

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében a fizika tudományában

Írta: okleveles fizikus

Készült a Kossuth Lajos Tudományegyetem "Fizika" programja
("Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban" alprogramja) keretében.

Témavezető: Dr.

Elfogadásra javaslom: 199... ..

Jelölt a doktori szigorlatot 199... ..-n eredményesen letette:

a bizottság elnöke: Dr.

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Dr.

Dr.

Jelölt az értekezést 199... ..-n sikeresen megvédte:

A védési bizottság elnöke: Dr.

Debrecen - 1996.

A kért bírálatot mellékelem, remélem baj nélkül átmegy.

Üdvözlettel Angeli István

Bírálat

Rajta István fizikus:

"A pásztázó proton mikroszonda telepítése és tudományos alkalmazásai"

c. doktori (PhD) értekezésér_l

Az értekezés egy multidiszciplináris jellegű, alkalmazás-orientált kísérleti munkáról számol be. A felhasznált eszközök és módszerek az atommag- és atomhég-fizika fegyvertárához tartoznak: részecske-gyorsító, nyaláb-vezető és fókuszáló rendszerek, részecskedetektorok, gamma- és röntgen-spektrométerek. Ide sorolhatjuk az adatok gyűjtésére és feldolgozására szolgáló számítógépes kiértékelő eljárásokat. Az alkalmazások a geológia és a környezettudomány területére terjednek ki.

Rövid bevezetés után a jelölt áttekintést ad a proton mikroszondák történetéről. Ismerteti a legfontosabb szerkezeti elemek szerepét, a velük szemben támasztott követelményeket, valamint e követelmények teljesítéséhez alkalmazott különböző eljárásokat. A pásztázó proton mikroszondára alapozott analitikai módszerek közül b_vebben tárgyalja a PIXE (részecske által indukált röntgen-kibocsátás) módszer elvi alapjait, az alkalmazások szempontjából fontos részletkérdéseket, és a gyakorlatban alkalmazott megoldásokat. A PIXE módszer mellett helyet kap az ismertetésben az RBS (Rutherford-visszaszórási spektrometria) és az NRA (magreakció-analitika) eljárás bemutatása is, a továbbiak megértéséhez szükséges mértékben.

Ezek után a jelölt saját munkásságát mutatja be. Bár a proton mikroszonda néhány alap-egységét és alkatrészét készen szerezték be, az anyagi lehetőségek korlátai miatt több kiegészítő részt helyben kellett megtervezni és elkészíteni. Nemcsak ezek beállítása, de még a kész eszközök telepítése is gondos előkészítő és bemérő munkát igényelt. Ez érthető, ha a mikroszonda nyalábjának 1(m nagyságrendű feloldását és hasonló pontosságú vezérlését tekintjük. Ezt a tevékenységét a 3. fejezet 3.1-3.5 szakaszában ismerteti. Az itt leírtak különösen jól tükrözik azt a precíz, minden részletre kiterjedő kísérleti (tervező, telepítő, bemérő) munkát, ami a szonda megbízható működésének előfeltétele. A telepítésen túlmenően, a megbízható analitikai alkalmazások megvalósításához még további mérő és fejlesztő tevékenységre volt szükség. A 3.6-3.10 szakaszban erről a tevékenységről számol be.

A szonda "rendszerbe állítása" után az alkalmazások ismertetése következik. Geológiai f-rásmintákban előforduló gömbszerű formációk "szferulák" kémiai összetevőinek térbeli eloszlását a mikroszondával feltérképezve, a kapott eredmények hozzájárulhatnak a szferulák eredetének ill. képződésének tisztázásához. Ezt természetesen az eredmények szakszerű értékelése után- az illetékes szaktudományok kutatóinak (geológia, geokémia) kell elvégezniük.

A másik alkalmazási terület az aeroszól szemcsék egyedi analízise volt. A kis szemcse-méretük miatt itt még szükség lenne a térbeli feloldás javítására. A bemutatott kísérleti eredmények azonban azt mutatják, hogy a pásztázó mikroszonda már ma is

hasznos információt szolgáltat, els_sorban a nagyobb aeroszól szemcsék vizsgálatában.

A 111 oldalas, jól szerkesztett, szép külalakú dolgozatot magyar és angol összefoglalás, köszönetnyilvánítás, általános irodalomjegyzék, valamint a saját közlemények jegyzéke zárja. A két folyóirat-cikkben és négy konferencia-kiadványban megjelent ill. megjelenés alatt álló közleményben három esetben Rajta István az els_szerző; ez bizonyítja a jelölt meghatározó szerepét az ott leírt munkákban.

A dolgozat érdemeinek elismerése mellett megemlítek néhány kisebb jelentőségű kérdést ill. megjegyzést abban a sorrendben, ahogyan az a disszertáció olvasása közben felmerült.

11. old. 2. bekezdés utolsó mondatában "egyenesen" nem felesleges? Ha E és B homogén és egymásra valamint a részecske belépési irányára merleges, akkor a pálya egy parabola és egy körív szuperpozíciója, ami általában nem egyenes.

25. old. 2.2.5. szakasz és 33. oldal különálló mondata: mennyiben rontják a nagy vákuumot a minta esetleges porózus szerkezetéből, vagy a szerves mintákból kilépő gázok? És fordítva: hogyan hat a mintákra a vákuum?

49. old. 3.2. táblázat: "gázadagoló: 11" mit jelent?

56-57: a 3.8. és 3.9. ábrán a (-vonalak megjelölése nem egyértelmű. A bórnak két stabil izotópjá is van. Egyes vonalaknál a (p,p') rugalmatlan szórás nyilvánvaló (ha az olvasónak éppen keze ügyében van egy nívóséma táblázat!) de pl. honnan ered az "1369 Na", az "1779 Al", vonal? A 3.8 ábra szövegében feltüntetett $E_p=2$ MeV proton energiánál még az 1634 KeV-es vonal sem indulhatna be (2080-440 keV). A 3.9 ábrán bejelölt "718 B" vonal statisztikailag szignifikáns? Ha csak a szemléletre kíván támaszkodni, hasznos segédeszköz lenne egy alkalmasan választott simítás (ld. pl. Daróczy Sándor, Raics Péter: Magyar Fizikai Folyóirat XIX. (1971) 4. füzet, 327-342. oldal).

58. old. 2.bek.: "drót keresztmetszetének" helyett jobb lett volna: "átmérőjének".

79-82. old.: Egyetértek a jelölttel abban, hogy a mért koncentráció-értékek tudományos értelmezése más szakterület kutatóinak feladata. Azonban van néhány minta, amelyek összetétele az "utca emberének" érdeklődését is felébresztené, pl. a 3K/2i-2o:

Au=3-11%, 12K/1s: S=12%, 871B/1o-1i-2: Ti=40%. Mit lehet tudni ezek eredetéről? Megtörtént-e ezen eredmények szakmai értékelése?

Fenti megjegyzéseimmel a dolgozat tartalmi értékeit nem kívánom kétségbe vonni, és az értekezést elfogadásra ajánlom.

Debrecen, 1996 november 4.-én

Dr. Angeli István
egyetemi tanár

**Írásos válaszaim
Dr. Angeli István
Opponensi véleményében feltett kérdéseire**

Megköszönöm Dr. Angeli István egyetemi tanárnak PhD értekezésem gondos áttanulmányozását és kritikai észrevételeit. Kérdéseire és megjegyzéseire adott részletes válaszaim a következők:

1. Az említett mondatban valóban felesleges az "egyenesen" szó. A nyalábnak a sz_r_n kívüli pályája egyenes, erre illeszkednek az ExB sz_r_ rései, így a gyorsítótól a targetig a nyaláb - a sz_r_ belsejét_l eltekintve - egyenes pályán halad. A sz_r_ belsejében megjelen_ er_ hatások kisz_rik a megadottól eltér_ energiájú ionokat.

2. A mikroszondában a gyorsítónál szokásos nagyvákuumot alkalmazunk ($\sim 10^{-4}$ Pa, azaz $\sim 10^{-6}$ mBar). Ez a szilárd halmazállapotú minták túlnyomó többsége esetében nem okoz problémát a nagyvákuumra való leszívás, illetve a minták vákuumt_r_ képessége szempontjából.

Volt azonban egy kísérletem szerves anyagú mintával is (fa), amikor a kamra nagyvákuumra történő leszívása a szokásos ~ 10 perc helyett mintegy 1 órát vett igénybe. Ebb_l látszik, hogy ilyen típusú minták esetében a nagyvákuum el_ állítása gondot okozhat, valamint ügyelni kell a minta sérülékenységére is (ld. pl. [1]). (A fa nem károsodott, de a felleveg_zés után porózus szerkezete ismét felvette a leveg_ gázait, így a legközelebbi leszívás ismét hosszú ideig tartott.)

Biológiai alkalmazások esetében széles körben alkalmazott módszer a fagyasztva-száritás [2], ami már roncsolja a mintát, de nagyvákuumra leszívható lesz a rendszer. Ebben az esetben a mikroszonda vákuumterébe kerül_ minta már lényegesen kevesebb gázt emittál, így nem okoz gondot a leszívás.

3. Az 5 MV-os Van de Graaff gyorsító gázadagolója esetében használatos egység a skálarész, amely esetünkben egy önkényesen megválasztott egység. A skála teljes tartománya: 0 - 30 skr. Tehát a 11 skr a teljes kivezérlési tartomány kb. egyharmada, ami ~ 10 mA kivonóáramnak felel meg.

4. 2 MeV-es proton energián a $^{23}\text{Na}(p,\gamma)^{24}\text{Mg}$ reakcióból keletkezhet az 1369 keV-es gamma vonal (ez a Mg els_ gerjesztett állapotának gamma bomlása). Ennek a befogási reakcióból származó vonalnak az intenzitása nagyságrendekkel kisebb a rugalmatlan szorásból ered_ 440 keV-es, valamint a $^{23}\text{Na}(p,\alpha\gamma)^{20}\text{Ne}$ reakcióból származó 1634 keV-es

vonalak intenzitásánál [3].

A mintában van Al is, ezt a rugalmatlan szórásból származó 843 keV és az 1014 keV-es nagy intenzitású csúcsok jelenléte igazolja. Az 1369 keV-es csúcs keletkezhet a $^{27}\text{Al}(p,\alpha\gamma)^{24}\text{Mg}$ reakcióból is. Ez részecske kibocsátási reakció, amelyek hozama általában nagyobb, mint a (p,γ) reakcióké.

Tehát az 1369 keV-es vonal a Na-ból vagy az Al-ból is eredhet, így a 3.8 ábrán az 1369 keV-es csúcs esetén mindkét elemet fel kellett volna tüntetnem.

Analitikai szempontból ezen elemek koncentrációjának meghatározásához a "tisztá" gamma vonalak használhatók, azaz azok amelyek egyértelműen csak az egyik elemről származnak (pl. a Na esetében 440 keV és 1634-1636 keV, az Al esetében 843 keV és 1014 keV).

Az 1779 keV energiájú csúcs a $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ reakcióból ered. A $^{28}\text{Si}(p,p'\gamma)^{28}\text{Si}$ reakcióból is keletkezhet ugyanez a vonal, ami az elemek azonosításában ismét bizonytalanságot okozhat. (Sőt ugyanez a vonal a $^{31}\text{P}(p,\alpha\gamma)^{28}\text{Si}$ reakcióból is származhatna.) Amint az a [4]-ben vett ábrán is látható, 2 MeV-es proton energiánál a fenti reakciók közül egyedül a $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ hozama szignifikáns.

Az 1634-1636 keV energiákon két gamma vonal jelenik meg. Az 1634 keV-es vonal a $^{23}\text{Na}(p,\alpha\gamma)^{20}\text{Ne}$ ($Q=2379$ keV) reakcióból, az 1636 keV-es vonal pedig a $^{23}\text{Na}(p,p'\gamma)^{23}\text{Na}$ rugalmatlan szórásból származik. Ez utóbbi valóban nem indulhat be 2 MeV proton energián, de az 1634 keV-es vonal megjelenik és [3]-ból következően ennek aránya a 440 keV-es vonalhoz képest már 1.7 MeV-en is jelentős ($440\text{ keV } 8.3 \cdot 10^5$, $1634\text{ keV } 2.3 \cdot 10^5$). A két vonal között a detektorunk energiafelbontó képessége (2,2 keV) következtében, továbbá a $(p,\alpha\gamma)$ reakcióban megjelenő kinematikus Doppler kiszélesedés (mintegy 10 keV) miatt nem tudunk különbséget tenni.

A 3.9. ábrán bemutatott gamma spektrumban a 718 keV-es vonal valóban nem szignifikáns. Itt a $^{10}\text{B}(p,\alpha\gamma)^7\text{Be}$ reakcióból származó 429 keV-es, valamint a $^{11}\text{B}(p,p'\gamma)^{11}\text{B}$ reakcióból származó 2125 keV-es vonalak bizonyítják egyértelműen a bór jelenlétét [3]. Ezen vonalak jól meghatározható csúcs alatti területeiből történhet a mintában lévő bór mennyiségének a megadása. Ebből a példából az is látszik, hogy a módszer elvben izotóparány meghatározásra is használható.

Az opponens véleményével egyetértek abban, hogy hasznos lett volna egy simítás alkalmazása. Az említett cikkben a szerzők bemutatják, hogy lehetséges olyan simítást választani, amelynek segítségével nem változik meg a csúcsok helyzete és területe, tehát még ezután is kiértékelhető lesz a spektrum.

5. Valóban a drót "átmérőjének" megmérése történt meg, így ezt a szót kellett volna használnom.

6. A szferulák eredetének további elemzése jelenleg is folyamatban van, így ezekről nem áll elegendő információ rendelkezésre. Annyi máris nyilvánvalónak látszik, hogy az ipari eredetű szferulák közé tartoznak a nagy Ti tartalommal jellemezhető minták. De nem zárható ki az intersztelláris eredet sem. A nagy Fe tartalmú minták eredete valószínűleg a fémek ércből való kinyerése közbeni olvasztás során került a levegőbe a kéményen át, majd leülepedett és később a geológusok megtalálták a gömbszerű szemcsét.

Hivatkozások:

[1] M. Esch, D. Hoffmann, G. Krebs, C. Thierfelder, R. Wünsch, R. Maier, M. Kuzel, M. Schonsig, K.O. Groenveld, Elemental Composition of Different types of Wood, NIM B109/110 (1996) 328.

[2] V. Valkovic, Sample Preparation Techniques in Trace Element Analysis by X-ray Emission Spectroscopy, IAEA-TECDOC-300, (1983) 91.

[3] Á.Z. Kiss, E. Koltay, B. Nyakó, E. Somorjai, A. Anttila, J. Räsänen, Measurements of Relative Thick Target Yields for PIGE Analysis of Light Elements in the Proton Energy Interval 2.4 - 4.2 MeV, J. of Radioanal. and Nucl. Chem., 89/1 (1985) 123.

[4] Á.Z. Kiss, E. Koltay, B. Nyakó, E. Somorjai, A. Anttila, J. Räsänen, Ambiguities in PIGE Caused by Different Reactions, AIP Conference Proceedings No. 125. Capute Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics-1984, p. 853.

Rajta István

Debrecen, 1996. november 28.

Írásos válaszaim
Dr. Sz_kefalvi-Nagy Zoltán
Opponensi véleményében feltett kérdéseire

Megköszönöm Dr. Sz_kefalvi-Nagy Zoltánnak, a fizikai tudomány doktorának, PhD értekezésem gondos áttanulmányozását és kritikai észrevételeit. Kérdéseire és megjegyzéseire adott részletes válaszaim a következ_k:

Egyetértek az opponens véleményével abban, hogy a mérést lehetlenné teszik a detektorba jutó nagyenergiás protonoktól származó jelek. Ezek teljesen megzavarják a jelfeldolgozó elektronikát (természetesen az elektronika típusától függ ennek mértéke), ami a rendszer energiatelítettségét lerontja. Továbbá igaz, hogy a detektort maradandóan f_leg a neutronok károsítják, azonban a nagy energiás protonok, vagy más töltött részecskék is okozhatnak ilyen károsodást. Amint az értekezésben írtam, a Si(Li) detektor kristálya és a minta közé elhelyezett 10-20 μm vastag Mylar abszorbens rendelkezik azzal a jó tulajdonsággal, hogy a ~ 2 MeV energiájú protonok benne elnyel_dnek, de csak az Al $K\alpha$ vonalánál kisebb energiájú röntgensugárzásokat abszorbeálja jelent_sen.

A szelektív sz_r_k esetében valóban elírás a Ca. Az említett esetben, tehát Cu mátrix és Co szelektív filter esetén a Fe kimutathatósága fog javulni. Az áram növelésével a mérési id_a nehezebb elemekre csökkenthet_.

Deconnick egy másik példával mutatja be a szelektív sz_r_k alkalmazhatóságát PIXE mérések esetén [1]. Itt a mintában lév_nagy vastartalom miatt a Mn csúcs nem választható el a vastól, továbbá a Cu, Zn, Pb elemek kimutathatósága is gyenge. Krómból készült szelektív abszorbens esetén az említett elemek kimutathatósága jelent_sen megjavult.

Az említett részben sajnos nem hangsúlyoztam eléggé, hogy vékony minták esetében valóban nem szükséges a mintával azonos mátrixú standard beszerzése. Vékony minták esetében jól alkalmazható a kísérleti úton meghatározott érzékenységi faktorokon alapuló relatív módszer. Szükséges a mintával azonos típusú standard beszerzése azon esetekben, amikor a minta nem tekinthet_vékornak. Az abszolút módszer esetében a mérést csak az ismeretlen mintán végezzük el, a kiértékeléskor pedig felhasználjuk az irodalomból vett atomfizikai folyamatokra vonatkozó adatokat: hatáskeresztmetszetek, röntgen önabszorpció a mintában, a bombázó ion fékez_dése, másodlagos gerjesztések (enhancement), röntgen abszorbensek transzmissziója, a detektor megszólalási valószínű_sége, stb.

Valóban nem feltétlenül szükséges a PIXE és az RBS szimultán mérések esetén, hogy az események gyakorisága közel azonos legyen. Azonban ténylegesen ekkor lesz leggazdaságosabb a mérés.

A PIXE és RBS módszerek szimultán alkalmazásánál minden esetben

kompromisszumra van szükség, ugyanis a PIXE számára kedvezőbb a protonok használata a nagyobb hatáskeresztmetszet miatt, az RBS szempontjából viszont az α részecskék elnyösebbek a jobb tömegfeloldás és a pontosabban ismert hatáskeresztmetszetek miatt.

A nyaláb vezetése valóban a mikroszonda egyik alappillére. A értekezésben leírtak mellett további "trükkök" is szükségesek a specifikált 1 μm nyalábméret eléréséhez. A dolgozatban csak arra tértem ki, hogy hogyan vezethető el a nyaláb a mikroszonda kamrájába. Ebben az esetben a nyaláb mérete még kb. 1 mm. A finomfókuszálást a mikroszonda kvadrupól mágnesével végzem. A dublett lencsékkel iteratív módon fókuszálom a nyalábot, eközben egy kvarc targeten az optikai mikroszkóp és a hozzá csatlakoztatott CCD kamera segítségével figyelem a nyaláb alakját és méretét. Miután elérem az ily módon elállítható legkisebb nyalábfoltot, akkor zárom vissza a tárgyrést a megkívánt méretre. Ennek értékét az ionoptikai kicsinyítés szabja meg, ami esetünkben 5, illetve 50 az egymásra és a nyalábtengelyre merleges irányokban. Ennek megfelelően a megkívánt 1 μm nyalábmérethez 5x50 μm -es tárgyrés nyílás szükséges. Ennek beállítása után további finomfókuszálás végezhető. A mikroszkóp nagyításának változtatásával elérhető az elállított 1 μm -es nyaláb megfigyelése.

A 3.3. táblázat adataiból látható, hogy -100 V alkalmazásával már biztosan minden típusú target esetén visszaszoríthatók a szekunder elektronok a mintára. Tehát ezt a feszültséget alkalmaztam. Természetesen ezt a módszert vékony targetekkel (átmenő nyaláb) és Faraday kalitkával ellenőriztük.

Valóban szerencsés lett volna egy ábrán bemutatni a mintatartót. Megjegyzem, hogy többféle különböző mintatartó is készült a különböző típusú minták befogására mindig az adott minta által támasztott geometriai igényeket figyelembe véve.

Az izzószál valóban wolframból készült, de az izzószál és a minta közé elhelyeztem egy pozitív feszültségre kapcsolt sapkát is, amelynek szerepe az izzószálból kilépő W (és egyéb szennyező) pozitív ionok visszaszorítása az izzószál irányába. Így megakadályozható, hogy ezek az ionok a mintára jussanak. Ezt a módszert a makro PIXE esetében már régóta alkalmazzuk eredményesen. A lehetséges szennyezésekre az igen hosszú ideig gyűjtött spektrumok esetén különös tekintettel voltam.

A táblázatban közölt hibák - tehát a megadott értékek utolsó tizedes jegye - a mért spektrumok statisztikus hibáját jelenti. Itt közölni kellett volna azt, hogy akkor kell ezt a hibát figyelembe venni, amikor ez nagyobb a PIXE módszer hibájánál. Ha a közölt hiba kisebb ennél, akkor a meghatározott koncentráció relatív hibája a PIXE módszer hibája lesz, ami a mintától és a kísérleti körülményektől függően 5-20% között mozog.

Néhány fogalmazásbeli pontatlanság esetében elismerem hibáimat, amelyeket itt külön nem részleteztem.

Hivatkozás:

[1] G. Deconnick, G. Demortier, F. Bodart, Application of X-ray Production by Charged Particles to Elemental Analysis, IAEA Atomic Energy Review, Vol. 13, No. 2, (1975) 367-412, 401. old. 18. ábra.

Rajta István

Debrecen, 1996. november 28.