1. Bevezetés

Napjaink természettudományos kutatásai már elképzelhetetlenek lennének korszerű elemanalitikai módszerek nélkül. A különböző tudományterületeken felmerülő problémák a módszerekkel szemben egyre magasabb követelményeket támasztanak. Ma már a kiváló érzékenységen kívül gyakori elvárás a rövid mérésidő, a roncsolásmentes és lehetőleg multielemes vizsgálat és fontos szempont az is, hogy az analitikai információ a vizsgált minta egy adott koordinátájú, lehetőleg minél kisebb méretű, jól meghatározott részéhez legyen rendelhető. Számos olyan analitikai módszer van, amely a fenti követelmények valamelyikének, vagy esetleg többnek is megfelel, azonban alig néhány, amely mindegyiknek.

Részecskegyorsítókkal előállított töltöttrészecske-nyalábokat elterjedten alkalmaznak elemanalitikai célokra. Ezek az eljárások általában a fenti követelmények jelentős részét teljesítik, a nyalábokat néhány mikrométer nagyságúra fókuszálva pedig gyakorlatilag mindegyiket. Ilyen hatékony, mikrométer méretű ionnyalábokkal dolgozó módszerek például a μ-PIXE (részecske indukált röntgenemisszió) vagy a μ-NRA (magreakcióanalízis) részecske- vagy gammadetektálással. Az ionnyalábokkal a minta felületét pásztázva meghatározható a különböző elemek laterális eloszlása. ionnyaláb-analitikai módszerekkel /NRA, RBS (Rutherford Egyes visszaszórás)/ emellett számos elem esetében a mélységi analízis is elvégezhető. Az NRA további előnye, hogy a vizsgálható elemek többségénél a különböző izotópok koncentrációja külön-külön is meghatározható. Ezeket a módszereket fent említett előnyös tulajdonságaik miatt elterjedten alkalmazzák anyagtudományi, régészeti, biológiai és geológiai vizsgálatoknál.

Az MTA Atommagkutató Intézetének 5 MeV-os Van de Graaff típusú gyorsítójára épült analitikai laboratóriumban az ionnyaláb-analitikai módszerek széles skáláját alkalmazzuk (PIXE, NRA, RBS), legtöbbjüket mikroionnyalábos vizsgálatoknál is. PIXE módszer esetében az utóbbi években kifejlesztett kétdetektoros µ-PIXE mérőelrendezés segítségével a Z=6-92 rendszámtartomány analizálható, az elemek túlnyomó többségére kitűnő érzékenységgel. Mennyiségi analízis a PIXEKLM programcsomag révén standardok nélkül, rutinszerűen végezhető (abszolút koncentráció meghatározás), továbbá mikronyalábos vizsgálatoknál megadható a vizsgált elemek laterális koncentrációeloszlása is (valós elemtérképezés).

Egyes magreakció-analitikai módszerek /NRA részecskedetektálással, DIGE (deuteron indukált gamma-emisszió)/ esetében, amelyek könnyűelemek vizsgálatára a PIXE hatékony kiegészítő módszerei, és a PIXE-hez hasonlóan egyaránt kitűnően alkalmazhatóak makro- és mikroionnyalábos analitikai vizsgálatokhoz, eddig nem volt kifejlesztve optimális mérőelrendezés. Emellett a DIGE módszer esetében – amely hatékonyan alkalmazható a $3 \le Z \le 8$ rendszámtartomány szimultán analízisére – a PIXE módszerrel ellentétben nem volt kidolgozva az abszolút koncentráció meghatározás, így a mennyiségi analízis közelítő formulák vagy standardok felhasználásával történt.

Jelen értekezésben az alkalmazott analitikai módszerek és mérőelrendezések ismertetése után olyan magreakció analitikai fejlesztéseket tárgyalok, amelyek a fenti hiányosságok egy jelentős részét pótolják, érzékenyebbé és pontosabbá téve a módszereket. Ezt követően interdiszciplináris vizsgálatokat ismertetek, amelyekhez részben a DIGE, részben a PIXE módszert alkalmazom felhasználva a fejlesztések eredményeit.

2. Alkalmazott analitikai módszerek

2.1 Részecske indukált röntgenemisszió (PIXE)

A részecske indukált röntgenemisszió (Particle Induced X-Ray Emission, PIXE) multielemes analitikai módszer. Általában protonnyalábot, vagy ritkábban nehezebb ionokból álló nyalábot gyorsítanak néhány MeV energiára, amivel az adott minta atomjainak karakterisztikus röntgensugárzását gerjesztik.

A röntgenspektrumot energiadiszperzív félvezető detektorral rögzítik. A PIXE technika több mint harmincéves története során ppm nagyságrendű detektálási küszöbbel jellemezhető kvantitatív analitikai módszerré fejlődött, amely ma már a széntől az uránig terjedő elemek teljes skálájának analízisére alkalmas.

2.1.1 A PIXE módszer fizikai alapjai

A PIXE röntgenspektroszkópián alapuló analitikai módszer [Joh-88]. Ha töltött részecskével bombázzuk az atomot, a részecske és az atommagot körülvevő elektronok kölcsönhatása során végbemenő folyamatok egyike a röntgenemisszió. A folyamat során a töltött részecske az atom valamely belső héjának ionizációjával vakanciát kelt. Amikor az így kapott vakancia betöltődik valamelyik külső héj elektronjával, a vizsgált atomra jellemző karakterisztikus röntgensugárzás emittálódik, vagy az energia átadódik valamelyik külső héjon lévő elektronnak, amely ezt követően távozik az atomból (Auger-elektron). Attól függően, hogy az ionizáció melyik héjon ment végbe, és melyik magasabb héjról töltődött be a vakancia, beszélünk K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , L_{γ} , ... karakterisztikus röntgensugárzásról (2.1.1/1 ábra).



2.1.1/1 ábra. A fő K és L átmenetek [Joh-88]

A PIXE módszer alapvető fizikai és analitikai jellemzőit az öt részből álló 2.1.1/2 ábra foglalja össze [Kol-03].



2.1.1/2 A PIXE módszer fizikai alapjai és analitikai jellemzői [Kol-03]

A karakterisztikus röntgensugárzás energiája és a sugárzást kibocsátó atom rendszáma között egyértelmű kapcsolat van (Moseleytörvény), amelyet a K és L röntgenvonalak esetében a 2.1.1/2 ábra *c* része szemléltet. Ez az egyértelmű kapcsolat képezi az alapját a részecske indukált röntgenemisszió analitikai alkalmazásának. A lítiumtól az uránig terjedő elemek K_{α} és K_{β} vonalainak energiája a 0,05 – 111 keV, míg a cinktől az uránig terjedő elemek L_{α}, L_{β} és L_{γ} vonalainak energiája a 1–21,5 keV energiatartományba esik.

A karakterisztikus röntgensugárzás detektálására – a fenti energiatartományon vett jó hatásfokuk miatt – legtöbbször lítium-driftelt szilícium /Si(Li)/, bizonyos esetekben Ge detektorokat alkalmaznak. Si(Li) detektorokat berillium ablakos és ultravékony polimer ablakos kivitelben gyártanak.

A 2.1.1/2 ábra a részén egy berillium ablakos Si(Li) detektor hatásfokgörbéje látható két különböző ablak- és kristályvastagság esetén. A teljes 2.1.1/2 ábrán függőlegesen végigfutó szaggatott vonalak azt az energiatartományt jelölik, amelyet a vizsgált minta röntgenspektrumából egy berillium ablakos Si(Li) detektorral hatásosan mérhetünk. (Egy 12 µm ablak- és 5 mm kristályvastagságú detektor esetében például a két függőleges szaggatott vonal által határolt 1,3 _ 21,5 keV energiatartományban a hatásfok nagyobb, mint 0,9.) A kis röntgenenergiánál lévő levágás a röntgensugaraknak a detektor ablakában, továbbá belépő arany-kontaktusában és Si holtrétegében történő abszorpciójával magyarázható. 20 keV fölött a röntgenenergia növekedésével a detektor a röntgensugarak egyre nagyobb hányadát engedi át, így hatásfoka gyorsan csökken. A csökkenés mértéke természetesen függ a detektorkristály vastagságától.

A fentiekből adódik, hogy egy korszerű berillium ablakos Si(Li) detektorral a magnéziumnál nagyobb rendszámú (Z>12) elemek – mivel K_{α} vonaluk energiája nagyobb, mint 1,3 keV – általában jó hatásfokkal, a nátriumnál kisebb rendszámú (Z<11) elemek viszont egyáltalán nem vizsgálhatók. Az elmondottakból továbbá az is következik, hogy az ezüstnél nagyobb rendszámú elemek (Z>47) K-vonalaira (a Z=47 némileg önkényes választás) a rendszám növekedésével a detektor hatásfoka drasztikusan csökken. A probléma orvosolható, ha a fenti rendszámtartomány analízisére a K-vonalak helyett az L-vonalakat használjuk. Ebben az esetben Si(Li) detektorokkal egészen az uránig (Z=92) terjedő elemek jó hatásfokkal detektálhatók. Az elmondottakat összefoglalva kijelenthetjük, hogy a Z \leq 47 rendszámtartomány analízisére a K-vonalakat, míg Z>47 esetben az L-vonalakat alkalmazva, egy berillium ablakos detektorral a nátriumtól az uránig terjedő elemek vizsgálhatók.

Ultravékony polimer ablakos detektorokkal – mivel az alacsony energiás röntgensugarak abszorpciója a detektorablakban jóval kisebb mértékű, mint a berillium ablakos detektorok esetében – a nátriumnál kisebb és bórnál nagyobb rendszámú elemek is vizsgálhatók [Uzo-01]. Berillium és polimer ablakos detektorok együttes alkalmazásával a teljes, $6\leq Z\leq 92$ rendszámtartomány hatékonyan analizálható (lásd 3.2 fejezet, mikro-PIXE mérőelrendezés).

Az energiafeloldás, amely a mangán K_{α} vonalának (5,9 keV) félértékszélességeként van definiálva, a mai korszerű Si(Li) detektorok esetében ~130 eV. Ez azt jelenti, hogy a periódusos rendszer szomszédos elemeinek vizsgálatára használt röntgenvonalak a teljes (6 \leq Z \leq 92) rendszámtartományban elkülönülnek a spektrumban. A 2.1.1/3 ábra egy vékony polimer ablakos és egy hagyományos Be ablakos detektorral felvett PIXE spektrumot mutat. A 2.1.1/2 ábra *d* részén a K- és L-vonalak teljes hatáskeresztmetszetét láthatjuk a rendszám függvényében, 3 MeV energiájú protonbombázás esetén. A röntgenkeltési hatáskeresztmetszet teljes ($6\leq$ Z \leq 92) rendszámtartományon vett magas értéke azt jelzi, hogy a PIXE egy gyors és nagy hozamokat biztosító analitikai eljárás. A K-vonalak röntgenkeltési hatáskeresztmetszetének meredek esése a rendszám



2.1.1/3 ábra. Kobaltkék üveg vékony polimer ablakos (a) és hagyományos Be ablakos (b) detektorral felvett PIXE spektruma [Uzo-01].

növekedésével további érv amellett, hogy a Z>47 rendszámú elemeket a lényegesen nagyobb hatáskeresztmetszetű L-vonalaik alapján határozzuk meg. A 2.1.1/2 ábrán vízszintesen végighúzódó szaggatott vonal megadja azt a rendszámot, amely felett az L-vonalak detektálása a hatáskeresztmetszet szempontjából is célszerű.

A mintából kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás csúcsai folytonos háttéren ülnek (lásd 2.1.1/3 ábra). Lényeges háttérösszetevő kis röntgenenergiáknál a bombázó részecskék által a mintában keltett szekunder elektronok fékezési sugárzása, nagyobb energiáknál pedig a mintában lassuló bombázó részecskék fékezési sugárzása. Háttérjárulékot ad még a detektorban Compton-szóródó nagyenergiájú röntgensugárzás és gammasugárzás is. A 2.1.1/2 ábra *e* részén látható görbék a F. Folkman [Fol-75] által számolt vonalintenzitás-adatokon keresztül jól szemléltetik a tényleges viszonyokat. Az ábra a karakterisztikus és a folytonos röntgensugárzás hozamát mutatja az ott feltüntetett paraméterek mellett (δ a Si(Li)-detektor energiafeloldását jelenti). Az üres körök és a pontok a rendszámmal jelzett egyes elemek vastag (1 mg/cm²) szénhátlapon elhelyezett, vékony mintáira számolt teljes K és L hozamok. A folytonos háttér két komponensét az ábra ugyanezen skálán mutatja. Jól látható, hogy a Z≥45 rendszámok esetén analízisre az L-vonalakat használva a K-vonalak intenzitáscsökkenését teljesen kiküszöböli a nagyobb teljes L-hatáskeresztmetszet.

Valamely elemet a spektrumban jelenlévő csúcs alapján akkor mondunk kimutathatónak, ha teljesül az $N_Z^i \ge 3\sqrt{N_h}$ összefüggés, ahol N_Z^i a Z rendszámú elem i-edik röntgenvonalához tartozó csúcsában lévő impulzusok száma, N_h pedig a csúcs alatti, egyszeres félértékszélességnél vett, háttérimpulzusok száma [Joh-88]. Azt a legkisebb mennyiséget, amelyben egy elem kimutatható egy adott mátrixban, az elem adott mátrixra vonatkozó detektálási határának nevezzük. A detektálási határát ki lehet fejezni abszolút módon, azaz tömegben, vagy relatív módon, azaz koncentrációban, amelyet általában µg/g-ban vagy ppm-ben (10⁻⁶ g/g) adnak meg.

A 2.1.1/2 ábra *b* részén szénmátrixra vonatkozó tipikus detektálási határértékeket láthatunk a protonenergia és rendszám függvényében [Joh-88] (Kísérleti körülmények: detektor energiafeloldás 165 keV, térszög $0,003.4\pi$, begyűjtött töltés 10 µC, a minta vastagsága 0,1 mg/cm²).

Az a tény, hogy a legnagyobb érzékenységet (legalacsonyabb detektálási határokat) alacsony (<3MeV) bombázó energiánál kapjuk, fontos abban az értelemben, hogy PIXE vizsgálatokhoz a kis gyorsítók a legmegfelelőbbek, és ez előnyös mind megbízhatósági szempontokból, mind gazdasági megfontolásokból. Az analitikai gyakorlatban PIXE vizsgálatokhoz általában 2-3 MeV protonenergiát használnak.

Amint a 2.1.1/2 ábra *b* részén látható, 2 MeV protonenergia használata mellett a módszer Z=15-90 rendszámtartományon vett relatív érzékenysége $4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ g/g, a minimálisan detektálható anyagmennyiség $10^{-9} - 10^{-15}$ g, a minta jellegétől, vastagságától és a nyalábmérettől függően. A meghatározás hibája 5-10 %. (A 6≤Z≤12 rendszámtartományra vonatkozó detektálási határokat a 2.3 fejezetben ismertetek.)

A PIXE módszerrel történő analízishez nagyon kis anyagmennyiség elegendő, és ráadásul a legtöbb minta nem igényel különösebb előkészítést a mérés előtt. Emellett a PIXE módszer viszonylag gyors: egy minta analízise néhány percig tart és a módszer az esetek többségében roncsolásmentesnek tekinthető (kivéve pl.: biológiai minták), így mód nyílik a PIXE-vel vizsgált minták más módszerekkel való további analízisére, valamint értékes minták, mint pl. művészeti és régészeti leletek vizsgálatára.

2.1.2 Mennyiségi analízis

A PIXE módszer fő célja a vizsgált minta elemi összetevői relatív vagy abszolút koncentrációinak meghatározása. A mennyiségi analízis alapja a jól meghatározott összefüggés a spektrumban látható K és L röntgencsúcsok alatti nettó terület és a mintában levő elemek mennyisége között. Mivel az ionizációs hatáskeresztmetszetek számolhatók, a kísérleti elrendezés paraméterei és a begyűjtött össztöltés ismertében az elemkoncentrációk meghatározhatók (abszolút koncentráció meghatározás).

Vékony, homogén minta esetében, amikor a bombázó protonok energiavesztesége és a röntgensugárzás elnyelődése a mintában elhanyagolható, a j-edik elem k-adik röntgenvonalának hozama (Y_{jk}) a következő formulával [Sza-93] adható meg:

$$Y_{jk} = n\Omega C_j \frac{N_{A\nu}}{M_j} \varepsilon(E_{jk}) T(E_{jk}) \frac{\sigma_{jk}(E_b)}{\cos\alpha} F dx = n\Omega C_j \frac{N_{A\nu}}{M_j} W_{jk} F dx \qquad 2.1.2/1$$

ahol E_{jk} a j-edik elem k-adik vonalának energiája, *n* a protonok száma, Ω a detektor térszöge, C_j , M_j a j-edik elem koncentrációja és tömege (AMUban), Fdx a minta vastagsága g/cm²-ben, N_{Av} az Avogadro-szám, $T(E_{jk})$ a minta és a detektor közötti abszorbens transzmissziója, $\sigma_{jk}(E_b)$ a röntgenkeltési hatáskeresztmetszet E_b protonenergiánál, α a nyaláb iránya és a minta normálisa által bezárt szög. W_{jk} az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszet. A formula alapján a koncentráció könnyen számolható.

Vastag minták esetében a minta mélységi koordinátái mentén a bombázó ionok folyamatosan lassulnak. Ekkor a mátrixeffektusok már nem hanyagolhatók el. Gyakorlati szempontból két esetet különböztethetünk meg: ha a minta végtelen vastag, azaz a bombázó részecske a mintában teljesen lefékeződik, vagy ha a minta véges

$$C_{j} = \frac{Y_{jk} M_{j}}{n N_{Av} \Omega W_{jk}} \qquad 2.1.2/2$$

vastagságú, azaz a bombázó részecske csak részben fékeződik le. Az utóbbi esetben ismernünk kell a minta vastagságát, illetve a kilépő (áthaladt) részecske energiáját. A vastag mintákra vonatkozó effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszetet a fenti 2.1.2/1 kifejezés bombázó energia szerinti integrálásával és a másodlagos gerjesztések (enhancement) figyelembe vételével kaphatjuk meg [Sza-93]. Ez utóbbi járulék abból származik, hogy a bombázó részek által keltett röntgensugárzás is okozhat ionizációt, és ezért másodlagos röntgensugárzást is kelthet. Az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszetre vonatkozó formulát itt nem ismertetjük. A vastag mintára vonatkozó effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszet ismeretében a koncentrációt a 2.1.2/2 összefüggéssel számolhatjuk.

A röntgenspektrumok számítógépes programcsomagok segítségével kiértékelhetők, és a vizsgált minta elemösszetevőinek abszolút, belső standardhoz viszonyított, vagy relatív koncentrációi számolhatók.

Az irodalomból számos PIXE kiértékelő program ismert: AXIL, GUPIX, PIXYKLM, stb. Az ATOMKI-ban folyó PIXE mérésekhez az intézetben Dr. Szabó Gyula által kifejlesztett PIXEKLM [Sza-03] programcsomagot használjuk, amely elvégzi a spektrum illesztését és a koncentrációszámítást, számolja az ionizációs és effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszeteket a K, L és M vonalakra a másodlagos gerjesztést is figyelembe véve. A program figyelembe veszi a pile-up¹ és escape² effektusokat, valamint a jelfeldolgozó rendszer holtidejét is.

¹ A röntgenfotonok által keltett elektronikus jelek "egymára rakódása". Ha két röntgenfoton elegendően rövid időintervallumon belül érkezik a detektorba, akkor a keletkező elektromos impulzusokat a rendszer úgy dolgozza fel, mintha az eredeti két foton energiájának összegével egyenlő energiájú foton érkezett volna.

² A detektor felületének közelében végbemenő fotoelektromos kölcsönhatás következtében keletkezett K röntgensugárzás megszökése. A megszökési csúcsok az eredeti fotonenergiánál a Si K energiájával kisebb energián jelennek meg a spektrumban.

2.2 Magreakció-analízis (NRA)

Ha a besugárzó ion "átjut" valamely mintabeli atommag Coulombgátján (2.2/1 egyenlet), végbemehetnek bizonyos magreakciók, amelyek következtében a besugárzással egy időben – vagy bizonyos magreakciók esetében annak megszűnte után is – különböző reakciótermékek (protonok, α -részecskék, neutronok, γ -sugárzás) lépnek ki a mintából.

$$V = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_0 (A_1^{\frac{1}{3}} + A_2^{\frac{1}{3}})} MeV \qquad 2.2/1$$

(Z_1 , Z_2 illetve A_1 , A_2 a céltárgymag és bombázó részecske rendszáma illetve tömegszáma, R₀=1,2 fm, e²=1,44·10⁻¹³ MeV·cm [Mar-68])

A magreakció-analízis a besugárzással egy időben (prompt) kibocsátott reakciótermékek detektálásán alapuló analitikai módszer. Az analízishez szükséges – általában könnyű töltött részecskékből (protonok, deuteronok, α -részecskék) álló – nyalábot rendszerint egyvégű Van de Graaff vagy Tandem gyorsítókkal állítják elő. Ezeknek a gyorsítóknak a terminálfeszültsége általában nem haladja meg az 5 MV-ot, így nem alkalmasak nagy energiás részecskék előállítására. A 2.2/1 összefüggésből leolvasható, hogy a Coulomb-gát nagysága a céltárgymag rendszámának növekedésével monoton nő, így a fenti, kis energiás gyorsítók alkalmazásával a módszer főleg a kis rendszámú elemek meghatározására alkalmazható.

Az NRA módszereket általában a bombázó részecske vagy a detektált reakciótermék típusa szerint csoportosítják. Ebben a fejezetben az utóbbi szempontot választom és egy általános elméleti áttekintés után külön tárgyalom a töltött részecske és gamma-detektálás esetét.

2.2.1 Az NRA módszer elméleti alapjai

Ha egy mintát néhány MeV energiájú töltöttrészecske-nyalábbal bombázunk, akkor a mintát alkotó atomok magjai és a beeső részecskék között magreakciók jöhetnek létre. Egy $a+A \Rightarrow b+B$ magreakció létrejöttének egyik feltétele az, hogy a beeső *a* ion átlépje a Coulomb-gátat. Egy másik feltétel az energiamegmaradás törvényéből következik, és a reakcióenergia fogalmához kapcsolódik. Egy magreakció reakcióenergiáját a 2.2.1/1 egyenlet definiálja, ahol $T_1=T_a+T_A$ a beeső részecske és a céltárgymag kinetikus energiájának összege a magreakció bekövetkezése előtt, $T_2=T_b+T_B$ pedig a kibocsátott részecske és a meglökött mag kinetikus energiáinak összege a magreakció után. E_{01} és E_{02} a részecskék nyugalmi energiájának az összegét jelenti a magreakció előtt és után [Muh-85].

$$Q = E_{01} - E_{02} = T_2 - T_1 \qquad 2.2.1/1$$

- Ha Q>0, akkor a reakcióban kinetikus energia szabadul fel a nyugalmi energia rovására. Ebben az esetben a magreakció a beeső részecske minden energiája mellett végbemehet (feltéve, hogy a részecske átjut a Coulomb-gáton).
- Ha Q < 0, akkor a reakció során a nyugalmi energia nő a kinetikus energia rovására. Ebben az esetben a magreakció csak akkor mehet

$$E_t = -Q \frac{M_1 + M_2}{M_2} \qquad 2.2.1/2$$

végbe, ha a beeső részecske energiája meghalad egy E_t küszöbenergia értéket, amelyet a 2.2.1/2 egyenlet definiál, melyben M_1 és M_2 a beeső részecske és a targetatom tömegét jelentik [Muh-85].

A magreakció bekövetkezése után a meglökött mag gyakran gerjesztett állapotban marad vissza. A gerjesztett állapot megszűnését általában egy γ-kvantum kibocsátása kíséri. A gammakibocsátás során a mag gerjesztett állapotából átmegy egy alacsonyabb energiájú állapotba. Ez az átmenet lehet egyszeres, amikor a mag egyetlen kvantum kibocsátásával az alapállapotba kerül, vagy kaszkádbomlás, amikor a gerjesztés néhány γ kvantum egymást követő kibocsátásával szűnik meg. A kibocsátott γ kvantumok energiája általában 10 keV és 5 Mev közé esik, de bizonyos magreakciók esetén ennél magasabb értékek is előfordulnak (pl. a ¹⁴N(d,p)¹⁵N magreakció 7299 és 8310 keV energiájú vagy a ¹⁹F(p, $\alpha\gamma$)¹⁶O magreakció 6129 keV energiájú gammavonalai).

A reakciótermékek energiája: kvalitatív analízis

Egy magreakció analitikai alkalmazása során fontos, hogy ismerjük a kibocsátott reakciótermékek energiáját, mivel ennek ismeretében a spektrumban megjelenő csúcsokról legtöbbször eldönthetjük, hogy mely magreakcióból, így közvetve mely mintabeli izotóptól származnak. Elsőként a részecskék energiájával foglalkozom. A 2.2.1/1 ábra egy magreakciót szemléltet sematikusan.



2.2.1/1 ábra. Egy magreakció sematikus ábrázolása

Az 2.2.1/1 ábra segítségével, felhasználva az energia és az impulzus megmaradására vonatkozó alapvető törvényeket, levezethetjük a 2.2.1/3

$$E_{3} = X E_{T} [\cos\theta \pm (\frac{Y}{X} - \sin^{2}\theta)^{\frac{1}{2}}]^{2} \qquad 2.2.1/3$$

egyenletet [Bird-89] megadva ezáltal a kilépő részecske energiáját, ahol

$$X = \frac{M_1 M_3 E_1}{E_T (M_1 + M_2) (M_3 + M_4)} \qquad Y = \frac{M_2 M_4 (1 + M_1 Q/M_2 E_T)}{(M_1 + M_2) (M_3 + M_4)} \quad E_T = Q - E' + E_1$$

és E' a meglökött mag gerjesztési energiája.

Az egyenletet csak abban a gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos esetben tárgyalom, ha a beeső részecske tömege kisebb, mint a targetatom tömege és a reakciótermék tömege kisebb, mint a végmag tömege ($M_2 > M_1, M_4 > M_3$).

Ha Q>0 akkor a 2.2.1/3 egyenletben csak a + előjelet használjuk. Ha Q<0 akkor két eset van:

1. Ha
$$E_t \le E_1 \le E_{lim}$$
, abol $E_{lim} = \frac{M_4 Q (M_1 + M_2)}{M_1 M_2 - M_2 M_4}$ akkor a (2.2.1/3)

egyenletben mindkét előjelet figyelembe vesszük. Ekkor a részecskék egy előreirányuló sugárkúpon belül lépnek ki a mintából, és minden kilépési szöghöz két energiaérték tartozik.

2. Ha $E_{lim} \le E_1$, akkor a 2.2.1/3 egyenletben csak a + előjelet használjuk.

Mint említettem, a kibocsátott reakciótermék energiáját mérve beazonosítható a céltárgymag. Vastag minta és töltöttrészecske-detektálás esetén ez általában nehéz feladat, mivel a részecske kezdeti energiája jelentősen megváltozhat a mintán való áthaladás és a detektorral való kölcsönhatás során.

Most vizsgáljuk meg a γ -emisszió esetét. A kibocsátott γ -kvantum energiája jó közelítéssel megegyezik a mag azon állapotainak *E* energiakülönbségével, amelyek között az átmenet végbemegy [Muh-85]. Ennek oka az, hogy a meglökött mag jóval nagyobb tömege miatt a fenti *E* energiának csak elenyésző részét veszi fel, így az energia túlnyomó része a γ -kvantumnak adódik át. A fenti megfontolások alapján nyilvánvaló az is, hogy a γ -spektrum diszkrét.

Egy magreakció hozama: mennyiségi analízis

Egy magreakció hozama függ a reakció hatáskeresztmetszetétől. Beszélhetünk proton, α , γ ... keltési hatáskeresztmetszetekről. A differenciális hatáskeresztmetszet ($\sigma(E, \theta)$) minden egyes magreakció és reakciótermék esetében más és más energia- és szögfüggéssel jellemezhető. Emellett – ellentétben a röntgenkeltési hatáskeresztmetszetekkel – magreakciók esetében a (p, α , γ -keltési) hatáskeresztmetszetek elméleti úton csak kevés esetben számolhatók, és ezekben az esetekben sem elegendő pontossággal ahhoz, hogy analitikai célra használjuk őket. [Vér-03]. Ennek oka az, hogy a magerőket leíró alapvető összefüggések igen bonyolultak. Az elmondottakból következik, hogy a differenciális hatáskeresztmetszet függvényeket minden egyes magreakció és reakciótermék esetében külön-külön, kísérletileg kell meghatározni. Az energia szerinti differenciális hatáskeresztmetszet függvény / $\sigma(E, \theta_0)$ / ismeretében mennyiségi kapcsolatot teremthetünk egy magreakcióból θ_0 szögben detektált reakciótermékek száma (hozam) és az analizált elem mintabeli koncentrációja között.

Ideálisan vékony minta

Egy ideálisan vékony minta esetében valamely reakciótermék hozamát a 2.2.1/4 képlet segítségével számolhatjuk [Bod-80], ahol

$$N = \frac{f_i N_{AV} \eta}{eM} QC \sigma(E_0, \theta_0) \frac{1}{S(E_0)} dE \qquad 2.2.1/4$$

N a detektált reakciótermékek száma (hozam)

- *Q* a begyűjtött össztöltés
- *e* a bombázó részecske töltése

M az atom tömege AMU-ban

*N*_{AV} Avogadró-szám

C a vizsgált elem koncentrációja a mintában g/g-ban

 η a detektálás abszolút hatásfoka, amely magában foglalja a detektor hatásfokát (ε) és térszögét (Ω)

 $\sigma(E_0, \theta_0)$ a detektált részecskék keltésének differenciális hatáskeresztmetszete

S(E₀) a minta mátrixának fékezőképessége
$$\frac{keVcm^2}{g}$$
 -ban

 E_0 a bombázó részecskék energiája keV-ban

 θ_0 a detektálás szöge (a detektornak a beeső nyalábhoz viszonyított szöge)

dE a bombázó részecske energiavesztesége a vékony mintában

 $f_i \qquad \mbox{az analizált izotópmagok számának aránya az analizált elem} \\ atomjainak számára vonatkozóan$

Vastag minta

Vastag minták esetében a helyzet összetettebb, mivel a bombázó részecske a mintába való behatolás során fokozatosan veszít energiájából, így a behatolási mélységgel változik a hatáskeresztmetszet és a minta bombázó részecskére vonatkozó fékezőképessége is. Abban az esetben, ha a reakciótermékek száma a mintából való kilépés során számottevően nem változik, a hozamot a 2.2.1/5 képlettel számolhatjuk, amely a 2.2.1/4 képletből adódik az $[E_1, E_0]$ intervallumon vett, energia szerinti integrálással.

$$N = \frac{f_i N_{AV} \eta}{eM} QC \int_{E_1}^{E_0} \frac{\sigma(E, \theta_0)}{S(E)} dE \qquad 2.2.1/5$$

Az összefüggésben E_I a mintából kilépő részecske energiáját jelenti. Végtelen vastag minták esetén E_I értéke természetesen 0.

A többi paraméter ismeretében a képletből a koncentráció számolható. A mennyiségi analízisnek ezt a módját abszolút koncentráció meghatározásnak nevezzük. A $\sigma(E, \theta_0)$ függvényt általában egy ideálisan vékony, az analizált elemet nagy koncentrációban tartalmazó filmen szokták kimérni. E_0 bombázó energiával és Θ_0 detektálási szögben végzett multielemes analízisnél a $\sigma(E, \theta_0)$ függvényt minden elem esetében, a teljes $[0, E_0]$ intervallumon ismerni kell.

A minta mátrixának fékezőképessége számítógépes programcsomag segítségével számolható [SRIM-03].

Mennyiségi analízis standardokkal és közelítő módszerekkel

Ha minden a számoláshoz szükséges mennyiség és függvény a rendelkezésünkre áll, akkor a koncentrációszámítás a 2.2.1/5 képlet segítségével elvégezhető. Ha nincsenek birtokunkban a szükséges adatok vagy nem elég pontosak, akkor a mennyiségi analízist közelítőformulák vagy standardok felhasználásával végezzük. A standardokkal végzett analízis nagy hátránya az, hogy pontos eredményt csak abban az esetben kapunk, ha a standard összetétele nagyon hasonló a vizsgált mintáéhoz. Így különböző mintatípusokhoz más és más standard szükséges. Jó minőségű standardokat előállítani nagyon időigényes, nagy szakértelmet és komoly laboratóriumi felszereltséget igénylő feladat. A kereskedelmi forgalomban lévő standardok – feltéve, hogy a szükséges standard beszerezhető – általában drágák.

Az ismert közelítő módszerek és formulák közül itt csak egyet említek meg. Ez a módszer az "*Átlagos Hatáskeresztmetszetek Módszere*" [Bird-89]. Ennél a módszernél – feltételezve, hogy a hatáskeresztmetszet a bombázó energiának sima függvénye – egy átlagos hatáskeresztmetszetet $(\overline{\sigma})$ definiálunk a 2.2.1/6 összefüggéssel, ahol R a bombázó részecske behatolási mélysége a mintában

$$\int_{E_1}^{E_0} \frac{\sigma(E,\theta_0)}{S(E)} dE = \overline{\sigma}(\theta_0) \cdot \int_{E_1}^{E_0} \frac{1}{S(E)} dE = \overline{\sigma}(\theta_0) \cdot R \qquad 2.2.1/6$$

 $([R]=g/cm^{2}).$

Az átlagos hatáskeresztmetszet bevezetésével egy elem mintabeli koncentrációját a 2.2.1/7 összefüggéssel számolhatjuk.

$$C_{s} = \frac{e \cdot M}{N_{AV}.\eta \cdot f_{i}} \cdot \frac{N_{s}}{Q} \cdot \frac{1}{\overline{\sigma}(\theta_{0}) \cdot R_{s}}$$
 2.2.1/7

Egy ismeretlen összetételű és egy referenciamintára a 2.2.1/7 összefüggést felírva, és feltételezve, hogy az átlagos hatáskeresztmetszetek a két minta esetén megegyeznek, a két egyenlet hányadosát képezve a 2.2.1/8 egyenlethez jutunk.

$$C_{S} = \frac{N_{S} \cdot C_{R} \cdot R_{R} \cdot Q_{R}}{N_{R} \cdot R_{S} \cdot Q_{S}} \qquad 2.2.1/8$$

Az így kapott összefüggés nagy előnye, hogy használatához nem szükséges a $\sigma(E, \theta_0)$ függvény ismerete. A feltételezés, hogy az átlagos hatáskeresztmetszet mindkét minta esetén ugyanakkora, szisztematikus hibát eredményezhet a számolt koncentrációban [Bird-89]. Az egyéb közelítő módszerek áttekintését a [Bird-89] irodalom tartalmazza.

2.2.2 NRA módszer részecske-detektálással

Töltött részecskék detektálása esetén a legnagyobb problémát az jelenti, hogy a vizsgált mintán való áthaladás során az emittált részecskék energiája megváltozik. Ez vastag minták esetében bonyolult és nehezen

értelmezhető spektrumokat eredményez (a csúcsok jelentősen kiszélesednek, így a szomszédos csúcsok átfedhetnek). Emellett a detektálási határok a különböző elemekre erősen függnek az alkalmazott magreakciótól. A fenti megállapításokat összegezve kijelenthetjük, hogy a részecskedetektálásra alapozott NRA módszer vastag minták esetén nem tekinthető multielemes analitikai technikának. A analitikai gyakorlatban általában egy konkrét elemhez és mintatípushoz választják ki a legmegfelelőbb magreakciót. A kilépési szög optimális megválasztásával az esetleges átfedések az analízisre használt részecskecsoport és más részecskecsoportok között gyakran csökkenthetők.

A magreakció és a kísérleti körülmények gondos megválasztása esetén a részecskedetektálásra alapozott NRA módszer legfőbb előnye a könnyű elemekre vonatkozó nagy érzékenység. A szokásos mérési körülmények esetén (néhány μ C begyűjtött össztöltés, 0,5-2 MeV bombázó energia) a 3 \leq Z \leq 8 rendszámtartományban elérhető minimális detektálási határok (MDL) 10 μ g/g körül, bizonyos esetekben ez alatt vannak [BIRD-89].

A reakciótermékek detektálására általában felületi záróréteges félvezető detektorokat használnak [Met-95], [Sjö-97/a], amelyek energiafeloldása a legtöbb esetben 10 keV körül van. Bizonyos esetekben PIN szilícium fotodiódákat is alkalmaznak erre a célra [McD-02]. Ezek használatának előnyeiről és hátrányairól részletesen a 4.3 fejezetben szólok.

A detektorok elé rendszerint abszorbens fóliákat kell helyezni, hogy óvjuk őket a fénytől, a minta felületéről visszaszóródott bombázó részecskéktől, valamint a mintában keltett és számunkra érdektelen sugárzásoktól. Az abszorbens fóliák legnagyobb hátránya az, hogy használatukkal a felületi záróréteges félvezető detektorok feloldása 50 és 100 keV körüli értékre növekszik.

2.2.3 NRA módszer y-detektálással

A gamma-detektálás legfőbb előnye az, hogy a γ-kvantumok energiaveszteség nélkül érik el a detektort, így a spektrumban megjelenő csúcsok félértékszélessége általában kicsi, ezért egymástól jól elkülönülnek. További előnyt jelent, hogy a γ-sugárzás mintabeli abszorpciójától gyakorlatilag eltekinthetünk, ami vastag minták esetén egyszerűsíti a mennyiségi analízis elvégzését. Mivel a γ-sugárzás abszorpciója a minta és a detektor közötti szerkezeti elemekben általában szintén nem jelentős, nem szükséges a detektorokat a mintakamra vákuumterében elhelyezni. Problémát jelent, hogy a γ-detektálás hatásfoka általában lényegesen kisebb, mint a részecskedetektálásé, így a megfelelő y-hozam eléréséhez a detektorokat gyakran igen közel kell elhelyezni a mintához, ami a alakja és a detektort körülvevő nagy kiterjedésű mintakamra ólomárnyékolás miatt általában nehéz feladat. (Egy ilyen feladat megoldására kidolgozott mérési elrendezést a 4.1.2 fejezetben részletesen ismertetek.)

A detektálás hatásfokát általában ismert aktivitású radioaktív forrásokkal határozzák meg. Nagy energiájú sugárzás (E>5MeV) esetén a hatásfok meghatározása nem végezhető el kizárólag radioaktív forrásokkal. Ezekben az esetekben olyan proton-befogásos rezonanciareakciókat használnak, amelyeket egy 5 MeV-nál nagyobb és egy annál kisebb energiájú γ -kvantum kibocsátása kísér ismert intenzitásaránnyal. A detektálási hatásfokot az 5 MeV alatti tartományban radioaktív forrásokkal meghatározva – az intenzitásarány ismeretében – a hatásfok az 5 MeV-nál nagyobb energiájú γ -kvantumra számolható. Több ilyen reakció felhasználásával a detektálási hatásfok az 5-10 MeV energiatartományban meghatározható [Sin-71].

A γ-kvantumok detektálására általában nagytisztaságú germánium (HPGe) vagy lítium driftelt germánium (Ge(Li)) detektorokat használnak.

Ezen detektorok hatásfoka ugyan viszonylag alacsony, azonban energiafeloldásuk jó (~2 keV). Bizonyos speciális alkalmazások esetén γspektroszkópiára nátrium-jodid és bizmut-germanát (BGO, Bi₄Ge₃O₁₂) detektorokat is használnak. Ezen detektoroknak jó a hatásfoka, viszont energiafeloldásuk gyengébb, mint a HpGe vagy Ge(Li) detektoroké. Manapság gyakori a több BGO és HPGe detektorból összeállított detektorrendszerek használata, amelyekben az analitikai minőségű spektrumokat HPGe detektorral belőlük а (vagy felépített detektorrendszerekkel) veszik fel, a BGO detektorokat pedig vétó detektorokként alkalmazzák [Ele-99]. Ezek a detektorrendszerek jó fotocsúcs-hatásfokot és alacsony Compton-hátteret biztosítanak, így alkalmazásukkal alacsony detektálási határok érhetők el.

Vastag minták analízisénél a γ-kvantumok szögeloszlása általában izotrópnak tekinthető. Kivételt képeznek azok az esetek, amikor a hozam egy jelentős része egy rezonanciareakcióból származik. Ekkor az izotróp eloszlástól jelentős eltéréseket kaphatunk [Ken-80], [BIRD-89].

A gamma-spektrumok kiértékelése sok szempontból bonyolultabb, mint a röntgen-spektrumoké. Ennek okai:

- Különböző magreakciók eredményeként létrejöhet ugyanazon végmag (magreakciók interferálhatnak).
- A γ-sugárzásnak a detektor anyagán való szóródása miatt a csúcsok alacsony energiás oldalán jelentős, folytonos Compton-háttér jelenik meg (az alacsonyabb energiájú csúcsok ezen a háttéren "ülnek").
- Minden ~ 2 MeV-nál nagyobb E energiájú csúcshoz két megszökési csúcs tartozik E-511keV és E-1022 keV energiákkal. A csúcsok keletkezésének az az oka, hogy a γ-sugárzás a detektor anyagában elektron-pozitron párokat kelthet, amely párok annihilációja során két darab 511 keV energiájú γ-kvantum keletkezik. A detektort elhagyhatja csak az egyik vagy mindkét γ-kvantum és emiatt E-511 keV vagy E-1022 keV energiánál kapunk beütéseket. (Párkeltés

elvileg már 1022 keV fölötti gamma-energiánál lehetséges, de a gyakorlatban ~ 2 Mev alatt a megszökési csúcsok hozama elhanyagolható).

Ha a meglökött mag még mozgásban van akkor, amikor a ykvantumot kibocsátja, akkor a Doppler-effektus következtében a ykvantum energiája általában megváltozik. (Kivételt képez az az eset, ha a γ-részecske sebessége merőleges a meglökött mag sebességére.) Ha a meglökött mag sebességvektorának és a y-kvantum sebességvektorának skaláris szorzata pozitív, akkor a γ-kvantum energiája nagyobb lesz, mintha egy nyugalomban lévő mag bocsátotta volna ki, ha a skaláris szorzat kisebb, mint nulla, akkor pedig kisebb. Mivel y-emisszió a tér bármely irányába lehetséges, a Dopplerkövetkeztében effektus a gamma-csúcsok jelentősen kiszélesedhetnek. A 2.2.3/1 ábra egy vastag Kapton fólia (C₂₂H₁₀O₅N₂) DIGE spektrumát mutatja. A spektrumban jól láthatók a ¹²C(d,p)¹³C illetve a ¹⁴N(d,p)¹⁵N magreakciókhoz tartozó 3089 és 3684 illetve 7299 és 8310 keV energiájú Doppler-kiszélesedett csúcsok első és második megszökési csúcsaikkal együtt.



2.2.3/1 ábra. Kapton fólia ($C_{22}H_{10}O_5N_2$) DIGE spektruma ($E_d=1,8$ MeV).

Ma már léteznek programcsomagok, amelyekkel egymással átfedő és Doppler-kiszélesedett csúcsokat tartalmazó spektrumok is kiértékelhetők [Szé-85], [Faz-96].

A gamma-detektáláson alapuló ionnyaláb-analitikai technikákat célszerű a bombázó részecske típusa szerint csoportosítani. Eszerint beszélhetünk proton (PIGE), deuteron (DIGE) vagy alfa (AIGE) indukált gamma emisszióról. A gammadetektáláson alapuló analitikai technikák esetében általában megválasztható olyan bombázóenergia-érték (pl.: PIGE: 2,6 vagy 3,1 [Coh-02], [Kis-85], DIGE: 1,8 MeV [Ele-00/c], AIGE: 2,4 MeV [Lap-83]), amely alkalmazásával megfelelő hozamokat és detektálási határokat érhetünk el egyidejűleg számos elemre. Emellett a gamma spektrumokban jelenlévő csúcsok egymástól általában jól elkülönülnek, így a gamma-detektáláson alapuló analitikai technikák általában multielemesek.

2.3 PIGE, DIGE és PIXE módszerek összehasonlítása

Ebben a fejezetben három ionnyaláb-analitikai módszert hasonlítok össze vastag minták analízisére szorítkozva. A módszerek közül kettőt (PIXE, DIGE) vizsgálataim során alkalmaztam, egy pedig /PIGE (proton indukált gamma-emisszió)/ széles körben elterjedt, így belefoglalom az összehasonlításba. A három módszer alkalmazhatósági profilja sok szempontból hasonló:

- mindhárom módszer multielemes
- nukleáris mikroszondán alkalmazva mindegyik alkalmas a vizsgált elemek laterális eloszlásának meghatározására, még tetszőleges összetételű vastag minta esetén is
- a 6<Z<20 rendszámtartomány mindhárom módszerrel analizálható

Az elmondottakból következik, hogy a három módszer a fenti $6 \le Z \le 20$ (a gyakorlatban inkább ($6 \le Z \le 12$) rendszámtartományban egymással versenyképes. Másképpen megfogalmazva, a DIGE és PIGE a széles körben használt PIXE hatékony kiegészítő módszere lehet a 3≤Z<12 rendszámtartományban. A 2.3/1 táblázatban a DIGE, PIGE és a teljesség kedvéért az AIGE (alfa indukált gamma emisszió) módszerre vonatkozó vastag minta hozamokat foglaltam össze a 3≤Z≤12 rendszámú elemek analitikai szempontból legfontosabb gamma-vonalaira [Ele-00/c], [Kis-85], [Lap-83]. A táblázatból kitűnik, hogy a DIGE módszer legnagyobb előnye a PIGE módszerrel szemben a szén, a nitrogén és az oxigén elemekre vonatkozó jóval nagyobb érzékenység. A táblázatból az is leolvasható, hogy az AIGE módszer az alacsony gamma-hozamok miatt a 4<Z elemek analízisére csak nagy nyalábáramok használata mellett alkalmas, így nukleáris mikroszondán ezen elemek vizsgálatára nem alkalmazható. Meg kell jegyezni azonban, hogy berillium analízisére igen hatékony [Lap-83]. Mint azt a 2.1 fejezetben említettem, egy ultravékony polimer ablakú Si(Li) detektor alkalmazásával (lásd 3.2 fejezet) PIXE módszerrel is lehetővé válik

| | | | | | | | | _ | | |
|----------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|------|----------------------|-------------------------|-------------|----------------------|-------------------------|--|
| Mg | 1369 | 1,5.10 ⁵ | 9,3.10 ⁵ | | 585 | 1,66-10 ⁶ | | 1779 | 15 | |
| Na | 440 | 3,4.106 | 9,6.10 ⁶ | | 1368 | 2,39.10 ⁶ | | 440 | 1,7.10 ³ | |
| Ne | | | | | | | | | | |
| F | 197 | 2,9.106 | 2,0.10 ⁷ | | 1057 | 2,29.10 ⁶ | | 197 | 1,6.10 ⁴ | |
| 0 | 495 | 9,5.10 ² | 7,3.10 ² | | 871 | 1,22.107 | | 1634 | 16 | |
| N | 4439 | 5,0.10 ³ | 5,0.10 ⁴ | | 8310 | 4,3·10 ⁶ | | 1080 | 13 | |
| С | 2366 | 2,3.10 ² | 2,7.10 ² | | 680£ | 1,55-107 | | - | | |
| B | 429 | 3,5.10 ⁶ | 7,2.106 | | 1674 | 1,36-107 | | 3854 | 3,1.104 | |
| Be | 3562 | 2,5.10 ⁴ | 2,5.10 ⁶ | | | | | 4439 | 1,6-10 ⁶ | |
| Li | 478 | 2,6.107 | 5,6.10 ⁷ | | 478 | 2,31.106 | | 478 | 9,6.10 ⁵ | |
| E _b [MeV] | | 2,4 | 3,1 | | | 1,8 | | | 2,4 | |
| PIGE | E _y [keV] | $N_{\gamma}/\mu_{C/sr}$ | Ny/µC/sr | DIGE | E _y [keV] | $N_{\gamma}/\mu_{C/sr}$ | <u>AIGE</u> | E _y [keV] | $N_{\gamma}/\mu_{C/sr}$ | |

a 6 \leq Z \leq 12 rendszámtartomány analízise. Abból a célból, hogy a 3 \leq Z \leq 12 rendszámtartományban a három módszer analitikai

2.3/1 táblázat. PIGE, DIGE, AIGE módszerekre vonatkozó, vastag mintán mért hozamok ($N/\mu C/sr$) néhány a $3 \le Z \le 12$ rendszámtartomány analízise szempontjából fontos gamma-vonalra $(E\gamma)$ és bombázó energiára (Eb).

| Mg | MgO | 607500 | 1,253 | 246 | 4,505 | | MgO | 60,75 | 585 | 4218 | 16,97 | | ORC standard | 0,7032 | 1369 | 17783 | [Dav-02] | 2.6 | 89,61 | |
|------|--|------------|-------------|----------------------|-----------------------------|------|--|------------|-------------|-----------|----------------------------|------|-----------------|------------|-------------|-----------|------------|--------------------------|----------------------------|--|
| Na | C ₆ H ₅ CO ₂ Na | 159722 | 1,041 | 147 | 6,579 | | C ₆ H ₅ CO ₂ Na | 15,97 | 472 | 1296 | 32,69 | | ORC standard | 0,1165 | 440 | 340 | [Dav-02] | 2.6 | 89,61 | |
| Ne | | • | | | | | • | • | • | • | | | | | | | | | | |
| Ł | C_2F_4 | 76 | 0,677 | 457 | 4,58 | | C_2F_4 | 76 | 1057 | 5087 | 27,58 | | ORC standard | 0,0310 | 197 | 127 | [Dav-02] | 2.6 | 89,61 | |
| 0 | Kapton | 20,4 | 0,53 | 2529 | 1,074 | | Kapton | 20,4 | 871 | 422 | 32,59 | | | | | • | | | | |
| Z | Kapton | 7,6 | 0,39 | Nem kiértékelhető | 0,255 | | Kapton | 7,6 | 7299 | 1880 | 32,59 | | | | | | | | | |
| c | Kapton | 72 | 0,28 | 352 | 4,804 | | Kapton | 72 | 3089 | 863 | 32,59 | | | | | | | | | |
| в | | | | | | | makuzanit | 0,19 | 1674 | 553 | 21,98 | | turmalin | 3 | 2125 | 256 | [Mic-94] | 3.3 | 69,93 | |
| Be | | | | | | | | | | | | | berill | 12,5 | 3562 | 1100 | [Rio-95] | 3.5 | 90,89 | |
| Li | | | | | , | | Li ₂ CO ₃ | 18,92 | 478 | 653 | 24,97 | | ORC standard | 0,0071 | 478 | 74 | [Dav-02] | 2.6 | 89,61 | |
| PIXE | Minta | Konc.[wt%] | Csúcs [keV] | MDL[µg/g] | Információs mélység [µm] | DIGE | Minta | Konc.[wt%] | Csúcs [keV] | MDL[µg/g] | Behatolási mélység [µm] | PIGE | Minta | Konc.[wt%] | Csúcs [keV] | MDL[µg/g] | Publikáció | Bombázó energia [MeV] | Behatolási mélység [µm] | |

teljesítőképességét összehasonlítsam, a 2.3/2 táblázatban összefoglaltam a módszerekkel vastag minták esetén elérhető minimális detektálási határokat (MDL). A táblázatban szereplő értékeket a DIGE és PIXE módszerek esetében referencia-mintákon végzett mérésekből határoztam meg az

 $MDL = \frac{3 \cdot \sqrt{N_h}}{N_z} C_z$ összefüggés segítségével, ahol N_z a Z rendszámú elem

analizáló gamma illetve röntgencsúcsának nettó beütésszáma, $N_{\scriptscriptstyle h}$ a csúcs alatti, egyszeres félértékszélességnél vett háttér, C_Z pedig az elem mintabeli koncentrációja. A DIGE méréseket a µ-DIGE (4.1.2 fejezet), míg a PIXE méréseket a µ-PIXE mérőrendszerrel végeztem (3.2 fejezet) optimális beállítások mellett. A PIGE módszer esetében irodalmi értékekre hagyatkoztam, és a táblázatban feltüntettem az irodalmi forrást. A táblázat minden értéke 1 µC begyűjtött össztöltésre vonatkozik. Azokban az esetekben, amikor az irodalomban nem a fenti töltéshez tartozó MDL szerepelt, a megadott MDL értéket számítás útján 1 µC töltésre vonatkoztattam. A táblázat minden elem esetén tartalmazza a minta megnevezését, az analizáló csúcs energiáját és a mintára és bombázó energiára vonatkozó információs mélységet (PIXE) vagy a bombázó részecske behatolási mélységét (PIGE, DIGE). Az információs mélységet PIXE módszer esetében a PIXEKLM programcsomaggal, míg a behatolási mélységét PIGE és DIGE módszer esetében a SRIM 2003 [SRIM-03] programcsomaggal számoltam. A PIGE és DIGE módszerre vonatkozó információs mélységet - hatáskeresztmetszet adatok hiányában - nem minden elem esetén tudtam kiszámolni, így helyette a bombázó részecske behatolási mélységét adtam meg a 2.3/2 táblázatban. (A behatolási mélység PIGE és DIGE esetében némileg nagyobb, mint az információs mélység.)

A PIXE méréseket 2 MeV, míg a DIGE méréseket 1.8 MeV bombázó energia mellett végeztem. A PIGE módszernél a bombázó energia értékét minden egyes elem esetében feltüntettem a táblázatban. A 2.3/2 táblázatból kitűnik, hogy a Z>10 rendszámtartományban vastag minták vizsgálatához a PIXE technika alkalmazása a célszerű. Nitrogén és oxigén esetében a DIGE technika a leghatékonyabb, míg szén esetében a DIGE és PIXE módszer egyaránt kiváló. Bár lítium és fluor analízisére a PIGE módszer igen hatékony, szén, nitrogén és oxigén mikroszondás analízisére az alacsony gamma hozamok miatt nem alkalmas.

PIXE módszer esetében a 2.1.2/2 összefüggésre alapozott abszolút koncentrációszámítás a PIXEKLM [Sza-03] programcsomag révén megoldott. PIGE módszer esetében szintén létezik a 2.2.1/5 összefüggésen alapuló hasonló eljárás Li, F, B és Na analízisére [Mat-04]. DIGE módszerre alapozott abszolút koncentrációszámítással kapcsolatban csak néhány közlemény jelent meg [Wal-97], [Beb-98], [Rol-95], és ezek egyike sem foglalkozik multielemes analízissel. Ebből következően a különböző elemek esetében az irodalomban található $\sigma(E, Θ_0)$ függvények általában nem ugyanazon $Θ_0$ szögre vonatkoznak és bizonyos elemek esetében csak olyan energiaintervallumon ismertek, amely multielemes analízishez nem optimális. Differenciális hatáskeresztmetszet adatokat vagy vékony mintán mért hozamokat a ¹²C(d,pγ)¹⁵N magreakció esetében a [Beb-98] és a ¹⁶O(d,pγ)¹⁷O magreakció esetében a [Rol-95],[Vic-94] közlemények tartalmaznak.

DIGE módszer esetében további problémát jelent, hogy már alacsony nyalábenergia (<2 MeV) használatánál is jelentős neutronsugárzás keletkezik. Ennek hátterében egyrészt bizonyos neutrontermelő reakciók (pl.: $^{16}O(d,n)^{17}F$, [Ele-00/c]), másrészt a mintába beépült deuteronok és a nyaláb kölcsönhatása során végbemenő (d,d) reakciók állnak. A neutronsugárzás elnyelésére – mint laborunkban is – vastag betonfalakat alkalmaznak.

A röntgen- és gamma-detektáláson alapuló módszerek között még meg kell említeni egy jelentős különbséget. A röntgendetektáláson alapuló

módszerek (pl.:PIXE) a röntgensugarak mintabeli önabszorpciója miatt nagyon érzékenyek a minta felületi egyenetlenségeire, míg a gammadetektáláson alapuló módszerek (PIGE, DIGE, AIGE) nem. Precíz kvantitatív PIXE analízist éppen ezért csak ideálisan sík felületű mintán lehet végezni, míg PIGE, DIGE vagy AIGE analízist gyakorlatilag tetszőleges alakún. Egy másik lényeges különbség az, hogy az információs mélységet a könnyű elemek PIXE analízise esetén a röntgensugarak mintabeli önabszorpciója szabja meg, míg gamma-detektálás esetén a bombázó részecske behatolási mélysége. Az elmondottakból következik, és a 2.3/2 táblázatból is kitűnik, hogy könnyű elemek PIXE analízisénél az információs mélység jóval kisebb, mint PIGE vagy DIGE analízis esetén.

3. Alkalmazott mérőelrendezések

Ebben a fejezetben részletesen ismertetem a vizsgálataim során alkalmazott mérőelrendezéseket. A 3.1 fejezetben röviden bemutatom az ATOMKI pásztázó nukleáris mikroszondáját, majd a 3.2 fejezetben a mikroszondán üzemelő μ-PIXE mérőelrendezést. A μ-PIXE mérőelrendezés kiépítése nem tartozik az értekezés témájához, vizsgálataim során az elrendezést csak felhasználói szinten alkalmaztam. A jobb 30°-os nyalábcsatornán és a pásztázó nukleáris mikroszondán végrehajtott, az értekezés szerves részét képező fejlesztéseket nem itt, hanem a 4. fejezetben tárgyalom.

Az értekezésben szereplő méréseket az ATOMKI 5 MV-os VdG gyorsítójánál végeztem. A gyorsítót és a hozzá kapcsolódó nyalábcsatornákat és mérőhelyeket a 3/1 ábra szemlélteti.



3/1 ábra. Az ATOMKI 5 MV-os VdG gyorsítójának nyalábcsatornái és mérőhelyei

A maximálisan 5 MV terminálfeszültségű gyorsító által előállított töltöttrészecske-nyalábot egy analizáló mágnes segítségével térítjük vízszintes pályára, amely a töltött részecskék tömeg szerinti szeparálását is elvégzi. Ezt követi egy előfókuszálás, majd a nyalábot a kapcsolómágnes segítségével valamelyik nyalábcsatornába irányítjuk, választva ezáltal a különböző mérőhelyek között. A nyalábcsatornák nevüket az analizált nyaláb irányával bezárt szögük alapján kapták. Ennek alapján beszélünk jobb és bal 45°-os, jobb és bal 30°-os és 0°-os nyalábcsatornákról.

3.1 A pásztázó nukleáris mikroszonda

Az ATOMKI pásztázó nukleáris mikroszondájának sematikus rajza a 3.1/1 ábrán látható.



3.1/1 ábra. Az ATOMKI pásztázó nukleáris mikroszondájának szerkezeti egységei

A nyaláb útját követve a gyorsítótól a mintakamráig, a nukleáris mikroszonda első szerkezeti egysége a tárgyrés. A nukleáris mikroszonda a tárgyrés által a nyalábból kivágott foltot képezi le a minta felületére. A tárgyrés négy darab henger alakú, rozsdamentes acél réspofát tartalmaz. A réspofák mozgatásával a tárgyrés mérete a 0-2000 \times 0-2000 μ m² tartományban szabályozható. A tárgyrés előtt egy 1 mm átmérőjű tantálblende található, amelynek feladata a tárgyrés nyalábterhelésének csökkentése. A következő egység a kollimátorrés, amely a nyalábdivergenciát és ezáltal a lencsehibákat csökkenti. Ezt követi a pásztázó tekercs, amely a nyaláb vízszintes és függőleges irányú mozgatását végzi, lehetővé téve a mintafelület letapogatását. A mikroszondával maximálisan pásztázható mintafelület nagysága 2,5×2,5 mm². A nyalábot egy, a pásztázó egység után elhelyezett kvadrupól dublett fókuszálja néhány mikrométer átmérőjűre.

A kvadrupól dublett két darab kvadrupól mágneses lencséből áll. A 3.1/2 ábra egy kvadrupól lencse belsejében uralkodó mágneses teret szemlélteti.



3.1/2 ábra. Egy kvadrupol lencse belsejében uralkodó mágneses tér

A lencse terében a töltött részecskékre az áthaladás helyétől függően különböző irányú erők hatnak. Az 1-es, 2-es pontokban a (pozitív) töltésekre a tengely felé irányuló, míg a 3-as, 4-es pontokon áthaladó töltésekre kifelé irányuló erők hatnak. Ennek eredményeképpen a lencse a nyalábot vonal mentén fókuszálja. Tehát legalább két kvadrupól mágneses lencsét kell alkalmazni ahhoz, hogy pontfókuszt állíthassunk elő. Egy mágneses kvadrupól dublett fókuszáló hatását a 3.1/3 ábra szemlélteti.



3.1/3 ábra. Egy mágneses kvadrupól dublett fókuszáló hatása. A folytonos és szaggatott vonalak az X és Y irányú tipikus nyalábmenetet ábrázolják.

Egy $20 \times 200 \ \mu m^2$ -es tárgyrésméret esetén, amely a legtöbb alkalmazás esetében ideálisnak tekinthető, az ATOMKI nukleáris mikroszondával rutinszerűen elérhető minimális nyalábméret ~2×2 μm^2 . A fókuszáló kvadrupól dublett után a nyaláb belép a mérőkamrába, és eléri a mintát, amely általában a nyalábirányra merőlegesen áll. A mintát felülről, egy VG (Vacuum Generators) gyártmányú precíziós, háromtengelyű transzlációs manipulátor segítségével helyezzük be a 10 cm sugarú kamra közepébe, illetve mozgatjuk ott három, egymásra merőleges irányban 5 μm pontossággal. A mikroszonda részletesebb leírását a [Raj-96] irodalom tartalmazza.

3.2 A µ-PIXE mérőrendszer

A mikroszonda mérőkamrájára felépített μ-PIXE mérőrendszer sematikus rajza a 3.2/1 ábrán látható [Uzo-01].



3.2/1 ábra. A µ-PIXE mérőkamra [Uzo-01].

А μ-PIXE mérőrendszer esetében а mintából kilépő röntgensugarakat a nyalábirányhoz képest 135°-ban szimmetrikusan elhelyezett két röntgendetektor detektálja. Az egyik egy hagyományos, Be ablakos, 80 mm² felületű Canberra Si(Li) detektor, amelynek feloldása a Mn 5,9 KeV-es K_{α} vonalára 190 eV, míg a másik detektor a Princeton Gamma Technology Inc. (PGT) által gyártott ultravékony ablakú detektor (UTW), amely a kis energiájú röntgensugarak detektálására szolgál. A polimer ablakú (0,38 μ m), 30 mm² felületű PGT detektor feloldása a Mn K_a vonalára 148 eV. Ez utóbbi detektor alkalmazásával lehetővé válik az alumíniumnál könnyebb, és a bórnál nehezebb elemektől származó detektálása А kis energiájú röntgensugárzás is. (0, 2-7)keV) röntgenvonalakat az UTW detektorral észleljük, míg a Be ablakos detektor a közepes és nagy energiájú (E > 5 keV) röntgensugárzás detektálására szolgál.

UTW detektorok PIXE mérésre történő felhasználása során számos probléma merül fel [Uzo-01]. Többek között figyelembe kell venni, hogy a látható fény, vagy a szórt protonok könnyen áthatolhatnak a detektor vékony ablakán, aminek következtében csökkenhet a detektor feloldása, torzulhat a röntgencsúcsok alakja, elveszhetnek az 1 keV alatti röntgenvonalak, és sérülhet maga a detektor kristály is. A detektor elé helyezett permanens mágnes feladata, hogy a szórt ionokat eltérítse a detektor tengelyétől, a fény elleni védelemre pedig egy, a detektor elé elhelyezett vékony (40 μg/cm²) szénfólia szolgál. Az UTW detektor hatásfokát a 0,28-22,1 keV röntgenenergia-tartományban a közelmúltban sikerült meghatározni [Uzo-03]. Ezáltal lehetővé vált a 12-nél kisebb rendszámú (C, N, O, stb.) elemek mennyiségi analízise.

A nyalábáramot a kamra belépő nyílásába elhelyezett kis méretű kompakt nyalábszaggató [Bar-00] segítségével mérjük.

Egy színes CCD kamerához csatlakoztatott optikai zoom mikroszkóp szolgál a minta optikai megfigyelésére, ez a nyalábirányhoz képest 0°-ban és 180°-ban is elhelyezhető (az utóbbi esetben a kamera a nyaláb felett van elhelyezve úgy, hogy a minta normálisával 40°-os szöget zár be). A 180°-os helyzetet vastag minták vizsgálatához, az 0°-osat pedig vékony, átlátszó minták vizsgálatához és nyalábfókuszáláshoz használjuk.

A szigetelő anyagú minták feltöltődésének megakadályozására egy elektronforrás szolgál.

A Canberra Si(Li) detektor jelei az előerősítőből NZ-870-es jelfeldolgozón [Lak-91] keresztül, a PGT detektor jelei pedig Canberra 2020 spektroszkópiai erősítőn keresztül jutnak egy oxfordi gyártmányú ADC-be és sokcsatornás analizátorba. Az adatgyűjtő rendszer (OM-DAQ [Gri-94]) MS Windows 98 operációs rendszer alatt fut Pentium II PC számítógépen. A nyaláb pásztázását a számítógép vezérli. A PIXE spektrumok kiértékelése a PIXYKLM proton mikroszondán végzett mérésekhez továbbfejlesztett, bővített változatával, a PIXEKLM programcsomaggal [Sza-03] történik.
4. Magreakció-analitikai fejlesztések

Interdiszciplináris vizsgálatok során gyakran van szükség könnyű elem vagy elemek meghatározására [Szi-02], [Szi-03], [Szi-04/a], [Szi-04/b], [Ele-00/a], [Ele-02]. Erre a célra számos hatékony, nukleáris magreakción alapuló ionnyaláb-analitikai módszer ismeretes (2.2, 2.3 fejezet, [Dem-95]). Ezek alkalmazásánál alapvető probléma, hogy az analízis alapjául szolgáló magreakciók hatáskeresztmetszetei általában lényegesen alacsonyabbak, mint a röntgenkeltési hatáskeresztmetszetek PIXE, vagy a visszaszórási hatáskeresztmetszetek RBS módszer esetében. Az alacsonyabb hatáskeresztmetszetek miatt az NRA vizsgálatokhoz lényegesen nagyobb nyalábáramokat és/vagy detektálási hatásfokot kell alkalmazni, mint a fenti módszerek esetében. A nagy nyalábáram (főleg kisméretű minták, ezáltal kis nyalábméret esetén) a mintákat fokozottan roncsolhatja, ezért általában célszerű a detektálási hatásfokot növelni.

További problémát jelent, hogy a mérőelrendezések fémből készült szerkezeti elemei (kollimátorok, mintakamra) számottevő mennyiségben tartalmazhatnak nitrogént (lásd 5.1 fejezet), és esetlegesen egyéb könnyű elem szennyezőket (például szenet vagy oxigént). A bombázó részecskék direkt módon, vagy szóródva kölcsönhatnak a fenti szennyezőkkel, ami jelentős hátteret kelthet a spektrumokban.

Az NRA módszerek egy jelentős része nukleáris mikroszondán is alkalmazható [Dem-95], ami azonban újabb problémákat vet fel:

- A jó nyalábfókuszálás és a lencsehibák csökkentése érdekében a mikronyalábos méréseknél kis tárgyrés és kollimátorrés (3.1 fejezet) szükséges, ami a maximálisan elérhető nyalábáram értékét ~1nA-es értékre korlátozza.
- A nyaláb erősen fókuszált (3.1 fejezet), így már alacsony áramoknál is nagy az áramsűrűség. A nagy nyalábáram-sűrűség a minták fokozott roncsolódását okozhatja. Szerves minták és jól fókuszált

nyaláb (~2×2 μ m²) esetén a roncsolódás elkerüléséhez 50-150 pAes áramok használata ajánlott.

A fentieket összefoglalva, mikronyalábos vizsgálatoknál a nyalábáram értéke általában kisebb, mint 1nA, szerves minták esetében pedig nem haladhatja meg a ~150 pA-es értéket. Az elmondottakból következik, hogy a hozamok növeléséhez a detektálási hatásfokot kell növelni. A detektálási hatásfok növelésének legkézenfekvőbb módja a detektor térszögének növelése.

A fenti problémák szükségessé tették az alkalmazott magreakcióanalitikai módszerekhez optimális mérési elrendezések (alacsony hátterű, nagy detektálási hatásfokú) kifejlesztését. A 4.1.1 és 4.1.2 fejezetben egy makro- és mikronyalábos DIGE, míg a 4.3 fejezetben egy részecskedetektálásra alkalmas, PIN szilícium fotodiódákból felépített μ -NRA mérőelrendezést ismertetek. Az utóbbi mérőelrendezést a ¹¹B(p, α)⁸Be magreakció felhasználásával bór mikronyalábos analízisére alkalmaztam.

A 2.3 fejezetből kitűnik, hogy a DIGE a PIXE hatékony kiegészítő módszere a 3≤Z≤8 rendszámtartományban. A DIGE esetében nincs kidolgozva abszolút koncentráció meghatározási eljárás, így jelenleg a mennyiségi analízis standardok vagy közelítő eljárások felhasználásával történik. A fenti módszerek hátrányait a 2.2 fejezetben már ismertettem.

A probléma arra sarkallt, hogy első lépésben nitrogénre megvalósítsam a 2.2.1/5 összefüggésen alapuló eljárást, amely lehetővé teszi homogén, közepes és végtelen vastag minták mennyiségi analízisét standardok használata nélkül. A részleteket a 4.2 fejezetben ismertetem.

4.1 Mérőelrendezés kifejlesztése makro- és mikronyalábos DIGE mérésekhez

4.1.1 Makronyalábos DIGE mérőelrendezés

A 4.1.1/1 ábra a jobb 30°-os nyalábcsatornára felépített makronyalábos DIGE mérőelrendezést szemlélteti oldal (a) és felülnézetből (b).



4.1.1/1 ábra. A VdG jobb 30°-os nyalábcsatornájára felépített makronyalábos DIGE mérőelrendezés oldal (a) és felülnézetből (b).

Az oldalnézeti képen feltüntettem a kísérleti elrendezés szerkezeti egységeit és a megfelelő geometriai méreteket, a felülnézeti képen pedig a detektort és a különböző árnyékoló elemeket (fekete vastag vonal). A mérőelrendezést mintacsere esetén egy kézzel üzemeltethető zsilip segítségével tudjuk elszigetelni a gyorsító vákuumterétől. A nyalábfolt mérete, helyzete és homogenitása egy, a nyaláb útjába tolható kvarclemez segítségével ellenőrizhető. A minta egy 3,5 cm átmérőjű és 24 cm hosszú Faraday-kalitkában helyezkedik el, amelyet elektromosan egy teflongyűrű szigetel el a nyalábcsatorna többi részétől. Mintatartóként a kalitka végét lezáró, lecsavarható fémfedél szolgál. A mintára befolyó össztöltést a Faraday-kalitkán mérem egy áramintegrátor és egy hozzá kapcsolt számlálóegység segítségével.

A nyaláb a mintát három vörösréz blendén áthaladva éri el. A blendék számottevő mennyiségben tartalmazhatnak nitrogént és esetlegesen egyéb könnyű elem szennyezőket (szenet vagy oxigént). A nyaláb egy jelentős része a blendékben fékeződik le, így kölcsönhat az azokban lévő szennyező atomokkal. A kölcsönhatás során keltett y-sugárzás a detektort elérve jelentős hátteret ad a spektrumokhoz. A probléma megoldható a detektor és a blendék közé elhelyezett ólomárnyékolás segítségével. Az 4.1.1/1b ábrán jól látható az egyes számú blende mögé, a nyalábcsatorna belsejébe elhelyezett perforált ólomhenger, amelynek feladata az 1-es számú blendéből származó gamma-sugárzás abszorbeálása. (Ez az első blende, ezért a nyaláb túlnyomó része ebben fékeződik le.) A detektort körülvevő 5 cm vastag ólomárnyékolás egyaránt abszorbeálja a blendékből származó gamma-sugárzás jelentős részét és csökkenti a laboratóriumi és kozmikus hátteret. A vákuumszivattyúkból visszaáramló szennyezők (főleg szénhidrogének) megkötésére egy folyékony nitrogénnel feltöltött kifagyasztócsapda szolgál. Problémát okozhatnak a Faraday-kalitka belső

falában megkötődött szennyezők is, mivel a bombázórészecskék a kamrába beszóródva vagy a minta felületéről visszaszóródva azokkal kölcsönhatnak, további hátteret adva a spektrumokhoz a kérdéses szennyező elemekre vonatkozóan. Ezt elkerülendő a Faraday-kalitka belsejét egy 0,2 mm vastag rézlemezzel kibéleltem, amelyet a behelyezés előtt megtisztítottam, és magas hőmérsékleten, vákuumkörülmények között kigázosítottam /bizonyos mérések esetén (5.1 fejezet) a rézlemez helyett egy nátronüveg bélést használtam/. A megbízható töltésmérés érdekében a Faraday-kalitkát egy alumíniumlemezzel árnyékoltam le a környezet felől, kiküszöbölve ezáltal a külső elektromos terek zavaró hatását.

A γ-sugárzás detektálására minden esetben egy nagytisztaságú germánium (HpGe) detektort alkalmaztam. 1,33 MeV γ-energiánál a detektor (3×3 inch-es NaI detektorra vonatkozó) relatív hatásfoka 40%, energiafeloldása 2 keV. A detektorkristály átmérője 59,5 mm, hossza 61,5 mm. A spektrumok kiértékeléséhez minden esetben a FORGAMMA [Szé-85] programcsomagot használtam.

4.1.2 Mikronyalábos DIGE mérőelrendezés

Az OM típusú mikroszonda mintakamrája mérete és formája miatt nem optimális DIGE mérések elvégzéséhez. A legkisebb távolság, amelyre egy gamma-detektor elhelyezhető a mintától, 15 cm. Ennek oka a kamra 10 cm-es sugara és a detektor köré elhelyezett nagy méretű ólomárnyékolás. A fenti távolságban a detektálási térszög egy hagyományos HPGe detektor (lásd 4.1.1 fejezet) esetében mindössze 0,085 sr.

Ebben a fejezetben megmutatom, hogyan lehet viszonylag egyszerűen és olcsón átalakítani egy hagyományos OM-típusú mikroszonda mintakamráját egy nagy detektálási hatásfokú és könnyen kezelhető mikro-DIGE mérőelrendezéssé [Szi-04/a]. A fenti ötlettel megtarthatjuk a régi mérőkamrát, amely a többi alkalmazás (PIXE, Rutherford visszaszórás (RBS), pásztázó transzmissziós ionmikroszkópia (STIM)) szempontjából egyébként ideális.

4.1.2.1 A mérőelrendezés műszaki leírása

Az új mérőelrendezés alapgondolata a következő: kimozdítjuk a mikroszonda fókuszpontját a mintakamra középpontjából, és a mintával együtt áthelyezzük egy, a mintakamra 0°-os ablakához csatlakoztatott vákuumtoldatcső végébe (4.1.2.1/1a és b ábra). Az eredeti mintatartó helyébe egy függőleges fémrudat helyezünk el, amelynek alsó végéhez egy vízszintes (2,5 cm átmérőjű) fémcső csatlakozik (4.1.2.1/1b ábra). A cső végében egy apró mintatartó található, amely mintacsere alkalmával a cső végéből kihúzható és oda betolható. A nyaláb a mintát a vízszintes cső belsejében végighaladva éri el.



4.1.2.1/1 ábra. A mikro-DIGE mérőelrendezés felül- (a) és oldalnézetből
(b)

А mintatartó a mikroszonda háromtengelyű transzlációs manipulátorával a függőleges rúdon és a vízszintes csövön keresztül a tér mindhárom irányában a szokásos módon mozgatható. A vákuumtoldatcső csavaros kupakját eltávolítva a minta egyszerűen cserélhető. A legnagyobb elhelyezhető minta mérete 15×15 mm², ami a legtöbb alkalmazás esetében elegendő. Az új mérési elrendezés esetén a mikroszonda fókuszpontja a kamra középpontjától 29 cm távolságba kerül, így a mikroszonda képtávolsága a megszokott 17 cm-ről 46 cm-re növekszik. A mérési elrendezéssel szemben támasztott követelményeket és a tervezés és megvalósítás során felmerült gyakorlati szempontokat (például mikroszkóp és ólomárnyékolás elhelyezése) figyelembe véve ezt a távolságot találtuk optimálisnak. A minta a vákuumtoldatcső falába süllyesztett apró üvegablakon keresztül egy optikai zoom mikroszkóp segítségével figyelhető meg. A mikroszkóp által előállított képet egy CCD kamera felhasználásával TV-képernyőn jelenítjük meg.

A mérési elrendezés különböző típusú gamma-detektorokkal használható. A 4.1.2.1/1a ábra egy hagyományos HPGe detektor (lásd 4.1.1 fejezet) alkalmazását szemlélteti. Ez a detektor az új elrendezés esetében minimálisan 3 cm távolságban helyezhető el a mintától, ami ~0,75 sr detektálási térszöget jelent.

A detektortól 3 és 15 cm távolságban elhelyezett radioaktív forrásokon méréseket végeztem, hogy összehasonlítsam az új és a hagyományos mérőelrendezés detektálási hatásfokát. A ⁶⁰Co és ²²Na radioaktív forrásokon 100 másodperces mérési idővel mért nettó beütésszámokat, és a beütésszámok 3 és 15 cm távolságokban vett hányadosát a 4.1.2.1/1 táblázat tartalmazza. A ⁶⁰Co forrás esetében az 1173 és 1332 keV, míg a ²²Na esetében az 1274 keV energiájú vonalat használtam.

| Radioaktív forrás | ⁶⁰ Co | ²² Na | ⁶⁰ Co |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|
| E _γ [keV] | 1173 | 1274 | 1332 |
| Netto beütésszám d=3 cm | 18961 | 8392 | 19926 |
| Netto beütésszám d=15 cm | 2182 | 983 | 2388 |
| Hányados | 8,69 | 8,54 | 8,34 |

4.1.2.1/1 táblázat. Egy hagyományos HpGe detektortól 3 illetve 15 cm távolságban elhelyezett ⁶⁰Co és ²²Na radioaktív források 1173, 1332 és 1274 keV energiájú gamma-vonalainak 100 s alatt mért hozama és a különböző távolságokban vett hozamok hányadosa.

A táblázatból leolvasható, hogy az 1200-1300 keV energiatartományban az új μ-DIGE mérőelrendezés detektálási hatásfoka ~8,5-ször nagyobb, mint a nukleáris mikroszonda hagyományos használata esetén elérhető detektálási hatásfok.

4.1.2.2. A mérőelrendezéssel elérhető laterális feloldás

Az új mérőelrendezés kivitelezése előtt, a μ-DIGE mérések esetében optimális mérési körülményeket rögzítve (lásd 4.1.2.2/1 táblázat) kiszámoltam az elrendezéssel várhatóan elérhető geometriai nyalábméretet valamint egyéb, a nyalábot jellemző optikai mennyiségeket. A számolásokhoz a PRAM kódot [Jam-85] használtam. (A PRAM kód egy számítógépes programcsomag, amelyet elektrosztatikus és mágneses rendszerek nyaláboptikai paramétereinek számításához fejlesztettek ki.) A felhasznált bemenő adatokat és a kiszámolt mennyiségeket az 4.1.2.2/1. táblázat tartalmazza.

| Deuteron-energia, nyalábáram | 1,8 MeV, 200 pA |
|---|----------------------------|
| Tárgyrés és kvadrupol lencse távolsága | 6m |
| Nyaláb fókusz és kvadrupol lencse távolsága | 46 cm |
| X,Y kicsinyítési tényezők | 4, 20 |
| Kollimátorrés mérete $(x_{col} \times y_{col})$ | $400 \times 400 \ \mu m^2$ |
| Tárgyrés mérete (x _{obj} ×y _{obj}) | $50 \times 250 \ \mu m^2$ |
| Kromatikus aberrációs együtthatók | 143, 133 μm/mr/%- |
| (x/θδ), (y/φδ) | os impulzus szórás |
| Szférikus aberrációs együtthatók | 3,5, 23, 16, 4,5 |
| $(x/\theta^3),(x/\theta\phi^2),(y/\phi^3),(y/\theta^2\phi)$ | $\mu m/mr^3$ |
| Számolt nyalábméret | 12,5×12,5 μm ² |

4.1.2.2/1 táblázat. A PRAM kóddal deuteron mikronyalábra számolt optikai jellemzők és nyalábméret

A valós nyalábméret kísérleti meghatározását egy vízszintes és egy függőleges rozsdamentes acélélen keresztül merőlegesen felvett, vonalmenti nitrogén eloszlások alapján végeztem. A rozsdamentes acélélek egy vastag adenin ($C_5H_5N_5$) hátlapon feküdtek. A γ -kvantumokat egy hagyományos HpGe detektorral 55°-ban detektáltam.



4.1.2.2/1 ábra. A kísérletileg meghatározott nyalábméret

A méréseket ugyanazon mérési körülmények és beállítások mellett végeztem, mint amiket a számolások esetében megadtam. A kísérlet eredményét a 4.1.2.2/1. ábra szemlélteti.

A méréssel meghatározott nyalábméret 15×17 µm²-nek adódott, ami valamivel nagyobb mint a számolt érték (12,5×12,5 µm²). A számolt és mért érték közötti különbség okai lehetnek parazitikus aberrációk vagy a rozsdamentes acélélek nem egyenletes vastagsága. Parazitikus aberrációknak nevezzük a rendszer konstrukciójából és beállításából eredő hibákat. (Ilyen hibát okozhat például a nukleáris mikroszonda nem megfelelő jusztírozása és gyártásának mechanikai pontatlansága.) A parazitikus aberrációkat a PRAM kód nem tudja figyelembe venni a nyalábméret számolásánál. A fenti nyalábméret (15×17 µm²) jelentősen nagyobb, mint a hagyományos mikroszondás elrendezés esetében megszokott nyalábméret (2×2 µm²). Ez nem meglepő, hiszen az új elrendezés esetében a megnövelt képtávolság miatt a kicsinyítési tényezők értéke kisebb.



4.1.2.2/2 ábra. A mikro-DIGE mérőelrendezés

A nyalábméretet tovább növelte, hogy a DIGE mérésekhez, a PIXEhez viszonyítottan kisebb hozamok miatt, nagyobb nyalábáramot, így nagyobb tárgyrésméretet (kb. 3-szor akkorát) kellett használnunk. A 4.1.2.2/2 ábrán egy a mikro-DIGE mérőrendszerről készült fénykép látható.

4.1.2.3 Alacsony gamma-hátteret biztosító mérési környezet

A 4.1.1 fejezetben részletesen megvizsgáltam, hogy egy alacsony hátterű DIGE mérőrendszer kiépítése során milyen tényezőket kell figyelembe venni. Ebben a fejezetben most röviden áttekintem az ott kapott eredményeknek a jelen mérőelrendezésre vonatkozó következményeit.

A mikroszonda esetében a helyzet szerencsés, mivel a tárgyrés a detektoroktól több mint 6 m távolságban van. Bár a nyaláb nagy része a tárgyrés elé helyezett tantálblendében nyelődik el, a nagy távolság miatt a rés közvetlen árnyékolása nem szükséges. A kollimátorrésre, amely közelítőleg 70 cm-re van a detektortól, a nyalábnak csak elenyésző része jut, így jelentős háttérjárulékot innen sem kapunk.

A laboratóriumi és a kozmikus háttér csökkentésére itt is, mint a 4.1.1 fejezetben ismertetett mérőelrendezés esetén, egy a detektor köré elhelyezett 5 cm vastag ólomárnyékolást használtam. A mintatartócső belső falát egy 0,2 mm vastag, kifűtött rézlemezzel béleltem ki, a vákuumtér tisztítására egy folyékony nitrogénnel feltöltött kifagyasztócsapda szolgált.

A eredményeket összefoglalva kijelenthetjük, hogy az OM típusú mikroszonda mintakamrájának fenti módosításával jelentősen nagyobb detektálási térszögben, így lényegesen nagyobb detektálási hatásfokkal végezhetünk mikronyalábos DIGE méréseket. Ezáltal alacsonyabb nyalábáramokkal, így kisebb nyalábáram-sűrűséggel dolgozhatunk, ami csökkenti a minták roncsolódásának kockázatát. Emellett lehetővé válik olyan vizsgálatok elvégzése is, amelyeket a túl hosszú mérésidők miatt amúgy nem tudnánk elvégezni. Bár az új mérőelrendezéssel elérhető laterális feloldás gyengébb, mint a kamra hagyományos használata esetén, a legtöbb alkalmazás esetén ez a gyengébb feloldás is elegendő (lásd pl. 5.2 fejezet 5.2.3/1 ábra).

4.2 Abszolút koncentráció meghatározás kidolgozása nitrogén DIGE analízisére

Mint azt a 2.3 fejezetben említettem, lítium, bór, fluor, és nátrium szimultán PIGE analízisére Mateus és munkatársai már kidolgoztak egy a 2.2.1/5 egyenleten alapuló abszolút koncentráció meghatározási eljárást [Mat-04], [Mat-02], [Day-54], [Jes-00]. Módszerük a 2.2.1/5 egyenletben szereplő alapvető paraméterek (η , $\sigma(E, \theta_0)$) kísérleti meghatározására épül. A hatáskeresztmetszeteket vékony mintákon mérték a ⁷Li(p,p' γ)⁷Li, ¹⁹F(p,p' γ)¹⁹F, ¹⁰B(p, $\alpha\gamma$)⁷Be és ²³Na(p,p' γ)²³Na magreakciók 478, 197, 429 és 440 keV energiájú γ -vonalaira, a protonenergia függvényében. A γ detektálás abszolút hatásfokát ¹³³Ba és ¹⁵²Eu kalibrált radioaktív forrásokkal határozták meg. Vastag minta analíziséhez a hatáskeresztmetszetek ($\sigma(E, \theta_0)$) és a minta fékezőképességének (*S(E)*) ismeretében minden γ -vonal

esetén kiszámolták a
$$\int_{0}^{E_0} \frac{\sigma(E, \theta_0)}{S(E)} dE$$
 kifejezést az

 $\sum_{n} \frac{1}{S(E)_{n}} \int_{E_{n}}^{E_{n+1}} \sigma(E, \theta_{0}) dE$ egyszerűsített formában, feltételezve, hogy a

minta fékezőképessége az $[E_n, E_{n+1}]$ intervallumokban állandó. ($\Delta E = E_{n+1} - E_n$ a hozamfüggvény kísérleti meghatározásánál használt energialépés.) A fenti integrál, a mintára beeső össztöltés, valamint a detektálási hatásfok ismeretében a koncentráció számolható.

A 4.2.4 fejezetben ismertetek egy koncentráció meghatározási eljárást, amely több jellemzőjében megegyezik a fenti eljárással. Eltérést jelent, hogy a detektálás abszolút hatásfokát nem határozom meg, helyette a detektort egy ismert, de tetszőleges összetételű mintával kalibrálom. DIGE módszer esetén ez több szempontból is előnyös:

- 5 MeV fölötti gamma-energia esetén (pl.: ¹⁴N(d,pγ)¹⁵N magreakció 7299 és 8310 keV energiájú vonalai) az abszolút detektálási hatásfok mérése igen körülményes és időigényes (lásd 2.2.3 fejezet).
- A detektálási hatásfok mérésének pontatlansága csökkenti a koncentráció meghatározás pontosságát.

Különbséget jelent még, hogy a koncentrációszámításhoz nem a differenciális γ -keltési hatáskeresztmetszeteket ($\sigma(E, \theta_0)$), hanem az azoktól egy konstans szorzóban eltérő, vékony mintán mért, töltésre normált hozamfüggvényeket használom (továbbiakban röviden hozamfüggvény: $Y_n(E)$).

A jelen értekezésben az említett eljárást nitrogén analízisére dolgoztam ki [Szi-04/c]. Az analízis alapjául szolgáló ¹⁴N(d,py)¹⁵N magreakció totális hatáskeresztmetszete а 0,5-1,5 MeV energiaintervallumban a 7299 és 8310 keV energiájú gamma vonalakra vonatkozóan ismert [Beb-98]. Mivel a könnyű elemek szimultán DIGE analíziséhez az 1,8 MeV bombázóenergia a legalkalmasabb [Ele-00/c], a fenti vonalak hozamát egy ideálisan vékony titán-nitrid mintán (4.2.1 fejezet) a 0,6-1,9 MeV energiaintervallumban kísérletileg meghatároztam (4.2.3 fejezet). A módszer pontosságát ismert nitrogéntartalmú mintákon ellenőriztem (4.2.5 fejezet). Az alacsony koncentrációtartományban az ellenőrző méréseket a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszékén készített referenciaanyagokon végeztem. Ezen referenciaanyagok gyártási

eljárását és stabilitásvizsgálatát a 4.2.2 fejezetben részletesen ismertetem.

4.2.1 Vékony TiN minta

A 7299 és 8310 keV energiájú gamma-vonalak hozamfüggvényeinek méréséhez egy vékony TiN mintát készítettem a következő eljárással:egy 0,2 mm vastag tantállemezt magas hőmérsékletre hevítettem és 20 percen át ~2·10⁻⁶ mbar nyomáson kigázosítottam. Lehűlése után a lemez felületére titánt párologtattam. A lemez tömegét a párologtatás előtt és után mérve megkaptam a titán tömegét. A fenti tömeg és a lemez felületének ismeretében kiszámoltam a titánréteg vastagságát, amely 0,14 mg/cm²-nek adódott. A tantállemezt vákuum alatt melegítve a titánréteget enyhe vörös izzásba hoztam, majd a vákuumtérbe N2 gázt eresztve a titánt 40 mbar nyomáson egy percen át nitridizáltam. Egy perc elteltével a kamrában ismét nagy vákuumot hoztam létre, és az elkészített TiN mintát hagytam vákuumban lehűlni. Az így elkészített minta maximális vastagsága - amelyet abban az esetben kapunk, ha az összes Ti atom TiN molekulává alakul – 0,181 mg/cm². Ez a vastagság egy 1,8 illetve 0,6 MeV energiájú deuteronnak a mintán való áthaladáskor 20 illetve 42 keV energiaveszteséget okoz. Figyelembe véve, hogy a 7299 és 8310 keV energiájú gamma-vonalak totális hatáskeresztmetszetei és a minta fékezőképessége egyaránt sima függvénye a bombázó energiának, ez az energiaveszteség nem befolyásolja számottevően a kísérletileg meghatározott hozamfüggvények (4.2.3 fejezet) menetét. Meg kell jegyezni, hogy a hozamfüggvények kiméréséhez a túlzottan vékony minta sem célszerű, mivel ekkor a megfelelő hozamok eléréséhez nagy nyalábáramot kell alkalmazni, ami deuteron-bombázás során jelentősen növeli a sugárzási kockázatot (lásd 2.3 fejezet).

A minta tényleges vastagságát kísérleti úton nem tudtam meghatározni. Az RBX [Kót-94] programcsomaggal elvégzett szimulációk azt mutatták, hogy a minta vastagsága – az erre a célra szokásosan használt –

RBS módszerrel nem mérhető, mivel a nitrogén és a nála jóval nagyobb hozamú tantál (bizonyos esetekben titán) átfednek a spektrumban. Mivel a vastagság pontos mérésére nem állt rendelkezésre módszer, a minta vastagságának meghatározását számítás útján, a 7299 és 8310 keV energiájú gamma vonalak hozamfüggvényeinek ismeretében (4.2.4 fejezet) végeztem el. A vastagság kiszámításához a hozamfüggvények mellett felhasználtam a fenti vonalak egy végtelen vastag TiN mintán mért hozamát. A számolást a 4.2.1/1 egyenletet alapján végeztem.

$$d = \frac{Q}{N(E_{\gamma})} \cdot \int_{0}^{E_{0}} \frac{Y_{n}(E)}{S(E)} dE \qquad 4.2.1/1$$

Az egyenletben $Y_n(E)$ a gamma vonal vékony TiN mintán mért, töltésre normált hozamfüggvényét jelöli. $N(E_{\gamma})$ ugyanezen vonal hozama egy végtelen vastag TiN mintán mérve, S(E) a TiN fékezőképessége, Q pedig a begyűjtött össztöltés. (A $\int_{0}^{E_0} \frac{Y_n(E)}{S(E)} dE$ kifejezés kiszámításával a

4.2.4 fejezetben részletesen foglalkozom.) A számolt vastagság $0,164\pm0,011$ mg/cm²-nek adódott, ami kis eltéréssel megegyezik a maximálisan lehetséges (0,181 mg/cm²) értékkel. Ez azt jelenti, hogy a titán minta majdnem teljes egészében titán-nitriddé alakult.

4.2.2 Nitrogénezett polietilénglikol (NPEG) standardok készítése és stabilitásvizsgálata

NPEG standardok készítése

Az abszolút koncentráció meghatározási eljárás ellenőrzéséhez szükség volt olyan referenciaanyagokra, amelyek relatív nitrogéntartalma 0,1 és 1 wt% közé esik. Mivel ionnyaláb-analitikai célokra – legjobb tudomásunk szerint – a kereskedelmi forgalomban ilyen anyagok nem kaphatók, úgy döntöttünk, hogy a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémia tanszékével együttműködésben megpróbáljuk előállítani azokat. A vegyészek javaslatára végül a referenciaanyagok elkészítéséhez egy úgynevezett végfunkcionalizációs eljárást használtunk. Ezen eljárás során polietilénglikol (PEG) (HO-(CH₂-CH₂-O)_n-H) molekulák mindkét végére egy-egy fenilizocianát (C₆H₅NCO) molekulát kapcsolnak az alábbi egyenlet szerint.

$$HO(CH_2-CH_2-O)-H + 2NCO \longrightarrow O C-NH-O(CH_2-CH_2-O)-NH-C \longrightarrow O C-NH-O(CH_2-CH_2-O)-NH-O(CH_2-CH_2-O)-NH-O(C-$$

Az eljárás végtermékeként olyan molekulákat kapunk, amelyek mindegyike egyaránt két darab nitrogénatomot tartalmaz. Következésképpen az ily módon előállított polimerek minden móljában 28 g nitrogén van, és relatív nitrogéntartalmuk csak a gyártásukhoz felhasznált PEG moláris tömegétől függ. Mivel kereskedelmi forgalomban PEG 1500, 4000, 6000, 10000 és 30000 g/mol moláris tömegben kapható, az eljárással 1,86, 0,7, 0,46, 0,28 és 0,09 wt% relatív nitrogéntartalmú referenciaanyagok készíthetők.

A NPEG standardok készítéséhez használt kémiai eljárás részletei a következők: egy hőmérővel, mechanikai keverővel és nitrogéngáz be-/kimenettel ellátott háromnyakú lombikot megtöltenek 8·10⁻⁴ mól PEG-al és 1,6·10⁻³ mól fenilizocianáttal, amelyet előzőleg 25 ml toluolban feloldanak. A reakciót etanolban feloldott 0,03 ml Sn(II)oktoátnak az elegyhez való hozzáadásával indítják. Ezután a reakcióelegyet 30 percig 110 C°-os hőmérsékleten tartják. A reakciót 1 ml metanolnak a reakcióelegyhez való hozzáadásával elfojtják, majd az oldószert a keverékből elpárologtatják, és a végterméket 24 órán kersztül vákuumban szárítják.

Eredeti elképzelésünk szerint a nitrogénre kidolgozott abszolút koncentráció számítási eljárás ellenőrzéséhez négy darab NPEG standardot használtunk volna, egyenként 1,86, 0,7, 0,46, 0,28 wt% relatív nitrogéntartalommal. A standardok elkészítéséhez szükséges alapanyagokat be is szereztük, de a vegyészeknek végül csak az utóbbi kettőt sikerült elkészíteni.

NPEG standardok stabilitásvizsgálata

A "Synchrotron Microanalysis: Accurate and Traceable Elemental Analysis on the Microscopic Level" európai együttműködés keretében (EU5: NAS-MICRO-XRF) az ATOMKI nukleáris mikroszondáján különböző referenciaanyagok homogenitását és stabilitását vizsgáltunk μPIXE, μPIGE és μRBS módszerekkel [Kis-04]. Ilyen jellegű vizsgálatokat korábban µ-SRXRF technika felhasználásával Kempenaers és munkatársai végeztek [Kem-03], [Kem-02]. Az együttműködés során számos tapasztalatot szereztünk a fenti területen, és megismertük mindazon követelményeket, amelyeket egy referenciaanyagnak teljesíteni kell ahhoz, hogy analitikai célra alkalmazható legyen. Ilyen szempontok a referenciaanyag megfelelő homogenitása, összetételének pontos ismerete és az analitikai módszerrel szemben mutatott megfelelő stabilitása. A NPEG standardok az elkészítésükhöz alkalmazott kémiai eljárásból adódóan molekuláris szinten homogének, és összetételük nagy pontossággal ismert. A standardoknak a bombázó nyaláb roncsoló hatásával szemben mutatott stabilitását különböző nyalábáram-sűrűségek mellett vizsgáltam, mérve az egyes főösszetevők töltésegységre vonatkozó hozamát a begyűjtött össztöltés függvényében. A 4.2.2/1a és b ábra egy 6000 g/mol moláris tömegű NPEG standardon elvégzett stabilitásvizsgálat eredményeit szemlélteti. Az 4.2.2/1a ábrán látható, hogy 0,35 nA/mm² nyalábáramsűrűség és 1,8 MeV nyalábenergia használatával a NPEG standard oxigéntartalma rövid idő elteltével csökkenni kezd. Ugyanakkor a többi összetevőhöz viszonyított relatív széntartalma növekszik (4.2.2/1b ábra). Emellett az is megfigyelhető, hogy a NPEG minták színe a bombázási

idővel világos sárgáról világos-, majd végül sötétbarnára változik. Alacsonyabb nyalábáram-sűrűség (0,035 nA/mm²) használatával a NPEG minta színe 4.5 óra elteltével is világossárga maradt, és szén- és oxigéntartali



4.2.2/1 ábra. NPEG standard stabilitásvizsgálata (E_d =1,8 MeV)

A 4.2.2/1a ábrán szereplő oxigén-függvényre az 1500-6000 nC tartományban, a [Cho-89] közlemény alapján, egy $A_1 exp(A_2Q) + A_3 exp(A_4Q)$ alakú függvényt illesztettem. A fennmaradó 0-1500 nC tartományban a függvényre szabad kézzel egy szaggatott vonalat rajzoltam. A [Cho-89] munkában vékony nylonfóliák nyalábtűrését vizsgálták, és ábrázolták a főösszetevők koncentrációját a begyűjtött össztöltés függvényében. A fenti függvénnyel ott a hidrogénre kapott görbét illesztették. Polimer filmek proton és hélium mikronyaláb okozta roncsolódásával Delto és munkatársai foglalkoztak [Del-02].

Vizsgálataik során a filmeket $90 \times 330 \ \mu\text{m}^2$ nagyságú felületen egy 5-15 μm méretű nyaláb pásztázta. A nyalábáram néhány száz pA volt. Polietilén tereftalát (PET, C₁₀H₈O₄) fólián, 2,9 MeV protonbombázás mellett kapott eredményeket a 4.2.2/2 ábra szemlélteti.



4.2.2/2 ábra. Polietilén tereftalát (PET, $C_{10}H_8O_4$) fólia szénre vonatkozó relatív oxigén és hidrogén tartalma, mint a felületegységen begyűjtött össztöltés függvénye

A 0,35 nA/mm² áramsűrűség alkalmazásával általunk kapott függvény az 1500-6000 nC tartományon nagyon hasonló a 4.2.2/2 ábrán bemutatott függvényhez. Különbség a két függvény menetében a 0-1500 nC tartományon látható. A különbség oka lehet a PET mintán alkalmazott, az általunk használtnál lényegesen nagyobb áramsűrűség, vagy az, hogy Delto és munkatársai a függvény kezdeti szakaszát nem vizsgálták részletesen.

4.2.3 A 7299 és 8310 keV energiájú gamma-vonalak hozamfüggvényeinek kísérleti meghatározása

A 4.2.1 fejezetben ismertetett vékony TiN mintán mérve meghatároztam a 7299 és 8310 KeV energiájú gamma-vonalak hozamfüggvényeit a 0,6-1,9 MeV deuteron-energia intervallumban. A vizsgálatokat a 4.1.1 fejezetben ismertetett makronyalábos DIGE mérőhelyen végeztem. A detektort a nyalábirányhoz képest 55°-os szögben helyeztem el, a mintától 9 cm távolságban.

A méréseket 1,9 MeV deuteron-energián kezdtem és 100 keV-es lépésekben haladtam lefelé egészen 0,6 MeV-ig. Ezzel a mérési sorrenddel a kis nyalábáramok felől haladtam a nagyobbak felé, így óvva a mintát a nyaláb okozta károsodástól. Azért, hogy a függvény bizonyos szakaszait részletesebben lássam, és egyben ellenőrizzem eredményeim reprodukálhatóságát, a méréssorozat végén további méréseket végeztem 1050, 1250, 1350 és 1450 keV deuteron-energiáknál. A mérések során a nyalábáram értékét fokozatosan növeltem 1-től 45 nA-ig, így kompenzálva a folyamatos hozamcsökkenést. A 4.2.3/1 ábra a vékony TiN minta DIGE spektrumát mutatja 1,8 MeV deuteron-bombázás mellett. A töltésre normált hozamfüggvényeket a 4.2.3/2 ábra szemlélteti.



4.2.3/1 ábra. A vékony TiN minta DIGE spektruma (E_d =1,8 MeV)



4.2.3/2 ábra. A 7299 és 8310 keV energiájú gamma-vonalak töltésre normált hozamfüggvényei

Az ábrán feltüntetett hibasávok a nettó csúcsterület és a begyűjtött össztöltés hibáit tartalmazzák. Az ábrán látható, hogy az 1050, 1250, 1350 és 1450 keV energiáknál elvégzett ellenőrző mérések eredményei jól illeszkednek a függvényekre.

4.2.4 A koncentráció meghatározási eljárás

Az elemi koncentrációk meghatározására a 2.2.1/5 egyenletből a következő összefüggést származtattam:

$$C_{s} = \frac{N(E_{\gamma})_{s}}{Q_{s}} \cdot \frac{1}{\int_{0}^{E_{0}} \frac{Y_{n}(E)}{S(E)_{s}} dE} \cdot K$$
 4.2.4/1

A 4.2.4/1 egyenlet felállításánál felhasználtam, hogy a vékony mintán mért, töltésre normált hozamfüggvény ($Y_n(E)$) és a $\sigma(E, \theta_0)$ függvény egymástól csak egy konstans szorzóban tér el. A K állandó értéke egy kalibrációs mérésből határozható meg a következő egyenlet segítségével:

$$K = \frac{C_R \cdot Q_R}{N(E_\gamma)_R} \cdot \int_0^{E_0} \frac{Y_n(E)}{S(E)_R} \cdot dE \qquad 4.2.4/2$$

Az egyenletekben az *R* jelölés egy tetszőleges, de ismert összetételű referenciaanyagra utal. A többi jelölés megegyezik a 2.2.1/5 egyenletben használt jelölésekkel. A fenti összefüggések alkalmazásának fontosabb számítástechnikai vonatkozásai a következők:

A hozamfüggvények (($Y_n(E)$, 4.2.3 fejezet) és a minta fékezőképességének (S(E), [SRIM-03]) ismeretében kiszámoljuk a

$$\int_{0}^{E_0} \frac{Y_n(E)}{S(E)} dE \qquad \text{kifejezést} \qquad \text{az} \qquad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{Y_n}{S}(E_n) + \frac{Y_n}{S}(E_{n+1})}{2} \left(E_{n+1} - E_n\right)$$

egyszerűsített formában, felhasználva, hogy a 7299 és 8310 keV energiájú gamma-vonalak esetén a $\frac{Y_n}{S}(E)$ függvények simák (nem tartalmaznak éles rezonanciákat) (4.2.3/2 ábra), így bármely $[E_n, E_{n+1}]$ intervallumon jól közelíthetők lineáris függvénnyel.

4.2.5 Az eljárás ellenőrzése referenciaanyagokon

Az eljárást ismert összetételű referenciaanyagokon ellenőriztem. A mérésekhez 1,8 MeV bombázóenergiát használtam, a nyalábáram értéke 0,2 és 0,4 nA között változott. A NPEG standardok mérésénél a roncsolódás elkerülése érdekében fontos volt, hogy a nyalábáram értéke ne haladja meg a 0,4 nA-t.

A K konstans értékét egy vastag TiN mintán végrehajtott, öt független mérésből határoztam meg a 4.2.4/2 egyenlet felhasználásával. A konstans értéke a 7299 és 8310 keV energiájú csúcsokból számolva $(3,68\pm0,22)\cdot10^{-5}$ g/cm² és $(3,77\pm0,22)\cdot10^{-5}$ g/cm²-nek adódott. A konstans hibája az öt független K értékből számolt szórás. A módszer pontosságát több különböző, ismert összetételű referenciamintán ellenőriztem. Minden mintán öt mérést végeztem és minden mérésből a 4.2.4/1 egyenlet segítségével meghatároztam a mintában lévő nitrogén koncentrációját. A koncentráció hibája minden minta esetén az öt független értékből számolt szórás. Az általunk kapott és a gyártók által közölt koncentrációértékeket az 4.2.5/1 táblázat tartalmazza.

| - | Számolt koncentráció [g/g] | | Közölt koncentráció [g/g] |
|---------------|----------------------------|---------------|---------------------------|
| gamma-energia | 8310 keV | 7301 keV | - |
| titán-nitrid | 0,226±0,015 | 0,226±0,014 | 0,226 |
| adenin | 0,538±0,030 | 0,532±0,029 | 0,52 |
| Kapton fólia | 0,078±0,006 | 0,077±0,005 | 0,074 |
| NPEG(6000) | - | 0,0048±0,0004 | 0,0046 |
| NPEG(10000) | - | 0,0026±0,0003 | 0,0028 |

4.2.5/1 táblázat. Számolt és a gyártók által közölt nitrogén koncentrációk referenciaanyagokban

A nitrogén koncentrációt a NPEG minták kivételével minden minta esetén egyaránt meghatároztuk a 7299 és 8310 keV energiájú gammavonalból. A NPEG minták esetén a 8310 keV energiájú gamma-vonal, alacsony hozama miatt, nem volt kiértékelhető.

A jelen fejezetben ismertetett eljárás és a 4.1.2 fejezetben ismertetett mérőelrendezés alkalmazásával lehetőség nyílik a 0,2 wt%-nál magasabb nitrogénkoncentrációk 5-10% pontosságú, nukleáris mikroszondás analízisére. A közeljövőben tervezzük a fenti eljárás kidolgozását szén és oxigén, a későbbiekben pedig a teljes $3 \le Z \le 8$ rendszámtartomány analízisére, valamint egy számítógépes programcsomag kifejlesztését a spektrumok kiértékelésére és a koncentrációk számolására.

4.3 Részecskedetektor-elrendezés konstrukciója PIN

szilícium fotodiódákból és alkalmazása bór mikronyalábos analízisére

Ebben a fejezetben, hasonlóan a 4.1.2 fejezethez egy, az ATOMKI pásztázó nukleáris mikroszondáján végrehajtott instrumentális fejlesztést tárgyalok [Szi-04/b]. A fejlesztés lényegében egy részecskedetektálásra PIN szilícium fotodiódákból álló, alkalmas nagy térszögű detektorelrendezés konstrukcióját jelenti. A PIN diódák előnye a szokásosan alkalmazott felületi záróréteges gyűrűdetektorokkal szemben [Sjö-97/a], [Met-95] a lényegesen alacsonyabb árfekvésük. Több PIN diódából álló detektorelrendezés konstrukciójával elérhető а gyűrűdetektorokéval megegyező, sőt, azt meghaladó nagyságú detektálási térszög. A PIN dióda elrendezést a ${}^{11}B(p,\alpha)2\alpha$ magreakcióból származó α részecskék detektálására felhasználva nagy érzékenységű mikroanalitikai technikát kapunk.

Az alacsony bórtartalmak mennyiségi analízise és laterális eloszlásának meghatározása sok tudományterületen fontos szerepet játszik [Tro-99], [Sjö-95], [Rio-95]. Egy az orléans-i Ernest Babelon Kutatóintézettel és a Debreceni Egyetem Ásványtani és Geológiai Tanszékével folytatott együttműködés során, melynek tárgya geológiai obszidiánminták vizsgálata volt, csoportunk kutatói is szembesültek a feladattal [Ele-00/a]. Az akkori vizsgálatokban az obszidiánok multielemes mikroanalízisét PIGE technika felhasználásával végezték. A vizsgálatokhoz egy Clover-Ge-BGO detektorrendszert [Ele-99] használtak. Bár az ezzel a detektorrendszerrel a bórra elérhető detektálási határ (160 µg/g) kb. harmadakkora, mint ami egy hagyományos HpGe detektorral ugyanolyan mérési körülmények mellett elérhető [Ele-00/a], а geológiai obszidiánminták sok esetben kevesebb, mint 100 µg/g bórtartalmának

vizsgálatához ez sem bizonyult elegendőnek. Az akkori vizsgálatok során a 100 µg/g alatti bórkoncentrációk meghatározása az igen érzékeny LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) módszerrel történt. Ennek a módszernek a mikronyaláb-analitikai eljárásokkal összehasonlítva jóval gyengébb a laterális feloldása, továbbá a módszer nem tekinthető roncsolásmentesnek. Az obszidiánminták esetében a jó laterális feloldás fontos szempont, mivel ezek a minták apró zárványokat és kristályszemcséket tartalmazhatnak [Wil-95], amelyeket a pontos mennyiségi vizsgálat érdekében ki kell zárni az analízisből.

Az olyan mikroanalitikai módszerek, amelyek karakterisztikus röntgensugárzás detektálásán alapulnak (mikro-PIXE, mikro-SRXRF) szintén nem jöhetnek szóba, mivel nem alkalmasak a szénnél könnyebb elemek detektálására.

Az alcsony bórkoncentrációk meghatározására a ¹¹B(p, α)2 α magreakcióból származó α -részecskék detektálásával az NRA bizonyítottan a leghatékonyabb ionnyaláb-analitikai technika [Liu-02], így vizsgálatainkhoz 675 keV-os protonbombázást alkalmazva ezt a módszert választottuk. (A reakciónak 675 keV-nál 300 keV széles rezonanciája van.) A sok nyitott, kilépő reakciócsatorna miatt meglehetősen bonyolult α spektrum szerkezetét a [Vol-96] és [Liu-02] irodalmak részletesen tárgyalják.

4.3.1 A PIN-dióda elrendezés műszaki leírása

A mikro-NRA mérésekhez kifejlesztett detektorelrendezés négy darab, egyenként 100 mm² névleges aktív felületű, részecskedetektálásra alkalmas PIN szilícium fotodiódából áll (S3590-02, Hamamatsu Corporation, Japán). A diódák egymással párhuzamosan elektronikusan összekötve egy szigetelőhátlapon helyezkednek el, amely egy függőleges rúdon keresztül, a mintakamra aljához van rögzítve. A rúd a mintakamrában úgy helyezkedik el, hogy a végéhez rögzített diódák a mintából a nyaláb irányával ellentétes irányban kibocsátott alfa-részecskéket a lehető legnagyobb térszögben detektálhassák. A 4.3.1/1 ábrán egy sematikus rajz látható, amely a négy PIN-dióda egy lehetséges térbeli elhelyezkedését szemlélteti.

4.3.1/1 A négy PIN fotodióda egy lehetséges térbeli



Az ábrán a *d* paraméter egy tetszőlegesen választott PIN-diódának a minta felületétől mért távolságát, α az yz sík és a diódasík bezárt szögét, β pedig az yz sík diódasíkkal alkotott metszésvonalának és az yz, xy síkok metszésvonalának bezárt szögét jelenti. A detektorrendszer összeállítása előtt elméleti úton meghatároztam az ábrán feltüntetett geometriai paraméterek optimális értékeit, maximalizálva ezáltal a detektorrendszer detektálási térszögét. Gyakorlati okok miatt néhány paramétert rögzíteni kellett. Ezek voltak a d távolság és az A₁, B₁, C₁, D₁ csúcsok x, y koordinátái. A *d* távolságot a lehető legkisebbre próbáltam választani figyelembe véve, hogy a mintatartóra elhelyezett minták különböző vastagságúak lehetnek. (Az eltérő mintavastagság kis *d* távolság esetén problémát okoz, mivel egy a mintatartón lévő vékonyabb minta felületére fókuszálva, a vastagabb minták könnyen beleütközhetnek a PIN-diódákba.) **4.3.1/2 ábra.** Detektálási térszög az α és β szögek függvényében az alsó



⁽a) és a felső (b) diódák egyikére

Végül a 6 mm-es távolságot találtam optimálisnak. Az A_I , B_I , C_I , D_I csúcsok x, y koordinátáit úgy kellett megadni, hogy a nyaláb éppen

"átférjen" a diódák között, ezáltal elérje a mintát. Végül a koordináták értékét rendre (-2,2), (-2,-2), (-2,0), (-2,0)-nak választottam. (A koordináták értékei milliméterben értendők.)

A 4.3.1/2 ábrán a detektálási térszögeket ábrázoltam az α és β szögek függvényében az alsó (a) és a felső (b) diódák egyikére. Ezen térszögfüggvények maximumukat az $\alpha_1=90^\circ$, $\beta_1=11^\circ$ illetve $\alpha_2=65^\circ$, $\beta_2=$ 0° értékeknél veszik fel. Az ábráról leolvasható, hogy a felső diódák esetében a térszög értéke alig változik, ha a β szöget a $0-11^\circ$ intervallumban változtatjuk. Mivel a $\beta=0^\circ$ az alsó diódák esetében ideális választás, a gyakorlati kivitelezés során minden dióda esetében ezt az értéket használtuk. Az alsó és felső diódákra vonatkozó térszögfüggvények összege, $\beta=0^\circ$ rögzítése mellett $\alpha=75^\circ$ -nál veszi fel maximumát, tehát α ideális értékének ez tekinthető. A fenti optimális szögértékek rögzítése mellett a négy diódából álló elrendezés a $\pm 125^\circ$ -os szögtartományt fedi le. Az elrendezésre számolt detektálási térszög értéke 1,87 sr. Ez némileg nagyobb, mint a gyűrűdetektorokkal eddig elért legnagyobb érték (1,63 sr, [Sjö-97/b], [Sjö-97/a]).



Mintatartó

4.3.1/3 ábra. A µ-NRA mérőelrendezés

Meg kell jegyezni, hogy a Sjöland és munkatársai által elért érték az adott detektorral maximálisan elérhető érték, míg esetünkben a *d* távolság

csökkentésével *2 sr* vagy annál nagyobb detektálási térszög is elérhető. A 4.3.1/3 ábrán a μ-NRA mérőelrendezésről készült fénykép látható.

A detektálási térszög maximalizálása és a gyakorlati kivitelezés után a következő fontos feladat a diódaelrendezés működéséhez szükséges optimális tápfeszültség meghatározása volt. Ehhez kísérleti úton meghatároztam egy ²⁴¹Am radioaktív forrásból származó 5,491 MeV-es α -csúcs félértékszélességét a diódára adott feszültség függvényében. Ez a függvény minimumát a 25 V feszültségértéknél vette fel, ahol a fenti csúcs félértékszélessége 28 keV volt. (Bár ez a félértékszélesség nagyobb, mint a hagyományos PIPS detektorokkal elérhető félértékszélesség, vastag minták vizsgálatához ez a gyengébb energiafeloldás is megfelelő.) A diódákat a mérések során ezen optimális tápfeszültséggel üzemeltettem.

Mint ismeretes, a PIN-fotodiódák erősen fényérzékenyek. Az üveg és obszidiánminták a nyalábbal kölcsönhatva fényt bocsátanak ki. Ez a fény a diódákba jutva a spektrumok kisenergiás részén erős zajként jelentkezik. Hasonló problémát okoznak a minta felületéről visszaszóródott protonok is. A két probléma együttesen kiküszöbölhető egy megfelelő vastagságú, nem átlátszó fóliának a detektor és a minta közé történő elhelyezésével. Vizsgálataim során egy 2,5 mg/cm² vastagságú alumínium fóliát használtam. Ez a fólia (mivel a 675 keV-os proton behatolási mélysége alumíniumban mindössze 2,2 mg/cm²) az összes visszaszórt protont elnyeli, viszont a ¹¹B(p, α)2 α magreakcióból származó α -részecskéket 2,8 MeV energia fölött átengedi. Mivel az emittált α-részecskék túlnyomó része a 2,5-4,5 MeV energiatartományba esik (lásd [Liu-02]-es irodalom 2. ábrája), a fenti célra ez a fóliavastagság optimális. Meg kell jegyezni, hogy a fólia vastagsága (amelyen az α -részecskék áthaladnak), és az emittált α csoportok energiája is függ a detektálási szögtől (2.2.1/3 egyenlet). Bár a fenti két tényező az igen nagy detektálási térszög miatt az α-spektrumot torzítja, detektorelrendezés analitikai teljesítőképessége а emiatt számottevően nem változik.

4.3.2. A detektorelrendezés kalibrációja bórra

Az új detektorelrendezés kalibrációját bórra a kis koncentrációk tartományában a National Institute of Standards and Technology-tól (NIST) beszerzett üvegstandardokkal és egy macusanit [Ele-00/1] standarddal végeztem. A kalibrációhoz használt 612 és 610 típusú NIST standardok bórtartalma 32 és 351 µg/g, a macusanit standardé pedig 1890 µg/g volt. A mérésekhez 675 keV-os protonbombázást használtam. Minden mérés esetében a nyalábméretet 3×3 µm², a pásztázott terület nagysága pedig 1000×1000 µm² volt. Nagy figyelmet fordítottam a bór analízisére használt energiatartomány helyes megválasztására. Ennek oka az, hogy a minták esetleges nitrogén- és oxigéntartalma 3,8 és 3,34 MeV energiáknál egy nitrogén- és egy oxigéncsúcs megjelenését okozza a spektrumokban [Lap-85]. (A fenti energiaértékek 170°-os detektálási szög mellett értendők.) Üvegminták esetében a nitrogéntartalom elhanyagolható, így csak a 3,8 keV-os oxigéncsúcsot kell figyelembe venni.

Abból a célból, hogy a bór detektálására használt energiatartományt pontosan meghatározzuk, méréseket végeztünk egy lítium-borát (Li₂B₄O₇, 26 wt% bórtartalom) és egy nátronüveg mintán. Az utóbbi magas oxigéntartalmú és elhanyagolható bórtartalmú, tehát ideális minta háttérmérésekhez. A kapott spektrumokat a 4.3.2/1 ábra szemlélteti. Az ábráról leolvasható, hogy bór analízisére a spektrum 300-as csatorna fölötti része használható. Az analízisre használt tartomány felső határát az 1400-as csatornánál húztuk meg, kizárva ezáltal a 7,78 MeV energiájú lítiumcsúcsot [Lap-85] az analízisből. (A fenti energia 170°-os detektálási szög mellett értendő.)



68

4.3.2/1 ábra. Lítium-borát és nátronüveg α -spektruma (E_{α} =675 keV)

A 4.3.2/2 ábra a standardmintákon mért, bórra vonatkozó nettó beütésszámokat mutatja a bórkoncentráció függvényében. Látható, hogy a kapott eredmények igen jól illeszkednek egy origó középpontú egyenesre.



4.3.2/2 ábra. Kalibrációs egyenes bórra

A kapott eredményekből meghatároztam az adott kísérleti elrendezéssel üvegmintában elérhető minimális detektálási határt. A kapott MDL értéke 5 μ g/g volt 1 μ C begyűjtött össztöltésre vonatkozóan, amely érték lényegesen jobb a PIGE módszerrel elért 160 μ g/g értéknél. A 4.3.2/3 ábrán egy a PIN-dióda elrendezéssel felvett bór elemtérkép látható, amelyet egy tranzisztorlábat körülvevő bórüveg szigetelőgyűrűn rögzítettem.



4.3.2/3. ábra Egy tranzisztorlábat körülvevő, bórüveg szigetelőgyűrű bór elemtérképe

Az ábra jól szemlélteti a módszer kitűnő alkalmazhatóságát nukleáris mikroszondás vizsgálatoknál.

4.3.3 Geológiai obszidiánok vizsgálata

Az új detektorelrendezés, az elért 5 μg/g detektálási határból adódóan, lehetőséget nyit obszidiánok bórtartalmának meghatározására. Azért, hogy ezt demonstráljam, méréseket végeztem különböző geológiai lelőhelyekről származó obszidiánokon, összesen nyolc mintán. Az obszidiánokhoz tartozó mintaszámokat és geológiai lelőhelyüket a 4.3.3/1 táblázat tartalmazza. A méréseket az obszidiánok természetes törésfelületén,

alkoholos tisztítás után végeztem. A mérési eredményeket a 4.3.3/1 ábra mutatja.

| Mintaszám | Lelőhely | |
|-----------|---------------------------|--|
| 1 | Karacaören, Törökország | |
| 2 | Erdőbénye, Tokaj-Hegyalja | |
| 3 | Jereván, Örményország | |
| 4 | Körmöcü Közü, Törökország | |
| 5 | Aragac, Örményország | |
| 6 | Hrafutinnusker, Izland | |
| 7 | Mád, Tokaj-Hegyalja | |
| 8 | Tolcsva, Tokaj-Hegyalja | |

4.3.3/1 táblázat. Obszidiánok geológiai lelőhelye



4.3.3/1 ábra. Geológiai obszidiánok bórtartalma

Már e néhány minta vizsgálatából kitűnik, hogy az új µ-NRA mérőelrendezés hatékonyan alkalmazható obszidiánminták bórtartalmának meghatározására. Az eredmények azt mutatják, hogy kapcsolat van az obszidiánok geológiai lelőhelye és bórtartalma között.
5. Interdiszciplináris ionnyaláb-analitikai vizsgálatok

5.1 Nitrogén meghatározása szénmátrixban

A fejezetben ismertetésre kerülő vizsgálatok szükségességére egy a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által koordinált program hívta fel a figyelmet, illetve a vizsgálatok annak keretében kezdődtek el. A "MeV energiájú ionok alkalmazása félvezető anyagok jellemzésére" című kutatatási program [NAU-02] célja a néhány MeV energiájú gyorsítóberendezések népszerűsítése volt а félvezető anyagok tanulmányozása terén. A koordinált kutatási program keretében vizsgált anyagok egyike a kémiai gőzfázisú leválasztással (chemical vapour deposited (CVD)) előállított gyémánt volt. A természetes és CVD gyémántok mint félvezető anyagok számos kiváló tulajdonsággal rendelkeznek. Ilyenek például a nagy tiltottsáv-szélesség, nagy elektronlyuk pár mozgékonyság és az elektron-lyuk párok rövid élettartama (rövid rekombinációs idő) [Ber-02]. A nitrogén a gyémántokban fontos szennyező elem, amely jelentősen befolyásolja számos fizikai tulajdonságukat (elektromos és hővezetés, optikai áttetszőség, szín) [Jin-94], [Mor-91], [Sam-95], [Flö-98]. A CVD gyémántok nitrogéntartalma 10-1000 µg/g tartományban változik, amelynek meghatározására több analitikai eljárást alkalmaznak. Ilven eljárások például elektronspin-rezonancia az spektroszkópia (Electron Paramagnetic Resonance, (EPR)) vagy a nehéz ionokkal rugalmasan meglökött atomok detektálása (Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)) [Dol-95]. A számunkra elérhető (protonok, deuteronok és alfa-részecskék által kiváltott magreakciókon alapuló)

ionnyaláb-analitikai módszereknek az alkalmazására a fenti területen eddig nem volt példa.

Kézenfekvőnek látszott a laboratóriumunkban abban az időben tanulmányozott DIGE technika [Ele-00/c] kipróbálása а CVD gyémántokban lévő nitrogén meghatározására. A DIGE nagyon érzékeny a nitrogénre, azonban a minta mátrixát, a gyémántot alkotó szénre is. Biztató volt viszont, hogy míg a szénben – a DIGE vizsgálatokhoz szokásosan alkalmazott 1,8 MeV bombázó energia mellett – a legintenzívebb csúcsok 3089 és 3684 keV energiánál jelentkeznek, és a kis intenzitású gammaátmenetek energiái sem haladják meg a 6727 keV energiát, addig a nitrogén esetében analízisre alkalmas, megfelelően nagy intenzitású gamma-vonalak találhatók ennél nagyobb, 7299 és 8310 keV energiákon is, amint azt a korábbi összefoglaló munkánk [Ele-00/c] bemutatta. Ezeket tehát nem zavarja a szénből származó gamma-vonalak Compton-háttere, így megfelelően nagy detektálási hatásfok/nyalábáram használatával várhatóan igen alacsony nitrogéntartalom kimutatására alkalmasak. Az előzetes várakozásokat a próbaméréseink nem igazolták, mivel a nitrogéncsúcsok alatti háttér a vártnál nagyobbnak bizonyult. Emellett különböző – nitrogént elvileg nem tartalmazó – anvagokon mérve, a spektrumokban számottevő nitrogénhozamot észleltünk, ami bizonytalanná tette a nitrogén mennyiségi meghatározását. Ezért, mivel a kutatási program befejezéséhez közeledett, annak keretében a vizsgálatok folytatására nem volt mód.

Továbbra is izgalmasnak tűnt azonban annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy a kísérleti körülmények optimális megválasztása után a nitrogén DIGE módszerrel minimálisan milyen koncentrációban határozható meg nagy széntartalmú mátrixban, általánosítva ezzel a CVD gyémántoknál felmerült problémát. Mivel irodalmi adatokat a fenti esetben csak acélmátrixra találtunk [Age-02], célul tűztük ki a témakör részletes vizsgálatát, remélve, hogy elérjük a CVD gyémántok vizsgálatához szükséges 10-100 µg/g koncentráció tartományát.

A feladat megoldásához egyrészt az alacsony hátterű mérési környezetet kell megteremteni, azaz a kísérleti körülmények megfelelő kialakításával olyan spektrumot kell produkálni, amelyben a nitrogéncsúcsok észlelésének helyén lehetőleg nincs vagy nagyon alacsony a háttér. Másrészt vizsgálni kell a minta széntartalmának háttérre gyakorolt hatását.

Így a következőkben tárgyalni fogom egyrészt a kozmikus háttér, illetve a nyaláb okozta nitrogénháttér csökkentésének módját, másrészt azt, hogy a szénmátrix milyen módon hoz létre hátteret a nitrogén meghatározására szánt energiatartományban, és hogy hogyan lehet azt lecsökkenteni.

5.1.1 Alacsony hátterű mérési környezet kialakítása



A kísérleteket a 4.1.1 fejezetben ismertetett makronyalábos DIGE mérőelrendezéssel végeztem.

5.1.1/1 ábra. Kapton fólia DIGE spektruma (a) $(E_d=0.7 \text{ MeV})$. Laboratóriumi és kozmikus háttér (b) (gyűjtési idő: 50000 s, 5 cm vastag ólomárnyékolás a detektor körül).

A detektort a nyalábirányhoz képest 20°-os szögben helyeztem el a mintától 2 cm távolságban (~1sr detektálási térszög). Jelfeldolgozásra – kiváló spektroszkópiai jellemzői miatt – egy DSA 2000 digitális jelfeldolgozót használtam.

Az 5.1.1/1a ábra egy tipikus DIGE spektrumot mutat, amelyet 0,7 MeV bombázó energia mellett gyűjtöttem egy vastag Kapton fólián (C₂₂H₁₀O₅N₂). A spektrum nagy energiás részén jól láthatók a 7299 és 8310 keV-os csúcsok első és második megszökési csúcsaikkal együtt. A bejelölt 6150-8400 keV energiatartomány tartalmazza mindkét csúcsot, a hozzájuk tartozó megszökési csúcsokat és a csúcsokhoz tartozó Compton-háttér egy jelentős részét, de nem tartalmaz széncsúcsokat. (A legnagyobb energiájú széncsúcs, amely 0,7 MeV bombázó energiánál észlelhető, 6092 keV-os.) A fenti okokból kifolyólag nitrogén analízisére a 6150-9000 keV energiatartományon összegzett beütéseket használtam, ezáltal a 7299 keVes csúcshoz viszonyítva jelentősen megnövelve a hozamokat. A fenti energiatartomány kiválasztása után, nyaláb használata nélkül vizsgáltam a kozmikus sugárzásból származó hátteret. Két mérést végeztem azonos ideig úgy, hogy az egyik esetben a detektor köré 5 cm vastag ólomárnyékolást helyeztem, a másik esetben a detektort szabadon hagytam. A mérések megmutatták, hogy az 5 cm vastag ólom 34%-os csökkenést eredményez a kozmikus háttérben. Az 5.1.1/1b ábrán az 5 cm vastag ólom alkalmazásával kapott háttérspektrumot láthatjuk.

Mint fentebb említettem, az előmérések során különböző – nitrogént elvileg nem tartalmazó – anyagokon mérve, a spektrumokban számottevő nitrogénhozamot észleltem. A méréseket különböző fémeken és üvegeken megismételtem, az eredményeket az 5.1.1/1 táblázat tartalmazza. A feltüntetett beütésszámokat a 6150-8400 keV energiatartományon összegzett bruttó beütésszámokból, a kozmikus háttér (mérési idővel arányos részének) levonásával kaptam. Minden méréshez 0,7 MeV-os bombázó energiát használtam, a beütésszámokat minden esetben 83 μ C begyűjtött össztöltésre vonatkoztattam. Nátronüveg (nátrium-kalciumszilikát) esetében kétféle mérést végeztem. Egyik esetben a minta egy sík üveglap volt (nátronüveg 1), a másik esetben pedig egy egyik végén lezárt üvegcső, nyitott oldalával a nyaláb irányába fordítva (nátronüveg 2). Az utóbbi megoldással sikerült a Faraday-kalitka teljes belső felületét nátronüveggel burkolni, ezáltal teljesen nitrogénmentes környezetet biztosítani /A nátronüveg nem tartalmaz nitrogént (lásd 2.1.1/1 táblázat és 2.1.1/2 ábra)/. Az 5.1.1/2a és 2b ábra példaként a tantállemezen és a nátronüveg cső belsejében (nátronüveg 2) felvett spektrumokat mutatja.

| Minta | Beütésszám |
|--------------------|------------|
| Alumínium | 8427 |
| Tantál | 4287 |
| Molibdén | 3719 |
| Réz (vörös) | 3614 |
| F-20 (bór üveg) | 19887 |
| Pyrover (bór üveg) | 7888 |
| Nátronüveg 1 | 1255 |
| Nátronüveg 2 | 679 |

5.1.1/1 táblázat. Fémeken és üvegeken az E_{γ} =6150-8400 keV energiatartományban mért beütésszámok (E_d =0,7 MeV, Q=83 μ C) Az ábrán a tantállemez esetében a 7299 és 8310 keV energiájú nitrogéncsúcsok és megszökési csúcsaik jól láthatók, míg a nátronüveg esetében ezek hiányoznak. A mérési eredményekből kitűnik, hogy a vizsgált fémek mindegyike számottevő mennyiségben tartalmaz nitrogént, míg a különböző típusú üvegek csak elhanyagolható mennyiségben. (A Pyrover és F-20 bórüvegeknél a magas beütésszám nem nitrogéntől, hanem a ${}^{11}B(d,\gamma){}^{13}C$ magreakció 8857 keV energiájú gamma-vonalának [Ajz-91] megszökési csúcsaiból és a hozzájuk tartozó Compton-háttértől származik.)

A mérésekből adódik, hogy a fémből készült kollimátoroknak számottevő nitrogéntartalma van, amely a nyalábbal kölcsönhatva jelentős hátteret adhat a spektrumokhoz. A Faraday-kalitka belső falában és a mintatartóban lévő nitrogén szintén háttérjárulékot adhat, mivel a minta felületéről visszaszóródó és a kalitkába beszóródó deuteronok gerjesztik azt.



5.1.1/2 ábra. Tantállemez és nátronüveg spektruma ($E_d=0,7$ MeV)

Kézenfekvő volt a gondolat, hogy a fém helyett nátronüveg kollimátorokat alkalmazzak és a Faraday-kalitkát nátronüveggel béleljem, ezáltal csökkentve a nitrogénhátteret. A kollimátorok elkészültek, ám a gyakorlatban nem tudtam használni őket, mivel a nyalábbal kölcsönhatva folytonosan feltöltődtek és kisültek, ami a nyalábfolt szabálytalan mozgását okozta, így azt nem lehetett a minta felületén tartani. Végül a problémát a kollimátor és detektor közé elhelyezett 5 cm vastag ólomfallal oldottam meg. Nátronüvegből a Faraday-kalitka belsejébe egy betétet készítettem, amelyet a további vizsgálatok során végig alkalmaztam.

5.1.2 A szénmátrix okozta háttér és csökkentése

Mint korábban említettem, egy elemre vonatkozó MDL függ a magreakció hozamától, amely tényező erősen függ a bombázó energiától. Természetes módon minden elem, így a nitrogén vastag mintán mért hozamai is folyamatosan nőnek a bombázó energia növelésével. Első közelítésben ez a detektálási határ csökkenését eredményezi növekvő bombázó energia esetén. Azonban nemcsak a nitrogénre, hanem a szénre vonatkozó hozam (főleg a 3089 keV, 3684 keV és 3853 keV energiájú csúcsok hozama) és ezáltal a szén "pile-up" valószínűsége is jelentősen nő, ami gyorsan növekvő hátteret eredményez a 6150-8400 keV energiatartományban. Emellett a bombázó energiát 0,7-ről 1,8 MeV-ra növelve 6727 keV energiánál egy újabb széncsúcs jelenik meg. Az 5.1.2/1 ábra a 8310 keV energiájú nitrogéncsúcs és a 3089 keV energiájú széncsúcs vastag mintán mért hozamainak hányadosát mutatja, a deuteron-energia függvényében. A vastag mintán mért hozamokat az [Ele-00/c] publikáció tartalmazza.



Az ábráról leolvasható, hogy a fenti hányados 0,7 és 1 MeV között, a deuteron-energia csökkenésével gyorsan növekszik. Hasonló a helyzet a 7299 keV energiájú nitrogéncsúcs és a 3089 keV energiájú széncsúcs vastag mintán mért hozamainak hányadosával is. A fentiek alapján feltételezhetjük, hogy 1 MeV alatt a bombázó energia csökkenésével a nitrogénre vonatkozó detektálási határok jelentősen javulnak.

5.1.3 A minimális detektálási határ meghatározása

A optimális nyalábenergia megkereséséhez, ezáltal a minimális detektálási határ meghatározásához egy vastag Kapton fólián végeztem méréseket a 0,7-1,8 MeV energiatartományban. Minden mérésnél a teljes spektrumra vonatkozó másodpercenkénti beütésszámot 1000 beütés/s értéken tartottam, amely értéket minden esetben a nyalábáram változtatásával állítottam be. Ilyen beütésszám mellett nitrogénre kielégítő



80

hozamokat kaptam, és a holtidő értéke is megfelelő volt (0,5-1%). A spektrumokhoz a hátteret polietilénglikolon (4.2.3 fejezet) felvett spektrumokból származtattam. Az 5.1.3/1 ábrán a polietilénglikol spektrumát láthatjuk.

5.1.3/1 ábra. Polietilénglikol DIGE spektruma ($E_d=0,7$ MeV)

A mérések eredményeiből a különböző bombázó energiákon számolt detektálási határokat az 5.1.3/2 ábra szemlélteti. Az ábráról leolvasható, hogy a minimális detektálási határt 0,7 MeV-os bombázó energia mellett érhetjük el, amelynek értéke 130 μ g/g (200 μ C begyűjtött össztöltés és 7200 s mérési idő esetén). Látható, hogy 0,7 MeV-os bombázó energián az alacsony hozamok miatt relatíve nagy (~28nA-es) nyalábáramot kellett alkalmaznom, ami azonban a Kapton fólia jó nyalábtűrése miatt nem jelentett problémát.



5.1.3/2 ábra. Minimális detektálási határ a bombázó energia függvényében (mérési idő: 7200 s, másodpercenkénti beütésszám: 1000 beütés/s

5.1.4 Összehasonlítás más technikákkal, összefoglalás

Vizsgálataim során elsőként foglalkoztam szénmátrixú minták nitrogéntartalmának DIGE módszeres meghatározásával. A kísérleti körülmények és a kiértékelés módjának gondos megválasztásával sikerült a technikával elérhető detektálási határt $\sim 3000 \ \mu g/g$ -ról 130 $\mu g/g$ -ra leszorítani.

| Analitikai módszer | MDL (µg/g) |
|--|------------|
| DIGE (jelenlegi vizsgálatok) | 130 |
| Neutron aktivációs analízis [Gil-61] | 10 |
| Alfa aktivációs analízis [Sel-75] | <5 |
| ERDA (rugalmasan meglökött atomok | <1 |
| detektálása) [Dol-95] | |
| Promptgamma aktivációs analízis [Pau-01] | 1000 |
| Fourier-transzformációs infravörös | <300 |
| spektrometria [Mos-93] | |
| "CHN" elemanalizátor [Mos-93] | 200 |
| Deuteron indukált proton- és alfa-emisszió | 5-20 |
| [Mos-93, Sut-89] | |

5.1.4/1 táblázat. Különböző módszerekkel nitrogénre

elérhető

detektálási határok

Bár az eredeti célt, amely CVD gyémántok 10-1000 μg/g nitrogéntartalmának meghatározása volt, így csak részben sikerült elérni, a kapott részeredmények és a szerzett tapasztalatok egyéb, nagy széntartalmú minták vizsgálatánál felhasználhatók.

Az általánosság kedvéért az 5.1.4/1 táblázatban felsoroltam néhány analitikai technikát és az alkalmazásukkal nitrogénre elérhető MDL értékeket.

A vastag betűvel jelölt értékek szénmátrixra vonatkoznak. A táblázatból leolvasható, hogy nitrogén meghatározására számos módszer áll rendelkezésre, de közülük csak néhány alkalmas a gyémántmintákban lévő alacsony nitrogénkoncentrációk meghatározására. Ráadásul ezek a módszerek gyakran igen komoly technikai hátteret igényelnek, így költségesek. (Például az ERDA módszer esetében Dollinger és munkatársai

a gyémántok felületét 60 MeV energiájú ⁵⁸Ni ionokkal bombázták és a mintából rugalmasan kilökött nitrogénatomokat detektálták.)

5.2. Magyarország területéről származó őskori inkrusztált kerámiák vizsgálata

Egy a Magyar Nemzeti Múzeummal közös OTKA pályázat keretében Magyarország területén feltárt, őskori inkrusztált ("mészbetétes") kerámiamaradványokat vizsgáltunk mikro-PIXE és mikro-DIGE módszerekkel [Szi-03]. Kerámialeletek PIXE analízisével kapcsolatban számos közlemény jelent meg [Zuc-93], [Wil-87], [Ruv-99]. Mikro-PIXE méréseket korábban mi is végeztünk kerámiákon [Ele-01], azonban az inkrusztált kerámiák vizsgálata az ionnyaláb-analitikai technikák teljesen új alkalmazási területét jelenti. A mikro-PIXE kiegészítőjeként alkalmazott mikro-DIGE módszer felhasználása régészeti kerámiák vizsgálatára a technika egy eddig nem tárgyalt, új alkalmazása.

5.2.1 A régészeti probléma

Az inkrusztáció olyan speciális eljárás, amely segítségével finoman díszített kerámiaedények készíthetők. A folyamat során az agyagedény felületéből finom mintákat metszenek ki, amelyekbe valamilyen fehér vagy színezett anyagot préselnek. Az agyagedény kiégetése után az így elkészített díszítések szilárdak, tartósak és igen dekoratívak lesznek (5.2.1/1 ábra).

Ezt a díszítési módot az őskor különböző időszakaiban, Magyarország számos különböző területén alkalmazták (lásd 5.2.2/1 táblázat). Bizonyos kultúrákban, mint például a középső neolitikus Bükkikultúra [Kor-58], vagy a középső bronzkori Mészbetétes edények népe [Bán-67] (amely nevét is az eljárás után kapta) a technikát nagyon széles



körben használták, de kisebb mértékben használata más kultúrákban is megjelenik [Wos-04], [Kal-77].

5.2.1/1 ábra. Őskori mészbetétes kerámiaedény reprodukciója

Vizsgálataink közvetlen célja az volt, hogy meghatározzuk a díszítések összetételét és a felületükön felvett elemeloszlási térképek segítségével információt nyerjünk azok belső szerkezetéről. Régészeti szempontból ezen információk azért fontosak, mert következtethetünk belőlük arra, hogy a különböző kultúrákban a díszítések elkészítéséhez milyen alapanyagokat és eljárásokat használtak.

5.2.2 Az inkrusztáció vizsgálata µ-PIXE módszerrel

Minták és kísérleti körülmények

A vizsgálatok során 20 db kerámiamintán végeztünk mikro-PIXE méréseket. A leletek különböző őstörténeti korokból és Magyarország különböző területeiről származtak. A 5.2.2/1 ábra a kerámiák magyarországi lelőhelyeit mutatja. Az 5.2.2/1 táblázatban mintaszám szerint felsoroltam a kerámiák lelőhelyét és őstörténeti korát. A kerámiákat eredeti formájukban – nagy méretük miatt – a legtöbb esetben nem tudtuk behelyezni a kamrába, így 1-2 cm nagyságú darabokat törtünk le belőlük, és a méréseket ezeken végeztük.



5.2.2/1 ábra. A vizsgált kerámiatöredékek lelőhelyei

| | Lelőhely | Őstörténeti kor |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Mintaszám | _ | |
| 1,2,3,4,5,6,7,8,17,20 | Baradla barlang | középső neolitikum (ie.5500- |
| | _ | 4500((Bükki-kultúra [Kor-58]) |
| | | |
| 9 | Kup | korai vaskor (ie. 800-600) |
| | | |
| 10,11,12,13,14,15,16 | Vörs-Máriaasszonysziget | késő rézkor (ie.3500-3. évezred |
| | | eleje) (Kostolaci kultúra) és |
| | | korai bronzkor (ie. 3. évezred |
| | | eleje-ie.2000) (Kisapostag- |
| | | kultúra) |
| 18,19 | Balatonfűzfő és Papkeszi | középső bronzkor (ie. 2000- |
| | | 1500) (Mészbetétes edények |
| | | kultúrája [Bán-67], [Wos-04]) |

5.2.2/1 táblázat. A vizsgált kerámiák magyarországi lelőhelyei és kora

Méréseket végeztünk a díszítéseken, valamint minden kerámia esetében az előlapok nem díszített részén és a kerámiák hátlapján. Ily módon a különböző tartományokon mért koncentrációkat összevetve eldönthettük, hogy a díszítésekben kimutatott valamely elem a talajból felvett szennyező, vagy ténylegesen jelen van az inkrusztáció anyagában. Bizonyos minták esetében a díszítések hiányoztak (1,2,12,13,14 számú minták). Ilyenkor csak az elő- és hátlapokat analizáltuk. Sok esetben az inkrusztáció anyaga, és bizonyos esetekben a kerámiák alapanyaga is erősen heterogén. Azért, hogy reális koncentráció értékeket kapjunk, minden egyes tartományon több mérést is végeztünk, majd az így kapott értékeket átlagoltuk.

A méréseket a mikro-PIXE mérőrendszerrel végeztük (3.2 fejezet), a vizsgálatokhoz 2 MeV energiájú, 2-3 μ m átmérőjűre fókuszált protonnyalábot használtunk. A pásztázott terület nagyságát a díszítéseken 50×50 és $500 \times 500 \ \mu$ m² között változtattuk – igazodva a díszítés méretéhez – míg a kerámiák egyéb, nem díszített részein a pásztázott terület nagysága $1000 \times 1000 \ \mu$ m² volt. Az elemkoncentrációkat a PIXEKLM programcsomaggal számoltam, majd a számolt értékekből kiszámítottam az elemek oxidos koncentrációit és a mérési adatokat ebben a formában adtam meg.

A vizsgálatok eredményei

A 5.2.2/2 ábra az egyes mintaszámokhoz tartozó, a kerámiaminták előlapjain (nem díszített rész), hátlapjain és a díszítéseiken mért oxidos koncentrációkat mutatja néhány, a vizsgálatok szempontjából fontos elemre. Ezeket az elemeket a következő szempontok szerint választottam ki:

- Ezen elemek mennyisége a díszítésekben szoros kapcsolatban van a kerámia lelőhelyével (így az ott élt őskori kultúrával), míg a többi elemnél a kerámia lelőhelye és az elemnek vagy oxidjának díszítésekben mért koncentrációja között nem találtam kapcsolatot.
- A régészek feltételezése szerint bizonyos kerámiák díszítései csontot tartalmaznak. Azért, hogy ezt a feltevést alátámasszam vagy cáfoljam vizsgálnom kellett kalcium- és foszfortartalmukat. (A friss, nyers csont alapvetően egy ásványi (70-80 wt%) és egy szerves (20-30 wt%) összetevőből áll. Az ásványi összetevő túlnyomó része karbonát-hidroxil-apatit (Ca₁₀(PO₄)_{6x}(CO₃)_x(OH)_{2+X}), míg a szerves összetevőé kollagén [Rei-99].)
- A szilícium és alumínium szilícium-dioxid (SiO₂) és alumíniumoxid (Al₂O₃) formájában – a kerámiákban főösszetevők, így e két elem mennyisége és eloszlása alapvetően jól tükrözi a kerámiák és díszítéseik szerkezetét.

Az 5.2.2/2 ábrán hibasávok formájában feltüntettem a mért értékek szórásait is. A szórás értéke néhány minta esetében igen nagy, ami a minta erősen heterogén szerkezetével magyarázható. Az 5.2.2/3 ábra elemtérképeket mutat különböző lelőhelyekről származó kerámiákra. Mivel az ábrákon feltüntetett elemek oxidjainak díszítésekben mért koncentrációja és a kerámiák lelőhelye között szoros kapcsolat van, az eredményeket – a könnyebb áttekinthetőség kedvéért – lelőhely szerint csoportosítva tárgyaljuk.

Kup és Vörs-Máriaasszonysziget: A 9,10,11,15,16 számú minták díszítéseinek magas kalcium-oxid- és foszfáttartalma van (15-60 wt% és 10-30 wt%), amíg ugyanezen összetevők a minták elő és hátlapjaiban csak elhanyagolható mennyiségben mutathatók ki (5.2.2/2 ábra). A 5.2.2/3 ábrán, a 16-os mintához tartozó kalcium és foszfor elemtérképeken jól látható, hogy ezen elemek a díszítések ugyanazon részein összpontosulnak apró csomókat formázva. Mivel a 9,10,11,15 minták díszítéseinek mindegyikét a 16-os hoz hasonló kalcium és foszfor eloszlás jellemzi megállapíthatjuk,

hogy a Vörs-Máriaasszonyszigetről származó minták díszítéseinek belsejében apró (10-100 µm méretű), magas kalcium és foszfor tartalmú szemcsék találhatók. Ez a tapasztalat megerősíti a régészek korábbi feltevését, miszerint a Vörs-Máriaasszonyszigetről származó kerámiák díszítései csontőrleményt tartalmaznak. Meg kell jegyezni, hogy a csont jelentős oxigén tartalmát a 16-os mintán felvett elemtérképek nem tükrözik.



5.2.2/2 ábra. A kerámiák előlapjainak nem díszített részein, hátlapjaikon és díszítéseiken mért oxidos koncentrációk, mint a mintaszámok függvénye



5.2.2/3 ábra. Kerámiaminták díszítésein és előlapjaik nem díszített részein felvett P, Ca, O, Al, Si elemtérképek (pásztázott terület nagysága díszítéseken $100 \times 100 \ \mu m^2$, nem díszített részeken $1000 \times 1000 \ \mu m^2$)

Ennek oka kettős:

 Az díszítés egyéb összetevőinek – amelyekhez a csontport keverték – szintén jelentős oxigéntartalma van. Ezt az 5.2.3/1 ábrán látható, DIGE módszerrel kapott homogén oxigéneloszlás jól tükrözi.

• A díszítés felülete nem tökéletesen sima. A felületi egyenetlenségek – az oxigénre vonatkozó kis információs mélység miatt (~ 1 μ m) – árnyékhatást eredményezhetnek az elemtérképeken. Következésképpen az elemtérkép nem csak az oxigéneloszlást, hanem a felület egyenetlenségét is tükrözi. (Teljes árnyékhatás figyelhető meg például a 16-os minta 2-es számú díszítésén felvett elemtérképek bal felső sarkában.)

Balatonfűzfő és Papkeszi: A 18 és 19 számú minták esetében a díszítések színe hófehér és igen magas (50%) kalcium-oxid tartalmuk van (5.2.2/2). Foszfor ezekben nem mutatható ki, így összetételük eltér a Vörs-Máriaasszonyszigetről származó kerámiák díszítéseinek összetételétől. Az

5.2.2/3 ábra példaként a 18-as számú mintán felvett elemtérképeket mutat. A díszített rész egyenletesen magas kalcium tartalma az ábrán jól látható.

Baradla barlang: A 3,4,5,6,7,8,17,20 kerámiák díszítései alacsony foszfor- és kalciumtartalmúak (kivéve a 17-es számú mintát, amelynek viszonylag magas kalciumtartalma van). Ezen díszítések szilícium-dioxid és alumínium-oxid tartalma jó közelítéssel megegyezik a kerámiák alapanyagáéval, ahogy az az 5.2.2/2 ábrákon látható. A magas alumíniumoxid (60-70%) és szilícium-dioxid (15-30%) tartalom azt mutatja, hogy ezen díszítések alapanyaga túlnyomó részben kaolin (alumínium-szilikát) és kvarc. A 17-es és 20-as számú minták díszítései – eltérően a többi mintáétól – vörös színűek és magas vas-oxid (hematit) tartalmuk van (~20%). A vörös szín oka feltételezésünk szerint a hematit, amely feltevést a [Ruv-99] közlemény is megerősíti. Az 5.2.2/4 ábrán egy a 20-as számú minta felületéről készített optikai felvétel és a minta felületén felvett vas elemtérkép látható.



5.2.2/4 ábra. A 20-as számú minta felületéről készített optikai felvétel és a minta felületén, a kijelölt négyzeten felvett vas elemtérkép

5.2.3 Kiegészítő mérések a díszítéseken µ-DIGE módszerrel

Egy Vörs-Máriasszonyszigetről származó kerámia esetében (16-os számú minta), a mikro-PIXE mérések kiegészítéseként, a kerámia díszítésein mikro-DIGE méréseket is végeztem. E mérések célja az volt, hogy megerősítsék a feltevést, miszerint a Vörs-Máriaasszonyszigetről származó kerámiák díszítései csontőrleményt tartalmaznak.

Mint fentebb említettem a friss, nyers csont ~30 wt%-át egy speciális fehérje, a kollagén alkotja. A csont e szerves alkotója szenet, nitrogént és oxigént főösszetevőként tartalmaz. Habár e szerves alkotórész aránya a csontokban az élőlény halála után idővel csökken, bizonyos mennyiség akár több ezer év elteltével is jelen lehet [Rei-03]. Reich és munkatársai Párizs keleti részén feltárt kb. 6000 éves állati csontokat tanulmányoztak. Vizsgálataikból kitűnik, hogy a csontok talajjal érintkező részei kevesebb, míg belső, épen maradt részük több kollagént tartalmaz. Emellett a kollagén tartalom erősen függ a csontot a talajban körülvevő kémiai és biológiai környezettől. A fenti tényezőktől függően a csontleletek kollagéntartalma változik. Reich-ék a kollagéntartalommal szoros összefüggésben lévő nitrogéntartalmat közlik, amelynek értéke az általuk vizsgált kb. 6000 éves őskori csontokban 0,2 és 3,5 wt% között változott [Rei-03]. Természetesen oxigént és szenet – a karbonát-hidroxil-apatit elemi összetételéből adódóan – nemcsak a fenti szerves alkotórész, hanem a csont ásványi összetevője is tartalmaz. Az elmondottak alapján feltételezhetjük, hogy a szén, nitrogén és oxigén elemeket felhasználhatjuk a csontörlemény kimutatására őskori kerámiákban. Valójában, mivel a díszítések egyéb összetevői (SiO₂, Al₂O₃) szintén nagy mennyiségben tartalmaznak oxigént, erre a célra csak a szén és a nitrogén használható. Az 5.2.3/1 ábra szén, nitrogén és oxigén elemtérképeket mutat, amelyeket a 16-os minta egyik díszítésén vettünk fel.



5.2.3/1 ábra. A 16-os minta egyik díszítésén felvett szén, nitrogén és oxigén eloszlások (Pásztázott terület nagysága $100 \times 100 \ \mu m^2$)

Az ábrán látható, hogy a díszítésekben a szén és nitrogén ugyanazon helyekre összpontosul, apró csomókat formázva. Ez nagyon hasonló ahhoz, amit kalcium és foszfor esetében tapasztaltunk ugyanezen minta mikro-PIXE vizsgálatánál.

Méréstechnikai okok miatt egy díszítés ugyanazon tartományáról nem tudtunk egyszerre szén, nitrogén, kalcium és foszfor elemtérképet felvenni (mivel nem tudunk egy időben PIXE és DIGE méréseket végezni). Így nem jelenthetjük ki egyértelműen, hogy ezen elemek a díszítések ugyanazon részein összpontosulnak. Mindazonáltal a szén-nitrogén és foszfor-kalcium csomók együttes észlelése a díszítésekben tovább erősíti a feltevést, hogy a Vörs-Máriaasszonyszigetről származó kerámiák díszítései csontőrleményt tartalmaznak.

5.2.4 Az eredmények összefoglalása

A micro-PIXE és micro-DIGE módszerek hatékony analitikai eszközöknek bizonyultak az őskori kerámiadíszítések összetétel- és szerkezetvizsgálatához. A vizsgált kerámiák – díszítéseik összetétele alapján – három különböző csoportba sorolhatók.

A *Vörs-Máriaasszonyszigetről* és *Kupról* származó kerámiák díszítéseiben nagy kalcium-és foszfortartalmú, durva szemcsés por található, amelyben szén, és kis mennyiségben nitrogén is kimutatható. Ez a tapasztalat megerősíti a régészek azon feltevését, hogy a díszítések csontport tartalmaznak.

A *Balatonfűzfőről* és *Papkesziről* származó kerámiák díszítései hófehérek és magas (50%) kalcium-oxid tartalmuk van. Ezek a díszítések a kalciumtól eltekintve csak kis mennyiségben tartalmaznak oxigénnél nehezebb elemeket. Feltételezésünk szerint ezek a díszítések kalcium-karbonát (CaCO₃) valamely ásványi formájából állnak.

A *Baradla barlangból* származó kerámiák díszítéseinek összetétele nagyon hasonló a kerámiák alapanyagának összetételéhez. A magas SiO₂, Al₂O₃ tartalom ezekben a díszítésekben kvarc és kaolin nagy koncentrációjú jelenlétére utal. Néhány Baradla barlangi kerámia esetén a díszítések vörös színűek, ami magas vas-oxid tartalmukkal magyarázható.

Összefoglalás

Dolgozatomban felhasznált analitikai eljárások és а mérőelrendezések ismertetése után a magreakció-analízis területén végrehajtott méréstechnikai és módszertani fejlesztésekkel foglalkoztam. A méréstechnikai fejlesztések jelentősen növelték a módszerek érzékenységét makro- és mikro-ionnyalábos könnyű elem analitikai vizsgálatoknál. A módszertani fejlesztések megalapoztak egy multielemes könnyűelem analitikai eljárást, amelyet nitrogén analízisére kidolgoztam. A fenti interdiszciplináris fejlesztéseket vizsgálatokban alkalmaztam. А vizsgálatokhoz a magreakció-analitikai eljárások mellett felhasználtam a PIXE módszert.

Az értekezésben tárgyalt fontosabb eredmények a következők:

 \geq Az OM típusú nukleáris mikroszonda mérőkamrájának átalakításával hatékony mérőelrendezést fejlesztettünk ki mikronyalábos DIGE mérésekhez. A fejlesztések során világviszonylatban először próbálkoztunk a mikroszonda fókuszpontjának mérőkamrán kívüli, vákuum alatti elhelyezésével. Az átalakítással jelentősen növeltük a különböző gamma-detektorokkal elérhető detektálási térszöget, számottevően növelve ezáltal a µ-DIGE módszer érzékenységét. A nyalábfókusz új elhelyezésénél elméleti úton meghatároztam a geometriai (12,5×12,5 µm²), majd kísérleti úton a valós ($15 \times 17 \mu m^2$) nyalábméretet. A két érték közötti különbség nem jelentős, ami a mérőrendszer optimális működésére utal.

Vékony mintán elsőként mértem a ¹⁴N(d,pγ)¹²N magreakció 7299 és 8310 keV energiájú gamma-vonalainak hozamát az analitikai alkalmazások szempontjából fontos teljes 0,6-1,9 MeV deuteron-energia intervallumban. A hozamfüggvények felhasználásával nitrogén DIGE analízisére megvalósítottam az abszolút koncentráció meghatározást a multielemes analitikai célokra is optimális, 1,8 MeV deuteronenergián. Az eljárás lehetőséget nyit tetszőleges vastagságú, a főösszetevőket ismert koncentrációban tartalmazó minták nitrogéntartalmának mennyiségi meghatározására standardok használata nélkül. Az eljárás pontosságát ismert összetételű vegyületeken és polietilénglikol (HO-(CH₂-CH₂-O)_n-H) mátrixú referenciaanyagokon vizsgáltam. A vizsgálatok eredményei megmutatták, hogy a módszer 200-400 nA-es nyalábáramok használatával alkalmas a >0,2wt% koncentrációtartomány 5-10% pontosságú analízisére, így roncsolásmentesen alkalmazható mind makro- mind mikronyalábos vizsgálatoknál.

Mikronyalábos NRA vizsgálatokhoz PIN szilícium fotodiódákból elsőként fejlesztettünk ki nagy detektálási hatásfokú detektorelrendezést. A PIN diódák használatának elsődleges előnye a fenti célra szokásosan használt gyűrűdetektorokéval szemben a kedvezőbb árfekvésük. A detektorelrendezéssel elért detektálási térszög (1,87 sr) némileg nagyobb, mint a gyűrűdetektorokra eddig közölt legnagyobb (1,63 sr) érték.

A ¹¹B(p, α)⁸Be magreakcióra támaszkodva, a PIN fotodiódákból felépített detektorelrendezést bór mikronyalábos analízisére alkalmaztam. Meghatároztam a detektorelrendezéssel bórra elérhető minimális detektálási határt. A kapott 5 µg/g érték számottevően alacsonyabb, mint a felületi záróréteges gyűrűdetektorokra közölt (10-100 µg/g) értékek, így mikronyalábos vizsgálatoknál egyedülálló. A detektorelrendezés kitűnően alkalmazható bór elemtérképek készítésére 2×2 µm²-os laterális feloldás mellett. A detektorelrendezéssel lehetővé vált geológiai obszidiánok 20-160 µg/g bórtartalmának mikronyalábos vizsgálata, ami korábban µ-PIGE módszerrel nem volt eredményes.

 CVD gyémántok 10-1000 μg/g nitrogéntartalmának vizsgálatával kapcsolatban elsőként foglalkoztam szénmátrixú minták

95

nitrogéntartalmának DIGE módszeres meghatározásával. Részletesen vizsgáltam mindazon tényezőket, amelyek ebben az esetben a módszerrel elérhető minimális detektálási határt befolyásolják, majd a kísérleti körülmények és kiértékelési eljárás optimális megválasztásával sikerült \sim 3000 µg/g-ról 130 µg/g-ra csökkentenem azt. Ez az érték gyémántok vizsgálatához csak részben elegendő, de egyéb nagy széntartalmú (pl. szerves) anyagok vizsgálatához hasznos lehet.

 \triangleright Elsőként alkalmaztam a µ-PIXE és µ-DIGE módszereket Magyarország területén feltárt, őskori berakásos kerámiák vizsgálatára. A kerámialeletek négy különböző őskori kultúrából származtak. A vizsgálatok során a berakások elemi összetételének meghatározásával sikerült információt nyernem a különböző kultúrákban a berakások elkészítéséhez használt anyagokról. Elemeloszlási térképek felvételével további, a kerámiabetétek szerkezetére vonatkozó információkat szolgáltattam. A késő rézkorból és korai bronzkorból származó, Vörs-Máriaasszonyszigeten feltárt kerámiák µ-PIXE és µ-DIGE vizsgálatával megerősítettem azt a régészeti feltevést, hogy a berakások csontőrleményt tartalmaznak. A Balatonfűzfőn és Papkeszin feltárt, középső bronzkori kerámiák µ-PIXE vizsgálatára támaszkodva megállapítottam, hogy a kerámiák berakásai kalcium-karbonát valamely ásványi formájából állnak. Rámutattam, hogy a Baradla barlangból származó középső kőkori kerámiák betéteinek összetétele és szerkezete nagyon hasonló a kerámiák alapanyagának összetételéhez és szerkezetéhez. A magas SiO2 és Al2O3 tartalom azt mutatja, hogy ezen betétek főösszetevői kaolin és kvarc.

Summary

In my thesis, after the discussion of the employed analytical methods and experimental set-ups, I dealt with instrumental and methodical developments in the field of Nuclear Reaction Analysis (NRA). The instrumental developments highly increased the sensitivity of the investigated NRA techniques for light elements in micro and macro ion beam applications. The methodical developments established a multielemental analytical method, which I worked out for the analysis of nitrogen in the frame of this thesis. I applied the above developments in several interdisciplinary investigations. Beside NRA techniques, I also employed PIXE method.

The main results of the thesis are the following:

With the modification of the sample chamber of the Oxford type microprobe we developed an efficient set-up for μ -DIGE measurements. We were the first in the world to position the focus of the microprobe outside the chamber under vacuum. With this modification we significantly increased the solid angle attainable with gamma ray detectors, and the sensitivity of μ -DIGE technique this way. At the new position of the beam focus I determined the geometrical beam size theoretically (12.5×12.5 μ m²) and the real beam size experimentally (15×17 μ m²). The difference between the two values is not significant, which indicates that the set-up works optimally.

> I was the first to measure the yield of the ${}^{14}N(d,p\gamma){}^{12}N$ nuclear reaction for the 7299 és 8310 keV gamma lines on a thin sample in the analytically important 0.6-1.9 MeV deuteron energy range. Using the measured yield functions I worked out a Fundamental Parameter Method for the DIGE analysis of nitrogen at 1.8 MeV deuteron energy. The method enables the determination of nitrogen in samples with arbitrary thickness, and with known main constituent composition without any standards. I tested the accuracy of the method on compounds with well known composition and on special nitrogen standards with a poly ethylene glycol (HO-(CH₂-CH₂-O)_n-H) matrix. The results of the tests have shown that the method is capable for the analysis of the >0.2wt% concentration range using 200-400 nA beam current with 5-10% accuracy. Consequently it is applicable in both micro and macro ion beam analysis without damaging the sample.

➤ We were the first to construct a highly effective detector array from PIN silicon photodiodes for μ -NRA measurements. The main advantage of PIN diodes over annular surface barrier detectors, which are widely used for the above purpose, is their lower price. The obtained solid angle with the PIN diode array (1.87 sr) is slightly larger than the largest reported value for an annular surface barrier detector (1.63 sr).

> On the basis of the ¹¹B(p, α)⁸Be nuclear reaction we applied the PIN diode array for the nuclear microprobe analysis of boron. I determined the minimum detection limit for boron attainable with the new detector array. The value of 5 µg/g is significantly lower than the reported ones (10-100 µg/g) for annular surface barrier detectors, consequently it is unique in the field of nuclear microprobe analysis. The PIN diode array is excellently applicable for producing boron elemental maps with 2×2 µm² lateral resolution. With the new detector array the microbeam study of the 20-160 µg/g boron content of geological obsidians became possible, which had been unsuccessful with µ-PIGE technique before.

> In connection with the investigation of the 10-1000 μ g/g nitrogen content of CVD (chemical vapour deposited) diamonds I was the first to employ DIGE technique for the determination of nitrogen in carbon matrix. I studied all the conditions affecting the attainable minimum detection limit (MDL). With the proper choice of the experimental conditions and evaluation procedure I managed to reduce the value of MDL from $\sim 3000 \ \mu g/g$ to 130 $\mu g/g$. This reduced value is only partly suitable for the investigation of CVD diamonds, but could be useful for the study of other materials with high carbon content (e.g. organic materials).

 \blacktriangleright I was the first to apply the μ -PIXE and μ -DIGE methods for the investigation of prehistoric incrusted ceramics, which were escavated in the territory of Hungary. The ceramics derived from four different prehistoric cultures. Determining the elemental composition of the ornaments I managed to get information about the materials used in different cultures to prepare them. Producing elemental maps I gained further information about the structure of the ornaments. With μ -PIXE and μ -DIGE measurements I verified the archaeological hypothesis that the ornaments of the ceramics from Vörs-Máriaasszonysziget (Late Copper Age and Early Bronz Age), contain bone grit. On the basis of the µ-PIXE study of the ceramics from Balatonfűzfő and Papkeszi (Middle Bronz Age) I established that their ornaments consist of a mineral form of calcium carbonate. I showed that the composition of the ornaments of the ceramics from Baradla cave is very similar to the composition of the bulk material of them. The high SiO_2 és Al₂O₃ content indicates that the main constituents of the ornaments are kaolin and quartz.

Köszönetnyilvánítás:

Köszönetet mondok Dr. Kiss Árpád Zoltán témavezetőmnek, hogy lehetőséget biztosított munkám sikeres elvégzéséhez és dolgozatom megírásához. Köszönöm segítőkész támogatását és dolgozatom alapos és kritikus átnézését.

Hálás vagyok Uzonyi Imrének, aki nélkülözhetetlen szakmai tanácsaival, önzetlen támogatásával alapvetően hozzájárult szakmai fejlődésemhez és sikeres munkámhoz.

Köszönetet mondok Borbélyné Dr. Kiss Ildikónak, Dr. Koltay Edének és Dr. Szabó Gyulának hasznos szakmai tanácsaikért és segítőkészségükért.

Köszönetem fejezem ki az Asztrofizikai csoport összes tagjának magfizikai kérdésekben nyújtott nélkülözhetetlen tanácsaikért, segítőkészségükért.

Köszönetet mondok Rajta Istvánnak "mikroszondás kérdésekben" nyújtott segítségéért és dolgozatom átnézéséért.

Köszönetet mondok az "Üvegpalota lakóinak", azaz Szikszai Zitának, Kertész Zsófiának és Dobos Eriknek a kísérleti munka során nyújtott segítségükért és a jó hangulatban eltöltött munkanapokért. Szikszai Zitának külön köszönöm dolgozatom alapos nyelvtani átvizsgálását.

Köszönöm Bartha Lászlónak és Mórik Gyulának a tervezési munkák során nyújtott segítségüket.

Köszönetet mondok az osztályon dolgozó valamennyi operátornak a kísérleti munka során felvetődött gyakorlati problémák megoldásában nyújtott segítségükért és a sok nélkülözhetetlen kísérleti tartozék elkészítéséért.

Irodalomjegyzék

[Age-02] F.J.Ager, S.Elmrabet, A.Paúl, Á.Cea-Naharro, M.D.Ynsa,M.A.Respaldiza, J.A.Odriozola, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 188(2002) 96.

[Ajz-91] F. Ajzenberg-Selove, J.H. Kelley And C.D. Nesaraja, Nuc. Phys. A523 (1991) 1.

[Amb-81] W.R. Ambrose, P. Duerden, J.R. Bird, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 191 (1981) 397.

[Bán-67] G. Bándi, Adatok a mészbetétes edények népe É-dunántúli csoportjának történetéhez JPMÉ A Janus Pannonius Múzeum Évkönyve, 1967.

[Bar-00] L. Bartha and I. Uzonyi, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 161-163 (2000) 339.

[Beb-98] H. van Bebber, L. Borucki, K. Farzin, Á. Z. Kiss and W. H. Schulte, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 136 (1998) 72.

[Bel-99] C. Bellot-Gurlet, Th. Calligaro, O. Dorighel, J.-C. Dran, G. Popeau, J. Salomon, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 150 (1999) 616.

[Ber-02] P. Bergonzo, A. Brambilla, D. Tromson, C. Mer, B. Guizard, R.O. Marshall, F. Foulton, NIM A 476 (2002) 694.

[Bir-91] K.T. Biró, V. Dobosi, LITOTHECA – The Comparative Raw Material Collection of the Hungarian National Museum, Catalogue, 1991, p. 1.

[Bir-00] K.T. Biró, Z. Elekes, B. Gratuze, Ion beam analyses of artefacts from the Bodrogkeresztúr-Henye lithic assemblage. Bodrogkeresztúr-Henye (NE-Hungary) upper palaeolithic site. Ed.: Viola T. Dobosi. Bp., Magyar Nemzeti Múzeum (2000) 241.

[Bird-89] J. R. Bird, J. S. Williams eds., Ion Beams for Materials Analysis, Academic Press, Sydney, Australia 1989.

[Bod-80] B. Boderie, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 175 (1980) 465.

[Cho-89] M. Cholewa and G. J. F. Legge, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 40-41, (1989) 651.

[Coh-02] David D. Cohen, Rainer Siegele, Ivo Orlic and Ed Stelcer, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 189 (2002) 81.

[Day-54] R.B.Day, T.Huus, Phys.Rev.95 (4) (1954) 1003.

[Dav-02] David D. Cohen, Rainer Siegele, Ivo Orlic and Ed Stelcer, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B189 (2002) 81.

[Del-02] R. Delto, R. Samlenski, R. Brenn, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 190 (2002) 318.

[Dem-95] G. Demortier, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 104 (1995) 244.

[Dol-95] G. Dollinger, A. Bergmaier, C. M. Frey, M. Roesler and H. Verhoeven, Diam. and Rel. Mat., Vol. 4, Issues 5-6, (1995) 591.

[Dol-98] G. Dollinger, C. M. Frey, A. Bergmaier and T. Faestermann, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 136-138 (1998) 603.

[Due-80] P. Duerden, J.R. Bird, M.D. Scott, E. Clayton, L.H. Russel, D.D. Cohen, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 168 (1980) 447.

[Ele-99] Z. Elekes, A.Z. Kiss, Gy. Gyürky, E. Somorjai, I. Uzonyi, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 158 (1999) 209.

[Ele-00/a] Z. Elekes, I. Uzonyi, B. Gratuze, P. Rózsa, A.Z. Kiss, Gy.Szöőr, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 161–163 (2000) 836.

[Ele-00/b] Z. Elekes, K.T. Biró, I. Uzonyi, I. Rajta, A.Z. Kiss, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 170 (2000) 501.

[Ele-00/c] Z. Elekes, Á. Z. Kiss, I. Biron, T. Calligaro and J. Salomon, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 168 (2000) 305.

[Ele-01] Z. Elekes, K. T. Biró, I. Uzonyi, A. Simon and Á. Z. Kiss, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 181 (2001) 670.

[Ele-02] Z. Elekes, Gy. Szöör, Á. Z. Kiss, P. Rózsa, A. Simon, I. Uzonyi and J. Simulák, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 190 (2002) 291.

[Ele-03] Z. Elekes, T. Belgya, G. L. Molnár, Á. Z. Kiss, M. Csatlós, J. Gulyás, A. Krasznahorkay and Z. Máté, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 503 (2003) 580.

[Faz-96] B. Fazekas, T. Belgya, L. Dabolczi, G. Molnár, A. Simonits, J. Trace Microprobe Tech. 14 (1996) 167.

[Flö-98] A. Flöter, H. Guttler, G. Schulz, D. Steinbach, C. Lutzelsner, R.Zachai, A. Bergmaier, G. Dollinger, Diam. Rel. Mater. 7 (1998) 283.

[Fol-75] J. Folkmann, J. Phys. E: Sci. Instr., 8 (1975) 429.

[Gil-61] A. S. Gillespie and W.W. Hill, Nucleonics 19 (1961) 701.

[Gof-80] Z. Goffer, Archaeological Chemistry – A Sourcebook on the Application of Chemistry to Archaeology, 1980.

[Gra-99] B. Gratuze, J. Arch. Sci. 26 (1999) 869.

[Gri-94] G. W. Grime and M. Dawson, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 89 (1994) 223.

[IAEA-01] Application of MeV ion beams for development and characterization of semiconductor materials, FI-RC-700.2, IAEA, Vienna, 2001.

[Jam-85] D. N. Jamieson, Ph.D. Thesis, Melbourne (1985).

[Jes-00] A.P.Jesus, B.Braizinha, J.P.Ribeiro, Nucl.Instr.and Meth. in Phys. Res. B 161-163 (2000) 186.

[Jin-94] S. Jin and T.D. Moustakas, Appl. Phys. Lctt., 65 (1994) 403.

[Joh-88] S. A. E. Johansson and J. L. Campbell: PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley & Son, Chichester, New York, Bribane, Toronto, Singapore, 1988.

[Joh-95] S.A.E Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist (eds): Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), John Wiley & Sons, (1995)

[Kal-77] N. Kalicz, J. Makkay, Die Linenbandkeramik in der groben Ungarischen Tiefebene, Budapest, 1977.

[Kem-02] L. Kempenaers, K. Janssens, L. Vincze, B. Vekemans, A. Somogyi, M. Drakopoulos, A. Simionovici and F. Adams, Anal. Chem. 2002, 74, 5017-5026.

[Kem-03] L. Kempenaers, K. Janssens, K. P. Jochum, L. Vincze, B.Vekemans, A. Somogyi, M. Drakopoulos and F. Adams, J. Anal. At.Spectrom., 18 (2003) 350-357.

[Ken-80] M. J. Kenny, J. R. Bird, E. Clayton, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 168 (1980) 115.

[Kis-85] Á. Z. Kiss, E. <u>Koltay</u>, B. M. <u>Nyakó</u>, E. Somorjai, A. Anttila, J. Raisanen, Journal of Radioanalytical Chemistry, Articles 89 (1985) 123.

[Kis-04] Á. Z. Kiss, Zs. Kertész, A. Simon, Gy. Szabó, G. Á. Sziki, Z. Szikszai and I. Uzonyi, Heterogeneity characterisation of CRMs using μ PIXE, μ DIGE and μ RBS methods, Abstract submitted to the 9th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications September 13-17 2004, Cavtat, Dubrovnik, CROATIA

[Kol-03] E. Koltay, F. Pászti, Á. Z. Kiss, L. Vincze, F. Adams, *Chemical Applications of Accelerators*, Handbook of Nuclear Chemistry edited by A. Vértes, S. Nagy and Z. Klencsár, vol 3 chapter 10, 387-437.

[Kor-58] J. Korek, P. A. Patay, Bükki kultúra elterjedése Magyarországon (DieVerbreitung de der Bükker Kultur in Ungarn, RégFüz Ser. II (1958) 2.

[Kót-94] E. Kótai, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 85 (1994) 588.

[Lak-91] T. Lakatos, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 62 (1991) 289.

[Lan-00] W. A. Lanford, S. Bedell, S. Amadon, A. Haberl, W. Skala andB. Hjorvarsson, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 161-163 (2000)202.

[Lap-83] R. Lappalainen, A. Anttila, J. Raisanen, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. 212 (1983) 441.

[Lap-85] R. Lappalainen, J. Raisanen and A. Anttila, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B9 (1985) 55.

[Liu-02] J. Liu, X. Lu, X. Wang, W. K. Chu, Nucl. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 190 (2002) 107.

[Mac-78/a] Edward S. Macias and C. David Radcliffe, Anal. Chem., Vol. 50 (1978) 1120.

[Mac-93] R. Macdonald, R.L. Smith, J.E. Thomas, Chemistry of the subalkalic silicic obsidians, U.S. Geol. Professional Paper, Washington, 1993, p. 1523.

[Mai-89] R.W. Le Maitre (Ed.), A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms, Blackwell, Oxford, London, 1989.

[Mar-68] J. B. Marion, F. C. Young, Nuclear Reaction Analysis graphs and tables, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1968.

[Mar-93] A Markwitz, H. Baumann, E. F. Krimmel, M. Rose, P. Misaelides, S. Logothetidis, K. Bethge, Vacuum 44 (3/4) (1993) 367.

[Mat-02] R.Mateus, A.P.Jesus, B.Braizinha, J.Cruz, J.V.Pinto, J.P.Ribeiro, Nucl.Instr.and Meth. in Phys. Res. B 190 (2002)117.

[Mat-04] R. Matheus, A.P. Jesus, J.P.Riberio, Quantitative analysis of light elements in thick samples by PIGE, Nyomtatás alatt, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.

[McD-02] F. D. McDaniel, B. L. Doyle, C. H. Seager, D. S. Walsh, G. Vizkelethy, D. K. Brice, C. Yang, P. Rossi, M. Nigam, M. El Bouanani *et al.* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 190 (2002) 1.

[Met-95] N. Métrich, S. Rio, M. Mosbah and P. Massiot, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 100 (1995) 141.

[Mic-94] V. Michaud, N. Toulhoat, P. Trocellier and P. Courel, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 85 (1994) 881.

[Mor-91] J. Mort, M.A. Machonkin anti K. Okumura, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3148.
[Mos-93] M. Mosbah, A Bastoul, M. Cuney, J. Pironon, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 77 (1993) 450.

[Muh-85] K. N. Muhin, Kísérleti magfizika, Tankönyvkiadó, Budapest, 1985.

[NAU-02] Developement and characterization of semiconductor materials by ion beams. Final report of a co-ordinated research project (G4.02: Utilisation of Particle Accelerators), Vienna, IAEA-TECDOC-1292, Printed by the IAEA in Austria, June 2002.

[Pau-01] R. L. Paul, Analyst 126 (2001) 217.

[Pre-98] M. A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow (Eds.), Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.

[Raj-96] I. Rajta, I. Borbély-Kiss, Gy. Mórik, L. Bartha, E. Koltay and Á.Z. Kiss, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 109-110 (1996) 148.

[Rei-03] Ina Reiche, Lidia Favre-Quattropani, Thomas Calligaro, Joseph Salomon, Hervé Bocherens, Laurent Charlet, Michel Menu, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 150 (1999) 656.

[Rei-03] Ina Reiche, Lidia Favre-Quattropani, Colette Vignaud, Hervé Bocherens, Laurent Charlet and Michel Menu, Meas. Sci. Technol. 14 (2003) 1608.

[Rio-95] S. Rio, N. Métrich, M. Mosbah and P. Massiot, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B100 (1995) 141.

[Rol-95] C. Rolfs, I. J. R. Baumvol, Z. Phys. A353, 127 (1995).

[Rom] Romania's Encyclopaedia for Archaeology and Ancient History, Encyclopedical Publishing House, Bucharest, 1998, 1999, 2000.

[Ruv-99] J. L. Ruvalcaba-Sil, M. A. Ontalba Salamanca, L. Manzanilla, J. Miranda, J. Canetas Ortega, C. Lopez, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 150 (1999) 591.

[Sam-00] S. Saminger, C. Peltz, M. Bichler, J. Radioanal. Nucl. Chem. 245 (2000) 375.

[Sam-85] Samuel L. Turek, M.D., J. B. Lippincott, Orthopaedics: Principles and Appications, 1985.

[Sam-95] Samlenski, C. Haug, R. Brenn, C. Wild, R. Locher, P. Koidl: Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2798.

[Sin-71] B.P.Singh, H.C. Evans, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 97 (1971) 475.

[Sjö-95] K. A. Sjöland, P. Kristiansson, P. Tallone, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 104 (1995) 255.

[Sjö-97/a] K.A. Sjöland, P. Kristiansson, M. Elfman, K.G. Malmqvist, J. Pallon, R.J. Utui, C. Yang, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 130 (1997) 20.

[Sjö-97/b] K. A. Sjöland, P. Kristiansson, M. Elfman, K. G. Malmqvist, J. Pallon, R. J. Utui and C. Yang, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 129 (1997) 101. [SRIM-03] J.F. Ziegler, SRIM 2003, www.srim.org.

[Sut-89] S. R. Sutton, J. W. Smith, K. W. Jones, J. B. Dawson, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 36 (1989) 206.

[Sza-93] Gy. Szabó, I. Borbély-Kiss, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B75 (1993) 123.

[Sza-03] Szabó Gy, Borbélyné Kiss I.: PIXEKLM programrendszer PIXE spektrumok kiértékelésére, programleírás, ATOMKI, Debrecen, 2003.

[Szé-85] Székely G., Computer Physics Communications 34 (1985) 423.

[Szi-02] G. Á. Sziki, Z. Elekes, I. Uzonyi and Á. Z. Kiss, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B190 (2002) 714.

[Szi-03] Gusztáv Á. Sziki, Katalin T. Biró, Imre Uzonyi, Erik Dobos, Árpád Z. Kiss, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 210 (2003) 478.

[Szi-04/a] G. Á. Szíki , Imre Uzonyi , Erik Dobos , István Rajta , Katalin T. Biró , Sándor Nagy and Árpád Kiss, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 219-220 (2004) 508.

[Szi-04/b] Gusztáv Á. Sziki, Erik Dobos, Zsófia Kertész, Zita Szikszai, Imre Uzonyi and Árpád Zoltán Kiss, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 219-220 (2004) 420.

[Szi-04/c] G. Á. Szíki, I. Uzonyi, M. Zsuga, S. Kéki, J. Török, Z. Szikszai, Zs. Kertész and Á.Z. Kiss, Fundamental Parameter Method for

the quantitative analysis of nitrogen using DIGE technique, manuscript before submission.

[Tro-99] W. J. Trompetter, A. G. Reyes, I. C. Vickridge and A. Markwitz, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 158 (1999) 568.

[Try-73] S. Tryti, T. Holtebekk and J. Rekstad, Nuclear Physics A201 (1973) 135-144.

[Uzo-01] I. Uzonyi, I. Rajta, L. Bartha, Á. Z. Kiss and A. Nagy, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 181 (2001)193.

[Uzo-03] I. Uzonyi, Gy. Szabó, I. Borbély-Kiss and Á. Z. Kiss, Nucl. Instr. and Meth. B 210 (2003) 147.

[Vic-94] I. Vickridge, J. Tallon, M. Presland, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 85 (1994) 95.

[Vol-96] M. Vollmer, J.D. Meyer, R.W. Michelmann, K. Bethge, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 117 (1996) 21.

[Wal-97] P. Walter and F. Papillon, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 132 (1997) 468.

[Wil-87] E. T. Williams, G. Cadlet, N.A. Guardala, E.Huang, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 22 (1987) 430.

[Wil-95] O. Williams-Thorpe, Archaeometry 37 (1995) 217.

[Wos-04] M. Wosinsky, Az őskor mészbetétes díszítésű agyagművessége, Budapest, 1904. [Zuc-93] A. Zuchiatti, H.J.Annegarn, M.A. Kneen, C. Varaldo, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 75 (1993) 463.

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. **G. Á. Sziki**, Z. Elekes, I. Uzonyi and Á. Z. Kiss, On the determination of nitrogen in carbon matrix by deuteron induced gamma-ray emission technique, Nuclear Instruments and Method in Physics Research B190 (2002) 714.

2. **G. Á. Sziki**, Katalin T. Biró, Imre Uzonyi, Erik Dobos, Árpád Z. Kiss, Investigation of incrusted pottery found in the territory of Hungary by micro-PIXE method, Nuclear Instruments and Method in Physics Research B 210 (2003) 478.

3. **G. Á. Szíki**, Imre Uzonyi, Erik Dobos, István Rajta, Katalin T. Biró, Sándor Nagy and Árpád Kiss, A new micro-DIGE set-up for the analysis of light elements, Nuclear Instruments and Method in Physics Research B 219-220 (2004) 508.

4. **Gusztáv Sziki**, Erik Dobos, Zsófia Kertész, Zita Szikszai, Imre Uzonyi and Árpád Z. Kiss, A PIN detector array for the determination of boron using nuclear reaction analysis at a nuclear microprobe, Nuclear Instruments and Method in Physics Research B 219-220 (2004) 420.

<u>5.</u> **G. Á. Szíki**, I. Uzonyi, M. Zsuga, S. Kéki, J. Török, Z. Szikszai, Zs. Kertész and Á.Z. Kiss, Fundamental Parameter Method for the quantitative analysis of nitrogen using DIGE technique, manuscript before submission.

Egyéb közlemények

1. B. Constantinescu, R. Bugoi, **G. Sziki**, Obsidian provenance studies of Transylvania's Neolithic tools using PIXE, micro-PIXE and XRF, Nuclear Instruments and Method in Physics Research B 189 (2002) 373.

Tartalom

| 1. Bevezetés | 1 |
|--|----|
| 2. Alkalmazott analitikai módszerek | 3 |
| 2.1 Részecske indukált röntgenemisszió (PIXE) | 3 |
| 2.1.1 A PIXE módszer fizikai alapjai | 3 |
| 2.1.2 Mennyiségi analízis | 9 |
| 2.2 Magreakció-analízis (NRA) | 12 |
| 2.2.1 Az NRA módszer elméleti alapjai | 13 |
| 2.2.2 NRA módszer részecske-detektálással | 20 |
| 2.2.3 NRA módszer γ-detektálással | 21 |
| 2.3 PIGE, DIGE és PIXE módszerek összehasonlítása | 25 |
| 3. Alkalmazott mérőelrendezések | 31 |
| 3.1 A pásztázó nukleáris mikroszonda | 32 |
| 3.2 A µ-PIXE mérőrendszer | 35 |
| 4. Magreakció-analitikai fejlesztések | 37 |
| 4.1 Mérőelrendezés kifejlesztése makro- és mikronyalábos DIGE mérésekhez | 39 |
| 4.1.1 Makronyalábos DIGE mérőelrendezés | 39 |
| 4.1.2 Mikronyalábos DIGE mérőelrendezés | 42 |
| 4.1.2.1 A mérőelrendezés műszaki leírása | 42 |
| 4.1.2.2 A mérőelrendezéssel elérhető laterális feloldás | 45 |
| 4.1.2.3 Alacsony gamma-hátteret biztosító mérési környezet | 47 |
| 4.2 Abszolút koncentráció meghatározás kidolgozása nitrogén DIGE analízisére | 49 |
| 4.2.1 Vékony TiN minta | 50 |
| 4.2.2 Nitrogénezett polietilénglikol (NPEG) standardok készítése és stabilitásvizsgálata | 52 |
| 4.2.3 A 7299 és 8310 keV energiájú gamma-vonalak hozamfüggvényeinek kísérleti meghatározása | 57 |
| 4.2.4 A koncentráció meghatározási eljárás | 58 |
| 4.2.5 Az eljárás ellenőrzése referenciaanyagokon | 59 |
| 4.3 Részecskedetektor-elrendezés konstrukciója PIN szilícium fotodiódákból és alkalmazása bór mikronyalábos analízisére | 62 |

| 4.3.1 A PIN-dióda elrendezés műszaki leírása | 63 |
|--|-----|
| 4.3.2 A detektorelrendezés kalibrációja bórra | 68 |
| 4.3.3 Geológiai obszidiánok vizsgálata | 70 |
| 5. Interdiszciplináris ionnyaláb-analitikai vizsgálatok | 73 |
| 5.1 Nitrogén meghatározása szénmátrixban | 73 |
| 5.1.1 Alacsony hátterű mérési környezet kialakítása | 75 |
| 5.1.2 A szénmátrix okozta háttér és csökkentése | 78 |
| 5.1.3 A minimális detektálási határ meghatározása | 79 |
| 5.1.4 Összehasonlítás más technikákkal, összefoglalás | 81 |
| 5.2 Magyarország területéről származó őskori inkrusztált kerámiák vizsgálata | 83 |
| 5.2.1 A régészeti probléma | 83 |
| 5.2.2 Az inkrusztáció vizsgálat µ-PIXE módszerrel | 84 |
| 5.2.3 Kiegészítő mérések a díszítéseken µ-DIGE módszerrel | 91 |
| 5.2.4 Az eredmények összefoglalása | 92 |
| Összefoglalás | 94 |
| Summary | 97 |
| Köszönetnyilvánítás | 100 |
| Irodalom | 101 |
| Az értekezés témakörében megjelent közlemények | 113 |
| Egyéb közlemények | 114 |