

بررسی تأثیر محیط‌های گازی هیدروکربنی بر کندگی پالادیم در پلاسمای القایی لیزری

علیرضا موسی‌خانی^۱، پرویز پروین^{۱*}، شیرین غلامی^۱

چکیده

در این مقاله اثر هر یک از هیدروکربن‌های گازی متان، اتان، پروپان و بوتان بر کندگی فلز هدف پالادیم در پلاسمای القایی لیزری مورد بررسی قرار گرفته است. رفتار مولکول‌های هیدروکربنی به عنوان گاز زمینه به سادگی رفتار محیط‌های خنثی شامل گازهای نیتروژن و آرگون نیست. پیوندهای شیمیایی مولکول‌های هیدروکربنی در طی واکنش‌های کاتالیستی درون پلاسمای القایی لیزری تشکیل شده بر روی فلز پالادیم، شکسته می‌شوند. در واقع مولکول‌های هیدروکربنی بر روی سطح نانو کاتالیست‌های تولید شده طی فرآیندهای کندگی لیزری پالادیم، جذب سطحی شده و شکسته می‌شوند. در مرحله بازترکیب و طی واکنش‌های گرمازا، پیوندهای شیمیایی جدید همراه با آزاد شدن انرژی تشکیل می‌گردند که منجر به پدید آمدن هیدروکربن‌های جدید می‌شوند. در اینجا، نرخ کندگی فلز پالادیم به طور عمده به چهار پارامتر بستگی دارد. ضریب نفوذ گرمایی (α) و دانسیته گازی (p) گاز زمینه، میزان تولید واکنش‌های گرمازا در خلال بازترکیب پیوندها و رادیکال‌های آزاد و همچنین نرخ تولید دوده حاصل از شکست هیدروکربن‌ها، پارامترهایی هستند که به صورت رقابتی بر روی نرخ کندگی پالادیم تأثیر می‌گذارند. نتایج نشان می‌دهد که نرخ کندگی، دما و دانسیته پلاسما در حضور هیدروکربن متان به دلیل نرخ کمتر تولید دوده و همچنین آزاد شدن انرژی ناشی از تشکیل واکنش‌های گرمازا، دارای بیشترین مقدار است.

واژه‌های کلیدی: پلاسمای القایی لیزری، هیدروکربن‌های گازی، کندگی لیزری، دما و دانسیته پلاسما

۱- مقدمه

پلاسمایی شامل الکترون-یون‌های هدف و گاز زمینه به وجود می‌آید. به دلیل انبساط، گونه‌های موجود در توده پلاسما به ویژه گونه‌های هدف به طور تدریجی سرد شده و منجر به چگالش اتم‌های تبخیری و در نتیجه تشکیل ذرات نانو‌متری می‌گردد. علاوه بر تبخیر، گونه‌ها می‌توانند به طور مستقیم با برخورد لیزر به ماده و در اثر تنش‌های القایی لیزری و همچنین جوشش‌های انفجاری به درون توده پلاسما پرتاب شوند. در حالت کلی، علاوه

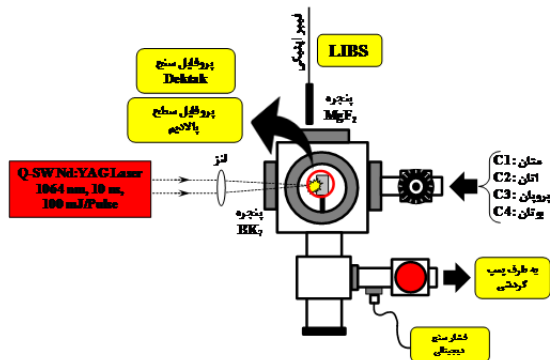
بر باریکه لیزر بر روی سطوح مواد متمرکز می‌گردد منجر به ایجاد گرما و متعاقب آن ذوب و تبخیر بخشی از ماده هدف می‌شود. گونه‌های تبخیر شده از ماده در فضای گازی مجاور هدف منتشر شده و توده

^۱ دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، خیابان حافظ، تهران. آدرس ایمیل: parvin@aut.ac.ir
a.moosakhani@aut.ac.ir

چشمه‌ی همدوس، لنز کانونی کننده به شعاع کانونی cm ۱۰ به منظور ایجاد لکه لیزر به قطر 0.1 mm^2 ، محفظه کنترل شده، فشارسنج دیجیتالی با دقت 0.1 mbar ، سیستم خلأ و تزریق گاز شامل پمپ خلأ بالا مدل Leybold (10^{-3} mbar ، $10^3 \text{ m}^3/\text{hr}$)، شیرهای خلأ Balzer برای تنظیم میزان گاز ورودی به محفظه و نگهداری خلأ بالا درون آن استفاده شده است.

به منظور تزریق هیدروکربن‌های گازی به درون محفظه، محفظه سه بار و در هر بار به مدت یک دقیقه تا فشار 10^{-3} mbar تخلیه می‌گردد. با استفاده از فشار سیلندرها و کنترل فشارسنج دیجیتالی، هیدروکربن‌های گازی تا فشار 1000 mbar به آن تزریق می‌گردد. موقعیت محفظه طوری تنظیم می‌شود تا باریکه‌ی لیزر بعد از عبور از میان لنز بر روی هدف فلزی متمرکز و تولید میکروپلازما نماید. زمان پرتودهی به مدت ۳:۳۰ دقیقه (تقریباً 1000 پالس لیزر) می‌باشد.

پس از انجام عملیات پرتودهی پالادیم در حضور هر یک از هیدروکربن‌های گازی و هوا، به منظور اندازه‌گیری عمق کندگی از پروفایل‌سنج مکانیکی قلمی Dektak بهره گرفته می‌شود. پروفایل‌سنج با دقت $1 \text{ \AA}/65 \text{ k\AA}$ و طول جاروب 50 \mu m تا 50 nm برای اندازه‌گیری پروفایل سطح کندگی پالادیم و مشخصاً عمق آن، کارآیی مناسبی را نشان می‌دهد.



شکل ۱. چیدمان آزمایش اندازه‌گیری عمق کندگی و پارامترهای پلاسمای القایی لیزری در محیط‌های هیدروکربنی متان، اتان، پروپان و بوتان و هوا.

بر ویژگی‌های فیزیکی ماده هدف (نقطه ذوب، گرمای ویژه، گرمای نهان تبخیر و غیره) و خواص باریکه لیزر (انرژی پالس، طول پالس، نرخ تکرار و غیره)، نوع گاز زمینه نیز در میزان کندگی و اندازه پارامترهای پلاسمای القایی مؤثر می‌باشند [۱ و ۲].

اثر گازهای زمینه آرگون، هلیوم، نئون، گزنون و نیتروژن (هوا) بر مقدار کندگی، پارامترهای مشخصه پلازما و همچنین شدت خطوط نشری به طور مبسوط تحقیق شده است [۱-۷]. علاوه بر آن کندگی نوری SiO_2 در محیط SF_6 با استفاده از لیزر اگزایمر مورد بررسی قرار گرفته است. وابستگی شکست هگزا فلورید گوگرد به پارامترهای پرتودهی قبلاً گزارش گردیده است [۸]. از طرف دیگر، تعداد معدودی مقاله، تغییرات شدت خطوط مشخصه پلازما و پارامترهای متناظر آن را در محیط‌های مختلف رادون و هلیوم گزارش نموده‌اند [۹-۱۱]. حفاظت پلاسمایی نوری ناشی از افزایش چگالی الکترونی و خصوصیات فیزیکی-حرارتی گاز زمینه (مانند چگالی گازی، ضریب نفوذ حرارتی و ظرفیت گرمایی) عمده پارامترهایی هستند که در تشکیل پلازما و کندگی ماده هدف تأثیر دارند. [۱-۷].

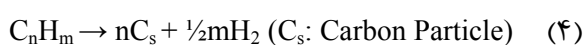
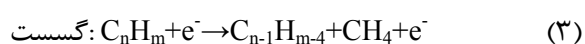
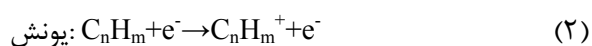
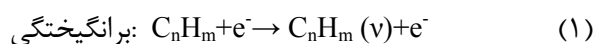
در این مقاله، نرخ کندگی کاتالیست فلزی پالادیم در محیط پلاسمای القایی لیزری هیدروکربنی (متان، اتان، پروپان و بوتان) و هوا با یکدیگر مقایسه شده‌اند. علاوه بر آن، دما و چگالی الکترونی پلازما در هر یک از محیط‌های گازی و هوا بررسی شده است.

۲- روش آزمایش

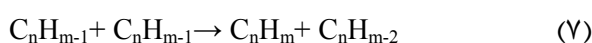
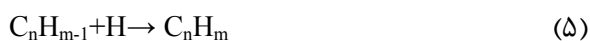
به منظور طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری (LIBS) به کمک هدف پالادیم و همچنین اندازه‌گیری نرخ کندگی آن، چیدمان نشان داده شده در شکل شماره ۱ به کار گرفته می‌شود. در این چیدمان از لیزر نئودیمیوم-یاگ (Nd:YAG) سوئیچ Q (1064 nm ، 100 mJ/pulse)، 10 ns پهنای پالس و 5 Hz نرخ تکرار) به عنوان

۳- نظریه

هنگامی که باریکه لیزر بر روی هدف فلزی متمرکز می‌شود، یک میکروپلاسمای القایی بر روی آن به وجود می‌آید که توانایی ایجاد گندگی روی فلز و پخش آن به صورت نانوذرات را در محیط پلاسما دارد. در محیط پلاسمای القایی هیدروکربنی، مولکول‌ها می‌توانند بر روی نانوذرات به وجود آمده در دمای بالا جذب سطحی شده و طی واکنش‌های کاتالیستی شکسته شوند [۱۲ و ۱۳]. علاوه بر آن، مولکول‌های هیدروکربن در پلاسمای القایی لیزری می‌توانند بر حسب مقدار انرژی الکترونی از سه طریق شکسته شوند؛ برانگیختگی، یونش و گسست مولکولی:



در طی واکنش‌های کاتالیستی با استفاده از نانوذرات ماده هدف (در اینجا پالادیم) انرژی فعال‌سازی گسست که منجر به تجزیه مولکول‌های هیدروکربن (C_nH_m) می‌گردد، کاهش می‌یابد [۱۲ و ۱۳]. در این مرحله رادیکال‌های آزادی مثل متیل، اتیل و پروپیل در محیط پلاسما به وجود می‌آیند (شکل ۲). در مرحله باز ترکیب، پیوندهای شکسته شده و رادیکال‌های آزاد می‌توانند با تشکیل پیوندها و مولکول‌های جدید به حالت پایدار برسند. تشکیل پیوندها طی واکنش‌های گرمازا ایجاد و مقداری انرژی به درون سیستم تزریق می‌گردد:



علاوه بر آن، در خلال شکست مولکول‌های هیدروکربنی، اتم‌های کربن به شکل دوده نیز تولید می‌شوند (واکنش

۴) که هم می‌توانند باعث تضعیف باریکه لیزر شوند و هم با خارج شدن از محیط پلاسما و نشست بر روی سطح داخلی محفظه تابش‌دهی، مقداری انرژی از محیط پلاسما خارج نمایند. نرخ تشکیل دوده در فرایند شکست هیدروکربن‌های سنگین‌تر به دلیل بالاتر بودن تعداد اتم کربن، بسیار بیشتر است. آزاد شدن انرژی در خلال تشکیل پیوندهای جدید (عموماً) و همچنین از دست رفتن انرژی به دلیل خارج شدن دوده از محیط پلاسما باعث تغییر در نحوه کندگی فلز هدف می‌شوند. علاوه بر موارد بالا، خواص فیزیکی گاز زمینه از جمله نفوذ گرمایی (α) و دانسیته گازی (ρ) از جمله عواملی هستند که بروی مقدار کندگی تأثیر می‌گذارند. هر چه ضریب نفوذ گرمایی بیشتر باشد، میزان انتقال انرژی از محیط پلاسما به محیط خارج از آن سریعتر اتفاق خواهد افتاد و در واقع پلاسما زودتر سرد می‌گردد. از طرف دیگر، بالا بودن دانسیته‌ی محیط پلاسما باعث محصورتر شدن پلاسما و در نتیجه گرمتر ماندن آن نسبت محیط‌های پلاسمایی با دانسیته کمتر می‌شود. در هر حال، برای بررسی کندگی فلز هدف، هر چهار پارامتر توصیف شده در بالا باید در کنار یکدیگر بررسی شوند و در واقع این چهار پارامتر در یک فرایند رقابتی با یکدیگر قرار دارند.

در شکل ۲ فرایندهای گفته شده در بالا به طور خلاصه نشان داده شده است. در حقیقت، پلاسما از طریق واکنش‌های گرمازای اکسیژن-آزاد انرژی به دست آورده و از طریق خروج دوده‌های کربنی انرژی خود را از دست می‌دهد.

دمای پلاسما از معادله بولتزمن و با استفاده از حداقل چهار خط مشخصه از پالادیم محاسبه می‌گردد:

(۸)

$$\ln \left[\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i} \right] = \ln \left[\frac{n^s}{U^s(T)} \right] - \frac{1}{kT_e} E_i$$

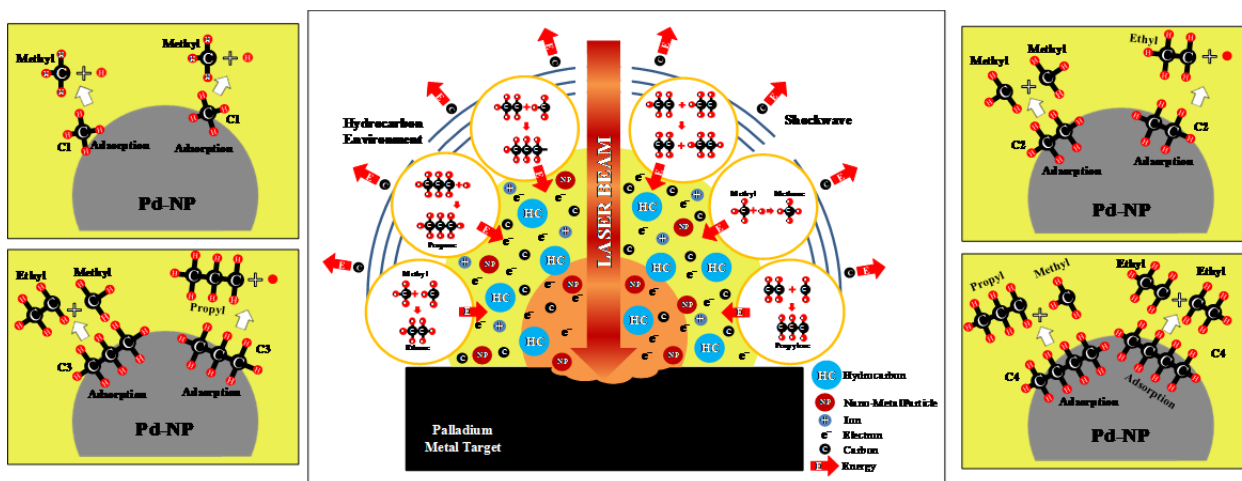
که در آن I_{ij} ، A_{ij} ، g_i ، n^s ، $U^s(T)$ ، k ، E_i و T_e به ترتیب شدت طیفی خطوط مشخصه، احتمال گذار، وزن آماری

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda}{\alpha_{1/2}} \right)^2 \quad (10)$$

که در آن W پارامتر برخورد الکترونی و $\alpha_{1/2}$ طول موج کاهش یافته است که تابعی از دما و چگالی الکترونی می باشد. کلیه محاسبات دما و چگالی الکترونی شرایط LTE پلاسما و بر اساس معیار McWhirter ($N_e \geq 6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3$) محاسبه می گردد.

تراز بالایی، غلظت نمونه، تابع پارش، ثابت بولتزمن، انرژی تراز برنگیخته و دمای الکترونی می باشند. مقادیر چگالی الکترونی برای هوا با استفاده از رابطه ۹ و $\text{FWHM} (\Delta\lambda)$ خط مشخصه نیتروژن در $742/36 \text{ nm}$ به دست می آید. همچنین به منظور محاسبه چگالی الکترونی پلاسما القای لیزری هیدروکربن ها، از FWHM خط مشخصه هیدروژن آلفا و رابطه ۱۰ استفاده می شود:

$$N_e = \left(\frac{\Delta\lambda}{2W} \right) \times 10^{16} \quad (9)$$



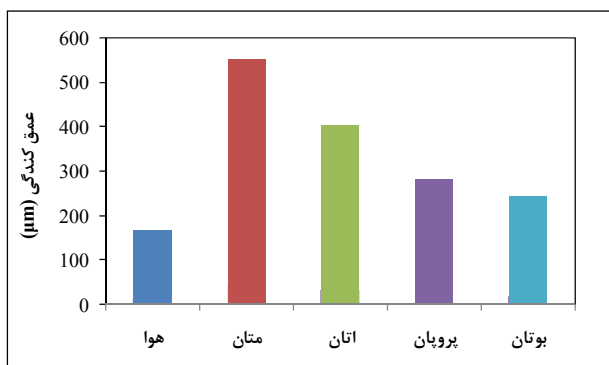
شکل ۲. شماتیکی از فرایندهای پیشنهادی کندگی ماده هدف در پلاسما القایی لیزری محیط های هیدروکربنی.

گرمایی آن ($2/03 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) نزدیک به هوا ($5 \text{ m}^2/\text{s}$) است ولی عمق کندگی در محیط پلاسمایی متان از هوا بیشتر است. این بدان معناست که فرایندهای آزاد شدن انرژی در خلال واکنش های گرمای تشکیل پیوندهای جدید بر پارامترهای دیگر از جمله تولید دوده برتری دارد و پلاسما گرمتری را به منظور کندگی بیشتر فراهم آورده است. محاسبه دما و دانسیته (شکل های ۵ و ۶) مؤید این ادعاست زیرا نشان می دهد که پلاسما القایی لیزری در محیط متان نسبت به سایر محیط های مورد نظر هیدروکربنی و هوا دارای دمای بالاتری است. در مورد سایر هیدروکربن ها علاوه بر

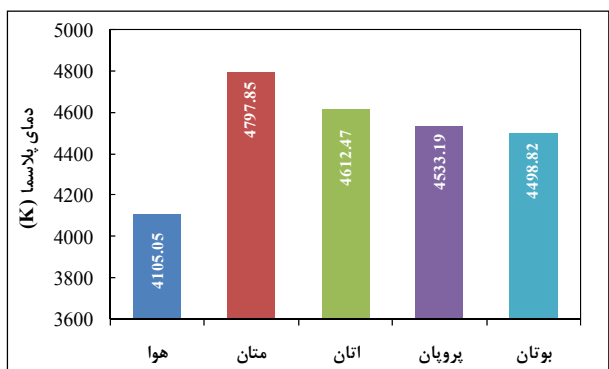
۴- نتایج و مباحث

شکل ۳ میزان عمق کندگی را برای محیط های مختلف هیدروکربنی نشان می دهد. دلیل ایجاد برآمدگی در لبه ی دهانه ها، فشار ناشی از پالس لیزری و همچنین روی هم انباشته شدن مواد کنده شده از پالس های قبلی و مواد خارج شده از دهانه می باشد [۱۴]. عمق کندگی در هوای سنتز شده نیز برای مقایسه بهتر در شکل ۴ آورده شده است. عمق کندگی در محیط متان دارای بیشترین مقدار در مقایسه با هوا و سایر هیدروکربن ها می باشد. با اینکه متان ($0/68 \text{ kg/cm}^3$) دارای دانسیته کمتری نسبت به هوا ($1/22 \text{ kg/cm}^3$) و ضریب نفوذ

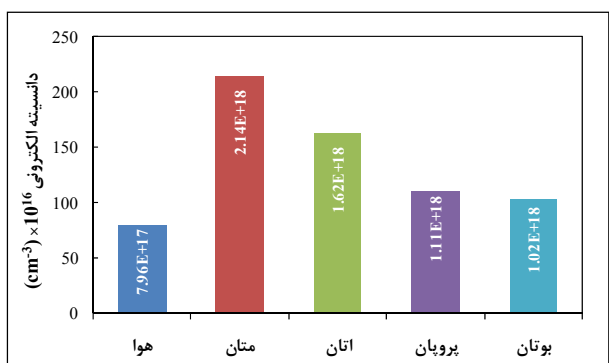
واکنش‌های گرمازا و تولید دوده نسبت به دو پارامتر دیگر، روند دمای پلاسما از اتان تا بوتان کاهش می‌یابد.



شکل ۴. نمودار میله‌ای مقایسه عمق کندگی برای محیط‌های گازی مورد نظر.



شکل ۵. دمای پلاسمای القایی لیزری در محیط‌های مختلف گازی در حضور هدف پالادیم.

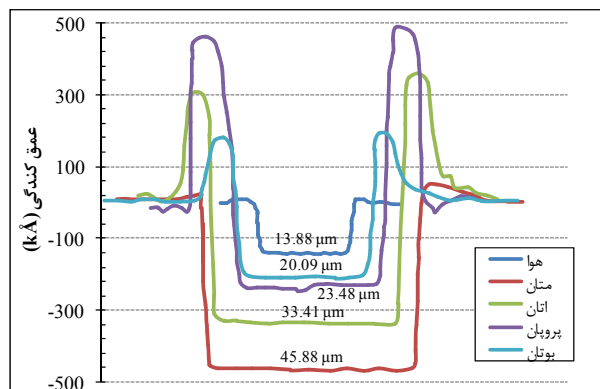


شکل ۶. دانشیته الکترونی پلاسمای القایی لیزری در محیط‌های مختلف گازی در حضور هدف پالادیم.

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، دما و دانشیته الکترونی پلاسمای القایی لیزری در محیط‌های هیدروکربنی (به ویژه متان) در مقایسه با هوا به صورت محسوس بالتر

آزاد شدن انرژی از واکنش‌های گرمازا در مرحله باز ترکیب پلاسما، پارامترهای ضریب نفوذ گرمایی و دانشیته نیز در راستای تقویت دمای پلاسما هستند و به نظر می‌رسد دمای محیط‌های پلاسمایی اتان، پروپان و بوتان باید از دمای متناظر آن در محیط متان بالاتر باشد ولی پارامتر نرخ تولید دوده در هیدروکربن‌های سنگین‌تر از متان بر سایر پارامترهای مورد بحث تأثیر منفی گذاشته و باعث پایین آمدن دمای این محیط‌ها نسبت به متان می‌گردد. همانطور که در شکل‌های ۳-۶ مشاهده می‌شود، عمق کندگی، دما و دانشیته پلاسما در محیط متان به مراتب بیشتر از هیدروکربن‌های دیگر است. تولید دوده علاوه بر خارج شدن انرژی از محیط پلاسما باعث تضعیف باریکه لیزر نیز می‌گردد، بنابراین می‌تواند نقش به‌سزایی در پایین آمدن دمای پلاسما داشته باشد.



شکل ۳. عمق کندگی در هوا، متان، اتان، پروپان و بوتان با کمک پلاسمای لیزری در حضور هدف فلزی پالادیم.

تأثیر این پارامتر به حدی است که با سنگین‌تر شدن محیط پلاسمای هیدروکربنی، پارامترهای مقدار کندگی، دما و دانشیته الکترونی پلاسما به مقادیر آنها در در محیط پلاسمای هوا نزدیک‌تر می‌شود.

علاوه بر آن، با مقایسه محیط‌های هیدروکربنی اتان، پروپان و بوتان با یکدیگر، می‌توان دریافت با وجود روند کاهش ضریب نفوذ گرمایی و روند افزایشی دانشیته گازی از اتان تا بوتان، باید روند افزایشی دما حاکم باشد ولی به دلیل نقش پررنگ‌تر نرخ آزاد شدن انرژی از

ذرات کربن نقش بسیار عمده و پرنرنگی نسبت به خصوصیات فیزیکی و حرارتی مانند دانسیته گازی و ضریب نفوذ گرمایی ایفا می کند. تولید ذرات کربن در هیدروکربن های سنگین تر (بوتان) به مراتب بیشتر از دیگر هیدروکربن های مورد بحث است و به دلیل تضعیف باریکه لیزر و خارج نمودن انرژی از محیط پلاسما به بیرون از آن در هنگام نشست، عمق کندگی و پارامترهای اصلی پلاسما در آن نسبت به دیگر هیدروکربن ها پایین تر می باشد.

است. این به دلیل بیشتر بودن دانسیته و پایین بودن ضریب نفوذ گرمایی هیدروکربن ها و البته آزاد شدن انرژی در خلال واکنش های گرمای مرحله باز ترکیب نسبت به هوا می باشد. گرمای اضافه تولیدی در خلال واکنش های گرمای ایجاد شده در مرحله شکست/باز ترکیب سهم عمده ای در بالا رفتن دمای پلاسما هیدروکربن ها نسبت به هوا دارد. اندازه گیری عمق کندگی هدف پالادیم نشان می دهد گرم بودن پلاسما محیط های هیدروکربنی نسبت به هوا باعث کندگی بیشتر پالادیم در این محیط ها نسبت به هوا می شود. از طرف دیگر، مقایسه دما و دانسیته الکترونی پلاسما هیدروکربن ها نشان می دهد که مقدار تولید

۶- مراجع

- [1] W.T. Chan, A.P.K. Leung, X.L. Mao, R.E. Russo, *Effects of gas environment on picosecond laser ablation*, Applied Surface Science 127-129, 1998, pp. 269-273.
- [2] Y. Iida, *Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 45 (12), 1990, pp. 1353-1367.
- [3] A. Gomes, A. Aubreton, J. J. Gonzalez, and S. Vacquié, *Experimental and theoretical study of the expansion of a metallic vapour plasma produced by laser*, Journal of Physics D: Applied Physics 37, 2004, pp. 689.
- [4] A. P. K. Leung, W. T. Chan, X. L. Mao, and R. E. Russo, *Influence of Gas Environment on Picosecond Laser Ablation Sampling Efficiency and ICP Conditions*, Analytical Chemistry 70, 1998, pp. 4709-4716.
- [5] S. L. Lui and N. H. Cheung, *Resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy: ambient gas effects*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 58, 2003, pp. 1613-162.
- [6] X. L. Mao, O. V. Borisov, and R. E. Russo, *Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 53, 1998, pp. 731-739.
- [7] W. Sdorra and K. Niemax, *Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes*, Microchimica Acta 107, 1992, pp. 319-327.
- [8] B. Sajad, P. Parvin, and M. A. Bassam, *SF6 decomposition and layer formation due to excimer laser photoablation of SiO2 surface at gas-solid system*, Journal of Physics D: Applied Physics 37, 2004, pp. 3402.
- [9] M. M. Hashemi, P. Parvin, A. Moosakhani, S. Z. Mortazavi, A. Majdabadi, A. Reyhani, and S. Abachi, *Characteristic emission enhancement in the atmosphere with Rn trace using metal assisted LIBS*, AIP Advances 4, 2014, pp. 067121.
- [10] C. A. Henry, P. K. Diwakar, and D. W. Hahn, *Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62, 2007, pp. 1390-1398.
- [11] A. Moosakhani, P. Parvin, A. Majdabadi, and M. M. Hashemi, *Radon decay monitoring in air using characteristic emission of species in metal-assisted LIBS*, Radiation Measurements 92, 2016, pp. 39-48.

- [12] Z. Ghorbani, P. Parvin, A.Reyhani, S.Z. Mortazavi, A. Moosakhani, M. Maleki, S. Kiani, *Methane Decomposition Using Metal-Assisted Nanosecond Laser-Induced Plasma at Atmospheric Pressure*, The Journal of Physical Chemistry C, 118 ,2014, pp. 29822-29835.
- [13] M. Maleki, P. Parvin, A.Reyhani, S.Z. Mortazavi, A. Moosakhani, Z. Ghorbani, S. Kiani, *Decomposition of ethane molecules at atmospheric pressure using metal assisted laser induced plasma*, J. Opt. Soc. Am. B, 32 ,2015, pp. 493-505.
- [14] M. P. Mateo, J. M. Vadiillo and J. J. Laserna, *Irradiance-dependent depth profiling of layered materials using laser-induced plasma spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16 ,2001, pp. 1317–1321.

