

Nd:YAG lézerrel keltett szénplazmák diagnosztikája emissziós spektroszkopiai módszerrel

Doktori Értekezés Tézisei

Keszler Anna Mária

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Inzelt György (doktori iskola vezetője)

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás

Programvezető: Dr. Surján Péter (programvezető)

Témavezető: Dr. Nemes László

Az MTA doktora, tudományos tanácsadó

MTA –Kémiai Kutatóközpont, Anyag-és Környezetkémiai Intézet, Plazmakémiai osztály

Budapest, 2008

1. Bevezetés

A plazmákat, mint különleges munkaközeget napjainkban nagyon széles körben alkalmazzák. Ezt a széles körben való alkalmazhatóságát, a plazmákat jellemző paraméterek széles tartománya teszi lehetővé.

A plazmákról alkotott ismeretek messze nem jelentik lezárt fejezetét a tudományterületnek. A plazmával segített technológiai folyamatok növekvő gazdasági jelentősége, beleértve a jövő „tisztá” energia-előállításának globális problémáját is, a tudományos kutatás homlokterébe állította a plazmákról, a bennük lejátszódó folyamatokról alkotott ismereteink bővítésének igényét. Ez egyaránt vonatkozik a lézerek által keltett plazmákra is, mivel a lézeres folyamatok már a jelen és a közeljövő technológiájának egyik fontos irányát képezik.

A lézerindukált letörési plazma spektroszkópia, amit leggyakrabban rövidített formájában LIBS-ként szoktak jelölni, amely a Laser Induced Breakdown Spectroscopy-nak a rövidítése, jól bevált módszer különböző minták atomi összetételének a meghatározására.

Annak ellenére, hogy a lézerabláció gyakorlati fontossága igen nagy, és a besugárzott szilárd felületeken lejátszódó folyamatokat, az atomok és molekulák kilökődési mechanizmusait egyre jobban értjük, a lézerabláció során keletkező plazmaláng dinamikai leírása és a folyamatok részletes ismerete még mindig hiányzik, valamint számos kémiai folyamat mélyreható vizsgálata is várat magára.

Az elmúlt évtizedben nagy lendületet kapott a szén különféle módosulatainak, mint a fullerének, nanocsövek, CN_x rétegek, DLC és nanogyémántok előállítása és különleges tulajdonságaiból következő egyre szélesedő alkalmazása. Ezen új anyagok előállítása többnyire plazmából történik, ezért a szénplazmák kutatása a korábbi csillagászati kutatások mellett új kitüntetett területté vált. Ugyanakkor a szénplazmákban és forró szénigőzökben lejátszódó kémiai és fizikai folyamatok bonyolultságának következtében még mindig sok nyitott kérdés van a szénstruktúrák előállításával kapcsolatosan.

Úgy tartják, hogy a nagy szénatomszámú klaszterek képződési mechanizmusának a tisztázásához elengedhetetlen a kis tömegű klaszterek képződési mechanizmusának a

feltérképezése. Tudvalevő ugyanis, hogy e kis tömegű klaszterek a nagy tömegű klaszterek "építőkövei".

A tervezett kutatómunkám során a gátfázisú és magas hőmérsékleten lezajló alapjelenségeknek a megismeréséhez igyekeztem hozzájárulni.

Fullerének, szén nanocsövek, valamint gyémántbevonatok plazmás előállítására és vizsgálataira leggyakrabban, He, Ar és N₂ háttérgázt használnak. A legtöbb ilyen kísérletet kis nyomáson (0,133 kPa alatt) vagy nagy nyomáson (66,66 kPa felett) végzik.

Céлом volt tanulmányozni a szénplazmakölcsönhatásokat a környező atmoszféra minőségének és nyomásának valamint a lézerparamétereknek a függvényében. Kísérleteket terveztem vákuumban, He és Ar gázkörnyezetben, olyan nyomásokon, amelyek az irodalmi adatok szerint kevésbé vizsgáltak.

Céлом volt a grafit céltárgyról keltett plazmák és a széntartalmú gátfázisú letörési plazmák összehasonlítása.

Grafit céltárgyról, CO₂ gázkörnyezetben keltett plazmák emissziós spektrumait nem vizsgálták. Irodalomban CO₂ gázkörnyezetben történő grafit lézeres elpárologtatásának TOF vizsgálatáról számoltak be.

A lézerindukált plazmákban lezajló kémiai folyamatoknak a feltárása érdekében tervbe vettem a CO₂ atmoszféra módosító hatását.

Céлом volt a plazmaemissziós spektrumok által hordozott információk feltárása révén a plazmák fizikai paramétereinek, különös tekintettel a plazma technológiai felhasználása szempontjából alapvető T_e elektronhőmérséklet és n_e elektronsűrűség valamint a molekulákra jellemző forgási-rezgési hőmérséklet meghatározása.

Míg a C₂ gyököt széles körben használják diagnosztikai eszközként, a C₃ gyököt plazmadiagnosztikában eddig nem alkalmazták. A C₃ molekulára vonatkozó bármely kvantitatív kinetikai és spektroszkópiai jellemzés további eszközt biztosítana a plazmák jellemzéséhez, ezzel jelentősen hozzájárulva a C₂ gyököt alkalmazó szokványos eljárásokhoz. Ezáltal gazdagítaná a plazmadiagnosztika fegyvertárát.

Céлом volt termodinamikai számításokkal vizsgálni annak valószínűségét, hogy lézerrel gerjesztett szén plazmákban jelen vannak a C₃ és ezeknél nagyobb szén molekulák.

Célul tűztem ki a plazmában jelentkező C_n (C_2 , C_3) klaszterek kialakulásának és a lézérimpulzusoknak ezekre gyakorolt hatásának tanulmányozását

Valamint annak érdekében, hogy erőteljesebb betekintést nyerjek a kis szénatomszámú klaszterek keletkezési mechanizmusába, valamint viselkedésüknek a megértéséhez, ami a nagyobb klaszterek (fullerének) képződéséhez és fragmentálódásához vezet tervbe vettem az emissziós spektrumok összevetését tömegspektrometriás mérésekkel.

Céлом volt, kimutatni, hogy ilyen egyszerű (könnyen hozzáférhető, olcsó) berendezéssel is lehet jelentős, új és technológiai szempontból is fontos információkat nyerni.

2. A vizsgálatokhoz alkalmazott műszerek

A jelen dolgozatban leírt kísérleti munkát az MTA Kémiai Kutatóközpont Lézerspektroszkópiái Laboratóriumában végeztem.

A lézeralblációhoz, plazmakeltéshez egy nagyenergiájú Quantel Brilliant Nd:YAG Q-kapcsolású impulzuszévert használtam. A Nd:YAG lézert a frekvencia kétszerezéssel és háromszorozással az alaphullámhosszon (1064 nm) kívül 532 nm valamint 355 nm hullámhosszon működtettem. A YAG lézérünk 10 Hz ismétlési frekvenciával és 5 ns-os nominális impulzus-időtartammal rendelkezik. Plazmaemisszió megfigyelésére egy száloptikás Ocean Optics PC 2000 gyártmányú mini spektrométert használtam, amelynek spektrális tartománya 350-1000 nm, spektrális felbontóképessége 15Å , továbbá egy Ophir Optronics Wavestar U száloptikás $2,2\text{Å}$ felbontóképességű mini spektrométert a 350-625 nm-es tartományban. Fókuszált és nem fókuszált lézerefény által keltett plazmák időátlagolt emissziós spektrumainak a felvétele is megtörtént. A fókuszáláshoz 13,5 cm fókusz távolságú lencsét használtunk. A fókuszálás megszüntetésével 2 mm átmérőről 5 mm átmérőre növekedik a felületre érkező sugárnyaláb. A vizsgálatainkhoz nagy tisztaságú grafit céltárgyat, valamint széntartalmú gázokat (benzol és allén) használtam. A céltárgyunk átmérője 10mm-es volt. A vizsgálandó mintát egy gázküvetébe helyeztem, amely egy forgólapátos vákuumpumpához kapcsolódik. A

küvétát He gázzal, valamint CO₂ vagy Ar gázzal töltöttem fel, különböző nyomásértékekre.

A spektrumok felvétele forgólapátos végvákuumban, valamint gázkörnyezetben történtek. A méréseimet 0,666 - 66,66 kPa nyomásértékek tartományában végeztem.

A lézerablációs termékeket Raman mikroszkóppal, míg a grafit céltárgy lézerabláció során bekövetkezett felületmódosítást pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltam.

3. Tudományos eredmények:

1. Tanulmányoztam a plazmakeltési körülmények hatását a plazmák viselkedésére. Megállapítottam, hogy vákuumban keltett plazmák spektrumaiból teljesen hiányoznak a gerjesztett neutrális atomi vonalak. Ar, He és CO₂ háttérgázban keltett spektrumokban nem jelentkezik háttérsugárzás. A háttérsugárzás hiánya termikus állapotú szén-atomok hiányára vezethető vissza.
2. Elsőként állapítottam meg, hogy a CO₂ háttérgáz előnyös a C₂ molekula spektroszkópiai észlelhetőségére. Ennek mechanizmusára feltételezéseket tettem. Feltételezésem szerint a CO₂ gáz hűtő hatást fejt ki, és/vagy C₂ prekürzorként viselkedik a grafit lézeres ablációjakor a gáz/szilárd fázis határfelületén.
3. Meghatároztam a plazmák elektronsűrűségét, elektronhőmérsékletét és gerjesztési hőmérsékletét különböző kísérleti körülmények között keltett plazmák esetén. Összehasonlítva a szén tartalmú gázfázisú letörési plazmák elektronsűrűségeit a grafit céltárgyas plazmák elektronsűrűségével megállapítottam, hogy hasonló értékeknek adódtak
4. A C₂ molekula Swan sávját, plazmadiagnosztikai céllal, rotációs-vibrációs hőmérséklet meghatározásokhoz használtam. A CO₂ gázkörnyezetben grafit céltárgyról keltett plazmák rotációs-vibrációs hőmérsékletei magasabbaknak adódtak, mint a hasonló körülmények között He háttérgázban felvett spektrumok

rotációs-vibrációs hőmérsékletei. A CN molekula sávjának illesztése során kapott hőmérsékletet összehasonlítottam a C_2 molekula hőmérsékletével. Megállapítottam, hogy egyazon spektrum esetében a C_2 és CN molekula rotációs-vibrációs hőmérsékletei ± 200 K eltéréseket mutatnak.

5. A C_2 molekula Swan sáv egzakt szimulációjával megállapítottam, hogy az időátlagolt spektrumok leírhatók a Lokális Termodinamikai Egyensúly feltételezésével.
6. Termodinamikai számításokkal alátámasztottam, hogy a kísérleteinkben szereplő rendszerekben, termikus egyensúlyi feltételek mellett a C_n klaszterek jelentős mennyiségben vannak jelen a szén-gőzökben.
7. Vizsgáltam a C_3 Swings sávok spektrumokban való jelentkezését és a lézerparaméterek közötti összefüggést. Kimutattam, hogy míg a fókuszált körülmények nem kedvezőek a C_3 Swings sávok megfigyelhetőségére fókuszálatlan körülmények között a C_3 Swings sávok megjelennek a spektrumokban.
8. A C_3 molekula Swings sávjának magas hőmérsékletű spektrális szimulációjával kimutattam, hogy a Swings sáv mind alacsony ($T=3000$ K), mind magasabb ($T=7000$ K) hőmérsékleten jól felismerhető kontúrral rendelkezik, amelyet nem fedhet el teljesen a spektrális háttérsugárzás. Izzó részecskék Planck sugárzásának illesztésével kimutattam, hogy az általam megfigyelt kontinuum jelentkezése nem adódhat izzó szén részecskék sugárzásából.

4. Publikációs jegyzék

4.1 Az értekezés témaköréhez kapcsolódók publikációk

1. Parigger, C.G.; Hornkohl, J.O.; Keszler, A.M.; Nemes, L., *Measurement and analysis of atomic and diatomic carbon spectra from laser ablation of graphite*. Appl. Opt. 42 (2003) 6192- 6197
(IF:1.53 Független hivatkozások száma:3)
2. Keszler, A.; Nemes, L., *Time averaged emission spectra of Nd:YAG laser induced carbon plasmas*. J. Mol. Struct. 695-696 (2004) 211-218
(IF:1.02 Független hivatkozások száma:8)
3. Nemes, L.; Keszler, A.M.; Hornkohl, J.O.; Parigger, C.G., *Laser-induced carbon plasma emission spectroscopic measurements on solid targets and in gas-phase optical breakdown*. Appl. Opt. 44 (2005) 3661-3667
(IF:1.53 Független hivatkozások száma:2)
4. Nemes, L.; Keszler, A.M.; Parigger, C.G.; Hornkohl, J.O.; Michelsen, H.A.; Stakhursky, V., *Spontaneous emission from the C₃ radical in carbon plasma*. Appl. Opt. 46 (2007) 4032-4040
(IF:1.53 Független hivatkozások száma:1)

4.2 Egyéb publikációk

1. Parigger, C.G.; Hornkohl, J.O.; Keszler, A.M.; Nemes, L., *Laser-induced breakdown spectroscopy: molecular spectra with BESP and NEQAIR, Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications*, OSA Technical Digest Series, Opt. Soc. Amer. 81 (2002) 102-103

2. Keszler, A.M.; Nemes, L.; Ahmad, S.R.; Fang, X., *Characterization of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy – a case study of multiwalled and single walled samples*. J. of Optoelectronics and Advanced Materials 6 No.4 (2004) 1269-1274
3. Nemes, L.; Keszler, A.M.; Parigger, C.G.; Hornkohl, J.O.; Michelsen, H.A.; Stakhursky, V., *The C₃ Puzzle: Formation of and Spontaneous Emission from the C₃ Radical in Carbon Plasma*. Internet Electronic Journal of Molecular Design Vol. 5 No. 3 (2006) Pages 150–167

4.3 Előadások és poszterek

1. Keszler, A.M.; Nemes L., *Lézer indukált szén plazmák emissziós spektroszkópiai vizsgálata*. V Doktori Kémiai Iskola, 2002 Királyrét (előadás)
2. Nemes, L.; Marcalo, J.; Pinhao, N.; Keszler, A., *Optical spectroscopy and mass spectrometry of laser ablated carbon*. XVII ESCAMPIG 2004, Constanta, Romania (poszter)
3. Keszler, A.M.; Nemes, L.; Ahmad, S.R.; Fang, X., *Szénnanocsövek jellemzése Raman spektrumaik alapján*. X.Nemzetközi vegyészkonferencia, 2004, Kolozsvár, Romania (poszter)
4. Keszler, A.M.; Nemes L., *Lézer indukált szén plazmák emissziós spektroszkópiai vizsgálata és számítógépes modellezése* XX Doktori Kémiai Iskola, 2005 Tahi (előadás)

5. Keszler, A.M.; Nemes L., *Gas-phase optical breakdown emission spectroscopy. Carbon Materials, Theoretical and Experimental Aspects, International Symposium 2005 Budapest* (poszter)
6. Nemes, L.; Keszler, A.M.; Hornkohl, J.O.; Parigger, C.G., *On the 400-nm continuum in spectra of laser ablation graphite plasma. 2006 LACSEA*, (poszter)
7. Hornkohl, J.O.; Parigger, C.G.; Nemes, L.; Keszler, A.M., *Measurements of Aluminium Laser-Induced Breakdown Spectra. 2006 LACSEA*, (poszter)