

Válasz Dr. Hebling János bírálataira

Szeretném megköszönni a Bírálónak a dolgozatom gondos átolvasását, támogató és elismerő bírálói véleményét és elgondolkodtató kérdéseit. A mérési adatok prezentálására és leírására vonatkozó építő kritikáját elfogadom és igyekszem figyelembe venni a jövőben.

A feltett kérdésekre a következő válaszokat adom:

1., A 12. oldal második (teljes) bekezdésében mit jelent a következő kifejezés: „Az ion úthosszának 1 nanométerére vetített energiasűrűsége már kis ionenergiáknál is elérheti a néhány száz elektronvoltot, ”?

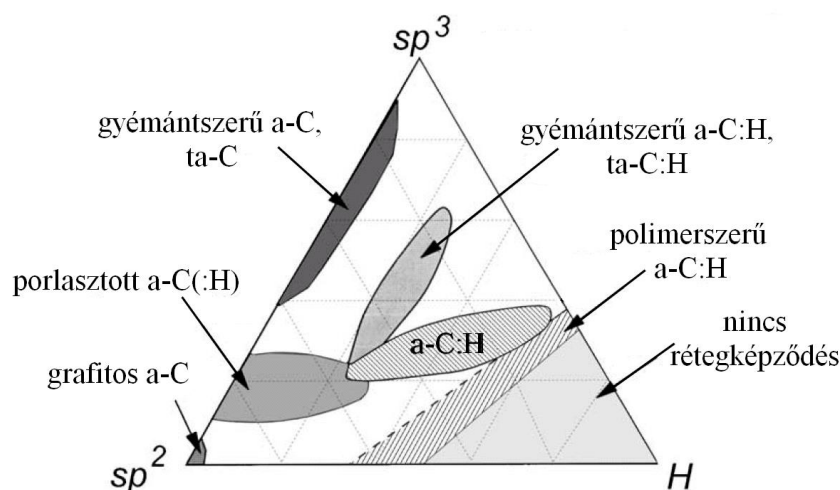
Ez az energiasűrűség az ion által a polimerszerkezetben 1 nanométeres úthossz megtétele során elszenvedett energiaveszteséget jelenti. A kifejezés általam használt magyar fordítása sajnos nem a legszerencsésebb. Ezt az energiamennyiséget az ion nagyon rövid, 10^{-13} s idő alatt adja át a közegnek. Mivel az energiaveszteség több száz elektronvolt, egy kémiai kötés energiája viszont 10 eV alatti, az ion a fêkezôdés és energiaátadás során jelentôs számú kötést szakít fel és átrendezi a szerkezetet.

2., Mi határozza meg a 2.4 egyenletben megjelenô Ω -t? Kapcsolatba hozható-e a 2.3 egyenlettel, és ha igen, akkor hogyan?

A 2.4 egyenletben szereplô Ω a közeg normálrezgésének frekvenciája. Molekulák esetén a normálrezgések a molekularezgések, kristályoknál pedig a fononok. A frekvenciát a közeg jellemzői – az azt alkotó atomok, kötések, belső feszültség, hőmérséklet stb. – határozzák meg. A 2.3 egyenlet a polarizálhatóság tenzorelemeinek sorfejtését tartalmazza a normálrezgések leírására szolgáló normálkoordináták szerint. A polarizálhatóság maga a normálrezgések Ω frekvenciáját nem befolyásolja, ugyanakkor a polarizálhatóságot is a közeg jellemzői határozzák meg. Ebben a tekintetben az Ω kapcsolatba hozható a polarizálhatósági tenzorral.

3., A 2-11 ábra alapján a tetraéderes amorf szén Raman-sávja közelebb helyezkedik el a grafit Raman-vonalához, mint a tetraéderes kötésekkel rendelkező gyémánt Raman-vonalához. Mi ennek a magyarázata?

A tetraéderes amorf szénszerkezetet a nevével ellentétben nem csak sp^3 -hibridizált szénatomok alkotják. Amint az az 1. ábrán látható, az előállítástól függően utóbbiak aránya ezekben a hidrogénmentes rendezetlen szerkezetekben 20%-80% között lehet. A többi 80%-20%-ot sp^2 hibridizált szénatomok teszik ki. A rezonáns Raman-szórás miatt a látható gerjesztésű Raman-spektrumban csak az sp^2 -hibridizált szénatomok járuléka figyelhető meg, az sp^3 -hibridizált szénatomok közötti kötéseké nem. Érdemes megjegyezni, hogy a szerkezet hidrogénmentes jellegéből adódóan az sp^2 -szénatomok az ilyen struktúrákban inkább a láncokba rendeződést preferálják, ezért kicsi a hatszöges sp^2 -gyűrűkhöz rendehetô D-csúcs intenzitása a Raman-spektrumban, és ezért van 1500 cm^{-1} körül az sp^2 -szénatomok közötti kötések nyújtórezgéseikhez tartozó G-sáv pozíciója.



1. ábra: Amorf szén-hidrogén rétegek kötéseinek ternáris fázisdiagramja¹

4., Az 58. oldal végén és az 59. oldal elején arról ír, hogy a C-H kötések felszakadása után a hidrogén nagy valószínűséggel távozik a polimerből. Hogyan lehetne bizonyítani ezt a feltevést?

A hidrogén szerkezetből való távozását az implantált réteg elemanalízisével és összetételének mélységi profilozásával lehet kimutatni. Ilyen vizsgálatokat már az 1980-as években végeztek rugalmasan meglökött magok analízisével (ERDA)² és proton-visszaszórásos eljárással³. Később jó eredményeket értek el magreakció analízis módszerével ionimplantált polietilénen és polipropilénen⁴. Itt kimutatták a hidrogénkoncentráció mélységi változását a besugárzott polimerszerkezetben, és hidrogénmegtartási mélységi profilokat is meghatároztak.

5., Az 5-12 ábra feletti mondat szerint „Az alkalmazás szempontjából fontos tulajdonságok javítása miatt esett a választás a héliumionokra a minták implantálásához.” Kérem, fejtse ki ezt bővebben!

A polietilén-tereftalátot (PET) az ipar számos területén alkalmazzzák, például csomagolóanyagként, mesterséges szívbillentyűknél vagy értágító implantátumoknál. Ugyanakkor a PET gázmegtartási tulajdonságai vagy akár biokompatibilitási és sejtadhéziós jellemzői nem a legjobbak. Ezen problémák egyik lehetséges megoldása a PET felületi jellemzőinek javítása, ahol ígéretes eredményeket értek el különböző plazmákkal való kezelésekkkel vagy ionimplantálással.

Az ionimplantáláshoz kipróbált anyagok közül a hélium számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik, úgymint kis atomméret, kémiai semlegesség, jó diffúziós tulajdonságok és ionizációs potenciál vagy alacsony letörési plazmafeszültség. Emellett a héliumos ionimplantálással kapott PET-felületek is előnyös tulajdonságokkal bírnak, amint azt az

¹ W. Jacob, W. Moller: On the structure of thin hydrocarbon films, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1771.

² P.F. Green, P.J. Mills, E.J. Kramer: Diffusion studies in polymer melts by ion beam depth profiling of hydrogen, Polymer 27 (1986) 1063.

³ L. Calcagno and G. Foti: Hydrogen profile in ion implanted polyethylene, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 363.

⁴ A.M. Abdul-Kader et al.: Compositional transformations in ion implanted polymers, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 240 (2005) 152.

általunk végzett kísérletek is igazolták⁵. Ennek fényében a PET ipari léptékű felületkezelése szempontjából különösen érdekes a héliumplazma és a héliumionok használata.

6., Mit jelent a 66. oldal második bekezdésében említett nukleáris károsodás?

Az ionimplantálás során az ionok energiájának átadása a szerkezetnek kétféle módon történhet: az elsősorban a nagy atomtömegű ionokra jellemző rugalmas magütközések útján, valamint a főleg a könnyű ionokhoz társítható rugalmatlan elektronkölsönhatások révén. De a két folyamat az ionimplantálás időbeli lefutása során is különbözőképpen jelentkezik: míg az elektronkölsönhatás a trajektória elején, addig a magütközés inkább később, az ion megállásakor domináns folyamat. Az elektronkölsönhatásoknál a kötések közvetlen felszakítása mellett a polimerszerkezet gerjesztett állapota is előáll, aminek relaxációja újabb (gyenge) kötések felszakadását eredményezheti. A magütközés során – mivel az ion energiája jóval nagyobb a kötési energiánál – az ion nemcsak kiüti a helyéről a polimermátrix egyik atomját, de kellően nagy energiát is adhat át annak ahhoz, hogy újabb atomokat mozdítson el a helyükről és újabb kötések szakítson fel, ezzel kiváltva az eredeti szerkezet átalakulását és károsodását.

A magütközések a héliumionokkal való implantálás során az ionok pályájának végén dominánsabbak, és az ezekhez kapcsolódó folyamatok okozzák a dolgozatban említett nukleáris károsodást.

7., Mi a különbség az 5-20 ábra alatt említett rezonáns Raman-szórás, és a szelektív erősítés között?

Rezonáns Raman-szórás akkor lép fel, amikor a gerjesztő fotonenergia közel azonos a közeg egy létező elektronátmenetének energiájával. Ekkor a Raman-szórás hatáskeresztmetszet több nagyságrenddel megnő. A szelektív erősítés a rezonáns Raman-szórás alkalmazása olyan (akár nano-) kompozit szerkezetekre, amelyekben a rezonáns gerjesztés feltétele a különböző építőkövekre más-más fotonenergiáknál teljesül. Ilyen szerkezet lehet például a különböző kiralitású nanocsövek kötege.

8., Az 5-32 ábra ábraaláírásában az szerepel, hogy „A gerjesztő nyaláb átmérője 1 mikron volt.” Ez a kijelentés egyformán igaz a 488 nm-es és 785 nm-es gerjesztésre is? Mekkora volt a használt fókuszáló lencse(rendszer) numerikus apertúrája?

A Raman-mikroszkóp numerikus apertúrája a mérésekhez használt 100x objektív esetében $NA = 0,95$. A gerjesztő foltátmérő az erre vonatkozó $d = 1,22\lambda/NA$ képlet szerint $\lambda_1 = 488 \text{ nm}$ és $\lambda_2 = 785 \text{ nm}$ hullámhosszakra rendre $d_1 = 0,66 \text{ mikron}$ és $d_2 = 1,064 \text{ mikron}$ adódik. Az ábraszövegben megadott foltátmérő természetesen csak a 785 nm-es gerjesztésre igaz, a 488 nm-es gerjesztő hullámhossz esetében az átmérő ennél kisebb volt.

⁵ A. Tóth, M. Veres, K. Kereszturi, M. Mohai, I. Bertóti, J. Szépvölgyi: Structure-property and composition-property relationships for poly(ethylene terephthalate) surfaces modified by helium plasma-based ion implantation, Applied Surface Science 257 10815-10820 (2011).

9., A 94. oldal utolsó sorában az szerepel, hogy a gyémánt nanoszemcsék gyorsulása 10^{13} m/s². A kérdésem az, hogy a nanoszemcsék gyorsulása vagy sebessége-e a meghatározó a nanogyémánt szerkezetének az átalakulása szempontjából?

A gyémántszerkezet átalakulása szempontjából a gyorsulás a meghatározó. Ez a gyorsulás nem csak a gyémántszemcse lézersugár miatti elmozdulásával függ össze, hanem jelentős a szemcse lézernyaláb okozta gyors hőtágulása miatti járulék is, ami nem a teljes szemcsén, hanem csak annak felületén jelentkezik, és gömb alakú részecskénél iránya mindig merőleges a szemcse felületére.

Korábbi vizsgálatok kimutatták, hogy a gyémántszerkezet nem-hidrosztatikus nyomás hatására képes grafittá alakulni⁶ (hidrosztatikus nyomás hatására a grafit alakul át gyémánttá), és az ehhez szükséges (a gyémántszemcse és a hordozó felülete között fellépő) nyomás kialakulásához fontos a minél nagyobb gyorsulás. A gyémánt grafittá alakulását nanoindentációs kísérletekkel és Raman-mérésekkel igazolták, és a gyémántban nyomás hatására fellépő plasztikus deformációval hozták összefüggésbe. Ennek nyomásküszöbét sík profilú hegygel rendelkező gyémánttűben indentáció során fellépő nyomáseloszlás modellezésével 900 GPa-ban határoztak meg⁷. Kimutatták, hogy a gyémántban már plasztikus deformációt okozó, kísérletileg meghatározott 380 GPa-os hidrosztatikus nyomási folyáshatár nem hidrosztatikus nyomáskomponens jelenléte esetén 960 GPa-ra nő. Így ehhez hasonló nem hidrosztatikus nyomóerőnek kell jelen lennie a gyémánt nanorészecskék lézeres gyorsításakor is, amikor a szemcse a hordozóval ütközik és a szerkezet részben grafittá alakul.

Budapest, 2020. szeptember 10.

Veres Miklós

⁶ Y. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel: Transformation of diamond to graphite, Nature 40 (1999) 663

⁷ A.L. Ruoff and H.J. Luo: Pressure strengthening: A possible route to obtaining 9 Mbar and metallic diamonds, J. Appl. Phys. 70 (1991) 2066–2070