



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Lézerabláció és lézerindukált letörési spektroszkópia (LIBS) alkalmazása szilikátüveg mintákon

Ph.D. tézisleírás

Gádos Péter

Budapest, 2024

Bevezető

A lézerindukált letörési spektroszkópia (LIBS) a következő elven működik. Egy nagy energiájú, rövid lézerimpulzust a vizsgálandó mintára fókuszálunk, melynek egy kis része az abszorbeált sugárzás hatására elpárolog, jellemzően néhány 10 - 100 mikrométer átmérőben és mélységben. Az elpárolgott anyag atomjainak gerjesztésével és részbeni ionizációjával plazma keletkezik, aminek színeképét optikai spektroszkópiával vizsgálva megállapítható a minta elemi összetétele.

A módszer több kedvező tulajdonsággal rendelkezik, melyek közül kiemelném, hogy gyors, a vizsgálat után gyakorlatilag azonnali eredmény várható, a mérés rugalmas és jól automatizálható, a szükséges berendezések viszonylag egyszerűen kezelhetők és kedvező áron beszerezhetők. A gyorsaság és technikai egyszerűség előnyössé teszik ipari és in situ terepi alkalmazások számára. Jelen munka szempontjából kiemelt jelentőséggel bír még, hogy a szükséges eszközök hasonlósága miatt a LIBS analízis jól kombinálható és akár együtt végezhető Raman spektroszkópiával, valamint – a lézer oldaláról- különféle lézerablációs technikákkal, mint tisztítás és anyagmegmunkálás.

A LIBS technika alkalmas kvalitatív és kvantitatív vizsgálatokra is. Az utóbbi kalibrációja összetett feladat. Bár a színeképvonalak intenzitásának koncentrációfüggése széles tartományban lineáris, meredekségét a mátrixhatás befolyásolja, így a kalibráció valamennyi vizsgálandó elemre és mátrixra elvégzendő. Ez sokszor többváltozós regressziós analízist igényel, amihez nagyon sok mérésre és kalibrációs mintára van szükség. Ennek kiküszöbölésére léteznek kalibrációmentes (CFLIBS) és egymintás kalibrációs eljárások, de ezek a pontosság okán nem tudták teljes mértékben kiváltani a hagyományos, mintasorozat(ok)on alapuló kalibrációs eljárást.

Másik jelentős hátránya a LIBS méréseknek, hogy a minta valamilyen mértékű roncsolódása elkerülhetetlen (legalábbis szilárd minták esetén). Ez jó esetben néhány mikrométer átmérőjű és mélységű krátereket jelent, de több lézerimpulzus egymásutáni alkalmazása vagy az optimálistól eltérő mintavételezési geometria esetén jóval kiterjedtebb sérülések is előfordulhatnak. A jelenség korlátozza a vizsgálható minták körét, és értékes vagy sérülékeny mintáknál különös gonddal kell eljárni a mérési paraméterek megválasztásánál.

Célkitűzés

Munkám célja volt a lézeres abláció és a LIBS technika alkalmazhatóságának vizsgálata szilikátüveg mintákon anyagvizsgálat és lézeres tisztítás megvalósítása számára. Üvegek gyártása, feldolgozása és alkalmazása igen nagy gazdasági jelentőséggel bír, ugyanakkor LIBS vizsgálatuk az irodalomban ismert, de – pl. fémekhez viszonyítva - kevésbé kutatott terület. Ugyanakkor feltételezhető, hogy a LIBS technika fent már említett előnyös tulajdonságait ezen a területen is megfelelően lehetne kamatoztatni.

Kutatási céljaimat három alapvető kérdés köré csoportosítottam.

Első ezek közül a lézer okozta roncsolódás mértékének felmérése LIBS vizsgálat, ill. hozzá kapcsolódóan lézeres tisztítás során. Céлом volt olyan mérési beállítások meghatározása, amelyek értékes minták vizsgálatára is alkalmasak: a mintát csak kismértékben károsítva a vizsgálat céljára alkalmas LIBS spektrumot eredményez.

Vizsgálataim második területe a lítium koncentrációjának meghatározása üvegben. Ez egy teljesen aktuális ipari probléma: a lítiumot széleskörben alkalmazzák adalékanyagként az üvegyártásban, ugyanakkor a tényleges koncentrációt a gyártás folyamán nem egyszerű visszamérni a jelenleg alkalmazott technikákkal. Ez költség és minőségbiztosítási szempontból is hátrányos helyzetet teremt, aminek megoldására a LIBS ideális jelölt.

Harmadik célom egy lézeres tisztítás megvalósítása volt egy elszíneződött kvarcüveg optikai ablakon. Itt a fő nehézséget az jelentette, hogy a transzmittanciát csökkentő réteg egy fém rubídiumot tartalmazó zárt kvarc cellában volt, melyet a tisztításhoz és ahhoz kötődő vizsgálatokhoz nem lehetett felnyitni.

Valamint célom volt a LIBS technika együttes alkalmazhatóságának vizsgálata Raman spektroszkópiával és lézeres tisztítással erre alkalmas mintákon.

Kísérletek

LIBS berendezések

A Műegyetem Atomfizika Tanszékén 2 LIBS berendezést helyeztünk üzembe. Egy nagyteljesítményű laboratóriumi eszközt, mely külön beszerezett echelle spektrográfból (Andor Mechelle 5000), ipari Nd:YAG lézerből (Quantel Brilliant) és kiegészítőkből áll. Ez képes 1064nm, 532nm és 355nm hullámhosszokon 350mJ, 180mJ és 60mJ-os gerjesztő impulzusokat adni 3,8ns-os hosszúsággal, valamint - spektroszkópiai oldalról – 200nm-1000nm hullámhossztartományban emissziós színeképvonalakat detektálni 1/4000 ($\Delta\lambda/\lambda$) felbontással. A kísérletek során a lézer foltméretek jellemzően 0,01mm – 0,1mm voltak, a keletkező plazma átmérője mm, hosszúsága a 10mm nagyságrendjébe esett, a mérési beállításoktól erősen függő módon.

A kísérletek nagy részéhez ezt a berendezést használtam, amit egyes kísérleteknél egy PortaLIBS-2000 típusú hordozható készülék egészített ki.

Kráterképződés vizsgálata

Ismert tény, hogy a LIBS vizsgálatok során a minta elkerülhetetlenül degradálódik, aminek mértéke körültekintően megválasztott mérési beállításokkal csökkenthető. Ez fokozott problémát jelent üveg mintáknál, melyek ridegen törnek, és a hőterhelést rosszul viselik. Kérdés, hogy hogyan roncsolódnak a minták különféle beállításokkal, ezeket hogyan célszerű megválasztani, és ez milyen hatással van a LIBS spektrumokra.

Hasonlóképpen lézeres tisztítás során is elsődleges kérdés a lézeres besugárzás üvegmintákra gyakorolt hatásának a tanulmányozása. A tisztításnál elvárható, hogy a munkadarab a lehető legkisebb mértékben sérüljön, míg a vizsgálatnál – elkerülhetetlen a minta anyagának porlasztása - meg kell határozni az eredményes vizsgálathoz szükséges, a lézersugárzás által okozott károsodást a mintában. Mivel kevés az irodalomban hozzáférhető információ, az alapokhoz kellett visszanyúlni.

Mindkét esetben kulcskérdés a plazma pozíciója a tisztítandó munkadarabhoz, illetve a mintához képest. Előbbi esetben csak olyan pozíció fogadható el, ahol a mintán semmilyen sérülés sem látszik optikai mikroszkópos felvételen, míg utóbbi esetben tanulmányozni kell az értékelhető vizsgálathoz tartozó plazma pozíciója által okozott sérülés jellegét és mértékét.

A plazmát a minta felülete elé, pont a felületére és a felület mögé, a tömbbe fókuszálva keltettem, és megvizsgáltam a gerjesztő lézer hullámhosszáinak a hatását is. A tesztek során a különböző besugárzási beállítások mellett felvett LIBS spektrumokat és a lézersugárzás által okozott kár mikroszkópos és elektronmikroszkópos felvételeit analizáltam, esetenként profilméréssel összekötve, majd összevettem a sérülést és a kapott spektrális információt.

A kereskedelmi ablaküveg mintákon végzett módszeres vizsgálatok során kagylós töréseket, mikropedéseket és diffúz tömbi roncsolódásokat figyeltem meg; egyik sem elfogadható egy értékes vagy további használatra szánt tárgyon végzett mérésnél. A minta elé fókuszálva és 532nm-es besugárzást használva azonban ezek nem jelentkeztek nagyszámú, akár 100 lövés esetén sem. Ekkor

maga a plazma a levegőben keletkezik, amibe üveg anyag porlódik be, melynek mennyisége a fókusz és a minta felületének távolságával beállítható, így a minta roncsolása minimalizálható. Az emissziós színek a levegő jelenléte ellenére jól vizsgálható, mert nem jellemzőek az átfedések az üveg fémes összetevői és a nitrogén színekpvonala között.

Valamennyi mérési beállítással kaptam értékelhető LIBS spektrumot, ezek minősége azonban – a beállítások függvényében – jelentős eltéréseket mutat. Valóban jó LIBS analitikai képességekre kis szórás és magas jel / zaj viszony esetén lehet számítani. Ebből a szempontból a legjobb eredményeket a tömbbe fókuszált 1064nm-es gerjesztéssel kaptam. Ez azonban a mintát fokozottan roncsolja, így csak olyan minták vizsgálatánál javaslom, ahol a károsodás mértéke nem számít.

Lítium kimutatása szilikátüvegben

A lítium a szilikátiparban a módosító oxidok közé tartozik, oxid vagy karbonát formájában adagolják az olvasztásra váró alapanyaghoz. Kis koncentrációban alkalmazva olvadási hőmérsékletet, nagy koncentrációban vezetőképességet, ill. hőtágulási együtthatót lehet vele beállítani. Használata ezért elterjedt, mérése azonban nehézségekbe ütközik, mivel a röntgenfluoreszcens spektroszkópia (XRF) nem mutatja ki. Azonban a lítium kis koncentrációban is jól azonosítható, erős optikai színekpvonallal rendelkezik (610,4nm-nél és 670,8nm-nél), melyek közül a 670,8nm-es az intenzívebb, és nem is fed át a szilikátüveg többi összetevőjének színekpvonalaival. Figyelembe véve a lítiumtartalmú ásványok LIBS vizsgálatával szerzett kedvező tapasztalatokat a szakirodalomból, a LIBS ideális jelölt a lítium szilikátüvegekben való kimutatására. A kérdés itt a LIBS technika tényleges képességei, úgymint kimutatási határ és a mérés pontossága. Ennek megállapítására egy egyváltozós regressziós analízis mellett döntöttem a 670,8nm-es csúcsot felhasználva.

Az első – és technikailag legnagyobb – nehézséget a kalibrációs mintasorozat biztosítása jelentette, mivel a szükséges mintákat kereskedelmi forgalomban nem lehetett beszerezni, így szükségessé vált a mintasorozatot a BME Atomfizika tanszékén elkészíteni. Porított lítium-niobát és kvarc keverékével bízható eredményeket értem el, de a mérések pontossága elmaradt a várakozásoktól - elsősorban a minták elégtelen üvegesedése miatt.

Ezeket a tapasztalatokat figyelembe véve végül egy 8 elemből álló kalibrációs mintasorozatot készítettem lítiummentes lágyüveghez 0-3 tömegszázalék lítium-karbonátot adva, és grafit téglában olvasztva. (A lítium-karbonátot a többi lítiumtartalmú üveggyártási alapanyaggal szemben az alacsony olvadáspontja miatt választottam.) Egy mintán 10 mérési pontot vizsgálva a lítium színekpvonalak intenzitás-koncentráció függésére kalibrációs görbét vettem fel, mely jól illeszkedik egy egyenesre. A mérés tulajdonságai lényegesen jobbak a 670,8nm-es csúccsal, mint a 610,4nm-essel, ami az irodalmi várakozásoknak megfelel. A kimutatási határt 7ppm lítium-karbonátnak (1,3ppm fém lítium), a koncentrációmérés relatív hibáját $\pm 5\%$ -nak állapítottam meg.

Rubídiumgőz cella tisztítása és vizsgálata

Kutatásaim tárgya plazma keltéséhez használt rubídiumgőzt tartalmazó kvarcüveg cella belső falán, a használat során kialakult, ismeretlen eredetű réteg vizsgálata és eltávolítása volt.

A Wigner Kutatóközpont és a BME Atomfizika tanszék közötti – LIBS és Raman spektroszkópiák együttes alkalmazását célzó - kutatási együttműködés keretében kaptam egy használt rubídiumgőz cellát. A cellát korábban a Lézeres Részecskegyorsító Technológiák kutatócsoport rubídiumplazma valós idejű diagnózisát célzó kísérletekben alkalmazták, ahonnan az – egyik – optikai ablak elszíneződése miatt ki kellett szerelni. A nemkívánt réteg szemmel is láthatóan az ablak belső felületén keletkezett.

E felület megtisztítása több szempontból is nehézségekbe ütközött, mert a zárt cellát nem lehetett a tisztítás céljából felnyitni, és a cella semmiképpen nem sérülhetett meg. A standard eljárás ilyen esetekben a cella cseréje volt.

Felismertem, hogy egy hosszú fókuszu lencsével az ép optikai ablak felől (vagyis a cella túoldaláról) a lézer energiáját fokozatosan növelve a fekete réteg leporlasztható. Felhasználva az üveg minták károsodásával szerzett korábbi tapasztalataimat a fókuszt a tisztítandó felület elé állítottam be. Ennek hatására a már széttartó nyaláb végezte a tisztítást, csökkentendő az ablak anyagát érő hőterhelést. Ezáltal az ablak épségét is megőrizve a cella felnyitása nélkül a réteget leporlasztottam. Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal igazoltam a réteg eltűntét, amit Raman spektroszkópiai vizsgálatok is megerősítettek.

A szennyező réteg Raman spektrumának részletes elemzése igazolta, hogy a szennyező réteg anyaga rubídiumszilikát.

Új tudományos eredmények

Tézispont 1: Igazoltam, hogy a LIBS technika megfelelő mérési beállításokkal alkalmas üvegtárgyak kvázi roncsolásmentes vizsgálatára. Meghatároztam olyan mérési beállításokat, amelyek egyszerre biztosítják a kvázi roncsolásmentes vizsgálatot és a jó minőségű LIBS spektrumot. A minta megőrzése szempontjából legkedvezőbb beállítások szoda-mész ablaküveg minták esetén 532nm-es lézersugárzás alkalmazása a minta felülete elé fókuszálva 1mm-rel. Megállapítottam továbbá, hogy a minta tömbjébe fókuszált 1064nm-es lézersugárzással jobb jel / zaj viszony érhető el, de ez a minta fokozott károsodásával jár. [T1]

Tézispont 2: Igazoltam, hogy a LIBS módszer alkalmas lítium kvantitatív analízisére szilikátüvegekben. Saját készítésű mintasorozatot felhasználva kalibráltam a mérést egyváltozós regresszió segítségével, és meghatároztam a lítium kimutatási határát, valamint a kvantitatív analízis pontosságát. A lítium 670,8nm-es színképvonalának intenzitás-koncentráció függésére illesztett egyenes alapján a kimutatási határ 1,3ppm. [T2]

Tézispont 3: Felismertem, hogy plazmakísérletekhez használt rubídiumgőz cellák kvarc ablakának belső felületén kialakult, a működést lehetetlenné tévő réteg eltávolítható lézeres tisztítással a cellák felnyitása nélkül. A művelet során a cellák intakt ablakán keresztül, hosszú fókusztávolságú lencsével a tisztítandó felület elé fókuszáltam egy nagyteljesítményű lézernyalábot, mely egy megfelelő energiájú impulzussal a réteget szelektív ablációval eltávolítja, miközben a kvarc ablakon nem keletkezik a LIBS-re jellemző kráteres vagy mikrorepedéses roncsolás. Ezzel a módszerrel rubídiumszilikát kvarc hordozóról való eltávolítására alkalmas lézeres tisztítási technológiát valósítottam meg. [T3]

Publikációk (a tézisekhez kapcsolódóan)

[T1.] **Gádos, P.,** Péczeli, I., Kocsányi, L., & Richter, P. (2023). Crater Formation and Damage Optimisation on Soda-Lime Glass for LIBS Analysis. *JOURNAL OF LASER MICRO NANOENGINEERING*, 18(1), 51–57. <http://doi.org/10.2961/jlmn.2023.01.2009>

[T2.] **Gádos, P.,** Vácz, T., Himics, L., Holomb, R., Bolla, R., Veres, M., & Kocsányi, L. (2021). Comparative analysis of lithiated silica glasses by laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy. *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, 553. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120472>

- [T3.] **Gádos, P.**, Czitrovsky, A., Nagy, A., Holomb, R., Kocsányi, L., & Veres, M. (2022). Laser cleaning and Raman analysis of the contamination on the optical window of a rubidium vapor cell. *SCIENTIFIC REPORTS*, 12(1). <http://doi.org/10.1038/s41598-022-19645-z>

További publikációk

- [4] Majer-Baranyi, K., Barócsi, A., **Gádos, P.**, Kocsányi, L., Székács, A., Adányi, N. (2022). Development of an Immunofluorescent Capillary Sensor for the Detection of Zearalenone Mycotoxin. *TOXINS*, 14(12), 866. <http://doi.org/10.3390/toxins14120866>
- [5] Gémes, B., Takács, E., **Gádos, P.**, Barócsi, A., Kocsányi, L., Lenk, S., Székács, A. (2021). Development of an Immunofluorescence Assay Module for Determination of the Mycotoxin Zearalenone in Water. *TOXINS*, 13(3). <http://doi.org/10.3390/toxins13030182>
- [6] Lenk, S., **Gádos, P.**, Kocsányi, L., Barócsi, A. (2016). Teaching laser induced fluorescence of plant leaves. *EUROPEAN JOURNAL OF PHYSICS*, 37(6). <http://doi.org/10.1088/0143-0807/37/6/064003>
- [7] Lenk, S., **Gádos P.**, Kocsányi, L., Barócsi A. (2015). Demonstration of plant fluorescence by imaging technique and Intelligent FluoroSensor. *PROCEEDINGS OF SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING*, 9793. <http://doi.org/10.1117/12.2223179>
- [8] **Gádos P.**, Péczeli I., Kocsányi L., Richter P. (2012). Damage optimization of LIBS analysis of glass samples. Poster section, 7th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2012), Luxor, Egypt, 29 September-4 October 2012