

# ZÁRÓJELENTÉS

**T042729**

**2003-2006**

*A zárójelentésben követjük az eredeti munkaterv struktúráját, mely három részre osztotta fel a tervezett és vállalt feladatokat. A jelentés végén egy rövid negyedik szakaszban ismertetjük egy olyan kutatás eddigi eredményeit, mely az eredeti munkatervben nem szerepelt, azonban témája kapcsolható hozzá, s már közlemény is született belőle. A jelentésbe beágyazott ábrák és fotók mind olyan közleményeinkből valók, melyek már megjelentek, vagy közlésre elfogadottak.*

## **1. Fullerének, fullerénmódosulatok kutatása**

A kutatás célja fullerén és fullerén-módosulat plazmák, ionnyalábok előállítása és tanulmányozása volt. Az ATOMKI eredetileg nagytöltésű ionok előállítására készült elektron-ciklotronrezonanciás (ECR) ionforrásába egy kisméretű kemencét építettünk be, melybe általában 100...200 mg, kereskedelemben kapható fullerén ( $C_{60}$ ) port helyeztünk. A kemence pozícióját és potenciálját üzemelés közben is változtatni tudtuk. Előbb egy saját fejlesztésű készüléket, később az egyik együttműködőnkől (a japán RIKEN intézettől) kapott mikrokemencét próbáltunk ki. A kemencét általában 450...600 C fokon üzemeltettük. A kemence plazmához viszonyított helyzetének és hőmérsékletének (vagyis a fullerénszublímáció mértékének) függvényében mértük a plazmából kivont és nyalábbá formált egy-, és többszörösen ionizált fullerén ionok intenzitását. Közben az ionforrás paramétereinek változtatásával (mágneses csapda erőssége, mikrohullám teljesítménye, segédgáz, kivonórendszer tulajdonságai, stb.) többnyire szokatlan üzemmódokat volt szükséges keresnünk. A 4 éves időszak alatt számos eredmény született, melyeket alábbiakban nem időrendi, hanem logikai sorrendbe foglaltunk.

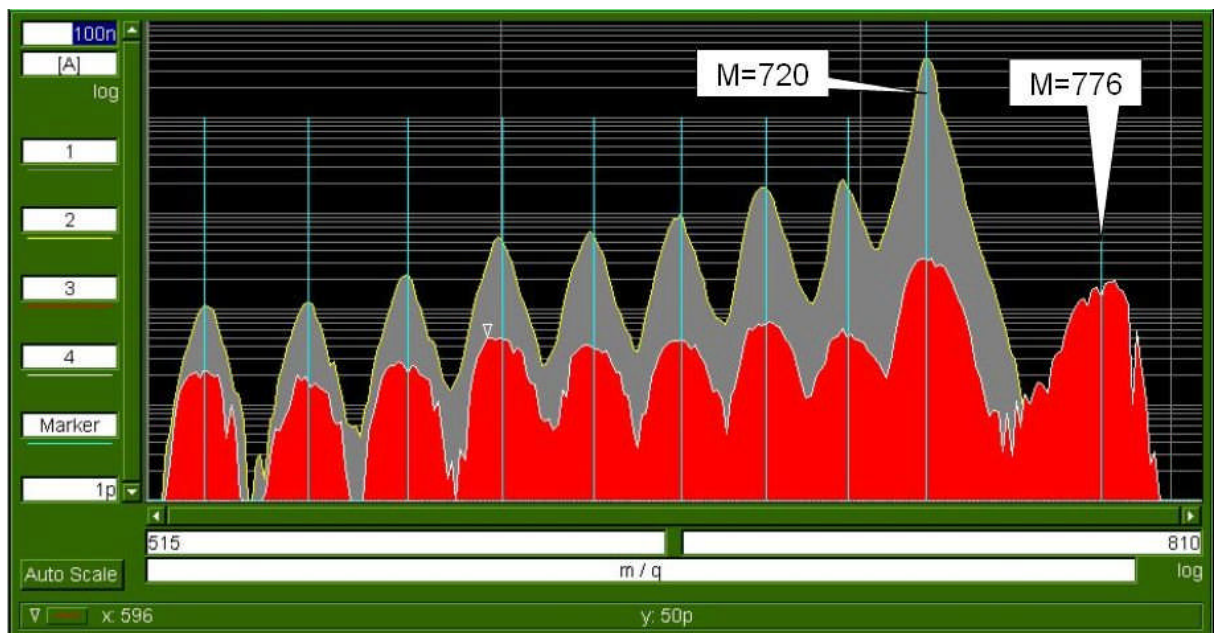
a./ Bebizonyosodott, hogy a legnagyobb fullerénion áramokat akkor kapjuk, amikor a kemence (vagyis a fullerénmolekula-forrás) mélyen a plazmakamrában (vagyis a plazmában) van, ekkor a kemence távolsága az ionforrás u.n. rezonáns zónájától csak pár milliméter.  $C_{60}^+$  esetén 500 nA (500 V kivonófeszültségnél),  $C_{60}^{++}$  esetén pedig több mint 1500 nA (1000 V kivonófeszültséggel) kivont áramokat kaptunk, melyek mindegyike, tudomásunk szerint, világrekord.

b./ A fullerének szétroncsolásával 60-nál kevesebb szénatomból álló molekulákat is könnyen előállítunk az ECR plazmában: magas intenzitású  $C_{nn}$  ( $nn=58, 56, 54, \dots, 30$ ) ionnyalábokat kaptunk egy- és kétszeres ionizáltsági fokban. Gondos plazmahangolással  $C_{62}$  ionokat is tudunk reprodukálható módon előállítani. Amennyiben még több energiát pumpálunk a plazmába, 30-nál kevesebb C-atomot tartalmazó klasztereket, és többszörösen ionizált nagyintenzitású normál szénnyalábot képezhetünk.

c./  $C_{60}+Fe$  (fullerén+vas) keverékplazmát állítottunk elő. A vaskomponenst izzószálvas kemencéből, vagy ferrocén por szublímáltatásával juttattuk be. Mindkét módszer hátránya, hogy a vas mellett nagyon sok más, nemkívánt szennyező is jelen van a plazmában ( $H, H_2, O,$

H<sub>2</sub>O, C, C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>, stb.), ezért a Fe+C<sub>60</sub> részarány mindig nagyon alacsony volt. E kísérletsorozatok egyik eredménye tehát az, hogy a jövőben más módszerrel kell a vasat a plazmába juttatni. A legalkalmasabbnak egy u.n. indukciós vaskemence beszerzése és alkalmazása lenne, mely csaknem teljesen tiszta vasgőzt produkál. Egy ilyen kemencét magas költsége miatt nem tudtunk eddig megvásárolni – egy jelenleg beadott új OTKA-pályázatban azonban szerepeltettük. Mindezen nehézségek ellenére több alkalommal is sikerült olyan plazma-beállításokat találni, amikor a kivont fullerénspektrumban 720-nál nagyobb tömegű részecskéket detektáltunk.

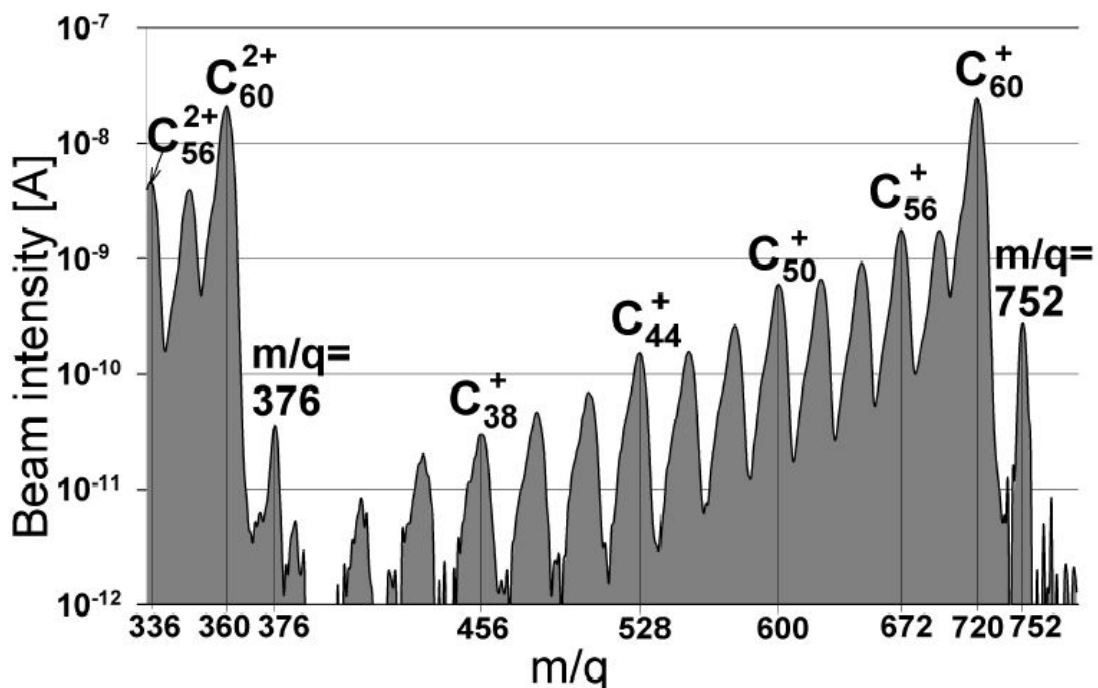
Ferrocénpor szublimáltatásával először 720+56=776 tömegszámú egyszeresen töltött ionokat kaptunk (ld. 1.ábra), melyek a tömeg alapján megfelelnek a FeC<sub>60</sub> molekulának. A rendelkezésünkre álló eszközökkel azonban nem lehetett eldönteni, hogy a vasatom a széngömb belsejében van-e (Fe@C<sub>60</sub>), vagy ahhoz kívülről tapad (FeC<sub>60</sub>). A nyalábspektrumban felfedezett új csúcs ráadásul széles és szerkezete van, ami arra utal, hogy az FeC<sub>60</sub> mellett még más összetevőket is tartalmaz (pl. C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>C<sub>nn</sub>).



1. ábra. Fullerénplazma (felső spektrum), majd ferrocénpor beszublimáltatása (alsó spektrum).

Ezután a vaskomponenst olvasztással állítottuk elő. Az ECR ionforrásba két kemencét építettünk be: a kis fullerénkemencét, és egy nagyobb fűtőszálas vaskemencét (kölsön kaptuk az Osaka Egyetemtől). A két kemence egyidejű üzemeltetése két különböző hőmérsékleten a vízzel hűtött NdFeB állandómágnes hexapól belsejében technikailag sem volt egyszerű feladat. Ebben a mérésorozatban olyan plazmákat igyekeztünk létrehozni, amelyben nagy számmal vannak 60-nál kevesebb szénatomból álló (vagyis roncsolt) fullerének. Ezek kevésbé stabilak, mint az eredeti széngömbök, így vélhetően hajlamosabbak vegyületet alkotni. Ezzel a módszerrel sikerült reprodukálható módon egyszeresen és kétszeresen ionizált M=752 tömegű molekulákat előállítani, melyek tömegük alapján megfelelnek az FeC<sub>58</sub> molekulának (2. ábra). A kapott intenzitás 300 pA (M=752), ill. 30 pA (M=376) volt. A plazmából kivont M=752 tömegű részecskékből formált ionnyalábbal transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálat céljából u.n. TEM-rácsokat lőttünk be. A besugárzott TEM-rácsokat egyik japán együttműködőnkél vizsgáltuk meg egy korszerű

elektronmikroszkóppal (<http://nls.cse.eng.toyo.ac.jp/nls/bionano/frameset.htm>). Direkt mikroszkópos vizsgálatokat és röntgennel gerjesztett elem-analízist is végeztünk. Bebizonyosodott, hogy mintáink kismértékben ugyan, de tartalmaznak vasat, ami azt jelenti, hogy jó úton járunk, az ECR-módszer alkalmas a fullerén és más elemek (pl. vas) szintézisére. Azonban a vas aránya a besugárzott TEM-mintákon alacsony volt, a szén mellett inkább az oxigén dominált, ami azt jelenti, hogy az  $M=752$  tömegű részecskék nagyobb része valószínűleg  $O_2C_{60}$  és csak kisebb részben  $FeC_{58}$ , vagy  $Fe@C_{58}$ . Amennyiben sikerül a jövőben indukciós vaskemencét beszerezni, akkor nagyon alacsonyra tudjuk leszorítani a plazmában az O és  $O_2$  ionok arányát, s akkor nagyobb volumenben fogunk tudni vasat tartalmazó fullerént előállítani.

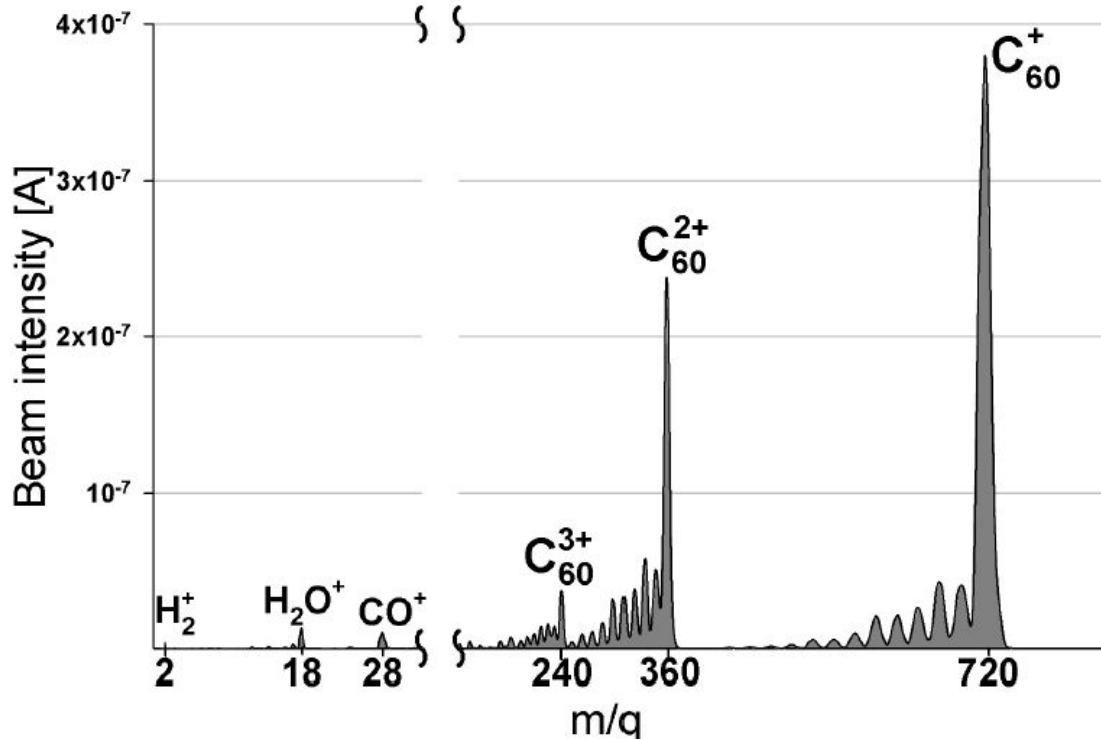


2. ábra.  $C_{58}$ -ra hangolt fullerénplazmába vasatomok bejuttatása kemencés módszerrel.

d./ 2006-ban az ECR ionforrás 14.5 GHz-es klisztronjának meghibásodása miatt a mikrohullámot végig egy 9.2 GHz-en üzemelő kisteljesítményű haladóhullámú-csőves (TWT) egység szolgáltatta, de ez a tény a programot nem hátráltatta. A két frekvencia közül fullerénkutatásra egyértelműen az alacsonyabb bizonyult alkalmasabbnak.

e./ 2006 végére az ATOMKI ECR ionforrását átalakítottuk egy olyan berendezéssé, mely reményeink szerint alkalmasabb lesz plazma-vizsgálatokra, így minden fullerénnel kapcsolatos kutatásra is (az átalakítás részleteit lásd a 3. pontban). Az első teszt-eredmények elvárásainkat maximálisan igazolták. Nagyméretű, stabil plazmákat tudunk létrehozni, alacsony és közepes ionizáltsági fokban. Fullerének esetén a plazmák tiszták (4. ábra), stabilak, reprodukálhatók, a kivont Q-szorosan lefosztott ( $Q=1\dots5$ ) ionnyalábok intenzitása pedig magasabb, mint amiket az ionforrás eredeti kiépítésében kaptunk. Saját korábbi rekordunkat is túlszárnyalva 500 nA-nél magasabb intenzitású kivont  $C_{60}^+$  nyalábot kaptunk. A plazma-berendezést azonnal felhasználtuk egy alkalmazáshoz, mely az OTKA-kutatás

eredeti munkatervében konkrétan nem szerepelt: fogorvoslásban használatos Ti minták felületét kezeltük  $C_{60}$  plazmával és kivont  $C_{60}$  nyálábbal. A minták biológiai ellenőrzése 2007 elején folyamatban van.



3. ábra. Tiszta fullerénplazma az új ECR plazma-berendezéssel.

f./ Az új ECR plazmaberendezésben sikeresen reprodukáltuk egy több évvel korábbi, akkor igen jelentős nemzetközi figyelmet keltett kísérletünket is:  $C_{60}$ , N és  $N_2$  pozitív ionok alkotta plazmában  $N@C_{60}$  és  $NC_{59}$  molekulákat állítottunk elő. A  $C_{60}$ -kemence most a plazmától relatíve távol helyezkedett el, s a pozitív N ionok energiáját közvetett módon változtattuk a plazma-potenciál hangolásával, egy u.n. „biased-disc” elektróda segítségével. Összefüggést találtunk a N ionok energiája és a képződött új molekula szerkezete között. Úgy látjuk, hogy létezik két különböző optimális energia(tartomány) mind az  $N@C_{60}$ , mind az  $NC_{59}$  képződésére. Ennek a mérésorozatnak az eredményeit még nem publikáltuk, jelenleg még feldolgozás alatt vannak. Az eddigi megfigyelések és az azokból leszűrt következtetéseink alapján azonban úgy gondoljuk, hogy hamarosan megtervezhetővé válik egy új, módosított ECR-berendezés, mellyel nagy határfokkal tudunk majd N, Fe és más atomokat fullerénbe implantálni. Amennyiben sikerülne makroszkopikus mennyiségben szénketreche zárt atomokat előállítani, ez az új anyag igen sok, elsősorban orvostudományi területen lesz felhasználható (pl. MRI kontrasztanyag, tumorterápiához mágneses nano-részecske).

## 2. Plazmadiagnosztikai kutatások.

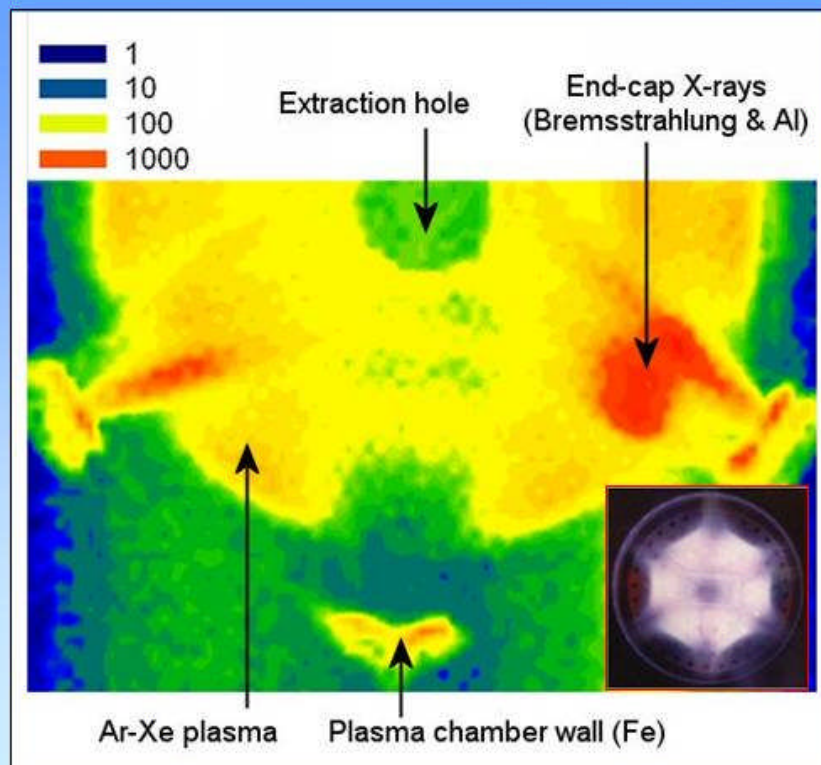
### a./ Globális plazmadiagnosztika - nagy töltésű plazmák vizsgálata

Az ECR ionforrásában előállított argon, xenon és vas plazmákról röntgenfelvétel sorozatokat készítettünk az USA-beli NIST intézettől kölcsönkapott röntgen kamerával. E szakterületén első ilyen mérés során a plazmák térbeli és energia szerinti eloszlását, valamint részletesebben a plazma néhány kiválasztott tartományát vizsgáltuk. Az adatok feldolgozására a CERN ROOT programcsomagját használtuk és fejlesztettük tovább. A teljes plazma-képek elemzése a különböző energiájú röntgen fotonok keletkezésének helyéről adott információt alacsony ionizáltságú plazmák esetén (5. ábra). A plazma egyes részeinek vizsgálata során fontos kapcsolatokat találtunk a nagyfeszítésre hangolt plazma és az ionforrás beállítási paraméterei között. Már az első eredmények bemutatása is igen nagy sikert aratott egy nemzetközi konferencián, ahol az előadást a konferencia zárszájában is megemlézték. Az eredmények további elemzése során, a xenon és xenon-argon (keverék) plazmák képeinek összehasonlításakor bizonyítást nyert, hogy az u.n. párolgásos hűtés jelensége zajlik az ECR-plazmákban: a könnyebb argon nagyobb mozgékonyága révén energiát visz el a xenon ionoktól, így azok magasabb állapotokig ionizálhatók. 2005-ben újabb méréssorozatot terveztünk és készítettünk elő. Sajnos a tesztek során a nagyértékű röntgenkamera meghibásodott, és sokáig nem is sikerült megjavíttatnunk. Most úgy látjuk, hogy 2007-ben folytatni tudjuk ezeket a méréseket. Ez a kiesés az OTKA-programunknak csak egy kis részét érintette (helyette az ECR Laboratóriumban elindítottunk egy másik kutatást, mely ugyan az eredeti munkatervben nem szerepelt, de mivel a nyilvántartási szám feltüntetésével publikációk születtek belőle, ezért röviden ebben a beszámolóban is szerepeltetjük, lásd a 4. pontban). A plazmadiagnosztikai kutatások területén másik együttműködőnk a svájci PSI intézet, ahol egy nagyszabású kutatási projekt indult el pár éve. Ennek keretében He- és H-szerű nehézion-plazmák előállítására alkalmas szupravezető ECRIT plazmaberendezés került kifejlesztésre. Mára a tervezett magfizikai berendezés (ECRIT + kristályspektrométer + CCD kamera) teljes kiépítettségben elkészült. Mi az ECRIT tervezésében, beüzemelésében és a kalibrációs röntgenspektrumok felvételében vettünk részt. E kalibrációk során is értékes eredmények születtek, melyekről publikációk készültek.

#### b./ Szondás (lokális) diagnosztika.

Hagyományos Langmuir-szondákat, alkalmaztunk az ECR ionforrásban a plazmapotenciál megmérésére oly módon, hogy a szondákat maga a plazma hevítette fel olyan magas hőmérsékletre, amikor azok már elektronokat emittáltak. E szondák élettartama hosszú, azonban csak a plazma bizonyos lokalizált (forró) részein működnek. A plazmapotenciál változását vizsgáltuk e helyeken argon plazmában. Ezzel az egyszerű eljárással is fontos összefüggéseket találtunk a külső paraméterek, a plazma potenciál és a plazmából kivont ionnyaláb tulajdonságai között, az eredményeket publikáltuk. Ezt követően új típusú, U-alakú, kívülről fűtött emissziós szondákat készítettünk, melyeket még soha nem próbáltak ki ECR ionforrásokban. Az első tesztsorozat nem hozták a kívánt eredményt, a szondák élettartama túl rövid volt. Ezért méretüket lecsökkentettük, szerkezetüket módosítottuk és az egész mérést (az áram-feszültség karakterisztikák felvételét) felgyorsítottuk és automatizáltuk: egy saját fejlesztésű bipoláris tápegységet vezérelünk számítógépről, Labview-val. Az így összeállított komplex mérőrendszerrel elvégeztük az első méréssorozatot, az eredményeket jelenleg egy külföldi együttműködőnk értékeli ki a Babes-Bolyai Egyetemen. Publikációt várhatóan 2007-ben készítenek. Szondás plazmadiagnosztikai méréseink akkori állásáról egyik résztvevőnk két éve összefoglaló cikket publikált a Fizikai Szemlében.

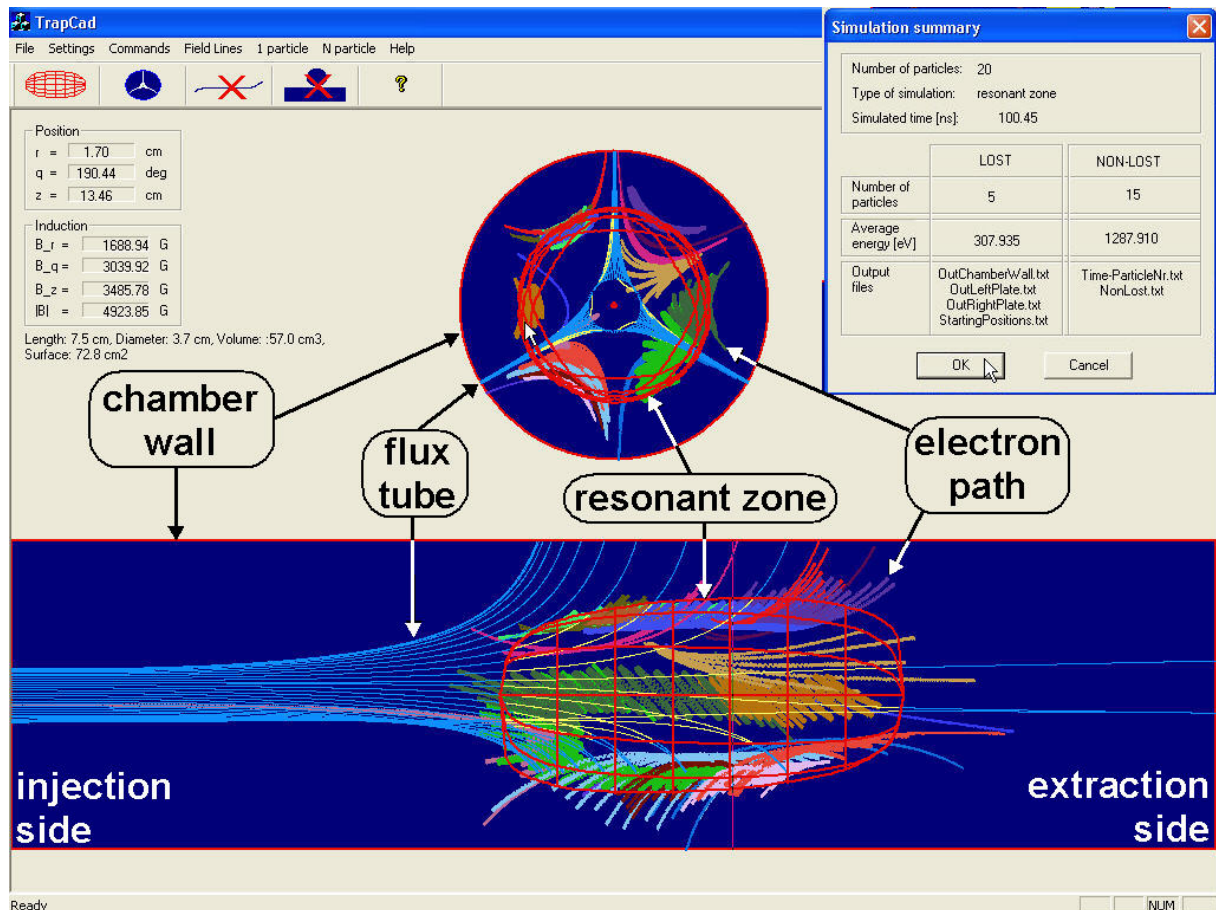
## Xenon+argon mixture, P=50 W, opt. Xe<sup>3+</sup>



4. ábra. Xe-Ar keverékplazma röntgen fotója. A jobb alsó sarokban az ECR –plazma normál fényképe.

### c./ Plazmaszimulációk.

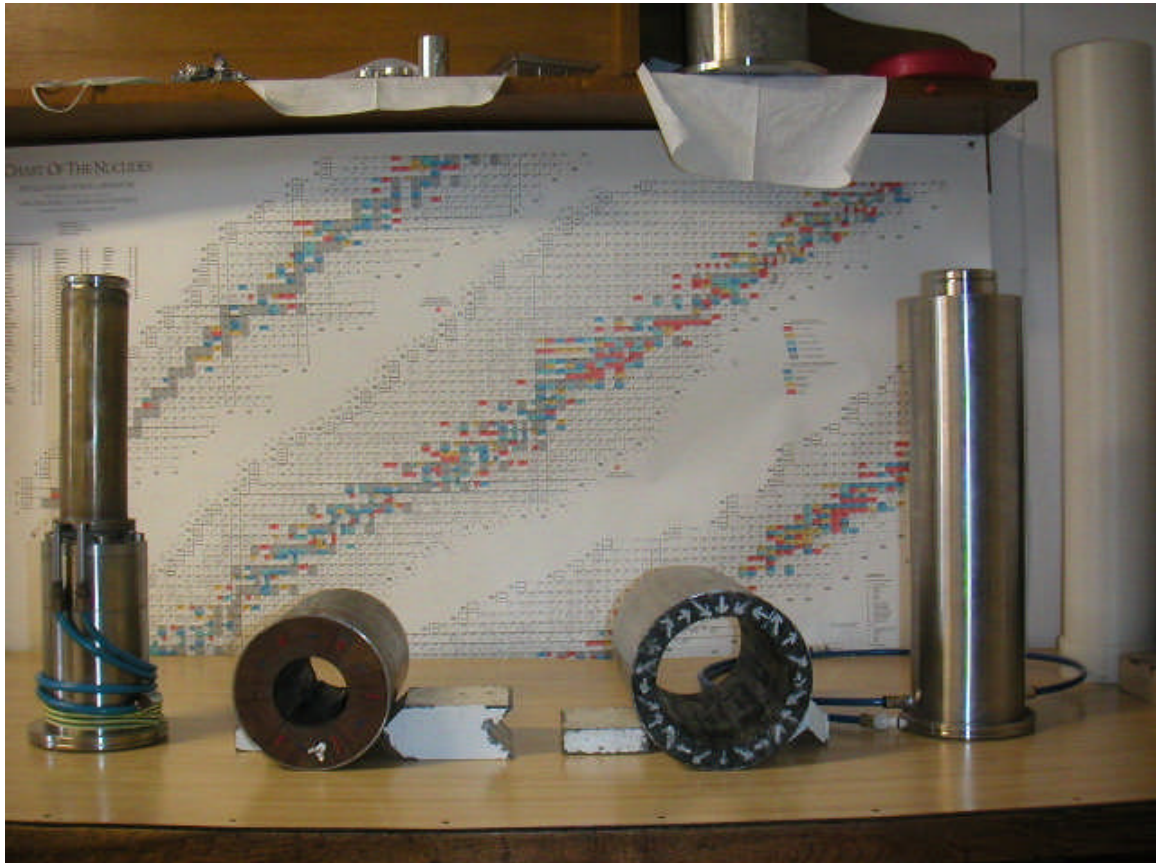
A plazmadiagnosztika témakörébe teljes mértékben beleillik az ECR-plazmák számítógépes modellezése is. 2005-ben továbbfejlesztettük a TrapCAD programot, melynek korábbi változatát is az ECR-csoport készítette kb. 10 évvel ezelőtt. Az új program legfontosabb jellemzői a következők (zárójelben a régi változat tudása): Windows-platform (DOS), sokrészecske-szimuláció (1-részecske), sokrészecske-indítás 3 módon (1 részecske kézzel), plazmát elhagyó részecskék adatainak mentése (-), plazmában maradó részecskék adatainak mentése (-). Az új verzióval Windows platformon bármennyi számú elektron mozgása és energiaváltozása követhető és tanulmányozható grafikusán is az ECR és hasonló szerkezetű ionforrások mágneses csapdáiban. Információkat kaptunk a térrészben bent maradó (plazma-) részecskékről és az azt elhagyó, annak határain elvesző elektronokról is. Utóbbiak térbeli pozícióját és energiaspektrumát összevetettük kísérletileg mért fékezési röntgen spektrumokkal. A szimulációkból publikáció készült, mely elfogadásra került, megjelenése 2007 elején várható.



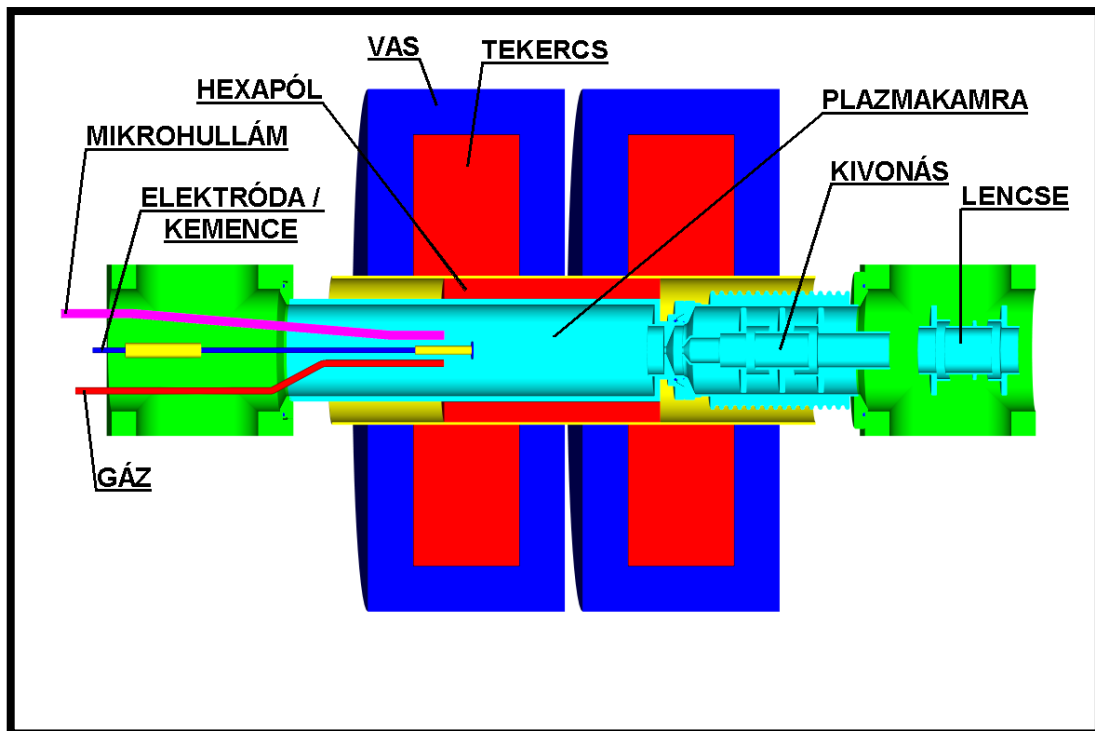
5. ábra. Az új TrapCAD program futtatás (szimuláció) közben, magyarázó szövegekkel.

### 3. Univerzális plazma-berendezés megépítése (nehézion-gyár).

Az ATOMKI elektron-ciklotronrezonanciás (ECR) ionforrását 2005-2006 folyamán egy infrastrukturális GVOP pályázat támogatásával jelentősen átalakítottuk („Az ATOMKI-ECR ionforrás korszerűsítése”, GVOP-3.2.1-2004-04–0054/3.0, összeg 10 MFt). Alapkiépítésben („A”) a berendezés továbbra is kisméretű, magas ionizáltsági fokú plazmákat állít elő, melyből nagytöltésű ionnyalábok vonhatók ki. Ekkor a plazmát energiával feltöltő mikrohullámot egy 14.3 GHz frekvenciájú 10...1000 watt teljesítményű klisztron szolgáltatja, az elektronok radiális csapdázását egy erős (1 Tesla) NdFeB hexapólus végzi, a plazmakamra mérete és térfogata kicsi. Egy másik elrendezésben („B”) alacsonyabb mikrohullám frekvencián nagyméretű, de kevésbé lefosztott plazmákat kapunk. A mikrohullámot haladóhullámú-csőves erősítő (TWTA, 8-12 GHz, 0.1...20 watt)) biztosítja, a radiális csapdázás gyengébb (0.6 T), de a plazmakamra mérete nagy (6. ábra). Ekkor a berendezés elsősorban anyagkutatásra, felületek plazma-kezelésére és plazma-fal kölcsönhatások tanulmányozására alkalmas. A világon ez az első ilyen kétfunkciós ECR-berendezés. Az átalakításhoz szükséges főbb eszközöket (hexapól, TWTA-k) a GVOP támogatásával szereztük be, de hangsúlyozzuk, hogy az új berendezés megtervezése, a számtalan kisebb illesztő eszköz beszerzése, vagy legyártatása, a berendezés összeállítása és tesztelése jelen OTKA-pályázat támogatásával történt. A teljes összeszerelés 2006 őszén megtörtént (7. ábra), tesztelését eddig He, O, Ne, Ar, I és C<sub>60</sub> plazmákkal végeztük, egyelőre technikai okok miatt fix 9.2 GHz frekvencián. Az eredmények minden szempontból kielégítőek: könnyen, gyorsan nyerhető mindenféle plazma, melynek közelébe kényelmesen helyezhetünk kemencéket, elektródákat, hűtött vagy fűtött mintatartókat.



6. ábra. Balról jobbra: régi plazmakamra (csak a felső rész), régi hexapól, új hexapól, új plazmakamra.

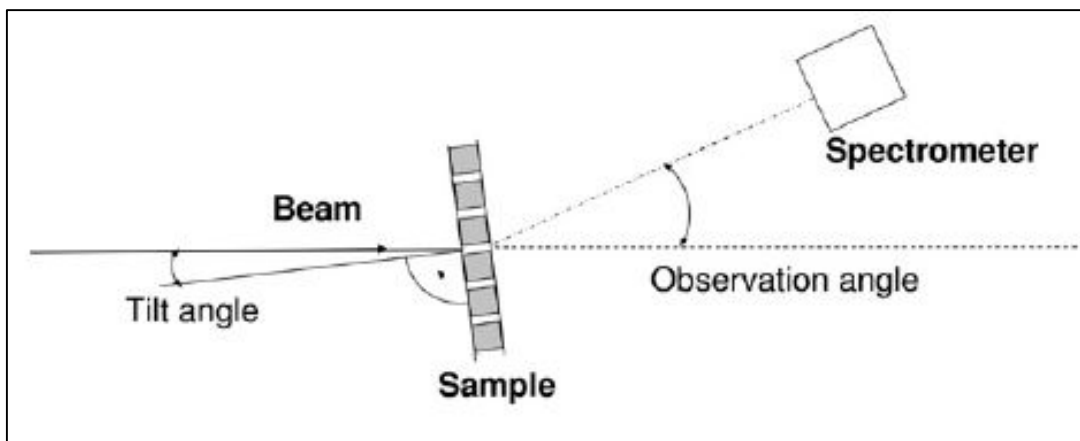


7. ábra. Az ATOMKI átalakított új ECR plazmaberendezése.



#### 4. Nehézionok áthaladása mikrokapillárisokon.

A röntgenkamera meghibásodása miatt a vele tervezett második kísérletsorozatot nem sikerült 2005-2006-ban végrehajtani (most úgy látszik, hogy 2007-ben folytatni tudjuk). Helyette azonban az ECR Laboratóriumban elindítottunk egy másik kutatást, melyet két OTKA-pályázat is támogat (ez és a T46905).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  szigetelő mikrokapillárisok ionterelő hatását vizsgáltuk az ATOMKI ECR ionforrásának nyalábján, alacsony feszültségen (500...1000 V) kivont  $\text{Ne}^{6+}$  ionokkal. A 3-6 keV energiájú ionnyalábot 15  $\mu\text{m}$  vastagságú  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rétegben kialakított kapillárisokon löttük át. A kapillárisokat egy belga kutatócsoport (ULC, Leuven) készítette, az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rétegek mindkét felülete nióbbiummal volt bevonva, a kapillárisok átmérője 300 nm, sűrűségük pedig kb. 10-40 %-os lefedettséget adott. A nagytöltésű neon ionok számát, töltését és kilépési irányát mértük a kapillárisokon való áthaladás után (8. ábra). Más szigetelő anyagokhoz hasonlóan mi is észleltük, hogy az ionok akkor is áthaladnak a kapillárisokon, ha azokat a geometriai átlátszóság határát lényegesen meghaladó szögekig elfordítjuk. Ezt a jelenséget a szigetelő csatornák belső felületének önszerveződő módon létrejövő feltöltődése hozza létre. Ilyen jellegű méréseket mind Magyarországon, mind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kapillárisokkal mi végeztünk először. Első eredményeink már publikálásra kerültek, egy részletesebb közleményt most küldünk be.



8. ábra. Mérési elrendezés nehézionok mikrokapillárisokon való áthaladásának tanulmányozásához. A nagytöltésű nehézionokat az ECR ionforrás szolgáltatta.

**Megjegyzés.** Az 1. pontban részletezett fullerénkutatást részben japán együttműködésben végeztük. Az OTKA-kutatás témavezetője (Biri S.) meghívást kapott a Bio-Nano Electronics Research Center (Toyo Egyetem, Tokió) évente megrendezett szimpóziumaiba, s a Center látogató kutatójának (visiting researcher) kérte fel. Végül 2006-ban felkérték arra, hogy tervezze meg egy speciális ECR-berendezés prototípusát, mely képes lesz változatos endohedrális fulleréneket (fullerénbe zárt atomokat, molekulákat) előállítani makroszkopikus mennyiségben. Szintén nem tartozik szorosan a beszámolóhoz, de megemlítyük, hogy a témavezető 2003-2006 között második alkalommal is elnyerte az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíját.

Debrecen, 2007. február 26.

Biri Sándor, T42729 témavezető