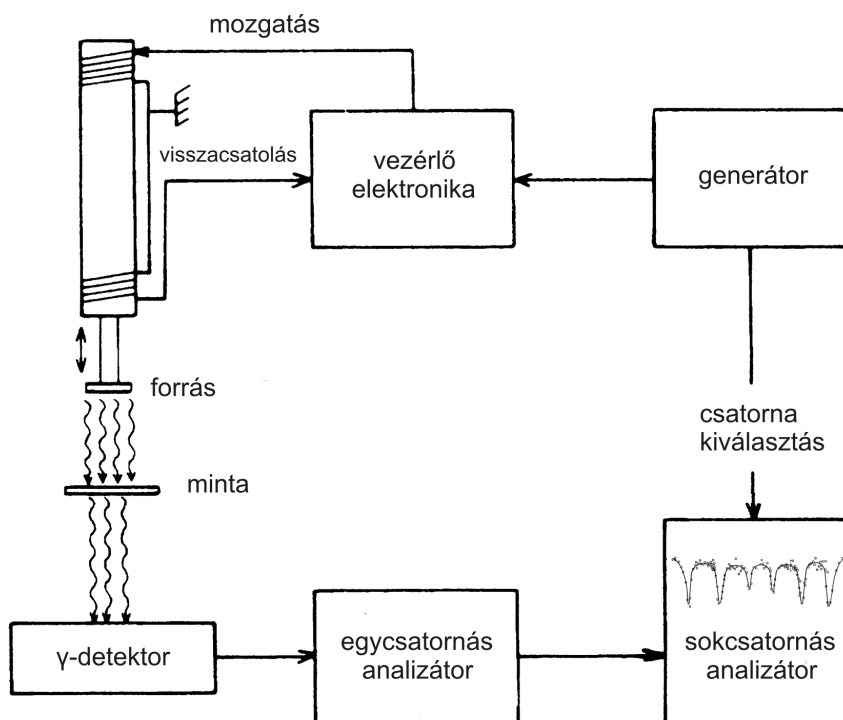
A Mössbauer-spektroszkópia mérhető az ún. visszaszórásos elrendezés-

ben is. Ilyenkor nem az abszorbeált gamma fotonok hiányát mérjük, hanem választhatunk az alábbi lehetőségek között. Mérjük

- az abszorpciót követően a reemittált γ fotonokat,
- a konverziós elektronokat,
- a konverziós röntgensugárzást.

A konverzió jelensége során az abszorbens a gerjesztett mag energiáját nem γ reemisszióval adja le, hanem közvetlenül átadja egy elektronnak (ez általában a K héj elektronja). A nyert energia következtében az elektron távozik az atomból. Ez a konverziós elektron. További folyamat, hogy a távozó elektron helyét magasabb nívóról egy elektron tölti be, miközben a nívók közötti különbséget röntgen foton formájában kisugározza. Ez a konverziós röntgensugárzás.

A transzmissziós elrendezésben használt Mössbauer-berendezés blokkvázlata az 5.46. ábrán látható.



5.46. ábra. A Mössbauer-berendezés blokkvázlata

γ -detektorként általában szcintillációs detektort, vagy gáztöltésű proporcionális detektort használnak. A γ -detektor után kapcsolt egycsatornás analízátor lényegében diszkriminátor, amely a gamma fotonok mellett jelenlévő röntgen fotonok kiszűrésére szolgál. A spektrum előállítására a forrás sebességét megszabó generátor által vezérelt sokcsatornás analízátor szolgál. A forrás sebessége határozza meg a gamma fotonok energiájának megváltozását. Ezért a Mössbauer-spektrumokat sokszor egyszerűen a sebesség függvényében ábrázolják.

5.8.2. Hiperfinom kölcsönhatások

Ha a gamma fotont kibocsátó mag rácsban van, akkor a gerjesztési szintek energiáját (^{57}Fe esetében $14,4 \text{ keV}$) a magot körülvevő elektronok, valamint a környező magoktól származó elektromos és mágneses terek befolyásolják. A változás általában kicsi, az emissziós (abszorpciós) vonal félérték-szélességének nagyságrendjébe esik. A relatív változás tehát nagyságrendileg:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{10^{-9} \text{ eV}}{10^4 \text{ eV}} \approx 10^{-13}.$$

Ezeket a kis hatásokat hiperfinom kölcsönhatásoknak nevezzük. A hiperfinom kölcsönhatások fontos információt hordoznak a rács tulajdonságait, illetve a tulajdonságok változásait illetően. Hagyományos detektorokkal ilyen kis változások mérése kilátástalan, hiszen a detektorok felbontása százalék nagyságrendű, tehát mintegy 11 nagyságrenddel rosszabb. Ez a Mössbauer-spektroszkópia jelentősége. A magok, a rácsban elhelyezett kis detektoroként, mérhetővé teszik ezeket a kis változásokat.

A hiperfinom kölcsönhatások elektromos és mágneses jellegűek. Az összefüggések levezetésére terjedelmi okokból itt nincs lehetőség (ezeket szilárdtestfizikai és magfizikai kurzusokon tárgyaljuk), azonban a fizikai lényeg megérthető a megadott kifejezések diszkussziója segítségével.

5.8.3. Elektromos hiperfinom kölcsönhatások

Az elektrosztatikus energia a mag töltése, és a mag környezetéből származó elektromos potenciál kölcsönhatásának eredménye. A mag környezete két részre bontható: a mag helyén el nem tűnő sűrűséggel rendelkező elektronok hatása, és a mag környezetében lévő, aszimmetrikusan elhelyezkedő töltések potenciálja.

Izomér eltolódás

A mag helyén el nem tűnő sűrűséggel az s elektronok rendelkeznek. Ezeknek a potenciálja a kiterjedt nagyságú mag töltésének Coulomb-energiáját adja. Itt tehát monopólus kölcsönhatásról van szó (a magban csak egyféle töltés van). A mag energiájához hozzáadódó Coulomb-energia alakja:

$$E_C = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle.$$

ahol Z a mag protonjainak száma (rendszám), $|\Psi(0)|^2$ a mag helyén lévő elektronok állapotfüggvényének abszolút érték négyzete, $-e|\Psi(0)|^2$ az s elektronok mag helyén vett töltéssűrűségét adja meg. $\langle r^2 \rangle$ a magsugár négyzetének átlagos értéke, amelynek definíciója

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho(\mathbf{r}) r^2 d^3r.$$

Ha a magsugár az alap- és gerjesztett állapotban azonos lenne, akkor ez a tag sem játszana szerepet a Mössbauer-spektroszkópiában, hiszen valamennyi energia szint azonos mértékben változna. Azonban, a magsugár általában különbözik alap- és gerjesztett állapotban, ezért az energiakülönbség innen eredő járuléka:

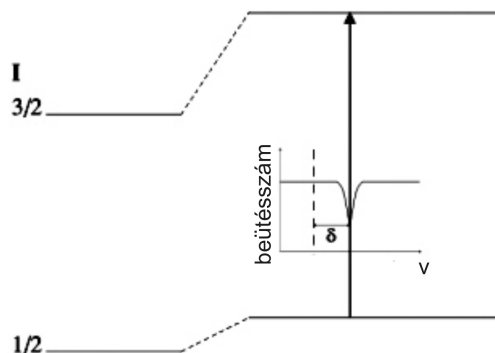
$$\Delta E_C = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 (\langle r_g^2 \rangle - \langle r_a^2 \rangle).$$

Megjegyzendő, hogy a magsugár gerjesztett állapotban nem mindig nagyobb, mint az alapállapotban. Például ^{57}Fe esetében a gerjesztett állapotban kisebb a magsugár, mint alapállapotban, ezért a fenti különbség negatív. Ugyanakkor például ^{119}Sn esetében a gerjesztett mag sugara nagyobb, mint alapállapotban.

Ha a forrás és az abszorbens szintjeinek változása azonos lenne, akkor szintén nem tapasztalnánk effektust a Mössbauer-mérésben. A mérhető effektus a forrás és a minta közötti különbség. A forrás és a minta között a mag helyén lévő elektronok sűrűségében lehet a különbség:

$$\Delta v = \frac{c}{E_\gamma} \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_F(0)|^2) (\langle r_g^2 \rangle - \langle r_a^2 \rangle). \quad (5.13)$$

Az (5.13)-ben F a forrásra, A az abszorbens mintára utal. Itt, a Mössbauer-technikában szokásos módon, a különbséget a forrás sebességében mérhető különbségként fejeztük ki, ezért az (5.12) képlet alapján megszoroztuk az egyenletet a c/E_γ faktorial. Az (5.13) kifejezés azt jelenti, hogy az emissziós



5.47. ábra. Izomér eltolódás

és az abszorpciós görbe nem 0 sebességnél kerül fedésbe, hanem attól eltérő, a kifejezés által adott sebesség értéknél. A Mössbauer-abszorpciós görbe minimuma tehát eltolódik. Ezt a jelenséget nevezik izomér eltolódásnak. Az 5.47. ábrán a szaggatott vonal az abszorpciós Mössbauer-spektrum izomér eltolódás nélküli helyét jelzi.

Kvadrupol felhasadás

A potenciálok állandó (helyfüggetlen) komponense megváltoztatja a mag valamennyi energiaszintjének értékét egy állandó taggal. Minthogy azonban, azonos mértékben változik az alap- és a gerjesztett állapotok energiája, ezért a γ energiája nem változik, hiszen ez csak a különbségtől függ. Így a konstans potenciál járuléka közömbös a Mössbauer-effektus szempontjából.

Megmutatható, hogy a potenciálok gradiense csak az elektromos dipólus energiáját változtatná meg. Mivel azonban a mának nincs elektromos dipól momentuma, ezért a potenciál gradienseknek sincs szerepe a Mössbauer-effektus szempontjából.

A potenciál második deriváltja (ez az elektromos térerősség gradiense) azonban már az egynemű töltésekkel is kölcsönhat és megváltoztatja az energiáját, abban az esetben, ha a töltéseknek nem szimmetrikus az eloszlása. Ha a magokban lévő pozitív töltések eloszlása nem szimmetrikus, akkor a mának van kvadrupólus momentuma. A kvadrupólus kölcsönhatás a mag kvadrupólus momentuma és a mag helyén az elektromos tér gradiensének a kölcsönhatása.

A kvadrupólus momentum a kvantummechanikában egy tenzor operátor. Q kvadrupólus momentum a kvadrupólus operátor várható értéke. A szimmetrikus töltéselrendeződésű magok kvadrupólus momentuma nulla. $I = 1/2$

magspin esetén a mag töltéeloszlása szimmetrikus, tehát $Q = 0$.

A kvadrupólus kölcsönhatásból eredő energiajárulék számolása kvantummechanikai alapfeladat. Az energia értékek a kvadrupólus kölcsönhatást leíró energia operátor sajátértékei, amelyek függenek az energia szintek degeneráltságától. A kifejezés formája:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (5.14)$$

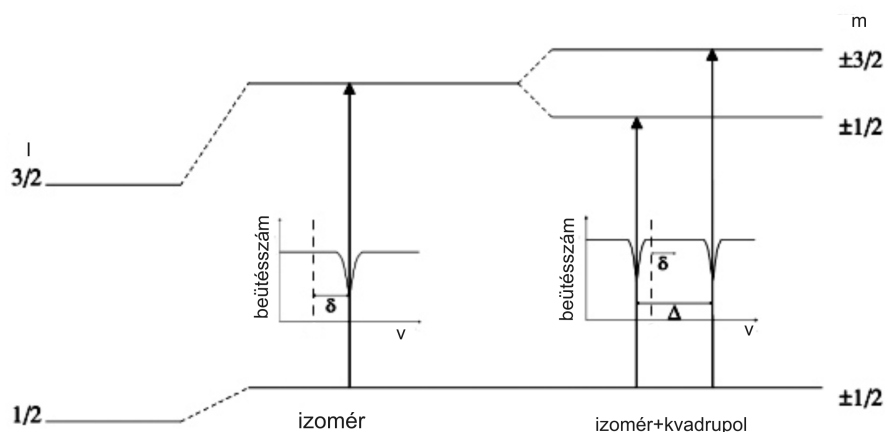
itt

$$m_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I, \quad V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}; \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}.$$

A potenciál második deriváltjai a térerősség gradiensét adják. η az un. aszimmetria paraméter. Látszik, hogy a mágneses kvantumszám a négyzetten szerepel, a felhasadás tehát nem függ annak előjelétől.

Például ^{57}Fe esetében: alapállapotban $I = 1/2$, tehát $Q = 0$. Gerjesztett állapotban $I = 3/2$, tehát $m_I = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. A megfelelő értékek behelyettesítése után azt kapjuk, hogy

$$E_Q = \pm \frac{eQV_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}. \quad (5.15)$$



5.48. ábra. Az izomér eltolódás és a kvadrupól felhasadás együttes hatása ^{57}Fe esetén

Az 5.48. ábra mutatja az eredményt. Azt látjuk, hogy az $I = 1/2$ spinű alapvonal nem hasad fel, az $I = 3/2$ spinű gerjesztett állapot, bár négyszeresen degenerált, csak két szintre hasad fel, mert az m négyzetesen szerepel

az (5.14) kifejezésben. Az is látszik, hogy az eredeti szinthez képest a felhasadás szimmetrikus. A Mössbeuer-spektrumban tehát két vonalat mérünk.

Mágneses dipólus kölcsönhatás

Ha a mag helyén külső vagy belső forrásból eredő mágneses tér is van, akkor a mag mágneses dipólmomentumának, és a mágneses térnek a kölcsönhatásából további energia járulékok származnak. Ezt az energia járulékokat az

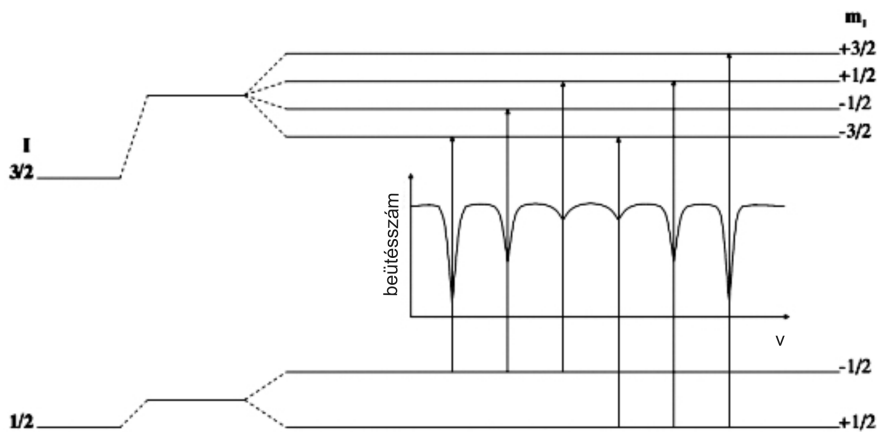
$$\hat{E}_{magn} = -\mathbf{m}\mathbf{B}$$

operátor sajátértékei adják:

$$E_{magn} = -\gamma\hbar m_z B = -g_N \mu_N m_z B,$$

ha a z tengelyt a \mathbf{B} irányában választjuk. Itt γ a giromágneses tényező, μ_N a magmagneton, g_N pedig a mag Landé-faktor.

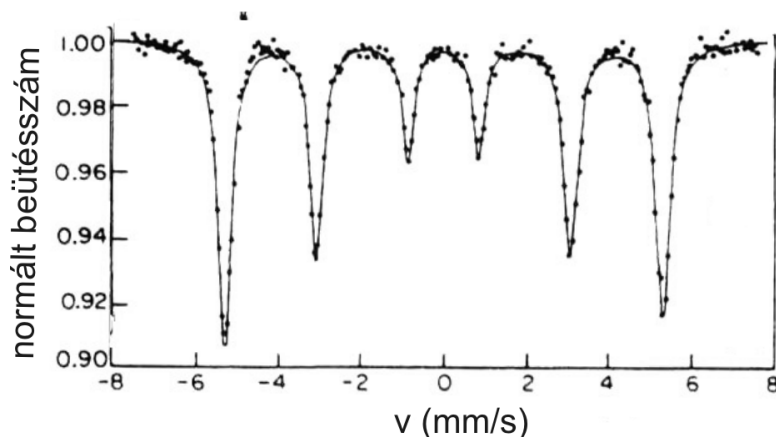
A ^{57}Fe esetén az $I = 1/2$ spinű alapállapot az $m = 1/2$ és az $m = -1/2$ értékeknek megfelelően két szintre hasad fel. Az $I = 3/2$ spinű gerjesztett állapot pedig az $m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ értékeknek megfelelően négy szintre hasad fel, ahogy azt az ábra is mutatja.



5.49. ábra. Az izomér eltolódás és a mágneses felhasadás együttes hatása ^{57}Fe esetén

^{57}Fe esetén alapállapotban $g_N < 0$, gerjesztett állapotban $g_N > 0$. Ezért van az, hogy alapállapotban az $m = +1/2$ -es szint értéke alacsonyabb, mint az $m = -1/2$ -es szinté. Nem minden szint között van átmenet. A kiválasztási szabály $\Delta m = 0, \pm 1$. Ennek megfelelően ^{57}Fe esetén a mágneses

felhasadás 6 vonalat eredményez. A vonalak az izomér eltolódásnak megfelelő vonalhelyhez képest szimmetrikusan helyezkednek el. Ha a mintában nincs kitüntetett mágnesezési irány, akkor a vonalak görbe alatti területeinek aránya $3:2:1:1:2:3$. Kitüntetett irány esetében ez nem igaz. Az 5.50. ábrán egy α vas mintán mért Mössbauer-spektrum látható.



5.50. ábra. A mágneses felhasadás okozta hatvonalas spektrum α vas mintán

5.8.4. A Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásai

A Mössbauer-spektrum jellemző arra a fázisra, amelyből származik, ezért alkalmas fázisazonosításra. Ismeretlen összetétel esetén a spektrum dekompozíciója információt nyújt az összetételről. A spektrumvonalak integrális intenzitásából a fázisok koncentrációja is számolható.

Az s elektronok száma, és koncentrációja a mag helyén függ attól, hogy a Mössbauer-aktív mag (pl. a ^{57}Fe) milyen ionizációs állapotban van (milyen az oxidációs foka). Az izomér eltolódás mértéke tehát fontos kémiai információt szolgáltat.

A hiperfinom kölcsönhatások rendkívül érzékenyek arra, hogy a ^{57}Fe atom a rácsban milyen helyet foglal el (pl. tetraéderes, oktaéderes stb.). A spektrumon az is látszik, ha a ^{57}Fe atom többféle pozícióban is előfordul egy ötvözetben.

A mágneses fázisok vizsgálatában kiemelkedő szerepe van a Mössbauer-spektroszkópiának. A belső mágneses tér változásaira a hiperfinom mágneses kölcsönhatás rendkívül érzékeny, ezért a fázis kis változásai (összetétel, deformáció, relaxáció, mágneses rendeződés, fázisátalakulás stb.) a spektrumban jól tükröződnek.

Ezek a tulajdonságok a fizika és kémia legkülönbözőbb területein, a geológiában, kohászatban, bolygó kutatásban stb. lehet hasznosítani.

5.9. Mágneses magrezonancia

5.9.1. Bevezetés

A mágneses magrezonancia (Nuclear magnetic resonance=*NMR*) módszer a legrégebben használt mag-módszer a szilárdtest fizikában. Kidolgozása 1945-ben, F. Bloch és E. M. Purcell nevéhez fűződik, akik eredményükért 1952-ben megosztott Nobel-díjat kaptak. A módszert ma már kiterjedten használják a kémiában, biológiában, gyógyszerkutatóban, és a tomográfias változatát a gyógyászatban, ahol ezt mágneses rezonanciának nevezik (MRI).

A módszer alapgondolata az, hogy a magok mágneses momentumai külső mágneses térrel befolyásolható. Az így kialakult mágnesezettség rádiófrekvenciás térrel változtatható. Az anyag szerkezetére, a lejátszódó belső mechanizmusok milyenségére vonatkozóan kaphatunk értékes információt, ha mérjük a megváltoztatáshoz szükséges rádiófrekvenciás tér frekvenciáját, vagy azt, hogy a magára hagyott rendszer mennyi idő alatt tér vissza egyensúlyi állapotához.

5.9.2. Alapismeretek

Impulzus momentum, mágneses momentum

A klasszikus fizikában láttuk, hogy ha egy fizikai objektum (elektron, proton, atommag) töltéssel és \mathbf{J} impulzus momentummal rendelkezik, akkor ehhez \mathbf{m} mágneses momentum is társul. Az impulzus momentum és a mágneses momentum közötti kapcsolat egyszerű arányosság:

$$\mathbf{m} = \gamma \mathbf{J}. \quad (5.16)$$

A γ giromágneses arány a részecske jellegétől függ. Elektronra például a pálya és a spin momentum esetén a giromágneses tényezők:

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e} = -\frac{\mu_B}{\hbar}; \quad \gamma_{es} = -\frac{e}{m_e} = -\frac{2\mu_B}{\hbar},$$

itt $\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e}$ a Bohr-magneton.

Proton és neutron esetén a spintől származó mágneses momentummal kapcsolatos giromágneses arányok:

$$\gamma_p = 2,79276 \frac{2\mu_n}{\hbar}; \quad \gamma_n = -1,91315 \frac{2\mu_n}{\hbar},$$

ahol μ_n a mag magneton. Látszik egyrészt, hogy a klasszikus kép már proton esetében sem teljes. Másrészt a neutron spinjéhez kapcsolódó mágneses

momentumnak nincs klasszikus analógiája. A kvantummechanikai képben a mágneses momentum már külön függ a pálya és a spin momentumtól, melynek részleteit a részecske és a vizsgált rendszer is befolyásolja.

A magfizikából ismeretes, hogy a magban kötött protonok és neutronok pályaszerű és spinszerű impulzus momentummal, és a hozzá kapcsolódó mágneses momentummal rendelkeznek. A pálya és a spin momentumok csatolódnak, és ezt a csatolást elméletileg nem mindig egyszerű követni. A magok esetében a csatolástól függően γ értéke lehet negatív és pozitív is. A gyakorlat szempontjából az a célszerű eljárás, ha a γ giromágneses tényezőt a mag tulajdonságaként kezeljük, és értékét minden magra táblázatban megadjuk. Témánk szempontjából ez azért fontos, mert a mágneses momentum az *NMR* „szondája”.

Mozgásegyenlet

A \mathbf{B} mágneses térben a mágneses momentumra

$$\mathbf{T} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} \quad (5.17)$$

forogatónyomaték hat. Másrésről a forogatónyomaték és az impulzus momentum között általában fennáll a következő összefüggés:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mathbf{T}. \quad (5.18)$$

Felhasználva az (5.16) és az (5.17) összefüggést, átírhatjuk az (5.18) egyenletet úgy, hogy megkapjuk a mágneses momentum mozgásegyenletét:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \gamma \mathbf{m} \times \mathbf{B}. \quad (5.19)$$

A mechanikai analógia alapján (lásd a pörgettyű mozgását a gravitációs térben) tudható, hogy az \mathbf{m} mágneses momentumra merőleges erő hatására a momentum precessziós mozgást végez a \mathbf{B} mágneses tér körül.

A precesszió frekvenciáját is kiszámolhatjuk, ha figyelembe vesszük az

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{J} \quad (5.20)$$

összefüggést. Másrésről viszont

$$\mathbf{T} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} = \gamma \mathbf{J} \times \mathbf{B} = -\gamma \mathbf{B} \times \mathbf{J}. \quad (5.21)$$

Az (5.20) és az (5.21) kifejezések összevetésével megkapjuk a precesszió frekvenciáját:

$$\boldsymbol{\omega}_p = -\gamma \mathbf{B}. \quad (5.22)$$

A precesszió frekvenciáját Larmor-frekvenciának is nevezik. Vegyük észre, hogy a $\boldsymbol{\omega}_p$ körfrekvencia vektor mennyiség, és a negatív előjel a \mathbf{B} vektorhoz viszonyított ellenkező irányra utal.

Helyzeti energia mágneses térben

Klasszikusan az \mathbf{m} mágneses momentum helyzeti energiája a \mathbf{B} mágneses térben

$$E_m = -\mathbf{m}\mathbf{B}.$$

Precesszió esetén a skalárszorzat értéke nem változik, ezért a \mathbf{B} mágneses térből nincs energiafelvétel, vagyis a mágneses momentum energiája precesszió közben nem változik.

Magspin

A szokásoknak megfelelően a kvantummechanikában az impulzus momentum vektor operátorának jele: $\hat{\mathbf{I}}$ és ennek z komponense \hat{I}_z .

Az impulzus momentum operátorának sajátértékei:

$$\hat{\mathbf{I}} \Rightarrow \hbar\sqrt{I(I+1)}, \quad (5.23)$$

ahol I egész, félegész vagy nulla. Egyszerűsíti a leírást, ezért a szokásoknak megfelelően a z tengely irányát a \mathbf{B} mágneses tér irányába vesszük fel. Az impulzus momentum operátor z komponensének sajátértékei:

$$\hat{I}_z \Rightarrow \hbar m, \quad (5.24)$$

ahol $m = -I, -I+1 \dots I-1, I$, vagyis összesen $2I+1$ érték. Az (5.23) és az (5.24) kifejezésekből az is látszik, hogy az impulzusmomentum abszolút értéke mindig nagyobb, mint a z komponens értéke, tehát az impulzus momentum vektor soha nem irányulhat pontosan a mágneses tér irányába.

Tudjuk, hogy a magok esetén a mag impulzus momentuma pályaszerű és spinszerű momentumok összege, de az eredő momentumot egyszerűen csak magspinnek nevezzük. Páros Z rendszámú és páros A tömegszámú mag spinje nulla. Ezek a magok az *NMR* számára nem hozzáférhetőek.

Mag mágneses momentum operátor

A mag mágneses momentum operátora $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ és ennek z komponense $\hat{\mu}_z$. A magok esetében általában a pályaszerű és a spinszerű momentum járulékok miatt $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ és $\hat{\mathbf{I}}$ nem egyirányú, de mivel mindkettőnek csak a z irányú komponense a mérhető, ezért a z operátor komponensek között is felírható lineáris kapcsolat:

$$\hat{\mu}_z = \gamma \hat{I}_z. \quad (5.25)$$

A mágneses momentum operátor z komponensének sajátértékei egyszerűen adódnak az impulzus momentum operátor z komponensének sajátértékeinek felhasználásával:

$$\hat{\mu}_z \Rightarrow \gamma \hbar m, \quad (5.26)$$

ahol $m = -I, -I + 1 \dots I - 1, I$. A sajátértékek az irodalomban sokszor így jelennek meg: $\gamma \hbar m = g \mu_n m$, ahol g az un. mag Landé-faktor.

A γ giromágneses tényező magonként változó, lehet $\gamma > 0$, $\gamma < 0$, hiszen az eredő momentum a nukleonok mágneses momentumainak (pályaszerű és spin momentumból származó) vektori eredője. Az 5.2. táblázat néhány mag spin adatát és a γ giromágneses tényező értékét mutatja.

mag	páratlan proton	páratlan neutron	spin	γ (MHz/T)
^1H	1	0	1/2	42.58
^2H	1	1	1	6.54
^{31}P	1	0	1/2	17.25
^{23}Na	1	2	3/2	11.27
^{14}N	1	1	1	3.08
^{13}C	0	1	1/2	10.71
^{19}F	1	0	1/2	40.08

5.2. táblázat. Néhány elem magjának adatai

Az energianívók mágneses térben

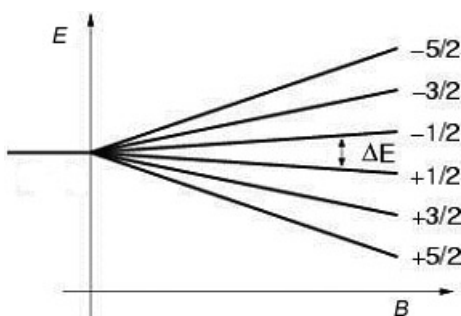
Ahogy már említettük a \mathbf{B}_o mágneses tér irányát válasszuk a z tengely irányának. Ekkor a mag Hamilton-operátorának alakja:

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{B}_o = -\hat{\mu}_z B_o.$$

A Hamilton-operátor sajátértékei az (5.26) alapján:

$$E_m = -\gamma\hbar m B_o. \quad (5.27)$$

A kapott eredményt szemlélteti az 5.51. ábra. Látjuk, hogy a felhasadás mértéke függ az alkalmazott mágneses tértől is, mennél nagyobb a tér, annál nagyobb az új energiaszintek távolsága.



5.51. ábra. A felhasadás mértéke különböző magspinek esetén a mágneses tér függvényében

Mivel m szomszédos értékei 1-el változnak, ezért a felhasadt energianívók távolsága:

$$\Delta E_m = \gamma\hbar B_o. \quad (5.28)$$

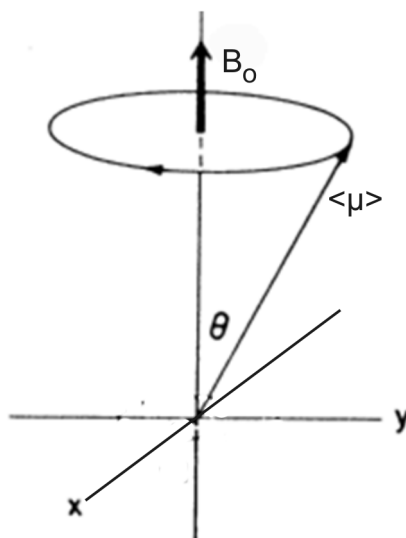
A kvantummechanikából ismert, hogy megengedett átmenetek csak a szomszédos nívók között vannak. Mivel általában igaz, hogy $E = \hbar\omega$, így az (5.28) egyenletből is azt kapjuk, hogy $\omega_o = \gamma B_o$, és ezzel kvantummechanikából is a klasszikus eredményt kaptuk vissza. (Mint azt már említettük, ha csak a B_o tér van jelen, ebből nem tud az átmenethez energiát felvenni a spinrendszer).

Kvantummechanikai várható érték

A kvantumelméletben ismeretes az Ehrenfest-tétel, amelyet a mágneses momentumra alkalmazva, a tétel szerint a mágneses momentum operátor $\langle \hat{\mu} \rangle$ várható értéke a klasszikus mozgásegyenletnek tesz eleget. A várható érték tehát mágneses térben precesszál a mágneses tér iránya körül $\omega_o = -\gamma B_o$ Larmor-frekvenciával. Ezt mutatja az 5.52. ábra.

Eredő mágnesezettség

A mintánkban nem egyetlen atom van, hanem általában egyszerre sok atomot helyezünk a mágneses térbe. Ha a vizsgált rendszer egységnyi térfogatában



5.52. ábra. A mágneses momentum várható értéke precesszál a mágneses tér körül

N számú mag van, akkor termikus egyensúlyban, mágneses térben, a magok a Boltzmann-eloszlásnak megfelelően helyezkednek el az energia nívókon. A Boltzmann-eloszlás előnyben részesíti (nem nagyon) a kisebb energiájú nívókat. Ez azt jelenti, hogy $I = 1/2$ magspin esetén, amikor a mágneses momentum z komponensének csak két értéke van, akkor egy kevéssel több spin áll a mágneses tér irányának megfelelő térfél felé, mint az ellenkező irányban. Az eredmény a magspin polarizáció, amelynek eredményeképpen a mintának eredő makroszkopikus mágnesezettsége lesz.

A minta eredő \mathbf{M} mágnesezettségét \mathbf{B}_0 irányban a klasszikus Langevin-formula adja meg, amelyben azonban a mágneses momentum abszolút értékének négyzetére a kvantumelmélet adta

$$m^2 = \gamma^2 \hbar^2 (I(I + 1))$$

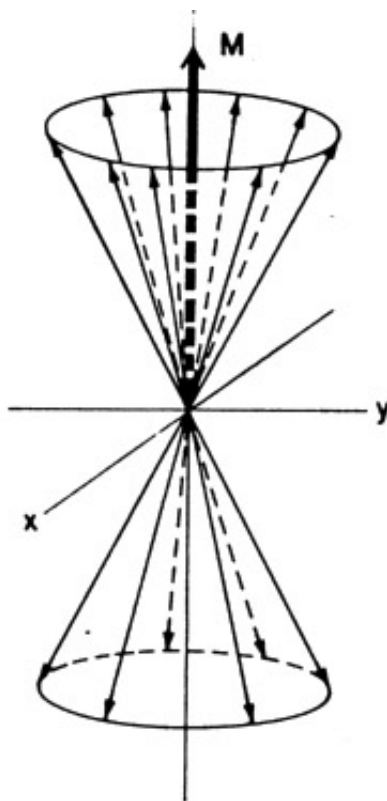
értéket írjuk be. Ennek megfelelően az M_0 mágnesezettség:

$$M_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I + 1)}{3k_B T} B_0$$

ahol k_B a Boltzmann-állandó.

Mivel általában $M = \chi \frac{B}{\mu_0}$, így a magspin szuszceptibilitás:

$$\chi_{ns} = \mu_0 N \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I + 1)}{3k_B T}$$



5.53. ábra. A magok mágneses momentumainak eredőjeként a mintának makroszkopikus mágnesezettsége van

Ez szobahőmérsékleten kicsi érték. Az elektronoktól eredő szuszceptibilitás (mágnesezettség) ≈ 6 nagyságrenddel nagyobb.

Az x és y irány nincs kitüntetve, tehát $M_{x,y} = 0$. Minthogy a mágnesezettség sok elemi mágneses momentum eredője, ezért a korábban mondottak értelmében \mathbf{M} a klasszikus mozgásegyenletnek megfelelően mozog.

Leírás forgó koordináta rendszerben

A korábbiakban láttuk, hogy a magok mágneses momentumai mágneses térben a Larmor-frekvenciával precessziós mozgást végeznek. Ezért sokszor a mozgásegyenleteket célszerű forgó koordináta rendszerben felírni, mert egyszerűbb kifejezésekre jutunk. Az alábbiakban emlékeztetünk arra, hogy a mozgásegyenlet felírásakor az álló laboratóriumi rendszerről, hogyan lehet áttérni a forgó koordináta rendszerre.

Legyen \mathbf{A} egy tetszőleges vektor a laboratóriumi rendszerben, amelynek mozgási sebességét a $\frac{d\mathbf{A}}{dt}$ derivált írja le. A forgó koordináta rendszerben az

\mathbf{A} vektor sebessége:

$$\frac{d'\mathbf{A}}{dt} = \frac{d\mathbf{A}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A}.$$

Az \mathbf{M} makroszkópikus mágnesezettség mozgásegyenlete az álló rendszerben az (5.19) kifejezés alapján:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}, \quad (5.29)$$

Ugyanez a forgó rendszerben:

$$\frac{d'\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M}.$$

A második tagban a keresztszorzat tényezőit megcserélve, valamint szorozva és osztva γ ammal:

$$\frac{d'\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B} + \gamma\mathbf{M} \times \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}.$$

A közös $\gamma\mathbf{M}$ tényezőt kiemelve:

$$\frac{d'\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \left(\mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right). \quad (5.30)$$

Az látszik innen, hogy a forgó koordináta rendszerben a mozgásegyenlet alakja megegyezik az álló koordináta rendszerbeli alakokkal, azzal a különbséggel, hogy a mágneses tér helyére egy effektív mágneses tér kerül, amelynek alakja:

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}. \quad (5.31)$$

A forgó rendszerben tehát \mathbf{M} vektor \mathbf{B}_{eff} körül precesszál.

Például, ha $\mathbf{B} = \mathbf{B}_o$, és a koordináta rendszer forgási frekvenciája $\boldsymbol{\omega} = -\gamma\mathbf{B}_o$ (vagyis megegyezik a Larmor-frekvenciával), akkor $\mathbf{B}_{\text{eff}} = 0$, tehát a forgó koordináta rendszerben $\mathbf{M} = \text{áll}$, ahogy azt várjuk is.

5.9.3. Az NMR alapjai

Az előző részben összegyűjtöttük azokat a klasszikus fizikai és kvantummechanikai ismereteket, amelyek az NMR folyamatok megértéséhez szükségesek. Rátérhetünk ezek után a NMR vizsgálatok tárgyalására.

Korábban láttuk, hogy a mag energia értékei $2I+1$ -szeresen degeneráltak. A degeneráltság mágneses térben megszűnik, és az energia szintek felhasadnak. Az egyes szintek között azonban pusztán a \mathbf{B}_o mágneses tér hatására

átmenetek nem tudnak létrejönni. Ahhoz, hogy a magot kitérítsük valamelyik energiaállapotából, egy további mágneses teret kell alkalmazni, amely merőleges a \mathbf{B}_o térre, és akörül ω_o frekvenciával forog.

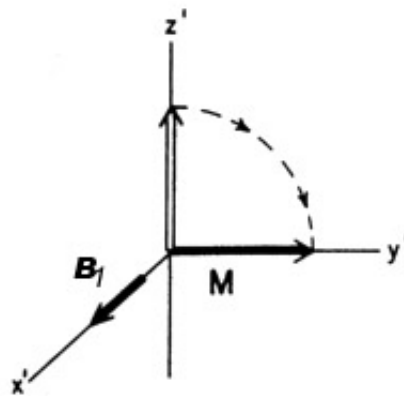
A \mathbf{B}_o -ra merőleges \mathbf{B}_1 forgó mágneses tér iránya a forgó koordináta rendszerben legyen a forgó rendszer x tengelyének irányába mutató \mathbf{i}' vektor iránya. Az ω frekvenciával forgó rendszerben felírva az effektív mágneses teret:

$$\mathbf{B}_{eff} = \left(B_o + \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i}'. \quad (5.32)$$

Ha a forgó koordináta rendszer forgási frekvenciája megegyezik a B_1 tér frekvenciájával, és mindkettő azonos a Larmor-frekvenciával, tehát a z irányú frekvencia vektor nagysága:

$$\omega = \omega_0 = -B_o \gamma,$$

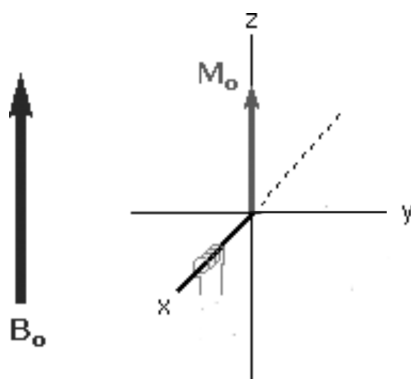
akkor az (5.32)-ben a \mathbf{k} irányú mágneses tér komponens eltűnik, és marad az \mathbf{i}' irányú \mathbf{B}_1 tér. Minthogy azt mondtuk, hogy a forgó rendszerben a mágnesezettség az effektív mágneses tér körül precesszál, innen következik, hogy most \mathbf{M} a \mathbf{B}_1 körül precesszál. Ezzel lehetőség nyílik arra, hogy a mágnesezettséget kibillentsük a termikus egyensúlyi helyzetéből. \mathbf{B}_1 -et rövid ideig alkalmazva, a mágnesezettség csak valamekkora szöggel fordul el. Megfelelő ideig alkalmazva a \mathbf{B}_1 teret a mágnesezettség iránya például elfordítható 90° -kal, ahogyan az az 5.54. ábrán látszik. A mágnesezettség elfordítása után magára hagyott rendszer idővel visszatér egyensúlyi állapotába.



5.54. ábra. A minta mágnesezettsége a \mathbf{B}_1 tér körül precesszál

A forgó mágneses tér létrehozása

Mielőtt tovább mennénk, tisztáznunk kell, hogyan lehet forgó mágneses teret létrehozni. Legyen a magok rendszerének Larmor-frekvenciája ω_0 . Alkalmazzunk egy nyugvó tekercs segítségével az álló koordináta rendszerben, az x tengely mentén $B_{rf} = 2B_1 \cos \omega_0 t$ nagyságú rádiófrekvenciás mágneses teret. Ezt az elrendezést láthatjuk 5.55. ábrán.



5.55. ábra. A forgó mágneses teret létrehozó tekercs az álló koordináta rendszerben

Az ilyen tér felfogható két mágneses tér eredőjeként, amelyek az $x - y$ síkban, ellenkező irányban forognak $+\omega_0$ és $-\omega_0$ körfrekvenciával. Az ω_0 körfrekvenciával forgó koordináta rendszerből az egyik tér áll, a másik pedig $2\omega_0$ frekvenciával forog (a forgó rendszer forgási irányával ellenkező irányban). Mivel ez a komponens távol van az ω_0 rezonancia frekvenciától, ezért a magok spinjének rendszerére gyakorolt hatása szempontjából elhanyagolható. Tehát az álló rendszerben alkalmazott $B_{rf} = 2B_1 \cos \omega_0 t$ nagyságú rádiófrekvenciás tér a hatása alapján a forgó rendszerben megfelel az $x - y$ síkban forgó $B_1(t) = B_1 e^{i\omega t}$ mágneses térnek.

Az energia elvesztésének mechanizmusai

Ha a magspinek rendszerét az egyensúly megbontását követően magára hagyjuk, akkor idővel a rendszer visszaáll eredeti egyensúlyi állapotába. Ebben a folyamatban két alapjelenség szerepe a döntő. Az egyik ilyen folyamat a spinek egymás közötti kölcsönhatása. Ennek a folyamatnak az eredményeképpen a spinek egymás között energiát cserélnek, aminek eredményeképpen az $x - y$ síkban helyre áll az egyensúlynak megfelelő állapot, vagyis ha volt, akkor az $x - y$ síkban megszűnik a mágnesezettség. A magspinek közötti kölcsönhatás erős, ezért ez a folyamat zajlik gyorsabban. Eközben a magspinek várható értékének z tengelyhez viszonyított szöge nem változik, amiből

az következik, hogy az energia csak szétoszlik a spinrendszeren belül, de a spinek nem adnak át energiát a környezetnek.

A környezetet rácsnak nevezzük, akkor is, ha folyadékban történik a mérés. A spinrendszer és a rács kölcsönhatása gyengébb, ezért a spinek és a rács közötti energiaátadás lassúbb folyamat, de különböző mechanizmusok révén ez is bekövetkezik. Ilyenkor a spinrendszer eredő mágneszettségének z tengelyhez viszonyított szöge változik, tehát az egész rendszer energiája megváltozik.

Két időben elváló folyamat zajlik tehát. Az spinek egymás közötti kölcsönhatását jellemző időt *spin-spin relaxációs időnek* (T_2), a spinrendszer és a rács kölcsönhatására jellemző időt pedig *spin-rács relaxációs időnek* (T_1) nevezzük. Általában $T_2 \leq T_1$. Szilárd testekben T_1 nagyságrendje ms , T_2 nagyságrendje pedig $\leq 100 \mu s$).

Bloch-egyenlet

A mágneses momentum mozgásegyenletét korábban már levezettük (5.30 összefüggés). Ez az összefüggés azonban csak a környezettel nem kölcsönható mágneses momentumokra igaz. A környezettel rendelkező mágneses momentumok mozgását a környezet gátolja. Ezt a gátló (fékező) hatást Felix Bloch vette figyelembe, és 1946-ban közzétette a róla elnevezett fenomenologikus egyenletrendszer, amely az NMR módszer alapegyenletévé vált. Mint azt a relaxációs idők kapcsán már említettük, a reális anyagban a spinek egymással és a ráccsal kölcsönhatásban vannak. Bloch ezt a kölcsönhatást, a precessziós mozgást gátló „súrlódásként” építette be a mozgásegyenletbe. A spinrendszer fenomenologikus mozgásegyenlete a laboratóriumi koordináta rendszerben:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{M_z - M_o}{T_1} \quad (5.33)$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (5.34)$$

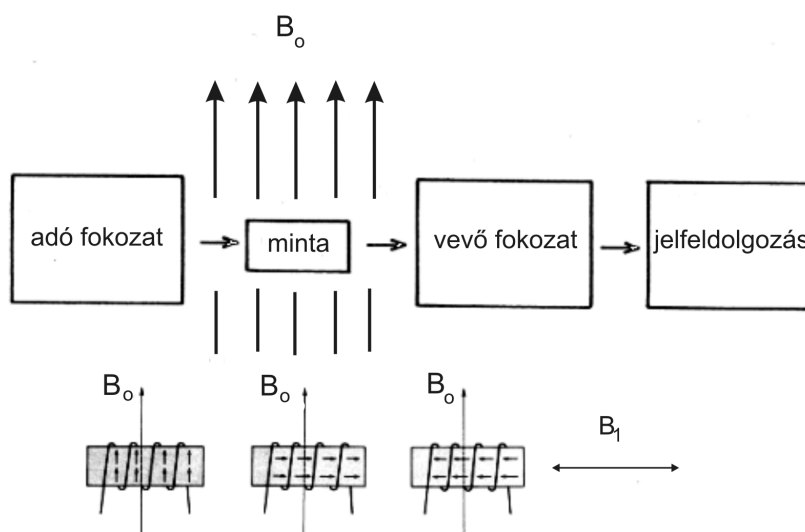
Bloch feltételezte, hogy a mozgást fékező hatás nagysága arányos az egyensúlyi értéktől való eltéréssel. Az egyenletek jobb oldalán negatív előjellel szerepelnek ezek a tagok. A z irányban az egyensúlyi érték M_o , míg az x és y irányokban az egyensúlyi érték nulla. Az arányossági tényezők $1/idő$ dimenziójúak, így a nevezőben lévő mennyiségeket könnyű azonosítani a T_1 spin-rács és a T_2 spin-spin relaxációs időekkel.

Láttuk, hogy a forgó rendszerben ugyanilyen alakú lesz a differenciálegyenlet, csak a mágneses tér helyébe az effektív mágneses tér kerül. Ahhoz, hogy lássuk, hogy az egyes kísérleti elrendezésekben milyen eredményt

várunk, meg kell oldani a Bloch-egyenleteket az adott kísérleti módszerre jellemző kezdeti feltételek figyelembe vételével.

5.9.4. A kísérletek elve

Az 5.56. ábrán az *NMR* kísérletek elvi elrendezése látható. A minta a több Tesla nagyságú állandó B_0 térben van. Az *NMR* jel intenzitása négyzetesen függ a mágneses tér nagyságától, az érzékenység fokozása érdekében érdemes tehát mennél nagyobb B_0 teret alkalmazni. Hagyományos mágnesekkel néhány Tesla nagyságú teret lehet előállítani. A korszerű *NMR* berendezésekben az állandó mágneses tér előállítása szupravezető mágnessel történik. Szupravezető mágnessel (15 – 20) *T* nagyságú teret is létre lehet hozni. Az ilyen nagyságrendű mágneses tér igen jelentős mágneses energiát tárol. A szupravezető állapot hirtelen megszűnése (kvencselés) komoly balesetet és jelentős kár okozhat. A manapság alkalmazott szupravezető kábelek azonban már lehetővé teszik a (15 – 20) *T* nagyságú terek létrehozását a kvencselés veszélye nélkül.



5.56. ábra. Az *NMR* berendezés elvi összeállítása

A minta körül helyezkedik el a B_1 rádiófrekvenciás teret létrehozó tekercs. A tekercs tengelye merőleges a B_0 tér irányára. A korszerű berendezésekben ugyanez a tekercs szolgál a minta mágnesezettségének mérésére is. Ez a megoldás a feldolgozó elektronikával szemben támaszt szigorú követelményeket. Az adó fokozat állítja elő a rádiófrekvenciás teret, beállítva annak nagyságát,

frekvenciáját és fázisát. A korszerű berendezésekben a jelfeldolgozást vezérlő egység a számítógép, ahol egyúttal az eredmények tárolása is megtörténik.



5.57. ábra. Az ELTE TTK szupravezető mágnesekkel működő 700 MHz-es NMR berendezése

A jó felbontás feltétele, hogy mindkét mágneses tér a lehető leghomogénebb legyen a minta teljes térfogatában. A minta térfogata általában cm^3 nagyságrendű. A jó felbontású méréshez az kell, hogy az ilyen nagyságú minta teljes térfogatában a maximális megengedett inhomogenitás ne haladja meg a 10^{-5} értéket.

Az 5.57. ábra az ELTE TTK korszerű, szupravezető mágnessel működő 700 MHz frekvenciájú NMR berendezését mutatja.

Az alkalmazott gerjesztő tér jellegétől függően az NMR spektroszkópiának két ága van.

Folytonos gerjesztés módszere

Az NMR mérések hagyományos módszere a folytonos gerjesztéses módszer. A módszer lényege az, hogy a rádiófrekvenciás B_1 tér viszonylag kis értékű ($B_1 \approx 10^{-7} T.$), az amplitúdója állandó, és a mérés során lassan változtatjuk a frekvenciájának nagyságát. Ha a változás elég lassú, akkor M követi B_{eff} irányát (adiabatikus módszer). A minta körül elhelyezett tekerccsel az $x - y$ síkban mérhető a gerjesztéssel fázisban lévő, valamint a gerjesztéshez képest 90° -os fázisban lévő mágnesezettség komponensek (diszperziós és abszorpciós görbe). A folytonos gerjesztés módszerének jelentősége egyre csökken, ma

már az NMR berendezések nagy része impulzus módszerrel működik. Ennek ellenére röviden megmutatjuk a folytonos gerjesztés módszerével kapható kísérleti eredmények alakját. A kísérletek eredményét a Bloch-egyenletek megoldása mutatja. Ha forgó koordináta rendszerben írjuk fel az 5.33 és az 5.34 egyenleteket, és az egyenletrendszer stacionárius megoldásait tekintjük, ami azt jelenti, hogy

$$\frac{dM_x}{dt} = \frac{dM_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0,$$

vagyis a mérés során mindig megvárjuk, amíg adott frekvencia mellett beáll a mágnesezettség egyensúlyi értéke, és a mérést ekkor végezzük el. Ilyen feltételek mellett a Bloch-egyenletek megoldása:

$$M_x = \frac{(\omega - \omega_o)\gamma B_1 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2} M_o,$$

$$M_y = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2} M_o,$$

$$M_z = \frac{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2} M_o.$$

A megoldások alakját mutatja grafikusán az 5.58. ábra. Ennél a módszerrel mérni csak M_x és M_y értékeit tudjuk, hiszen a mérőtekerccs az $x - y$ síkban fekszik.

A görbék elnevezései: M_x a diszperziós görbe, M_y pedig az abszorpció görbe. Az M_y csúcs helye $\omega_o = \gamma B_o$, ez a rezonancia frekvencia (Larmor-frekvencia) értéke.

Az álló rendszerben elhelyezett tekerccsben M_x és M_y rádiófrekvenciás váltakozó feszültségként jelentkeznek. A két jel egymáshoz képest 90° -kal el vannak tolvva. Fázis-érzékeny erősítő (lock-in) alkalmazásával M_x és M_y elkülöníthető és külön mérhető. A így mért jel burkoló görbéjének változása a forgó rendszerbeli eredmény.

Tehát az NMR mérések paraméterei: T_1 , T_2 és ω_o . Az M_y abszorpciós görbe Lorentz-görbe alakú, melynek Γ félértékszélessége:

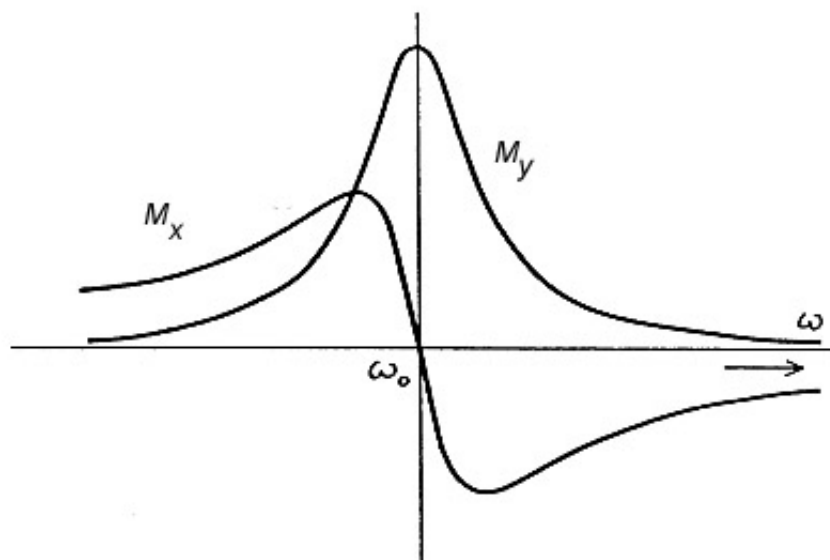
$$\Gamma = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}.$$

Határesetekben a félértékszélesség alakja:

a.) Gyenge B_1 tér esetén, ha $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ $\Delta\omega = \Gamma = \frac{2}{T_2}$.

b.) Erős B_1 tér esetén, ha $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ $\Delta\omega = \Gamma = 2\gamma B_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$. Ilyenkor a félérték szélesség függ a külső tér nagyságától is.

Látszik, hogy a folytonos hullám módszerrel ω_o egyszerűen mérhető, viszont a relaxációs idők mérése körülményes.



5.58. ábra. A Bloch-egyenletek megoldásainak grafikus alakja a folytonos hullám módszer esetén

Impulzus módszer (Fourier-transzformációs NMR)

A kezdetben egyensúlyban lévő spinrendszerre ω_0 rezonancia frekvenciájú x' irányú, impulzus alakú \mathbf{B}_1 teret alkalmazunk. A B_1 tér az impulzus módszer alkalmazása esetén sokkal nagyobb, mint a folytonos hullám módszerben: $B_1 \approx 10^{-3} T$.

Az effektív mágneses tér alakja, ahogyan azt már az (5.32) összefüggésben felírtuk:

$$\mathbf{B}_{eff} = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i}'.$$

Rezonancia ($\omega = \omega_0$) esetén, mint azt már korábban láttuk, az első tag nulla, tehát \mathbf{M} precesszálni kezd \mathbf{B}_1 körül $\omega_1 = \gamma B_1$ frekvenciával. Az elfordulás szöge: $\alpha = \tau \omega_1$, ha τ ideig hat az impulzus. Ilyen módon a $z - y'$ síkban tetszőleges szöggel elfordítható a mágnesezettség (lásd az 5.54. ábrát). Megfelelő ideig bekapcsolva a B_1 teret (rövid impulzust alkalmazva) pl. 90° -kal elfordítható a mágnesezettség iránya, majd magára hagyva a rendszert a relaxációs folyamatok vizsgálhatók.

Nézzük meg, hogy az impulzus alkalmazása után magára hagyott rendszer mozgását hogyan írja le a Bloch-egyenlet. A B_1 tér kikapcsolása után

a forgó rendszerben a z irányú komponens leíró 5.33. egyenlet jelentősen egyszerűsödik:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1}.$$

Integrálva a $t = 0$, $M_z = 0$ kezdeti feltétellel, megkapjuk, hogy a magára hagyott rendszer

$$M_z = M_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right\}. \quad (5.35)$$

exponenciális időfüggéssel tér vissza az egyensúlyi állapotba.

Hasonló módon az x és y irányú komponensek 5.34. egyenletei is megoldhatók, és azt kapjuk, hogy a tér kikapcsolása után exponenciális függvény írja le a visszatérést az egyensúlyi helyzetbe.

Az impulzus módszer gyakran használt NMR technika. A folytonos hullám és az impulzus módszer kapcsolata abban áll, hogy a rövid impulzus hatására gerjesztődik az egész spektrum. A válaszfüggvény tartalmazza a rendszer válaszát minden olyan frekvenciára, amelyet az impulzus tartalmaz. Tudjuk, hogy egy keskeny, nagy amplitúdójú impulzus hatása, hasonlatos a Dirac-delta függvényre, amely minden frekvenciát azonos amplitúdóval tartalmaz. (Az idő doménbeli Dirac-delta Fourier-transzformáltja a frekvencia doménben konstans függvény). Általánosan fogalmazva, az egyensúly kialakulásának nyomon követése során kapott $F(t)$ válaszfüggvény Fourier-transzformáltja megadja az $f(\omega)$ frekvenciaspektrumot (az exponenciális függvény Fourier-transzformáltja Lorentz-függvény). Ha csak a T_1 és T_2 relaxációs időkre vagyunk kíváncsiak, akkor azt, mint később látni fogjuk, az $F(t)$ függvények általában közvetlenül is szolgáltatják. A Fourier-transzformációs módszer fő előnye az, hogy rövid idejű mérés. A rövid mérési idő alatt általában jobban biztosítható a rendszer stabilitása, és ezzel jelentősen javítható a mérőrendszer felbontása.

Nagyságrendi becslések

Mielőtt rátérnénk a Fourier-transzformációs módszer részletesebb ismertetésére, végezzünk el néhány nagyságrendbeli becslést annak érdekében, hogy lássuk, a magok esetén milyen frekvenciájú gerjesztést kell alkalmazni, illetve, hogy az impulzus módszer során milyen hosszú idejű impulzusok használatosak. Érdekes a magok és az elektronok esetén alkalmazandó frekvenciák összevetése is. Az egyszerűség kedvéért a mag esetét a legegyszerűbb maggal modellezzük, azaz protonra végezzük a számolást. A számoláshoz felhasznált

állandók értékei: a Bohr-magneton, a mag-magneton és a Planck-állandó értékei rendre:

$$\mu_B \cong 10^3 \cdot 10^{-26} \frac{J}{T}, \quad \mu_n \cong 0,5 \cdot 10^{-26} \frac{J}{T}, \quad \hbar \cong 10^{-34} Js.$$

Az elektron és a proton giromágneses arányai, csak a nagyságrendeket figyelembe véve:

$$\gamma_{el} = \frac{\mu_B}{\hbar} \cong \frac{10^3 \cdot 10^{-26} 1}{10^{-34}} Ts = 10^{11} \frac{1}{Ts}, \quad \gamma_p \cong \frac{\mu_n}{\hbar} \cong \frac{0,5 \cdot 10^{-26} 1}{10^{-34}} Ts \cong 10^8 \frac{1}{Ts}.$$

Vegyük az állandó mágneses tér nagyságrendjét $B_0 \approx 1 T$, akkor az elektronok és protonok Larmor-frekvenciái:

$$\nu_{el} = \frac{\gamma_{el} B_0}{2\pi} \cong 10^{10} Hz = 10^4 MHz,$$

amely mikrohullámú frekvencia.

$$\nu_p = \frac{\gamma_p B_0}{2\pi} \cong 10^7 Hz = 10 MHz,$$

Ez pedig rádiófrekvencia (rf). A két frekvencia jelentős különbsége teszi lehetővé, hogy az elektron-spin rezonancia (ESR) és a mag mágneses rezonancia (NMR) egymástól elkülönülve vizsgálható.

Most megbecsüljük, hogy a B_1 tér hatására mekkora körfrekvenciával mozog a mágnesezettség, és kiszámoljuk azt, hogy mennyi ideig kell az impulzusnak hatnia ahhoz, hogy a mágnesezettség 90° -ot forduljon le.

Ha $B_1 \approx 10^{-3} T$, akkor

$$\omega_1 = \gamma_p B_1 = 10^8 \frac{1}{Ts} \cdot 10^{-3} T = 10^5 \frac{1}{s}$$

A gyakorlatban valóban a szokásos frekvencia értékek tartománya: $(10^4 - 10^6) \frac{1}{s}$.

Ha 90° -kal szeretnénk lefordítani a mágnesezettség vektorát, akkor $\alpha = \pi/2$, és ilyenkor \mathbf{M} -nek nem lesz z komponense:

$$\tau = \alpha \omega_1^{-1} = \frac{\pi}{2} 10^{-5} s \sim 10 \mu s.$$

A gyakorlatban szokásos értékek: $(1 - 100) \mu s$). Kétszer ilyen hosszú idejű impulzus π szögelfordulást eredményez, vagyis \mathbf{M} iránya $-z$ lesz.

A relaxációs idők mérése a Fourier-transzformációs módszerrel

A relaxációs idők mérésére különböző impulzus technikákat dolgoztak ki. Valamennyi esetben igaz, hogy

- A rf impulzus burkolója négyszög alakú (gyors fel- és lefutás),
- Az impulzus ideje $t_p \ll T_1, T_2$, vagyis az impulzus ideje alatti relaxáció elhanyagolható,
- Az impulzus kikapcsolása után mérjük a válasz rf jelet.

A T_2 spin-spin relaxációs idő mérése 90° impulzussal

A mérés úgy indul, hogy egy 90° -os impulzussal az $x - y$ síkba fordítjuk az M mágnesezettséget, ahogyan azt az 5.59. ábra a. és b. része mutatja.

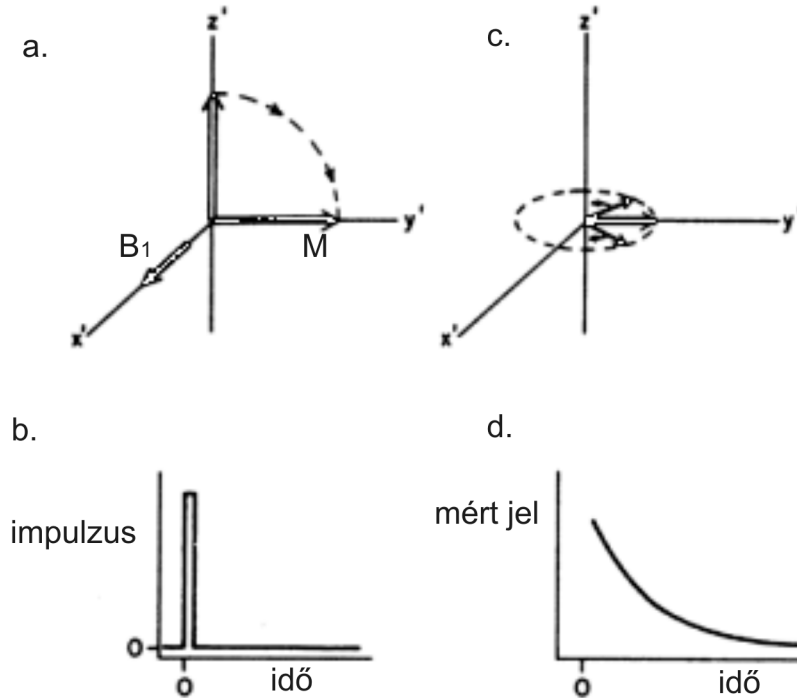
A forgó rendszerben az impulzus megszűnte után először a gyorsabb spin-spin relaxáció következtében exponenciálisan csökken a mágnesezettség az $x - y$ síkban Ezt látjuk az 5.59. ábra c. és d. részábráin. A d. ábrán mért lecsengő jel az álló tekercsben mért jel burkoló görbéje. Az álló tekercsben mérhető jel a rádiófrekvenciás rezonancia frekvenciával oszcillál. Az 5.60. ábrán a mérés folyamata alatt az álló tekercsben mérhető jelalakok látszanak. Kezdetben a négyszög burkolójú rádiófrekvenciás forgató impulzust, majd a magára hagyott szabadon lecsengő indukciós jelet (FID=free induction decay).

A lecsengő (szabad precessziós) jel lefutása exponenciális. Ezzel a módszerrel látszólag T_2 -t mérjük. Azonban a B_0 tér kis inhomogenitásai miatt a precessziós frekvencia kissé különbözik a minta különböző részein. Emiatt a minta egészében vannak gyorsabban és lassabban precesszáló spinek. A forgó rendszerből ez úgy látszik, hogy az átlaghoz képest vannak lemaradó, illetve előre siető spinek. Ez az $x - y$ síkban gyors lecsengésre vezet, hiszen a spin-spin kölcsönhatás nélkül is, a különböző precessziós frekvenciák miatt, rendezetlenné válik a spinrendszer. E jelenség miatt a fenti módszerrel a tényleges relaxációs időhöz képest kisebb időt mérünk, vagyis: $T_2^* < T_2$. Ezért ez nem pontos módszer T_2 mérésére.

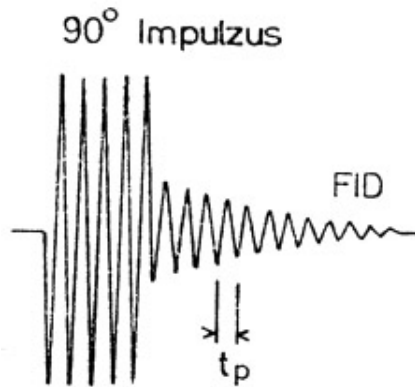
A T_1 spin-rács relaxációs idő mérése $90^\circ - 90^\circ$ impulzuspárral

Megmutatjuk, hogyan lehet megmérni a T_1 spin-rács relaxációs időt $90^\circ - 90^\circ$ impulzuspárral. Az alkalmazott módszer jól követhető az 5.61. ábrán. Az első 90° -os impulzus után a rendszer a korábban (lásd az (5.35) összefüggést) már leírt exponenciális időfüggéssel tér vissza egyensúlyi állapotába.

Az 5.61. b. ábra azt mutatja, hogy milyen jelet mérünk a detektáló tekercsben. Az impulzus után végbemegy a spin-spin relaxáció, és ezt követően az $x - y$ síkban mágnesezettség nem mérhető. Ugyanakkor közben

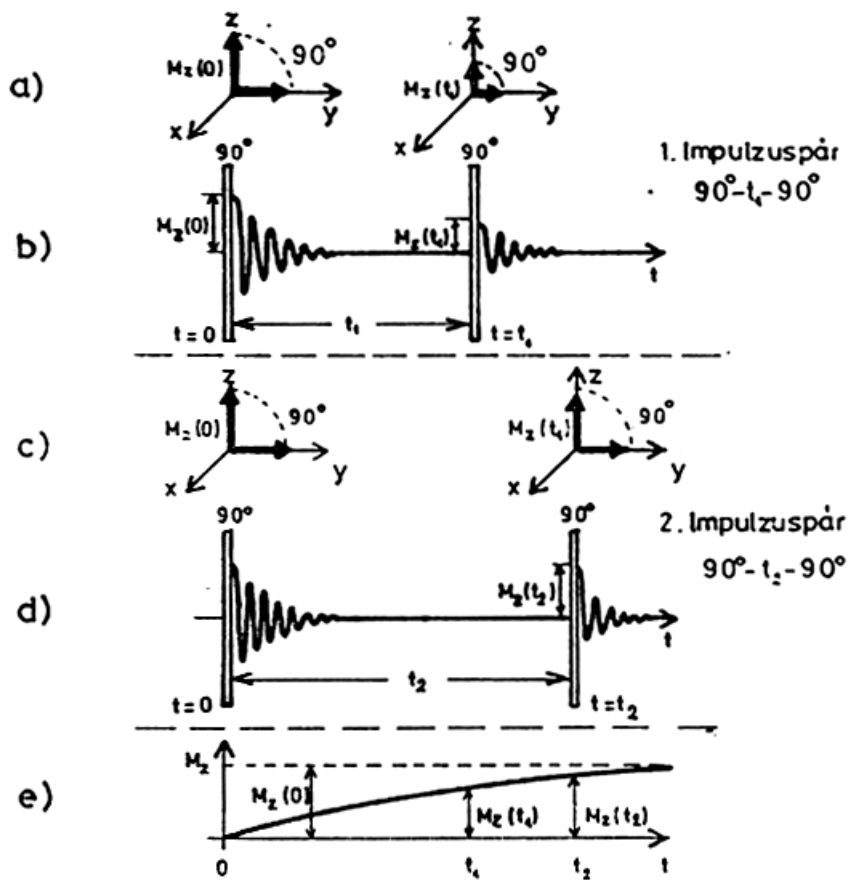


5.59. ábra. A T_2 relaxációs idő mérése 90° -os impulzussal



5.60. ábra. A T_2 relaxációs idő mérése közben a tekercsben mért jelalakok

kezd felépülni a mágneszettség z komponense. t_1 idő után még nem éri el az egyensúlyi helyzetét, mérni azonban a z irányban nem tudunk, ezért egy második 90° -os impulzussal a mágneszettséget leforgatjuk az $x - y$ síkba,



5.61. ábra. A T_1 spin-rács relaxációs idő mérése $90^\circ - 90^\circ$ impulzuspárral

ahol a leforgatás után a mérőtekerccsel megmérjük a nagyságát. Ez az adat adja az e. ábrán látható relaxációs görbe $M(t_1)$ pontját. Ha ezt követően megvárjuk az egyensúly beálltát, és a mérést megismételjük t_2 idővel, akkor a görbe egy másik pontját kapjuk meg. Többször ismételve az eljárást kirajzolódik a spin-rács relaxációt jellemző $M_z(t)$ görbe.

A T_1 spin-rács relaxációs idő mérése $180^\circ - 90^\circ$ impulzuspárral

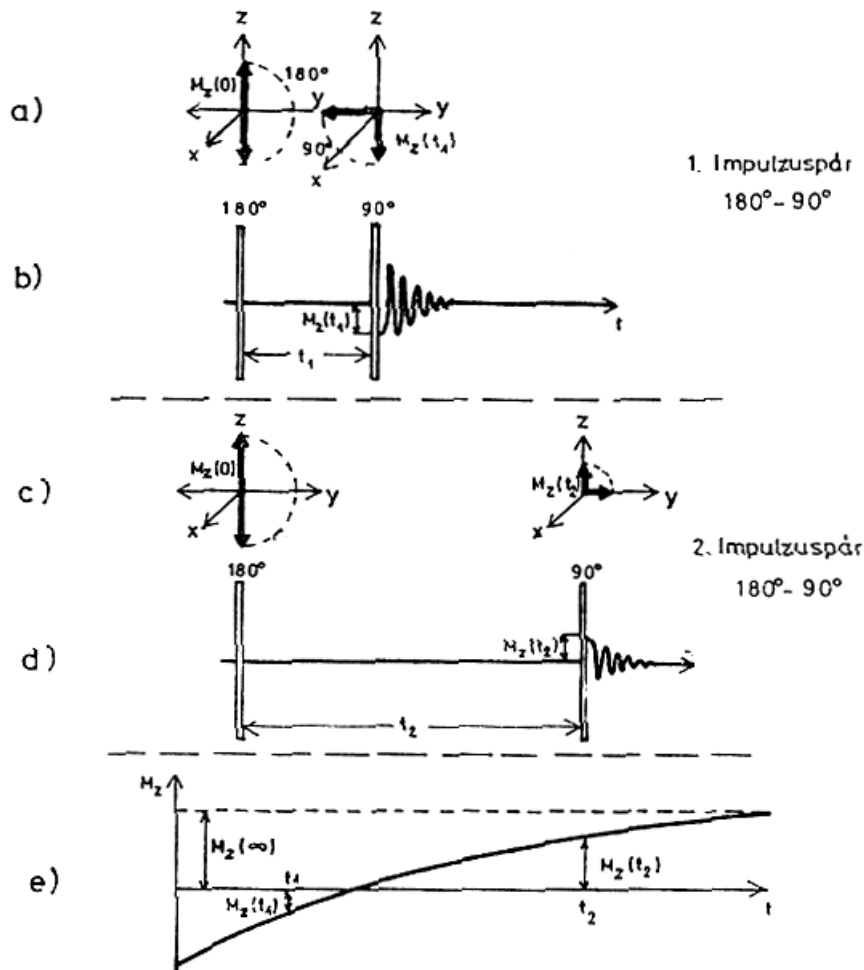
Elméletileg a 180° -os impulzust követően a Bloch-egyenletből megkapható a szabad precessziós jel időfüggése. Korábban láttuk már, hogy a forgó koordináta rendszerben ilyenkor a z komponensre a Bloch-egyenlet alakja:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1}.$$

Integrálva a $t = 0$, $M_z = -M_0$ kezdeti feltétellel a következő megoldást kapjuk:

$$M_z = M_0 \left\{ 1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right\}.$$

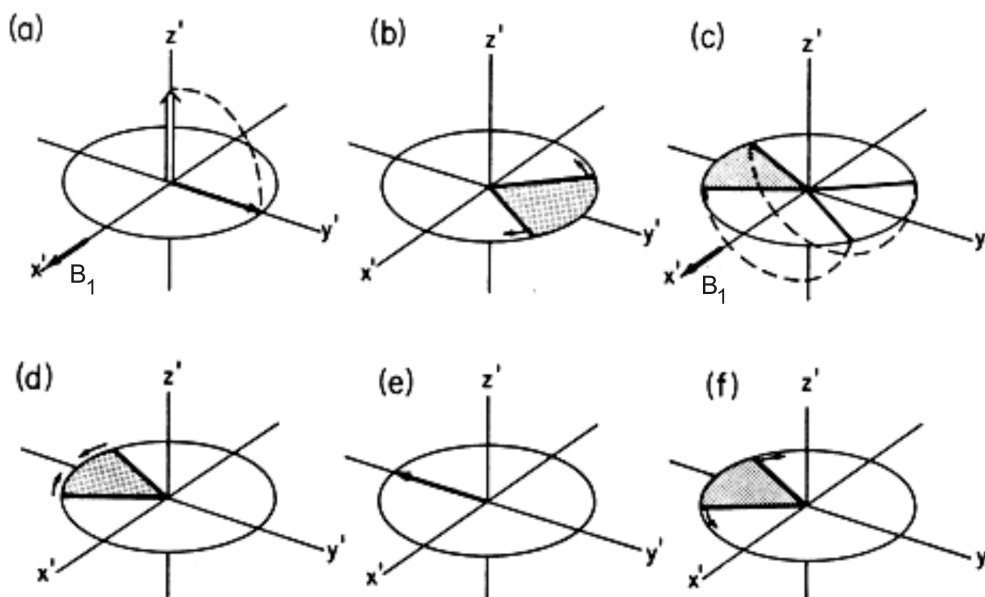
A mérés lépéseit és a mérhető jelek alakját mutatja az 5.62. ábra. Az első impulzus M_z -t megfordítja (5.62. a. ábra). Az $M_z = -M_0$ mágnesezettség relaxálni kezd az M_0 egyensúly felé. t_1 idő után, a második impulzust követően az y' tengely mentén $M(t_1)$ mérhető (5.62. b. ábra). Az egyensúly beállta után a mérés t_2 idővel ismételhető (5.62. c. és d. ábrák). Több mérés kirajzolja az $M(t)$ függvényt (5.62. e. ábra).



5.62. ábra. A T_1 spin-rács relaxációs idő mérése $180^\circ - 90^\circ$ impulzuspárral

A T_2 relaxációs idő mérése spin-echo módszerrel

Azt már láttuk, hogy egyszerű 90° -os impulzussal nem lehet jól megmérni a T_2 relaxációs időt. A mágneses tér inhomogenitásainak kiküszöbölésére dolgozták ki a spin-echo módszert. A módszer $90^\circ - t_1 - 180^\circ$ impulzuspárt alkalmaz. A módszer lépései 5.63. ábrán láthatók.



5.63. ábra. A T_2 relaxációs idő mérése spin-echo módszerrel

Az x' tengely mentén alkalmazott 90° impulzus a mágnesezettséget az y' tengely irányába forgatja (5.63. a. ábra).

A B_0 mágneses tér kis inhomogenitásai miatt a spinek precessziós frekvenciája kissé eltér az átlagos ω_0 értéktől. Ezért a forgó rendszerben egyesek sietnek, mások késnek (5.63. b. ábra).

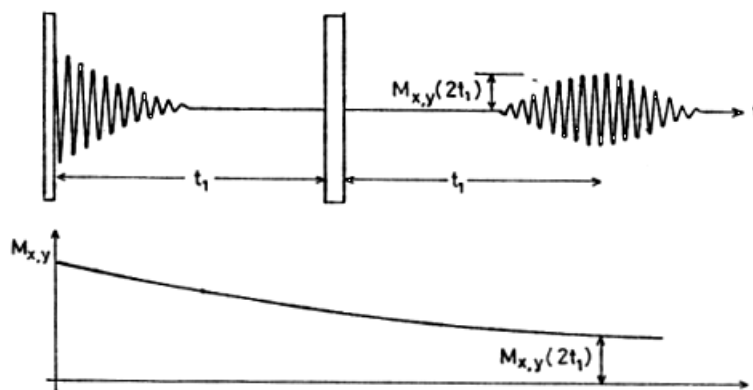
t_1 idő eltelte után az x' tengely mentén alkalmazott 180° -os impulzus x' tengely körüli 180° -os forgatást eredményez (5.63. c. ábra).

A spinek precessziós iránya csak B_0 -tól függ, tehát a 180° -os forgatás után a spinek forgási iránya nem változik (5.63. d. ábra). így a korábban távolodó spinek ismét egymás felé közelednek.

$2t_1$ idő eltelte után a spinek ismét egy irányba mutatnak (5.63. e. ábra). Ez az ún. spin-echo jel. Csak azok a spinek nem vesznek részt benne, amelyek a spin-spin kölcsönhatás miatt egészen más szögbe fordultak.

Az 5.64. a. ábra azt mutatja, hogy milyen jelek mérhetők a mérőtekercsben. t_1 idő után felépül a spin-echo jel, azt megmérve megkapjuk az $M_{x,y}$

görbe egy pontját (az 5.64. b. ábra).



5.64. ábra. A spin-echo módszer mért jelei és az eredmény görbe

Az egyensúly beállta után a mérést t_2 idővel ismételve az 5.64. b. ábra egy újabb pontját mérhetjük meg. Többször ismételve az eljárást az egész görbe kimérhető, és T_2 meghatározható.

Ez a módszer időigényes, hiszen minden mérés után meg kell várni az egyensúly beálltát.

Carr-Purcell-módszer

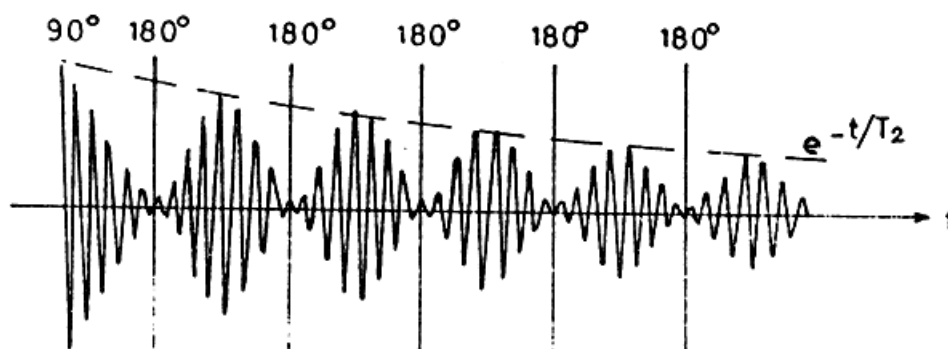
A Carr-Purcell-módszer a spin-echo módszer továbbfejlesztése annak érdekében, hogy gyorsabb legyen a mérés. A módszer azon alapszik, hogy a spin-echo jel kialakulását követően nem várja meg a rendszer egyensúlyának beálltát, hanem t_1 idő múlva ismét alkalmaz 180° -os forgató impulzust, ami után t_1 ideig várva, ismét kialakul a spin-echo jel, az exponenciálisan csökkenő jel nagyságnak megfelelően kisebb amplitúdóval. Többször ismételve a eljárást kimérhető az egész relaxációs görbe. A mérés $90^\circ - t_1 - 180^\circ - t_1 - \text{mérés} - t_1 - 180^\circ - t_1 - \text{mérés} - \dots$ impulzus sorozatát mutatja az 5.65. ábra.

Az így kialakított impulzus sorozattal gyorsabban megmérhető a T_2 relaxációs idő, mint az eredeti spin-echo módszerrel.

Az itt bemutatottakon kívül számos egyéb impulzussorozat típust dolgoztak ki T_1 és T_2 relaxációs idők mérésére.

5.9.5. Mérőberendezés

A folytonos gerjesztéses és az impulzus módszer csak látszólag igényel azonos berendezést. A nagy B_0 mágneses tér előállításához általában szupravezető



5.65. ábra. A Carr–Purcell-módszer impulzus sorozata

mágneset használnak. A mintatartót körülvevő tekercs az ω frekvenciájú B_1 gerjesztő tér létrehozásához generátor, előerősítő, vevő fokozat szükséges.

Mindazonáltal a kétféle módszer az elektronikával szemben rendkívül eltérő igényeket támaszt.

A folytonos gerjesztés esetén a rádiófrekvenciás tér kicsi: $B_1 \approx 10^{-7} T$ ($\approx 1 W$ teljesítmény). Nincsenek nagy feszültségek és gyors jelváltozások. A változások lassúak, és a fő szempont, hogy a minta-kört a maximális érzékenységre tervezzék.

Az impulzus üzemi *NMR* spektrométer követelményei:

1. Teljesítmény erősítő: $1-10 \mu s$ -os $100-1000 V$ rádiófrekvenciás impulzust kell kezeljen. Ennek burkolója négyyszög, melynek felfutási ideje kicsi az impulzus hosszához képest.

2. Az impulzus generátor rendkívül stabil időalappal kell rendelkezzen. Az időt nagy pontossággal kell állítani.

3. $B_1 \approx 10^{-3} T$, értéke tehát sokkal nagyobb, mint a folytonos módszer esetén. Fontos, hogy ez a mágneses tér homogén legyen a minta egész térfogatában.

4. Több kW teljesítményt kell a tekercsbe táplálni, amelynek gyorsan diszippálnia kell az impulzus megszűnte után.

5. A vevő elektronika holtideje kicsi kell legyen, hogy a gerjesztő impulzus megszűnte után $2-3 \mu s$ múlva, már működőképes legyen.

6. A minta-vevő csatolásnak jónak kell lennie, hogy maximális jel/zaj viszony alakuljon ki.

5.9.6. Alkalmazások

A belső mágneses tér hatásai

A különböző irányú komponensekkel rendelkező belső mágneses tér kismértékben megváltoztatja a \mathbf{B}_o teret és lehet \mathbf{B}_1 irányú komponense is. Ez a változás a rezonancia vonalak kismértékű, de mérhető eltolódását, felhasadását, szélességének megváltozását, a relaxációs idők jellegzetes változását idézik elő. A változások a magot körülvevő környezet, a „rács” hatásaként jelentkeznek, ezekből tehát a környezet jellegére, illetve változásaira következtethetünk.

Mindenekelőtt tekintsük át, hogy a belső mágneses térnek milyen forrásai lehetnek. Ha mágneses tér belső tér miatti megváltozását $\Delta\mathbf{B}$ -vel jelöljük, akkor ez a belső tér felbontható különböző forrású tagokra:

$$\Delta\mathbf{B} = \mathbf{B}_l + \mathbf{B}_L + \mathbf{B}_{id} + \mathbf{B}_s \quad (5.36)$$

Az 5.36 kifejezésben az egyes tagok jelentése a következő.

$-\mathbf{B}_l$ az atom saját elektronjainak pályamomentumától eredő mágneses tér a mag helyén. Külső tér nélkül ez a járulék nulla (quenching). Külső tér esetén azonban két ok miatt jelenik meg a belső tér:

a. A diamágneses járulékot a külső tér határára precesszióra kényszerített elektronok okozzák. A precesszió köráramnak felel meg, amelyhez mágneses momentum kapcsolódik. Ilyenkor a Lentz-törvény értelmében a kiváltó mágneses térrel ellenkező irányú tér indukálódik. A diamágneses hatás miatt fellépő mágnesezettség tehát mindig a külső térrel ellenkező irányú. A diamágneses belső tér járulék a *kémiai eltolódás* oka. Ez a hatás mindig bekövetkezik, csak sokszor az erősebb hatások elnyomják.

b. A paramágneses járulék akkor lép fel, amikor külső tér nélkül is volt a saját elektronok kompenzálatlan pályamomentumától eredő mágneses momentum, azonban az egyes atomok momentumai a véletlen irányítottság miatt kompenzálták egymást. A külső tér hatására azonban a mágneses momentumok a tér irányába rendeződnek, és ez a külső tér irányával megegyező irányú belső mágnesezettséget eredményez.

$-\mathbf{B}_L$ az un. *Lorenz-féle belső tér*, a magot körülvevő atommagok mágneses dipóltere. Nem mágneses anyagokban ez kicsi, de nem elhanyagolható ($\approx 10^{-4} T$). Szokásos elnevezés még: *direkt dipól-dipól kölcsönhatás*.

$-\mathbf{B}_{id}$ az un. *indirekt dipól-dipól kölcsönhatás*, amely a szomszédos magok között valósul meg a kötési elektronok spin-polarizációján keresztül közvetítve.

$-\mathbf{B}_s$ un. *Fermi-féle kontakt tér*. Fémekben ez a döntő járulék. A mag helyén el nem tűnő sűrűségű elektronok (s elektronok) kompenzálatlan spin-

jétől (vezetési elektronok) eredő mágneses járulék (s szimmetriájú állapot hiperfinom csatolása).

5.9.7. A rezonancia vonal eltolódása

A rezonancia frekvencia értékét a mag helyén lévő mágneses tér határozza meg. A külső mágneses térhez járul a belső mágneses tér, amely az $\omega_0 = \gamma B_o$ értéktől eltérő rezonancia értékeket okoz az $\omega = \gamma(B_o + \Delta B)$ összefüggés szerint.

Kémiai eltolódás

A *kémiai eltolódás* a kémiai és biológiai *NMR* vizsgálatok egyik leggyakrabban vizsgált jelensége, nem fémek anyagokon.

A jelenség a rezonancia vonal eltolódásaként jelentkezik, amelynek oka a B_l tér diamágneses járuléka a mag helyén. A diamágneses járulék a külső térrel arányos és azzal ellentétes irányú belső teret hoz létre a mag helyén, amit sokszor úgy szoktak kifejezni, hogy a saját elektronok okozta belső tér leárnyékolja a magot. Ezért a mag által a z irányban érzékelt mágneses tér:

$$B_{mag \text{ helyén}} = B_o - \sigma B_o,$$

ahol σ az árnyékolási (kémiai eltolódási) tényező.

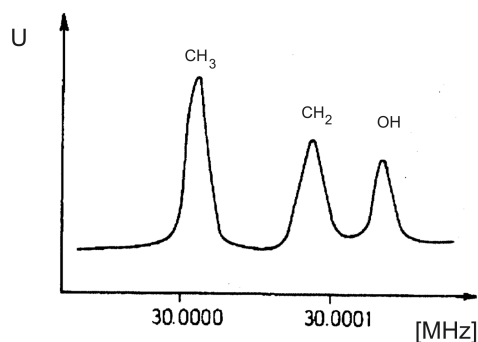
A kémiai eltolódási tényezővel kapcsolatban néhány megjegyzés kívánkozik.

- Általában σ két részből áll: $\sigma = \sigma_D - \sigma_P$, ahol σ_D a diamágneses járulék, amely mindig csökkenti a külső teret (Lenz-törvény); σ_P a paramágneses járulék, amely a térrel megegyező irányú. A paramágneses járulék, ha jelen van, akkor sokszor elfedi a kisebb diamágneses tag jelenlétét.
- A diamágneses anyagokban csak σ_D van jelen. A σ_D tenzor mennyiség.

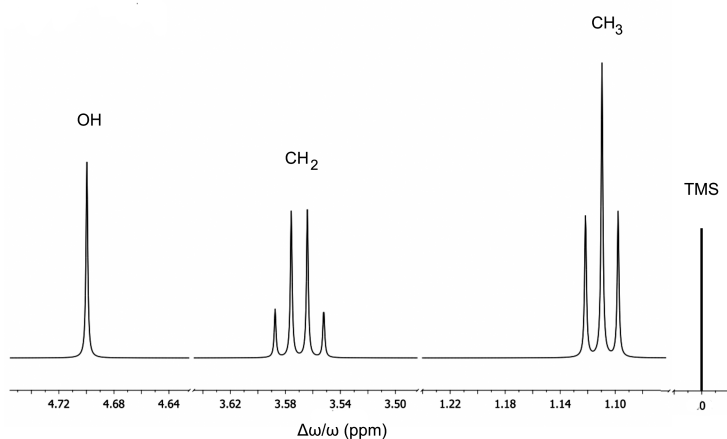
A kémiai eltolódási tényező által okozott eltolódás mértéke nagyságrendileg:

$$\Delta\omega/\omega \approx 10^{-5}.$$

A korszerű mérőrendszerek felbontása $\leq 10^{-7}$, tehát az eltolódás jól mérhető. Mivel a kémiai eltolódást a mag körül elhelyezkedő elektronok okozzák, ezért a jelenség érzékeny a molekulák szerkezetére, illetve a molekulán belül kialakuló kémiai kötésekre. Példaként az etilalkohol (CH_3CH_2OH) *proton NMR* spektrumát látjuk az 5.66. ábrán. A mérést kifelbontású folytonos gerjesztéses módszerrel végezték. Az egyes abszorpciós csúcsok a nem-ekvivalens



5.66. ábra. Az etilalkohol proton NMR spektruma folytonos gerjesztés módszerével mérve



5.67. ábra. Az etilalkohol NMR spektruma 500 MHz-es Fourier-transzformációs módszerrel mérve

proton pozíciókkal azonosíthatók. A csúcsok alatti területek aránya 3:2:1, az egyes kötésekben lévő hidrogén atomok számának megfelelően.

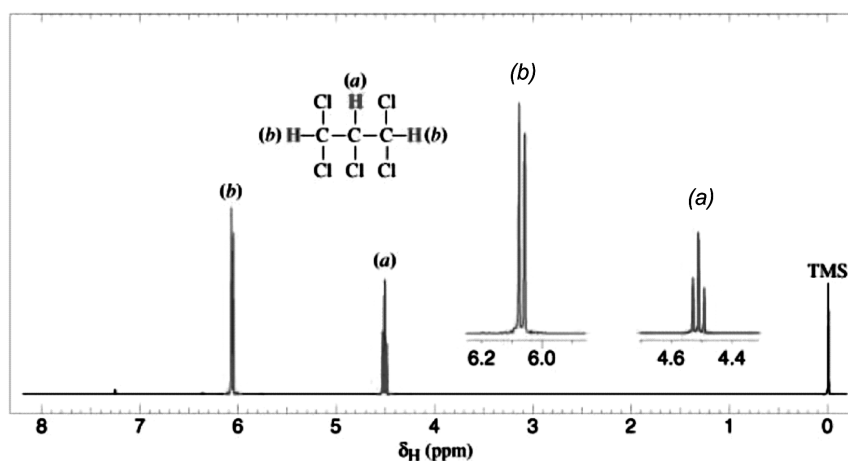
Folyadékokban, ahol a molekulák szabadon foroghatnak, átlagolt σ_D értéket mérünk. A csúcshelyeket általában nem a frekvencia függvényében szokták ábrázolni, hanem egy referencia anyaghoz viszonyított relatív csúceltolódást jelenítik meg. Proton (hidrogén) NMR esetén a szokásos referencia anyag a tetrametil-szilán ($Si(CH_3)_4$), amelynek szokásos jelölése: TMS. Az eltolódás léptéke az esetek többségében: ppm (parts per million), azaz 10^{-6} .

Az ilyen ábrázolás független az alkalmazott B_0 nagyságától.

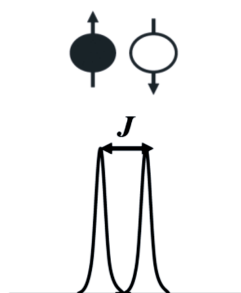
Ha nagyobb felbontású Fourier-transzformációs módszerrel mérjük meg az etilalkohol hidrogén NMR spektrumát, akkor azt tapasztaljuk, hogy a vonalak felhasadnak. Ezt mutatja az 5.67. ábra, amelyet 500 MHz frekvenciájú Fourier-transzformációs módszerrel mértek meg. Az ábra most a TMS-hez viszonyított csúcsetolódásokat mutatja ppm léptékben.

Mielőtt rátérnénk az etanol felhasadt spektrumának magyarázatára, tekintsünk egy egyszerűbb vegyületet, ahol a magyarázat is egyszerűbb. A pentaklórpropán ($C_3H_3Cl_5$) szerkezeti képlete és a Fourier-transzformációs proton NMR spektruma látható az 5.68. ábrán. A hidrogén vonalak felhasadását a szomszédos hidrogén magok hatása okozza. Ez a hatás a kötést létrehozó elektronok spin-polarizációján keresztül terjed (J-csatolás vagy skaláris csatolás). Ez az, amit a bevezetőben indirekt dipol-dipol kölcsönhatásnak nevezünk. A kötésekben keresztül terjedő hatás a kötések számával egyre gyengül. A gyakorlatban három kötésnél távolabbi kölcsönhatást már nem szoktak figyelembe venni.

A pentaklórpropán molekulában kétféle elhelyezkedésű hidrogén van. Az (b) pozícióban kétszer annyi atom van mint a (a) pozícióban, ezért az (b)-nak megfelelő vonal integrálja kétszer akkora. A (b) pozícióban lévő hidrogénnek egy hidrogén szomszédja van három kötéstávolságon belül (tudniillik az (a) pozícióban lévő). A szomszéd proton spinje kétféleképpen állhat. A kémiai eltolódást okozó árnyékoló teret az egyik helyzet erősíti, a másik helyzet ugyanannyival gyengíti. Ez az oka annak, hogy ilyenkor két közeli vonalat mérünk (lásd az 5.69. ábrát).



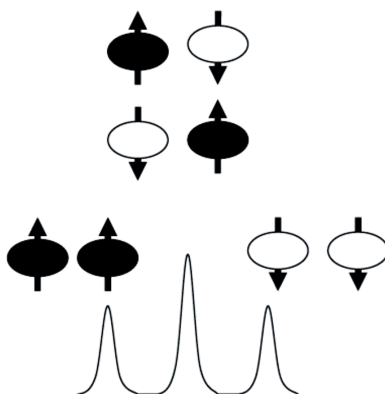
5.68. ábra. A pentaklórpropán nagyfelbontású Fourier-transzformációs módszerrel mért proton NMR spektruma



5.69. ábra. Egy szomszéd proton kétféle beállása

Az (a) pozícióban három-szomszéd távolságon belül két hidrogén helyezkedik el. Ezek mindegyike kétféle spin irányban állhat. Ennek megfelelően a lehetőségeket az 5.70. ábra mutatja. A három lehetőség miatt három vonalat mérünk. A középső vonal integrálja kétszer akkora, mint a szélső vonalaké, hiszen ennek megvalósulása kétszer akkora valószínűségű.

Általában igaz az, hogy feles spinű atomok esetén, mint amilyen a hidrogén, n szomszéd esetén a felhasadt vonalak száma $n + 1$. Ezt sokszor $n+1$ szabálynak is nevezik. Ha a mért mag spinje I , akkor a felhasadt vonalak száma $2In + 1$.



5.70. ábra. Egy szomszéd proton kétféle beállása

Fontos még azt tudni, hogy a szomszédos atomok felhasadást előidéző hatása mindig kölcsönös, tehát ha a B mag hatással van az A magra, akkor ez fordítva is igaz. Az azonos pozícióban lévő magok egymást nem hasítják fel, pontosabban gyakorolnak egymásra hatást, de az olyan, hogy vonalfelhasadásban nem nyilvánul meg.

Most már megérhetjük, hogy az etanol CH_3 atomcsoportjában lévő hid-

rogén magok egymásra vonalfelhasító hatással nincsenek. Ugyanakkor rendelkeznek 2 proton szomszédal, tehát a felhasadt vonalak száma 3 lesz. Hasonlóan, a CH_2 atomcsoport hidrogén magok nem ekvivalens szomszédainak száma 3, tehát a felhasadt vonalak száma 4. Az OH hidroxil csoport hidrogénja gyakran különösen viselkedik, aminek az az oka, hogy a különböző környezetekben más és más a hidrogén atom távolsága, ami nagy is lehet, mint a nagy tisztaságú metanolban. A nagy kötési távolság miatt ez a hidrogén mag nem érzékeli a szomszédos protonok hatását.

Knight-eltolódás fémekben

Fémekben is azt tapasztaljuk, hogy a rezonancia frekvencia értéke az $\omega = \gamma(B_o + \Delta B)$ összefüggés szerint eltér attól az értéktől, amit pusztán a külső B_o tér alkalmazása esetén várnánk. A fémekben is fellép a kémiai eltolódás, ugyanabból az okból, mint a nemfémes elemek esetében, azonban a tapasztalt effektus nagyságrendekkel nagyobb, tehát a kémia eltolódáson kívül kell lennie egy sokkal erősebb hatásnak. A fémekben a nagy eltolódási effektust a külső mágneses tér által polarizált vezetési elektronok dipóltere okozza. Korábban ezt a belső mágneses teret neveztük *Fermi-féle kontakt térnek*. Az eltolódási jelenség neve: *Knight-eltolódás*.

A Knight-eltolódás kísérleti meghatározása

A Knight-eltolódás jellemzésére a K paramétert használjuk, amelynek definíciója:

$$K = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}},$$

ahol ω_{ref} egy nemfémes referencia anyagon mért, ugyanazon izotópra vonatkozó rezonancia frekvencia érték. K nagysága általában:

$$K \approx (0,01 - 4) \%$$

A Knight-eltolódással kapcsolatos kísérleti tapasztalatok:

- azonos elem izotópjaira azonos K ,
- K tiszta fémekben mindig nagyobb, mint vegyületekben,
- K hőmérséklet-független,
- nehezebb elemek esetén K növekszik,
- alacsony s elektron koncentrációjú fémekben kicsi az effektus,
- K független B_o -értékétől.

Mindezek a tapasztalatok arra utalnak, amit már a téma bevezetőjében említettük, hogy a Knight-eltolódás a szabad elektronokkal kapcsolatos.

A Knight-eltolódás elméleti megközelítése

Az elektronspintól eredő szuszceptibilitás, χ_{Pauli} a Pauli-szuszeptibilitás, amely nem függ a hőmérséklettől:

$$\chi_{Pauli} = \mu_o \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F}, \quad (5.37)$$

ahol $T_F = E_F/k_B$, N az átlagos elektron sűrűség. A Fermi-energia környékén lévő vezetési elektronok járulnak hozzá az elektronspin szuszceptibilitáshoz. A Pauli-szuszeptibilitás hőmérséklettől független, szemben a kötési elektronok paramágneses szuszceptibilitásával, amely hőmérsékletfüggő (Curie-törvény), és kb. két nagyságrenddel nagyobb is, mint a Pauli-szuszeptibilitás.

Az elektronspin-polarizációtól eredő mágnesezettség:

$$M = N\gamma_{es} \langle S_z \rangle.$$

Mivel általában $M = \chi_{Pauli} \frac{B_o}{\mu_o}$, innen az elektron-spin z irányú várható értéke:

$$\langle S_z \rangle = \frac{\chi_{Pauli} B_o}{N\gamma_{es}\mu_o}. \quad (5.38)$$

Nekünk az elektronspin-polarizáció miatt a mag helyén kialakuló mágnesezettség értékére van szükségünk:

$$M(r=0) = |\Psi(0)|^2 \gamma_{es} \langle S_z \rangle$$

Itt $|\Psi(0)|^2$ az s szimmetriájú elektronok mag helyén vett sűrűsége.

A belső mágneses tér a mag helyén:

$$B_s = \frac{2}{3}\mu_o M(r=0) = \frac{2}{3}\mu_o |\Psi(0)|^2 \gamma_{es} \langle S_z \rangle$$

A $2/3$ tényező a gömb alak miatti demagnetizációs tényező. A kapott összefüggések segítségével K kifejezhető:

$$\begin{aligned} K &= \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} = \frac{\gamma_n(B_o + B_s) - \gamma_n B_o}{\gamma_n B_o} = \frac{\gamma_n B_s}{\gamma_n B_o} = \frac{\frac{2}{3}\mu_o |\Psi(0)|^2 \gamma_{es} \langle S_z \rangle}{B_o} = \\ &= \frac{2}{3} \chi_{Pauli} \frac{|\Psi(0)|^2}{N}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

A kapott kifejezés a kísérleti megfigyeléseket magyarázza. Az 5.39. összefüggésből látszik, hogy Knight-eltolódás mérésének jelentősége abban van, hogy kísérletileg vizsgálható a mag helyén vett elektronsűrűség, valamint a paramágneses spin-szuszeptibilitás.

Az átmeneti fémekben a páratlan spinű s, p, d, f szimmetriájú elektronok a kicserélődési kölcsönhatáson keresztül polarizálják a betöltött törzsbeli s héjakat (pl. Fe, Ni-ben a 3d elektronok). Innen egy $K_{törzs}(T)$ újabb eltolódási tag származik, amely már hőmérsékletfüggő.

A Knight-eltolódás a tiszta fémek, ötvözetek, szupravezetők vezetési elektronszerkezetének tanulmányozásában használható.

5.9.8. A fluktuáló terek hatása: relaxáció

Az eddigiekben tényként fogadtuk el azt, hogy az egyensúly megbontását követően a rendszer vissza tud térni a Boltzmann-eloszlás által meghatározott egyensúlyi állapotába. Nem beszéltünk azonban azokról a mechanizmusokról, amelyek a relaxációra vezetnek. Számos ilyen relaxációs mechanizmus létezik. Ezek tanulmányozása fontos információ forrása lehet a mérendő rendszer tulajdonságait illetően.

Korábban már láttuk, hogy pusztán a külső \mathbf{B}_o mágneses tér hatására a magspinek precessziós mozgást végeznek, de az energiájuk nem tud megváltozni. Ahhoz, hogy a spinrendszer energiáját meg tudjuk változtatni a \mathbf{B}_o -ra merőleges \mathbf{B}_1 mágneses teret kell alkalmazni, amelynek frekvenciája a spinek $\omega = \gamma B_o$ Larmor-frekvenciájának közelében van.

Amikor a külső \mathbf{B}_1 mágneses teret kikapcsoljuk, és a rendszert magára hagyjuk, a spinrendszer csak úgy tud visszatérni az egyensúlyi helyzetbe, ha a rendszeren belül léteznek olyan fluktuáló mágneses terek, amelyek \mathbf{B}_o -hoz képest megfelelő iránnyal rendelkeznek és a frekvenciájuk megegyezik a Larmor-frekvenciával. Ezek a fluktuáló mágneses terek teszik lehetővé a spin-spin és a spin-rács relaxációt, és teszik lehetővé a spinek adott hőmérséklethez tartozó Boltzmann-populációjának visszaalakulását. Attól függően, hogy mi idézi elő ezt a fluktuáló térkomponenst, különböző relaxációs mechanizmusokról beszélünk. Anélkül, hogy a részletekbe belemerülnénk, a teljesség igénye nélkül megemlítünk néhány olyan mechanizmust, amely fluktuáló teret hoz létre a mag helyén.

1. Dipól-dipól relaxáció. A direkt dipól-kölcsönhatás az egymás közelében lévő magok közötti mágneses dipól kölcsönhatás, amelynek nagysága (és iránya) a magok egymáshoz képesti mozgása következtében változik. Ha változás frekvenciája a Larmor-frekvencia közelében van, akkor ez a kölcsönhatás relaxációra vezet. A relaxációra vezető mozgás lehet például szilárd testekben a diffúziós mozgás.

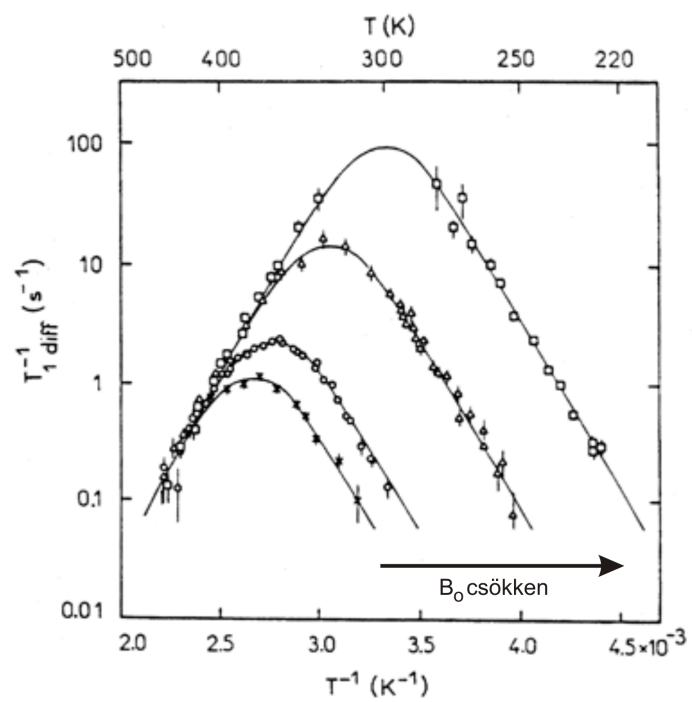
2. Spin rotációs relaxáció. Gyorsan forgó molekula (vagy molekula rész) elektronjai a töltés forgás következtében mágneses teret is keltenek. A molekula ütközések eredményeképpen a forgási frekvencia változik, aminek fluktuáló mágneses tér a következménye.

3. A kémiai eltolódás anizotrópiája. Miközben a molekula változtatja a külső mágneses térhez képesti orientációját a σ árnyékolási tényező tenzor anizotrópiája miatt változik a szomszédos mag helyén a J-csatolás következtében a mágneses tér. Megfelelő frekvencia esetén ez a fluktuáció relaxációra vezet.

4. Kvadrupol relaxáció. Ez a mechanizmus az $I > 1/2$ spinű magokra jellemző, amelyek rendelkeznek Q kvadrupólus momentummal (nem szimmetrikus mag-töltéseloszlással). A szomszédos atomoktól eredő elektromos térgradiens a mag helyén a magra forgatónyomatékokat gyakorol. A molekula mozgása során ez fluktuáló erőt gyakorol a magra, amely megfelelő frekvencia és elegendően nagy Q érték esetén (kvadrupólus csatolás) közvetve relaxációra vezet.

Látjuk, hogy a fluktuáció gyakorta a molekula, vagy atom forgásával, diffúziós mozgásával kapcsolatos. Minthogy a frekvencia kritikus, ezért a jelenség szempontjából nem közömbös a forgás vagy ugrás sebessége. Ez pedig, mint közismert, hőmérséklet függő. Ha tehát a relaxáció mozgáshoz kötött, akkor a mérés során erős hőmérsékletfüggés tapasztalható. A hőmérséklet változtatásával elérhető, hogy a mozgás frekvenciája megfeleljen a Larmor-frekvenciának, és ilyenkor maximális hatás, vagyis a legkisebb relaxációs idő mérhető.

A diffúzió okozta T_1 relaxációs idő változását mutatja az 5.71. ábra a hőmérséklet függvényében. A T_1 relaxációs időnek minimuma van a hőmérséklet függvényében (az ábrán a relaxációs idő reciprokát látjuk). Ennek oka, hogy a L_i öndiffúziója a hőmérséklettel gyorsan növekszik, és az ugrási frekvencia, a mondottaknak megfelelően, drasztikusan befolyásolja a relaxációt. Az ábra azt is mutatja, hogy a minimum eltolódik a \mathbf{B}_o külső tér változásának hatására.



5.71. ábra. Li fémbe Li öndiffúzió hatása a T_1 spin-rács relaxációs időre

5.10. Ionsugarakat felhasználó analitikai technikák

Az ionsugarakat felhasználó analitikai technikák közül itt azokat említjük, amelyek néhány MeV-től néhány 10 MeV-ig terjedő energiájú ionokat használnak. Ezek a technikák az alábbiak:

- Rutherford-visszaszórás (Rutherford backscattering=RBS).
- Ion csatornahatás (ion channelling).
- Rugalmasan kilökött atomok detektálása (elastic recoil detection=ERD)
- Proton indukált röntgen emisszió (proton induced X-ray emission=PIXE).
- Magreakció analízis (nuclear reaction analysis=NRA).

Ezen módszerek közül az alábbiakban az RBS, channeling és a PIXE módszerekről beszélünk részletesebben. Mielőtt azonban az egyes módszerekre rátérnénk a módszerek közös tulajdonságairól ejtsünk szót.

Az ionsugaras analízis a 20. század második felében vált elterjedt analitikai módszerré. Ionforrásként azokat a gyorsítókat használták ilyen célra, amelyek magfizikai célokra már nem használtak, mert a magfizikai vizsgálatokhoz már kis energiájú gyorsítóknak számítottak. Egy-egy gyorsító mellé általában a fenti technikákból többet is telepítenek.

A fentiekben említett módszerek közös előnyös tulajdonságai:

- Nagy mélységi felbontás (több μm).
- A mennyiségi jellemzés kémiai állapottól független.
- Nagy elem (izotóp) érzékenység.
- Nem roncsoló eljárások.

5.10.1. Kölcsönhatás a szilárd testtel

A több MeV energiával rendelkező ionok mélyen (több μm) behatolnak a szilárd testbe. Eközben kölcsönhatásba lépnek a szilárd test elektronjaival és az atommagokkal.

Az elektronokkal és a magokkal a kölcsönhatás lehet rugalmas és rugalmatlan. Itt a rugalmas kölcsönhatás alatt azt értjük, hogy az ion kezdeti mechanikai (kinetikus) energiája a kölcsönhatás (ütközés) során mechanikai

energia marad, az energia- és impulzusmegmaradás szabályai szerint megoszlik a kölcsönható partnerek között. A rugalmatlan kölcsönhatás pedig azt jelenti, hogy az ion kezdeti mechanikai energiája a kölcsönhatás eredményeképpen részben más energia fajtákká (például elektromágneses sugárzássá) alakul.

A néhány MeV energiával rendelkező ionok energiájuk nagy részét az elektronokkal történő rugalmas és rugalmatlan ütközés révén veszítik el. Ezt a folyamatot elektron fékezésnek is szokás nevezni, és elsősorban ennek nagysága szabja meg, hogy mekkora lesz az ion behatolási mélysége. A rugalmatlan ütközések eredményeképpen a minta elektronjai gerjesztődhetnek, ionizáció alakulhat ki, aminek következményeként fényemisszió, röntgen emisszió és szekunder elektron emisszió jöhet létre. Az emittált „termékek” spektroszkópiai analízisre felhasználhatók. Például a proton bombázó részecskék által kiváltott röntgen fotonok analízisét használja elemanalízisre a PIXE módszer.

A magokkal való kölcsönhatás a néhány MeV-es energiatartományban elsősorban Coulomb-kölcsönhatás. A Coulomb-kölcsönhatás is lehet rugalmas és rugalmatlan. A rugalmas kölcsönhatás eredményeképpen a benne résztvevő partnerek kinetikus energiát veszítenek illetve nyernek. Ezt az energiát megmérve, következtetni lehet a résztvevő elemek milyenségére. Ezen alapszik RBS és az ERD technika.

Nagyobb ionenergia esetén a bombázó ion már képes legyőzni az ún. Coulomb-gátat, vagyis a mag olyan közelségébe tud kerülni, ahol már kis hatótávolságú, de intenzív magerők hatnak. A magerők kölcsönhatásával létrejövő ütközések is lehetnek rugalmasak és rugalmatlanok. Ha rugalmas a kölcsönhatás, akkor még az RBS elemanalízisre fel tudja használni a kapott eredményeket. A rugalmatlan kölcsönhatás azt jelenti, hogy a mag gerjesztődik. Ez a rugalmatlan kölcsönhatás lehet olyan erős is, hogy magreakciót vált ki. A magreakció során keletkezett reakciótermékek analízise a magreakció analízis (NRA) módszereinek hatásköre.

Az energiaveszteség jellemzése

A bombázó részecske, miközben halad előre a szilárd testben, rugalmas és rugalmatlan elektron- és magütközések következtében veszít el kezdeti energiájából. Az energiacsökkenést a

$$S = -\frac{dE}{dx}$$

fékezési erővel szokás jellemezni, ahol x az ion megtett útja. S_e az elektronfékezési erő és S_n a magfékezési erő. A fékezési erő dimenziója: $[S] = \frac{eV}{nm}$, vagy $[S] = \frac{keV}{\mu m}$.

Mint azt korábban már említettük a MeV energiatartományban az elektronfékezés dominál. A fékezési erő függ az energiától. Értéke számos anyagra és energiatartományra táblázatokban megtalálható.

Fékezési hatáskeresztmetszet

Az energiaveszteség jellemzésére szokásos származtatott mennyiség a fékezési hatáskeresztmetszet:

$$\varepsilon = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx}. \quad (5.40)$$

Az (5.40) kifejezésben N a céltárgy anyagának atomsűrűsége (dimenziója $1/cm^3$). ε értéke egyaránt függ az iontól és a céltárgy anyagától. Szokásos egysége és nagyságrendje: $10^{15} eVcm^2$.

Ha nem egynemű anyagról van szó, hanem például két anyag keverékéről vagy vegyületéről, akkor a fékezési hatáskeresztmetszet értéke kiszámolható az egyszerű ún. Bragg-szabály segítségével. A Bragg-szabály az m, n atomarányú A és B vegyületre:

$$\varepsilon (A_m B_n) = m\varepsilon_A + n\varepsilon_B.$$

ε értékei szintén megtalálhatók táblázatokban, vagy a PC-ken is futtatható szabadon letölthető TRIM programban (TRIM=the Transport of Ions in Matter), amely egy Monte-Carlo-módszeren alapuló szimulációs program.

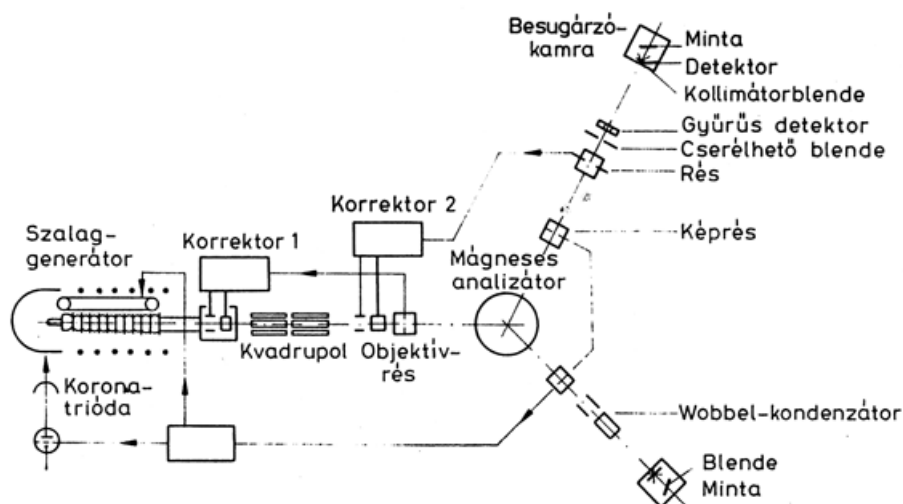
Energia kiszélesedés

A bombázó ion energiaveszteségével kapcsolatban még egy fontos jelenséget kell megemlítenünk. Ha kezdetben a bombázó ionnyaláb monoenergetikus volt, akkor is a céltárgyba való behatolás során, ahogy egyre beljebb halad a nyaláb, energiájának eloszlása kiszélesedik (straggling). A kiszélesedés oka az, hogy az ütközés statisztikus folyamat, és a nyalábnak nem mindegyik részecskéjére zajlik ugyanúgy. A nyaláb energiaeloszlásának kiszélesedése a mélységi felbontás fő korlátja.

5.10.2. Ionnyaláb forrás

Az analitikai alkalmazásokban ionforrásként elsősorban lineáris gyorsítók használatosak. Ilyen lineáris gyorsító vázlatát mutatja az 5.72. ábra. A forrás többnyire gáz-forrás. A gyorsított ionok egyszerűen töltött pozitív ionok. Mivel az ionenergia csak néhány MeV, ezért iongyorsításhoz többnyire Van

de Graff-generátoros gyorsítást alkalmaznak. Az egész rendszerben vákuum van (kb. 10^{-4} Pa), ami az energiaveszteségek és a gázcseppkéken való szóródás megakadályozása miatt fontos. Az ionvezető cső mentén elektrosztatikus korrektorokkal lehet a nyáláb irányát változtatni. A kvadrupólus mágnesek az ionnyaláb fókuszálására szolgálnak. A mágneses analízátor egy eltérítő mágnes, amely csak a megfelelő energiával rendelkező ionokat juttatja tovább az ionvezető csőbe. Ezért az eltérítő mágnes nemcsak a megfelelő csatornába irányítja a nyálábot, hanem a monokromatikusságot biztosító eszköz is. Az ionvezető cső mentén rések alakítják ki a szükségesnél nem nagyobb nyalábméretet. A gyorsítót működtető operátor munkáját segítik az ionvezető cső mentén elhelyezett detektorok, amelyekkel az adott helyen az ionáram nagyságát és nyalábban az ionok eloszlását lehet mérni.



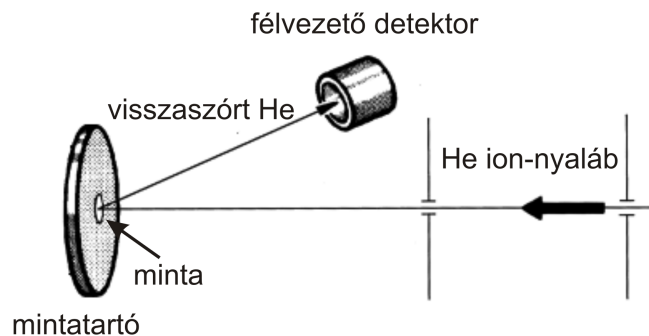
5.72. ábra. Ionanalitikai célokra használható gyorsító vázlat

5.10.3. Rutherford-visszaszórás (RBS)

Rutherford 1909-ben végezte nevezetes szórás kísérletét, amelynek célja az atom szerkezetének felderítése volt. Forrásként még nem használható gyorsítót, hiszen azokat csak évtizedekkel később fejlesztették ki, így a kísérlethez természetes izotópokból származó α részecskéket használt. Rutherford kísérlete az első bizonyítékát adta az atommag létezésének.

A mai visszaszóráson alapuló analitikai technikák célja nem atomfizikai, hanem inkább szilárdtestfizikai. A Rutherford-visszaszórásra (Rutherford

backscattering = RBS) általában 2 MeV energiájú He ionokat használnak. A kísérlet elvi elrendezését mutatja az 5.73. ábra.



5.73. ábra. A Rutherford-visszaszórás kísérleti elrendezése

Detektorként leggyakrabban félvezető detektort alkalmaznak. A félvezető detektor felbontása ebben az energiatartományban: $\Delta E \approx 12 \text{ keV}$. A detektor által szolgáltatott jel feldolgozása sokcsatornás analízátorral történik. A detektort a bejövő nyalábhoz képest $\approx 170^\circ$ -os szögben szokás elhelyezni, ennek okát a későbbiekben fogjuk látni.

5.10.4. Elméleti alapok

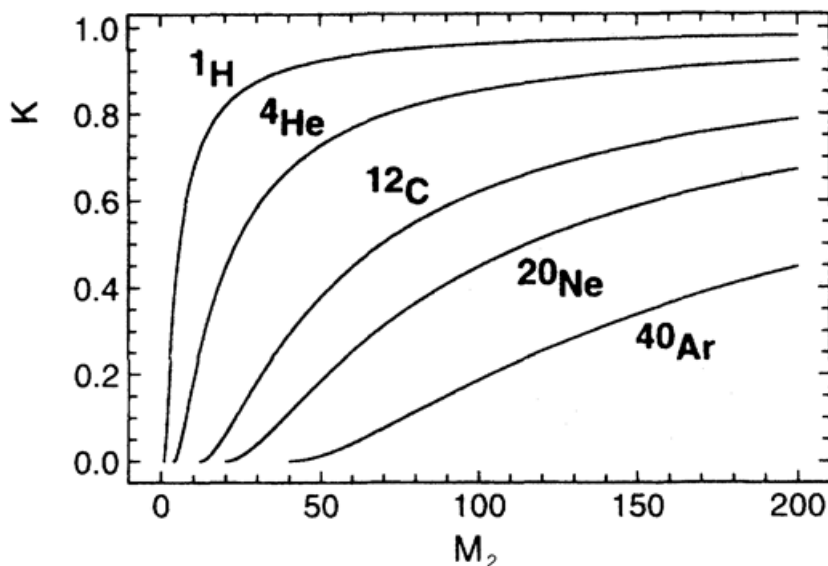
Az RBS alapfolyamata rugalmas Coulomb-kölcsönhatás (ütközés) a céltárgy atomjával. Első lépésként a céltárgy felületén elhelyezkedő atomokkal történő ütközést jellemezzük, hogy ne kelljen figyelembe venni a behatolással járó energiaveszteséget.

Bombázó részecske tömege M_1 , ütközés előtti energiája, E_o , az ütközés után pedig energiája E_1 .

A céltárgy egy atomjának tömege M_2 , energiája a rugalmas ütközést követően E_2 . Az RBS mérésekben általában $M_2 > M_1$, és az ütközés során $E_1 < E_o$.

Az ütközés során lejátszódó folyamatokat jellemző egyik fontos paraméter a K **kinematikai tényező**, amelynek alakja a laboratóriumi koordináta rendszerben:

$$K = \frac{E_1}{E_o} = \left\{ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right\}^2. \quad (5.41)$$



5.74. ábra. A kinematikai tényező függése M_2 -től

Az (5.41). kifejezésből látszik, hogy ha M_1 , θ rögzített és E_o ismert, akkor $K(E_1)$ mérésével M_2 meghatározható. Ez adja az elemanalízis lehetőségét.

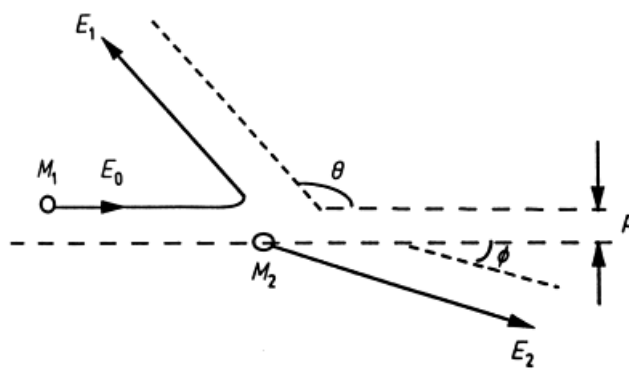
A mérés célja a minta anyagában lévő különböző M_2 tömegek azonosítása. Az RBS mérés tulajdonságait sok tekintetben a K függvény viselkedése szabja meg. A kinematikai tényező (5.41) definíciója alapján felírhatjuk, hogy

$$\Delta E_1 = \frac{dK}{dM_2} E_o \Delta M_2. \quad (5.42)$$

A $\Delta E_1(M_2)$ energia felbontást a dK/dM_2 derivált szabja meg. Megmutatható, hogy növekvő szöggel nő a derivált értéke, vagyis nagyobb szögek mellett az energiafelbontás nagyobb. Ez az oka annak, hogy a detektort általában $\theta = 170^\circ$ -os szögben helyezik el. Ugyanakkor a dK/dM_2 derivált értéke növekvő M_2 érték mellett csökken, ami azt jelenti, hogy nagyobb M_2 tömegek esetén csökken a mérés energiafelbontása.

Az 5.74. ábrán He esetén látjuk ezt a tendenciát. Az ábrán az is látszik, hogy nehezebb ionok alkalmazása esetén rögzített M_2 környezetében a dK/dM_2 derivált értéke nagyobb, mint He -ra.

A mérés tulajdonságait meghatározó másik fontos paraméter a σ_R **szórási hatáskeresztmetszet**. Ez Coulomb-kölcsönhatás esetén Rutherford-hatáskeresztmetszet, amelynek alakja visszaszórás esetén:



5.75. ábra. A Rutherford-visszaszórás elemi folyamata az atomok rugalmas ütközése

$$\left(\frac{d\sigma_R}{d\Omega}\right)_{E_o, \theta} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_o}\right)^2 f(\theta, M_1, M_2), \quad (5.43)$$

ahol Z_1, Z_2 az bombázó ion és a céltárgy atomjának rendszáma.

A hatáskeresztmetszettől függ a detektorba jutó visszaszór ionok hozama. A szokásos RBS vizsgálatok 2 MeV energiájú He ionokkal vagy $1-2 \text{ MeV}$ energiájú protonnal végzik. Nehezebb bombázó ionokkal nagyobb felbontás érhető el (de kisebb behatolás). Kiseb E_o nagyobb érzékenységre vezet (több ion szóródik θ irányba), de az (5.42) kifejezésből következik, hogy csökken a ΔE_1 felbontóképesség.

Megjegyzés a szórási hatáskeresztmetszettel kapcsolatban

A σ hatáskeresztmetszet megadja a szórócentrum effektív felületét, amelyről szóródik a bombázó részecske. Tehát, ha a minta felülete F , és a felület alatt n^* a szórócentrumok száma, akkor annak valószínűsége, hogy egy részecske szóródik a felületen a geometriai valószínűség alapján:

$$W = \frac{n^* \sigma}{F}.$$

Q bombázó intenzitás esetén az Y szórt intenzitás:

$$Y = QW = Q \frac{n^* \sigma}{F}.$$

Az Ω térszög szerint deriválva és kifejezve a differenciális szórási hatáskeresztmetszetet:

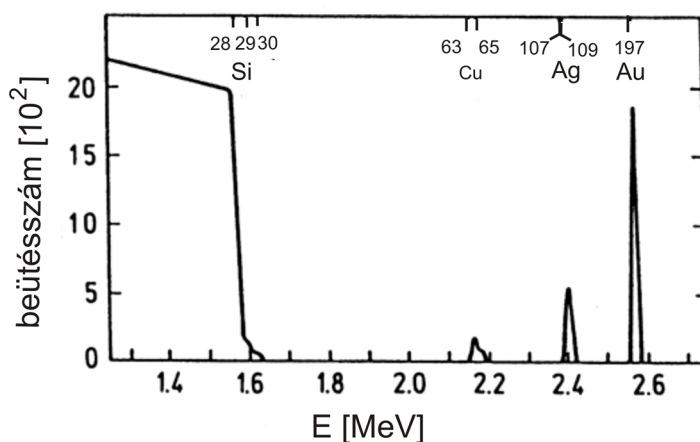
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{F}{Qn^*} \frac{dY}{d\Omega}. \quad (5.44)$$

Az n^*/F értéket felületi sűrűségnek szokták nevezni. A differenciális szórási hatáskeresztmetszet tehát megadja rögzített szögre az egységnyi bombázó intenzitás és egységnyi felületi sűrűség esetén az egységnyi térszögbe szórt részecskék egységnyi idő alatt mért számát (intenzitását).

A differenciális szórási hatáskeresztmetszet dimenziója: *felület/térszög*. Mértékegysége $1 \text{ barn/sr} = 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{sr}$.

5.10.5. Elemek azonosítása

Legyen egy olyan mintánk, amely *Si* hordozón *Cu*, *Ag*, *Au* egyatomos párolgatott rétegeket tartalmaz. A vékony rétegekben nem kell figyelembe venni, hogy a behatolás miatt csökken az ionnyaláb energiája. Ilyen mintán mért RBS spektrumot látunk az 5.76. ábrán.



5.76. ábra. Szilícium hordozón egyatomos *Cu*, *Ag*, és *Au* rétegek RBS spektruma

Ha θ_1 , M_1 , E_0 ismert, akkor $K(E_1)$ mérésével M_2 meghatározható. A klasszikus RBS tulajdonsága, hogy növekvő M_2 tömeggel csökken a felbontás, azaz nehezebb elemekre $\frac{dK}{dM_2}$ csökkenése miatt a spektrum csúcsai egyre közelebb vannak egymáshoz. A csúcsok távolságát az (5.42). kifejezés adja meg. Az egyes elemekre jellemző csúcsok szétválása nagyobb kell legyen, mint a rendszer energiafelbontó képessége.

Az energia felbontó képesség a következő tényezőktől függ:

- detektor felbontóképesség,
- ionnyaláb energia szélessége,
- stragglings.

Az 5.76. ábrán látható példa kapcsán végezzünk számolást az egyes elemek felbonthatóságára. A mérés során az paraméterek a következők voltak. A detektor elhelyezkedését jellemző szög: $\theta = 170^\circ$; a félvezető detektor felbontása: $\delta E = 12,5 \text{ keV}$; a He ionok energiája $E_o = 2,8 \text{ MeV}$. A K értékek táblázatból vehetők.

Végezzünk példaszámolást nehezebb elemekre. Például Au és W esetén:

$$\Delta K (Au_{197}^{79}, W_{184}^{74}) = 0,0058 \Rightarrow \Delta E_1 = 11,6 \text{ keV}.$$

Azt látjuk, hogy a ΔE_1 energia szétválás kisebb, mint a detektor felbontása, ezért az arany és a volfrám csúcs ebben a mérésben nem válik szét, vagyis ezek az elemek nem megkülönböztethetők.

Ha szilícium izotópokra végezzük el a számolást akkor a következőt kapjuk:

$$\Delta K (Si^{28}, Si^{29}) = 0,0114 \Rightarrow \Delta E_1 = 22,8 \text{ keV}.$$

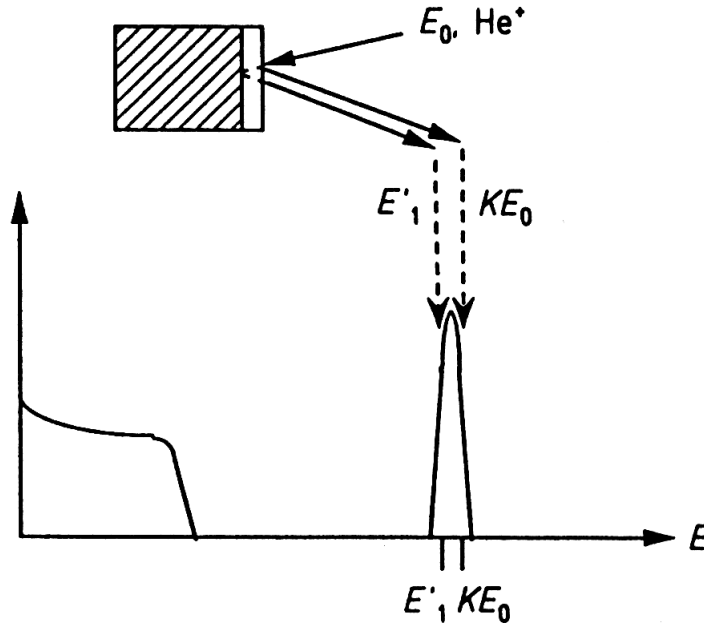
Látjuk, hogy a két Si izotópra kapott ΔE_1 energia különbség nagyobb, mint a detektor felbontása, ez a két izotóp tehát megkülönböztethető a spektrumban.

A felbontás növelésének lehetőségei:

- A felbontás $(\frac{dK}{dM_2})\theta$ -val nő, de 180° -ra a detektor nem tehető, hiszen onnan érkeznek az ionok.
- E_o a gyorsító által megszabott határok között növelhető és ezzel növekszik a csúcsok ΔE szétválása. Ugyanakkor (5.43) hatáskeresztmetszet alakjából látszik, hogy σ csökken, vagyis csökken az érzékenység. Egyúttal növekszik a magreakciók valószínűsége.
- A Si detektor hűtésével javul a detektor felbontása, de a javulás nem jelentős ($\Delta E = 10 \text{ keV}$).
- Más detektor alkalmazása, pl. mágneses spektrométer, vagy repülési idő módszer ($\delta E = (1 - 2) \text{ keV}$).
- Nehezebb ionok alkalmazása (költségesebb), hiszen $\frac{dK}{dM_2}$ nő ha M_1 nő.

5.10.6. Vastagságmérés

Ha A atomokból álló d vastagságú réteget helyezünk el a B könnyebb atomokból álló hordozón, akkor erről a mintáról az 5.77. ábrán látható RBS spektrumot mérjük.

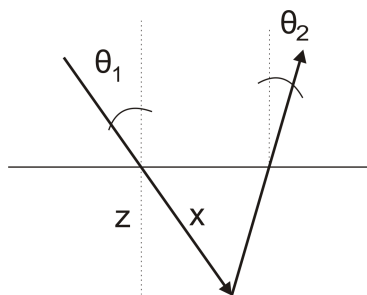


5.77. ábra. Könnyebb atomokból (B) álló hordozón nehezebb atomokból (A) álló réteg RBS spektruma

Kedvező esetben az A és B -től származó jel szétválik (a tömegek különbözősége miatt). Kövessük nyomon számítással, hogy mi történik a behatolás során! A d réteg külső felületéről $E_1 = K_A E_o$ energiájú ionokat kapunk. A belső felületről érkező ionok energiája: $E'_1 = K_A(E_o - \Delta E_{be}) - \Delta E_{ki}$, ahol ($E'_1 < E_1$) és a ΔE energia változások a fékezés miatt jönnek létre. A két érték között folytonos a spektrum. A két élhez tartozó energia különbsége:

$$\Delta E = E_1 - E'_1 = KN \int_0^d \varepsilon \frac{dz}{\cos \theta_1} + N \int_0^d \varepsilon \frac{dz}{\cos \theta_2} \quad (5.45)$$

θ_1 és θ_2 a minta felület normálisával bezárt szög be- és kilépéskor, ahogy azt 5.78. ábrán láthatjuk. Az x a ténylegesen megtett út, z pedig a hozzá tartozó mélység.

5.78. ábra. A behatoló és a visszaszórt ion szöge és z mélysége

Mivel ε az energiának (tehát a mélységnek is) lassan változó függvénye, ezért a gyakorlatban sokszor átlagértékekkel számolnak. Ha ε_{be} értékét a belépési E_o energián vesszük, míg az ε_{ki} értéket az ütközés utáni $E_1^* = K_A(E_o - \Delta E_{be})$ energián, akkor az ε értékek állandók és az integrálból kiemelhetők:

$$\Delta E = E_1 - E_1' = \left(K \varepsilon_{be} \frac{1}{\cos \theta_1} + \varepsilon_{ki} \frac{1}{\cos \theta_2} \right) N \int_0^d dz. \quad (5.46)$$

A zárójelben lévő kifejezés az átlagos fékezési hatáskeresztmetszet:

$$[\varepsilon] = \left[K \varepsilon_{be} \frac{1}{\cos \theta_1} + \varepsilon_{ki} \frac{1}{\cos \theta_2} \right]. \quad (5.47)$$

Ezzel kifejezve az energiaveszteséget, egyszerű alakhoz jutunk:

$$\Delta E = [\varepsilon] N \Delta z. \quad (5.48)$$

Tehát a csúcs ΔE szélességéből a Δz rétegvastagság kiszámolható:

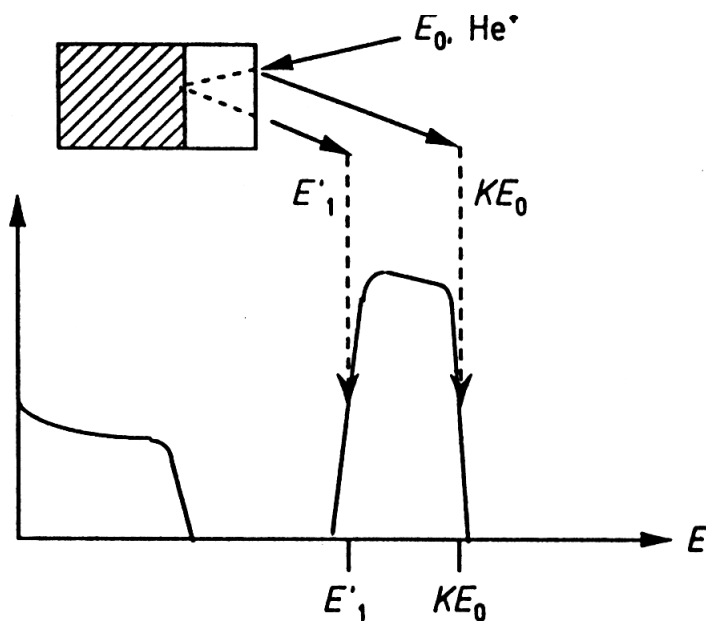
$$\Delta z = \frac{\Delta E}{[\varepsilon] N}. \quad (5.49)$$

Ha a réteg vastagabb, akkor az 5.79. ábrán láthatóan a B atomokból álló réteghez tartozó csúcs szélesebb lesz.

A jellemző mélységi felbontás Si detektor esetén: $(20 - 30) \text{ nm}$. Sűrűdő beesés esetén ez fokozható, hiszen nő a mintában megtett út, tehát nő ΔE .

5.10.7. Az összetétel vizsgálata

Azonos A atomokból álló céltárgy esetén a szórt ionok ΔY száma a Δe szélességű energia-csatornába az (5.50) összefüggéssel adható meg:



5.79. ábra. Könnyebb atomokból (B) álló hordozón nehezebb atomokból (A) álló vastagabb réteg RBS spektruma

$$\Delta Y_A = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{E_o, \Theta} \Delta \Omega Q n_A, \quad (5.50)$$

A kifejezés a hatáskeresztmetszet (5.44) definíciójából következik. Az (5.50)-ben $\Delta \Omega$ a detektor térszöge, Q a beeső ionok száma, n_A a Δe energiafelbontáshoz tartozó Δz vastagságú rétegben a felületi atomsűrűség. Δe a sokcsatornás analízátor csatornaszélessége. Továbbá

$$n_A = N_A \Delta z, \quad (5.51)$$

valamint az (5.49) összefüggésből

$$\Delta z = \frac{\Delta e}{[\varepsilon] N_A}.$$

Innen például az 5.79. ábrán bemutatott spektrum jobboldali, $E = KE_o$ energiához tartozó élének magassága:

$$\Delta Y_A = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{E_o, \Theta} \Delta \Omega Q \frac{\Delta e}{[\varepsilon]}.$$

A következőkben több elemből álló homogén vegyület vagy keverék mintára általánosítjuk a sokcsatornás analizátor egy csatornájába kapható ΔY hozamra vonatkozó számolást. Az azonos atomoknál követett gondolatmenetet felhasználva kiszámoljuk az A és B atomból álló minta esetén a különböző atomokról szórt ionok arányát. A követendő gondolatmenetben azonban figyelembe kell venni, hogy a fékeződést az egész minta N_{AB} atomsűrűsége határozza meg, viszont az ütközés és visszaszórás vagy az A vagy a B atomról történik, tehát ilyenkor (az 5.51) kifejezésbe vagy N_A -t vagy N_B -t kell beírunk. Tehát az A atomokról történő szórás esetén:

$$\Delta Y_A = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{E_o, \theta} \Delta\Omega Q \frac{N_A}{N_{AB}} \frac{\Delta e}{[\varepsilon_A^{AB}]}, \quad (5.52)$$

hiszen most

$$\Delta z = \frac{\Delta e}{[\varepsilon] N_{AB}}.$$

és

$$[\varepsilon_A^{AB}] = \left[K_A \varepsilon_{be}^{AB} \frac{1}{\cos \theta_1} + \varepsilon_{ki,A}^{AB} \frac{1}{\cos \theta_2} \right], \quad (5.53)$$

Az $[\varepsilon_A^{AB}]$ jelölés azért fontos, mert sem K_A , sem pedig kifelé jövet $[\varepsilon_{ki,A}^{AB}]$ értékének kiszámításánál nem közömbös hogy melyik atomon történt a szóródás, és az ütközés után mekkora az ion energiája.

Hasonló kifejezés írható fel ΔY_B -re:

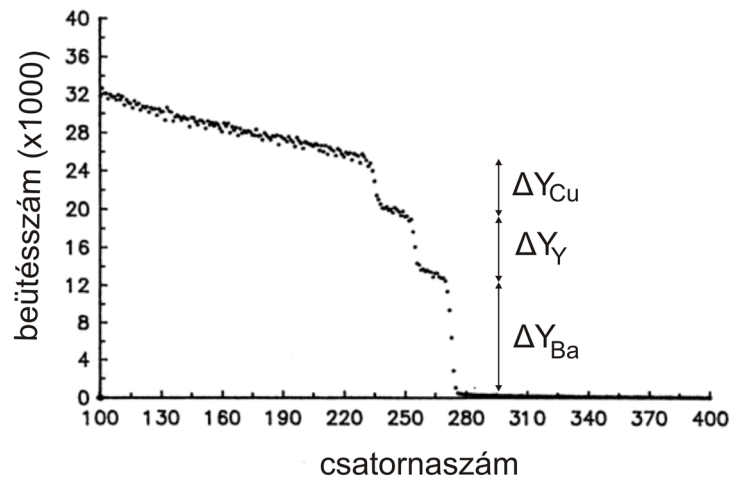
$$\Delta Y_B = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{E_o, \theta} \Delta\Omega Q \frac{N_B}{N_{AB}} \frac{\Delta e}{[\varepsilon_B^{AB}]}, \quad (5.54)$$

Mivel az A és B atomok tömege különbözik, ezért a hozzájuk tartozó spektrumkomponensek a nagyenergiájú részen szétválnak, és ezért „lépcsőket” látunk a spektrumban. A lépcsőmagasságok aránya az A és B atomokról történő visszaszórás maximális energiákhoz tartozó hozamok aránya. A hozamok arányára (5.52) és (5.54) kifejezések hányadosából, az egyszerűsítések után, a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{\Delta Y_A}{\Delta Y_B} = \frac{\left(\frac{d\sigma_A}{d\Omega} \right)_{E_o, \theta} N_A [\varepsilon_B^{AB}]}{\left(\frac{d\sigma_B}{d\Omega} \right)_{E_o, \theta} N_B [\varepsilon_A^{AB}]},$$

vagyis az atomsűrűség-arányok meghatározhatók a lépcsőmagasságok mérésével. A kifejezés csak akkor használható, ha homogén a mintában az A és B atomok eloszlása.

Példaként nézzük meg az $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ magashőmérsékletű szupravezető RBS spektrumából számítható elemarányokat. A spektrum az 5.80. ábrán látható. Az ábrára rárajzoltuk a lépcsők nagyságát is. A mérés eredményeként adódó arányok:



5.80. ábra. $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ magashőmérsékletű szupravezető RBS spektruma

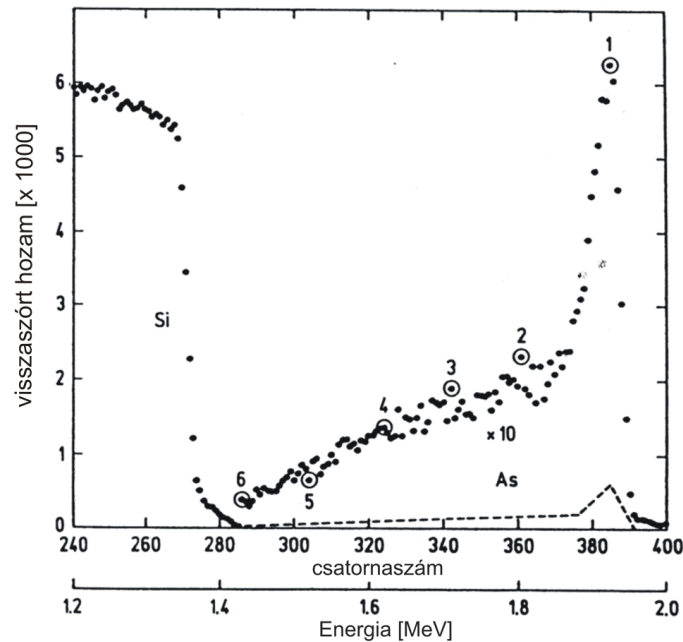
$$\frac{N_{Ba}}{N_Y} = 1,86,$$

$$\frac{N_{Cu}}{N_Y} = 3,12.$$

A mérés 2 MeV energiájú He ionokkal történt. A mérés az oxigénre nem érzékeny, aminek oka az, hogy σ_O kicsi az alacsony rendszám miatt, és a csúcs az alpmátrix háttérén van rajta. Az oxigén koncentráció mérésére a későbbiekben még visszatérünk.

5.10.8. Elemeloszlás a mélység függvényében

Az összetétel vizsgálat során levezetett (5.52) összefüggés akkor is igaz, ha $\Delta Y(N_A(z))$ a mélységnek függvénye. A különböző mélységből érkező hozamértékek a spektrumban különböző energiákon jelennek meg. Tehát, a hozam energiafüggésének mérésével az A elem mélységbeli eloszlása meghatározható.



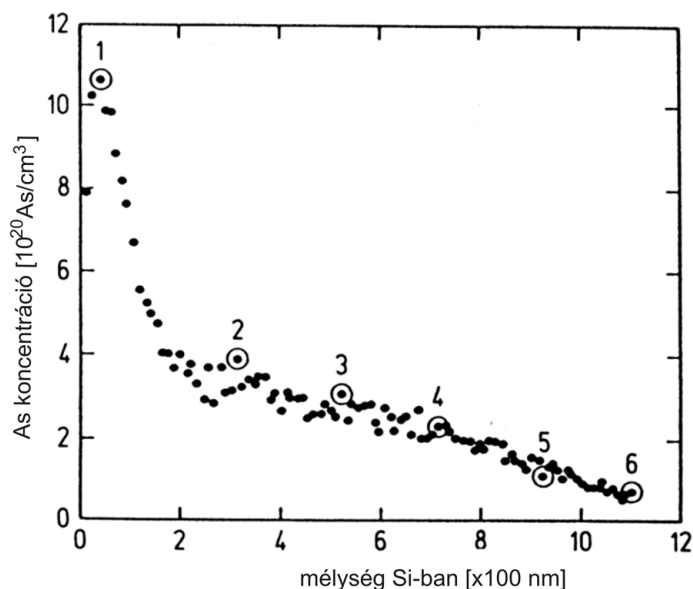
5.81. ábra. *Si* mátrixba implantált *As* atomok eloszlásának RBS mérése

Példaként *Si* mátrixba 250 keV energián implantált *As* atomokat tartalmazó minta RBS spektrumát látjuk az 5.81. ábrán. Az RBS paraméterei: $\theta = 170^\circ$, $\Delta\Omega = 4.11\text{ msr}$, $Q = 1.25 \cdot 10^{14}\text{ ion}$. Az implantációt követő magasabb hőmérsékletű diffúzió következtében alakult ki az *As* atomok eloszlása a *Si* mátrixban. Az ábra jól mutatja, hogy az RBS mérés szempontjából a *Si* könnyű mátrix és az *As* nehezebb implantált elem esete ideális, hiszen a tömegkülönbségek miatt az RBS spektrumban szétválnak a két elemtől eredő spektrumkomponensek. A viszonylag kis atomsűrűségű *As* esetében a visszaszórt hozam kicsi, ezért a jobb megfigyelhetőség kedvéért a 285. csatornától kezdve a hozamadatokat 10-es faktorial szoroztuk meg.

Az RBS spektrum alapján számolt *As* eloszlás az 5.82. ábrán látható. A két ábrán az összetartozó pontokat jelölő számok is láthatók.

5.10.9. A hagyományos RBS fontosabb jellemzői

- Közel 2 MeV energiájú *He* ionokat használ,
- abszolút módszer, nem igényel referencia (standard) mintákat,
- egyszerű és gyors, egy mérés kb. 10 perc alatt elvégezhető,



5.82. ábra. Si mátrixba implantált As atomok eloszlása az RBS mérés alapján

- nem roncsoló módszer,
- mélységi eloszlást lehet mérni (20-30) nm mélységi felbontással,
- nehéz atomokra a tömeg növekedtével egyre gyengébb felbontás,
- a koncentráció mérés relatív pontossága:
könnyű mátrixban nehezebb elem $\approx 10^{-4}$ (nem kiemelkedő),
könnyű elem nehezebb mátrixban $\approx 10^{-1}$ (gyenge).

5.10.10. A hátrányok kiküszöbölésére kidolgozott módszerek

Nehézion RBS

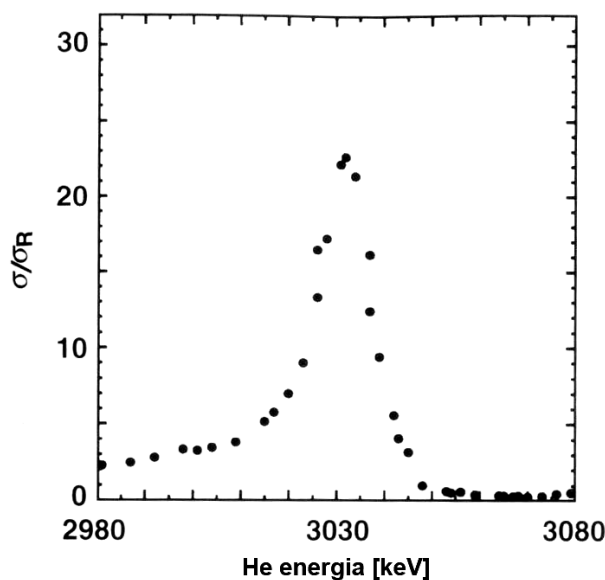
Az 5.74. ábrán látszik, hogy ha $M_2 > 100$, akkor már a *He* ionok esetén kicsi az energiafelbontást meghatározó dK/dM_2 meredekség. Ilyenkor célszerű a *He* ionok helyett nehezebb ionokat alkalmazni. A nehézionok alkalmazása (*Li*, *C*, *O*, *Cl* stb.) a klasszikus RBS módszernek azt a hátrányát csökkenti, hogy nehezebb elemek esetén egyre csökken az energia (tömeg) szerinti felbontás.

A felbontás tovább javítható más, jobb felbontású detektorokkal. Az RBS technikában gyakran alkalmazott eljárás a repülési idő módszer (time

of flight=TOF). A módszer lényege az, hogy a visszaszórt He ionok útjába, egymástól L távolságra két szén fóliát helyeznek el. Miközben a He ionok áthaladnak a fólián, szekunder elektronokat váltanak ki. Szekunder elektron detektorral érzékelve a kiváltott elektronokat az első fólia start jelet a második fólia stop jelet szolgáltat. Az L távolság és az így megmért t repülési idő alapján kiszámolható a He ionok sebessége, és ezzel ismertté válik az energiája. Ezzel a módszerrel az energia felbontás jelentősen javítható. A félvezető detektorokat jellemző $\Delta E = 12 \text{ keV}$ helyett $\Delta E = (1 - 2) \text{ keV}$ is elérhető.

Nem-Rutherford-visszaszórás

Ha a hagyományos RBS módszerben használatos 2 MeV energiájú He ionok helyett nagyobb energiájú ionokat használunk, akkor az ionok legyőzik a Coulomb-gátat, és a partner magnak olyan közelségébe kerülnek, ahol már a magerők hatnak. Ilyenkor a szórás már nem a Rutherford-hatáskeresztmetszet, hanem a magerőkre jellemző hatáskeresztmetszet szabja meg. Anélkül, hogy a részletekbe túlságosan belemennénk, a lényeg ebben az esetben az, hogy a magerők hatáskeresztmetszete jelentősen nagyobb, mint a Rutherford-hatáskeresztmetszet, és sokszor rezonancia jellegű. Ez azt jelenti, hogy egyes energiákon a hatáskeresztmetszet igen nagy értékűvé válik.



5.83. ábra. Hélium ion magszórási hatáskeresztmetszetének energiafüggése O atomokon történő szórás során

Az 5.83. ábrán példaként He ionok magszórási hatáskeresztmetszeté-

nek energiafüggését látjuk O atomokon történő szórás során. Látszik, hogy 3 MeV energia környékén a magászórási hatáskeresztmetszetnek maximuma van. A magászórás hatáskeresztmetszete a Rutherford-hatáskeresztmetszetnek több mint húsz-szorosa. Ha az RBS kísérletet ezen az energián végezzük, akkor a szóban forgó atom (jelen esetben az oxigén) nagyobb járulékkal jelenik meg a spektrumban.

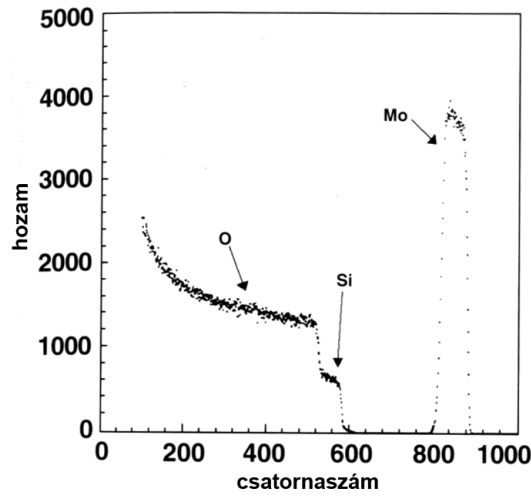
Alkalmazásként példaként szilícium hordozóra felépített $Si - Mo$ multi-rétegen elvégzett RBS kísérlet eredményét látjuk az 5.84. ábrán. Az egyes rétegeket az RBS mérés nem különíti el, ezért úgy tekinthető, hogy a hordozó felületén $Si - Mo$ keverékből álló vékony réteg van. A réteg oxigént is tartalmaz. Az 5.84. a. ábrán látható spektrum a hagyományos energián, azaz 2 MeV energiájú He ionokkal készült, ahol az oxigéntől származó járulék gyakorlatilag nem látszik. Az 5.84. b. ábrán látható spektrum 3 MeV energiájú He ionokkal készült. Itt már az oxigéntől származó járulék jól kiemelkedik a hordozó Si magas háttér jeléből.

Egy másik példa a már tárgyalt $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ magashőmérsékletű szupra-vezető esete, amelynek oxigén tartalma a korábbi, hagyományos RBS vizsgálattal nem volt meghatározható. Az 5.80. ábrán láttuk, hogy az oxigén atom által visszaszórt spektrumkomponens a kis jelmagasság és a magas háttér miatt nem látszik. Azonban, ha az $1,5\text{ MeV}$ energián protonokkal végezzük el az RBS kísérletet, akkor az 5.85 ábrán bemutatott eredményt kapjuk. Látható, hogy az oxigénnek megfelelő lépcső a magas háttéren is megjelenik, ugyanakkor az Y , Ba és Cu lépcsők ezúttal nem jelennek meg. Ezt a hatást a protonok esetében is az oxigén atomhoz tartozó nagy értékű magászórási hatáskeresztmetszettel lehet elérni.

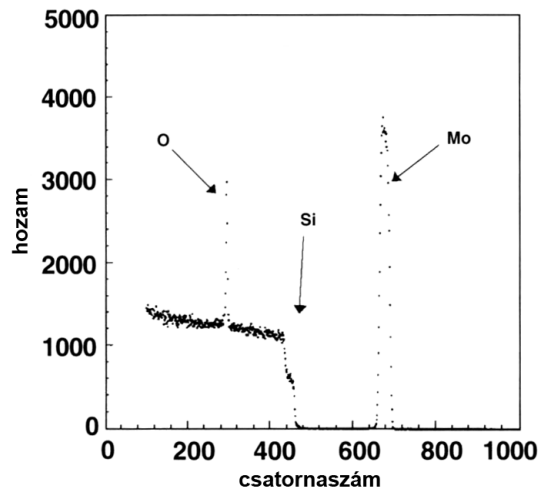
5.10.11. Csatornahatás

A csatornahatást sokszor az angolból átvett *channeling* névvel illetjük. Ez a módszer tulajdonképpen RBS mérés, azonban ha a mintánk nem amorf, hanem kristályos, akkor a minta orientációja most fontos szerepet játszik a kísérlet végrehajtása során. Ha az RBS mérés alatt a kristályos mintánkat nem véletlen irányból érik az ionok, hanem meghatározott kristályorientációk mentén, akkor a mérési eredményt illetően drámai változások következnek be. Nézzük meg, hogy milyenek ezek a változások és mi okozza ezeket a hatásokat!

Figyeljük meg az 5.86. ábrán a szilícium egykristályt különböző irányokból. Azt látjuk, hogy kitüntetett irányokban szabad út nyílik az ionok előtt. Az ábrán látszik, hogy az atomok síkokban rendeződnek, és pl. $\langle 100 \rangle$ irányból nézve a síkok között szabad tér nyílik, vagy ha pl. az $\langle 110 \rangle$ irányokból nézzük, akkor látszik, hogy csatornák nyílnak. Ha az RBS kísérlet során az



(a)

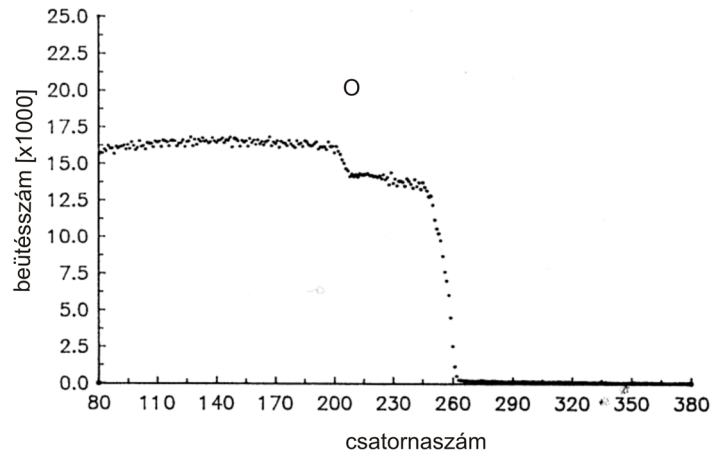


(b)

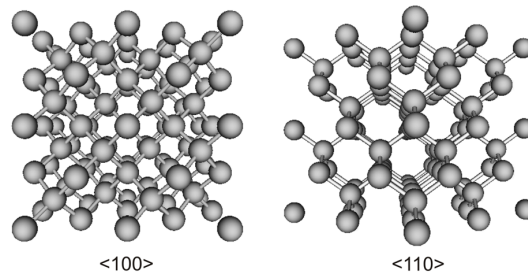
5.84. ábra. *Si* hordozón *Si* – *Mo* multiréteg RBS vizsgálata 2 MeV (a) és 3 MeV (b) energiájú *He* ionokkal

ionok ilyen kitüntetett irányok mentén haladnak, akkor ütközés nélkül jóval mélyebbre jutnak a céltárgyban, mint valamely véletlen irányban. Ezt a hatást hívjuk csatornahatásnak (channeling).

A csatornahatás elméleti leírása Lindhard (1965) nevéhez fűződik. Számítógépes szimulációval is megmutatható, hogy a síkok és a csatornák mentén az ionok mélyre hatolnak a szilárd testbe. Ráadásul a síkok és csatornák men-



5.85. ábra. $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ magashőmérsékletű szupravezető RBS spektruma 1,5 MeV energiájú protonbesugárzás során



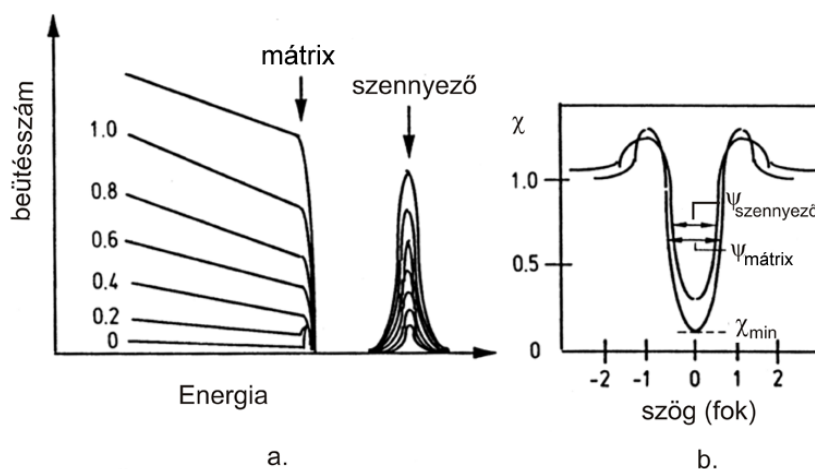
5.86. ábra. Si egykristály az $\langle 100 \rangle$ és az $\langle 110 \rangle$ irányokból nézve

tén olyan fókuszáló erők hatnak az ionokra, amelyek igyekeznek a csatornába tartani az ide bejutott ionokat. Ez magyarázza azt, hogy néhány fokos az a térszög tartomány, amelyen belül a csatornába juttathatók a bombázó ionok.

Sematikus RBS spektrum látható az 5.87. ábrán, amely az energia függvényében azt mutatja, hogy a mátrix és a benne oldott szennyező esetében a beütésszám hogyan változik a kristálytani iránytól mért szögtől függően. A beütésszám minimális a kitüntetett irányú (0°) beesés esetén.

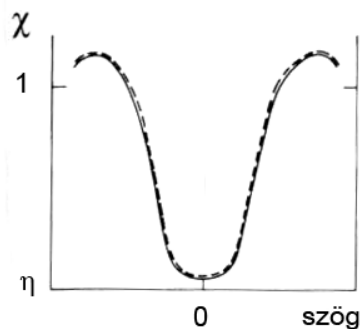
A csatornahatás jellemzésre szokásos a χ görbe használata, melynek definíciója:

$$\chi = \frac{Y_{cs}}{Y_v},$$



5.87. ábra. Sematikus RBS spektrumok a szög függvényében mérve

ahol Y a detektor által mért beütésszám (hozam), a csatorna (cs) és a véletlen (v) irányokban. A csatorna irány körüli szög függvényében mért χ görbe is látszik az 5.87. b. ábrán. A szög függvényében mért görbe χ_{\min} minimális értéke függ a mélységtől. Általában minimális a felületi közelében. χ_{\min} értéke függ ezen kívül az egykristály minőségétől. Egy jó egykristályban $\chi_{\min} \approx 0.02 - 0.04$. A görbe félértékszélessége általában: $\Psi_{1/2} < 1^\circ$.



5.88. ábra. Helyettesítéses ötvöző esetén a mátrix (folytonos vonal) és az ötvöző (szaggatott vonal) χ görbéi nagyon hasonlóan viselkednek

A csatorna irányú spektrumnak általában van egy további jellemzője is, nevezetesen a *felületi csúcs*. Az 5.87. a. ábrán a mátrix 0° -al jelölt spektrumán látszik ez a csúcs. A felületi csúcsnak több oka is lehet. A felületen általában vékony amorf réteg alakul ki a megmunkálás következtében, ahol az atomok nem a kristálynak megfelelő helyen vannak. De ha nincs ilyen

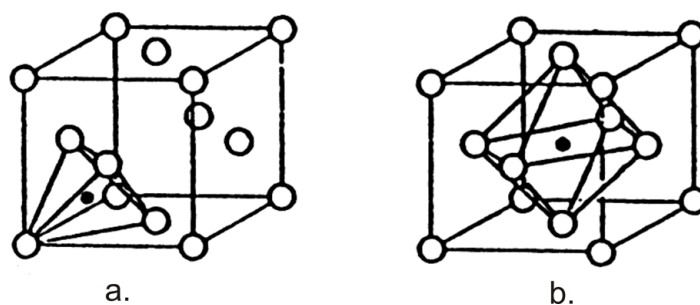
amorf réteg, akkor is a felület kialakítása miatt a felületi atomok számára az egyik oldalon megszűnnek az egyensúlyt kialakító erők, és nagyon sokszor ilyenkor az atomok új egyensúlyi pozíciót vesznek fel. A jelenség neve *felületi rekonstrukció*. A kompenzálatlan felületi atomsor a rekonstrukció során a tömbi-től eltérő szerkezetet vesz fel. Ez nagyobb felületi hozamhoz vezet. Ez magyarázza a felületi csúcs jelenlétét. A felületi csúcs a 0° -os spektrumon azért válik láthatóvá, mert a tömbi anyagtól származó háttér jelentősen lecsökkent.

5.10.12. A csatornahatás alkalmazásai

Szennyező (ötvöző) helyzetének meghatározása

Az ötvöző (szennyező) atomok lehetnek helyettesítő vagy rácsközi (intersticiális) ötvözők. Helyettesítő szennyező esetén, ha az egymást helyettesítő atomok méretben nem nagyon térnek el egymástól, és az atom pozíciók is azonosak, akkor a χ görbék nagyon hasonlóan viselkednek, úgy ahogyan azt szematikusan az 5.88. ábra mutatja.

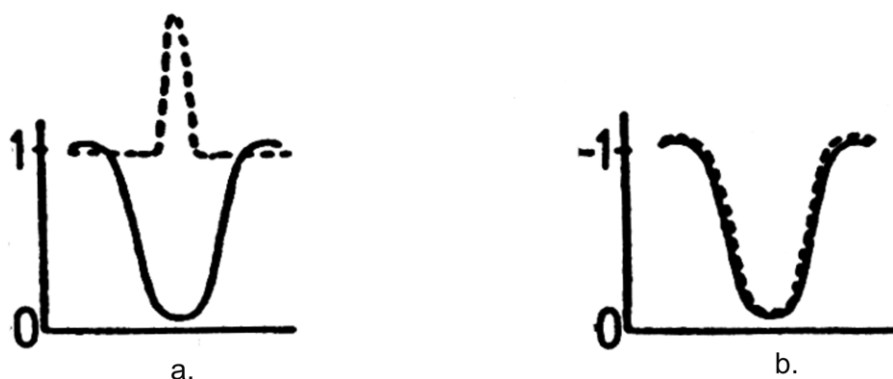
Az intersticiális helyen lévő szennyező atomok esetén jelentősebb eltéréseket tapasztalhatunk. Néhány méréssel eldönthető például, hogy a szennyező tetraédes (5.89. a. ábra) vagy oktaédes (5.89. b. ábra) pozícióban van-e. Az 5.90. ábrán $\langle 100 \rangle$ irányban mérhető szematikusan χ görbéket látunk tetraédes (5.90. a.) és oktaédes (5.90. b.) pozícióban lévő ötvöző atomok esetén.



5.89. ábra. Ötvöző atom tetraédes (a.) és oktaédes (b.) pozíciói

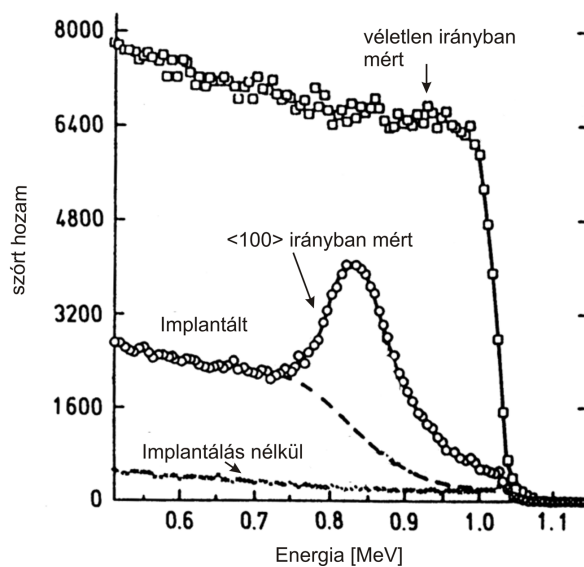
Kristályhibák vizsgálata

A csatornahatás csökken, ha rendezetlenül elhelyezkedő kristályhibák (vakanciák, intersticiálisok, diszlokációk) kerülnek a rácdba. Az ilyenkor fellépő hatások megértését segíti az 5.91. ábra. Az ábrán látható RBS mérés



5.90. ábra. Felületen centrált köbös kristályon $\langle 100 \rangle$ irányban mért channeling χ görbe tetraédeses ötvöző helyzet (a.) és oktaédeses ötvöző helyzet (b.) esetén. A folytonos görbék a mátrixhoz tartozó spektrum-komponensek, a szaggatott görbék a szennyező spektrum-komponensei

seket $1,8 \text{ MeV}$ energiájú He ionokkal végezték. A vizsgált minta Si egykristály mátrix, amelybe 200 keV energiával B ionokkal implantáltak $T = -150 \text{ }^\circ\text{C}$ - on.



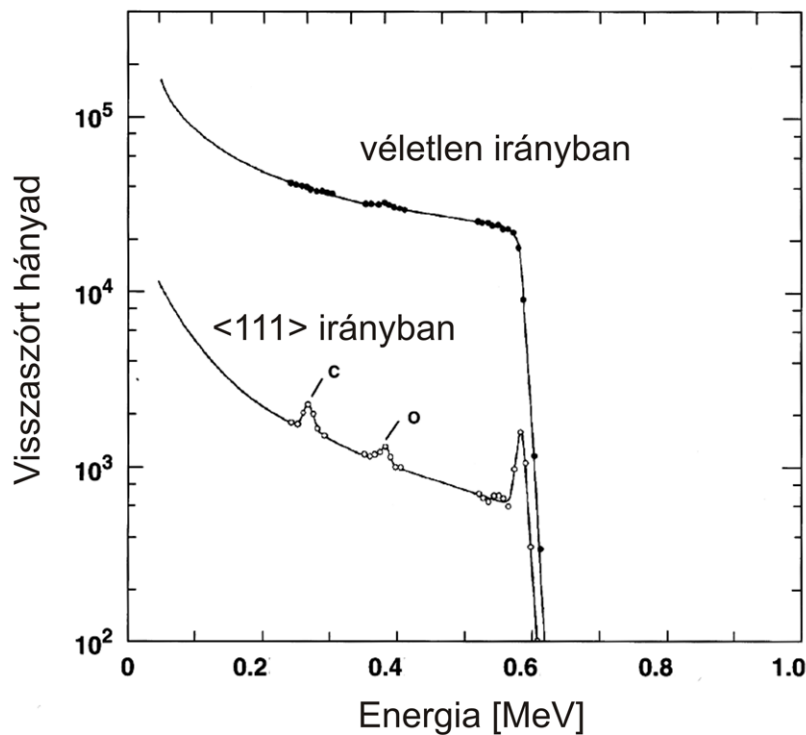
5.91. ábra. Bór atomokkal implantált Si egykristály RBS vizsgálatának eredménye véletlen és $\langle 100 \rangle$ irányokban mérve

Az implantálás hatása kettős. Egyrészt a csatornában haladó részecskék szóródnak a besugárzás következtében létrejövő rendezetlen tartomá-

nyon (vakanciák és intersticiálisok jönnek létre). Ez a spektrumban csúcsot eredményez. A csúcs helye összhangban van a kristályhibák mélységi eloszlását leíró elmélettel. Másrészt a hibák hatására a csatorna irányból kikerülő ionok (*dechanneling*) a többi atomon szóródhatnak, a hibacsúcshoz képest mélyebben fekvő részeken is. Ez a háttérrel növeli.

Könnyű atomok vizsgálata nehezebb mátrixban

A háttér csökkenése következtében az egyébként nem mérhető kis jelek mérhetővé válnak. Ez lehetőséget ad a *bulk* háttéréből kiemelkedő kis jel mérésére, azaz a nehezebb mátrixban elhelyezkedő könnyű atomok eloszlásának, vagy mennyiségének vizsgálatára.



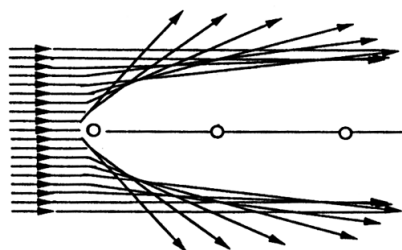
5.92. ábra. Könnyű elemeket (C és O) tartalmazó Si egykristály minta RBS vizsgálata véletlen és $\langle 100 \rangle$ irányokban mérve

Az 5.92. ábrán könnyű elemeket (C és O) tartalmazó Si egykristály minta RBS vizsgálatát láthatjuk véletlen és $\langle 100 \rangle$ irányokban mérve. A véletlen irányban mért görbén a C és az O nyoma alig emelkedik ki a háttérből.

Az $\langle 111 \rangle$ irányban mért channeling spektrum esetén a háttér jelentősen lecsökken (logaritmikus a függőleges tengely!), ezért a kis csúcsok is mérhetővé válnak.

Felületi szerkezetek vizsgálata

A channeling különösen alkalmas a felületi jelenségek vizsgálatára. A vizsgálat a felületi csúcsot használja. A felületi csúcs a csatorna irányú besugárzás esetén valóban a felületen levő atomoktól származik, hiszen az *árnyék kónusz* hatás miatt a felület alatti atomokat fedik a felületi atomok. Ezt a hatást mutatja az 5.93. ábra.



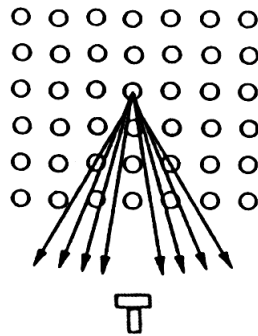
5.93. ábra. Az árnyékkónusz jelenségének megértését segítő ábra

Blokkolás

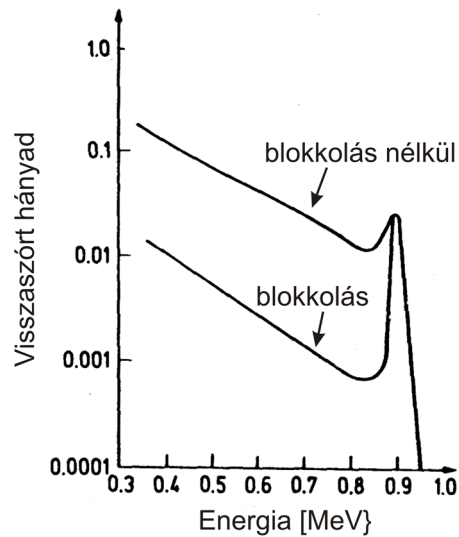
A felületi vizsgálatok érzékenységét tovább növelő technika a blokkolás. Ha a csatornahatást nem véletlenszerű irányból mérjük, hanem a detektor egy atomsor mögött helyezkedik el, akkor a felületi atom blokkoló hatása miatt még kevesebb visszaszórt ion jut a detektorba. Ilyenkor a mért jelben a felületi hatások méginkább dominálnak.

Ha a detektor blokkoló helyzetben van, akkor a háttér tovább csökken, és a felületi csúcs kiemelkedése nagyobb lesz.

A csatornahatás és a blokkolás (channeling-blocking) rendkívül érzékenyvé teszi az RBS technikát a felületi hatások vizsgálatára. A channeling-blocking technika például lehetőséget ad a rekonstrukció során átrendeződött atomok helyének vizsgálatára. Hasonló módon a felületen adszorbeálódott atomok helyzetét vizsgálhatjuk ezzel a módszerrel.



5.94. ábra. A felületi atom blokkolja a mélyebbről jövő visszaszórt ionok detektorba jutását



5.95. ábra. A felületi atom blokkolja a mélyebbről jövő visszaszórt ionok detektorba jutását

5.10.13. Protonok által kiváltott röntgen emisszió vizsgálata (PIXE)

A módszer elve

Korábban már említettük, hogy röntgen fotonok kiválthatók minden olyan hullámmal vagy részecskével, amely ehhez elegendő energiával rendelkezik. Protonok gyorsítására alkalmas gyorsítóval (ciklotron vagy lineáris gyorsító) létrehozott 1 – 10 MeV energiájú protonnyaláb hatására a belső héjon

elektron vakancia képződik. A betöltődés során az elemre jellemző röntgen sugárzás keletkezik, hasonlóan, mint az elektron vagy röntgen lumineszcencia esetében. Az így kialakuló röntgen spektrum nagy pontosságú elemanalízist tesz lehetővé. Az analízis jellemzői:

- Alacsony fékeződési (bremsstrahlung) háttér. A háttér nagysága $10^2 - 10^3$ faktorialisan kisebb, mint elektronrejtés esetén.

- Vékony minta és $Z > 12$ esetén az elemek koncentrációja akár $(1 - 0,1)$ ppm pontossággal is mérhető. A pontosság természetesen függ attól, hogy mekkora az adott elem koncentrációja a mintában.

- A kimutathatósági határ alacsony, a vizsgált elemtől függően $10^{-6} - 10^{-16}$ g.

- Gyors és gazdaságos (pl. 20 elem egy mintában néhány perc alatt kimutatható).

- Olcsóbb, mint a hagyományos kémiai analízis.

- Mintaméret: $(10 - 100)$ μ g.

- Roncsolásmentes vizsgálat, aminek jelentősége van drága vagy pótolhatatlan minták esetében (pl. archeológiai minták, műtárgyak stb.).

Kísérleti elrendezés

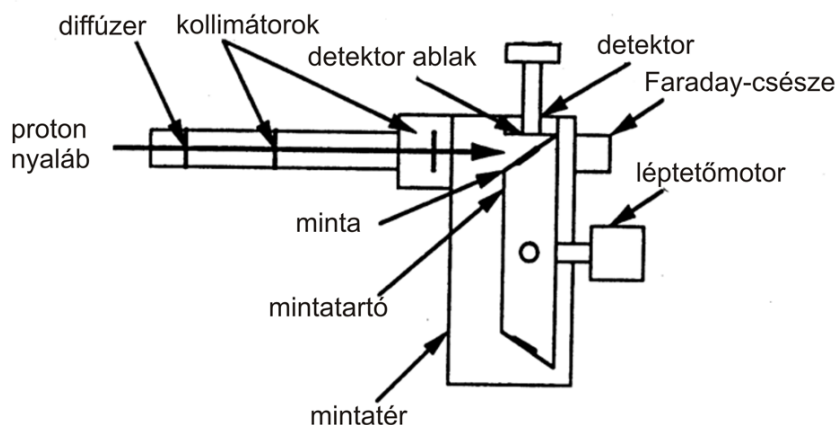
Az 5.96. ábrán a gyorsító nyalábvezető csövének végén elhelyezkedő PIXE mérőberendezés látható. A kamra anyaga viszonylag alacsony rendszámú anyagokból készül (rozsdamentes acél, plexi betekintő ablak stb.) a háttér csökkentése érdekében. A nyalábvezető csőben és a mintakamrában vákuum van ($p < 10^{-3}$ Pa).

A nyaláb útjába gyakran helyeznek vékony C vagy Al fóliát (diffúzer), aminek az a szerepe, hogy a nyaláb homogenitását fokozza.

A mérés gazdaságosságát fokozza, ha nem egyetlen mintát helyezünk a mintakamrába, hanem egyszerre többet, amelyeket léptetőmotorral működtetett mintaváltón rögzítenek.

A mintaváltó egyik pozíciója üres, hogy a nyaláb a mögötte elhelyezett Faraday-csészébe juthasson. A Faraday-csésze a nyalábáram mérésére szolgáló eszköz, amely meghatározott átmérő/mélység aránnyal rendelkező henger. A cél az, hogy a protonnyaláb által a hengert lezáró fém felületről kiváltott szekunder elektronok ne tudjanak a henger belsejéből eltávozni, meghamisítva ezzel a protonáram értékét. A protonáramot a Faraday-csésze és a föld közé kapcsolt árammérő eszköz méri.

A röntgen detektor többnyire félvezető detektor, amely a nyalábhoz képest általában 90° -os szögben, a mintához képest pedig 45° -os szögben helyezkedik el. A detektor a vákuumrendszeren kívül helyezkedik el. A röntgen nyaláb vékony (pl. berillium) fólián keresztül jut a detektorra.

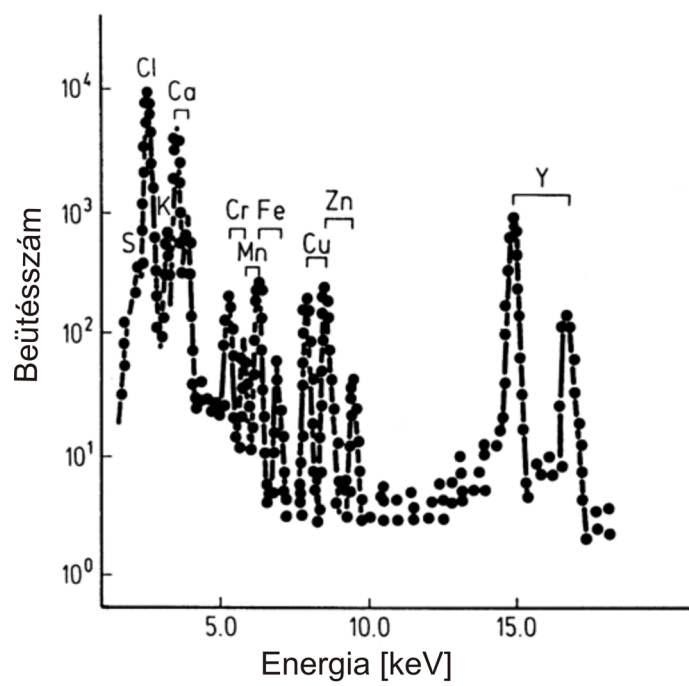


5.96. ábra. A PIXE mérőrendszer elemei

A protonnyaláb energiája általában: $E_p = (1 - 10) \text{ MeV}$, a nyalábátmérő: $(10 - 50) \text{ mm}$, a nyalábáram értéke: $I_p = (1 - 30) \text{ nA}$.

A PIXE módszer nagy érzékenysége és felbontóképessége okán kiválóan alkalmas nyomelem analízisre. Ezt a tulajdonságát leginkább a archeológia vizsgálatokban, környezetkutatásokban, műtárgyak vizsgálatában, bűnüldözés tudományában, orvosi kutatásokban lehet kihasználni. Ha a vizsgálandó tárgy olyan, hogy nem vehető belőle kis minta, és mérete miatt nem helyezhető a vákuumba, akkor a proton nyaláb vékony fólia ablakon ki is hozható a vákuumból.

Az 5.97. ábrán jellegzetes PIXE spektrumot láthatunk, amely egy hajszál nyomelem tartalmát mutatja.



5.97. ábra. Hajszál röntgen spektruma PIXE módszerrel mérve

6. fejezet

Irodalomjegyzék

A könyvben bemutatott példák kisebb része saját mérési eredmények felhasználásával készült, a nagyobbik része pedig az alábbi szakirodalom alapján. A felsorolt művek tanulmányozása ajánlott az egyes témákban való elmélyülésre is.

1. Simonyi Károly, A fizika kultúrtörténete. *Gondolat Kiadó* (1978)
2. Budó ágoston, Kísérleti Fizika I., II, III. *Tankönyvkiadó* (1978)
3. Jerold M. Schultz, Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei. *Műszaki Könyvkiadó*, (1987)
4. G. Schatz and A. Weidinger, Nuclear Condensed Matter Physics, Nuclear Methods and Applications. *Wiley* (1996)
5. L. Reimer, Scanning Electron Microscopy. *Springer* (1998)
6. J. Goldstein, D. Newbury et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, *Springer*. (2007)
7. R. Wiesendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, *Cambridge University Press*, 1994.
8. S. Amelinckx, D. van Dyck et al. Handbook of Microscopy I., II., III. *VCH* (1997)
9. D. B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy 1., 2., 3., 4. *Springer* (2009)
10. J. R. Tesmer, M. Nastasi, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. *MRS* (1995)

11. T. C. Farrar, E.D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR. *Academic Press* (1971)
12. Ábrahám György, Optika. *Egyetemi Nyomda* (1977)
13. J. M. Hollas, Modern Spectroscopy. *Wiley* (2004)
14. C. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába. *Műszaki Könyvkiadó* (1981)
15. E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy. *Wiley* (2005)