

KÉTKOMPONENSŰ NANOSZERKEZETEK SZIKRA ABLÁCIÓS ELŐÁLLÍTÁSA

Doktori (PhD) értekezés

VILLY LAJOS PÉTER
okleveles fizikus

Témavezető

DR. GERETOVSZKY ZSOLT
egyetemi docens
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
SZTE TTIK Fizikai Intézet

Fizika Doktori Iskola
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem



Szeged
2025

Ajánlás



Dr. Cseh Miklós



Villy Lajos Ferenc



Hudák István

Doktori disszertációm azoknak a hozzám közelálló személyeknek ajánlom, akik már nem lehetnek köztünk, mikor ez a mű elkészül.

Disszertációm név szerint ajánlom Édesapámnak, **Villy Lajos Ferencnek**, Keresztapámnak, **Dr. Cseh Miklósnak** és végül, de nem utolsó sorban Párom nagyszülőjének, **Hudák Istvánnak!**

„Nem az számít, hová érkezel, hanem hogy kik segítettek odáig eljutni.”

Paulo Coelho parafrázis

Tartalomjegyzék

1.	Nanotechnológiáról általában – bevezetés	6
1.1.	Alkalmazások és társadalmi szerep/megjelenés	6
1.2.	Tudományos és ipari érdeklődés	7
2.	Nanorészecskék előfordulása	8
2.1.	Természetes és antropogén források	9
2.2.	Célzott tudományos és ipari előállítási technikák	11
3.	Szikragenerátorokról (SDG) általában	16
3.1.	SDG-k szerkezeti kialakítása	16
3.2.	Elektródgeometriák	18
3.3.	Elektromos tulajdonságok	19
3.4.	SDG-k kereskedelmi forgalomban	22
4.	Nanorészecskék keltése és tulajdonságaik kontrollálása	24
4.1.	Elektród erózió szikra abláció során	24
4.1.1.	Lökéshullám robbanás	24
4.1.2.	Elektronkondenzáció	25
4.1.3.	Katódbombázás	25
4.2.	Elektród erózió energiamérlege	26
4.3.	Nanorészecskék képződése	27
4.4.	Nanorészecskék tulajdonságait befolyásoló paraméterek	29
4.4.1.	Szikraismétlési frekvencia	29
4.4.2.	Szikraenergia	31
4.4.3.	Vivőgáz áramlási sebessége vagy térfogatárama	32
4.4.4.	A három paraméter együttes hatása	35
4.5.	Többkomponensű NR-ék előállítási módjai	38
5.	Eróziós modellek	43
5.1.	Jones-féle eróziós modell	43

5.2.	Feng-féle eróziós és összetételi modell	48
6.	Célkitűzés.....	53
7.	Anyagok, Módszerek, Kísérleti körülmények	54
7.1.	SDG felépítése és részecskegenerálás körülményei.....	54
7.2.	Részecskék karakterizálása.....	58
7.2.1	Részecskék hőkezelése	58
7.2.2	Gravimetria.....	59
7.2.3	Méreteloszlás meghatározás	60
7.2.4	Átlagos összetétel	60
7.2.5	Transzmissziós elektronmikroszkópia.....	61
7.3.	Emissziós spektroszkópia	62
7.4.	Adatfeldolgozás	63
8.	Eredmények.....	64
8.1.	Kétkomponensű NR-ék előállítás.....	64
8.1.1.	Binér részecskék keltése egykomponensű elektródokkal.....	64
8.1.1.1.	Arany-ezüst anyagi rendszeren.....	64
8.1.1.2.	Arany-kobalt anyagi rendszeren.....	69
8.2.	Binér részecskék morfológiája és kristálytani szerkezete	74
8.2.1.	Az Au/Ag rendszer kristálytani és morfológiai jellemzői	74
8.2.1.1.	A kisülési kör teljes ohmos ellenállása	74
8.2.1.2.	Utóhőkezelés	75
8.2.2.	Az Au/Co rendszer kristálytani és morfológiai jellemzői	77
8.2.2.1.	A kisülési kör teljes ohmos ellenállása	77
8.2.2.2.	Utóhőkezelés	80
8.3.	Kétkomponensű NR-ek összetételének hangolhatósága	84
8.3.1.	Elemi elektródok használata	84
8.3.1.1.	Au/Ag anyagi rendszer	87

8.3.1.2.	Au/Co anyagi rendszer	93
8.4.	Félempirikus összetételi modell	96
8.4.1.	Félempirikus összetételi modell leírása	96
8.4.2.	A modell tesztelése	101
8.4.2.1.	Au/Ag rendszer.....	101
8.4.2.2.	Au/Co rendszer	106
8.4.3.	Félempirikus modell összevetése a Feng-moddal	108
8.4.3.1.	A két modell összevetése	108
8.4.4.	Feng-modell kísérleti eredményektől való eltérésének okai	110
8.4.4.1.	Anóderózió	110
8.4.4.2.	Keresztszennyeződés	112
9.	Összefoglaló.....	124
10.	Angol nyelvű összefoglaló - Summary	129
11.	Köszönetnyilvánítás	134
12.	Publikációs lista	135
13.	Irodalomjegyzék.....	139

1. Nanotechnológiáról általában – bevezetés

1.1. Alkalmazások és társadalmi szerep/megjelenés

A nanotechnológia mára az egyik leginkább kutatott tudományterületté nőtte ki magát és egyre inkább áthatja mindennapi életünket. Szinte nincs olyan ember, aki ne találkozott volna ezzel a kifejezéssel. Ezért is mondható, hogy társadalmi szempontból a nanotechnológia számos kihívást és lehetőséget jelent. Fontos a kommunikáció a társadalom és a tudományos közösség között, hogy megértsük a nanotechnológia potenciális hatásait, kockázatait és legfőképpen a jelentését. Fontos, hogy az emberek tájékozottak legyenek a nanotechnológia által kínált lehetőségekkel és kihívásokkal kapcsolatban, valamint, hogy a kutatók és az iparág felelősen kezeljék a technológia fejlesztését és alkalmazását. A társadalmi elfogadottság és a szabályozások kiépítése kulcsfontosságú a nanotechnológia sikeres integrációjához és fenntartható fejlődéséhez [1]. Könnyen megvan az esélye, hogy olyan státuszba kerülhet, mint a nukleáris technológia, amit az 1950-es évek elején „éljenzett” a társadalom, számos termékben forgalmazták, még globális autóiipari konszernnek is terveztek nukleáris meghajtású gépjárműveket (Ford Nucleon) [2], mára pedig az egyik legkevésbé elfogadott technológiává vált a fejlett nyugati világban, főleg a társadalom hibás és nem teljeskörű tájékoztatása miatt és olyan üzemi balesetek miatt, amik emberi mulasztás miatt következtek be. A nanotechnológia ezen példából kiindulva könnyen válhat a túl gyors társadalmi és ipari bevezetés áldozatává, még mielőtt a legtöbb előnyét kiaknázhathánánk.

Számos nanotechnológiai újítás már nagyban segíti a mindennapi életünket (szinte észrevétlenül), viszont számos innováció még csak a kutatóközpontok laboratóriumainak falai között létezik. Például sokan nem gondolnák, hogy a modern elektronikai eszközeink elképzelhetetlenek lennének ilyen méretskálán működő gyártástechnológiák nélkül, elég csak a chipekre, kijelzőkre, áramköri lapkák huzalozására gondolni. Természetesen vannak sokkal közismertebb felhasználási módok csak, hogy néhány példát említsek a teljesség igénye nélkül, ilyen felhasználási terület lehet gyógyszerhatóanyagok kontrollált célzott területre juttatása; élelmiszertechnológiai felhasználás; víztisztítás és kezelés; könnyű, de egyben ellenálló anyagok létrehozása; napelemcellák, akkumulátortechnológiák fejlesztése, intelligens-öntisztuló bevonatok gyártása [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9].

Összességében a nanotechnológia hatalmas potenciállal bír, de fontos, hogy a fejlődését az egész társadalom számára elérhetővé tegyük és a környezetvédelem érdekében irányítsuk és szabályozzuk, esetlegesen fejlesszük. A megfelelő társadalmi párbeszéd és az etikai elvek

betartása elengedhetetlen ahhoz, hogy kihasználjuk a nanotechnológia előnyeit, miközben minimalizáljuk a potenciális kockázatokat.

1.2. Tudományos és ipari érdeklődés

Annak a lehetősége, hogy az anyagot képesek vagyunk nanoskálájú mérettartományon manipulálni, eddig nem látott területeket és potenciálokat nyit meg a tudományos kutatás és az ipari hasznosítás előtt, amelyek néhány évtizeddel ezelőtt elképzelhetetlenek lettek volna. Számos paraméternek és feltételnek teljesülnie kell, optimális értékek között kell mozognia ahhoz, hogy egy nanotechnológiai újítás megfeleljen mind a tudományos igényességű, precíz és reprodukálható vizsgálatoknak, mind pedig egy hozamorientált ipari hasznosítás feltételeinek. A technológia építőköveit a nanométeres skálán mozgó struktúrák adják, amik lehetnek rudak, rétegek, nanoszálak, csövek vagy nanorészecskék, amelyeket általában 3D, 2D, 1D vagy 0D (D - dimenziós) nanostruktúrákként szokás nevezni [10]. A tudományos igények (mint például reprodukálhatóság, jól behatárolt paraméterek közötti előállítás, megfelelő tisztaság stb.) változatossága nagyon széles paraméterskálán mozoghat, függően attól, hogy az elkészített nanostruktúrát milyen további felhasználásnak/vizsgálatnak szeretnénk alávetni. Dolgozatom betekintést enged abba, hogy milyen szerteágazó is lehet ez a vizsgálódási terület. Ezzel szemben az iparnak pragmatikusabb, sokkal jobban definiálható igényei vannak, amelyeket némely esetben könnyű kielégíteni, némely igények pedig komoly tudományos és technológiai kihívást jelentenek. A következőkben megpróbálom csoportokba szedni, hogy milyen minimális ipari elvárások érvényesülhetnek a nanotechnológia alkalmazásával és nanoanyagok gyártásával szemben:

1. **Biztonság és szabályozás:** Az ipari felhasználók és a fogyasztók egyaránt fontosnak tartják az anyagok és termékek biztonságát. A nanotechnológiának és gyártási folyamatainak meg kell felelnie a szigorú biztonsági, környezetvédelmi követelményeknek, hogy biztosítsa a felhasználók egészségét.
1. **Költséghatékonyság:** Az ipari termelés során a költségek csökkentése és a termékek versenyképes áron való előállítása kulcsfontosságú. A nanotechnológiának olyan szintig kell eljutnia, hogy azok a termékek, amelyek hasznosítják, elérhető áron kerüljenek forgalomba és megfizethetők legyenek a nagyközönség számára.
2. **Hatékonyság:** A technológiának el kell jutni arra szintre, hogy megfelelő mennyiségben, akár napi több tonnás kapacitással legyünk képesek kontrollált módon

előállítani egy adott nanoanyagot. Mindezt az erőforrások optimális felhasználása mellett.

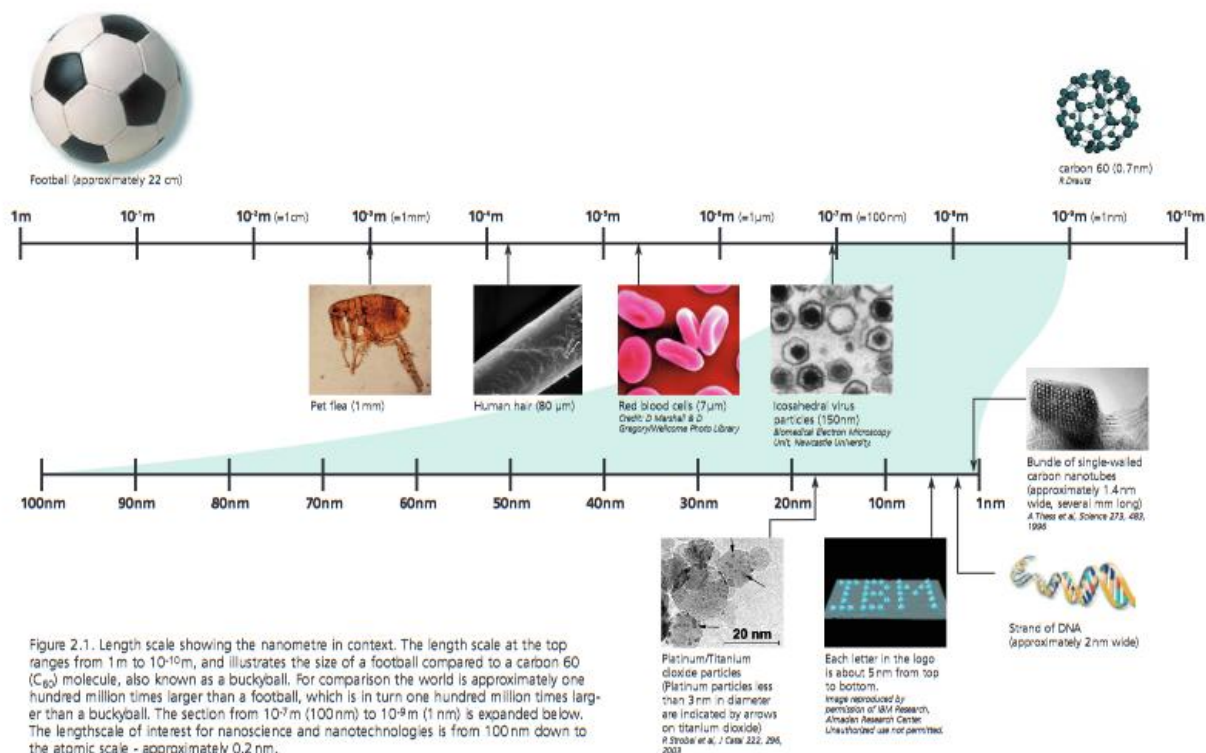
3. **Fenntarthatóság:** Az iparágak egyre inkább törekednek a fenntarthatóságra és a környezetvédelemre. Olyan termékek és folyamatok fejlesztését igénylik, amelyek kevesebb erőforrást használnak fel, kevesebb hulladékot termelnek és kisebb környezeti terheléssel járnak. Mindezen törekvések elérésében fontos szerepe lehet a nanotechnológiának már a közeljövőben is.

Mindezek alapján látható, hogy ezen nanostruktúrák/anyagok tömeges előállításának és ipari felhasználásának a legnagyobb korlátozó tényezői, hogy a módszereknek környezetbarátnak, gazdaságosnak és alkalmazástól függően belátható időn belül több kilogrammtól, több tonnáig terjedő skálán mérhető kihozatali rátával kell rendelkezniük. Ha a nanotechnológia alapú ipar nagymértékű fejlődést akar produkálni, akkor ezekre a problémákra mielőbb megoldást kell találniuk a kutatóknak és az ipari szereplőknek, lehetőleg szoros együttműködés mellett. Dolgozatomban bár nem adok konkrét megoldást az itt említett kihívásokra, de bízom abban, hogy eredményeimet a későbbiekben hasznosítani lehet ezen kihívások megoldása során.

2. Nanorészecskék előfordulása

Mindenekelőtt definiálni kell, hogy milyen részecskéket sorolunk a nano tartományba és nevezünk nanorészecskéknek (NR). A nanorészecske olyan anyagi rendszer, melynek mindhárom mérete a nanométeres tartományba esik, általában 1 és 100 nanométer (nm) közé. Ezek a részecskék lehetnek fémek, félvezetők, polimerek vagy szervesetlen anyagok, és eltérő fizikai, kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a makroszkopikus méretű ugyanazon kémiai elem(ek)ből felépülő anyag. A kis méretük miatt a nanorészecskék sokkal nagyobb felület/térfogat aránnyal rendelkeznek, ami fokozott reaktivitást és különleges tulajdonságokat eredményez [1], [11], [12].

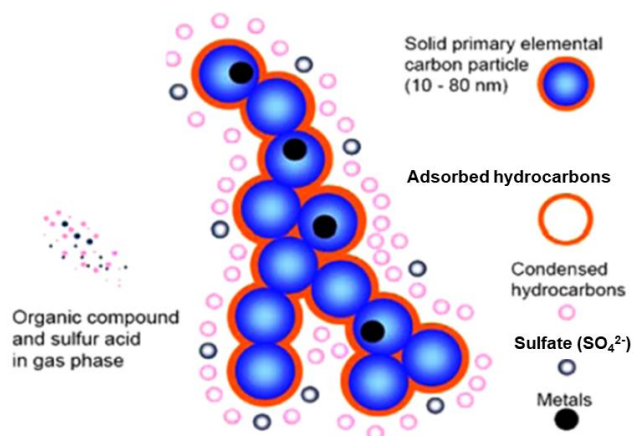
A nanorészecskék, nanoszerkezetek méretskálája a következő infógrafikán nagyon jól behatárolható egyéb objektumok méretéhez képest. Példának okáért az emberi hajszál a mikronos (μm) mérettartományba esik, akkor egy hajszál átmérője 5 nagyságrenddel nagyobb, mint egy néhány nanométer átmérőjű nanorészecske mérete.



2.1. ábra. Különböző méretskálák összevetése egymással, külön fókuszálva a nanoskálára [13].

2.1. Természetes és antropogén források

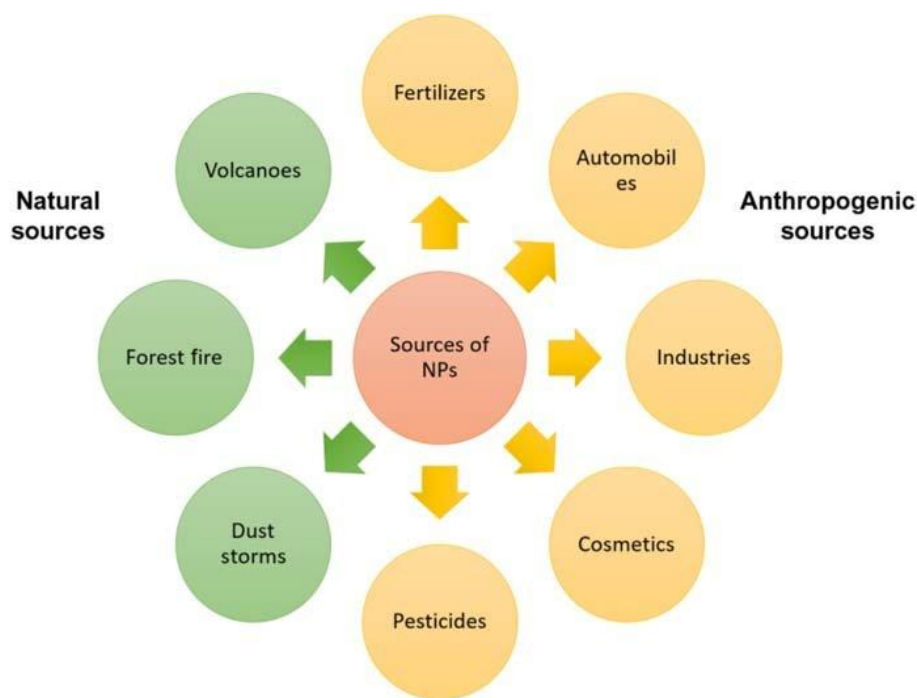
Nanorészecskék számos forrásból körbevesznek minket, sok esetben nem is szándékosan keltjük őket. Az első ilyen indirekt források egyidősek a második ipari forradalommal mivel, a belsőégésű motorok is bocsátottak ki magukból NR-éket és ez manapság sincs másképp. Mindegy, hogy benzines szikragyújtású benzinmotorról, vagy épp dízelüzeműről van szó, a nanorészecske kibocsátás tetten érhető, annak ellenére, hogy manapság az EURO 6 norma megköveteli a részecskeszűrő (DPF) gáztisztító egység alkalmazását minden motortípus esetén [14], [15]. Megfigyelhető, hogy ezek a mikroméretű szemcsék döntően 10-80 nm méretű elsődleges szemcsékből épülnek fel, amik különböző szénhidrogén származékokat kötnek a felszínükhöz és egyéb fém részecskékkal is szennyeződnek, ahogy az **2.2 ábrán** látható.



2.2. ábra. Belsőégésű motor által kibocsátott aggregálódott korom nanorészecske [15] hivatkozás alapján.

Számos más antropogén forrást is felfedezhetünk, amelyek teljesen hétköznapiak, elég, ha csak bármilyen égési folyamatra gondolunk (szál gyufa, de még a főzés is), vagy izzó és fűtőszálak kibocsájtása, de detektálhatók nanorészecskék a dohányfüstben is [16], [17], [18]. Dohányfüst esetén megfigyelhető a Rayleigh-féle és Mie-féle fényszóródási jelenségek, amelyek bizonyítják, hogy a fény szóródását 0,03-0,5 μm közé eső részecskék okozzák, vagyis néhány tíztől néhány száz nanométeres skálán mozog a méreteloszlásuk [19].

További természetes képződési mechanizmusok is léteznek, amelyek teljesen függetlenek az ember általi kibocsájtástól, ilyen lehet például egy villámcsapás során a földfelszínen történő ablálás során kiváló nanorészecskék, vagy az erdőtüzek során keletkező koromban, hamuban fellelhető NR-ék. Továbbá a vulkánkitörések során az atmoszférába kerülő vulkáni hamu is tartalmaz szubmikrométeres koromrészecskéket, akár nanorészecskéket is, amelyek ppm mennyiségben detektálhatók. Ezek általában különböző a földkéregben megtalálható földfémekből és azok oxidjaiból épülnek fel, amelyeknek toxikus hatásait régen bizonyítottak [20], [21]. Látható, hogy ezek a keletkezési módok mind akaratlanok, mind kontrolálhatatlanok és nem hasznosíthatók sem tudományos, sem pedig ipari szempontból. A **2.3 ábrán** látható infografika jól szemlélteti az előzőekben leírtakat, vagyis a természetes és antropogén NR-ék forrásait.

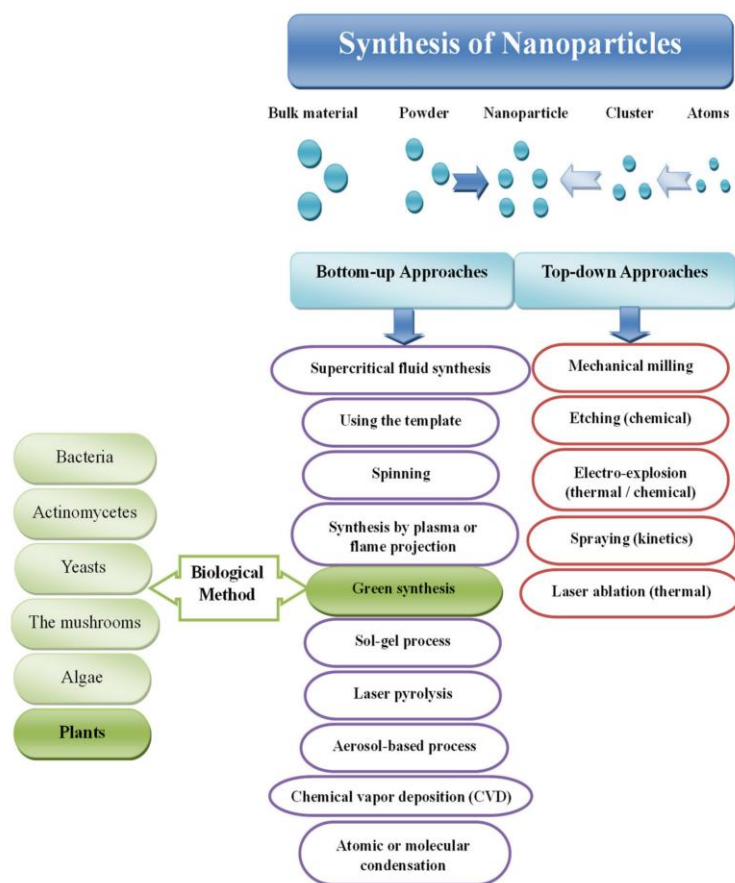


2.3. ábra. Természetes és antropogén nanorészecske források [22].

2.2. Célzott tudományos és ipari előállítási technikák

Az alkalmazásokhoz jól kontrolált tulajdonságokkal rendelkező nanorészecskék szükségesek, amelyek például alakjukban/formájukban, felületi tulajdonságokban, összetételükben, keveredési formájukban (ötvözet, dekorált, core-shell), kémiai tisztaságukban jól meghatározottak. Ezeket a részecskéket szokás „mérnökileg tervezett nanorészecskéknek” (engineered nanoparticles - ENPs) is nevezni [23].

A következőkben ezen célzott módon létrehozott NR-ék előállításáról. Az NR-éket különböző technikák segítségével lehet előállítani, amelyek általában a szintézis közege (gáz, folyadék vagy szilárd fázisú folyamatok) vagy az előállítás alapjául szolgáló mechanizmus jellege (fizikai, mechanikai szintézis, kémiai, biológiai) alapján osztályozhatók. További osztályozó tényező lehet, hogy milyen mérettartományból közelítjük meg a nanoskálát, felülről-lefelé (angolul top-down), vagy lentről-felfelé (angolul bottom-up) [24]. Alább látható a szintéziseket összefogó összesítő ábra (lásd **2.4. ábra**).



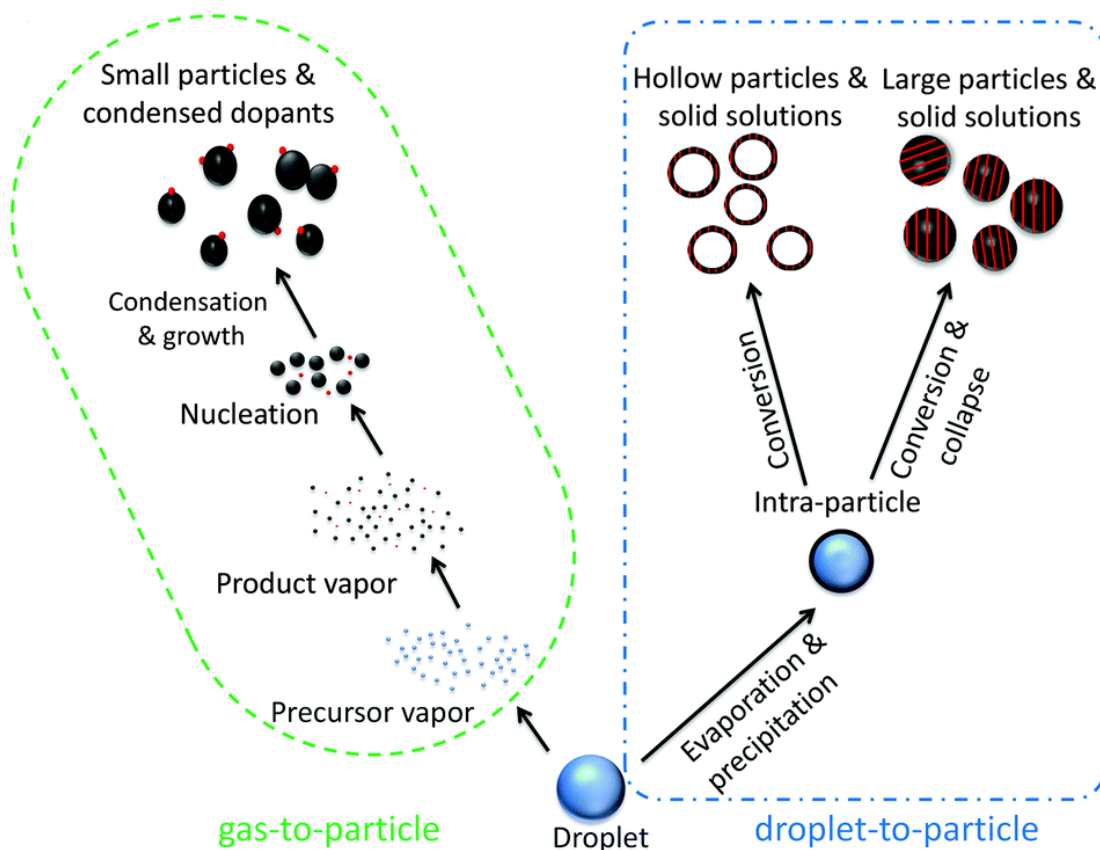
2.4. ábra. Nanorészecskék előállítási lehetőségeit összesítő grafika [24].

Egy tradicionális mechanikai módszer az őrlés vagy szemcseszórás, mely során a makroszkopikus méretű szilárd anyagot apró gyöngyökkel őrlik és a végtermék a gyöngyök méretének körülbelül ezred része lesz. Ez azt jelenti, hogy mivel a legkisebb gyöngyök mérete a 1-300 μm tartományba esik, a módszerrel előállítható részecskék mérete az 1-300 nm-es tartományba fog esni [25]. Így a mechanikai szintézisek között az őrlés a „felülről-lefelé” előállítási osztályba tartozik.

A következő nagy csoport, melyet már Faraday 19. századi munkássága óta ismerünk az a kémiai szintézis folyadékokban [26]. A kémia szintézisek közé tartozik a redukció, amely során különböző szerves és szervetlen redukálószernek kerülnek alkalmazásra. További említésre méltó kémiai szintézisre alapuló technika az elektrokémiai technikák, fizikokémiai redukció és radiolízis. Ezek közül a redukciós technikák a legelterjedtebbek és javarészt ezek is fejlesztés alatt állnak. Mivel a szintézis során létrejött részecskék rendkívül reaktívak, oxidálódhatnak., nehéz kontrolálni a szintézis során a nanorészecskék stabilitását, aggregációját, a morfológiát vagy esetlegesen méreteloszlást. Továbbá, a szintetizált nanorészecskék szeparálása és tisztítása

a további alkalmazások szempontjából továbbra is fontos problémát jelent [27], [28], [29]. Ezekre a felmerülő problémákra egy jó megoldás a Brust-Schiffrin módszer, amely lehetővé teszi a fémrészecskék egyidejű szintézisét és stabilizálását [30]. A kémiai előállítási módszerek esetén általánosan elmondható, hogy különféle kémiai prekursorokat (reagenseket) igényelnek, sok esetben pedig hatalmas mennyiségű oldószere is szükség van, mivel a kémiai előállítási folyamatok folyadékfázisban zajlanak, ami pedig tovább fokozza a keletkező NR-ek szennyezésének (prekursorok nem jelennek meg szennyezőként a NR-en belül) valószínűségét. Általánosan elmondható, hogy az anyagok szennyezettsége nagyobb folyadékokban, mint gázfázisban, főleg, hogy még a stabilizátorként használt anyagok is szennyezhetik a keletkező NR-éket.

Ezzel szemben a gázokban alkalmazott fizikai módszerekkel lehetőség van nagytisztaságú NR-éket előállítani, minimális hulladékképződés mellett [31]. Ezek a tulajdonságok kiemelt figyelmet kapnak, akkor amikor ipari léptékben kell NR-éket előállítani. Ezt jól mutatja az a tény is, hogy a legtöbb kereskedelmi forgalomban kapható nanoanyag gázfázisú eljárásokkal készül [32]. A fizikai előállítási módszerek közül az aeroszol alapú előállítási technikák a legelterjedtebbek, mivel a részecskéképződés iránya mind a felülről-lefelé, mind az lentől-felfelé megközelítések elvén is megvalósítható, ahogy az a **2.5 ábrán** is látható [33]. A gázfázisban előállított NR-ék kivételesen tiszták, miközben a morfológiájuk és méretük jól irányítható a kiindulási anyagfelhő hűtésének szabályozásával, amely atomfelhők létrehozására számos módszer létezik. Ezen anyagfelhők létrehozhatók például közvetlen hővel égetés során (pl. lángreaktorok), elektromos energiával (mint például izzó vezetéken, ív- és szikrakisülés útján), különböző plazmageneráló technológiákkal (leggyakrabban RF, ICP, mikrohullámú plazmákkal) vagy egy lézerimpulzus energiájával [31].



2.5. ábra. Nanorészecske keletkezés lehetséges útvonalai aeroszol szintézis esetén [33].

A lángszintézis egy bevált technika az NR-ék előállítására gázfázisban. A szilárd vagy folyékony kiindulási anyagot elpárologtatják egy égési folyamat során (vagyis az anyag bekerül a lángtérbe és annak energiája által elpárolog), aminek eredményeként oxidok keletkeznek, atomi klaszterek képződnek és NR-ékké nőnek. A lángreaktorokban előállított NR-éket magas tisztaság fok, nemporózus primer részecskék és jellemzően kis méret, viszonylag szűk méreteloszlással jellemzi. A keletkező részecskék aggregációját nehéz kontrollálni, valamint többkomponensű anyagok előállítása is problémás lángreaktorok alkalmazása esetén [34].

Különféle típusú prekursorok (mint például tiszta elemi minőségű fémekből felépülő elektródok) hatékonyan párologtathatók hideg vagy meleg plazma segítségével. Fontos megjegyezni, hogy a hideg és meleg plazma között a különbséget az elektrónhőmérséklet jelenti. Míg a hideg plazma esetén az elektrónhőmérséklet magasabb, mint az atomok hőmérséklete, addig meleg plazmák esetén minden plazmában található anyag azonos hőmérsékleten van, vagyis egy adott térbeli pontban lokális termodinamikai egyensúly áll fenn.

Jól definiált, néhány nm-es mérettartományon belüli részecskéket korlátozott kihozatali rátával lehet a mikrohullámú gerjesztés által alacsony nyomású térrészben előállítani hideg plazmák segítségével [35]. Nagyobb termelési ráta érhető el dielektromos gátlórétegben (például inert gázokban) létrejövő kisülésekkel, amelyek szintén hideg plazmát eredményeznek, ahol egy dielektromos gátlóréteggel elválasztott két elektród között elektromos kisülés jön létre [36].

A meleg plazmákon alapuló metódusok általában nagyobb részecskekihozattal működnek a hideg plazmákhoz képest, azonban a részecskeméretük általában nagyobbak és a méreteloszlások is szélesebbek [31]. Az ívreaktorokra jellemző viszonylag magas áram (néhány tíz amper) magas plazmahőmérsékletet (10-20 ezer K) eredményez, ami az elektródok párolgásához vezet [37]. A folyamat lehetővé teszi számos tiszta fém NR előállítását nagy hozammal viszonylag alacsony energiafelhasználással [38]. Az ív alapú módszereknek technikai egyszerűségük mellett további előnye, hogy a potenciális szennyezők forrásai korlátozottak. A részecskekezelés folyamata során a nanoméretű anyagok tisztasága csak az elektródokat alkotó anyagok, és a vívőgáz szennyezettségtől függ. Ezt valósítjuk meg a szikrakisüléses nanorészecske generátorokban (SDG) [39]. Az SDG-kben mikroszekundumos élettartamú szikrákat keltünk két elektród között egy ellenőrzött inert gázzal kitöltött környezetben, mely folyamat során az elektródok felszínének eróziója következik be. Szigetelt, szivárgásmentes generátorkamrákat és tiszta hordozógázt alkalmazva kivételesen tiszta részecskéket kapunk az SDG-kben [40], [41]. Továbbá különböző elektródanyagok vagy ötvözt elektródok alkalmazásával az anyag hatékonyan keverhető atomi skálán, ami lehetővé teszi különleges nanoanyagok előállítását, amelyek például makroszkopikusan nem keveredőek és amelyek vizsgálata disszertációim szerves részét képezik [42], [43]. A szikra alapú NR szintézisnek azon potenciálja is megvan, hogy a termelési rátáját ipari szintre is fel lehet skálázni, ami tovább növeli az érdeklődést a technika iránt [41], [44]. A szikrakisüléses NR generálás koncepcióját és fő tulajdonságait és az NR képződés folyamatát részletesen bemutatom a *4. Nanorészecskék keltése és tulajdonságaik kontrollálása* fejezetben.

3. Szikragenerátorokról (SDG) általában

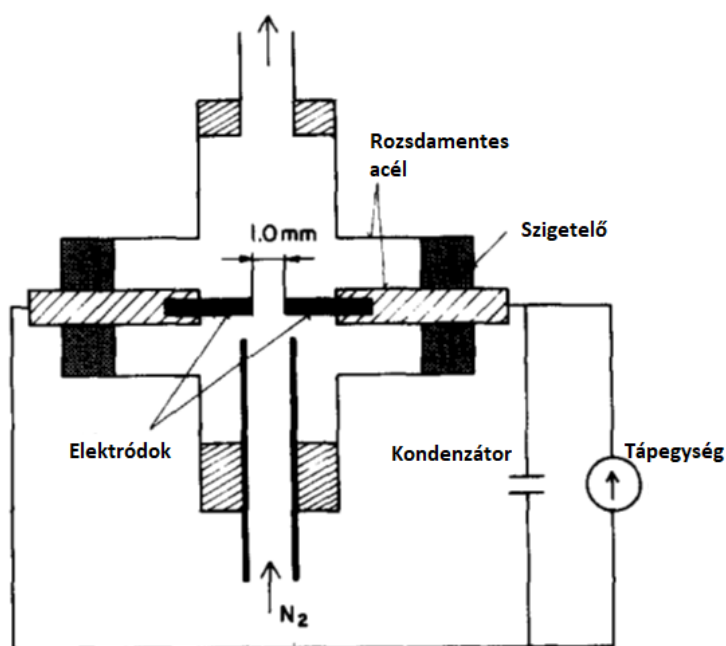
Ebben a fejezetben bemutatom a szakirodalomban fellelhető szikrakisüléses nanorészecske generátorok (SDG – spark discharge nanoparticle generator) típusait elektród elrendezés és vivőgáz áramlásgeometriák szerint és tárgyalom az általános elektromos jellemzőket.

A szikraplazmákat már az 1950-es évek óta átfogóan kutatták [45], [46], viszont csak a 80-as évek elején észlelték először, hogy a szikrakisülések során az elektródok felszínéről erodált anyagból néhány tíz nanométeres részecskék keletkeznek [47]. Ennek a felfedezésnek a hatására alkotta meg Schwyn, Garwin és Schmidt-Ott az első dedikáltan nanorészecskék előállítására tervezett és épített szikrakisüléses részecskegenerátort [39]. Azóta bebizonyosodott, hogy a megoldásuk környezetbarát, kis energiaigényű, jó kihozattal rendelkező részecskegenerálási technológiához [42], [48].

3.1. SDG-k szerkezeti kialakítása

Az SDG alapelve nagyon egyszerű: egy zárt rendszerben vivőgázzal öblítjük az elektródák környezetét és a szikrakisülések során leváló anyagfelhőkből növekedő részecskéket a vivőgázzal eltávolítjuk a kamrából. Az nanoaeroszol elvezetése után a keletkezett részecskéket számos módon tudjuk karakterizálni és gyűjteni szubsztrátokon vagy folyadékfázisban a felhasználás/alkalmazás módjától függően [49], [50].

A generátor két fő egységre tagolható, bármilyen elektród elrendezést és áramlási geometriát alkalmazunk: az egyik a zárt gáztömör részecskegenerálási kamra (általában vákuumkamra), ahol a szikrakisülési folyamatok lejátszódnak és a részecskék keletkezése megy végbe. A másik fő rész a kamrán kívül elhelyezkedő, de hozzá kapcsolódó elektromos kisülési kör, melyet a *3.3-as Elektromos tulajdonságok* alfejezetben mutatok be részletesen. Mindkét részegység – és így maga az SDG is – technológiai megvalósítása meglehetősen egyszerű, bármilyen más fizikai vagy kémiai nanorészecske generálási eljáráshoz viszonyítva [51], [52], [53]. Az első Schwyn és Schmidtt-Ott által épített 1988-as generátor sematikus rajza az **3.1 ábrán** látható.



3.1. ábra. SGD sematikus rajza (magyarosítva) [39].

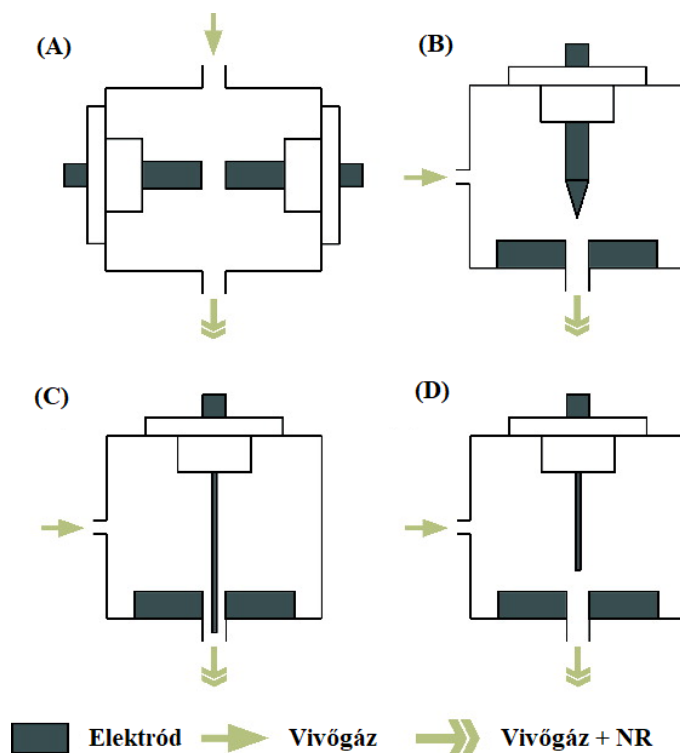
Ebben a konkrét esetben a két elektród horizontális elrendezésben van a kamrában, egymással szemben. A köztük lévő távolság – a szikraköz – 1,0 mm, de azt általában 0,5 - néhány mm távolság között szokás megválasztani. Az elektródok kiindulási alapanyagként funkcionálnak a részecskekeletkezés során, vagyis a keletkező részecskék tisztaságát az elektródok és a vivőgáz tisztasága határozza meg [42]. Az SGD technológia sokoldalú, segítségével szinte bármilyen vezető anyag, vagy vezető anyaggal szennyezett, esetleg félvezető anyag is diszpergálható, vagyis nagyon sokféle anyagú részecske előállítására van lehetőség egyazon rendszerben [40]. Lehetőség van többkomponensű részecskék előállítására különböző anyagú, ötvözet vagy kompozit elektródák felhasználásával. Bizonyított, hogy a technika lehetőséget biztosít ötvözet nanorészecskék létrehozására is makroszkopikusan nem elegyedő anyagokból készült elektródok használatával [54].

A gáztömör kamra, általában atmoszférikus nyomás körüli tartományra van méretezve. A benne helyet foglaló elektródok elrendezése számos módon és geometriában történhet, ahogy a későbbiekben részletezni fogom. Egy dolog azonban minden esetben közös, az elektródok a kamra fém részeitől szigetelő elemekkel vannak szeparálva, elkerülendő az esetleges áthúzásokat, rövidzárat.

3.2. Elektródgeometriák

Az egyes kutatócsoportok jellemzően négy elterjedt elektródgeometria közül választanak, mikor kialakítják rendszereiket. Minden geometriának megvannak a sajátos tulajdonságai, előnyei mind műszaki, mind a részecskekeletkezés, vagy termelési szempontokból.

Az általunk is használt **rúd-rúd (rod-to-rod)** elektród elrendezés talán a legegyszerűbb (angolszász nyelvterületen rod-to rod szikragenerátor (RR SDG) néven hivatkozott) típus, mely a **3.2. ábra a)** paneljén látható. Ennek lényege, hogy a két elektród hengeres kialakítású, esetlegesen a hegyek lekerekítettek, vagy csúcsosak és a kamrában általában horizontálisan egymással szemben foglalnak helyet, egymástól néhány mm távolságra. Az RR-SDG-k paramétereinek (szikraismétlési frekvencia, vivőgáz áramlási sebessége, elektródtávolság) a keletkező részecskékre gyakorolt hatása alaposan kutatott terület [40], [42], [43], [55], [56], [57], [58]. Ez az elrendezés azért is terjedt el mert műszakilag egyszerű felépítésű, könnyen lehet kontrollálni a szikraköz méretét és az elektródák cseréje sem igényel komoly időráfordítást és szervízbeavatkozást. Mondhatni, hogy mind tudományos, mind ipari környezethez műszakilag az egyik legjobban optimalizálható elrendezésről beszélünk.



3.2. ábra. Különböző SDG típusok: rod-to-rod (RR-SDG) elektródgeometria (a); pin-to-plate (PP-SDG) elektródgeometria (b); wire-in-hole (WH-SDG) elektródgeometria (c) és wire-to-plate (WP-SDG) elektródgeometria (d) [55].

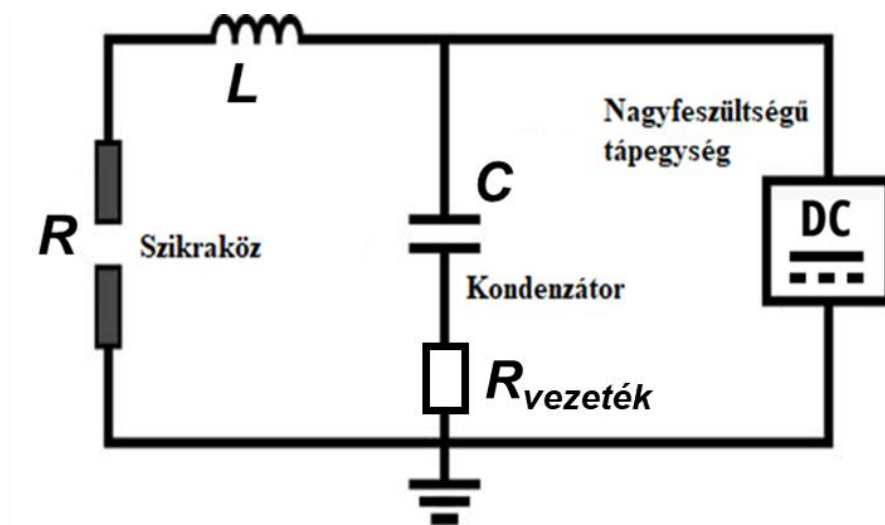
Viszont az RR-SDG-k általában nem képesek stabilan nagy koncentrációban 10 nm-es, kevésbé aggregált részecskéket generálni a kamrában fellépő részecskeképződési folyamatok miatt. Ennek kiküszöbölése végett 2012-ben K. Han és munkatársai egy a 70-80-as években kifejlesztett és uniform kisülések létrehozására használt technikához nyúltak, ami egy **tű-lemez elektród típusú (angolul: pin-to-plate, PP-SDG)** elrendezésen alapszik (**3.2. ábra b)**) [59], [60], [61]. A kialakítás lényege, hogy az aszimmetrikus elektródái egy éles tűből és egy azzal szemben elhelyezett lyukkal ellátott lemezből állnak, melyben a keletkező részecskék sokkal gyorsabban áramolnak és ezáltal mérséklődnek a részecskenövekedési folyamatok [55], [62]. Ehhez nagyon hasonló **huzal-lemez (angolul: wire-to-plate, WP-SDG)** típus, melynek lényegi különbsége, hogy tű helyett egy huzal van szembe helyezve a másik elektróddal (**3.2. ábra d)**). Továbbá a PP/WP-SDG-k könnyen skálázhatók több tű vagy huzal elektród és a síklemezes földelőelektródában lévő megfelelő kimeneti nyílások alkalmazásával [63]. Mindezen előnyök ellenére PP-SDG-k által előállított részecskék mérete és számkoncentrációja változik az tűelektród kopása során, amit a tűelektród görbületi sugarának növekedése, valamint a tű-lemez távolság folyamatos változása okoz. Ezen hátrányos effektus a WP-SDG-ket is érinti, hiszen a huzal folyamatosan távolodik a síklemeztől.

Az előbb leírt problémák kezelésére – miszerint egy több órás, esetleg napos szintézis során a kívánt részecskeméret és koncentráció időben állandó legyen, miközben kis és nem agglomerált nanorészecskéket állítanak elő nagy koncentrációban, S. Chae és munkatársai egy új típusú SDG-t terveztek, amelyben pozitív elektródként fémhuzalt és lyukas földelt lemezt használnak. A vezetéket a lemezen lévő kimeneti nyílás közepén helyezték el. Az újonnan tervezett **huzal-lyukban (wire-in-hole, WH-SDG – 3.2. ábra c)** típusú szikrakisülés generátor segítségével 12 órán keresztül mérték a geometriai átlagos átmérőt (Geometric Mean - GM) és a részecskeszám-koncentrációt különböző vivógáz-áramlási sebességeknél. Tapasztalatuk szerint ezzel az elektród elrendezéssel sokkal jobb hatásokkal sikerült a keletkező részecskék paramétereit konstans tartani, mint a többi SDG típussal. Ezenkívül az új kialakítás sokoldalúságát különféle fémekkel, például rézzel (Cu) és palládiummal (Pd) demonstrálták [55].

3.3. Elektromos tulajdonságok

A tipikusan néhány ezer volt feszültségű szikrakisüléseket a kamrában egy rezgőkör segítségével hozzák létre, aminek részét képezi egy kondenzátor (C), bizonyos esetekben

kondenzátorbank és egy nagyfeszültségű egyenáramú tápegység is. Ezek együttese a töltőkör, amelyet párhuzamosan kapcsolunk az elektródák közötti szikraközzel (kisülési kör). A szikrakisülés egy alapvetően önszabályozó folyamat, abban az értelemben, hogy minden szikrakisülés egyedi körülmények között indul el, vagyis amikor a folyamatosan töltődő kondenzátor feszültsége, és így a szikraközben lévő potenciálkülönbség eléri az adott pillanatra jellemző átütési feszültséget. Ez a küszöbfeszültség többek között függ a gáz anyagi minőségétől, a szikraköz méretétől, az elektródok felszíni tulajdonságaitól. Az ionizálás a vezető csatorna (szikra csatorna) kialakulásával történik a két elektród között, amelyben a töltéshordozókat kezdetben az elektronok és az ionok alkotják a hordozógázban [64]. Általában egy SDG kisülési köre – melynek vázlatos rajza az **3.3 ábrán** látható – kis ellenállással és induktivitással jellemezhető (L és $R_{vezeték}$), melyek a kört felépítő alkatrészek elektromos jellemzőiből következnek, valós tekercs példának okáért nincs a rendszerbe építve. Mindez nagy áramerősségű, mikroszekundumos élettartamú, oszcilláló kisüléseket eredményez, amelyben a feszültség és áramgörbék szinuszos amplitúdója exponenciálisan csillapodik, időben változó polaritás mellett [65].



3.3. ábra. SDG-k tipikus elektromos köre (saját ábra) [64].

Az elektromos kör ilyen típusú leírása adja a legjobb elméleti közelítését egy szikrakisülésnek, melyet szokás kvázi-semleges plazma egyenértékű áramkörnek (angolul: quasi-neutral plasma equivalent circuit) is nevezni [66]. Az elmélet a plazma tulajdonságait is figyelembe veszi a számolások során, időfüggő paraméterekként kezeli a szikraellenállást (R), az induktivitást (L)

és a kondenzátor kapacitását (C). A szikra elméleti ellenállása a következő összefüggéssel közelíthető:

$$R_{szikra}(t) = \frac{d}{A(t)} \cdot \frac{\pi \cdot q^2 \cdot \sqrt{m_e} \cdot \ln \Gamma(t)}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot (k_B \cdot T_e(t))^2}, \quad (3.3.1)$$

ahol d a szikraköz mérete, $A(t)$ a plazmacsatorna átmérője, q az elemi töltés, m_e az elektron tömege, k_B a Boltzmann-állandó, T_e a plazmahőmérséklet, míg $\Gamma(t)$ -t a következő egyenlet definiálja:

$$\Gamma(t) = \frac{(k_B \cdot T_e(t))^{\frac{3}{2}}}{4 \cdot q^3 \cdot \sqrt{\pi \cdot n_e(t)}}, \quad (3.3.2)$$

ahol n_e az elektronkoncentráció [66], [67], [68], [69].

Az 3.3.1-es és 3.3.2-es egyenletek vizsgálatából kiderül, hogy több paraméter kísérleti úton történő meghatározása közel lehetetlen (ilyen például az $A(t)$, T_e , n_e), ezért az elektromos kör oszcilláló leírását konstans szikraplasma ellenállással közelítjük SDG-kben [40], [48], [64], [70]. Ilyen esetben a szikra áram és feszültség jelalakjai egy exponenciálisan csillapodó szinuszos oszcilláló. A probléma analitikus megoldása megadható a Kirchoff II. törvény RLC körre felírt másodrendű differenciálegyenletének megoldásával [71], [72]. Ilyenkor az áram jelalakja leírható a következő 3.3.3-as egyenlettel:

$$I(t) = \frac{V_0}{\frac{2 \cdot \alpha}{\omega_0 \cdot C}} \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \cdot e^{-\omega_0 \cdot \alpha \cdot t} \cdot 2 \cdot \sin[\omega_0 \cdot \alpha \cdot \sqrt{1 - \alpha^2}], \quad (3.3.3)$$

ahol α a csillapítási tényező, melyet a következő 3.3.4-es egyenlettel definiálunk:

$$\alpha = \frac{R_{teljes}}{2} \cdot \sqrt{\frac{C}{L}}, \quad (3.3.4)$$

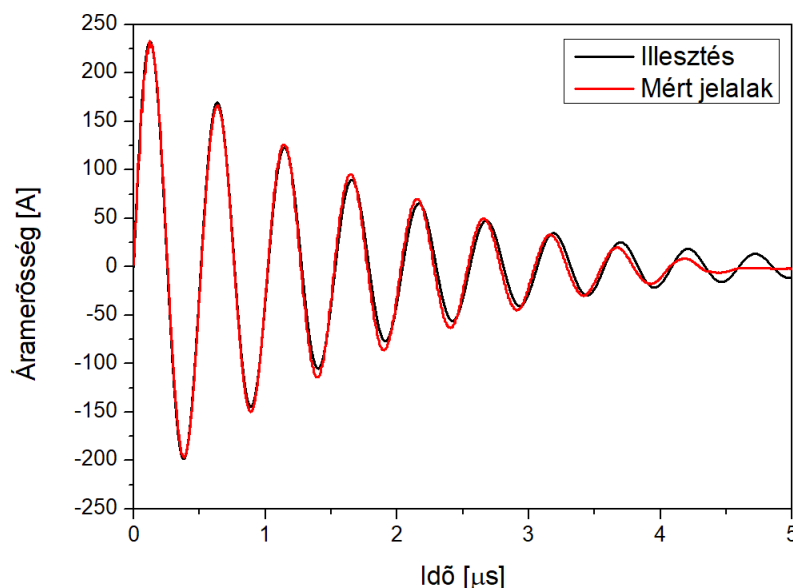
míg ω_0 -át – az oszcillációs frekvenciát – az 3.3.5-ös egyenlet alapján számoljuk:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{L}}. \quad (3.3.5)$$

A 3.3.3, 3.3.4 és 3.3.5-ös egyenletekben R_{teljes} a kisülési kör teljes ohmos ellenállást (ami a szikra R ellenállásából és a vezetékek $R_{vezeték}$ ellenállásából tevődik össze), míg L a teljes induktivitást, C a kondenzátor kapacitását, V_0 a kondenzátorban tárolt feszültséget jelöli, míg az időt t -vel jelöljük.

Az szikra oszcilloszkóppal mért áramának jellemzéséhez ezen egyenletek használhatók. Ha ezen egyenletek alapján illesztjük a mérési eredményeket, akkor az α csillapítási tényező és ω_0 oszcillációs frekvencia értékére következtetni tudunk az illesztési paraméterekből.

Az általam is elkészített algoritmus segítségével elvégzett illesztés eredménye a következő **3.4 ábrán** látható. Amint az megfigyelhető az eredményen, a csillapodó jel első 4 μs -át megfelelően közelíti a modell, de a jel 4 μs utáni tartományán eltérés tapasztalható a mérés során rögzített értékektől. Viszont a modell kevésbé érzékeny ezen erősen csillapított szakaszon tapasztalható eltérésekre.



3.4. ábra. Szikra áramjelének alakja és a kísérleti eredmény modellel történő illesztése (Au-Au elektródok, Ar vivőgáz, 2,0 mm szikraköz, 100 Hz szikraismétlési frekvencia, 5 slm tömegáram).

3.4. SDG-k kereskedelmi forgalomban

Az első kereskedelmi forgalomban kapható GFG1000-es modellszámú SDG-t a németországi Karlsruhéban található PALAS GmbH. aeroszoltechnikai megoldásokkal foglalkozó vállalat fejlesztette ki az 1980-as évek végén [73], melyet a későbbiekben a sokkal modernebb DNP digital 2000 és 3000 modellek követtek. Ezeket a generátorokat dedikáltan koromaeroszol előállítására tervezték, hogy segítségükkel gépjárművek károsanyagkibocsátást tudják szimulálni [56], [73]. Az ezen generátorok által előállított aggregált részecskék a 20 nm-nél nagyobb mérettartományba esnek, a méret pedig szabályozható a vivőgáz és a szikrafrekvencia szabályozásával [74]. A cég újgenerációs generátorai folyamatos működés mellett képesek akár 9-25 mg/h kitermeléssel szén nanorészecskéket előállítani[75].

A másik cég, ami szikragenerátorokat fejleszt és forgalmaz, a VSPARTICLE, melyet Andreas Schmidt-Ott és munkatársai alapítottak 2014-ben és nemsokkal később piacra is léptek a VSP-

G1 modellszámú SDG-vel, mely a PALAS GmbH. termékeivel szemben számos anyagi minőségű elektród vezető/félvezető elektródával képes üzemelni és részecskéket létrehozni. A generátor előnyeit jól mutatja, hogy meghatározott mérettartományon konstans módon képes óránként előállítani például 3 mg aranyat (Au), vagy 20 mg szenet (C), de egyes jól kopó fémek esetén a 100 mg/h is elérhető [76], [77]. A következő **1. táblázatban** listázom a kereskedelemben kapható legelterjedtebb két SDG legfontosabb tulajdonságait.

Gyártó és modell	PALAS GmbH DNP digital 3000 [75]	VSPARTICLE VSP-G1 [77]
Részecske mérettartomány	20-300 nm	1-20 nm
Alkalmazható elektródanyagok	C, Cu, Ag, Au és egyéb fémek	Bármely vezető/félvezető elem
Maximális NR kihozatal	≤ 25 mg/h (szén)	≤ 100 mg/h (anyagfüggő)
Gáz áramlási sebessége	0-50 l/min	1-25 l/min
Alkalmazható gázok	N ₂ , Ar	N ₂ , Ar (opcionálisan O ₂ , H ₂)

1. táblázat. Kereskedelmi forgalomban kapható szikragenerátorok tulajdonságai.

Az összehasonlítás alapján látható, hogy a PALAS GmbH eszköze nagyobb szabadságot biztosít a mérettartomány és a gázáram tekintetében, de más területeken – mint alkalmazható elektródanyagok, vagy maximális kihozatal és alkalmazható gáztípusok – alul teljesít. Természetesen mindkettő eszköznek megvannak a felhasználási területei. Amíg a DNP digital 3000-es inkább környezeti aeroszolok szimulálásra lett fejlesztve, addig a VSPARTICLE terméke akár alapkutatási kísérletekhez is jó alapot kínálhat. Mindkét eszközről elmondható, hogy eljutottak oda a fejlődésük során, hogy automatizáltan, külső beavatkozás nélkül képesek akár egy termelési cikluson keresztül működni, minimális külső beavatkozásra van szükségük és a karbantartási folyamatok sem igényelnek komoly műszaki előképzettséget, szóval a szikra ablációs technika ezen formája mondhatni, már megérett az ipari bevezetésre. Ezeket a generátorokat általában környezeti kutatásoknál használják. Az atmoszférikus tanulmányokhoz

az SDG-k segítségével korom részecskéket generálnak modellezvén az egyes ipari/közüti szereplők légszennyezését [78]. Az eljárás sikeressége jól tükröződik abban, hogy az SDG-kben előállított korom NR-ek széles körben elfogadottak referenciárészecskéként az ilyen jellegű kutatásokban.

4. Nanorészecskék keltése és tulajdonságaik kontrollálása

4.1. Elektród erózió szikra abláció során

Az szikra abláció révén bekövetkező részecskekeletkezés számos aspektusa a mai napig nem tisztázott, de komoly erőfeszítéseket tesznek a téma kutatói, hogy minél pontosabb képet adjanak a részecskeképződés mechanizmusát illetően [79], [80]. A folyamat legkevésbé ismert része a plazma élettartama során lejátszódó anyagerózió, mely a részecskeképződés kezdeti lépése, ezért is használják az elektróderózió, vagy elektród abláció kifejezéseket [42]. Sajnálatos módon nem található a szikra ablációs irodalomban olyan tanulmány, mely egy modellel kezelné a folyamatot megfelelően. Az eróziós folyamat során az elektródok felszínén ún. „forrópontok” (hot spots) alakulnak ki, ahol a szikraplazma ioncsatornája kölcsönhatásba lép az elektróddal és ezekben a pontokban hevül fel az elektród anyaga olyan mértékig, hogy az így eltávozó anyag gőzfázisba lép és közvetlen környezetében extrém magas túltelítettséget eredményez [40], [42], [52], [81]. A kezdeti anyaggőz képződésre három elképzelés is létezik, amelyek akár együttesen is hozzájárulhatnak az ablációt, ezek a „lökéshullám robbanás”, elektronkondenzáció és a kationos bombázás/katódbombázás [76], amelyeket az alábbiakban részletesebben is tárgyalok.

4.1.1. Lökéshullám robbanás

A lökéshullám robbanás jelensége azon alapul, hogy a szikra létrejöttét egy lökéshullám (keletkezése) kíséri/követi, amely segíti az elektródfelszínből elpárolgott anyagfelhőből a NR-ék keletkezését a szikraközben [82]. A lökéshullám sugara (r_{lh}) egybeesik a plazmacsatorna sugarával addig az időpillanatig, amíg a hullám átlép a szabad tágulás rezsimébe [83]. Ez a karakterisztikus idő kb. kétszerese az első kisülési áramcsúcs idejének. A lökéshullám sebességéből és gyorsulásából arra a következtetésre jutottak, hogy az eddig elvégzett ablációs kísérletek nem mutatnak statisztikai korrelációt az ezen modellből származó várakozásokkal. Ezáltal az a feltételezés, hogy ez egy másodlagos jelenség lehet, ha az eróziót vizsgáljuk

SDG-kben [84]. Már jóval a szikrák NR termelésre való felhasználásnak kutatása előtt megfigyeltek egy „parazitajelenséget”, melyet az angolszász irodalomban „splashing” néven hivatkoznak. A jelenséget, talán a fröccsenés névvel lehetne leginkább illetni [42], [85]. Ez a mechanizmus nagy részecskéket, akár mikronos nagyságrendbe esőket is képes eredményezni, amelyek nem vesznek részt a gőzképzésben és ez a hatás jól leírható a most tárgyalt lökéshullám robbantás jelenségével [86].

4.1.2. Elektronkondenzáció

Az elektródák párolgása SDG-kben magyarázható az elektronkondenzációként ismert energiáttranszfer jelenséggel is. Amikor egy elektron kiválik a katódból, akkor a potenciális energiája olyan mértékben megnövekszik az ionsatorna elektromos terének hatására, hogy folyamatosan gyorsulva a szikraközben az anód irányába halad. Az elektron elérve az anódot, energiájának döntő része hő formájában jelenik meg az anód felszínén, mely annak melegedése miatt intenzíven párolog [84]. Ha a szikra ablációs folyamat során jelentős anód elektród erózió tapasztalható, akkor az elektródkondenzáció jelensége tekinthető a domináns folyamatnak, ami hozzájárulást ad a tapasztalható tömegfogyáshoz.

4.1.3. Katódbombázás

A harmadik eróziót eredményező folyamat az úgynevezett katódbombázás jelensége, amely során a szikra begyújtását követően az szikraközben lévő gáz atomok/molekulák lesznek kezdetben a plazmaalkotók. A plazma halmazállapot kialakulása során ezen részecskék ionizálódnak (az atomok elvesztik elektronjaik egy részét, a molekulák felhasadnak és szintén ionizálódnak), mely során kationok keletkeznek. Az elektromos térerősség pedig ezeket a kationokat gyorsítani fogja, mégpedig a pillanatnyilag negatív potenciálú katód elektród irányába. A gáz ionjainak relatíve nagy tömege és sebessége, nagy mozgási energiát fog eredményezni, mely energia a katód felszínének hő formájában fog átadódni az ütközések során [87]. A katód által elnyelt teljesítményfluxust a következőképpen határozhatjuk meg:

$$P_{-}(t) = V_{s-}(t) \cdot I_{i-}(t) - \frac{\Phi}{q} \cdot I_{e-}(t), \quad (4.1.3.1)$$

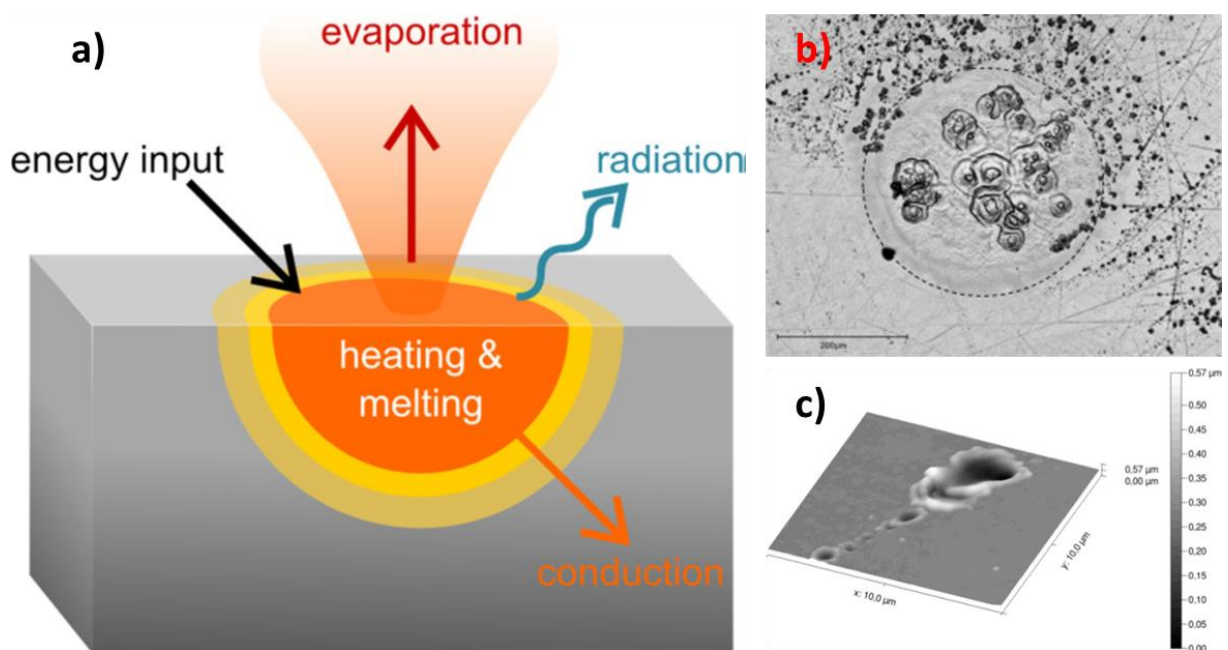
ahol $P_{-}(t)$ a katód által elnyelt teljesítményfluxus, V_{s-} a katódrégió feszültsége (cathode sheath voltage), I_{i-} és I_{e-} az ionos és elektromos áram. A kifejezés második része az elektronemisszió okozta hűlést hivatott reprezentálni, ahol Φ az elektród anyagának munkapontja (az a minimális

energia, ami egy elektron leválasztásához szükséges), q pedig az elemi töltés. Az így elnyelt teljesítmény legnagyobb része az elektród felszínének párologtatására fordítódik [88]. Ez az elmélet egybevág a megfigyelésekkel, tipikus kísérleti körülmények között az az elektród ablálódik jobban, amelyik kezdetben katódként van csatlakoztatva. Viszont fontos kiemelni, hogy az előbb említett elektronkondenzáció is képes szignifikáns módon befolyásolni az ablációt főleg, ha elfogadjuk az anóderózió jelenségét is, melynek feltételezése az *Eredmények* fejezetben bemutatott modellem egyik alapját képezi [84]. Összegezve elmondható, hogy a három folyamat együttesen felel az erózióért SDG-kben. Elmondható, hogy a lökéshullám robbanás jelensége egy másodlagos folyamatnak tekinthető és a fröccsenésért felelős, az elektronkondenzáció pedig az anóderóziót segíti elő. Ezáltal elmondható, hogy a szikra abláció során tapasztalható domináns katóderóziós folyamatokért a katódbombázás mechanizmus a felelős. Összegezve elmondható, hogy a domináns katódbombázás és a elektronkondenzáció energiája az elektród felszínén hőenergia formájában jelenik meg és a felszín párologtatásához vezet.

4.2. Elektród erózió energiamérlege

Bizonyítást nyert, hogy az elektródák kísérletileg meghatározott tömegvesztessége jól leírható egy párolgáson alapuló modell segítségével [89]. Ez alapján úgy tűnik, hogy az anyag párologtatása lehet a domináns mechanizmus, az előző fejezetben tárgyalt katódbombázás és elektronkondenzáció eredményeképp. Az elektród anyagának elpárologtatását az SDG-ben egy félempirikus modellel kezelhetjük, amely egyetlen apró forrópont létezését követeli meg („hot-spot”), amit a szikraplazma ioncsatornájának az elektród felszínével való kölcsönhatása hoz létre [40], [42], [52], [81].

Természetesen ez a modell, miszerint egyetlen ilyen apró folt keletkezne, téves. NaMiLab kutatócsoportunk bizonyította, hogy egy elektród felszínén egyetlen szikra hatására is több száz ilyen apró hot-spot által okozott kráter keletkezik, ami azzal magyarázható, hogy az ioncsatorna az elektród közelében felhasad és a plazmán keresztülhaladó néhány száz amper erősségű áram ezeken a csatornákon keresztül adódik át az elektródok felszínére, létrehozva az erózió során a kráterszerű képződményeket, amiket a **4.1. ábra b)** és **c)** panelje is mutat [85].



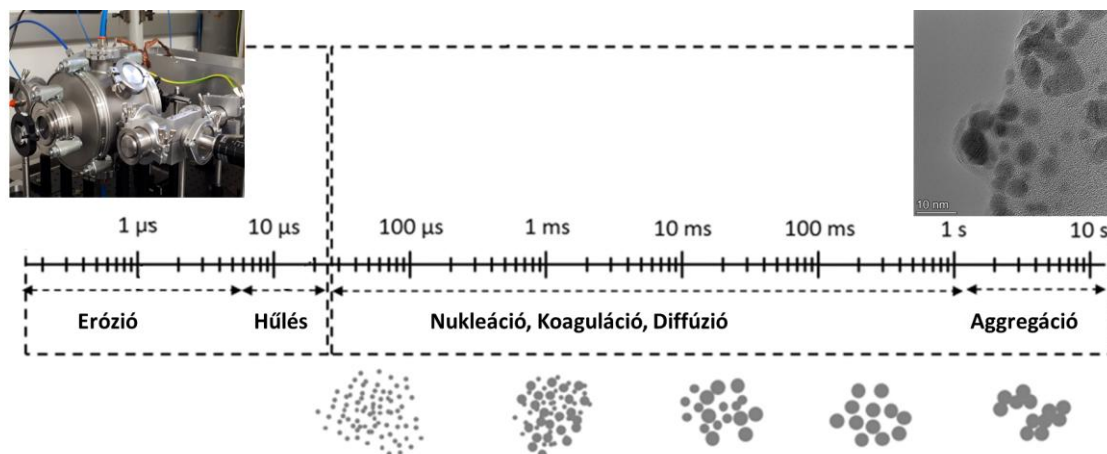
4.1. ábra. Tömbi elektród energetikai folyamatainak és párolgásának illusztrációja (a), elektród felszínének mikroszkópos felvétele néhány szikrakisülés után (b) és egy kráter izometrikus vizualizációja atomerőmikroszkóppal rögzített adatok alapján [81], [85].

Az energiamérleg alapján, ami figyelembe veszi az elektród felszínére a plazmacsatornán keresztül szállított energiát és a hővezetés, sugárzás általi energiavesztességet, kifejezhető az az energia, ami az elektródanyag elpárolgására fordítódik. Ily módon kiszámítható az erodált tömeg mértéke (**4.1. ábra**). Ez az energiamérleg adja a Jones-féle modell alapját, amely modellt az 5. Eróziós modellek fejezetben fejtek ki [90], [91].

4.3. Nanorészecskék képződése

Fontos megjegyezni, hogy a részecskék keletkezésének szempontjából az eróziós folyamatok csak a NR-ék képződési mechanizmusának legelső szakaszát jelentik, a későbbi részecskék kialakulása további folyamatok révén történik.

A **4.2 ábrán** látható a részecskekeletkezés egyes fázisait is bemutató idővonal. Látható, hogy az eddig tárgyalt eróziós folyamatok mindössze a teljes részecskeképződési idő nagyon kis részét, mindössze néhány μs -ot tesz ki [80].



4.2. ábra. A részecskekeletkezés folyamatának idővonala [79], [80].

Az eróziót követően az elektród anyagával telített plazmafelhő gyors hűlésnek indul 10^6 - 10^9 K/s-os hűlési sebességgel, miközben a vivő gázáram elszállítja a szikraközből az anyagfelhőt és eljutunk egy kritikus túltelítettségi fázishoz, ahol a magméret az atomi tartományba tolódik, mely során részecske-részecske ütközésekkel megkezdődik az NR-ék kialakulása, növekedése [80], [92], [93], [94]. Ezt a folyamatot szokás koagulációnak is nevezni [95]. A turbulens hígulás és a részecskék diffúziós veszteségei a generátor falán szintén befolyásolják az NR-ék fejlődését az NR képződés összes szakaszában.

A néhány nanométeres (jellemzően 5 nm-nél kisebb) NR-ék felülete nagytisztaságú gázban (ami a legtöbb SDG esetben teljesül) folyékony tulajdonságokat mutat ebben a korai NR képződési szakaszban [96], [97], [98]. Például arany NR-ék esetén ez a tulajdonság, még szobahőmérsékleten is megmarad [97]. A nukleáció után ezek a primer, néhány nanométeres részecskék koaguláció révén növekedésnek indulnak, melyet részecske-részecske ütközésekkel érnek el, így gömb alakú szinglet részecskéket eredményezve [40], [90]. A koaguláció csak addig tart, amíg a részecskék el nem érnek egy kritikus átmérőt [42]. Ez a folyamat hozzávetőleg néhány 100 ms alatt végbemegy, ahogy az az **4.2 ábrán** is látható [79], [80]. Egy adott anyagnál a kritikus átmérő a hőmérséklettől függ, így az elsődleges részecskék mérete szabályozható például a hordozó gáz hőmérsékletével [79].

Az ütköző NR-ék tehát teljesen egyesülnek, hogy nagyobb gömb alakú NR-ékké váljanak. Viszont amint a növekedő NR-ék átmérője meghalad egy kritikus méretet, a további részecskeütközések már nem gömb alakú struktúrát eredményeznek, hanem fraktálszerű agglomerátumokká állnak össze, ha a körülmények lehetővé teszik (különösen, ha az aeroszol hígítása nem eléggé nagy). Ezt a folyamatot hívjuk aggregációnak. Adott anyag esetében ez egy

kritikus hőmérséklettől függ, ezért a hordozógáz hőmérséklete befolyásolhatja az aggregációs folyamatokat [99], [100], [101], [102], [103], [104].

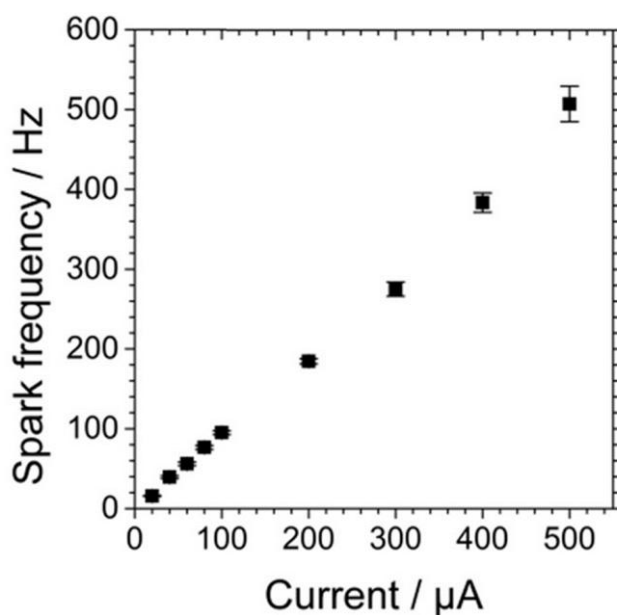
4.4. Nanorészecskék tulajdonságait befolyásoló paraméterek

A létrejövő részecskék tulajdonságai (pl. méret, ötvöződés, morfológia) az SDG paramétereivel (szikra ismétlési frekvencia, szikraenergia, vivőgáz áramlási sebessége) és utólagos manipulációval – mint például hőkezelés – befolyásolhatók [40], [42], [43], [54], [57], [58], [105], [106], [107].

Három ilyen fontos generátorparamétert szokás említeni, ezek a szikraismétlési frekvencia, a szikraenergia és a vivőgáz áramlási sebessége.

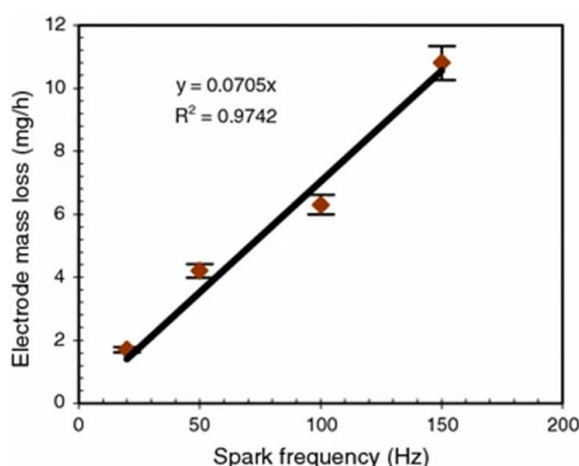
4.4.1. *Szikraismétlési frekvencia*

Az SDG-ben keletkező nanorészecskékre nagy hatást gyakorló paraméter a szikraismétlési frekvencia (SRR), mely az egyik legkönnyebben módosítható paraméter a tápegység töltőáramának változtatása révén, ahogy az a [40], [41]. Látható a **4.3 ábrán**, hogy lineáris kapcsolat áll fenn a töltőáram és a szikraismétlési frekvencia között.



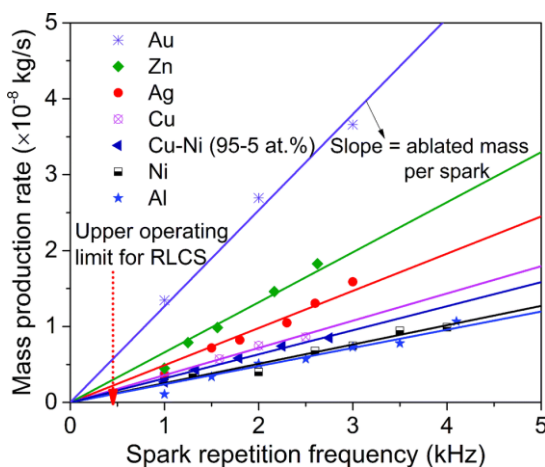
4.3. ábra. SDG szikraismétlési frekvenciája a tápegység töltőáramának függvényében [105].

Azt feltételezve, hogy az egyes szikrák egymástól függetlenül erodálják az elektródákat (mely nagyjából 10-15 kHz frekvenciáig helytálló), az eróziós sebesség várhatóan lineárisan függ a szikraismétlési frekvenciától [40]. Arany eróziója esetén – az általunk is alkalmazott néhány száz Hz-es SRR skálán – kísérletileg is igazolták ezt a hipotézist, ahogy azt a következő **4.4 ábra** mutatja.



4.4. ábra. Arany eróziós rátájának (Electrode mass loss) a szikraismétlési frekvenciától (Spark repetition frequency) való függése SDG kben [40].

Az ezt követő **4.5 ábrán** megfigyelhető, hogy ez a szabályszerűség – az SRR lineáris tartományon történő változás – számos más anyagi rendszer esetén bizonyított egy nagyságrenddel magasabb frekvenciatartományon is.



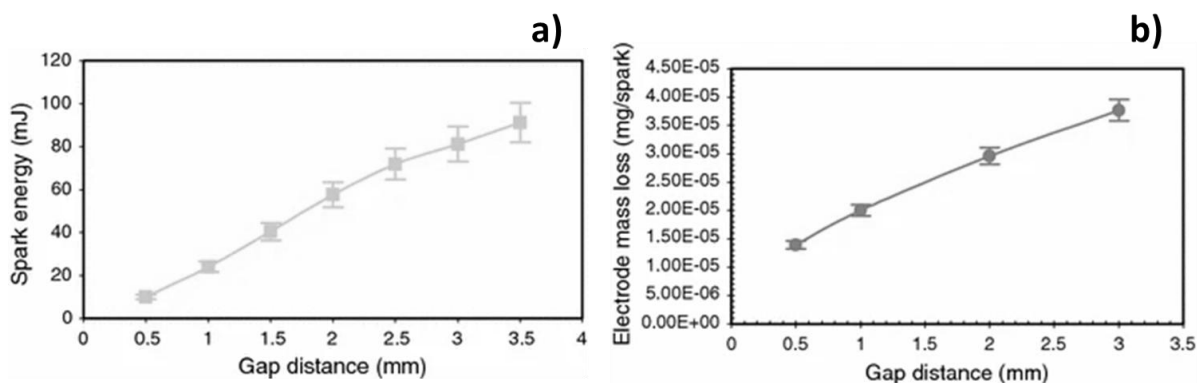
4.5. ábra. Egyes anyagok eróziós rátáinak (Mass production rate) szikraismétlési frekvenciától (Spark repetition frequency) való függése SDG kben [108].

Látható, hogy az egyes anyagok eróziója azonos frekvenciákon eltér. Az arany (Au) kivételesen magas eróziós rátával rendelkezik, sorban a cink (Zn) és az ezüst (Ag) követi, míg legkevésbé a nikkel (Ni) és az alumínium (Al) erodálódik [108]. Az anyagok ezen tulajdonsága magyarázható az előbb leírt energiamérleg segítségével, vagyis az anyagok különböző módon nyelik el a plazmából származó energiát, továbbá különböző mértékű a hővezetés és hőszugárzás okozta energiavesztességük is [40].

Az SRR csak bizonyos határig növelhető, miután a következő szikrák hatása már nem tekinthető függetlennek. Bár ezt a határt ezideig még nem érték el kísérletekben, még a jelenlegi, 20 kHz-es frekvenciával működő legmodernebb tápegységekkel sem [108]. Az látható, hogy az SRR hatással van az anyag eróziós sebességére, mivel az SRR meghatározza a szikrák számát időegység alatt, és így az erózió sebességét.

4.4.2. Szikraenergia

A második olyan paraméter, amivel kontrollálni lehet a részecskék tulajdonságait SDK-kben, az a szikraenergia, melyet két fő paraméter befolyásol, az egyik a kondenzátor kapacitása, ami csak műszaki beavatkozással változtatható, a másik paraméter pedig a szikraköz mérete [40], [42]. A **4.6 ábrán** látható, hogy a szikraköztől (gap distance) közel lineárisan függ a szikraenergia és így az egy szikrára jutó erózió is lineáris függvénye a szikraköznek.



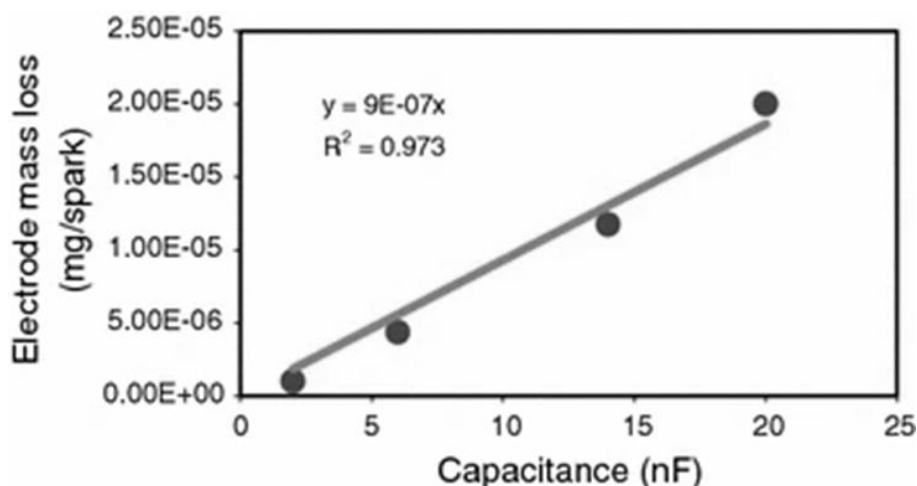
4.6. ábra. Szikraenergia (spark energy) függése a szikraköz méretétől (gap distance) (a) és az egy szikrára jutó elektróderózió (electrode mass loss) változása a szikraköz méretének függvényében (b) [40].

Mivel a szikraenergia formálisan megadható a kondenzátorban tárolt energia mértékével, így a következő egyenletet írhatjuk fel [40]:

$$E_{szikra} = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V_{átütési}^2, \quad (4.4.2.1)$$

ahol E_{szikra} a szikraenergia, C a kondenzátor kapacitása, $V_{átütési}$ az adott nyomáson és gázkörnyezetben tapasztalható átütési feszültség az elektródok között. Mivel az átütési feszültségre kisebb mértékben van csak ráhatásunk (mivel a gáz elemi minőségén és a nyomáson kívül az elektród fizikai jellemzői is meghatározzák), így a kondenzátor kapacitásának változtatásával szabályozhatjuk a szikraenergia mértékét.

Ahogy az a következő **4.7 ábrán** is látható, a kapacitás változtatása mellett lineárisan változik az egy szikra hatására bekövetkező erózió mértéke.



4.7. ábra A szikránkénti elektród erózió (electrode mass loss) a kondenzátor kapacitásának (capacitance) függvényében [40].

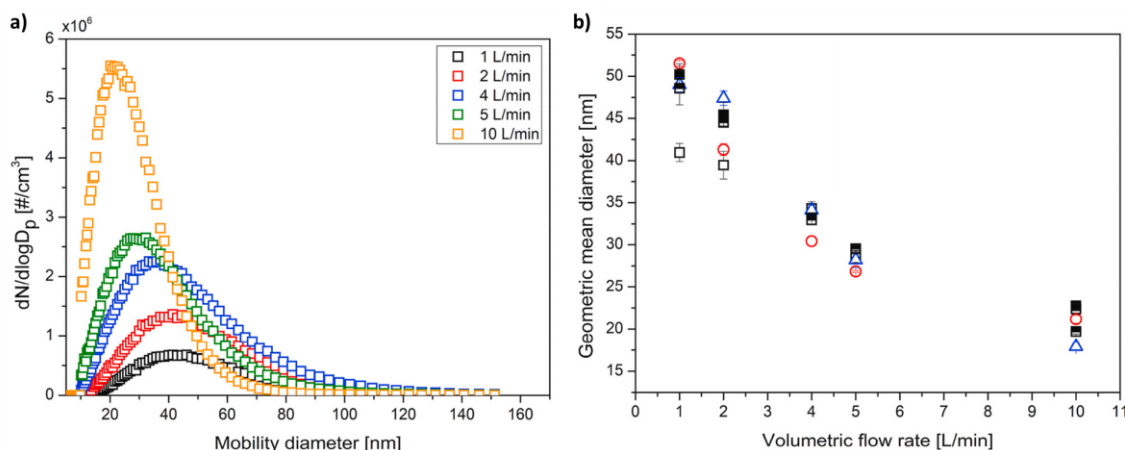
Elmondható, hogy a szikraenergia és a szikraismétlési frekvencia együttes változtatása révén befolyásolható az egyes anyagokból készült elektródok eróziós sebessége.

4.4.3. Vivőgáz áramlási sebessége vagy térfogatárama

Az erodált anyag forró atomi gőzfelhőt képez, amit a vivőgáz vagy "quenching" gázáramlás lehűt. Ez vezet el bennünket az SDG-kben a nanorészecskék képződésének harmadik jelentős folyamatparaméteréhez, a (quenching) vivőgáz áramlási sebességéhez vagy térfogatáramához.

A gázáramlás fontos szerepet játszik a részecskék képződési folyamatában, mivel meghatározza a gőz hűlési sebességét, így befolyásolja a részecskeméret növekedés mértékét is.

Amint az a következő **4.8. ábra** is látható, a részecskeeloszlás folyamatosan balra, a kisebb méretek felé tolódik, ahogy nő a vivőgáz áramlási sebessége és a teljes koncentráció is növekszik. A részecskeméret csökkenés és a koncentráció növekedés magyarázható azzal, hogy a vivőgáz térfogatáramának növelése elnyomja a koagulációs és aggregációs folyamatokat, ezáltal a részecskeméret növekedés lelassul. Ez a folyamat ahhoz vezet, hogy a primer részecskék nem olvadnak össze nagyobb gömbökké, így tapasztalhatunk magasabb koncentrációt alacsonyabb térfogatáramok esetén.

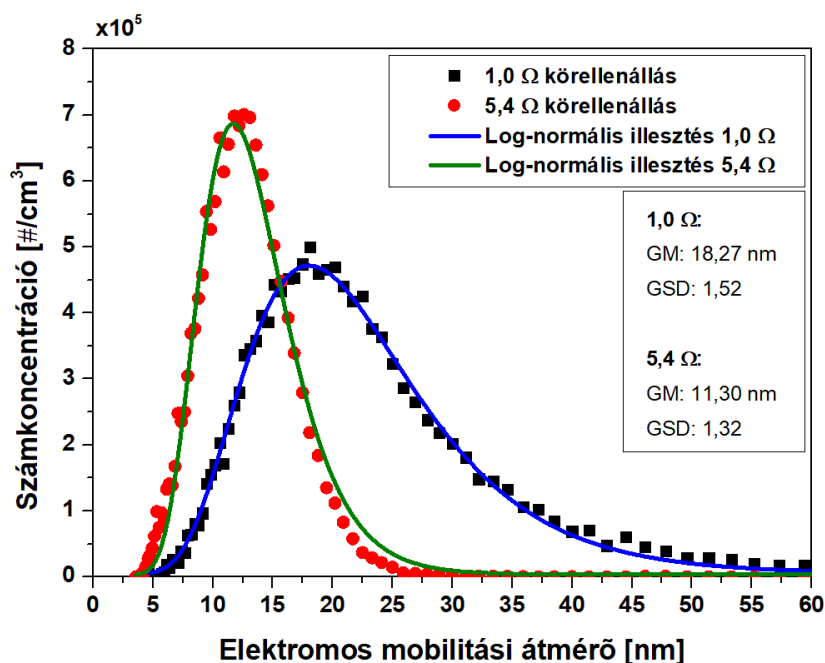


4.8. ábra. Keletkező NR-ék méreteloszlása különböző vivőgáz térfogatáramok mellett (a) és a részecskék geometriai átmérője a vivőgáz térfogatáramának a függvényében (b) [106].

Az SDG-k által előállított nanorészecskék általában log-normális méreteloszlással rendelkeznek, ahogy a **4.9. ábra** is mutatja. A tipikus méreteloszlás többek között móduszátmérővel vagy geometriai átlagátmérővel (GM – geometric mean diameter) jellemezhető. Aeroszoltudományban bevett a geometriai átlagátmérő használata, a módusszal szemben, mivel a módusz az eloszlás maximumát, vagyis a leggyakoribb méretet jelenti, viszont nem reprezentálja jól a teljes populációt, mert a nagyobb méretű, de kis számú részecskék nagy felületet és/vagy tömeget képviselnek. Továbbá a részecskék méretének geometriai szórása (GSD – geometric standard deviation) a részecskeméret polidiszperzitását írja le [109]. Az ábrán látható két kísérleti körülmények között mért nanorészecskék GSD-je 1,32 és 1,52. Az NR populációkat méreteloszlásuk alapján két nagy csoportba szokás rendezni, monodiszperz vagy polidiszperz méreteloszlásba [110], [111].

Monodiszperz nanorészecskék olyan nanorészecskék, amelyek mérete, alakja és tömege nagyon hasonló, tehát egy szűk méreteloszlást mutatnak. Ez azt jelenti, hogy a részecskék méretbeli szórása nagyon kicsi, ami egységes fizikai és kémiai tulajdonságokat eredményez. Monodiszperz nanorészecskéket gyakran használnak olyan alkalmazásokban, ahol a precíz méret és az egységes tulajdonságok kritikusak, például katalizátorokban, gyógyszerkiszállításban, és optikai eszközökben. Polidiszperz NR-ék ezzel szemben szélesebb méreteloszlással rendelkeznek, vagyis a részecskék mérete és alakja jelentős mértékben változik. Ez a tulajdonság befolyásolhatja a részecskék viselkedését és felhasználhatóságát, például a kolloid rendszerek stabilitását vagy a részecskék aggregációját. Polidiszperz rendszerek gyakrabban fordulnak elő természetes és ipari környezetekben és sok esetben kevésbé bonyolult vagy költséges előállítani őket, mint a monodiszperz változatokat [110], [111].

A két csoport között legegyszerűbben a GSD mértékével lehet különbséget tenni, a határ általában az 1,30-as. SDG-kben általában polidiszperz NP-aggregátumok keletkeznek [40], [51]. Elmondható, hogy nanorészecskék esetében a populáció 1,30-as GSD érték alatt tekinthető monodiszperznek, vagyis az SDG-vel előállított részecskék mérete és alakja meglehetősen egységes [109].



4.9. ábra. Au/Ag NR-ék SMPS-el mért méreteloszlásai különböző SDG körellenállások mellett log-normális illesztésekkel a [58] hivatkozás alapján.

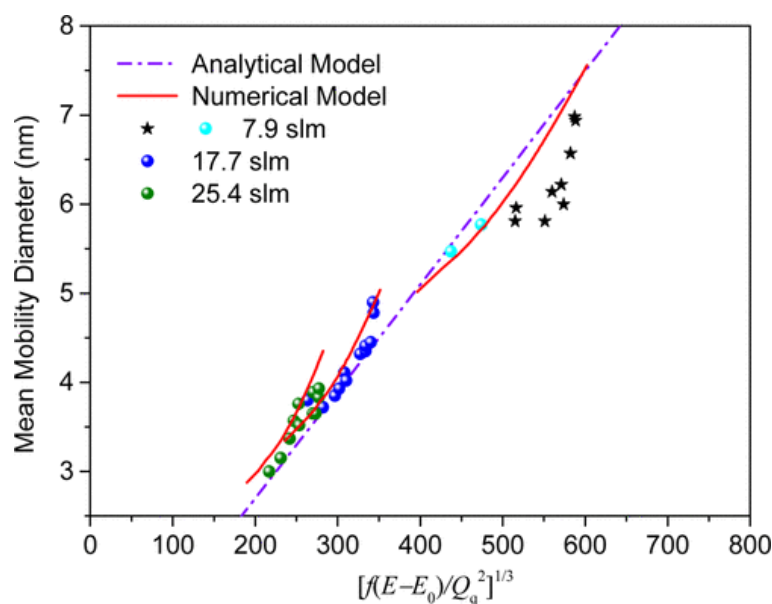
4.4.4. A három paraméter együttes hatása

Az SDG-k egyik legnagyobb előnye (pl. a technikai egyszerűség vagy a tiszta/oxidmentes fém NR-ék hatékony előállítása mellett), hogy ezen három fő paraméter – a szikraenergia, szikraismétlési frekvencia és vivőgáz áramlási sebesség – segítségével az elektródok eróziós sebessége vagyis az SDG termelési rátája és a generált NR-ek mérete kontrolálható kezdve az atomi csoportoktól/halmazoktól (atomic cluster), a néhány nanométer átmérőjű primer részecskéken át, egészen a kb. 100 nm-es aggregátumokig [53], [79], [112]. A **4.10 ábrán** látható, hogy ezen három paraméter variálása mellett szinte tökéletesen kontrollálható az SDG-kben keletkező primer NR-ek átlagos mobilitási átmérője. A grafikon vízszintes tengelyén a három paramétert (szikraenergia, szikraismétlési frekvencia és vivőgáz térfogatárama) összekapcsoló összefüggés jelenik meg:

$$\left(\frac{f \cdot (E - E_0)}{Q_q^2} \right)^{1/3}, \quad (4.4.4.1)$$

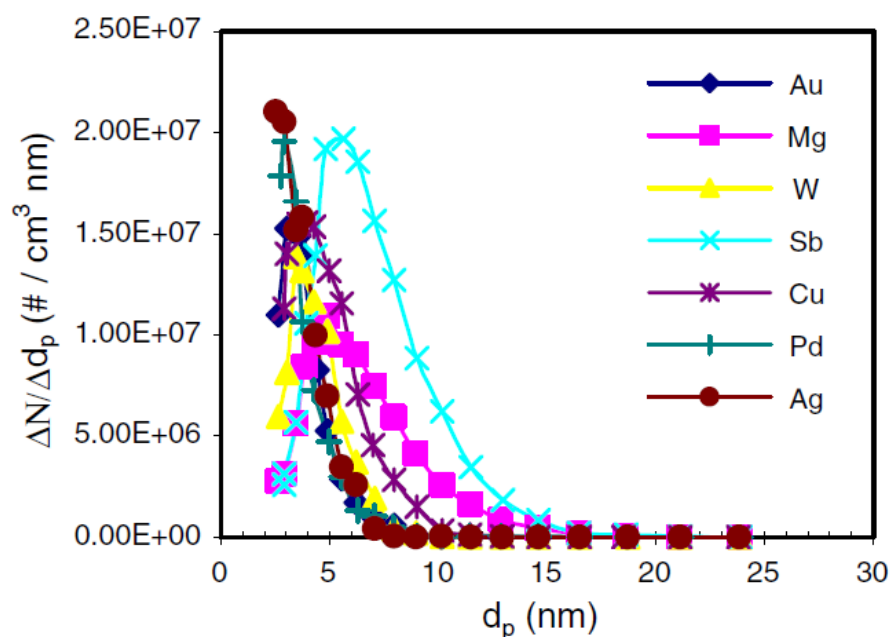
ahol f a szikraismétlési frekvencia, $(E - E_0)$ a szikraenergiát fejezi ki, Q_q pedig a vivőgáz térfogatáramát jelenti. Jicheng Feng és munkatársai cikkükben létrehoztak egy numerikus és egy analitikai modellt, mellyel jól leírható az SDG-k ezen három fő paraméterének változtatása mellett a keletkező NR-ék várható átmérője [79]. Az eredményeikből látszik, hogy míg az analitikus modelljük egy lineáris egyenest ír le, addig a numerikus modell sokkal jobban illeszkedik a mért értékek nemlineáris szakaszaihoz.

Viszont a teljes képhez hozzátartozik, hogy a három paraméter melletti méretkontrollt némileg árnyalja az eróziós folyamatok során tárgyalt parazita jelenség (splashing) vagyis a fröccsenés jelensége, mely során az eddig tárgyalt méretű részecskéknél sokkal nagyobb, akár mikronos méretű részecskék is kiszakadhatnak az elektród felszínéből [40], [107], [113]. Ezek a részecskék kompakt, gömb alakúak, az elektród felszínéről kilökődött olvadékcseppek megszilárdulásával jönnek létre. Bár ezek a részecskék a keletkezett részecskék össztömegének jelentős részét képezhetik, számuk elenyésző az előállított nanorészecskék számához képest, így nem befolyásolják jelentősen a mérhető méreteloszlásokat [40].



4.10. ábra. Az SDG-ben generált primer részecskeméretet előre jelző numerikus és analitikai modellek összevetése a mért adatokkal a három kontrolparamétert tartalmazó összefüggés függvényében [79].

Bár bizonyított, hogy kis gömb alakú szinglet nanorészecskéket elő lehet állítani SDG-kben [41], [79], viszont a technológiát inkább aggregátumok létrehozására használják, amelyek mérete a néhány tíz nanométeres tartományba esik [51], [53], [81], [114], [115]. A nanorészecskék aggregátumainak mérete jól szabályozható a szikraismétlési frekvencia segítségével, mivel minél több szikra keletkezik másodpercenként, annál több anyag erodálódik, ami növeli az aggregációt, kondenzációt és ennek eredményeként a méreteloszlás növekvő móduszt és nagyobb geometriai sztenderd deviációt fog mutatni [115]. Az erózió sebességének a képződő nanorészecskék méretére gyakorolt hatása nyilvánvaló, amikor különböző eróziós sebességgel rendelkező elektródanyagokat vizsgálunk. Ahogy azt a **4.11 ábrán** láthatjuk, a részecskék méreteloszlása azonos körülmények között erősen függ az elektródot alkotó anyag anyagi minőségétől [40], [51]. A **4.11 ábrán** bemutatott anyagoként vett méreteloszlások eltérése magyarázható az anyagok különböző eróziós sebességeivel, amelyek például Ag, Pd, és Au esetén 0,12 µg/perc, 1,68 µg/perc és 40,30 µg/percnek adódnak, ebben a konkrét esetben [40], [51].



4.11. ábra. Különböző anyagiminőségű nanorészecske aggregátumok méreteloszlása azonos körülmények között SDG-ben előállítva [39].

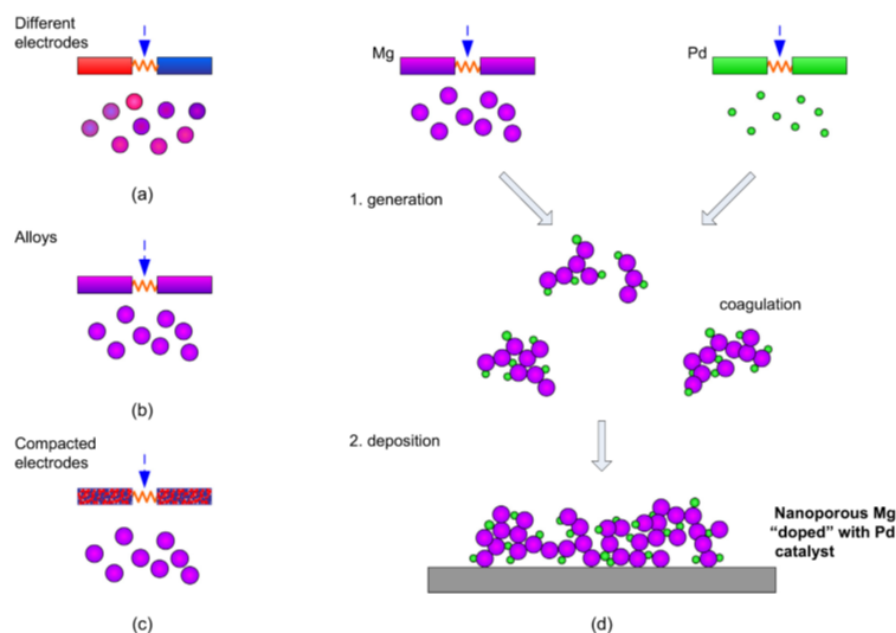
Az aggregáció visszaszorításának egyik módja a vivőgáz áramlási sebességének növelése [40]. Emellett az elektródgeometriáknak is hatása van az aggregáció mértékére. Például, a tű-lemez vagy huzal-lyuk elektródgeometriával (ld. 3.2 *Elektródgeometriák* fejezet) előállított nanorészecskék kevésbé hajlamosak aggregációra, mint a hagyományos rúd-rúd geometriában létrehozott részecskék, egyébként azonos körülmények között [55], [62]. Az aggregáció visszaszorítása az SDG-kben – legyen az a gáz áramlási sebesség vagy az elektródgeometria megválasztásának hatására – nincs hatással a képződött nanorészecskék elsődleges méretére, amely általában 10 nm alatt van szobahőmérsékleten [41]. Számos alkalmazásban kívánatos nagyobb átmérőjű, szűk méreteloszlású (monodiszperz), gömb alakú részecskék előállítása. Ezért az SDG-k nanoaeroszol kimenetét szokás további aeroszolfizikában alkalmazott műszerekhez kapcsolni, például csökemencéhez (a kiválasztott aggregátumokat csökemence segítségével magas hőmérsékleten in situ szinterelik kompakt, gömb alakú részecskékké), vagy elektrosztatikus porelválasztókhoz, méreteloszlás meghatározásához pedig differenciális mobilitás analízátorhoz (DMA – differential mobility analyzer). A DMA-k az elektromos mobilitás alapján méretválogatást végeznek [116].

4.5. Többkomponensű NR-ék előállítási módjai

Összetett, több anyagból/komponensből álló nanorészecskék létrehozása elvileg több módszerrel is lehetséges, amelyek sematikus szemléltetése a **4.12 ábrán** látható. Mindenekelőtt fontos megjegyezni, hogy a többkomponensből felépülő NR nem egyeztethető meg egy ötvözet NR-rel. Egy kétkomponensű nanorészecske (vagy heterogén nanorészecske) olyan nanoszerkezet, amely két különböző anyagból épül fel, de ez a két anyag fizikailag elkülönül egymástól egy részecskén belül. Ez a szeparálódás többféle formát ölthet, például mag-héj (core-shell) struktúrát, ahol az egyik anyag a részecske belső részét képezi, míg a másik az őt körülvevő héjat alkotja. Az ilyen struktúrákban a két komponens általában különböző kémiai és fizikai tulajdonságokkal rendelkezik, így lehetőséget biztosítanak a különböző anyagok előnyeinek együttes kihasználására [117]. Ezzel szemben az ötvözet nanorészecske egy homogén keverék, ahol a két (vagy több) komponens atomi szinten vegyül egymással. Az ilyen nanorészecskék egységes szerkezetűek, és a részecske egész térfogatában közel azonos anyagösszetétel található. Ezek az ötvözetek a résztvevő elemek keveredése révén új, jellemzően a kiindulási anyagokétól eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. Az ötvözet nanorészecskék előállításánál általában a résztvevő fémek közötti szilárd oldatot vagy intermetallikus vegyületeket hozzák létre [118], [119], [120].

A legegyszerűbb eset többkomponensű/ötvözet nanorészecskék létrehozására a **4.12. ábra a)** részén látható, mikor két különböző anyagi minőségű elektródot alkalmazunk. Ebben az esetben (hívjuk A és B anyagoknak), a keletkező nanorészecskék összetételében a tiszta A anyagtól a tiszta B anyagig szinte minden keverési arány megjelenik a keletkező részecskék között, de a képződési folyamat részeként lesz, egy domináns összetételi arány, amely érték körül a legtöbb részecske individuális összetételi aránya egy szűk (jellemzően néhány százalékos) hibahatáron belül megtalálható lesz és amely értékkel jellemezhető lesz a részecskesokaság átlagos összetétele. [42], [121].

Egy további egyszerű módszer lehet többkomponensű NR-k előállítására (**4.12. ábra b)**) ha a két kiválasztott elemnek létezik ötvözete, vagy legalább többfázisú keveréke és ebből készítünk elektródokat [42]. Ez a megközelítés lehetővé teszi, hogy nagyon pontos, néhány százalékos tartományon belül mozgó összetételi aránnyal rendelkező NR-ket hozzunk létre.



4.12. ábra. Ötvözet nanorészecskék létrehozására szolgáló különböző keverési módszerek [42].

Listánk harmadik lehetséges esetében (**4.12. ábra c)**) az A és B elemekből nem lehet ötvözetet kialakítani, akkor a két anyagból mikronos szemcseméretű port állítanak elő, majd ezeket – összekeverés után – szintereléssel tömörítik. Ez a fajta szinterezés lehetőséget ad nemvezető komponensek hozzáadására is, amennyiben a vezető komponensek elég nagy koncentrációban vannak jelen ahhoz, hogy folyamatos fázist képezzenek (perkoláció), amely aztán biztosítja az elektród megfelelő vezetőképességét [42].

Az utolsó lehetőség (**4.12. ábra d)**) esetén két egymástól független szikrakísüléssel generátor üzemel és mindkettő berendezés tiszta, elemi nanorészecskéket állít elő. Ezeket az NR-eket a generátorokból kivezetve az aeroszolfázisban történő keveredést követően egy közös hordozó felszínére juttatjuk és létrejön egy, a két anyagi minőségű nanorészecskékből álló nanoaggregátum [42].

Mint azt dolgozatomban *Eredmények* részében taglalni fogom, én a két tiszta, elemi elektródos megoldást választottam kutatásomhoz, mert a lehetséges eljárások közül ez a technikailag legkönnyebben megvalósítható módszer, ami lehetővé teszi, hogy makroszkopikusan nem elegyedő elemeket is keverni tudjunk nanoskálán egy részecskén belül.

A **2. táblázatban** felsorolom a lehető legtöbb anyagi rendszert, amit már kollégák szerte a világban előállítottak és tanulmányoztak.

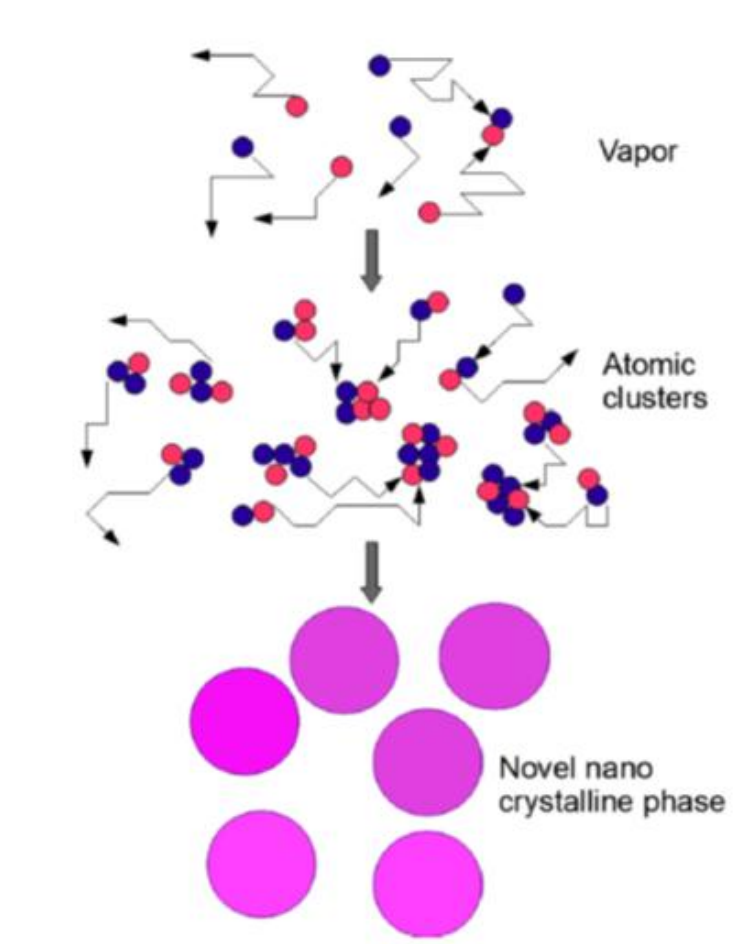
Anyagi rendszer	Vivőgáz	Összetétel meghatározás		Év, Első szerző	Ref.
		Részecske sokaság	egyed nanorészecske		
Zn–Cu	Ar	ICP-OES	STEM-XEDS	1989, Watters <i>et al.</i>	[122]
Fe–Cu Fe–Zn Zn–Cu	Ar+ levegő	–	–	2003, Evans <i>et al.</i>	[123]
Sn–Sb Cu–Sb	Ar)	STEM-XRD	–	2009, Lafont <i>et al.</i>	[124]
Cr–Co	Ar	ICP-OES, STEM-XRD	TEM-XEDS	2009, Tabrizi <i>et al.</i>	[107]
Ag–Cu Pt–Au Cu–W	N/A	STEM-XRD STEM-EDS ICP-OES	STEM-XRD STEM-EDS	2010, Tabrizi <i>et al.</i>	[54]
Ag–C	N ₂	STEM-XRD	STEM-ED	2010, Byeon <i>et al.</i>	[125]
In–Sn	Ar	–	–	2012, Han <i>et al.</i>	[62]
Cu–Ni	Ar + air	–	–	2014, Charvet <i>et al.</i>	[126]
Cu–Ni	N ₂	–	–	2015, Guo <i>et al.</i>	[127]
Cu–Ni	N ₂	ICP-MS	STEM-XEDS	2016, Muntean <i>et al.</i>	[81]
Ag–Au	N ₂	–	–	2017, Valenti <i>et al.</i>	[128]
Fe–C	N ₂ +O ₂	XPS	TEM-XEDS	2017, Kurlyandskaya <i>et al.</i>	[129]
Ni–Ti	Ar	SEM-XEDS	–	2018, Arzi <i>et al.</i>	[130]
Pt–Pd	N ₂ /Ar	–	TEM-XEDS	2019, Schmitt-Ott <i>et al.</i>	[76]
Fe–Mn, Fe–Cr	N ₂ , N ₂ +H ₂ , Ar, Ar + H ₂	–	STEM-XEDS	2019, Preger <i>et al.</i>	[131]
Ag–Au	Ar	ICP-MS	–	2020, Kohut <i>et al.</i>	[132]
Fe–Cr	N ₂	XPS, XRD	STEM-XEDS	2021, Bulbucan <i>et al.</i>	[133]
Au–Ag	N ₂	XRF, OES	–	2022, Snellman <i>et al.</i>	[134]
Co–Ni	N ₂ , N ₂ +H ₂ , levegő	XRD	TEM-XEDS, STEM-XEDS	2023, Ternero <i>et al.</i>	[135]
Au–Ag	Ar	ICP-MS	STEM-ED	2021, Kohut <i>et al.</i>	[58]
Au–Ag	Ar	SEM-XEDS, ICP-MS	–	2023, Pál <i>et al.</i>	[136]
Co–Ni	N ₂ +H ₂	TEM-PXRD	STEM-EDS	2023, Ternero <i>et al.</i>	[137]
Au–Co	Ar	ICP-MS	STEM-XEDS	2023, Villy <i>et al.</i>	[43]
Pd–Hf	N ₂	Gravimetria	STEM-XEDS	2023, Petallidou <i>et al.</i>	[138]
Au–Ag	N ₂	STEM-XEDS ICP-MS, XPS, XRF	STEM-XEDS	2024, Jönsson <i>et al.</i>	[139]

2. táblázat. Néhány eddig tanulmányozott kétkomponensű nanorendszerek áttekintése [140].

A táblázatban látható, hogy igen sokféle kétkomponensű anyagi rendszert állítottak már elő a kutatók SDG-kben, mely jól példázza azt, hogy a binér nanorendszerek SDG-kben történő előállítása iránt mekkora is a tudományos érdeklődés.

A szikraablációval történő nanorészecske előállítási technika már számtalan kísérletben bizonyította, hogy hatékonyan és más eljárásokhoz képest egyszerű technikai megvalósítás mellett lehet vele többkomponensű nanorendszereket előállítani [42], [43], [54], [58], [107], [141]. A nanorészecskék előállítása során a keletkező fémgőz azonnali adiabatikus hűlésen megy keresztül, melyet az áramló inert gázzal való keveredés is segít. A fémgőz hűlése kondenzációs magok létrejöttéhez vezet, amelyeken egyre több részecske kondenzálódik – válik le – ami a mag növekedéséhez vezet. A hűlési folyamat extrém gyors, jellemzően 10^7 K/s hűlési sebességgel jellemezhető, de akár 10^{10} K/s sebességgel is végbe mehet [42], [142], [143], [144]. Az extrém magas hűlési sebesség és a nagy túltelítettség miatt a kondenzációt kezelhetjük úgy, mintha az szobahőmérsékleten játszódna le, s a rendszerben minden atom-atom, atom-részecske és részecske-részecske ütközés 100%-ban sikeres összetapadáshoz vezet. Ezek a kondíciók a folyamat kezdetétől lehetővé teszik a Smoluchowski típusú koagulációs modell alkalmazását, mely folyamatot a következő **4.13. ábra** hivatott szemléltetni [42], [145], [146].

Az extrém magas hűlési sebesség és a nagy túltelítettség elérése magyarázza a szikrakisüléssel történő nanorészecske előállítás kiváló keverési képességét, minek révén a módszerrel akár messze nemegyensúlyi rendszerek is előállíthatók, továbbá ily módon a makroszkópikus méterekben nem keveredő rendszerek is egyfázisúként előállíthatóak. [54], [107], [121].



4.13. ábra. A Smoluchowski-féle koagulációs modell szemléltetése, ahol a kék és piros színű „körök” különböző anyagi minőségű fémeket jelölnek [42].

5. Eróziós modellek

Dolgozatom *Irodalmi áttekintés* fejezetében két olyan eróziós modellt szeretnék bemutatni, amik kísérletet tesznek a szikrakisülések révén létrejövő elektródok eróziójának a leírására és becslésére ezáltal a részecskekihozatait is próbálják modellezni. Az egyik modell egyúttal a különböző elemi elektródok felhasználásával keltett kétkomponensű NR-ék összetételét is képes előre jelezni [90], [121].

5.1. Jones-féle eróziós modell

A szikrázás során lezajló elektród erózióból keletkező anyagmennyiség megbecsülésére leggyakrabban Llewellyn Jones 1950-ben publikált modelljét használják [40], [42], [90]. A modell feltételezése szerint a szikrából származó energia egyetlen „hot spot”-ot fűt az elektródok felszínén. Az elektródok eróziójához szükséges energiát a pozitív töltésű ionok kinetikus energiája szolgáltatja, melyre a katódirányú gyorsulásuk révén tesznek szert a szikraplazmában. Ezt katódbombázás néven is szokás említeni, mely elméletet már bemutattam 4.1.3. Katódbombázás fejezetben. Egy ilyen fűtött pont (hot-spot) jellemzően néhány 10 mikrométer átmérőjű és az ezeken a felületeken áthaladó áramsűrűség jellemzően a $10^2 - 10^6$ A/cm²-es tartományba esik [90], [91].

Tekintsük most azokat a folyamatokat, amelyeknek bármelyike vagy mindegyike elvezetheti a szikra által, a hot-spoton disszipált energiát:

- Az elektród forráspontig történő melegítéséhez energiára van szükség és további energia nyelődik el az erodált anyagmennyiség látens párolgás hőjeként és olvadáshőjeként.
- Az izzó hot-spotból az energia hőmérsékleti sugárzás formájában is távozik.
- Az energia az elektródák mentén hővezetéssel is távozik a forró ponttól. A hevített folttól távol lévő elektród hőmérsékletét szobahőmérsékletűnek vesszük.
- A hot-spotról az energia a hidegebb gázzal történő hőcsere révén is távozik.
- Az energia hőként abszorbeálódik és ezen hőenergia egy része az elektronok katódból történő kilépése (katód termikus emissziója) révén vesz el.

Ezeket a folyamatokat figyelembe véve, felírhatjuk a következő egyenletet az szikraeseményre:

$$\begin{array}{c}
 \boxed{\text{betáplált energia}} \\
 \underbrace{\alpha E_s - \pi r^2 \sigma \tau T^4}_{\boxed{\text{sugárzás}}} - \underbrace{2\pi r \tau k (T_b - T)}_{\boxed{\text{hővezetés}}} = \underbrace{m c_{ps} (T_m - T) + m c_{pl} (T_b - T_m) + m H_m + m H_v}_{\boxed{\text{elektródon disszipált energia}}} \quad (5.1.1)
 \end{array}$$

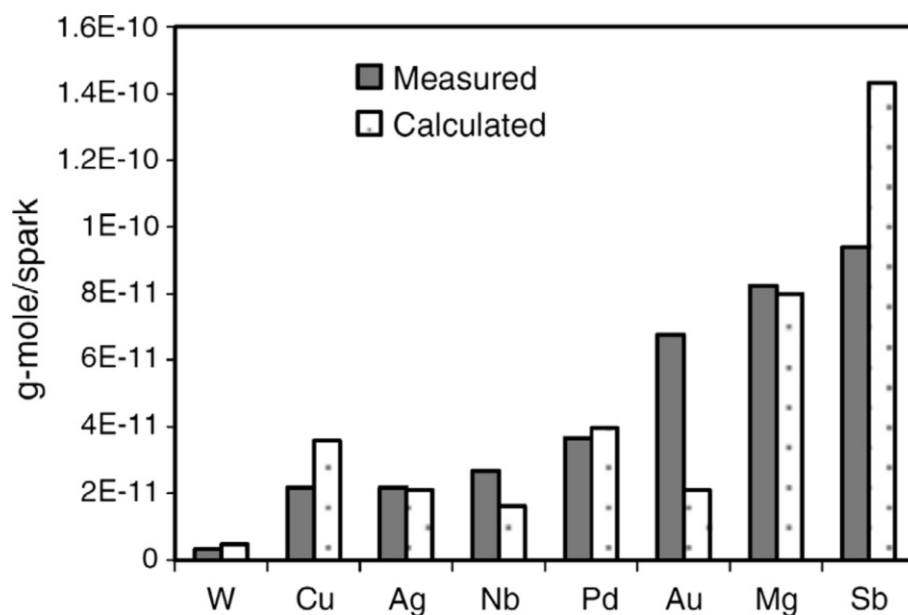
ahol m az erodált anyag tömege, c_{ps} és c_{pl} a szilárd és olvadék anyag állandó nyomáson vett fajhője, τ a szikra időtartama, r a szikracsatorna sugara, vagy a kör alakúnak feltételezett „hot spot” sugara, ahol a szikra közvetlenül érintkezik az elektród felszínével, E_s a szikra energiája, α pedig megadja, hogy a szikraenergia mekkora része fordítódik az elektródok felületének fűtésére, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$ a Steffan-Boltzmann állandó. Az elektródok hővezető képességét k jelöli, T_b az elektród anyagának forráspontja, T_m az olvadáspontja, H_m az olvadási, míg H_v a párolgási entalpiája, végül T (20 °C) a szobahőmérsékletet jelöli [42], [90].

Az egyenlet bal oldalának első tagja azt az energiát adja meg, ami a szikrából az elektród felszínére disszipálódik. A második tag a hőmérsékleti sugárzásból, míg a harmadik tag az elektród hővezetéséből származó veszteségek. A jobb oldal első és második tagja megadja az elektród erodálódó anyagmennyiségének szobahőmérsékletről forráspontig történő melegítéséhez szükséges energiát. A harmadik és negyedik tagok pedig az olvadáshoz, illetve párolgáshoz, mint halmazállapot változásokhoz tartozó energiák nagyságát írják le [42], [90].

Az egyenletet átrendezve megkapható az egy szikraesemény során az elektródokról erodált anyag tömege:

$$m = \frac{\alpha \cdot E_s - \pi \cdot r^2 \cdot \sigma \cdot \tau \cdot T^4 - 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \tau \cdot k \cdot (T_b - T)}{c_{ps} \cdot (T_m - T) + c_{pl} \cdot (T_b - T_m) + H_m + H_v} \quad (5.1.2)$$

A problémát az okozza, hogy α , τ és r értékek nem ismertek, ezért szokásosan illesztéssel és/vagy becsléssel adják meg azokat. A modell illeszthető a mérési eredményekhez, ahogy az a **5.1 ábrán** látható, abban az esetben, ha a két elektród anyagi minősége megegyezik [40], [42]. Kísérleteik során a legjobb illeszkedést $\tau = 1,2 \mu s$, $r = 1,5 \mu m$ értékek esetén érték el.

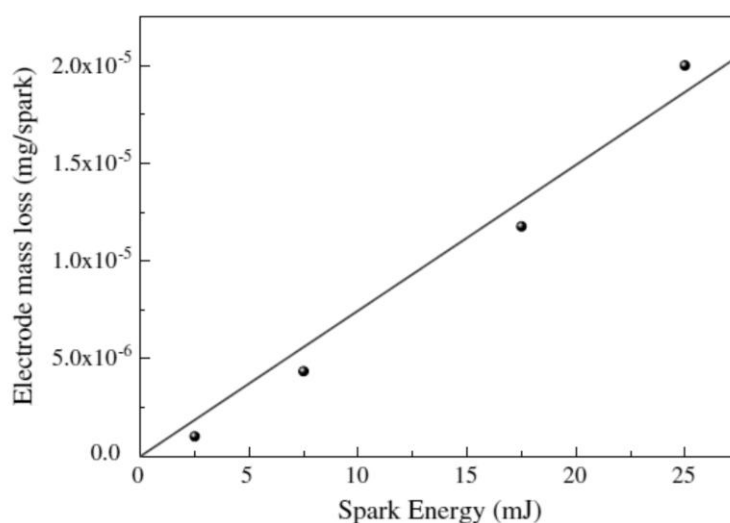


5.1. ábra. Elektródok eróziójának összevetése a Jones-moddal [40].

Amint a 5.1 ábrán bemutatott eredményeken is látható, a réz (Cu), arany (Au) és az antimon (Sb) kivételével a többi fém eróziós viselkedését jól írja le a Jones-modell [40], [42]. A modelltől való eltérések magyarázhatók két, a modell által nem kezelt jelenséggel: az egyik a hot-spotból történő folyékony elektródanyag kilökődése „fröccsenés” (angolul: splashing), míg a másik a kémiai reakció(k)ból, például az oxidációból származó hatás [86]. Míg a modell a teljes, abszolút erózióra tesz becslést, addig mi csak látszólagos eróziót tudunk meghatározni, az előbb felsorolt két folyamat miatt. A kifröccsenő cseppek beleütköznek és kitapadnak a szemközi elektródra, vagy visszatapadnak az elektródra vagy kijutnak a szikraközből. Ez a megfigyelt erózió csökkenéséhez (visszatapadás a réz esetén) vagy növekedéséhez (kijutás az arany esetén) egyaránt vezethet. A jelenség tovább bonyolódik, ha az oxidációt is figyelembe vesszük, mert az oxidréteg képződése az elektród felületén megváltozott fizikai tulajdonságokat eredményeznek a tiszta fémekhez – amik az elektródot kezdetben alkotják – képest, amely tulajdonságok közül a vezetőképesség megváltozására domináns hatást gyakorol a felületi oxidképződés [147], [148], [149], [150]. Végül a modell nem veszi figyelembe az elektródot alkotó anyag túlhevítésének lehetőségét sem [42]. Az elektródok túlhevítése jelentősen befolyásolhatja azok elektromos vezetőképességét. Túlhevítéskor a fémekben megnövekedhet a diszlokációk száma és a szemcsehatárok mentén előforduló hibák gyakorisága, ami növeli az elektromos ellenállást [151], [152]. Ezen túlmenően, a túlhevítés a fémek mikroszerkezetének változását is okozhatja, például szemcseméret növekedést vagy olvadást, ami további

ellenállásnövekedést eredményezhet. Ezek a változások rontják az adott anyag elektromos vezetőképességét [151], [152].

Vizsgálva a modellt és az anyagok folyadék és szilárd halmazállapotra jellemző fajhőjét, arra a következtetésre jutunk, hogy a forráspont (T_b) nem befolyásolja jelentősen az eredményeket. A sugárzási tag általában kicsi az elektródák hővezetéséhez képest, így elhanyagolhatónak tekinthető a számításokban.



5.2. ábra. Az egy szikrára normált elektródtömegfogyás mértéke a szikraenergia (Spark Energy) hatására arany elektródák alkalmazása esetén (Electrode mass loss) [42].

A **5.2 ábrán** látható az elektród egy szikrára vetített tömegváltozása a szikraenergia függvényében arany (Au) elektródok esetén. Látható, hogy szikraenergia és az egy szikrára jutó erodált tömeg között jó közelítéssel lineáris kapcsolat áll fenn. Egyúttal az is világos, hogy ha nő a szikraenergia, akkor megnő az elektród felszínén disszipált energia. Ez azt eredményezi, hogy az elektród hőmérséklete is növekedni fog, ezáltal a hővezetéssel fellépő energiavesztesség is megnő. Viszont nem tapasztalható a kísérleti adatokban a lineáristól jelentős eltérés, vagyis kijelenthető, hogy a legtöbb alkalmazott szikraenergia esetén a hővezetéssel történő energiavesztesség csekély mértékű, elhanyagolható [42].

Az energiaigény az egy szikra alatt erodált tömegre vetítve anyagfüggő állandó, amely így írható fel:

$$E' = \frac{E_s}{m} = \frac{1}{\alpha} [c_{ps}(T_m - T) + c_{pl}(T_b - T_m) + mH_m + mH_v]. \quad (5.1.3)$$

A **5.2. ábra** illesztéséből megkapható volt, hogy Pfeiffer és munkatársai által alkalmazott generátor esetén az $\alpha = 1,5456 \cdot 10^{-3}$ nagyságúnak adódik. Ennek az értéknek a fizikai relevanciája az, hogy a szikraenergia mindössze 0,15%-a fordítódik az elektródok eróziójára. (Értelemszerűen $\alpha = 1$ érték mellett lenne tökéletes az energiahasznosulás.) Meg kell jegyezni, hogy a modellben megadott elektródra jellemző geometriai jellemzők miatt ez az érték az általuk alkalmazott 1 mm-es szikraköz és 6 mm-es elektródátmérő esetén releváns, más SDG rendszerek eltérhetnek ezen értéktől, mint például a miénk is. Továbbá az eróziós hatékonyság meglehetősen érzékeny az elektródok távolságára, azaz a szikra hosszára, mivel ez a mennyiség erősen befolyásolja a szikraenergia mértékét és így az elektródok által elnyelt energia nagyságát [40]. A fenti megfontolások egyik fontos gyakorlati következménye, hogy a rövid élettartamú szikrák energetikailag kedvezőbbek, mint a hosszú ideig tartók, mivel az utóbbi esetben az elektródákról történő hővezetéssel jelentős mennyiségű energiát veszítünk. Például, ha az *5.1.1-es* egyenlet hővezetési tagja alapján megvizsgálunk egy rövid élettartamú (kb. 5-8 μ s) plazmát és egy hosszú élettartamút (ami jellemzően 25-40 μ s élettartamú), akkor nagyjából ötszörös energiavesztességet kapunk eredményül. Valójában a szikragenerátorokban alig van szükség elektródhűtésre néhány száz Hz-es, egyes anyagok esetén 1 kHz-es frekvenciáig, mivel az áramló vivőgáz kellőképpen elvégzi ezt a hűtési feladatot. Ezzel szemben a folyamatos ívkisüléssel üzemelő eszközök aligha nélkülözhetik az elektródák hűtését. A fenti megfontolások alapján 1 g-nyi aranyrészecske előállításához szükséges becsült energia $10^6 - 10^7$ J, ha az alkalmazott szikraköz mérete 1 mm. Ez a becslés könnyen megtehető a **5.2 ábra** alapján, ha kiszámoljuk, hogy hány szikra szükséges 1 g anyag erodáláshoz és a kapott szikraszámot összeszorozzuk a szikraenergiával. Ezen eredmények alapján, kimondható, hogy megfelelő felskálázás mellett – vagyis több szikragenerátor egyidejű alkalmazásával – a szikra ablációs nanorészecske generálás hatékony technika nagytömegű NR előállításához [42].

Ezen energiamérleg kiszámítása azt mutatta meg, hogy különbség van a bemeneti és kimeneti értékek között, amelyet csak egy ún. energiahatékonysági tényező bevezetésével lehet figyelembe venni, amely rendkívül alacsony értéket mutat, mintegy 0,1% nagyságrendben [79]. Azonban az ezen megközelítés nagyon leegyszerűsített jellege jól tükröződik abban, hogy a Jones-modell tévesen jósolja meg bizonyos anyagok, például arany, ezüst, antimon relatív erózióját [40], és nem magyarázza sem az energiahatékonysági tényező bevezetésének szükségességét, sem nagyon alacsony értékének eredetét. Ezért az *8. Eredmények* fejezetben egy új modell bevezetését teszem majd meg, mely pontos előrejelzést képes adni az elektródok eróziójára [58], [121].

Végezetül a Jones-féle modellel kapcsolatban fontos leszögezni, hogy az SDG-kben az eróziós folyamatok nagyon összetettek, nem írhatók le egyszerűsített eróziós modellekkel. Ezen modellt szerencsésebb virtuális modellként kezelni, mivel az előzőekben tárgyalt három tagot (α, τ, r) illesztéssel lehet csak becsülni megadni oly módon, hogy már meglévő elektród eróziós adatok használunk fel, és az illesztési paraméterek nem közelítik a valós fizikai mennyiségek nagyságát [153]. Ennek fényében akár az elmélet modell jellege is megkérdőjelezhető.

5.2. Feng-féle eróziós és összetételi modell

Két eltérő elemű elektród alkalmazása során keletkezett nanorészecskék összetételének becslésére kerestek megoldást Jicheng Feng és munkatársai, az általuk leírt modellel, ami bizonyos tekintetben a fentebb tárgyalt Jones-modell tovább gondolása [121]. Ugyanis a Jones által is felírt energiamérlegből kiindulva megbecsülhető, hogy egy szikra esetén mekkora tömegű anyag erodálódig az elektród felszínéről:

$$\Delta m \approx \alpha \cdot E \cdot C_m, \quad (5.2.1)$$

ahol Δm az egy szikra által erodált tömeg, E a szikra energiája, α egy állandó, ami megadja, hogy a szikraenergia mekkora része fordítódik az elektród eróziójára, C_m pedig anyagállandó, amely az elektródok által elnyelt energiaegységre vonatkoztatott elpárologtatott tömeget reprezentálja [90], [91], [121].

A C_m anyagi konstans a következő egyenlettel közelíthető [1]:

$$C_m \approx (C_{ps} \cdot (T_b - T_c) + H_m + H_e)^{-1}, \quad (5.2.2)$$

ahol C_{ps} az elektródanyag szilárd halmazállapotára jellemző fajhője, T_b és T_c , az elektród anyagának forráspontja és a vívógáz hőmérséklete, H_m az elektródanyag olvadáshője, H_e pedig a párolgáshője.

A két elektród tömegfogyásának aránya megadható az 5.2.1-es egyenlet alapján, ha az α faktort a katódra és az anódra is külön-külön adjuk meg, amely a következő egyenlettel írható fel:

$$\frac{\Delta m_C}{\Delta m_A} = \frac{\alpha_C}{\alpha_A} \cdot \frac{C_C}{C_A}, \quad (5.2.3.)$$

ahol az indexekben szereplő C a katódra, az A pedig az anódra utal. Bevezethető egy $k_r = \frac{\alpha_C}{\alpha_A}$,

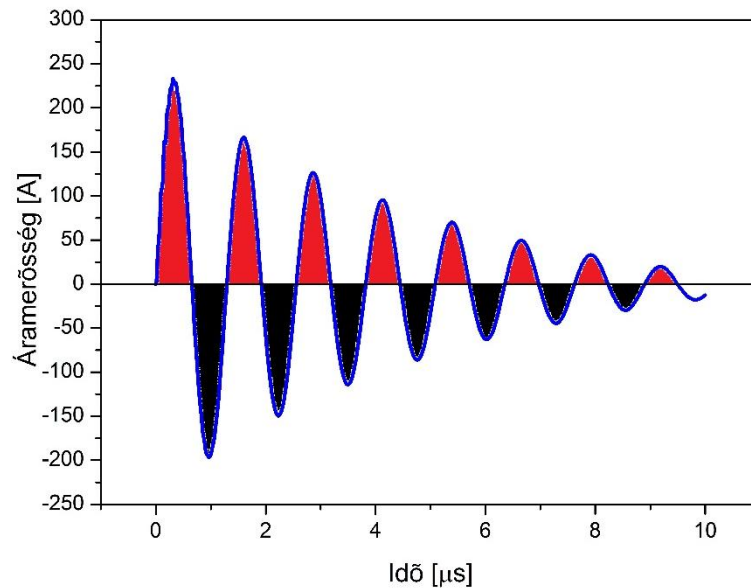
faktor, így módosítva az egyenletet:

$$\frac{\Delta m_C}{\Delta m_A} = k_r \cdot \frac{C_C}{C_A}. \quad (5.2.4)$$

Feng és munkatársai feltételezése szerint a k_r faktor kifejezhető az energiák segítségével, oly módon, hogy az egyes elektródokon disszipált energiát vesszük számításba a következő módon:

$$E_i = \int_0^\tau R_{szikra} \cdot I_i^2 dt, \quad (5.2.5)$$

ahol I az pillanatnyi áramerősség értékét jelenti, R_{szikra} a szikra ellenállás [83], [57]. Az i indexelés azért kerül bevezetésre, hogy anódon vagy katódon disszipált energiákról van szó. Ahogy azt az **5.3. ábra** szemlélteti, az áramgörbe egy oszcilláló, időben periodikusan lecsengő jel – ahogy azt a 3.3 *Elektromos tulajdonságok* fejezetben kifejtettem –, amelynek pozitív félperiódusaiban vett görbe alatti területei adják a katódon elnyelt energia nagyságát, míg negatív része az anódon disszipált energiát.



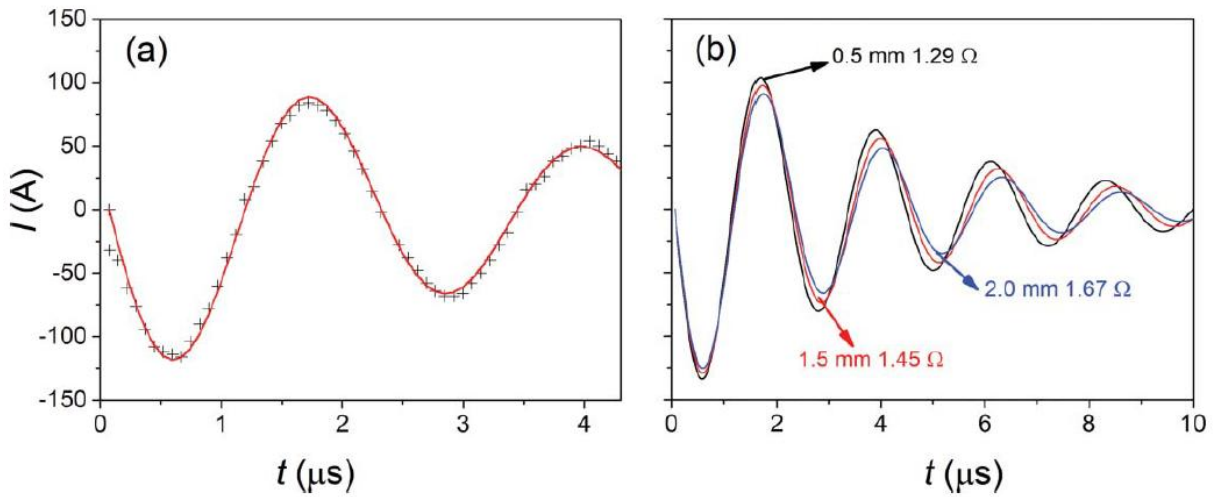
5.3. ábra. Szikrakisülés oszcilláló, exponenciálisan lecsengőáramgörbéje, az anódon (fekete) és a katódon (piros) disszipált energiákkal.

Ezen megfontolások alapján a következő 5.2.6-os egyenlettel felírható a k_r faktor, ami lényegében a két elektródon elnyelt energiák arányát fejezi ki:

$$k_r = \frac{\int_0^\tau I^2 dt \ (I < 0)}{\int_0^\tau I^2 dt \ (I > 0)}. \quad (5.2.6)$$

Így a nehezen meghatározható szikraellenállás (R_{szikra}) egyszerűsödik az egyenletből [58], [121].

A szikra oszcilláló, csillapodó áramerőssége a 3.3 *Elektromos tulajdonságok* fejezetben bevezetett 3.3.3 egyenlettel írható és megfigyelhető, hogy az L induktivitással C kondenzátor kapacitással befolyásolható. Általában a rendszer kondenzátora nem változtatható kapacitású, ezért az induktivitás módosítása a legkönnyebben megvalósítható az áramgörbe befolyásolására, így a k_r faktor módosítására. A 3.3.4-es egyenlet alapján, ha változik a R_{teljes} körellenállás, akkor változik az induktivitás is. Mivel a méréseik tanúsága szerint a szikraellenállás R_{szikra} növekszik, ahogy az elektródák távolsága nő, így a szikraköz is egy k_r faktor hangolási lehetőség lehet, de a 3. táblázat eredményei és a következő 5.4. ábra b) része alapján nem számottevő a hatása.



5.4. ábra. Áramoszcillációs görbe Au elektródok és 1,5 mm-es szikraköz esetén (a) és három oszcillációs görbe 0,5 mm, 1,5 mm és 2,0 mm-es szikraközök esetén, a szikraellenállásokkal feltüntetve [121].

Viszont megoldás lehet a teljes körellenállás változtatása a vezetékek ellenállásának ($R_{vezeték}$) növelésével, úgy, hogy plusz ellenállást adunk a rendszerhez [57], [121].

Feng és munkatársai azzal a feltételezéssel is élnek, hogy a fenti levezetésben meghatározott eróziós arány megfeleltethető a keletkező nanorészecskék összetételének. Így felírható egy NR összetétel (mely a katód elektród anyagának függvényében adja meg az összetételi arányt):

$$\varphi_c = \frac{\Delta m_C}{\Delta m_C + \Delta m_A}, \quad (5.2.7)$$

Ezt az egyenletet kombinálva a 5.2.4-es egyenlettel a következő összefüggést írhatjuk fel az elektródok eróziós arányára, egyúttal a részecskék átlagos összetételére:

$$\varphi_c = \frac{1}{1 + \frac{C_{mA}}{k_r \cdot C_{mC}}}. \quad (5.2.8)$$

Az 5.2.8-es egyenlet kifejezi, hogy a katód eróziója milyen viszonyban áll a katód és az anód együttes eróziójával [121].

Feng és munkatársai természetesen a modellt tesztelték is a saját mérési eredményeik segítségével. Az 5.2.1 egyenletben szereplő α paraméter a Jones-modellben tárgyalt paraméter, mely az energiahatékonyságot hivatott megadni [40], [41]. Az eredmények azt mutatják, hogy az α paraméter érzéketlen mind az elektródák távolságára, mind a szikraenergia nagyságára. Továbbá az 5.2.6 egyenletben bevezetett k_r paraméter összekapcsolja a modellt a szikragenerátor áramkörének elektromos jellemzőivel. Feng és munkatársai a modell segítségével kiszámolták az eróziós arányokat három különböző szikraköz esetén, ahogy azt a **3. táblázat** mutatja.

Szikraköz [mm]	k_r faktor	φ_c	
		Gravimetria mérés eredménye	5.2.7 egyenlet alapján származtatott eredmény
0,5	1,7	0,60	0,63
1,5	1,8	0,62	0,64
2,0	1,9	0,63	0,66

3. táblázat. Feng és munkatársainak elméleti eredményei összevetve a gravimetriai mérésekből származó értékekkel [121].

A gravimetriai eredmények összhangban vannak a modell által jósolt értékekkel és ugyanazt a növekvő tendenciát tükrözik a szikraköz távolságának növekedésével. A legfontosabb, hogy ez a megfelelés megerősíti a modellben kihasznált feltételezést, miszerint az elektródok ablációja erősen függ az elektródok felszínére juttatott energiák arányától [121].

Amint látható, a Feng-féle modell tisztán az eróziós folyamat szempontjából közelíti meg a keletkező részecskék összetételének kérdéskörét. A modell nem veszi számításba a generátorban (mindenekelőtt a szikra plazmában, valamint az azt körülvevő térrészben) esetlegesen lejátszódó további folyamatokat (mint pl. anyagtranszfer, anóderózió), amelyek egyaránt befolyásolhatják mind az elektródok tényleges tömegfogyását, mind pedig a keletkező nanorészecskék összetételét.

Értekezésem 8.4.4. *Feng-modell kísérleti eredményektől való eltérésének okai* fejezetében bemutatom a Feng-féle modell hiányosságait, amik miatt jelentős eltérések – amelyeket szintén bemutatok – tapasztalhatók a mért értékek és a modell által jósolt eredmények között. Továbbá egy általam kifejlesztett modellt is bemutatok, ami jó egyezéssel jelzi előre a keletkező többkomponensű NR-ék átlagos összetételét. Ez a modell felfogható a Jones- és Feng-féle modellek továbbfejlesztésének, ami egy általunk bizonyított, a plazmában lezajló és a keletkező részecskék összetételét szignifikánsan befolyásoló jelenséget is figyelembe vesz – nevezetesen az anóderóziót – így eredményezve jobb egyezést a mért és számolt értékek között [58].

6. Célkitűzés

A kettő -és többkomponensű nanorendszerek iránti tudományos és ipari érdeklődés egyre jobban növekszik, ahogy azt az Irodalmi áttekintésben is kifejttem. Jelenleg nincs univerzális, hatékony fizikai vagy kémiai NR előállítási módszer arra, hogy a szintetizáló rendszert érintő drága és időigényes változtatások, szennyezés vagy károsanyagkibocsátás nélkül hozzunk létre binér NR-eket az összetételi arány széles skálán történő változtatása mellett, oly módon, hogy a termelés és összetétel hangolás közben teljesen kézben tartsuk a keletkező BNR-ék morfológiáját, geometriai átmérőjét és méreteloszlását [154], [155], [156], [157], [158]. Továbbá számos alkalmazás megkíván olyan BNR-eket, melyek makroszkopikusan nem elegyedő elemekből épülnek fel. Példának okáért az arany és a kobalt egy tipikus elempár, melyből alkotott BNR-ék a hidrogén ammónia-trihidroborán vegyületből történő katalitikus előállításában játszanak kulcsszerepet, mint katalizátor, de a szén-monoxid (CO) katalitikus oxidációjában is alkalmazzák [159], [160], [161].

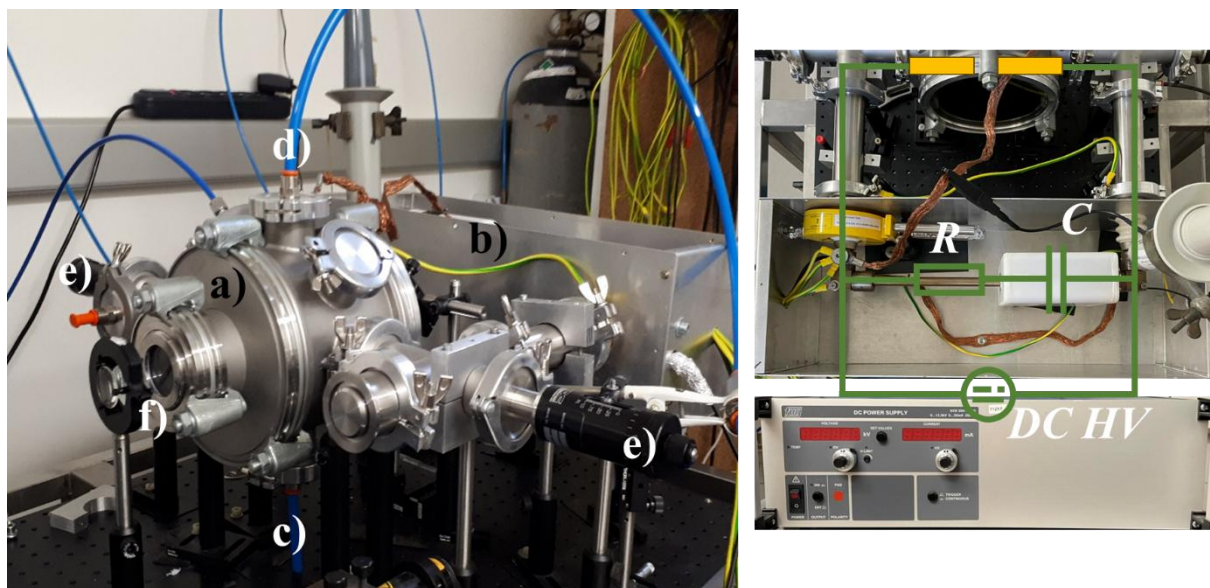
Ezért a BNR-ék szikrakisüléssel történő előállítására irányuló kutatásainkból doktori tanulmányaim alatt célul tűztem ki:

- i). Sikeresen állítsak elő binér/kétkomponensű nanorészecskéket két tiszta anyagi minőségű elektród használatával, szikrakisüléssel nanorészecske generátorban.
- ii). A keletkező BNR-ék teljes populációra vetített átlagos összetételét a lehető legszélesebb tartományon tudjam változtatni, mindössze a generátor elektromos paramétereinek hangolásával és az elektródok polaritásának felcserélésével.
- iii). A különböző összetételű BNR-ék geometriai átmérőjét hangoljam, hogy különböző összetételek mellett is azonos méretű részecskéket tudjak előállítani.
- iv). Fejleszteni és alkalmazni egy olyan félempirikus modellt, ami a keletkező BNR-ék átlagos összetételét képes előre jelezni.
- v). Arany-kobalt BNR-eket létrehozni SDG-ben, mely párosítás azért számít különlegesnek, mert az arany és a kobalt makroszkopikusan nem elegyedő fémek.
- vi). Megvizsgálni, hogy a BNR-ék morfológiáját és kémiai szerkezetét miként/milyen módon és mértékben lehet aeroszol fázisban történő hőkezeléssel megváltoztatni. utólagos hőkezeléssel.
- vii). Megvizsgálni az anóderózió és keresztszennyezés effektusok hatását.

7. Anyagok, Módszerek, Kísérleti körülmények

7.1. SDG felépítése és részecskegenerálás körülményei

A NaMiLab csoport szikrakisüléses nanorészecske generátorát (SDG – spark discharge generator) és részegységeit kifejezetten a szikraplazma és nanorészecskék előállításának tanulmányozására terveztük, építettük és fejlesztettük az elmúlt években. A kísérleti rendszer magját egy egyedileg tervezett és a Pfeiffer Vacuum GmbH. által gyártott gáztömör kamra adja. A hengeres kamra rozsdamentes acélból készült, duplafalú (szükség esetén lehetővé téve a vízűtést), amely vízszintesen van elhelyezve úgy, hogy két KF-160-as szabványméretű portja oldalirányban áll. Ezenkívül a kamra palástján található még 6 darab radiális irányban elhelyezett KF-40-es méretű port is, amelyek lehetővé teszik, hogy a rendszert egyéb mérőműszerekkel, berendezésekkel egészítsük ki a kísérletek során. Egy a rendszer központi részéről készült fotó a **7.1 ábrán** látható. Központi helyen *a)* jelöléssel a kamra.

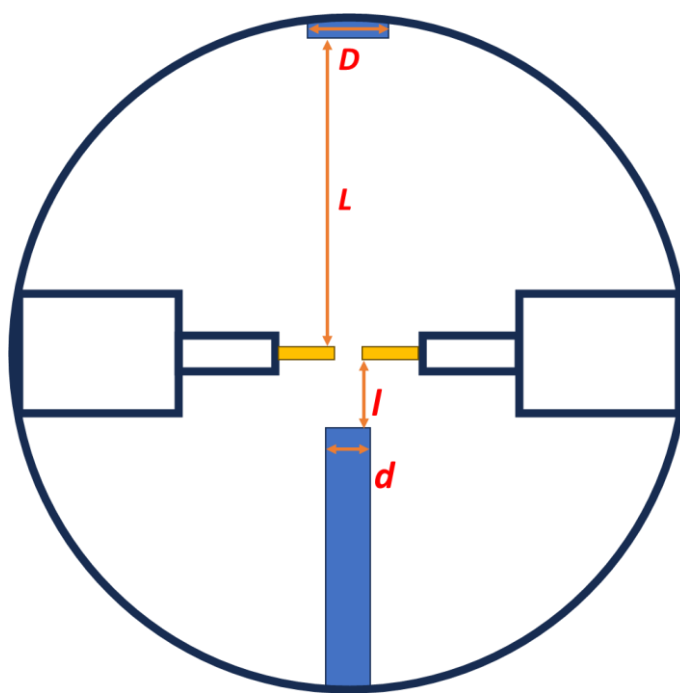


7.1. ábra. Az áltunk használt SDG rendszer mechanikai részei: *a)* vákuumkamra, *b)* kondenzátort elzáró fém pajzs, *c)* vivőgáz bevezetés, *d)* nanoaeroszol kivezetés, *e)* elektród pozicionáló csavarok és *f)* kvarc ablak; és az elektromos rendszer felépítése.

Kísérleteim során négy elemi minőségű elektródot használtam aranyat (Au) (tisztaság: 99,99%, gyártó: Kurt J. Lesker Co.), ezüstöt (Ag) (tisztaság: 99,99%, gyártó: Goodfellow Cambridge Ltd.), kobaltot (Co) (tisztaság: 99,9%, gyártó: Goodfellow Cambridge Ltd.) és rezet (Cu) (tisztaság: 99,9%, gyártó: Kurt J. Lesker Co.). Ezek mellett a spektroszkópiai mérésekhez egy

arany-ezüst 50-50 at.% (atomszázalék) összetételű ötvözet elektródot (tisztaság: 99,95%, gyártó: ChemPur GmbH.) is használtam. Minden elektród hengeres kialakítású, nominálisan 3,0 mm átmérőjűek, de véletlenszerűen kiválasztott 20 elektródon végzett mérések alapján $3,04 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$ átmérőjű értéket kapunk 90%-os konfidenciaintervallum mellett. Az elektródok horizontálisan egymással szemben vannak pozicionálva a kamrában. A köztük lévő elektródtávolság vagy másnéven szikraköz 0,5 mm és 2,0 mm között változott az adott kísérlet jellegétől függően. A szikraköz méretét két 0,025 mm pontosságú mikropozicionáló eltoló (típus: Model K150-BLM-1, gyártó: MDC Vacuum Ltd.) segítségével állítottam be minden mérés során, amik az **7.1. ábra e)** részén látható.

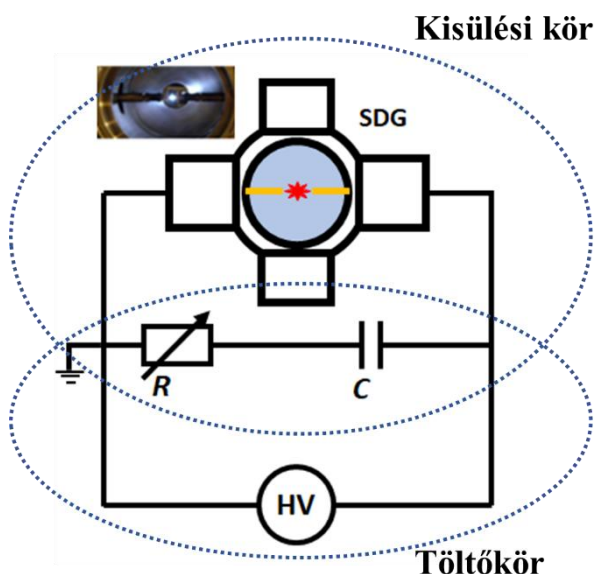
A rendszert jellemzően tiszta argon (Ar, tisztaság: 99,996%, gyártó: Messer Hungarogáz Kft.) gázkörnyezetben működtettem, viszont egyes mérések során az argonhoz hidrogént (H_2 , tisztaság: 99,999%, gyártó: Messer Hungarogáz Kft.) is kevertem 5-25%-os keverési arány mellett. A vivőgáz a vákuumkamra alján lévő KF-40-es porton keresztül jut a rendszerbe (**7.1 ábra c)**) rész). A kamrán belüli elrendezés a **7.2. ábra** sematikus rajzán látható. A benyúló 2,85 mm belsőátmérőjű (**d**) csövön keresztül jutott a rendszerbe, 4,25 mm-es távolságra a szikraköztől (**I**). A keletkezett nanorészecskék a kamrát egy 4,70 mm belső átmérőjű csövön (**D**) hagyják el a kamra felső KF-40-es kivezetésén, 153,30 mm távolságra (**L**) az elektródoktól (**7.1. ábra d)**).



7.2. ábra. A kamra belső elrendezésének sematikus rajza.

A gáz áramlási sebességét egy tömegáram szabályzó egységgel kontroláltam (típus: Model GFC16, gyártó: Aalborg Instruments & Controls, Inc.). Minden esetben 5,00 l/min-es áramlási sebességet tartottunk fenn és a mérések előtt egy membránszivattyúval szívtuk le a kamrát kb. 90 mbar nyomásra és ezután töltöttük fel argon vagy argon-hidrogén keverékkel. A részecskegenerálás során a kamrában atmoszférikus (~1010 mbar) nyomást állítottam be, amit egy piezoelektromos elven működő nyomásmérővel monitoroztam (típus: Model VD81, gyártó: Thyracont Vacuum Instruments GmbH.), ami szintén egy KF-40-es porton keresztül csatlakozott a kamrához.

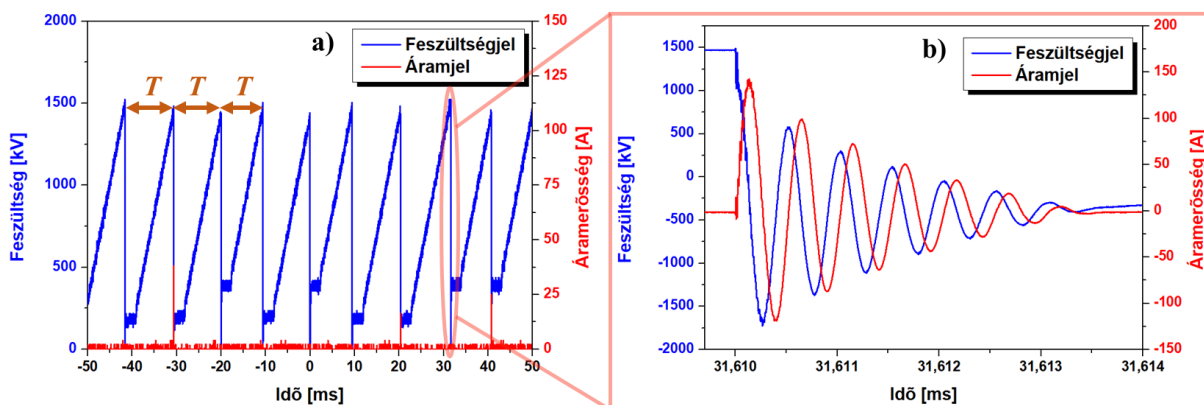
A generátor elektromos szempontból egyszerű felépítésű és két részre osztható: egy töltő és egy kisülési körre. A folyamat során egy 8 nF kapacitású robosztus, monolit kondenzátort (típus: Model 450PM980, gyártó: General Atomics GmbH.) töltünk egy speciálisan kondenzátortöltésre tervezett és gyártott nagyfeszültségű tápegységgel (típus: Model HCK 800–12,500, gyártó: FuG GmbH.). A kondenzátorral párhuzamosan van bekötve a kisülési kör, vagyis a két elektród a vákuumkamrán belül. Ezt az elrendezést jeleníti meg a **7.3. ábra**.



7.3. ábra. SDG rendszer elektromos töltő, -és kisülési körének sematikus ábrája.

Sztrakisülés akkor jön létre, amikor a kondenzátor feszültsége meghaladja az elektródok közötti gázra jellemző átütési feszültséget, vagy másnéven átütési szilárdságot, amit főként az elektródok anyaga, azok felületének simasága, a vivőgáz anyagi minősége, a szikraköz mérete és az elektródok közvetlen környezetének hőmérséklete befolyásol. Mivel egy időben

periodikus jelenségről van szó, ezért a folyamathoz rendelhető egy ún. ismétlési frekvencia, ami megadja, hogy egy másodperc alatt hány töltés-szikrakisülés ciklus játszódik le, ahogy az a **7.4 ábra a)** részén is látható. Látható, hogy a töltési ciklus időbeli hossza három nagyságrenddel nagyobb, mint a kisülési ciklusé, mint az **7.4. ábra a) és b)** részeinek összevetéséből is látszik. Az egy szikra alatti áram, -és feszültségjelek legfontosabb tulajdonságai közé sorolható, hogy időben oszcilláló, lecsengő jelgörbékről van szó.

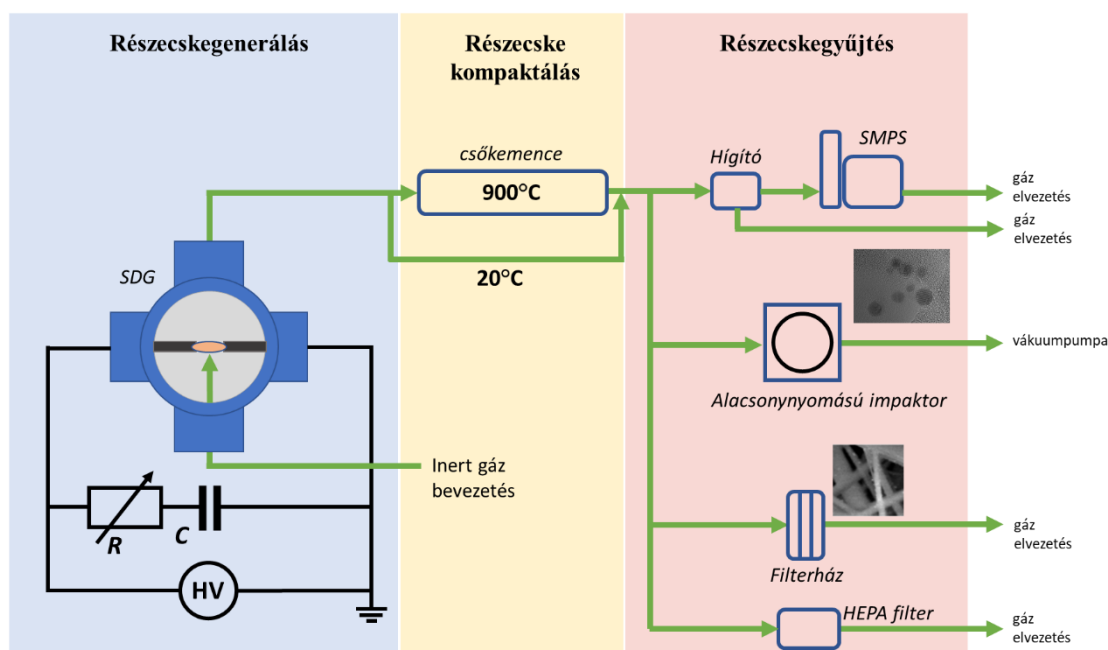


7.4. ábra. SDG rendszer töltés-kisülés feszültséggörbéje (a) és egy szikrán belüli feszültség, -és áramgörbéje (b).

Ez a szikraismétlési frekvencia a kondenzátor töltőáramának változtatásával hangolható és a mi rendszerünk esetén egy stabil, jól kontrolálható paraméter. Az ismétlési frekvenciát a kísérleteim során jellemzően 100 Hz-en konstans tartottam. Egy másik – a keletkező részecskék tulajdonságainak szempontjából is – fontos elektromos jellemző a teljes elektromos kör ellenállása, melyet kísérleteim során 1-9 Ω tartományon tudtam változtatni különböző hosszúságú, speciális FeCrAl ötvözet drótok felhasználásával (típus: Kanthal, gyártó: Sandvik Intellectual Property AB), amelyeket a töltőkörbe a tápegység és a kondenzátor közé kötöttem be, ahogy a **7.3 ábrán** látható R jelöli. A kör áram, -és feszültségjeleinek mérésére egy nagyfeszültségű mérőfejet (típus: Model TT-HVP 15HF, gyártó: Testec Elektronik GmbH.) és egy indukciós elven működő árammérőt (típus: Model 110, gyártó: Pearson Electronics, Inc.) alkalmaztam. Az érzékelők által szolgáltatott feszültség, -és áramjeleket egy 200 MHz sávszélességű oszcilloszkóppal (típus: Model DSOX2024A, gyártó: Keysight Technologies Inc.) követtem nyomon és rögzítettem.

7.2. Részecskék karakterizálása

A disszertációmban közölt eredményekhez, a keletkező nanorészecskék tulajdonságait számos in-situ és ex-situ mérési technikával mértem. Ebben a fejezetben a mérési protokollokat és eljárásokat szeretném összefoglalni és eljárások szerint csoportosítani. A **7.5 ábrán** az általam használt rendszer részecskegenerálási, kompaktálási és mintavevő elrendezése látható.



7.5. ábra. A SDG általam használt gázvezető és mintavevő rendszere.

7.2.1 Részecskék hőkezelése

A keletkező részecskéket bizonyos esetekben hőkezelésnek vettem alá, melyhez a nanoaeroszolt átvezettem egy 900°C-ra felfűtött kerámicsöves csőkemencén (típus: EHA 12/300B, gyártó: Carbolite Gero Ltd.). Kutatócsoportunk CFD szimulációi¹ szerint a részecskék csőben való (60 mm-es átmérő és 750 mm hosszúság) tartózkodásának ideje hozzávetőleg 12 másodperc, míg a közel 900°C-on tartott térrész mindössze 200 mm nagyságú (A gyári adat 300 mm [162].), így ebben a hőmérsékletű tartományban eltöltött idő nagyjából 3,2 másodperc.

¹ A szimulációkat kutatócsoportunk tagja, Megyeri Dániel készítette.

7.2.2 Gravimetria

Azon mérések esetén, ahol az elektródok tömegfogyását, vagy a részecskekihozatal mértékét akartam meghatározni, ott gravimetriai méréseket végeztünk. Minden ilyen mérés megkezdése előtt az elektródokat először etanollal átítattam, majd azt követően száraz szálmentes laboratóriumi törlőkendővel (típus: Kimtech Science Wipers (34155), gyártó: Kimberly Clark Corp.) tisztítottam meg. Ezt követően megmértem 10 µg pontossággal a tömegüket egy analitikai mérlegen (típus: Model AB135-S/FACT, gyártó: Mettler Toledo LLC.). Ezt követően végeztem el a szikráztatásokat és nanorészecskék generálást az SDG-vel. A gravimetriai mérések során a szikra ismétlési frekvenciáját konstans 100 Hz-en tartottam és kétórás méréseket végeztem. Így egy mérés alatt nagyjából 720000 db ± 10000 db szikrakisülés történt. Ezen idő alatt a keletkező részecskéket üveg mikroszálas filterre (típus: GF/A CAT No. 1820-047, gyártó: Whatmnan Plc., leányvállata a GE Healthcare Life Science, General Electric cégnek) gyűjtöttem, mely filter egy speciális filterházban volt elhelyezve (gyártó: Advantec Toyo Kaisha, Ltd.). Ennek a filternek is megmértem a tömegét mérés előtt. A mérések után az elektródokat a néhány sorral fentebb ismertetett eljárással újra megtisztítottam és megmértem a tömegüket. Ezt követően a részecskékkel borított filter tömegét is megmértem. Ezekből az adatokból meghatároztam az elektródok tömegfogyását és ezt összevetve a filterre lerakódott részecskék tömegével a kihozatal hatásfokát is, mely mennyiségeket a következő képletekkel írtam le:

$$m_{erózió} = m_{el.m.e.} - m_{el.m.u.}, \quad (7.2.1)$$

ahol $m_{el.m.e.}$ az elektród mérés előtti tömeg és $m_{el.m.u.}$ az elektród tömeg mérés után, mg mértékegységben kifejezve. A filterre gyűjtött tömeget ehhez nagyon hasonló módon lehet számolni, ahogy az a következő 7.2.1 egyenlet is mutatja:

$$m_{filter} = m_{fil.m.e.} - m_{fil.m.u.}, \quad (7.2.2)$$

ahol $m_{fil.m.e.}$ a filter tömege mérés előtt, $m_{fil.m.u.}$ pedig a filter tömege a részecskegyűjtés után, szintén mg mértékegységben megadva. Ezek ismeretében vezettem be a kihozatal hatásfokát, melyet a filteren gyűjtött tömeg erodált tömeggel való hányadosaként definiáltam.

$$\eta_{kihozatal} = \frac{m_{filter}}{m_{erózió_katód} + m_{erózió_anód}} \quad (7.2.3)$$

7.2.3 Méreteloszlás meghatározás

A keletkező részecskék méreteloszlásának meghatározásához egy Scanning Mobility Particle Sizer-t (SMPS), magyarul mobilitási részecskeméret pásztázó műszert használtam. A rendszer tartalmaz egy elektrosztatikus osztályozót (Electrostatic Classifier), (típus: 3082, gyártó: TSI Inc.), egy ultrafinom kondenzációs részecske számlálót (Ultrafine Condensation Particle Counter), (típus: CPC 3756, gyártó: TSI Inc.) és egy a részecskék töltéseloszlását homogenizáló radioaktív részecskeforrást, ún. neutralizálót (neutralizer), (Kr-85, gyártó: NRD LLC.). Az SMPS rendszer minden mérés során 0,3 l/min-es mintaáramlási sebességgel (sample flow) és 3,0 l/min köpenyáramlási sebességgel (sheat flow) működött. Egy mérés 60 másodpercig tartott és ezen paraméterek mellett a 4,61 – 151,20 nm-es mérettartományon tudtam mérni a részecskék méreteloszlását. Az aeroszolt annak SMPS-be történő bevezetése előtt Ar gázzal 1:10 arányban hígítottam egy speciálisan erre a célra tervezett és gyártott hígító egységgel (típus: VKL10, gyártó: Palas GmbH.). Erre azért volt szükség, mert a SMPS rendszer részecskeszámláló egysége maximum 10^6 db/cm³-es részecskekoncentráció képes mérni és hígítás nélkül telítésbe kerülne a rendszer.

7.2.4 Átlagos összetétel

A többkomponensű nanorészecskék átlagos összetételének meghatározásához az SZTE Szervetlen, Szerves és Analitikai Kémiai Tanszékének induktív csatolású plazma tömegspektrométerét (típus: ICP-MS, 7700x, gyártó: Agilent Technologies Inc.) vettük igénybe. A következőkben ismertetett mintagyűjtési, feltérési és mérési protokollt a tanszék vegyész kollégáival közösen dolgoztuk ki. Minden részecskegenerálás időtartama 30 perc volt és a keletkező részecskéket a már leírt módon gyűjtöttük a mikroszálas filterpapírra. A filtertartó és az elvezető csőrendszer minden mintagyűjtés előtt és után ultraszónikus tisztítási eljárással volt tisztítva, egy szonikáló kádban (típus: Ultrasonic 300, gyártó: NEY, mostani nevén Blackstone-NEY Ultrasonics), melyet etanol (96% tisztaságú, gyártó: Molar Chemical Ltd.) és ioncserélt víz 50-50%-os elegyével töltöttünk fel. Az elkészült mintákat lefedett Petri csészékben tároltuk, napfénytől és külső behatásoktól elzárva az előállítás és a kémiai feltérás közötti időtartamban. A minták feloldására vizes közegben ultranyomanalitikai tisztaságú sósav és salétromsav felhasználásával került sor (gyártó: VWR International LLC.). A kapott oldatokat 0,22 µm-es PTFE membránszűrőn átszűrtük, és nagytisztaságú ioncserélt laborvízzel (18 MΩ) (típus: MilliPore Elix 10, Synergy víztisztító, gyártó: Merck GmbH.) hígítottuk az

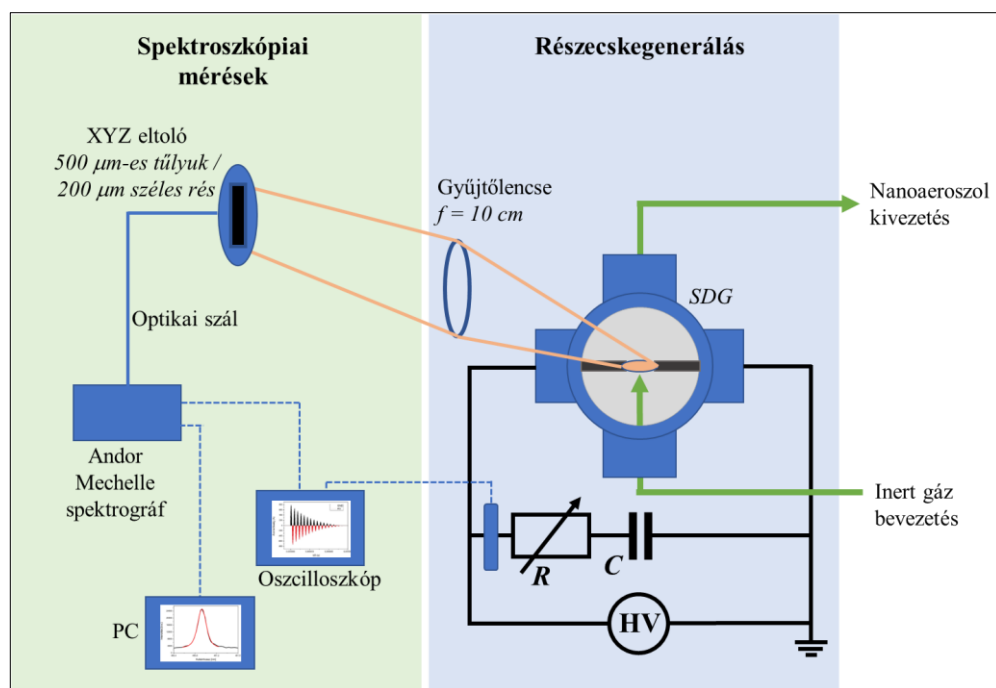
analízis előtt. Az ICP-MS többpontos, mátrixazonos kalibrálását hiteles kalibrációs standardok (típusok: IV-ICPMS-71A és IV-ICPMS-71C, gyártó: Inorganic Ventures Lab. Inc.) segítségével végeztük. Méréseinket megelőzően az ICP-MS plazma és interfész paramétereit gyári hangoló oldatokkal (típus: G1820-60,410, gyártó: Agilent Technologies Inc.) optimalizáltuk. Minden ICP-MS mérést az ^{59}Co , ^{197}Au és ^{107}Ag izotópok jelének monitorozásával, He módban, ORS3 ütközési cella segítségével végeztünk. Az adatok feldolgozása az Agilent Mass Hunter szoftver használatával történt. Minden ICP-MS méréshez 99,996%-os tisztaságú argon és 99,999%-os tisztaságú hélium gázokat (gyártó: Messer Hungarogáz Kft.) használtunk.

7.2.5 *Transzmissziós elektronmikroszkópia*

A nanorészecskék morfológiai, szerkezeti és kémiai vizsgálatához elektronmikroszkópot használtunk. Először a keletkező részecskéket alacsony nyomású impaktor – melyet ~ 1 mbar nyomásra szívtunk egy rotációs vákuumpumpával (típus: DUO 5M, gyártó: Pfeiffer Vacuum GmbH.) – és a részecskéket így gyűjtöttük Cu-C anyagú TEM-rostélyokra (típus: TEM-grid, S166 Lacey Carbon Film 200 Mesh Cu, gyártó: Agar Scientific Ltd.). A nanorészecskék morfológiáját nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM) elemeztük (típus: CM20, gyártó: Koninklijke Philips N.V.) 200 kV-os gyorsítófeszültség mellett és FEI Titan-Themis (szkennelő) transzmissziós elektronmikroszkóppal ((S)TEM) Cs-korrektív objektívlencsével. 200 kV gyorsítófeszültség mellett HRTEM módban 0,08 nm pontfelbontással tudtunk mérni, míg STEM módban 0,16 nm körüli ugyanez az érték. Energia-diszperzív röntgenspektroszkópiai (EDS) analízist végeztünk a minták összetételi térképének elkészítéséhez (típus: Themis Super-X EDS detektor) STEM módban. Az EDS mennyiségi meghatározásához a háttér egy parabolikus többpolinom modell segítségével határoztuk meg (verzió: Velox 2.10), majd vizuálisan ellenőriztük a spektrumon, hogy szükség van-e kézi korrekciókra. A csúcsok számszerűsítésére a Brown-Powell ionizációs keresztmetszeti modellt alkalmaztuk [163], [164], [165].

7.3. Emissziós spektroszkópia

A szikraplazma tulajdonságait térben- és időben bontott optikai emissziós spektroszkópiával vizsgáltam. A mérésekhez használt kísérleti elrendezés sematikus rajza a **7.6 ábrán** látható.



7.6. ábra. Szikraplazma spektroszkópiai mérési elrendezése.

A szikraplazmáról egy egyszeres nagyítású képet állítottam elő kvarc gyűjtőlencse (10 cm fókusztávolság, típus: LA1050, gyártó: Thorlabs GmbH.) segítségével. A spektroszkópiai mérésekhez a plazmáról alkotott kép síkjába helyeztem egy 0,22 NA numerikus apertúrájú, 50 µm magátmérőjű optikai szál (típus: SFS50/125Y, gyártó: Thorlabs Inc.) „csupasz” végét. A térbeli feloldást igénylő mérések során egy egyedileg készített 500 µm átmérőjű tűlyukat, vagy egy 0,200 mm x 3,0 mm-es téglalap alakú nyílást helyeztem az optikai szál elé a képsíkba. A tűlyuk/rés befogója egy 3 tengelyű ún. XYZ eltoló (típus: RB13M/M, gyártó: Thorlabs Inc.) segítségével 10 µm pontossággal volt pozicionálható mindhárom térbeli irányban, így a szikraplazma térben felbontva vizsgálhatóvá vált. Az optikai szál másik vége egy Echelle spektrográfhoz (típus: Model Mechelle 5000, gyártó: Andor Technology Ltd.) volt csatlakoztatva. Az optikai rendszert deutérium-halogén kalibrációs spektrállámpával (típus: Model DH-2000-CAL, gyártó: Ocean Optics, Inc.) kalibráltuk. A kalibrációt minden kísérlet előtt ellenőriztem, és szükség esetén megismételtem. A fénygyűjtést egy pozitív triggerjel

indította el, melyet az áramszonda szolgáltatott. Ez a jel egy impulzusgenerátort (típus: DG535, gyártó: Stanford Research System Inc.) hajtott meg, mely elállította azt a logikai jelet a szikrakisülés kezdete után, amely elindította az expozíciót, azaz a spektrális adatgyűjtést. Az összesített időbeli késés (beleértve az indítási késéseket és a jelterjedést) a rendszerben körülbelül 200 ns, ami meghatározza a vizsgálatok időbeli kezdőpontját a szikrakisüléshez képest. A szikra időbeli fejlődésének tanulmányozása érdekében a kisülés emissziós spektrumait 0 ns-tól 50 μ s-ig terjedő késésekkel rögzítettem. A kamera záridő szélességét, így a mérések időbeli felbontását 500 ns-ra állítottam. Minden spektrumot külön, egymást követő szikrákon mértem, és száz spektrumot halmoztam fel minden kísérleti beállításnál. Fontos megjegyezni, hogy a kamera ICCD chipjén fizikai átlagolást is végeztem (100-as átlag), így javítva a jel-zaj viszonyt minden egyes elmentett spektrum esetén.

7.4. Adatfeldolgozás

A mérési adatok feldolgozásához több szoftvert is használtam. A mérési adatok ábrázolásához OriginPro (verzió: OriginPro 8.6 32bit, gyártó: OriginLab Corporation, <https://www.originlab.com>) szoftvert használtam. A képi információkat – melyek jellemzően a transzmissziós elektronmikroszkópiai mérések során keletkeztek – az ingyenesen hozzáférhető régi nevén ImageJ, jelenleg Fiji (verzió: Fiji 2.9.0, <https://imagej.net/software/fiji/>) képelemző és feldolgozó szoftverrel értékeltem ki [166]. Programozási problémák megoldására Python nyelven írtam kódokat, melyeket az ingyenesen hozzáférhető Anaconda (<https://www.anaconda.com>) keretrendszer Spyder (verzió: Spyder, Python 3.9.7) fejlesztői környezetében készítettem.

8. Eredmények

8.1. Kétkomponensű NR-ék előállítása

Doktori disszertációm ezen fejezetében vizsgálom az *4.5. Többkomponensű NR-ék előállítási módjai* fejezetben tárgyalt, a két egykomponensű elektród felhasználásával történő binér NR keltési technika sajátosságait és lehetőségeit két merőben eltérő anyagpár esetén. Katalitikus, SERS, fotonikai és hidrogén előállítási alkalmazhatóság szempontjából nagyon érdekes a már ismert és széleskörben kutatott arany-ezüst (Au/Ag) anyagi rendszer és a kevésbé kutatott, makroszkopikusan nemkeveredő arany-kobalt (Au/Co) anyagi rendszer [43], [58], [132], [134], [167], [168], [169], [170], [171], [172], [173]. Viszont meg kell említeni, hogy az ötvözet elektródok használatának is van relevanciája. Jóllehet binér rendszereket többféle ötvözet elektród segítségével is lehetséges előállítani, dolgozatomban én behatóan csak a két egykomponensű elektród segítségével előállított BNR-ékre koncentrálok [5].

8.1.1. *Binér részecskék keltése egykomponensű elektródokkal*

Elemi elektródok alkalmazása esetén a szikrakisülés során a plazmatérfogatba kilöködő nagysebességű anyagfelhők még atomi mérettartományban vagy mikronos méretű olvadékcseppek (splashing particles) formájában tartalmazzák az elektródokat felépítő anyagokat. Ezek az anyagfelhők néhány ms időintervallumban találkoznak a jellemzően 10-15000 K hőmérsékletű plazmában és keverednek egymással, ezt követően a hűlés során alakulnak ki a kétkomponensű NR-ék [42].

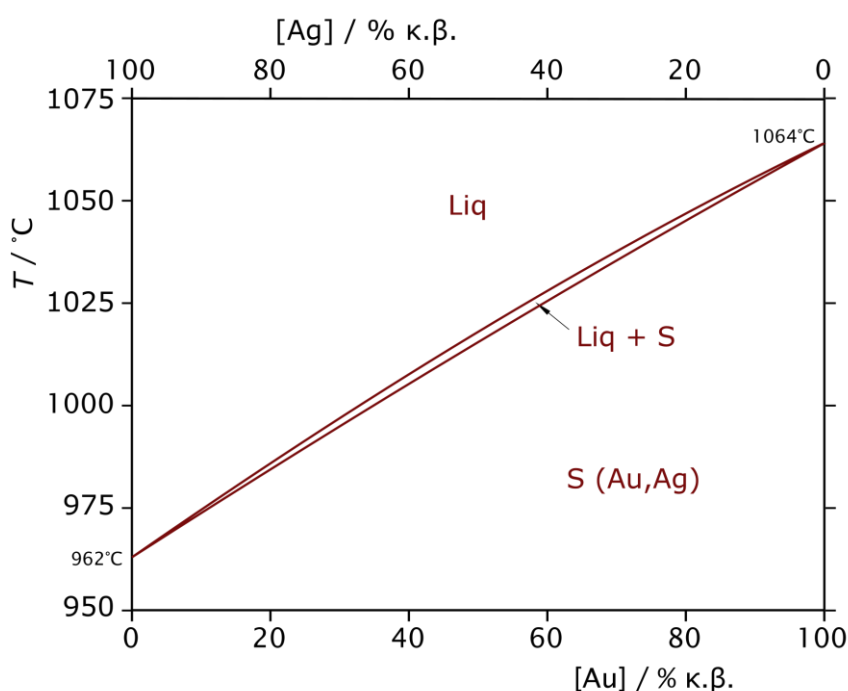
8.1.1.1. *Au/Ag anyagi rendszer*

Eredményeim bemutatását a makroszkopikusan korlátlanul keveredő - ún. szilárdoldatszerű - arany-ezüst elektródpár esetével kezdem. A folyamat során egy egykomponensű arany és egy szintén egykomponensű ezüst elektródot alkalmaztam és így keltettem Au/Ag BNR-éket szikra ablációs technikával.

Az arany és az ezüst, mint anyagpár, azért jó jelölt a módszer demonstrálására, mert mind makroszkopikusan, mind nanoskálán egy ismert, sokat tanulmányozott anyagi rendszerről beszélünk. A két fém ismerete és felhasználása (pl. ötvözetként, de önmagukban is) nagyjából egyidős az emberiség írott történelmével, alkalmazásuk makroszkópikus méretskálán igen széleskörű, az ékszerektől kezdve a mikroelektronikai iparig [174]. A két anyag 80%-20% arányú keveréke (arany-ezüst) a természetben is fellelhető, melyet szokás terméсаранynak vagy

elektrumnak nevezni és már az ókori Egyiptomban is bányászták. Atomi skálán keltett aranyból, ezüstből és ötvözetükből felépülő nanorészecskéket már széles körben hasznosítja a tudományos közösség és egyre több ipari alkalmazás is megjelenik.

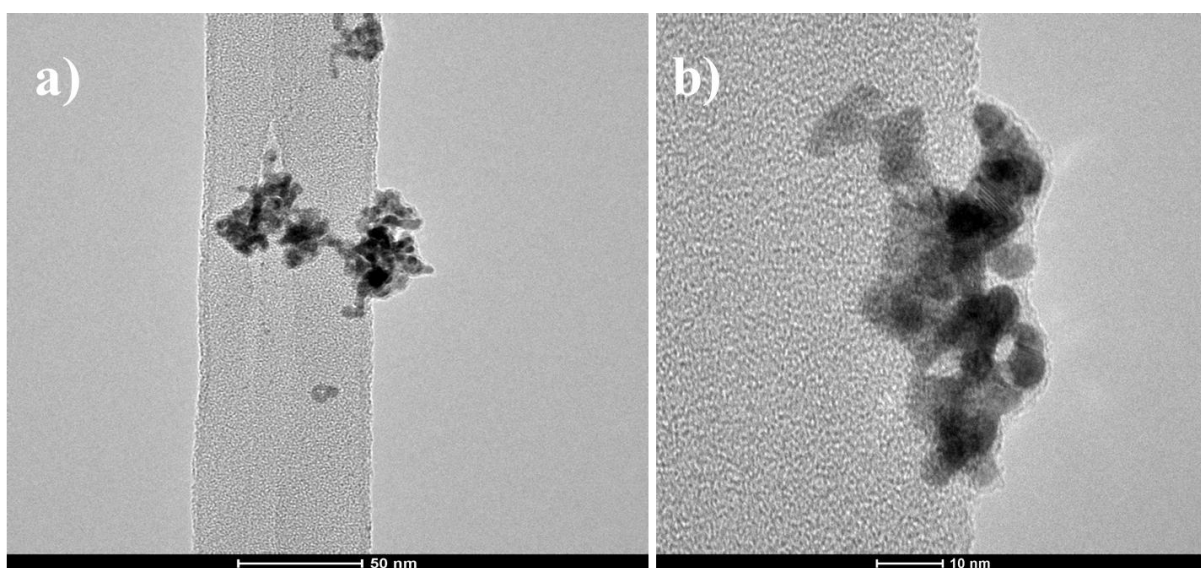
Az arany (Au) és ezüst (Ag) rendszer fázisdiagramja, amely az **8.1 ábrán** látható, tökéletes példája az izomorf, ún. szubsztitúciós szilárdoldat rendszernek. A rendszer jól ismert teljes oldhatóságáról szilárd fázisban, mely azt jelenti, hogy az arany és az ezüst korlátlanul elegyedik egymással, anélkül, hogy fázisátmenetek következnenek be, tehát tetszőleges ötvözetük egyfázisú szilárd oldatot alkot. Az arany és az ezüst atomjai a Hume-Rothery-szabály alapján szubsztitúciós szilárd oldatot képezhetnek, mivel az atomtörzsek mérete közel ugyanakkora (Au: 138 pm, Ag: 144 pm – az eltérés kb. 4%, ami kisebb, mint a megengedett 15%), olvadáspontjuk közel van egymáshoz (arany: 1064 °C, ezüst: 961 °C), mindkettő köbös lapcentrált (FCC) rácsszerkezetű, valamint vegyértékelektronszámuk azonos, mindkét elem esetén egy. A létrejövő ötvözet olvadáspontja az összetétel függvényében változik a tiszta Ag és tiszta Au olvadáspontjai között [175], [176].



8.1. ábra. Au/Ag rendszer fázisdiagramja [176].

A fázisdiagram alapján kijelenthető, hogy az arany-ezüst BNR-ék létrehozása során a két alkotó elem teljes keveredését (homogén ötvözet keletkezését) várhatjuk, hasonlóan a makroszkopikus mérettartományban tapasztalható viselkedéshez.

A kísérleteim során létrehozott és gyűjtött BNR-ék morfológiájának és kristálytani szerkezetének tanulmányozásához transzmissziós elektronmikroszkópot (TEM) használtam. Kompaktálatlan, hőkezelés nélküli esetben (1 Ω -os generátor kisülési körének teljes ohmos ellenállás mellett) réz hordozójú TEM grid-re gyűjtött Au/Ag BNR-ék a következő **8.2 ábrán** látható morfológiát mutatják.

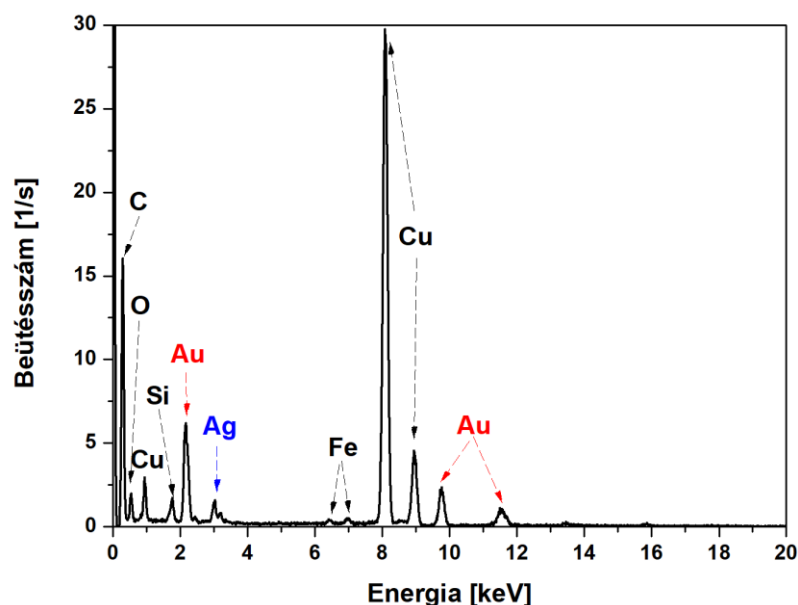


8.2. ábra. Szikragenerátorban előállított Au/Ag BNR aggregátumok utóhőkezelés nélküli esetben két különböző nagyításnál (Előállítás körülményei: 100 Hz szikraismétlési frekvencia, 2,0 mm szikraköz, 5 slm vivőgáz térfogatáram, Ar gázközeg, 1020 mbar nyomás).

Amint az a **8.2 ábrán** látható, a primer BNR-ék összetapadnak, fraktálszerű objektumokba rendeződnek, ún. aggregátumokat alkotnak. Az ábra mindkét nagyítású szegmensén jól kivehető, hogy a vizsgált aggregátum vetülete a vizsgált irányból jellemzően néhány tíz nm-es kiterjedéssel rendelkezik.

Mivel a részecskék nem különülnek el egymástól és sok esetben egymás takarásában is vannak, jelen esetben nem bír relevanciával a TEM felvételek alapján történő egyes primer részecskék méretének a meghatározása. Feltehetően csak nagyon nagy hibasávval lehetne megadni ily módon a jellemző geometriai átmérőt, mely hibát nagyban befolyásolná a vizsgálatot végző személy szubjektív benyomása, hogy hol veszi fel egy-egy részecske határát.

A **8.2 ábrán** látható– és az ahhoz hasonló – TEM felvételek önmagukban még nem bizonyítják, hogy amiket a képeken látunk, azok ténylegesen Au/Ag BNR-ék lennének, ezért a morfológiai vizsgálatok mellett energiadiszperzív röntgenspektroszkópiát (EDX) és a TEM mikrográfokon végzett rácsállandó meghatározást is használtam. A területi EDX spektrum a következő **8.3 ábrán** látható.

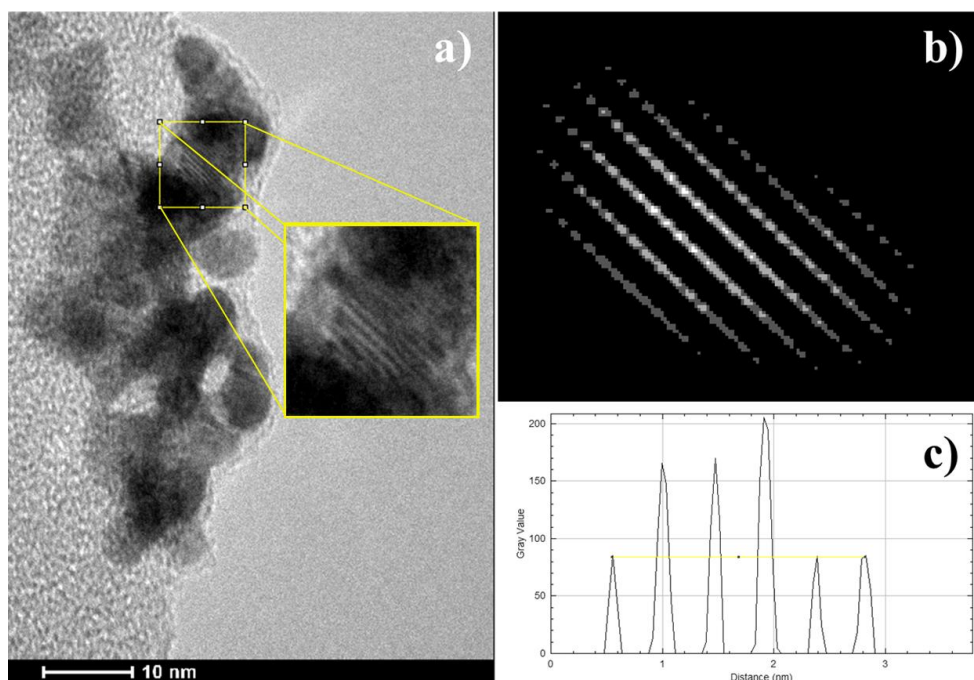


8.3. ábra. A 8.2. ábrán látható Au/Ag aggregátumon végzett területi EDX mérés spektruma, a csúcsok alapján beazonosítható elemek vegyjeleivel.

A területi EDX eredményei megerősítik, hogy az aggregátumokon belül mind az arany, mind az ezüst jelen vannak és a fázisdiagram alapján szilárd oldat formában kell jelen lenniük. Fontos megjegyezni, hogy a C, O, Si és Fe jeleket a generátor vákuumkamrájában felfedezhető nyomni szennyezések adják, a Cu jel pedig a TEM grid hordozóból származik, mivel rézből készül. Ez utóbbi megállapítást a TEM grid egy olyan területén készült EDX spektrum alapján vontam le, mely BNR-éktől mentes volt.

A HR-TEM felvételeken felismerhetők és feloldhatók a kristálytani síkok a részecskéken belül, ami arra utal, hogy az arany és az ezüst kristályos szilárd oldat formájában van jelen. Ezt egyértelműen bizonyítja, hogy a rácssíkok folytonosak és szabályos távolságúak az egyes atomos oszlopok mentén. Ezek a kristálysíkok lehetőséget biztosítanak a megfigyelt részecskék összetevőinek mennyiségi és összetétel béli meghatározására is. A következő **8.4. ábra b)** részén látható a már bemutatott aggregátum (**8.4. ábra a)** rész) egy bekeretezett részének az

először 2D Fourier-transzformációval frekvenciatartományba transzformált kép szűrése után inverz Fourier-transzformációja (8.4. ábra b) rész), mely javítja a kristálytani síkok kontrasztosságát és ezáltal mérhetővé válnak kristálysíkokrácsállandói a 8.4. ábra c) része alapján.



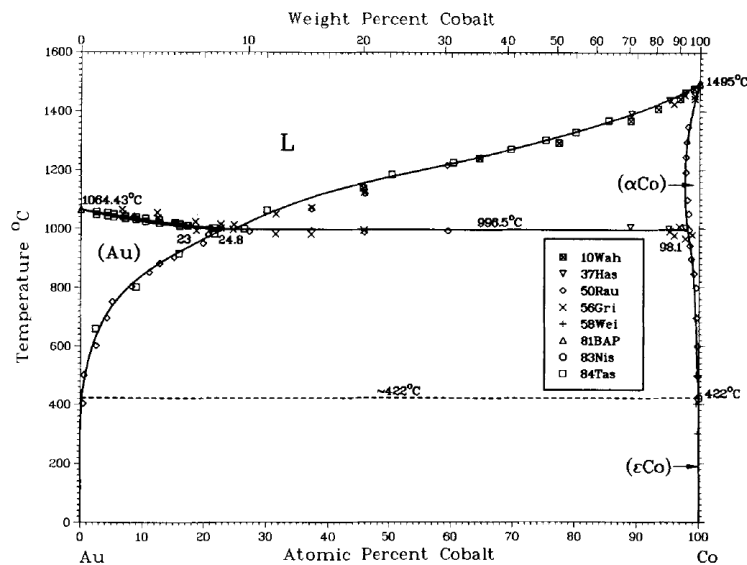
8.4. ábra. Au/Ag aggregátum nagyfelbontású TEM mikrográfja (a), a sárgával keretezett területen fellelhető kristályrácsok (b) és a javított (b) rész intenzitásprofilja (c).

A rácsállandó meghatározásakor figyelembe kell venni a kristályrács és a megfigyelő közötti térbeli orientációt, mivel ez befolyásolja a diffrakciós maximumok helyét. Ennek megfelelően a mért adatok értelmezéséhez szükséges a kristálysíkok azonosítása, amelyet a Miller-indexekkel történő korrekció alkalmazásával végeztem el. A rácsállandó meghatározásakor először figyelembe vettem a vizsgált kristály elemi cellájának típusát, amely köbös lapcentrált (FCC, face-centered cubic) rácsszerkezet. Ezután meghatároztam az ehhez a kristályszerkezethez tartozó megengedett irányokat, majd ezekhez hozzárendeltem a megfelelő Miller-indexeket. A Miller-indexek alapján kiszámítottam az adott síkokhoz tartozó atomsíktávolságokat a rácsállandó függvényében. Ezt követően a számolt rácsállandót úgy választottam meg, hogy a számított atomsíktávolságok a lehető legjobban egyezzenek a kísérletileg mért diffrakciós maximumokhoz tartozó értékekkel, különösen a kisebb Miller-indexű orientációk esetében. Így a rácsállandóra $a = (408,20 \pm 0,31)$ pm értéket kaptam 10

részecske vizsgálata során 90%-os konfidenciaintervallum alkalmazása mellett. Ez az eredmény összhangban van azzal, hogy mindkét fém és ötvözetük is köbös lapcentrált (FCC – face-centered cubic) kristályszerkezetet alkot. A vizsgálat során meghatározott rácsállandót és hibáját tíz véletlenszerűen kiválasztott helyen elvégzett analízis eredményeként kaptam. Az eredményt összevetve az ezüst 408,53 pm és az arany 407,82 pm-es rácsállandójával, látható, hogy a két érték között helyezkedik el, ami arra utal, hogy egy arany-ezüst szilárdoldat alkotja az analizált mintát.

8.1.1.2. *Au/Co anyagi rendszer*

Az arany (Au) és a kobalt (Co) ötvözhetősége korlátozott, így szilárd oldat létrehozása a két fém között makroszkopikus rendszerben csak korlátozott módon lehetséges. Ennek egyik lehetséges magyarázata a Hume–Rothery-szabályok alapján adható, amelyek megfogalmazzák a szilárd oldat kialakulásának feltételeit. Az egyik legfontosabb eltérés a kristályszerkezetben jelentkezik: az arany köbös lapcentrált (FCC) rácsot alkot, míg a kobalt szobahőmérsékleten hexagonális (HCP) szerkezetű, csak magasabb hőmérsékleten vesz fel FCC struktúrát. Ez a különbség gátolja a kölcsönös helyettesíthetőséget a rácsban. További tényező az atomátmérők eltérése (~144 pm vs. ~125 pm), ami közel 13%-os különbséget jelent (ami közel van a 15%-os határhoz), így feszültségeket okoz a rácsban, tovább csökkenti az elegyedés valószínűségét. Az elektronegativitásuk közti különbség (arany: 2,54; kobalt: 1,88 a Pauling-skálán) szintén hozzájárul a fázisszétválási hajlamhoz. Kísérleti adatok szerint az arany és kobalt csak korlátozott mértékben oldódik egymásban, jellemzően csak kis koncentrációban és csak bizonyos hőmérsékleten alkotnak szilárd oldatot. Hűtés során azonban rendszerint fázisszétválás történik, azaz a rendszer két különálló fázisra bomlik, és nem alakul ki homogén ötvözet. Ezek alapján az arany–kobalt rendszer makroszkopikus, teljes elegyedése nem valósul meg. Ötvözési módszerekkel nem keletkezik homogén szilárd oldat, hanem fázisszétválás történik. Átfogó tanulmányt a témában egyedül H. Okamoto és kollégái közöltek, akik összegyűjtötték a rendszerről fellelhető legfontosabb eredményeket és leírták a lehetséges arany-kobalt fázisokat és azok lehetséges összetételeit [177]. Ha megfigyeljük az arany-kobalt rendszer fázisdiagramját, látható, hogy az arany-ezüst rendszernél összetettebb rendszerről van szó.



8.5. ábra. Au (arany)/kobalt (Co) rendszer fázisdiagramja [177].

Az arany-kobalt rendszer lehetséges fázisai a következők:

- **Folyadék (L):** A rendszer magas hőmérsékletű folyékony állapota.
- **(Au):** Egy lapcentrált köbös (fcc) szilárd oldat, amely maximálisan 23 at.% kobaltot tartalmaz szilárd oldat fázisban.
- **(αCo):** Szintén egy lapcentrált köbös (fcc) szilárd oldat, amely alacsony aranytartalmat (legfeljebb 2,5 at.%) képes oldani magasabb, 1200 °C körüli hőmérsékleten.
- **(εCo):** Alacsony hőmérsékleten stabil hexagonális (hcp) szilárd oldat, amely nagyon kis mennyiségű aranyat (kevesebb mint 0,05 at.%) tartalmaz [177],
- továbbá az **(L)** és **(εCo)** fázisok között 996,5 °C fok határ felett elhelyezkedik egy folyadék és lapcentrált köbös (fcc) szilárd keverék.

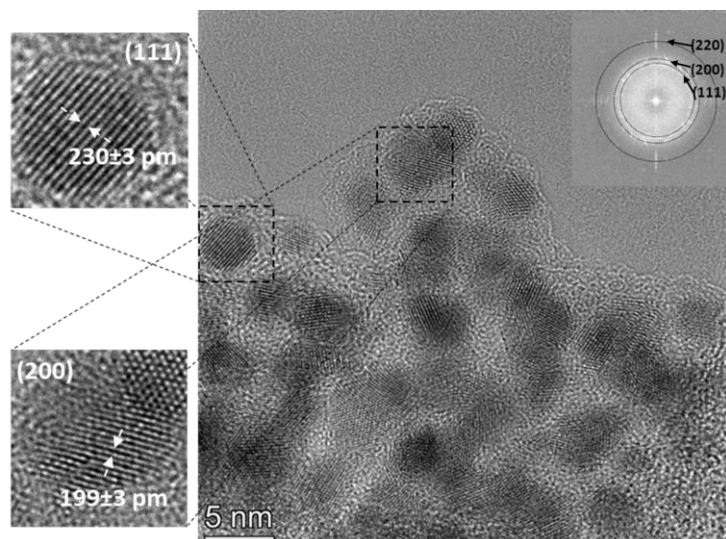
Látszik, hogy kettő stabil fázis alakulhat ki, az egyik esetben viszonylag magasabb (max. 25 at.%) aranytartalommal, fcc (face centred cubic – lapcentrált köbös) kristályrácsban kristályosodva, továbbá a rendszer kristályosodhat egy kis aranytartalmú (max. 2,5 at.%) hcp (hexagonális) szerkezetben is. Ezek alapján elvileg makroszkopikus formában 0-25 at.% aranytartalmú Au/Co rendszer állítható elő magas hőmérsékleten. Viszont a tanulmány megmutatja, hogy metastabil fcc kristályszerkezetű szilárd fázis is kialakulhat egy széles összetételi tartományon, ha folyadékfázisból gyorshűtéssel visszük szilárd fázisba a keveréket, továbbá megjegyzik a publikációban, hogy a hűtési sebesség növelése során amorf fázisok is kialakulhatnak [177].

Elméleti számolásokat bemutató tanulmányok szerint nanoskálán az Au/Co rendszer hajlamos mag–héj (core-shell) egyensúlyi struktúrákat alkotni, ahol az arany jellemzően a héj részét képezi és a kobalt a magban koncentrálódik. A viselkedést az arany és a kobalt eltérő felületi energiájával magyarázzák. Mivel az arany felületi energiája $1,55 \text{ J/m}^2$, míg a kobalté $2,55 \text{ J/m}^2$, ezért a kobalt inkább a részecske belsejében helyezkedik el, míg az arany a felszínen dúsul. [178], [179], [180]. K. Sato és munkatársainak 2017-es tanulmányában ilyen jellegű fázisszegregációról számoltak be az egyensúlyi állapot elérésekor. Az általuk generált részecskék esetén 8-13 nm-es átlagos átmérő volt megfigyelhető, ahol 1-2 nm-es Au héj és 6-11 nm-es kobalt magok voltak a tipikusak [181]. Továbbá ugyanilyen viselkedés figyelhető meg C. Zhang és munkatársai által publikált tanulmányban, ahol az Au/Co ötvözetképződését termodinamikailag modellezték [180].

A szikrakisüléssel ablálás új távlatokat nyit meg a témában. Mint azt már leírtam, a két egykomponensű elektród (jelen esetben arany és kobalt) a kisülés során felváltva ablálódik az oszcilláló áram révén, így egy szikraeseményen belül mindkét anyag anyagfelhője kitölti a szikraközt és környékét, majd keveredik egymással. Ezen fémgőz keverék a kisülési kör áramának lecsengését követően gyors hűlésnek indul, melyet az ötvözet szerkezetek kinetikai csapdázódásának (azaz olyan nem egyensúlyi szerkezetek kialakulásának, amelyek a gyors hűlés és atomdiffúzió korlátozottsága miatt ‘csapdába esnek’ az adott konfigurációban) fő okaként azonosítottak, még olyan anyagkombinációk esetén is, amelyek tömbi állapotból kiindulva makroszkopikus méretskálán nem keverednek [182]. Ez magyarázhatja az ötvözet kialakulását kísérleteinkben, annak ellenére, hogy az Au és Co hajlamos nanoskálán egyensúlyi körülmények között hajlamos mag–héj szerkezetet alkotni. Hozzá kell tenni, hogy az olyan anyagi rendszerek – mint például az ezüst-réz (Ag-Cu) –, amelyek tömbi fázisdiagramja hasonlít az Au-Co-éra, szintén hajlamosak szobahőmérsékleten ötvözeteket képezni amíg a részecskék koaleszcenciája (összeolvadása) meg nem kezdődik [183].

A kísérleteim során előállított tipikus nanorészecskék elektronmikroszkópos képe a **8.6 ábrán** láthatók. Jól megfigyelhető, hogy a primer részecskék aggregátumokat képeznek, továbbá két – a mintára jellemző – morfológia figyelhető meg:

1. A többnyire gömbölyű (néha enyhén megnyúlt) (egy)kristályos részecskék, amelyek beágyazódnak egy
2. amorf mátrixba, amely többé-kevésbé folyamatos szerkezetet képez a sötétebb árnyalatú részecskék körül.



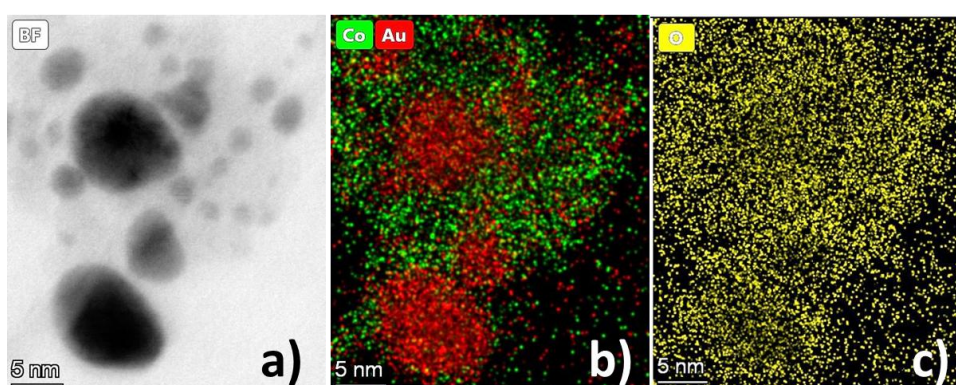
8.6. ábra. Szikragenerátorban előállított, utóhőkezelés nélküli Au/Co BNR aggregátumokban fellelhető egyes részecskék atomsíkjainak vizsgálata: HR-TEM képeken (bal oldal), illetve a terület elektrondiffrakciós analízise (jobb fent).

A nagyfelbontású TEM-képek elemzése kimutatta, hogy a mintában kristályos fázis van jelen. Az eltérő orientációjú részecskéknél a rácsállandó $(398,1 \pm 0,4)$ pm értéknek adódott, amely a tiszta FCC aranyra (407,8 pm) és FCC kobaltra (354,3 pm) jellemző értékek között helyezkedik el. Okamoto és munkatársai táblázatos adatai szerint a mintáinkban mért rácsállandó körülbelül 25 at.% kobalttartalmú mintának felel meg. Figyelembe véve, hogy a fémek rácsállandója kissé eltér makro- és nanomérettartományban, a kristályos részecskék kobalttartalma eltérhet a 25 at.%-tól [177].

A mintán elvégzett területi EDX-elemzések, például a **8.6 ábrán** bemutatott tipikus aggregátumoknál, azt mutatták, hogy az aggregátumok arany- és kobaltatomok mellett tartalmaznak oxigént is és tipikus kobalt-tartalmuk körülbelül 35 at.%. (Fontos megjegyezni, hogy a EDX spektrumokban fellelhető C, Cu, Si, mely elemek a szikrakamra és a mikroszkóp szennyezéséből származhatnak, vagy maga a TEM grid háttérjele, mely rézből készült.) Ezek az eredményeim a teljes aggregátum területére átlagolt kobalttartalmat mutatják, amely magasabb, mint az előzőekben tárgyalt kristályos részecskék becsült kobalttartalma. Ennek az eltérésnek magyarázata lehet, hogy a kristályos részecskéket körülvevő amorf szerkezetek kobaltban 35 at%-nál gazdagabbak, ahogy azt a pont és vonal EDX-mérések igazolták és több mint 35 at.% kobaltot tartalmaznak. Ez azt jelzi, hogy kristályos, aranyban gazdag Au/Co vagy AuCoO_x ötvözet BNR-ék jönnek létre, amelyek amorf kobalt-oxid (CoO_x) mátrixba vannak ágyazva. Az amorf Co jelenlétének lehetőségét két tény zárja ki:

- 1) a tiszta fémek általában nem alkotnak amorf fázist, és
- 2) az EDX térképezés kimutatta az atomos kobalt és oxigén eloszlásának korrelációját, ahogyan azt a következő **8.7. ábra b)** és **c)** paneljein bemutatom.

Az Au/Co és/vagy AuCoO BNR-ék átlagos geometriai átmérője (GM – geometric mean) $(4,50 \pm 0,13)$ nm, amit több TEM felvétel, 227 részecskéjének mérésével határoztam meg. Továbbá fontos megjegyezni, hogy ez az eredmény, az amorf mátrixba ágyazott részecskék vizsgálatával született, ilyen mérettartományba eső szeparált részecskék nem voltak fellelhetőek a TEM - rostély (TEM - grid) szélein.



8.7. ábra. Au/Co részecskék STEM felvétele (5,4 Ω -os ellenállás mellett generálva, utóhőkezelés nélkül) (a), valamint ugyanazon terület EDX elemtérképe, amely a Co, az Au (b) és az O (c) elemek területi eloszlását mutatja.

Tézis: Szikrakisüléses nanorészecske generátorban egykomponensű arany, illetve kobalt elektród 2,0 mm-es szikraköz, 5,0 slm argon térfogatáram és 100 Hz szikraismétlési frekvencia melletti szikra ablációjával Au/Co nanostruktúrákat hoztam létre, s megmutattam, hogy:

- **1:** a makroszkopikusan nem elegendő arany és kobalt nanoskálán ötvözhető, akár már utólagos hőkezelés nélkül is: a TEM-rostélyokra gyűjtött BNR-ék SEM, SEM-EDX és ED analízisével megmutattam, hogy a nanostruktúrákban megjelenik az Au/Co kristályos szilárd fázisa. A BNR-ék kristályos területein végzett rácssík elemzéssel megmutattam, hogy a jellemző aranytartalom 75 at.% körül van. Megmutattam, hogy a kristályos magokat amorf kobalt-oxid veszi körül. [A1]

8.2. Binér részecskék morfológiája és kristálytani szerkezete

Fontos megvizsgálni, hogy a szikrakisülést befolyásoló paraméterek milyen hatást gyakorolnak-e a keletkező binér nanostruktúrák morfológiai és kristálytani tulajdonságaira. A morfológia a nanorészecske külső megjelenésére, alakjára és méretére utal, míg a kristálytani szerkezet a nanorészecske belső atomrendeződésére utal. Ez határozza meg, hogyan helyezkednek el az atomok vagy ionok a térben egy periodikus mintázat szerint. Közvetlenül a generáláskor keletkező fűrtszerű struktúrákat korrektebb nanoszerkezetnek, vagy nanostruktúrának nevezni, bár az irodalomban gyakran az ilyen aggregátumokat nanorészecskének is hívják. Kísérleteim során a nanostruktúrák szerkezeti felépítését a kisülési kör teljes ellenállása (amit a keletkező BNR-ék átlagos összetételének hangolására használok) és az utóhőkezelés hőmérséklete befolyásolta meghatározó módon. Az alábbi alfejezetben ezen két paraméter változtatása mellett vizsgáltam a keletkező nanostruktúrák tulajdonságait a már bemutatott Au/Ag és Au/Co rendszerek esetén.

8.2.1. *Az Au/Ag rendszer kristálytani és morfológiai jellemzői*

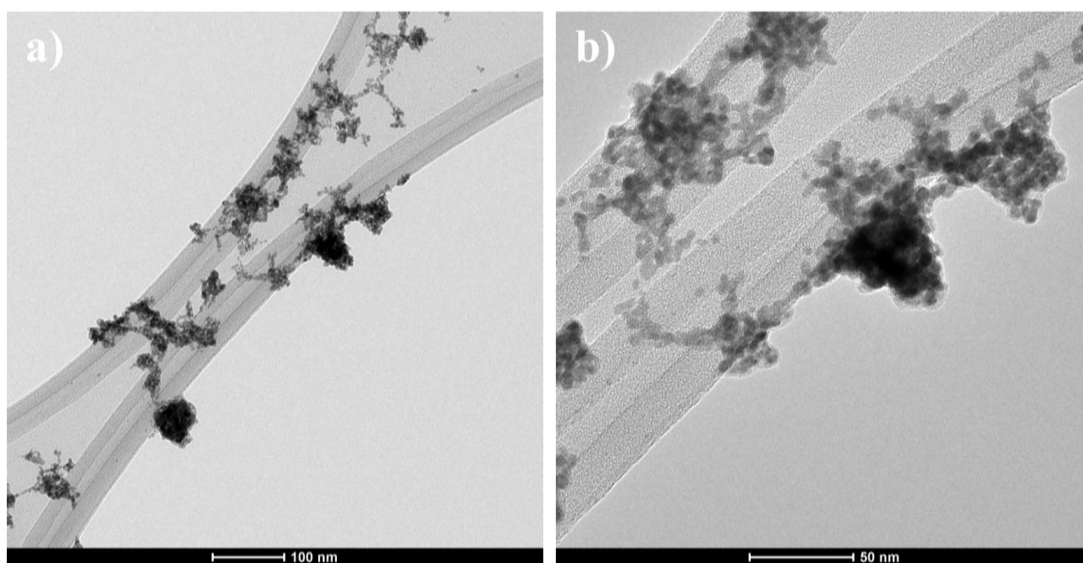
8.2.1.1. *A kisülési kör teljes ohmos ellenállása*

Ebben a fejezetben azt mutatom meg, hogy a szikragenerátor kisülési kör teljes ohmos ellenállásának megváltozása – amely az Au/Ag BNR-ék átlagos összetételére jelentős hatást gyakorol, ahogy azt a későbbi fejezetben megmutatom – milyen hatással lehet a keletkező részecskék morfológiájára és kristálytani szerkezetére. Bár a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának változása és a morfológia/kristályszerkezet módosulása közötti kapcsolatot előttem nem vizsgálták, a kérdés mind alapkutatási, mind potenciális alkalmazástechnikai szempontból releváns. A kérdés megválaszolásához egy mérési pontban volt lehetőségem Au/Ag BNR-éket generálni 5,4 Ω -os generátor ellenállás mellett, utóhőkezelés nélkül és TEM analízist végezni a mintákon, melyek eredményei a **8.8. ábra** láthatóak. A **8.2. ábra** TEM felvételei szerint a keletkező részecskék fraktálszerű objektumokban rendeződnek el, az aggregálódási folyamat itt – megnövelt ellenállás mellett, ahol már a generátor elektromos jellege egy erősen túlcillapított rezsimben van, szemben az 1 Ω -os alulcsillapított alapbeállítással – is tetten érhető. Ahogy az az 1 Ω -os generátor ellenállás mellett gyűjtött részecskék esetében, úgy itt is kijelenthető, hogy TEM felvételekből kinyerhető információk nem hordoznak releváns információt a jellemző primer részecskeméretéről, mivel ezek a

részecskék nem a primer részecskék a mintán. Az egyes aggregátumok mérete itt is a néhány tíz nm-es tartományba esik.

A nagyobb nagyítású felvételekről 10 darab, véletlenszerűen választott területen vizsgáltam a kristálytani síkok távolságát és ezen eredmények alapján határoztam meg a kialakult BNR-ék rácsállandóit vagyis az elemi cella oldalhosszúságát, melyre $a = (408,15 \pm 0,22)$ pm értéket kaptam. Ez az érték – hasonlóan az 1,0 Ω -os ellenállásnál gyűjtött részecskékhez – a tiszta arany és ezüst elemi celláinak oldalhosszúságai között helyezkedik el, vagyis kijelenthető, hogy a két elem szilárd oldatát sikerült előállítani.

Összefoglalva, a megvizsgált két mérési pontban a kisülési kör teljes ohmos ellenállása nincs hatással a részecskék morfológiájára és kristálytani felépítésre, így feltehető, hogy az összetétel hangolása, nem befolyásolja ezeket a jellemzőket, mely előnyös akkor, ha egy alkalmazás (mint például SERS) során minden összetételnél azonos morfológia és kristálytani felépítés a követelmény [132].



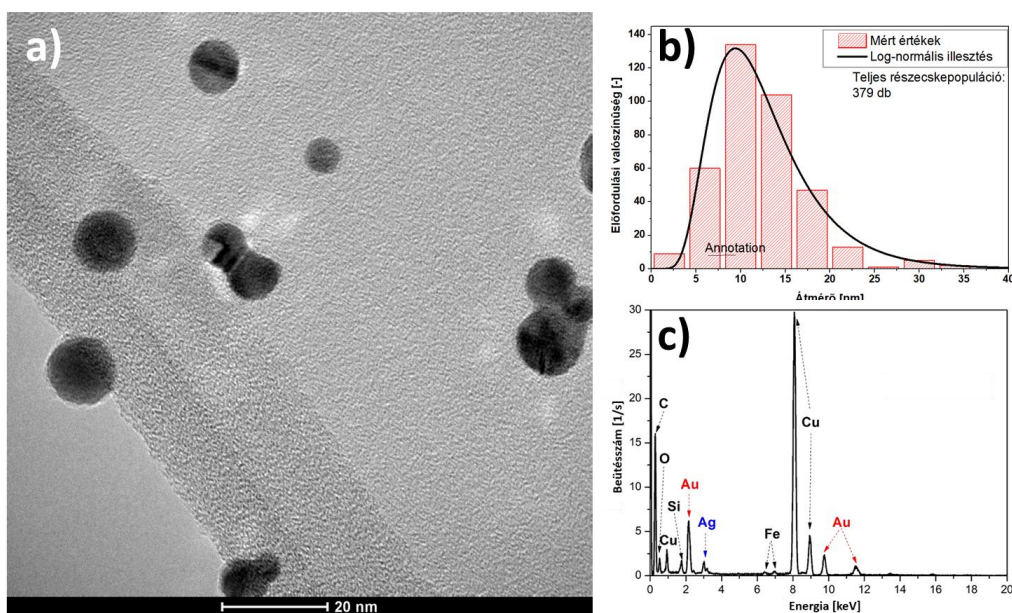
8.8. ábra. A kisülési kör 5,4 Ω -os teljes ohmos ellenállása mellett szikrák segítségével keltett Au/Ag BNR-ékről készült TEM felvételek utóhőkezelés nélkül (a) és a terület egy szelete nagyobb nagyítás esetén (b).

8.2.1.2. Utóhőkezelés

A generátorunkban képződött, utóhőkezelésen átesett részecskék morfológiája az **8.9. ábra a)** részén látható. A részecskék gömb alakot mutatnak, ami a csökemencében végzett 900 °C-os

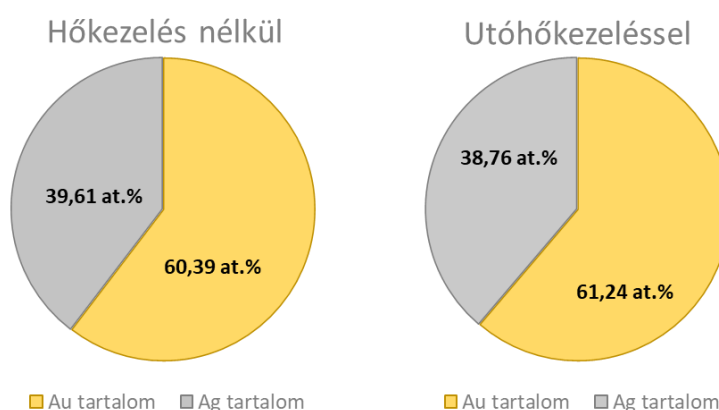
hőkezelés következtében történő kompaktálódásnak köszönhető. Ahogy az a **8.9. ábra b)** részén látható, a részecskék méreteloszlása log-normális függvényt követ. A nanorészecskék méreteloszlása legtöbbször log-normális eloszlást követ, mert a növekedésük nem egyenletesen, hanem multiplikatív és sztochasztikus módon zajlik: a nagyobb részecskék arányosan többet nőnek, és a növekedést befolyásoló tényezők (pl. nukleáció, diffúzió, lokális körülmények) véletlenszerűen változnak, így a részecskék logaritmikus méreteinek eloszlása közelít a normálishoz, amiből a méretek log-normális eloszlása adódik. Az általam vizsgált mintákon hőkezelést követően a jellemző részecskeátmérő geometriai átlagátmérője (geometric mean - GM) körülbelül 11 nm.

A részecskék EDX analízise (**8.9. ábra c)**) megerősíti mind az arany, mind az ezüst jelenlétét. Az EDX analízisből származó spektrum egyéb csúcsai (mint azt már korábban említettem) a mintavételhez használt TEM rostélyból és az SDG vákuumkamrájából, továbbá az elektronmikroszkóp nyomni szennyezéséből származnak. Az ábrán bemutatott minták átlagos aranytartalma (felületi EDX analízis eredménye, több véletlenszerűen kiválasztott területről) körülbelül 65 at.%, amely kvalitatívan tükrözi az arany jelentősen nagyobb kopási sebességét az ezüsthöz képest, ahogyan azt már korábban is megmutatták tanulmányokban [40], [42], [64]. Fontos megjegyezni, hogy az SDG-vel előállított BNR-ék elemösszetétele eloszlást mutat, ami azt jelenti, hogy az egyedi részecskék összetétele eltér az átlagos összetételtől.



8.9. ábra. Az SDG-ben generált Au/Ag BNR-ék morfológiáját mutató TEM mikrográf (a), a BNR-ék méreteloszlása (b) és EDX analízisből származó-spektruma (c) (kisülési kör teljes ellenállása 1 Ω , kezdetben anódos Au elektród és 900 °C-os hőkezelés).

Ellenőriztem a plauzibilis feltételezést is, mely szerint az utóhőkezelés nem változtatja meg a BNR-ék elemi összetételét, ezért a **8.10. ábra** azt mutatja meg, hogy hőkezelés nélkül és utóhőkezelést követően üveg mikroszálas filterpapírra gyűjtött BNR-ék átlagos összetétele, hogy változik, melyeket ICP-MS analízissel határoztam meg. Mindkét esetben fél szűrőpapírnyi területből kémiai úton beoldott kb. 1 mg-nyi BNR ICP-MS analíziséből származó eredmények az ábrán láthatók.



8.10. ábra. Au/Ag BNR-ék ICP-MS-sel meghatározott átlagos összetétele hőkezelés nélküli esetben és utóhőkezelést követően (1,0 Ω kisülési kör teljes ellenállás, 100 Hz, 5,0 slm, 2,0 mm szikraköz, 25°C és 900 °C kemencehőmérséklet).

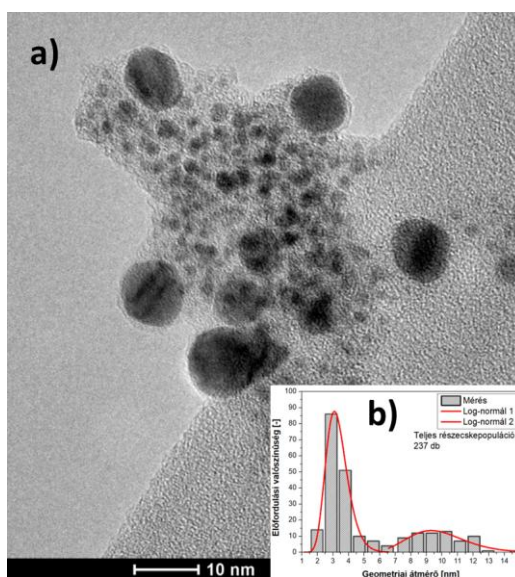
Az eredmények szerint a hőkezelés nélküli és hőkezelt esetben a filterpapírra gyűjtött BNR-ék átlagos összetétele kevesebb, mint 1 %-kal tér el egymástól. Ez az eredmény bizonyítja, hogy az utólagos hőkezelésnek nincs hatása az SDG-ben keletkező BNR-ék átlagos összetételére.

8.2.2. Az Au/Co rendszer kristálytani és morfológiai jellemzői

8.2.2.1. A kisülési kör teljes ohmos ellenállása

A kisülési kör teljes ellenállásának változása nemcsak az áramgörbe szimmetriáját, hanem a csúcsáram nagyságát is befolyásolja és így a szikraenergia is változik, ami viszont hatással van a primer részecskék méretére is. Mivel a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának a növelése a szikraenergia csökkenéséhez vezet, csökkenő primer részecskeméret várható. Ez a kvalitatív tendencia jól tükröződik a **8.11. ábra a)** paneljén (de a **8.8 ábrán** is megfigyelhető a jelenség) bemutatott, 5,4 Ω teljes ellenállásnál, hőkezelés nélkül előállított részecskék TEM felvételén.

A **8.11. ábra b)** paneljén látható az Au/Co/CoO_x BNR-ék méreteloszlása, melyet 237 részecske vizsgálatával határoztam meg. Látható, hogy két csúcs jelenik meg a részecskék geometriai átmérőjében. A méreteloszlásban megjelenő első csúcs ($3,2 \pm 0,21$) nm-nél (a hiba 90% konfidenciaintervallum mellett lett meghatározva) tapasztalható, míg a második csúcs körülbelül 9 nm-es módusz átmérőt tükröz, jelezve nagyobb részecskék jelenlétét a részecskesokaságban. Ezen nagyobb részecskék számossága alacsonyabb, mint a kisebbeké, és gömbszerű alakot mutatnak, ahogy azt a **8.11. ábra a)** részén bemutatott TEM kép is bizonyítja.

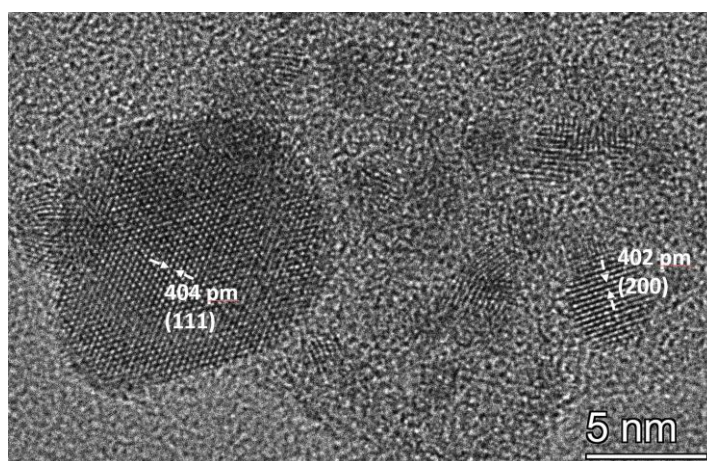


8.11. ábra. 5,4 Ω -os áramkörü ellenálláson hőkezelés nélkül generált Au/Co BNR-ék TEM felvétele (a), és 237 db primer nanorészecske méreteloszlása (b).

Az 1,0 Ω ellenállású esethez hasonlóan, a kristályos részecskék most is egy amorf mátrixba ágyazódnak, így két, szerkezetileg jól elkülönülő morfológia jelenik meg. Annak érdekében, hogy jobban megértsük a teljes ellenállás növelésének hatását az előállított BNR-ék szerkezetére, EDX méréseket végeztem, kobaltot, aranyat és oxigént keresve elemtérképezéssel, melynek eredményeit a már bemutatott **8.7. ábra** foglalja össze. Az említett ábra a minta egy tipikus területét mutatja, ahol mindkét morfológia jelen van. Ahogy várható volt, a sötétebb területek aranyban, míg a körülvevő világosabb területek kobaltban gazdagok, ami a **8.7. ábra b)** paneljén lévő kombinált Au/Co elemtérképén is egyértelműen látható. Az ábra **c)** paneljén az is látható, hogy az oxigén eloszlása nem egyenletes, és magasabb koncentrációja a kobaltban gazdag területekkel korrelál, ami kvalitatív összhangban van azzal a hipotézissel, hogy az amorf régiókban CoO_x található. Ezt tovább erősíti az, hogy jelenlegi

ismereteink szerint a tiszta kobalt nem alkot amorf struktúrát, erre csak az oxidjai képesek, vagy speciális eljárásokkal kényszeríthető amorf szerkezetbe [184]. Jelen esetben alternatív magyarázat lehet az, hogy egy amorf CoO_x rétegen ülnek, Au és/vagy Au/Co részecskék, és utóbbiak gyengítik az oxigén EDX jelét.

A HR-TEM felvételek elemzése során meghatároztam több kristályos részecske (szám szerint 8 db-ot értékeltem ki, a közölt hibaértékeket pedig 90%-os konfidenciaintervallumon adtam meg) rácsállandóit is, mely eredmények alapján átlagosan $a = (405 \pm 5)$ pm rácsállandót kaptam, amely közel tiszta aranyat (408 pm) jelez (esetleg nagyon kis mértékű kobalttartalmat) a minta kristályos részecskéi között. A rácsállandó mérést és az 1,0 Ω -os eset alapján tipikusnak mondható kristályos magokat körülvevő amorf mátrix morfológiára példát a következő **8.12 ábrán** mutatok. Ahogy az a felvételen megjelölt mérésekből látható, a kristályos arany vagy magas aranytartalmú magokat szintén körülvesz egy amorf szerkezet, amely nagy valószínűséggel CoO_x .



8.12. ábra. 5,4 Ω -os ohmos ellenálláson utóhőkezelés nélkül generált Au/Co BNR-ék TEM felvétele és a kristályos részeken végzett rácsállandó meghatározás eredményei.

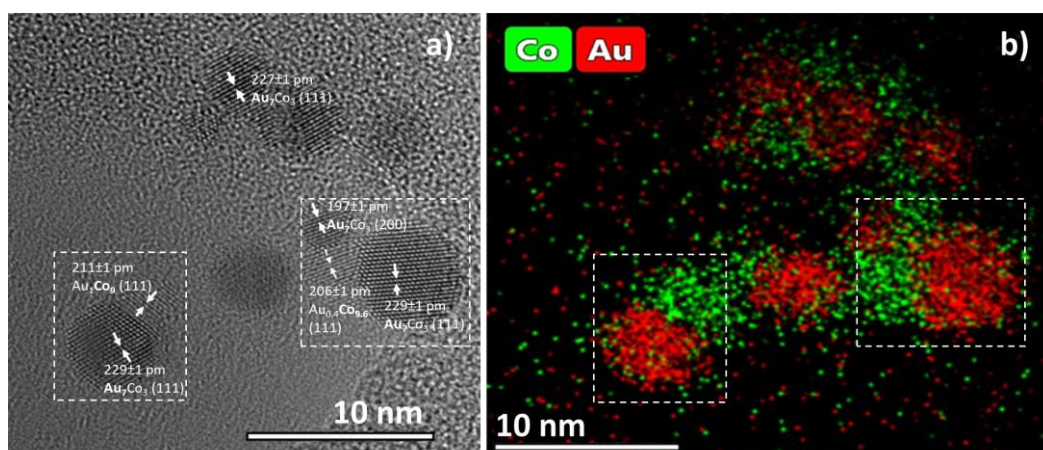
Az 5,4 Ω -os ohmos ellenálláson kapott eredményeket összehasonlítva az 1,0 Ω -os ellenállásnál kapott eredményekkel, kijelenthető, hogy a szikragenerátor (SDG) kisülési köre ellenállásának növelése, nem gyakorol jelentős hatást az előállított Au/Co binér részecskék morfológiájára és kristályszerkezetére.

Összefoglalva, az eddigiek alapján kijelenthető, hogy az átlagos összetétel hangolása – a kisülési kör teljes ellenállásának két ilyen eltérő rezsimbe eső pontjánál vizsgált részecskék esetén – nem gyakorol hatást a tipikus morfológiára és kristályszerkezetre.

8.2.2.2. Utóhőkezelés

Az eddig bemutatott eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy a szikrakeltette kristályos Au/Co nanorészecskéket amorf CoO_x mátrix veszi körül és ezt a struktúrát nem befolyásolja a generátor kisülési körének teljes ohmos ellenállása.

Annak érdekében, hogy tanulmányozzam a binér rendszer morfológiájának és kristálytani szerkezetének módosításának lehetőségét, az előállított Au/Co aeroszolt a generátorkamra elhagyása után $900\text{ }^\circ\text{C}$ -ra előmelegített csőkemencében hőkezelttem. A TEM analízishez a generátor kisülési körének 1 és $5,4\text{ }\Omega$ -os teljes ohmos ellenállása mellett keltett BNR-éket gyűjtöttem hőkezelést követően TEM-rostélyra és a felfogott részecskéken végeztem el a méréseket. Az így begyűjtött nanorészecskék a **8.13. ábra a)** panelen láthatók. A kisebb Au/Co vagy tisztán Au primer részecskék tömörülnek és nagyobb, kobaltot és aranyat egyaránt tartalmazó részecskék képződnek a folyamat során (lásd a **8.13. ábra a)**). A TEM és EDX elemzések szerint az amorf kobalt-oxid már jellemzően nem veszi körül az egyes Au/Co részecskéket a mintán, dominánsan szegregáció figyelhető meg, és jellemzően „nano hőemberekhez” hasonló – mind aranyat, mind kobaltot tartalmazó – szerkezetek alakulnak ki a minta egész területén, amelyek egymáshoz érintkező gömbszerű részekből állnak (lásd a **8.13 ábra a)** részén kiemelt téglalapok).



8.13. ábra. Au/Co részecskék TEM felvétele ($1,0\text{ }\Omega$ -os ellenállás mellett) $900\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőkezelés után (a), és ugyanazon terület elemtérképe (b). A szaggatott téglalapokban a részecskék rácsállandóinak mérése során kapott eredmények láthatók.

A TEM mikrográfokon megfigyelhető, hogy a „nano-hóember” részecskék mind az aranyban, mind a kobaltban gazdag régiója kristályos, az amorf szerkezet aránya pedig meglehetősen alacsony, különösen a nem hőkezelt állapothoz képest (lásd **8.6. ábra**). Az TEM felvételeket és az EDX térképezés eredményeit összevetve látható, hogy részecskén belül (**8.13 ábrán** bekeretezett jobb oldali részecske) az arany és a kobalt fázisszegregált módon oszlik el, vagyis az összetevők (jelen esetben az arany és a kobalt) nincsenek teljesen elkeveredve, hanem helyileg különválnak egy részecskén belül, és különálló fázisokat alkotnak, ahol az egyik, illetve másik elem dominál. A rácsállandók mérése alapján az aranyban gazdag részekben (**8.13 ábra a**) és **b**) panel) kvantitatívan alacsonyabb rácsállandók figyelhetők meg, ami az Au/Co részecskék magasabb kobalt-tartalmát jelzi. A kobaltban gazdag kristályos területek esetén következetesen magasabb rácsállandót találtam, mint a tiszta kobaltnál, ami alátámasztja a kristályos kobalt-oxid (CoO_x) képződését. Továbbá a nagyfelbontású TEM képek és az EDX adatok elemzése alapján is igazolható a kobalt-oxid jelenléte a „nano-hóember” részecskékben.

A fenti eredmények jól szemléltetik, hogy a folyamat gázfázisú természete lehetővé teszi az előállított részecskék utóhőkezelését, ezáltal további kontrolálási lehetőséget nyújtva a részecskék tulajdonságai, nevezetesen a méretük, a morfológiájuk és kristályosságuk felett. Jelen esetben az Au/Co aeroszol csökemencében végzett hőkezelése az amorf CoO_x kristályosodásához, és így fázisszegregált Au/Co/ CoO_x részecskék képződéséhez vezetett. Összefoglalva kijelenthető, hogy az Au/Co aeroszol utólagos hőkezelésével képes vagyok a két anyag nanoskálán történő keveredését fokozni és kristályos Au/Co/ CoO_x ötvözetet létrehozni.

Tézispontjaim előtt táblázatos formában összefoglalom a két anyagpárra megfogalmazott legfontosabb állításaimat a különböző generátor kisülési körét jellemző teljes ohmos ellenállások és utóhőkezelési esetekben.

4. táblázat. Au/Ag BNR-ék morfológiájának és kristálytani szerkezetének utóhőkezeléstől és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásától való függésének összefoglalása.

Hőkezelés hőmérséklet	20 °C		900 °C	
Kisülési kör teljes ohmos ellenállása	Morfológia	Kristályszerkezet	Morfológia	Kristályszerkezet
1,0 Ω	Aggregátum részecskecsoportok, fűrtös szerkezet.	Területen végzett EDX alapján mindkét elem jelen van. Egy részecskéken végzett ED vizsgálatok megerősítik mindkét elem jelenlétét.	Gömbszerű szinglet részecskék jönnek létre, megszűnnek az aggregátum csoportok.	Nincs változás az 1,0 Ω -os esethez képest.
5,4 Ω	Nincs változás az 1,0 Ω -os esethez képest.	Nincs változás az 1,0 Ω -os esethez képest.		

5. táblázat. Au/Co BNR-ék morfológiájának és kristálytani szerkezetének utóhőkezeléstől és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásától való függésének összefoglalása.

Hőkezelés hőmérséklet	20 °C		900 °C	
Kisülési kör teljes ohmos ellenállása	Morfológia	Kristályszerkezet	Morfológia	Kristályszerkezet
1,0 Ω	Kristályos magok, melyeket amorf mátrix ölel körbe.	A magokat közel 100%-ban arany tölti ki. A mátrix CoO kobalt-oxid.	Az amorf mátrix eltűnik, kristályos részecskék jelennek meg.	A kristályos részecske már AuCo/AuCoO _x ötvözet részecskéként azonosíthatók.
5,4 Ω	Nincs morfológiai változás az 1,0 Ω -os esethez képest, viszont megjelenik a méreteloszlásban egy további csúcs 9 nm-es módusszal.	Nincs változás az 1,0 Ω -os esethez képest.		

Tézis: Szikrakisüléses nanorészecske generátorban egykomponensű arany, illetve kobalt elektród 2,0 mm-es szikraköz, 5,0 slm argon térfogatáram és 100 Hz szikraismétlési frekvencia melletti szikra ablációjával Au/Co nanostruktúrákat hoztam létre, s megmutattam, hogy:

- **2:** a szikragenerátorban keltett, hőkezeletlen Au/Co/CoO_x nanorészecskék morfológiája és kristálytani szerkezete nem változik meg ha a kisülési kör teljes ohmos ellenállását 1,0 Ω-ról 5,4 Ω-ra növelem. 5,4 Ω-os esetben ugyanaz a tiszta arany és maximum 25 at.% kobalttartalmú ötvözet magok és az azokat körülvevő amorf CoO_x struktúrák tapasztalhatók a HR-TEM felvételek elemzése során. A BNR-ék méreteloszlása azonban drasztikusan megváltozik. A primer nanorészecskék geometriai átlagátmérője (geometric mean) az 1,0 Ω-os esetben jellemző $(4,50 \pm 0,13)$ nm-ről, 5,4 Ω-nál $(3,2 \pm 0,21)$ nm-es értékre csökkent, összhangban a szikraenergia csökkenésével. Méréseim azt is igazolják, hogy a generátor kisülési körének 5,4 Ω-os teljes ohmos ellenállásánál generált részecskék méreteloszlásában megjelent egy másodlagos csúcs is, kb.9 nm-nél. [A1]
- **3:** Szikrakisüléses nanorészecske generátorban előállított Au/Co/CoO_x nanorészecskék aeroszol fázisban történő 900 °C-os utóhőkezelése a szikra keltette nanostruktúrák morfológiájának és kristálytani szerkezetének megváltozását eredményezi. A hőkezelés hatására az amorf CoO_x kristályosodása során létrejönnek fázisszegregált Au/Co/CoO_x részecskék, melyek „egymáshoz tapadó” struktúrába rendeződnek. [A1]

8.3. Kétkomponensű NR-ek összetételének hangolhatósága

8.3.1. *Elemi elektródok használata*

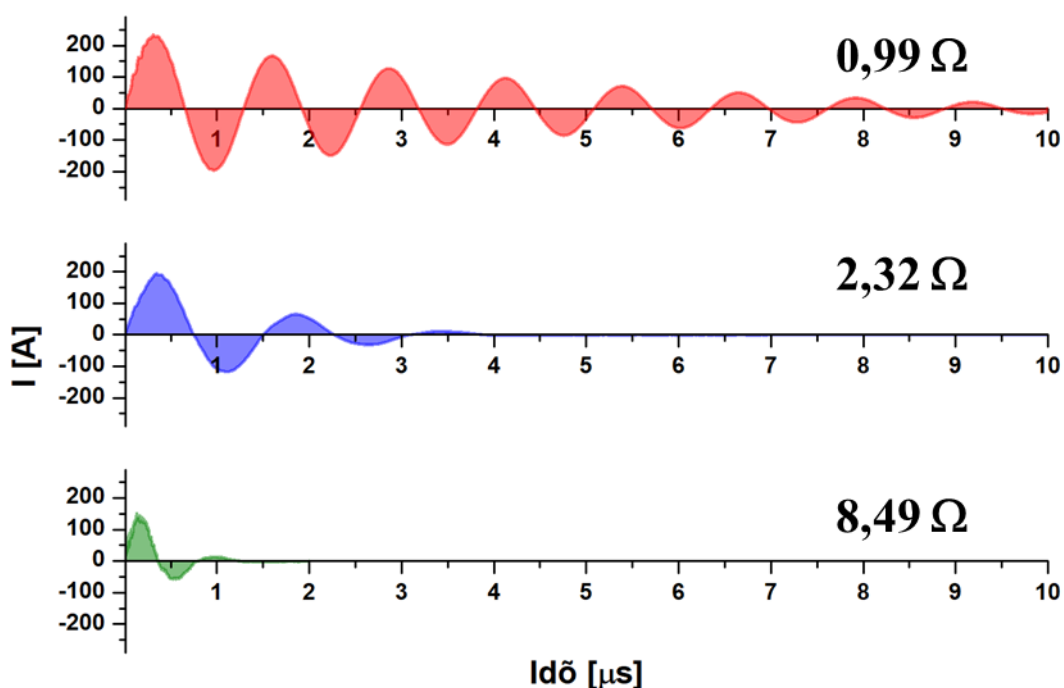
Amint azt a 4. *Nanorészecskék keltése és tulajdonságaik kontrollálása* fejezetben bemutattam, számos módon lehetséges ötvözet nanorészecskéket előállítása SDG-kben, de talán a legcélravezetőbb és legsokoldalúbb eljárás az, ha két különböző, elemi elektródot használunk [42]. Kutatócsoportunk egy 2018-as publikációjában bemutattuk, hogy a kisülési kör teljes ohmos ellenállása (R_{teljes}) két részből tevődik össze: az egyik magának a szikrának az ohmos ellenállása (szikraellenállás - R_{szikra}), míg a másik az áramkör ohmos ellenállása (áramkör ellenállása - $R_{kör}$) [57]. Utóbbi – az áramköri elemek mellett – magában foglalja a kábelezés és a csatlakozások kontaktellenállásainak összes rezisztív járulékát. Kísérletileg a szikra és a kisülési kör ellenállásainak összegét, azaz a kisülési kör teljes ohmos ellenállását (R_{teljes}) határoztam meg a mért áramgörbék egy RLC modellel történő illesztése segítségével [185]. A mi szikragenerátorunk kisülési körének teljes ohmos ellenállása 0,7-1,0 Ω közötti tartományon változik, ami szignifikánsan kisebb, mint a 1,5-5,0 Ω közötti ellenállások, melyeket kollégáink publikációikban közölnek [40], [57], [65], [83], [185]. Ezen eredmények figyelembevételével, ahhoz, hogy a kisülési kör teljes ellenállását (R_{teljes}) hangolni lehessen, elég a kör felépítéséből adódó ellenállást ($R_{kör}$) változtatni. Ezt viszonylag könnyen meg tudjuk valósítani különböző hosszúságú az áramkör megfelelő részébe bekötött Kanthal® gyártmányú vas-króm-alumínium (FeCrAl) ellenálláshuzalokkal. Azért esett a választásom erre a speciális ellenálláshuzalra, mert jól definiált elektromos tulajdonságokkal és kedvező hőtani paraméterekkel rendelkezik, ezért számolható az áramkörre gyakorolt hatása. A kisülési kör teljes ellenállásának növelése során három jelentős effektust tapasztaltunk:

- i). a generált nanorészecskék mobilitási átmérője csökken,
- ii). az elektródok eróziója is csökkenő tendenciát mutat, ami várható jelenség a szikrába bevitt energia csökkenése miatt,
- iii). végül – számunkra a későbbiekben a legjelentősebb felismerés, hogy – csökken az áramgörbék lecsengési ideje, csúcsintenzitása és változik a pozitív és negatív periódusokban tárolt energiaarány, ahogy az **8.14 ábrán** is látható [57].

A többkomponensű nanorészecskék létrehozása során az egyik legfontosabb generátorparaméter az áramgörbék alapján meghatározható szikraenergia, amelyet látható

$$E_{szikra} = R_{szikra} \cdot \int_0^{\infty} I^2(t) dt, \quad (8.3.1.1)$$

módon számolhatunk [57].



8.14. ábra. SDG-n rögzített, az áram időfüggését mutató áramgörbék a kisülési kör három különböző teljes ohmos ellenállása esetén.

Az áramgörbék adott polaritáson vett integrálja, vagyis az oszcilláció pozitív és negatív polaritású integráljai megfeleltethetők az egyes elektródokon disszipált energiáknak [121].

Ezen megállapítás és az 8.3.1.1. egyenletből való származtatással felírható az elektródokon elnyelt energia nagysága és bevezethető a k_r arányossági tényező az elektródokon disszipált energiák arányára:

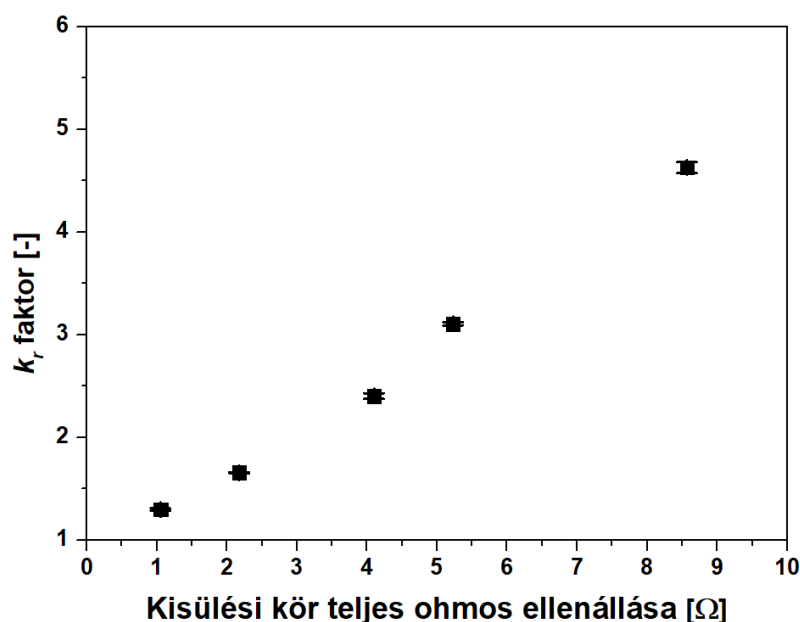
$$k_r = \frac{E_{katód}}{E_{anód}} = \frac{\int_0^{\infty} I_-^2(t) dt}{\int_0^{\infty} I_+^2(t) dt}, \quad (8.3.1.2)$$

ahol a számlálóban az áramgörbe azon szakaszait integrálom, ahol $I > 0$, míg a nevezőben lévő tagnál az $I < 0$ szakaszokat integrálom.

Az egyenletből tisztán kitűnik, hogy a szikraellenállás (R_{szikra}) kiegyeszerűsödik az összefüggésből. Ha együtt vizsgáljuk a szikraenergiát és az k_r arányossági tényezőt leíró egyenleteket, akkor látható, hogy az egyes elektródok eróziója csak attól függ, hogy mennyi energia jut a felszínükre egy szikrafolyamat során, vagyis mennyi energia fordítódik erózióra.

Mivel az ellenállás hangolásával az oszcilláció időbeli hossza szemmel láthatóan csökken és a pozitív, illetve negatív szakaszok áramnégyzet integráljainak az aránya is változik, a mért

áramgörbék segítségével meghatároztam, hogy milyen k_r értékeket kapunk az ellenállás szisztematikus változtatása mellett. Ahogy az a **8.15 ábrán** is látható, a k_r faktor közel lineáris módon függ a kisülési kör teljes ellenállásától. Az alapesetben egyhez közeli energiaarány kb. az ötszörösére nő, amikor a kisülési kör teljes ohmos ellenállását $8,5\ \Omega$ -ra növeltük. Ergo, a kezdetben GND földpotenciálú katód elektródon ötször annyi energia nyelődik el, mint a lecsengés kezdetén nagyfeszültségen levő HV, anód elektródon. Ez jelentős eltérést okoz az elektródok eróziós arányában.



8.15. ábra. Az elektródokon disszipált energiák arányát leíró k_r faktor változása a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának függvényében ($N=3$ mérési adat alapján, 90% konfidenciaintervallum mellett számolt hibák).

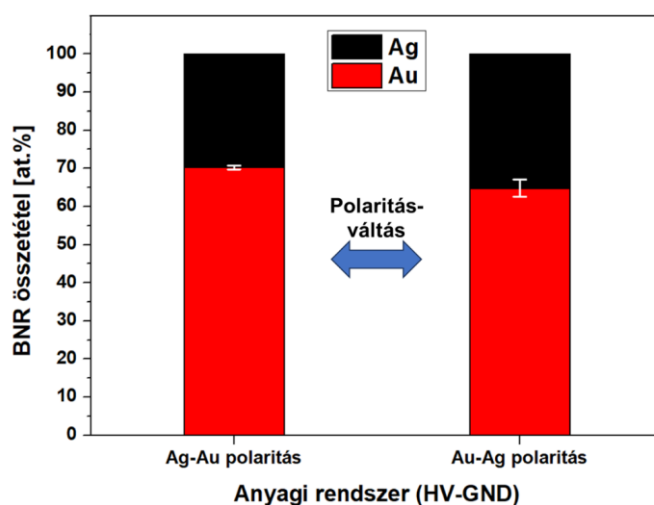
Ezek a megfigyelések juttattak minket arra a felismerésre, hogy ha képesek vagyunk hangolni a szikragenerátor elektromos oszcillációját, akkor megváltoztathatjuk az eróziós rátákat is, ezzel együtt pedig a keletkező nanorészecskék összetételére is hatást gyakorolhatunk. Mindezekből persze az is következik, hogy az eróziós arány megváltoztatásának egy lehetséges módja, ha felcseréljük a két elektród polaritását. Ennek hatását a következő alfejezetben részletesen fogom tárgyalni.

8.3.1.1. Au/Ag anyagi rendszer

Méréseim során az előző fejezetben vázolt hipotézis tesztelésére először arany-ezüst (Au/Ag) rendszert használtam, mivel SDG-kben történő előállítása mélységeiben kutatott.[186].

Kezdetben az elméletünk legkönnyebb módon ellenőrizhető pontját teszteltem, vagyis Au/Ag binér nanorészecskéket állítottam elő különböző polaritás mellett, először Au-Ag, másodsor Ag-Au² elektródkonfigurációt használva.

A keletkezett BNR-ék átlagos elemösszetételét ICP-MS eljárással határoztuk meg.



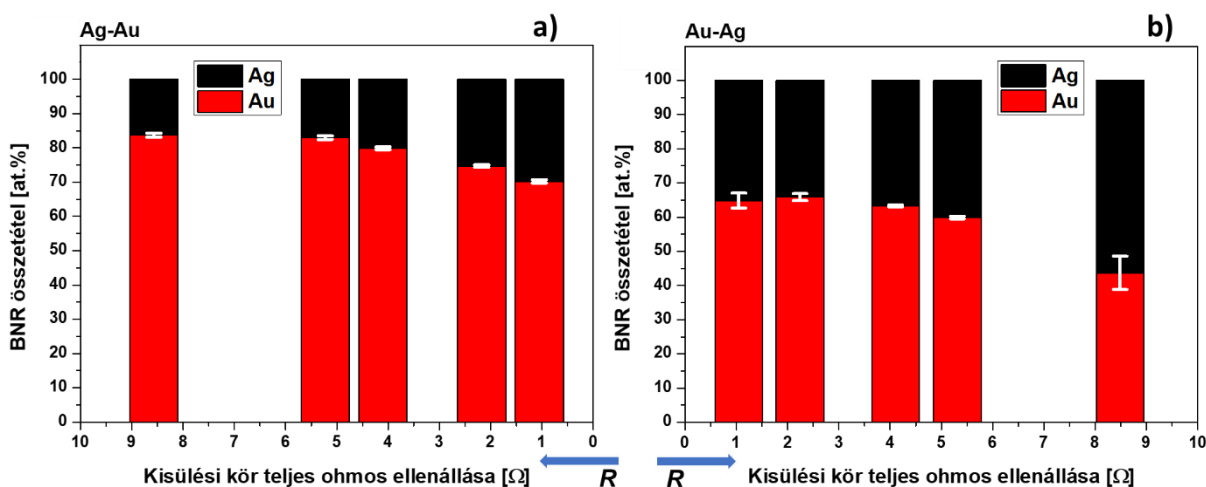
8.16. ábra. Au/Ag anyagi rendszer két polaritása esetén a keletkező BNR-ék átlagos összetétele, ($R = 1 \Omega$, hibasávok három identikus mintán egymástól függetlenül mért összetételek eredménye 90%-os szignifikanciaszint mellett).

Az eredményeket a **8.16. ábra** mutatja. Látható, hogy a polaritás megváltoztatásával a keletkező BNR-ék átlagos összetétele is megváltozott. AuAg rendszerben ($64,84 \pm 2,22$) at.% volt az arany elemaránya, míg Ag-Au rendszer esetén ($70,22 \pm 0,46$) at.%. Azért, hogy megállapítsam, hogy ezen $n = 3$ elemszámú minta alapján, 90%-os konfidenciaszint mellett számolt hibákkal terhelt összetételek szignifikáns eltérést mutatnak-e, Welch-féle kétmintás t - próbán alapuló hipotézisvizsgálatot végeztem. Ezen t-próba azért felel meg a jelenlegi probléma vizsgálatára, mert a méréseimből származó eredmények független változók és normális eloszlást követnek. Nullhipotézisem, hogy a két átlagos összetétel között nincs szignifikáns eltérés.

² Dolgozatomban a „HV-GND” jelölési konvenciót használom, ahol az első anyag vegyjele mindig a kezdetben nagyfeszültségű (HV), míg a második anyag vegyjele a kezdetben földpotenciálú (GND) oldalon elhelyezett elektródot jelöli.

A számítások alapján df , szabadsági fokra 2,17 értéket kaptam, ezért a t-próba táblázat alapján ($\alpha = 0,1$ esetén) a kritikus t érték 1,89. Mivel a számolt $|t| = 5,50 \gg 1,89$, ezért a nullhipotézis elvethető, vagyis a két minta közötti különbség nem magyarázható pusztán a véletlennel. Ez szignifikáns eltérést jelent, vagyis a rendszer általános $\sim 1 \Omega$ -os teljes kisülési körre jellemző ohmos ellenállása melletti $k_r = 1,3$ esetén statisztikailag szignifikáns eltérés tapasztalható a két elektródpolaritást használva létrehozott BNR-kék átlagos összetételében.

Ezen eredmények alapján olyan kísérletsorozatot végeztem, melyben mindkét polaritás esetén további négy-négy teljes körellenállásérték mellett – azaz összesen tíz mérési pontban – generáltunk részecskéket és végeztünk mintavételt, amely mintáknak szintén meghatároztam az átlagos összetételét. Az eredmények az **8.17. ábra** két grafikóján láthatók, ahol az egyes kisülési körre jellemző teljes ohmos ellenállások függvényében ábrázoltam az részecskék elemösszetételét bal oldalon Ag-Au, a jobb oldalon pedig Au-Ag polaritások esetén. Fontos megjegyezni, hogy az Ag-Au polaritású esetben (**8.17. ábra a**) rész) az ellenállás értékek jobbról balra nőnek a vízszintes tengelyen, így követhető az összetétel változása.

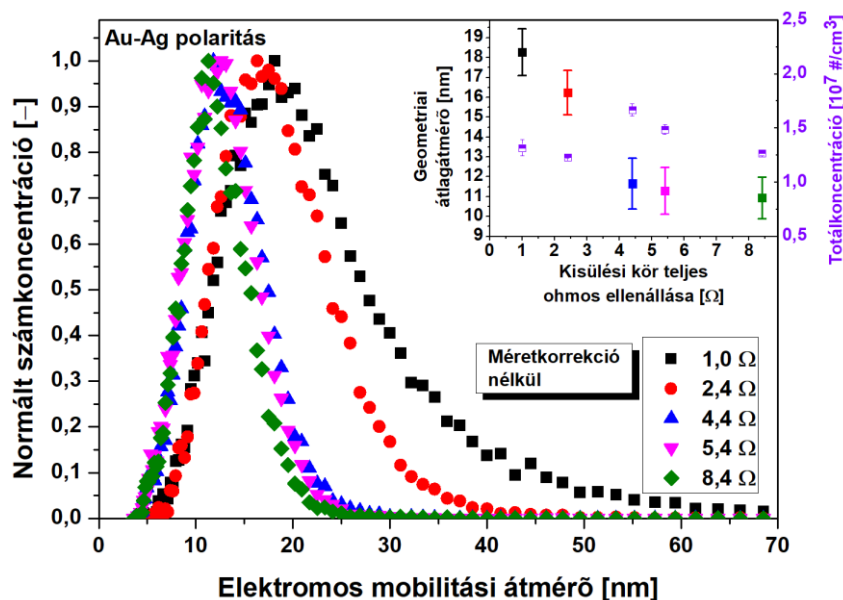


8.17. ábra. Au/Ag BNR-ék átlagos összetételének változása a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának és az elektródpolaritások (a) Ag-Au, és b) Au-Ag eseteiben [58].

Amint az a **8.17 ábrán** látható a kisülési kör ohmos ellenállásának változtatása számottevően befolyásolja a keletkező Au/Ag BNR-ék átlagos összetételét. Ha a két polaritású esetet külön vizsgálom, akkor elmondható, hogy Ag-Au rendszer esetén (**8.17. ábra a**) rész) $\sim 13,5$ at.%-os változást értünk el az összetételben, míg Au-Ag elektród konfiguráció (**8.17. ábra b**) rész)

esetén $\sim 26,3$ at. %-al változott a részecskék átlagos összetétele. Vagyis a vizsgált kísérleti körülmények között az a keletkező Au/Ag BNR-ék átlagos aranytartalmát 83,7 at. % és 43,7 at. % között, azaz 40 at. %-os tartományban tudjuk változtatni.

Meg kell azonban említeni, hogy a kisülési kör teljes ellenállásának megváltoztatása nemcsak a BNR-ék összetételét változtatja meg, hanem méreteloszlásukat is. 2018-as tanulmányunkban bemutattuk, hogy a kisülési kör teljes ellenállásának növelése az NR-ék méretének és koncentrációjának csökkenését eredményezi, ami a megnövekedett körellenálláson disszipált energia (vagyis az energia egyre nagyobb része nem a szikraközben hasznosul, hanem Joule-hő formájában elvész) hatása és így a folyamat energiahatékonyságának csökkenésével jár [57]. A jelenlegi Au/Ag anyagrendszer és Au-Ag elektródpolaritás esetén ezt a jelenséget az **8.18 ábrán** igazolom, amelyen SMPS-sel mért méreteloszlásgörbék láthatóak. Nyilvánvaló, hogy az ellenállás növekedése a méreteloszlásokat a kisebb átmérők felé tolja el, amelyek a vizsgált ellenállástartományban körülbelül 18 nm-től 11 nm-ig terjednek és kb. 2 nm-es hibasávokat számoltam a mért értékek alapján. Az ábrán megjelenik egy „méretkorrekció nélkül” megjegyzés, ami arra utal, hogy ezen méréseim során a generátor – a kisülési kör teljes ellenállásától eltekintve – mindig ugyanolyan körülmények mellett üzemelt (100 Hz szikraismétlési frekvencia, 2,0 mm-es szikraköz, 5 slm argon térfogatáram).



8.18. ábra. Au/Ag BNR-ék méreteloszlásának változása a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának változása során, Au-Ag polaritás esetén, az átlagos méret azonos méretre történő korrekciója nélkül. Továbbá insetben a részecskékre jellemző geometria átlagátmérő és totálkoncentráció értékei jelennek meg [58].

A körellenállás növelése mellett a bevitt energia csökken, de a részecskék teljes számkoncentrációja közel konstans értéket mutat. A konkrét totálkoncentráció értékek az egyes ellenállások esetén az **6. táblázatban** láthatók. Az adatokból látszik, hogy egyedül 4,4 Ω -os pontban tapasztalható jelentősen eltérő érték, aminek 17%-os relatív eltérése van az átlagos $1,426 \cdot 10^7 \text{ \#/cm}^3$ -es számkoncentrációhoz képest.

R [Ω]	1,0	2,4	4,4	5,4	8,4
TC [$10^7 \text{ \#/cm}^3$]	1,317 $\pm$ 0,738	1,230 $\pm$ 0,093	1,669 $\pm$ 0,570	1,486 $\pm$ 0,445	1,268 $\pm$ 0,237

6. táblázat. Au/Ag anyagi (Au-Ag polaritás) rendszer esetén, SMPS-sel mért teljes részecske számkoncentrációk (TC) az SDG kisülési kör teljes ellenállásának (R) függvényében (hibák öt független SMPS mérésből származnak 90% konfidenciaszint mellett).

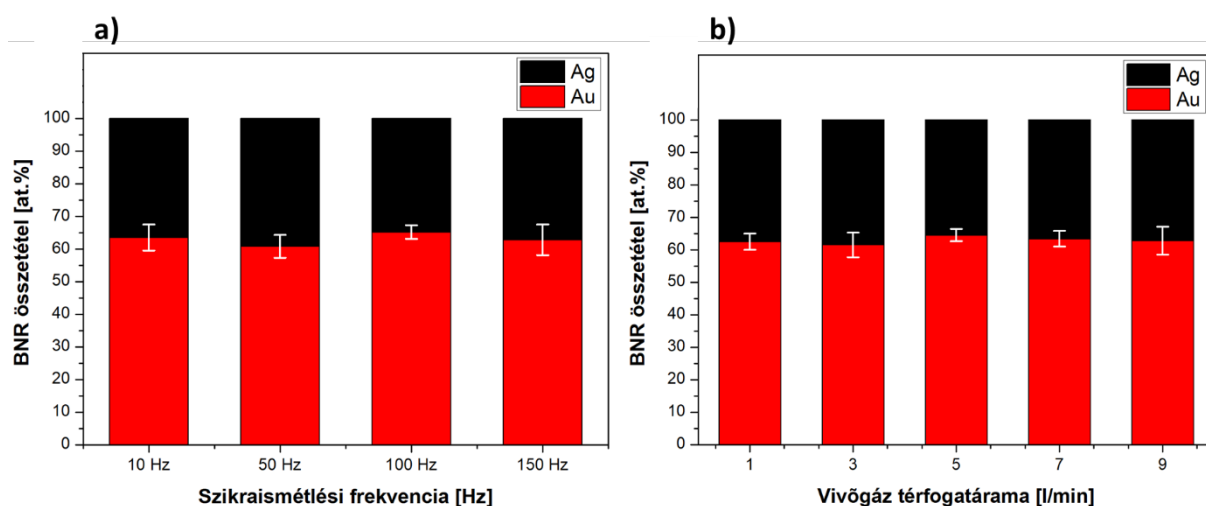
Szükséges lehet az összetétel mellett a részecskeméret változásának korrigálása is. A szikraismétlési frekvencia és a vivőgáz áramlási sebességének változtatásával minden ellenállásdrót esetében úgy változtattam a generált nanoaeroszol méreteloszlását, hogy annak GM-je (18 ± 2) nm-en belül legyen. A következő **7. táblázatban** összegyűjtöttem, hogy milyen szikrafrekvencia és térfogáramok mellett sikerült elérnem a kezdeti (18 ± 2) nm-es geometriai átmérőt.

Kisülési kör teljes ohmos ellenállása [Ω]	Szikraismétlési frekvencia [Hz]	Vivőgáz térfogatárama [slm]
1,0	100	5,00
2,4	230	5,44
4,4	300	6,02
5,4	260	6,17
8,4	200	6,50

7. táblázat. Az 1 Ω -os esetben, Au-Ag rendszer esetén mért 18 nm-es geometriai átmérőhöz történő korrekcióhoz használt szikraismétlési frekvencia és térfogatáram értékek az egyes ohmos körellenállások esetében.

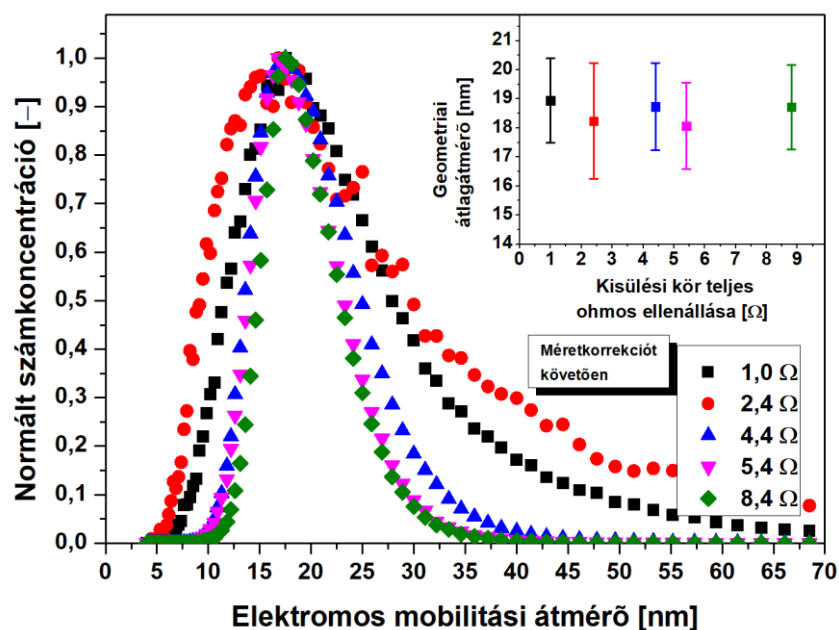
A BNR-ék összetételének változtatása szempontjából fontos megjegyezni, hogy a szikraismétlési frekvencia és a vivőgáz áramlási sebességének megváltoztatása nem gyakorol jelentős hatást a keletkező BNR-ék átlagos összetételére, ahogy a következő **8.19. ábra** látható.

Ahogy látható, hibahatáron belül azonos átlagos összetételeket mértem 1 Ω -os kisülési kör teljes ohmos ellenállás és Ag-Au polaritás alkalmazása során a vizsgált szikraismétlési frekvenciák és térfogatáramok mellett. Igaz, hogy méréseim során nem vizsgáltam – a fenti táblázatban is megjelenő – 300 Hz körüli tartományt, de semmilyen elméleti és gyakorlati tapasztalt nem sugallja azt, hogy ezeken a frekvenciákon előállított BNR-ék átlagos összetétele jelentősen eltérne a vizsgált tartományban mért értékektől.



8.19. ábra. Au/Ag BNR-ék ICP-MS-el mért átlagos összetételének függése az SDG szikraismétlési frekvenciájától (a) és a vivőgáz térfogatáramától (b) (A hibasávok 3 független mérés eredményei, 90% konfidenciaintervallum mellett).

Ezen eredmények fényében a következő **8.20 ábrán** megfigyelhető, hogy a megfelelő paraméterek (szikraismétlési frekvencia és vivőgáz térfogatáram) megválasztása mellett közel 2,5 nm-es hibával (mely hibát minden mérési pontban 3 független SMPS mérés eredményéből számoltam 90% konfidenciaintervallum mellett) tudjuk stabilan tartani a keletkező részecskék átlagos geometriai átmérőjét. Ennek feltétele, hogy a részecskék a méret meghatározása előtt 900 °C-os utóhőkezelésen essenek át, hogy ne az aggregátum struktúrák méretét határozzuk meg, hanem az teljesen kompaktált részecskeméretet.



8.20. ábra. Au/Ag BNR-ék méreteloszlásának és geometriai átlagátmérőjének egy méretre történő korrigálása a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának változása során, Au-Ag polaritás esetén [9].

A részecskekihozatal csökkenése miatt nem praktikus a kisülési kör teljes ellenállásának bizonyos szint fölé történő növelése. Jelen körülmények között (argon gázkörnyezet, 2,0 mm-es szikraköz, 1 bar nyomás) ez a közel 9 Ω -os ellenállás nagyjából az a határ, ahol még létrejön a szikrakisülés. Hasonlóképpen, a kisülési körnek a Kanthal vezetékek nélkül is van ohmos ellenállása, így azt nem lehet csökkenteni egy minimális szint alá, ami méréseim szerint kb. 1 Ω . Ez az 1-9 Ω -os korlát jelöli ki az elemi összetétel hangolhatósági tartományának praktikus határait.

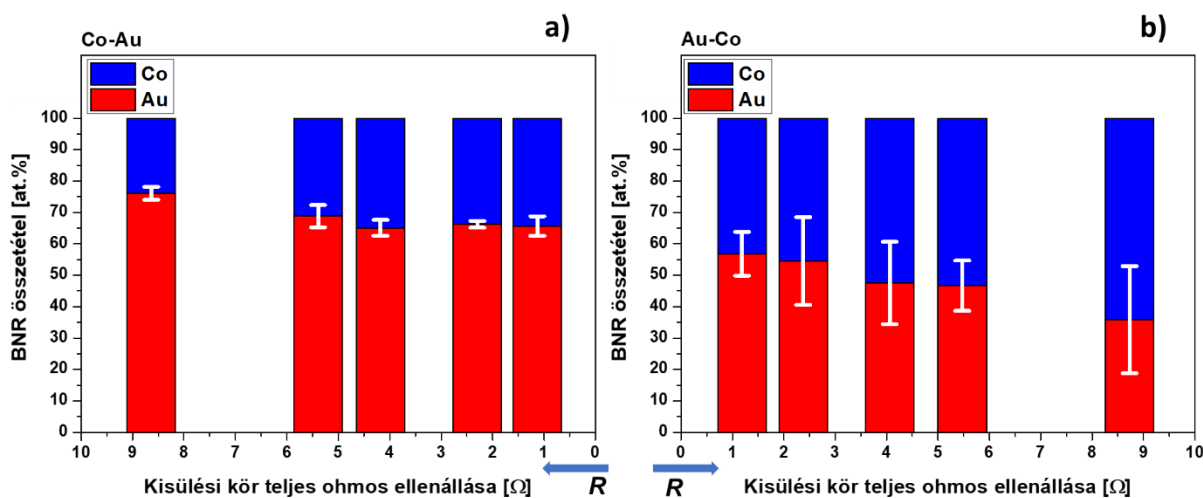
Azonban megerősítést nyert, hogy a többelemű (ötvözet vagy préselt) elektródák használata során az elektródák kezdeti összetételi arányát megtartják a keletkező BNR-ék, amit ki lehet használni az Au/Ag összetételi tartomány további kibővítéséhez az egyik elemi elektród kicserélésével a két fém ötvözetére, ahogy azt kutatócsoportunkban kollégáim megmutatták. [81], [132], [187]. Például, ha egy 50:50 m/m%-os (64,61 at.% névleges ezüst- és 35,39 at.% névleges aranytartalom) Au/Ag ötvözetet használunk ezüst elektródával kombinálva, és minimális kisülési körre jellemző teljes ohmos ellenállást alkalmazunk, akkor az előállított BNR-ék aranytartalmát körülbelül 33 m/m%-ra csökkenthetjük [132]. Ez azt jelenti, hogy néhány eltérő összetételű elektród kombinálásával és ellenállásdrótok kisülési körbe kapcsolásával, az előállított Au/Ag BNR-ék átlagos összetétele gyakorlatilag folyamatosan hangolható bármely értékre 0 és 100 at.% között [58]. Nem saját eredményem, de a

kutatócsoportunk igazolta, hogy egy Au/Ag 50/50 mm% összetételű ötvözet elektród és tiszta Ag és Au elektródok segítségével, pusztán az elektródok és a polaritás változtatása révén ($1\ \Omega$ körüli kisülési körre jellemző teljes ohmos ellenállás mellett) lefedhető a teljes összetételi tartomány.

8.3.1.2. Au/Co anyagi rendszer

A fentebb bemutatott összetételhangolási módszert teszteltem egy makroszkopikusan nem keveredő anyagi rendszeren is, jelesül a már előállíthatóság szempontjából bemutatott aranykobalt (Au/Co) rendszeren. Ebben az esetben is tiszta, egykomponensű elektródokat alkalmaztunk és így állítottunk elő BNR-éket a kisülési kör ellenállásának és az elektródparra kapcsolt polaritás változtatása révén. A generálást követően a BNR-ék utóhőkezelésen estek át, hogy lehetőséget biztosítsunk az ötvözetképződésre és az ötvözet részecskék létrejöttére.

Ahogy az ábrán látható Co-Au polaritású esetben (8.21. ábra a) rész) az ellenállás értékek balról jobbra csökkennek a vízszintes tengelyen, így követhető az összetétel változása.



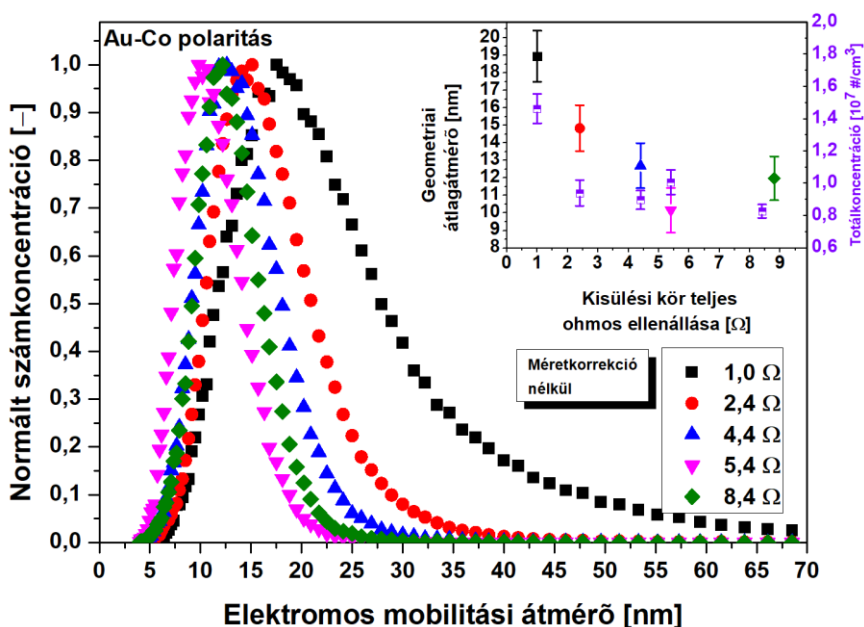
8.21. ábra. Au/Co BNR-ék átlagos összetételének hangolása a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának és az elektródok polaritásának változtatásával (Az összetételeket ICP-MS-sel határoztuk meg, a hibasávok $N = 3$ minta alapján, 90%-os konfidenciaintervallum mellett lettek meghatározva.) [43].

Hasonlóan az Au/Ag rendszerhez (8.17. ábra) az Au/Co anyagpár esetén is igaz, hogy a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának változtatása befolyásolja a keletkező Au/Co BNR-ék átlagos összetételét. Ha a két polaritású esetet külön vizsgálom, akkor elmondható, hogy Co-Au rendszer esetén (8.21. ábra a) rész) $\sim 10,4$ at.%-os változást értünk el az összetételben, míg Au-Co elektród konfiguráció (8.21. ábra b) rész) esetén $\sim 29,8$ at.%-kal változtattuk a

részecskék átlagos összetételét. Vagyis az általunk használt kísérleti körülmények (2,0 mm szikraköz, 100 Hz szikraismétlési frekvencia, 5,0 slm argon gázáram) mellett a keletkező Au/Co BNR-ék átlagos aranytartalmát 76 at.% és 35 at.% között, azaz kb. 40 at.%-os összetétel tartományon tudjuk változtatni [43].

Mivel makroszkopikus ötvözet elektródot nem tudunk létrehozni, az Au/Co BNR-ék összetételének további változtatása arany és kobalt szemcsék préselésével előállított kompozit elektródok segítségével lenne lehetséges, bár ezt a lehetőséget –irodalomkutatásom szerint – még senki sem tesztelte/publikálta.

A **8.22 ábrán** látható, hogy ezen anyagi rendszer esetén is – hasonlóan az Au/Ag rendszerhez – a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának növelése esetén csökkenő szikraenergia mellett, csökken a keletkező BNR-ék geometriai átlagátmérője és kismértékben számkoncentrációja is. Jelen esetben, a kisülési kör teljes ellenállásának növelésével (vagyis az erózióra fordított energia csökkenésével) 19 nm és 10 nm között változnak az aerodinamikai átmérők középértékei és nagyjából 1,5 nm-es hibasáv jellemző, mely hibákat minden pontban 5 független mérés eredményeként kaptam meg, 90% konfidenciaintervallum alkalmazásával.



8.22. ábra. Au/Co BNR-ék méreteloszlásának és geometriai átmérőjének változása a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának változása során, Au-Co polaritás esetén.

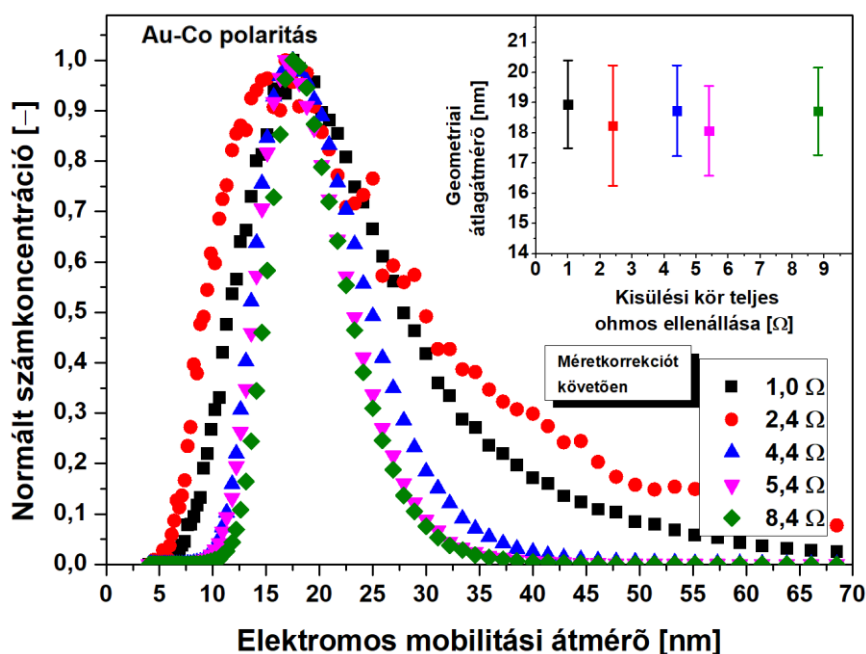
Au/Co anyagi rendszer esetén is elvégeztem azokat a méréseket, melyek során korrigáltam a különbözőellenállások alkalmazása során keletkező BNR-ék geometriai átmérőjét az 1 Ω -os

esetben mért mérethez. Ebben az esetben is a méretek befolyásolásához a szikragenerátor frekvenciáját és a vivőgáz áramlási sebességét változtattam. Az alkalmazott paramétereket a **8. táblázatban** gyűjtöttem össze.

Kisülési kör teljes ohmos ellenállása [Ω]	Szikraismétlési frekvencia [Hz]	Vivőgáz térfogatárama [slm]
1,0	100	5,00
2,4	280	1,02
4,4	220	5,83
5,4	150	6,10
8,4	100	6,18

8. táblázat. Az 1 Ω -os esetben, Au-Co rendszer esetén mért a (19 ± 2) nm geometriai átlagátmérőt biztosító szikrafrekvencia-vivőgáz térfogatáram adatpárok az egyes ohmos körellenállások esetében.

Amint az a **8.23 ábrán** is látható, átlagosan 19 nm-es geometriai átmérőjű részecskéket hoztam létre, 1,0-1,5 nm-es hibák mellett. Az itt bemutatott eredmények – továbbá az Au-Ag rendszer esetén szerzett tapasztalatok, miszerint a frekvencia és a vivőgáz sebessége nem gyakorol hatást az összetételre – alapján kijelenthető, hogy az egyes pontokban közel konstans értéken tartott összetétel mellett sikeresen tudtam egy közel állandó értéken tartania részecskék méreteloszlását.



8.23. ábra. Au/Co BNR-ék méreteloszlásának és geometriai átmérőjének (insetben) korrekciójához szükséges beállítások mellett mért méreteloszlás görbék, a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának változása során, Au-Co polaritás esetén.

Tézis: Megmutattam, hogy két egykomponensű fém elektród használatával és a szikragenerátor kisülési köre teljes ohmos ellenállásának, valamint az elektródok polaritásának változtatásával hangolható a keletkező nanorészecskék átlagos összetétele (2,0 mm-es szikraközt, 100 Hz szikraismétlési frekvenciát és 5 slm áramlási sebességű argon gázközeget alkalmazva). Az aranytartalmat Au/Ag BNR-ék esetében 43,7 at.% és 83,7 at.% között, míg Au/Co esetén 35,8 at.% és 76,0 at.% közötti lehetséges változtatni mindkét elektród polaritás használata és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának 1,0 Ω - 8,5 Ω közötti változtatása révén. [A1, A2]

8.4. Félempirikus összetételi modell

8.4.1. *Félempirikus összetételi modell leírása*

A keletkező BNR-ék összetételét – két elemi elektród alkalmazása esetén – döntően az elektródok eróziós rátái fogják meghatározni. Az erózió leírására – ahogy azt 5. *Eróziós modellek* fejezetben bemutattam létezik két modell. Alapmodellnek tekinthető a Jones-féle eróziós modell, melyről megmutattam 5.1 *Jones-féle eróziós modell* alfejezetben, hogy olyan változókat vezet be (energiahatékonysági tényező, effektív időtartamot), amik nem hordoznak valós fizikai relevanciát magukban, mivel valószerűtlen értékek esetén közelíti a modell a mért értékeket [90], [91]. Míg előbbinek rendkívül alacsony értékét nem lehet magyarázni abban az esetben, mikor kielégítő egyezést mutat a kísérleti adatokkal, addig az effektív időtartam csak becsülhető, inkább illesztési paraméterként kezelhető valós fizikai tartalom nélkül [40], [42], [90], [91]. Továbbá a modell nem kezeli azt az esetet sem, ha a szikrázás során két különböző anyagi minőségű elektród erózióját szeretnénk vizsgálni.

A Jones-féle modell továbbfejlesztésére 2018-ig kellett várni, mikoris J. Feng és munkatársai adtak egy félempirikus modellt, amely alkalmasnak mutatkozott a keletkező BNR-ék összetételének leírására és kiküszöböli az egyenletekből nehezen (vagy sehogy sem) mérhetőenergiahatékonysági tényezőt is. Viszont, ha megvizsgáljuk a modell alapvetéseit, akkor rögvest láthatóvá válik, hogy folyamatot nem vesz figyelembe, mint például a jól ismert anóderózió és anyagtranszport jelenségeket, mely utóbbi során az egyik elektród anyaga áthaladva a plazmán kitapad a szemközti elektród felszínére, így torzítva az eróziós eredményeket. Utóbbiról a szakirodalom mindössze említést tesz, de mélyrehatóan eddig még nem vizsgálták [40], [76], [121]. Továbbá, bár a Feng-modell előrejelzései jól követik a keletkező binér NR-ék összetételének változásának trendjét, az általunk vizsgált anyaggpárok (Au/Ag, Au/Co) esetében a k_r számított értékei jelentősen – akár 30-40 %-al is – eltérnek a mért

értékektől. Mindez azt jelenti, hogy a Feng-féle modell C_A és C_C konstansai nem képesek megfelelő pontossággal leírni az elektródot alkotó anyagok erodálhatóságát.

Továbbá felmerül az is, hogy az energiabevitel nem írható le teljes mértékben az áramjel négyzetének az integráljával. Ezt a problémát a szikraplazma úgynevezett elektród közeli régióival (melyet az angolszász plazmafizikai szakirodalomban „sheath regions”-nak hívnak) lehet kezelni, melyek a plazma elektródhoz közeli régióiban alakulnak ki. Ezekben az elektród közeli régiókban a feszültség meredeken változik, és a töltéshordozók sűrűsége jelentősen eltér a plazma belsejében tapasztalható értékektől. A katódesés során a feszültség jelentősen csökken, mivel az elektronoknak le kell küzdeniük a katód anyagának kilépési munkáját, és itt, ebben a hüvelyrétegben történik az elektronok kibocsátása különböző emissziós folyamatok révén [188], [189], [190]. Az energiatranszportot a plazma és az elektródok között javarészt ezek az elektród közeli régiók befolyásolják és ezek felelősek a kisülés feszültségéért [191], [192], [193]. Így az elektródán disszipálódó energia kiszámítható a feszültség és az áram szorzataként: $E = U \int I(t)$. Utóbbit a mérések során rögzített áramgörbék megfelelő periódusainak integrálja szolgáltatja [191], [194], [9][10], [11], [12][10], [13]. A Feng-féle modellt ezért kiegészítettük az anóderózió jelenségével, miszerint az egyes elektródok nem csak a katód periódusokban kapnak energiát, hanem az anódperiódusok alatt is. Ezért megkülönböztetjük az energiákat aszerint, hogy a kezdetben katód elektród mennyi energiát disszipál a pillanatnyilag katód és anód periódusokban, mindezt felírva az előbb tárgyalt feszültség, áramintegrál szorzatként. Ez a megközelítés megköveteli négy különböző feszültség bevezetését. Ebből kettő feszültséget csak az elektródok anyagának minőségbeli eltérése miatt kell bevezetni, további kettőt pedig a katód és anód periódusok megkülönböztetése miatt³. Így a katódra a következő összefüggéseket írhatjuk fel:

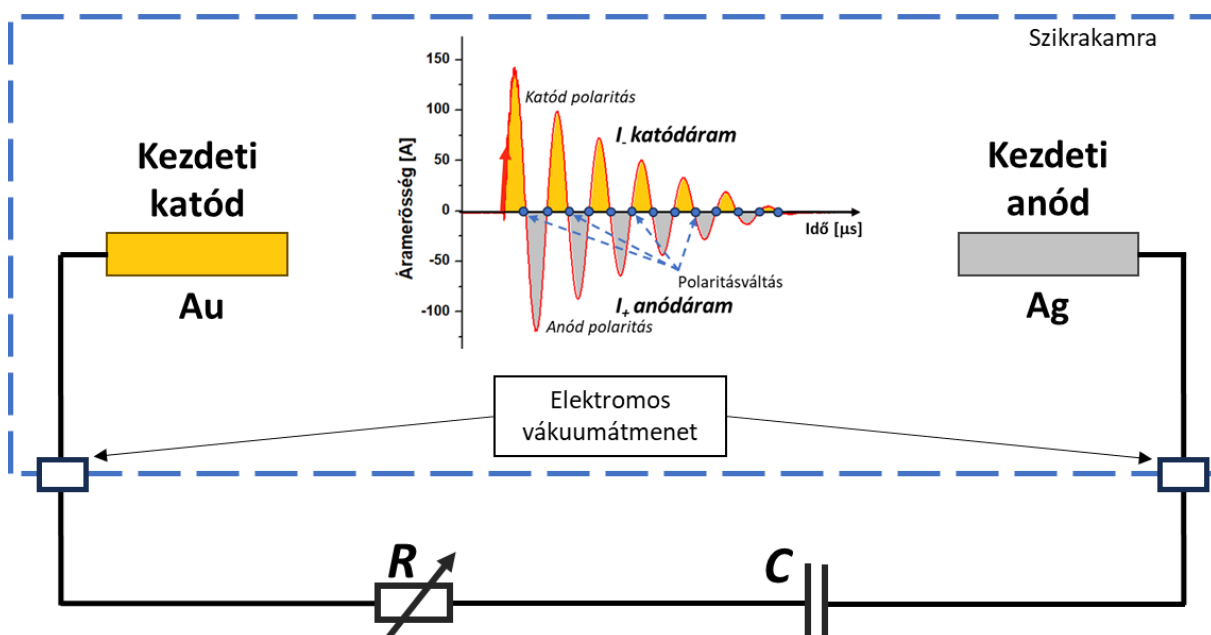
$$E_{C-} = U_{C-} \cdot \int I_{-}(t)dt \text{ és } E_{C+} = U_{C+} \cdot \int I_{+}(t)dt, \quad (8.4.1.1)$$

ahol U_{C-} és U_{C+} a tipikus katód- és anódfeszültség az adott elektródanyagra nézve kezdeti katód polaritás esetén és $\int I_{-}(t)dt$ és $\int I_{+}(t)dt$ az áramok integráljait jelölik a katód (-) és az anód (+) periódusokban. Továbbá feltételezzük, hogy a mi rendszerünkre –a tipikus SDG rendszerekhez hasonlóan – jellemző áramtartományban a feszültség nagysága állandónak tekinthető. Az energiát – ami a kezdetben anód elektródon disszipálódik – hasonló módon írhatjuk fel, a megfelelő jelölések használata mellett:

³ A 8.4.1.1 egyenlet bevezetésétől kezdve az alsó indexek C, illetve A jelölései a katód, illetve anód állapotra utalnak.

$$E_{A-} = U_{A-} \cdot \int I_+(t)dt \text{ és } E_{A+} = U_{A+} \cdot \int I_-(t)dt, \quad (8.4.1.2)$$

ahol U_{A-} és U_{A+} a tipikus katód- és anódfeszültség az adott elemi minőségű elektródra nézve, mely kezdetben anód polaritáson van bekötve. A modell által alkalmazott terminológia megértéséhez először felírom a modellt az Au/Ag anyagi rendszer esetén speciális formában, majd a fejezet végén általánosítom azt tetszőleges binér anyagi rendszerre.



8.24. ábra. A modell elektromos leírásának bemutatása egy konkrét (Au/Ag) anyagi rendszer esetén. A modell elektromos leírásának bemutatása egy konkrét (Au/Ag) anyagi rendszer esetén.

Az **8.24. ábra** hivatott segíteni az 8.4.1.1 egyenlet megértését, ahol az első félperiódusban az arany elektród számít a katód elektródnak, így katódos energiafelvétele van. Amikor a feszültség polaritásának megváltozása miatt megfordul az áramirány, akkor az arany elektródon anódos energiafelvétel játszódik le. Hasonló módon az ezüst elektród kezdetben anód szerepet játszik, viszont egy teljes periódusban mind katódos, mind pedig anódos energiafelvétele is van, az áramirány megváltozása miatt. Az ezüst energiafelvételét a 8.4.1.2 egyenlet írja le.

Fontos kiemelni, hogy formálisan egy ellenállás rendelhető a hüvelyréteghez, és így az energia kiszámítható az áramerősség négyzetének integráljára és az ellenállás szorzatával ahogy a Feng-féle modellben is leírják. Azonban mivel ezen ellenállások mérése technikailag nem kivitelezhető, továbbá az állandóságuk nem garantált, ezért a feszültség-áram szorzata jobb közelítésnek tekinthető. Így érdemes az energiákat az 8.4.1.1 és 8.4.1.2 egyenletek alapján

definiálni. Az irodalom szerint a szikraközben tapasztalható feszültség függ az elektród anyagától és a környezeti gáz minőségétől. Elméleti számítások alapján a fémekre jellemző katód feszültség 10-200 V-os tartományon mozog – de régebbi elméleti megfontolások egy szűkebb, mindössze 14-50 V-os tartományt határoznak meg – amely feszültségek egy viszonylag széles áramtartományon függetlenek az áramtól [45], [188], [189], [191], [192], [194], [195]. Az egyetlen kísérletileg meghatározott érték, amit szakirodalomban találunk, az az ezüstre vonatkozik és körülbelül 14 V-os értéknek adódik, de jelenleg nincs tudomásunk más fémeken végzett mérésekről [192].

Az egyes elektródok erodált tömegének bevezetéséhez feltételeznünk kell, hogy egy generátor általános eróziós hatékonysága (vagyis, hogy a szikrába juttatott energia mekkora része fordítódik erózióra) állandó, melyet α -val jelölünk. Továbbá a Feng-modellhez hasonlóan bevezetünk egy anyagi minőségtől függő C állandót, amellyel az elektródok erodálhatóságát jellemezzük. Ez megadja, hogy egységnyi szikraenergia mekkora elektródtömeg veszteséget eredményez, amelyet az elektródanyag forráshőjének reciprokával közelítünk. Így az erodált tömeg az kezdetben katódos arany elektródból az alábbi módon írható fel:

$$m_{Au} = C_{Au} \cdot \alpha \cdot (U_{Au-} \cdot \int I_{-}(t)dt + U_{Au+} \cdot \int I_{+}(t)dt), \quad (8.4.1.3)$$

hasonló módon az kezdetben anód elektród (ami a példában ezüst) eróziója:

$$m_{Ag} = C_{Ag} \cdot \alpha \cdot (U_{Ag-} \cdot \int I_{+}(t)dt + U_{Ag+} \cdot \int I_{-}(t)dt). \quad (8.4.1.4)$$

Eddig a szakirodalomban elhanyagolták a pillanatnyi anód elektród eróziójának a hozzájárulását a teljes erózióhoz képest. Bár az elektródközben mérhető teljes feszültséget főként a katódra jellemző feszültség dominálja, az anódhoz közeli régióban tapasztalható feszültség sem elhanyagolható. Hemmi és munkatársai ezüst elektródok között, levegőben létrehozott ívkisülésekben a katód és anód feszültségek arányát 3,1-nek határozták meg [192]. Továbbá kiderült, ahogy a katód feszültség, úgy az anód feszültség is függ az elektród anyagától és egyéb kísérleti körülményektől [196].

Először, vezessük be a kezdeti katód (Au) és anód (Ag) elektródok által az összes szikrázás időtartama során erodált tömeg arányát az 8.4.1.3 és 8.4.1.4 egyenletek alapján:

$$m_{Au/Ag} = \frac{m_{Au}}{m_{Ag}}, \quad (8.4.1.5)$$

és a két polaritásra vett áramintegrálok arányát:

$$k' = \frac{\int I_{-}(t)dt}{\int I_{+}(t)dt}. \quad (8.4.1.6)$$

Mivel az anód és katód feszültségek nem mérhetők direkt módon, ezért az arányukat szeretnénk meghatározni. Ehhez olyan esetet kell vizsgálunk, amikor azonos elektródokat, (vagyis Au-Au és Ag-Ag) használunk, $U_{Au-} = U_{Ag-} \equiv U_-$ és $U_{Ag+} = U_{Au+} \equiv U_+$, akkor a 8.4.1.3 egyenletet elosztva a 8.4.1.4 egyenlettel és a 8.4.1.5, 8.4.1.6 egyenleteket behelyettesítve, akkor a következő egyenletre jutunk:

$$\frac{U_-}{U_+} = \frac{m_{Au/Ag} \cdot k' - 1}{k' - m_{Au/Ag}}, \quad (8.4.1.7)$$

ami megadja a katód és anód feszültségek arányát arany és ezüst elektródok esetén.

Vezessük be a 8.4.1.7 egyenlet reciprokát egyszer arany, egyszer ezüst elektród esetén

$$U_{Au+/-} = \frac{U_+}{U_-} \text{ és } U_{Ag+/-} = \frac{U_+}{U_-}. \quad (8.4.1.8)$$

Elosztva az 8.4.1.3 egyenletet az 8.4.1.8 egyenlettel és behelyettesítve ebbe az 8.4.1.6 és 8.4.1.7 egyenleteket, a következő kifejezésre jutunk:

$$\frac{m_{Au}}{m_{Ag}} = \frac{C_{Au}}{C_{Ag}} \cdot \frac{U_{Au-}}{U_{Ag-}} \cdot \frac{k' + U_{Au+/-}}{U_{Ag+/-} \cdot k' + 1} \quad (8.4.1.9)$$

Ha a kezdetben katód elektród (Au) erodált tömegét viszonyítjuk a két elektród teljes erodált tömegéhez (az összes mennyiség az egész szikráztatás időtartamára vonatkozik), akkor bevezethetjük a φ mennyiséget, mely kifejezi az arany relatív erózióját az arany és ezüst együttes eróziójához képest:

$$\varphi_{Au} = \frac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{Ag}}, \quad (8.4.1.10)$$

és behelyettesítve ebbe a 8.4.1.10 egyenletbe az 8.4.1.9 kifejezést az

$$\varphi_{Au} = \frac{1}{\frac{1}{\frac{C_{Au}}{C_{Ag}} \cdot \frac{U_{Au-}}{U_{Ag-}} \cdot \frac{k' + U_{Au+/-}}{U_{Ag+/-} \cdot k' + 1}} + 1}, \quad (8.4.1.11)$$

egyenletre jutunk.

Ez követően megtehetjük, hogy általánosítjuk a 8.4.1.11 egyenletet⁴ bármilyen anyagi minőségű elektródra, így a következő általános összefüggéshez jutunk:

⁴ A modell bemutatása során használt mennyiségek pusztán jelölésükben térnek el az alapjukul szolgáló cikkben használt jelölésektől.

$$\varphi_C = \frac{1}{\frac{1}{\frac{c_C}{c_A} \frac{U_{C-}}{U_{A-}} \frac{k' + U_{C+/-}}{U_{A+/-} \cdot k' + 1}} + 1}. \quad (8.4.1.12)$$

Fontos megjegyezni, hogy ha elhanyagoljuk az anódos eróziót – azaz $U_{C+/-} = U_{A+/-} = 0$ – és a katódra jellemző feszültségek közötti különbséget különböző elektródanyagok esetén – azaz $U_{C-} = U_{A-}$ – akkor az 8.4.1.12 egyenlet egy speciális esetéhez jutunk, amely egybevág a már bemutatott Feng-féle modellben bemutatott 5.2.8 végegyenlettel.

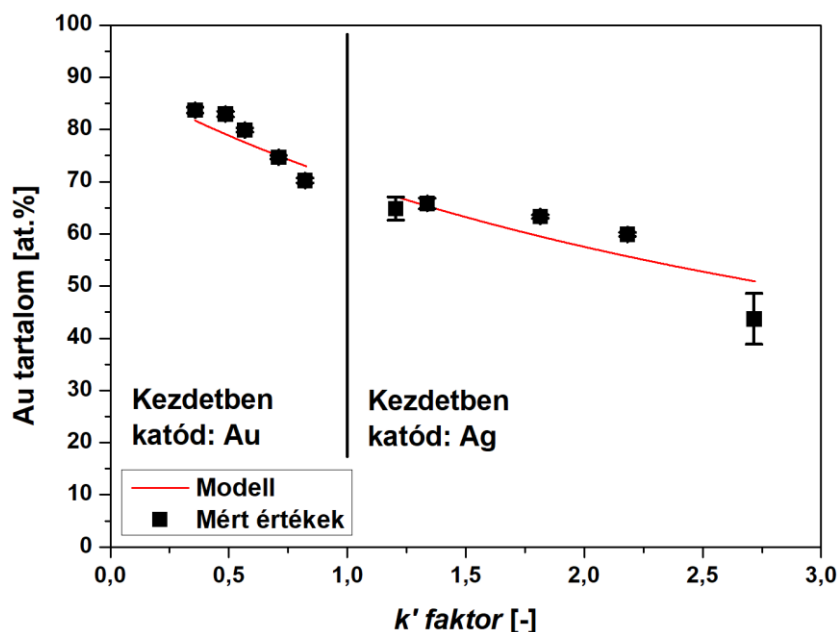
8.4.2. A modell tesztelése

A modellt két anyagi rendszeren teszteltem. A modell minél széleskörűbb univerzitásának demonstrálásához egy makroszkopikusan elegyedő anyagi rendszert, az arany-ezüst (Au/Ag) rendszert választottam, továbbá pedig egy makroszkopikusan nem elegyedő arany-kobalt (Au/Co) anyagi rendszert.

8.4.2.1. Au/Ag anyagi rendszer

A modell alkalmazásához szükség van az elektród közeli régiók feszültségeire, melyhez csak az ezüst rendszerhez van irodalmi adat. Ezért először a létrehozott Au/Ag BNR-ék összetételeit hasonlítottam össze a modellünk eredményeivel. A modell alkalmazáshoz szükségem volt a filtereken gyűjtött részecskék ICP-MS-sel történő elemzéséből származó összetételi adatokra és a rögzített áramgörbékből a katódos és anódos esetekben mért áramintegrálok értékeire.

Az ICP-MS-sel mért tömegadatok alapján $U_{Ag+/-} = \frac{1}{2,7}$ értéket vehetünk fel az ezüstre és $U_{Au+/-} = 0$ értéket az aranyra, azonban nincsen pontos adatunk az U_{Au-} értékére az arany esetében. A modell BNR-ék átlagos összetételéhez való illesztése során a legjobb illeszkedés mellett, az arany és ezüst katódra jellemző feszültségek arányára az $U_{Au-}/U_{Ag-} = 4,3$ értéket kaptam. Ezt az illesztést az **8.25. ábra** $k' < 1$ tartományán felvett mérési adatokon hajtottam végre, amikor arany volt a kezdetben katód elektród és ezüst a kezdetben anód elektród. Mint az látható, modellünk eredményei kis hibával közelítik a kísérletileg meghatározott eredményeket, abban az esetben, mikor az arany elektród eredetileg katód polarításra van kapcsolva.



8.25. ábra. A modellünk által jósolt aranytartalom összevetése a BNR-ék ICP-MS-sel meghatározott aranytartalmával, Au/Ag rendszer esetén.

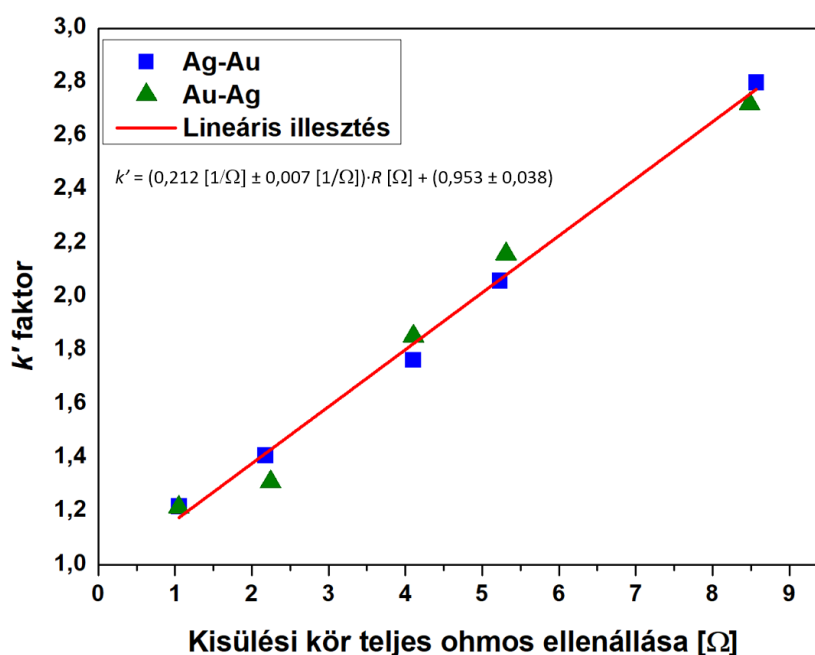
Ellenőrzésként a $k' < 1$ esetben meghatározott katódra jellemző feszültségarányt (amely 1/4,3-anak adódott) használtam az összetételek kiszámításához a fordított polaritású esetben (amikor $k' > 1$), vagyis, amikor kezdetben az ezüst elektród volt katód polarításra kötve. Az **8.25. ábra** $k' > 1$ tartományán látható, hogy ebben az esetben is mindössze néhány százalékos relatív eltéréssel, az adott mérési pontokban kielégítő egyezés tapasztalható a mért és a modellünk segítségével számolt eredmények között. Az eredményekből kiolvasható, hogy ~4,6%-os átlagolt relatív eltérés tapasztalható a mért értékek és a modell eredményei között, legnagyobb eltérésnek 14,15%-ot mértünk a grafikonon is látható utolsó mérési pont ($k' = 2,7$) esetén.

A legjobb illeszkedés a mért adatokhoz a kezdetben arany katód (Ag-Au konfiguráció) elektródkonfiguráció esetében akkor érhető el, ha az U_{Au-}/U_{Ag-} arányt 4,3-ra állítjuk be. Ez alapján a fent említett $U_{Ag-} = 14$ V irodalmi érték felhasználásával $U_{Au-} = (60 \pm 4)$ V értéket kapunk, mely érték összhangban van az irodalmi becslésekkel⁵ [45], [188], [189], [191], [194], [195], [196]. Mivel az SDG-kben a szikrákat általában atmoszférikus nyomású argon vagy nitrogén gázban állítjuk elő és a jellemző áramerősségek nem haladják meg az egy-kétszáz

⁵ Ezen $U_{Au-} \approx 60$ V aranyra jellemző katódos feszültség beleesik a különböző fémekre elméletileg becsült, irodalomban fellelhető tágabb 10 - 200 V tartományba, míg a szűkebb tartomány 50 V-os becsült felső értéktől sincs távol.

ampert, ezért ez az illesztés felfogható egy módszernek is a fémek katódra jellemző feszültségének meghatározására argon gázkörnyezetben, ilyen típusú kisülések esetén.

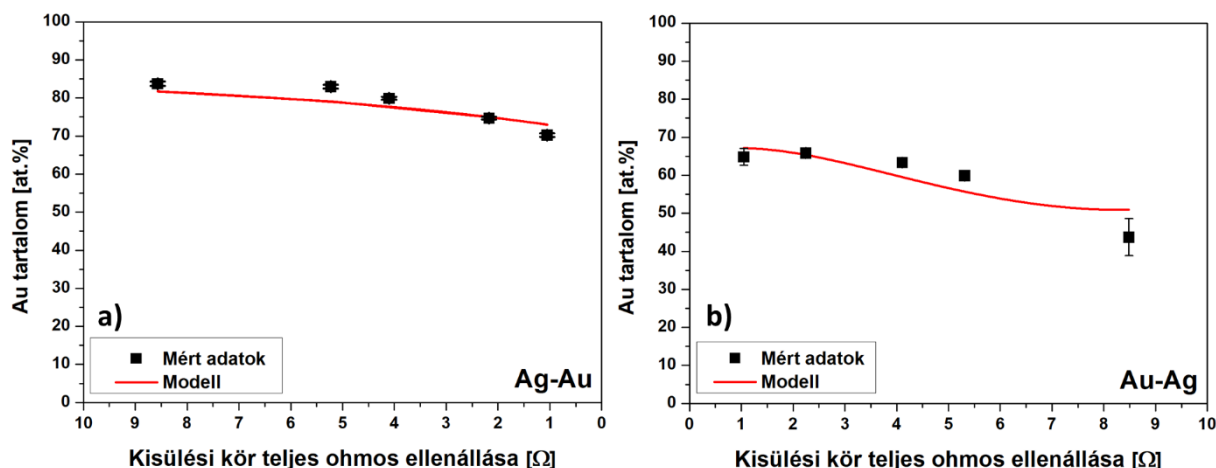
Mivel k' faktor nem mondható reprezentatívnak, mivel csak közvetett módon tartalmaz olyan paramétert, amit technikai úton tudunk változtatni, ezért bevezettem az elektromos rendszer leírására a kisülési kör teljes ohmos ellenállását, melytől lineárisan függ a k' faktor értéke. Bár a kisülési kör teljes ohmos ellenállása a polaritásváltást nem kezeli oly módon, mint a k' faktor, mégis egy szemléletesebb képet nyújt. Ha megnézzük az 8.4.1.12 egyenletet, akkor látható, hogy adott anyagi rendszer használata esetén csak a k' faktortól függ az összetétel. Ezen k' faktort pedig a kisülési kör teljes ohmos ellenállásával lehet hangolni. Ezen kép alapján, ha a kísérletileg rögzített áramgörbékből számolt ellenállás - k' faktor párokra lineáris görbét illesztünk, akkor egy R - k_r faktor függvényt kapunk (8.26. ábra), ami alapján adott polaritás mellett, a modell előre jelzi az összetételt az áltunk lefedett kisülési körre jellemző ohmos ellenállástartományon.



8.26. ábra. A k' faktor és kisülési kör teljes ohmos ellenállása közötti függés.

Ezt követően a kapott illesztés birtokában megalkottam a modell folytonos verzióját az 8.4.1.12 egyenlet segítségével és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának függvényében ábrázoltam az értékeket a két polaritás esetén. Ezen reprezentáció bevezetését azért tartom indokoltnak a dolgozatomban ezen részen, mert a k' faktor változását a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának

és a polaritás váltás generátorparaméterek változtatása teszi lehetővé, így az eredményeket (a keletkező BNR-ék átlagos összetételének változását) a működési paraméterek függvényében tudom megmutatni. Az így kapott eredmények a **8.27. ábra** grafikonjain láthatók.



8.27. ábra. Au/Ag rendszer kísérleti eredményinek összevetése a diszkrét és folytonos modellünk által becsült eredményekkel Ag-Au konfiguráció (a) és Au-Ag konfiguráció esetén (b).

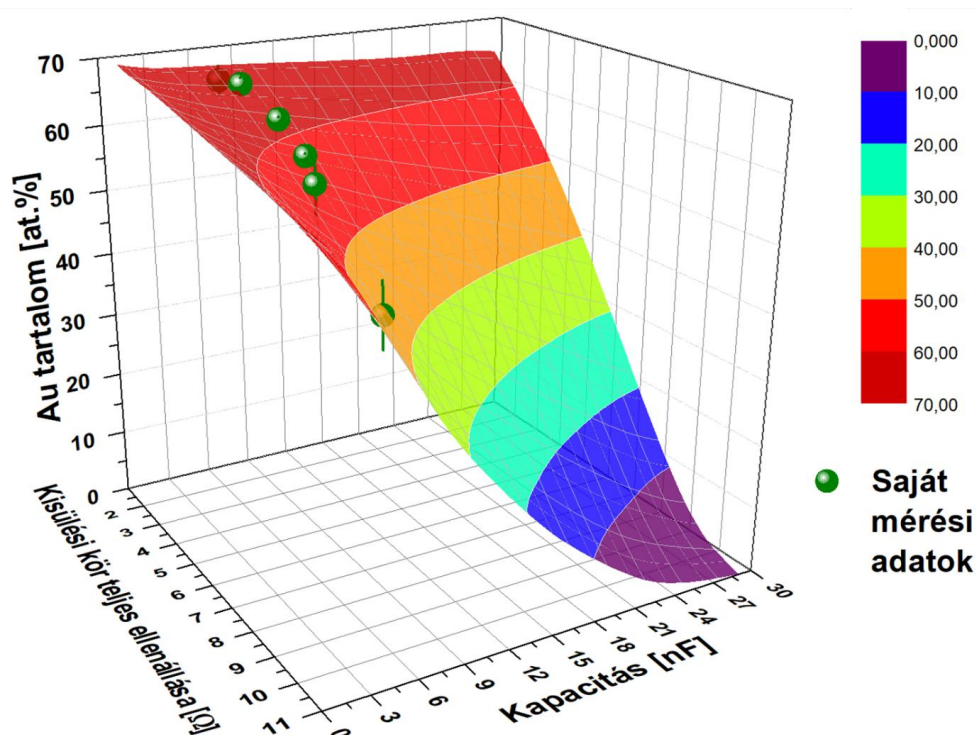
A **8.27. ábra a)** részén láthatók az Ag-Au (anód-katód vagy HV-GND) elektródkonfigurációban előállított BNR-ék átlagos összetételének függése a kisülési kör teljes ohmos ellenállástól, míg a jobb oldalán (**8.27. ábra b)** rész az Au-Ag (HV-GND) polaritás során mért átlagos összetételek.

Az Au/Ag rendszer esetén bemutatott eróziós eredményeim bizonyítják, hogy az 8.4.1.12 egyenletben kifejezett megfontolásaink jól írják le a szikrakisüléssel előállított Au/Ag BNR-ék átlagos összetételét szikra generátorokban. Ez lehetővé teszi a SDG-kben előállított Au/Ag BNR-ék összetételének előrejelzését a generátor elektromos paramétereinek függvényében. Mint az a következő 8.4.2.1.1 egyenletből látható, a fő paraméterek, az induktivitás (L) és a kapacitás (C), és ezekkel párhuzamosan a kisülési kör teljes ohmos ellenállása (R) befolyásolják az áram hullámformáját, és így a k' tényezőt. Ezek a paraméterek együttesen meghatározzák, hogy a szikra gyengén alulcsillapított, azaz oszcilláló, vagy erősen túlcillapított, azaz unipoláris rezsimen működik-e, és ezáltal gyakorlati határokat szabva egy SDG, működési tartományának, ahogy azt a következőkben részletezem.

$$I(t) = \frac{V_0}{\frac{2\alpha}{\omega_0 C}} \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{1-\alpha^2}} \cdot e^{-\omega_0 \alpha t} \cdot 2 \cdot \sin[\omega_0 t \sqrt{1-\alpha^2}]. \quad (8.4.2.1.1)$$

A 8.4.2.1.1-es egyenletben V_0 a kondenzátor feszültsége voltban kifejezve, α a csillapítási tényező, melyet a következőképpen definiálunk: $\alpha = \frac{R}{2} \cdot \sqrt{\frac{C}{L}}$. Továbbá ω_0 a körfrekvencia s^{-1} -ban kifejezett értéke, melyet a következőképpen lehet felírni: $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, ahol C a kondenzátor kapacitása. R és L a kisülési kör teljes ohmos ellenállása és a kisülési kör induktivitása.

Műszaki szempontból az R és C a legegyszerűbben hangolható paraméterei a rezgőkörünknek, ezért itt csak ezek hatását vizsgáltuk az Au/Ag összetételre. 1 μH induktanciát feltételezünk, amely jellemző az általunk használt rendszerre [57]. Általában az SDG-k kondenzátorai 1-30 nF érték közötti kapacitással jellemezhetők, ami azt jelenti, hogy az oszcilláló és unipoláris rezsimek közötti átmenet kb. 11 Ω -nál következnek be, ez fölött már elérünk egy olyan kritikus csillapítást, amikor nem is jön létre szikrakisülés. [40], [65], [143]. Saját kísérleti tapasztalatból kiindulva a rendszerünkben a kisülési kör maximális ohmos ellenállása – ahol még létrejön a szikrakisülés – 14 - 15 Ω körüli érték. A kisülési kör teljes ohmos ellenállásának alsó határát a kör alkatrészeinek ellenállása és a szikraplazma ellenállása határozza meg, amely összességében általában 1 Ω körüli érték. Ezek az értékek racionális paramétertartományt határoznak meg egy SDG számára. Az előbbi R és C tartományból számított elméletileg elérhető összetétel értékek láthatók a következő **8.28 ábrán**. Látható, hogy egy kezdetben anód polarításra kapcsolt arany elektród esetén (Au-Ag konfiguráció) és 1 μH induktivitással az Au tartalom C és R változtatásával kb. 0 at.% és 70 at.% között változtatható. A 70-100 at.% tartományhoz az elektród polaritásának megfordításával férhetünk hozzá. A **8.28. ábra** megmutatja, ezen paraméterablakban a 8.4.1.12 egyenlet alapján elérhető összetételeket pusztán a kisülési kör teljes ohmos ellenállása és a kondenzátor kapacitásának hangolása révén. A mi SDG-nkben fix, 8 nF-os kondenzátorkapacitás mellett hangoltuk a kisülési kör impedanciáját, így hangolva a BNR-ék összetételét az általunk elérhető paraméterablakban. Ezeket az eredményeket használtuk fel arra, hogy meghatározzuk a 0-11 Ω -os kisülési körre jellemző teljes ohmos ellenállás és 0-30 nF-os kapacitás mellett a lehetséges Au tartalmakat megbecsülő felületet.

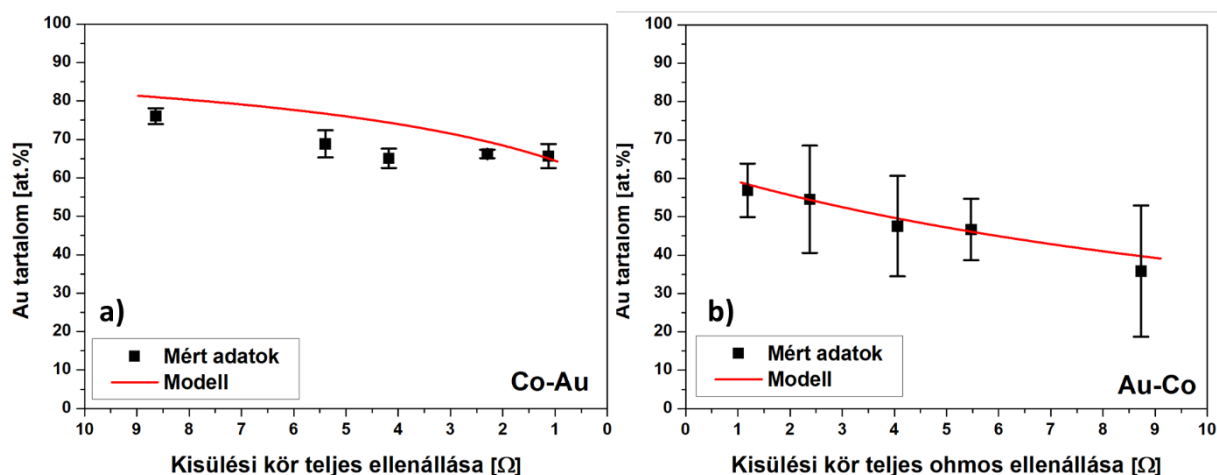


8.28. ábra. A kisülési kör teljes ohmos ellenállás és kapacitás paraméterablakban, adott polaritás (Au-HV, Ag-GND) mellett létrehozható Au/Ag BNR-ék elméletileg becsült Au tartalmát megadó felület, mérési pontokhoz (mérve 9 nF kapacitás és 0-11 Ω impedancia mellett) történő illesztés alapján.

8.4.2.2. Au/Co anyagi rendszer

Azért, hogy megmutassam a modell általános jellemét, bármiféle változtatás nélkül teszteltem a modellt, a makroszkopikusan nem elegendő Au/Co (arany-kobalt) rendszeren. A kobalt szintén olyan rendszer, aminek nem ismert a katódos feszültsége ezért használva az aranyra az Au/Ag binér anyagi rendszerben meghatározott $U_{Au-} \approx 60$ V katódra jellemző feszültség értékét, illesztettem a modellt a mérési adatokhoz, abban az esetben, amikor a kezdetben katód polaritáson az arany elektródot használtam (Co-Au konfiguráció). A legkisebb, átlagosan $\sim 4\%$ relatív eltérést adó illeszkedést akkor kaptam, amikor az U_{Au-}/U_{Co-} arányt 2,14-re állítom be. Ennek az értéknek a reciprokát, azaz 0,47-et kell használni az összetételi adatok meghatározásához, amikor a polaritás megfordul, azaz amikor az kezdetben katód elektród kobalt (Au-Co konfiguráció). Megjegyzendő, hogy a fentiek alapján $U_{Co-} = (28 \pm 3)$ V-nak adódik, ami belesik abba a 10-200 V-os tartományba, sőt még a szűkebb, 14-50 V-os intervallumba is, amit a katódra jellemző feszültségek értékére becsülnek a vonatkozó irodalmakban [45], [191], [194], [195], [196].

A modell illesztésének eredményei Au/Co BNR-ék előállítására esetén a következő **8.29 ábrán** láthatók.



8.29. ábra. Az Au/Co rendszerben mért elemösszetétel összevetése a modellünk által becsült összetételekkel Co-Au konfiguráció (a) és Au-Co konfiguráció esetén (b).

Ahogy látható a grafikonokon, a modell nagyon jó egyezést mutat a kísérleti adatok átlagértékével. Az ábra b) szegmensén látható hibasávok nagyságát (az a) szegmensén látható hibasávokhoz képest) az ICP-MS kalibrációs bizonytalansága okozta az elemösszetétel meghatározása során. A legjelentősebb eltérés a Co-Au konfigurációban, a 4,3 Ω -os ohmos ellenállás esetén adódik, a relatív eltérés 12,49% nagyságú, ahogy az az **8.29. ábra a)** részén látható.

Összeségében kijelenthető, hogy a modell nagyon jó eredménnyel illeszkedik a mérési eredményekhez mindkettő anyagi rendszer esetén és az illesztéssel kapott arany és kobalt katódra jellemző feszültségek értékei ($U_{Au-} \approx 60$ V és $U_{Co-} \approx 28$ V) is beleesnek a szakirodalomban megadott tartományba [43], [45], [58], [191], [192], [194], [196].

Tézis: Szikrakisüléses nanorészecske generátorral 100 Hz szikraismétlési frekvencia, 2,0 mm-es szikraköz, 5 slm argon gázáramlási sebesség és atmoszférikus nyomás mellett 99,99% tisztaságú Au és Ag elektródok felhasználásával előállított Au/Ag binér nanorészecskék összetételének hangolása (megvalósítva polaritásváltás és a kisülési kör teljes ohmos ellenállása révén) során szisztematikus kísérletekkel és modellszámításokkal megmutattam, hogy a keletkező részecskék összetételét a korábban alkalmazott modelleknél pontosabban lehet leírni egy olyan félempirikus modellel, ami figyelembe veszi a generátorban lejátszódó anóderóziót is. A félempirikus modell átlagosan 4,6% relatív pontossággal közelíti a keletkezett BNR-ék ICP-MS-sel meghatározott átlagos elemösszetételének átlagértékét a teljes – elektródpolaritás

váltással és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának 1,0-8,5 Ω -os tartományon történő változtatásával elérhető – elemösszetétel tartományon. [A2]

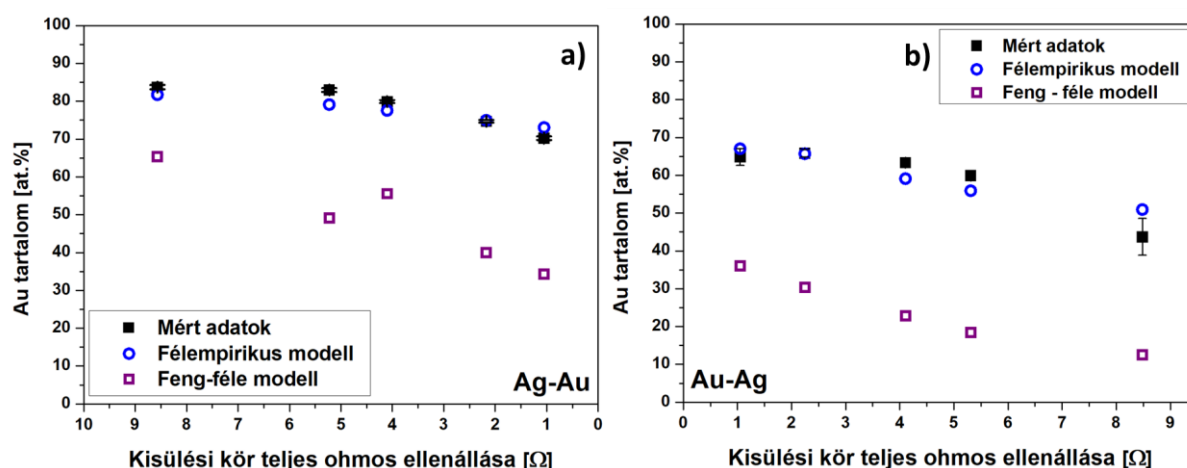
Tézis: A félempirikus modellt az Au/Ag anyagi rendszer esetén keltett BNR-ék átlagos összetételéhez történő illesztése révén, továbbá az ezüstre vonatkozó szakirodalmi $U_{Ag} = 14$ V érték alapján kalibráltam és így megbecsültem az arany katódra vonatkoztatott feszültséget jelen kísérleti körülmények között (argon gáz atmoszférikus nyomáson és 100-200 A áramerősség mellett), ami 60 V-nak adódott. Ezt a $U_{Au} = (60 \pm 4)$ V-os értéket felhasználva illesztettem a modellt az Au/Co BNR-ék előállításánál ICP-MS-sel meghatározott átlagos összetételekhez mindkét polaritás és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának 1,0-8,5 Ω -os tartományán, amely esetben a legnagyobb relatív eltérés a modell és a mért értékek között mindössze 13%-os. Ebben az esetben a kobalt katódra vonatkoztatott feszültsége, $U_{Co} = (28 \pm 3)$ V-nak adódik jelen kísérleti körülmények között. Továbbá eredményeim bizonyítják, hogy a modell két jelentősen eltérő (makroszkopikusan elegyedő (Au/Ag) és makroszkopikusan nem elegyedő (Au/Co)) anyagi rendszerek esetén is képes előre jelezni a keletkező BNR-ék átlagos összetételét. [A1, A2]

8.4.3. Félempirikus modell összevetése a Feng-modellel

8.4.3.1. A két modell összevetése

Eredményeinket összevetettük Jicheng Feng és munkatársai által publikált modellel, melynek részleteiről és elvi háttéréről a disszertáció 5.2 *Feng-féle eróziós és összetételi modell* fejezetben részletesen írtam [121]. Ebben a fejezetben összevetem az általunk fejlesztett félempirikus modellt a Feng-féle összetételi modellel és megvizsgálom a Feng-modell hiányosságait.

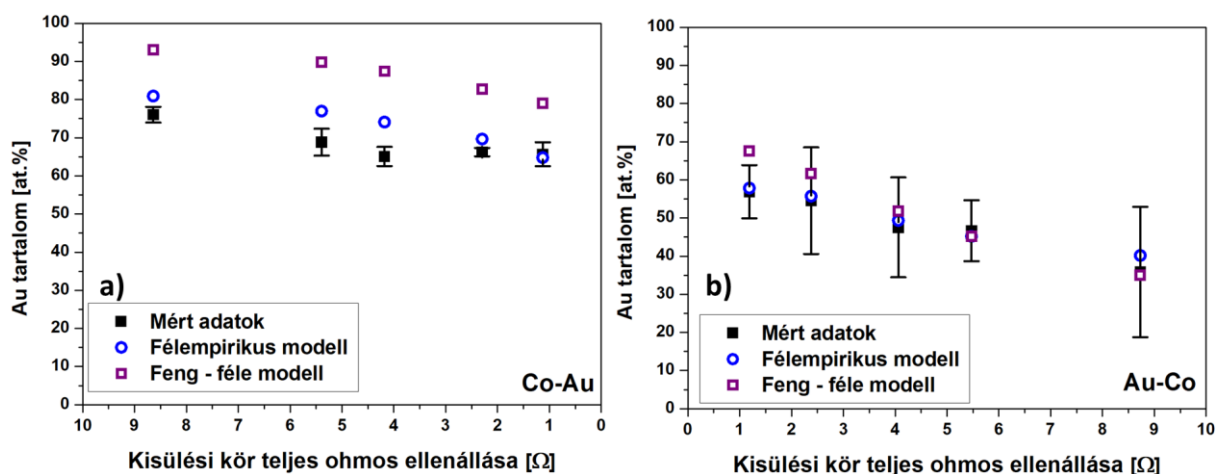
Az Au/Ag rendszer esetén az ICP-MS mérésből származó mérési adatok és két modellel számolt értékek, a következő **8.30 ábrán** láthatók.



8.30. ábra. Mérési eredmények összevetése a két modell eredményeivel Au/Ag anyagi rendszer esetén.

Az eredményekből jól látszik, hogy a Feng-féle modell és a kísérleti eredmények között számottevő eltérés tapasztalható, a Feng-féle modell minden ellenállás érték esetében jelentősen alábecsüli az arany tartalmat, mely alábecslés mértéke ~10-65 at%-os tartományon mozog. A Feng-féle modelltől elmondható, hogy jelen kísérleti körülmények között a változás trendjét kielégítően jelzi, de a NR-ék elemi összetételét (jelen esetben Au tartalmat) nagy hibával becsüli. Ezzel szemben a mi félempirikus modellünk néhány százalékos pontossággal helyesen becsüli a keletkező BNR-ék átlagos összetételét.

Au/Co rendszer esetén is összevetettem a kísérletileg meghatározott eróziós adatokat a Feng-féle modell eredményeivel. Ahogy az a **8.31. ábrán** látható, kobalt katódos konfiguráció esetén (Au-Co) – az **8.31. ábra b)** része – a Feng-féle modell viszonylag jól követi a mérési eredményeket, de látható, hogy az alacsony ohmos körellenállások esetén kezd növekedni az eltérés a kísérletileg mért és számolt értékek között. Fordított polaritás esetén, látható (**8.31 ábra a)** rész), hogy a különbség tovább nő. Összességében elmondható, hogy a Feng-modell az Au/Co rendszer esetében sem képes megfelelő pontossággal előre jelezni a keletkező BNR-ék átlagos összetételét, csak az átlagos elemösszetétel változásának irányát jól írja le. Ahogy látható a Feng-moddellel ellentétben a mi modellünk mindkét elektródpolaritás esetén jó közelítéssel képes becsülni az Au/Co anyagi rendszer átlagos összetételét is.



8.31. ábra. Mérési eredmények összevetése a két modell eredményeivel Au/Co anyagi rendszer esetén.

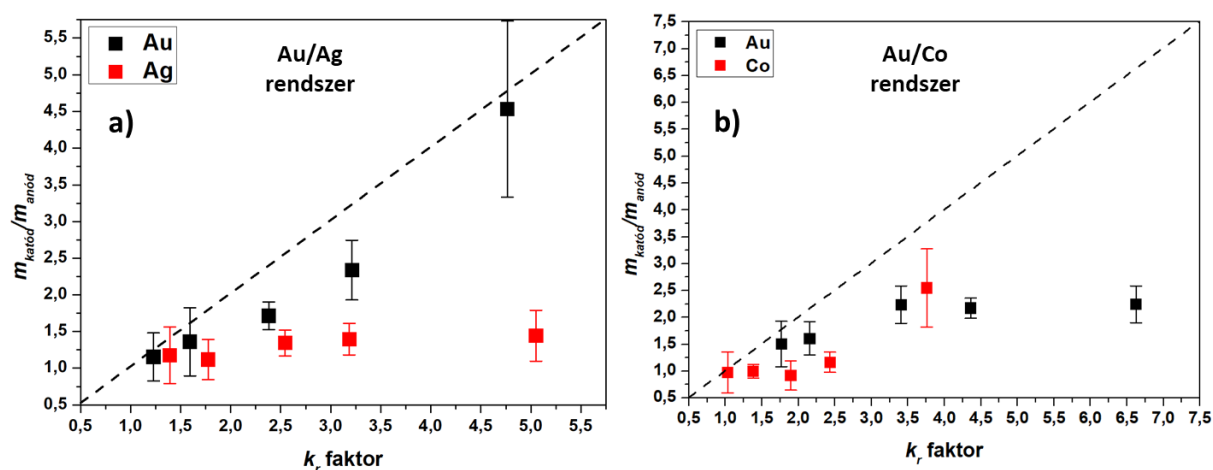
8.4.4. Feng-modell kísérleti eredményektől való eltérésének okai

A következőkben elemezni fogom a Feng féle modellt és rámutatok annak hiányosságaira. A kettő legjelentősebb hiányosságról az következő két alfejezetben írok bővebben.

8.4.4.1. Anóderózió

Amikor az anódos erózióra keresünk kísérleti bizonyítékot, az egyes elektródok erodált tömegét is vizsgálhatjuk. Az ICP-MS mérések során meghatároztuk, hogy a filterpapírra gyűjtött BNR-ékben mekkora mennyiségben (erodált tömegben) van jelen a két vizsgált elem. Az így meghatározott elemarányok, pontosabb eredményeket szolgáltatnak, mint az elektródokon és filterpapírra gyűjtött részecskéken végzett gravimetriai mérések, melyeket tipikusan alkalmaznak a szikrás kutatásokban. Ennek alapján össze tudjuk hasonlítani első körben az arany és az ezüst (Au/Ag rendszer esetén) aeroszollá alakított tömegét (azaz azt a részt, amely az aeroszorból a szűrőpapíron gyűlik össze, levonva a kamrában és csőhálózatban lerakódó diffúziós veszteséget, mely a méréseim során egy fix érték, mivel minden mérés identikus körülmények között zajlott). Feltételezve, hogy az áram reprodukálható egy adott kisülési körre jellemző teljes ohmos ellenállás beállítás mellett – amely a rendszerünk esetén néhány száz amperes átlagértéknél $\pm 3-4$ A hibával teljesül – a kezdetben katód és anód elektródokból származó tömegarányt ($m_{\text{katód}}/m_{\text{anód}}$) képesek vagyunk kiszámolni. Ezt úgy tehetjük meg, hogy Au-Ag polaritás esetén vesszük az Au tömegét, ami ekkor az anódos tömeg, Ag-Au polaritás esetén pedig a katódos tömeg. Ezek hányadosa fogja megadni Au esetén a $m_{\text{katód}}/m_{\text{anód}}$ tömegarányt. Ezüst esetén hasonlóan járunk el, csak Au-Ag polaritás esetén katód tömeg, Ag-Au esetén pedig anód tömeg. Ábrázolva a tömegarányokat a k' függvényében a két mérési sorozat alapján számolt az eredményeket, a **8.32. ábra a)** részén látható grafikont kapjuk Au/Ag

rendszer esetén. Au/Co rendszer esetében hasonló eljárást követve a **8.32. ábra b)** panelján látható eredményt kaptam. Az ábrákon az $m_{katód}/m_{anód} = 1$ meredekségű szaggatott egyenes jelenti azt az esetet, amikor az anódos és katódos erózió mértéke megegyezik és nincs anódperiódusban tapasztalható erózió.



8.32. ábra. Kezdeti katód és anód periódusban erodált tömegek aránya a k_r faktor függvényében Au/Ag rendszer (a) rész) és Au/Co rendszer (b) rész) esetén.

A Feng-féle modell által, kizárólag katóderóziót feltételezve (az anóderóziót, már a modell bevezetésekor elveti, mivel az elektródbombázást nem tekinti számottevő hatásúnak) azt jelzi előre, hogy az $m_{katód}/m_{anód}$ arány egyenlő kell legyen a k_r faktoral, akkor amikor a két elektród azonos anyagú. Nyilvánvaló, hogy míg az Au/Ag rendszerben az arany esetében esnek az értékek a legközelebb ezen előrejelzéshez, addig az ezüst esetében számottevő eltérés tapasztalható. Továbbá, ha megnézzük ugyanezt a reprezentációt a másik vizsgált anyagpár esetén (Au/Co), akkor az tapasztalható, hogy az arany anódos eróziója sem hanyagolható el teljes mértékben, ahogy az a **8.32. ábra b)** részén látható. A kobalt anódos eróziója pedig minden kétséget kizáróan jelen van a vizsgált minták esetén, látva az ideálistól való eltérést.

Ez arra utal, hogy legalább a kobalt és ezüst esetében jelentős anódos erózió van jelen. Az arany, kobalt és az ezüst potenciálisan különböző energiabevitelével és az ezüst és kobalt esetében jelen lévő anódos erózióval kapcsolatban, javasoltuk a saját modellünk bevezetését, ami tehát tekinthető a Feng-féle modell továbbfejlesztésének és mint az látható az előző fejezetekben sokkal pontosabban képes prediktálni a létrejövő BNR-ék átlagos összetételét mindkét vizsgált anyagpár esetén (Au/Ag és Au/Co).

A bemutatott eredményeket figyelembe véve, miszerint a katód feszültségek különböznek az arany, a kobalt és az ezüst esetében, akkor a különböző energiabevitelek és ennek következtében a különböző eróziós arányok magyarázzák a Feng-féle modellből kiszámított összetételi értékek jelentős eltérését a mért értékektől (lásd **8.30. ábra** és **8.31. ábra**). Az anód és katódfeszültség arányára ezüst esetében az (1.1.7) egyenlet alapján $\frac{U_-}{U_+} = 2,7 \pm 0,6$ értéket kaptunk 90% -os konfidenciaintervallum alkalmazása mellett. Ez viszonylag jól egyezik Hemmi és munkatársai által ugyancsak ezüst elektród esetében kapott $\frac{U_-}{U_+} = 3,1$ értékkel [192]. Ez azt is jelenti, hogy méréseink során az ezüst elektród anód periódusban tapasztalható eróziója kb. 30%-a a katódos szakaszban mért eróziónak – amely értéket az (1.1.4) egyenlet alapján kapunk – ami valóban nem elhanyagolható.

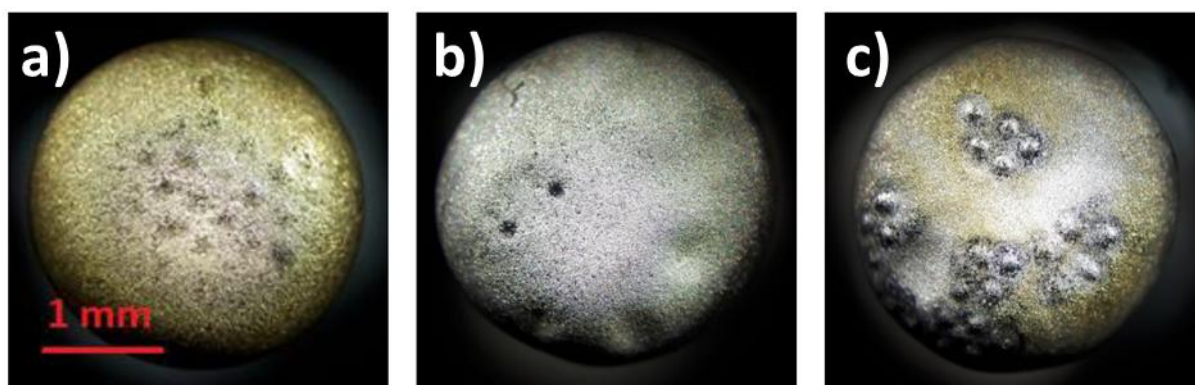
A két rendszer közötti különbséget – miszerint Au/Ag rendszer esetén az arany anódos eróziója „mértékeltbbnek” tűnik – magyarázhatja a következő alfejezetben bemutatásra kerülő, elektródok között fellépő keresztzennyezés jelensége.

Tézis: Az általam vizsgált Au/Ag anyagi rendszer esetén – a NaMiLab kutatócsoport SDG-jével előállított BNR-éken tesztelve – ICP-MS-sel meghatározott elemarányok segítségével – megmutattam, hogy a szakirodalomban elhanyagolt anódperiódusban vett anóderózió számottevő folyamat. Ha a katód és anóderózió megegyezik, akkor elhanyagolható lenne az anódos erózió, viszont a mérési eredményeimen látható, hogy míg az arany anódos eróziója elhanyagolható, addig ezüst esetében jelentős eltérés tapasztalható az ideális $m_{katód}/m_{anód} = 1$ aránytól. Ez az ideálistól való eltérés bizonyítja, hogy az anóderózió jelensége számottevően jelen van az általam alkalmazott szikráztatások esetében, Au/Ag anyagi rendszer esetén. [A2]

8.4.4.2. Keresztzennyeződés

Minden általam végzett, a keletkező részecskék összetételt vizsgáló kísérlet során, a mintavételeket követő rendszerkarbantartás során szembetűnő jelenség volt, hogy a két különböző anyagi minőségű, de kezdetben vegytiszta elektród felszínén elszíneződés tapasztalható, ami a másik elektród színét viselte. Ez a jelenség főleg az ezüst elektród esetén volt szembetűnő/kontrasztos, ahol a szikráztatási felszínen szemmel láthatóan megjelent egy aranszínű elszíneződés, ami csak az arany ezüst felszínén történő megtapadása, lerakódása

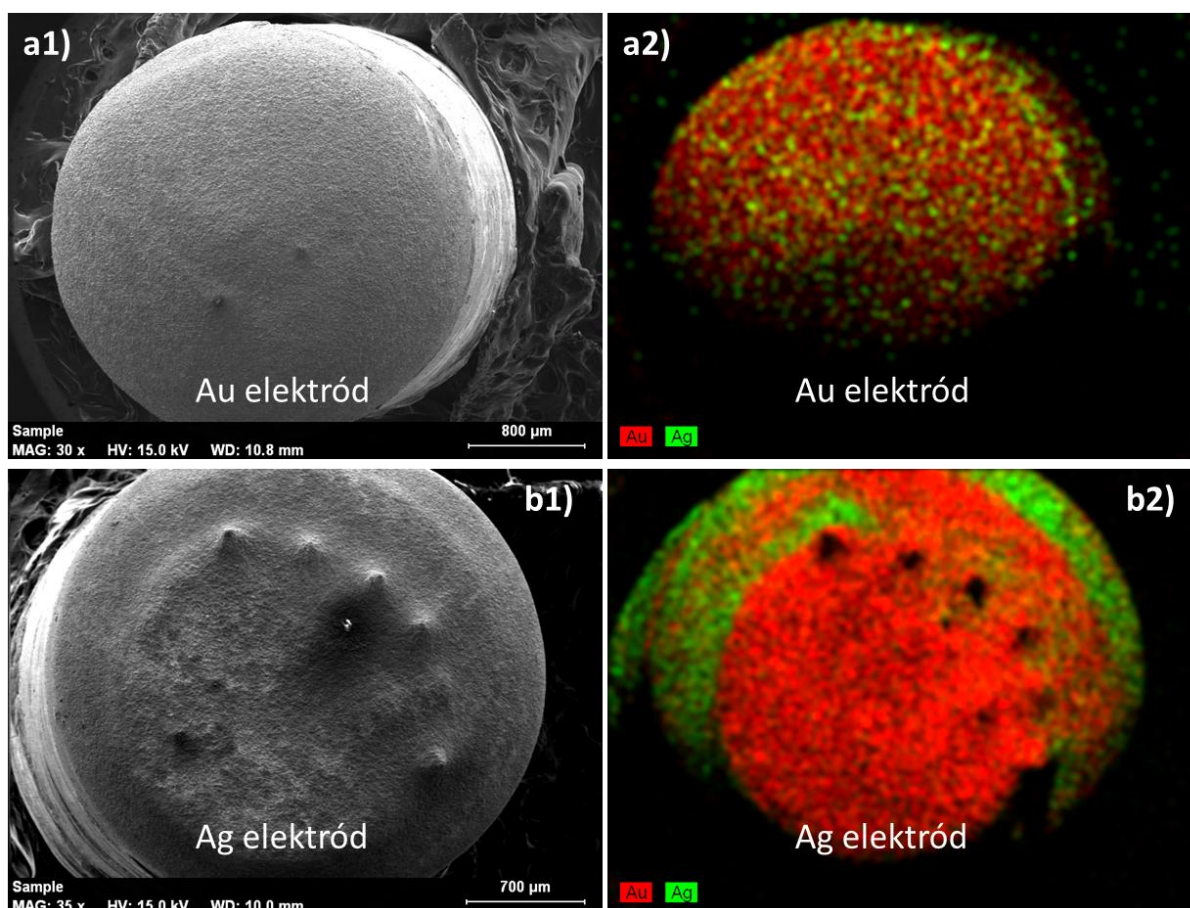
során alakulhatott ki. Ezt a jelenséget a **8.33. ábra fotósorozata** látványosan jeleníti meg, ahol egy tiszta arany (**a**) rész), illetve egy tiszta ezüst (**b**) rész) szikráztatás előtti és ugyanazon ezüst elektród szikráztatás utáni (**c**) rész) felszínei láthatók optikai mikroszkópos felvételeken.



8.33. ábra. Tiszta arany elektród (a), tiszta ezüst elektród szikráztatás előtt (b) és ugyanazon ezüst elektród (c) szikráztatás utáni felszíneinek optikai mikroszkópos felvételei.

A bal szélső képen látható arany és a középső képen mutatott ezüst elektródok felszínén Ag-Au konfigurációjú kísérlet előtt, még optikai mikroszkópos felvételeken sem látható elszíneződés, továbbá a felszínről vett minta ICP-MS vizsgálata sem tárt fel számottevő idegen anyagot. Minden BNR generálást vegytiszta elektródokkal kezdünk el. Ezzel szemben egy három óra hosszú szikráztatást követően (ahol (100 ± 3) Hz-es ismétlési frekvencia mellett nagyjából (1080000 ± 1500) szikrakisülés történt) látható, hogy az ezüst elektród felületén sárgás elszíneződés jelenik meg (**8.33. ábra c**) rész), mely csakis az arany elektródból származhat. Ezt a keresztszennyezést az elektród felületéről gyémántkással vett minta ICP-MS vizsgálata is megerősítette. A szikráztatás előtt az Ag elektród felszínéről vett mintában a kimutatási határ alatti volt az Au, míg szikráztatás után vett minta kb. 40 at.% Au-t tartalmazott.

Szikráztatás után az elektródok felszínén energiadiszipatív röntgenspektroszkópiával (EDX) végeztünk méréseket és kimutattuk, hogy számottevő keresztszennyezés tapasztalható a kezdetben tiszta, szennyezésmentes elektródok felszínén, ahogy az a **8.34 ábrán** látható.



8.34. ábra. Au (a1) és Ag (b2) elektródokról, szikráztatás után (2 óra időtartam, 100 Hz) készült visszaszórt elektron képek, melyek az elektród felszínének domborzatát mutatják, míg az a2) és b2) részekben a hozzájuk tartozó EDX analízis elemtérképei pirossal az arany és zölddel az ezüst jelölve.

Ag-Au polaritású, 2 óra hosszú és 100 Hz-es frekvenciájú szikráztatás után a **8.34. ábra a2)** részén lévő EDX elemtérképen (pirossal az Au, zölddel Ag) látszik, hogy a kezdetben tiszta arany elektród felszínét jó közelítéssel homogén módon borítja ezüst. Az ezüst elektród felszínére ezzel párhuzamossal nem elhanyagolható mennyiségű arany került, ami viszont inkább az elektród központi területén koncentrálódik (lásd az **8.34. ábra b2)** részén).

Ezt a megfigyelést, csak egyféleképpen lehet magyarázni, mégpedig az elektródok között tapasztalható anyagtranszfer által okozott keresztszennyezéssel, mely során az egyik elektródról leváló anyag keresztül halad a szikraközön és elérve a másik elektródot megtapad annak a felszínén. Attól függően, hogy az anyagtranszport mennyi idő alatt játszódik le két esetet lehet megkülönböztetni: 1) a szikra élettartamán belül, annak is az ún. *afterglow* fázisában 30-50 µs-al a szikra létrejötte utáni időablakban vagy 2) azt követően (is), két szikraesemény között történik vagy esetlegesen dominál az anyagtranszport. Az első lehetséges kitapadásra a mi kísérleti körülményeink között nincs ráhatásunk, viszont a második eshetőség fennállása

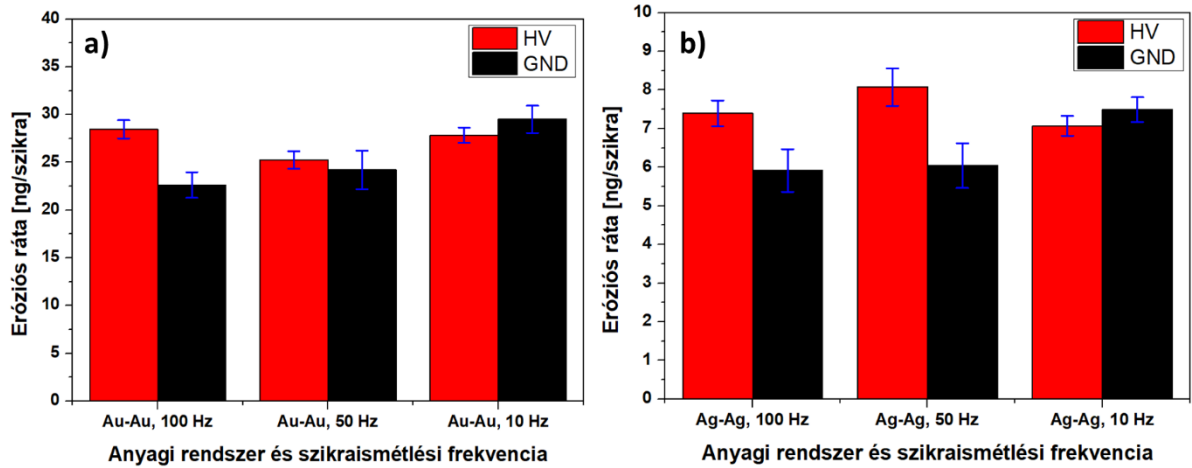
esetén bele tudunk avatkozni a folyamatba, mégpedig vagy a szikraismétlési frekvenciával, vagy a vivőgáz áramlási sebességével/térfogatáramával. Ha a szikraismétlési frekvenciát csökkentjük, akkor időt hagyunk a vivőgáznak az anyag szikraközből történő kiöblítésére két szikraesemény között, vagy a vivőgáz áramlási sebességének növelésével, mely során rövidebb idő alatt öblíthető ki a kritikus térrész. Természetesen szikraismétlési frekvencia csökkentésének és a vivőgáz tömegáramának növelésének kombinációja is hatást gyakorolhat az anyagtranszportra.

Mivel a keletkező részecskék átlagos összetétele szoros kapcsolatban áll az egyes elektródok eróziójával, ezért elég volt csak az elektródok eróziós rátáját meghatározni egy-egy azonos elektródokat alkalmazó mérés során. A (tömegben kifejezett) teljes erózió kiszámítható, ha megmérjük mindkét elektród tömegét szikráztatás előtt és után, így a tömegkülönbség megadja a szikráztatás teljes erózióját. Mivel ismerjük a szikráztatási időt és szikraismétlési frekvenciát, így megadható a teljes szikraszám. Ezt követően a teljes eróziót osztjuk a szikraszámmal és megkapjuk az eróziós rátát, ahogy azt a következő 8.4.4.2.1 egyenlet is mutatja:

$$\varepsilon_{szikra} = \frac{m_{előtt} - m_{után}}{N_{szikra}} = \frac{\Delta m_{erózió}}{t_{szikra} \cdot f_{szikra}}, \quad (8.4.4.2.1)$$

ahol $m_{előtt}$ az elektród mérés előtti tömege, $m_{után}$ az elektród mérés utáni tömege, N_{szikra} a szikraszám a teljes mérés alatt, t_{szikra} a szikráztatás időtartama másodpercben, f_{szikra} a szikraismétlési frekvencia.

A Feng modell által bevezetett k_r faktor azt jelzi előre, hogy azonos elemű elektródok esetén, minimális kisülési körre jellemző teljes ohmos ellenállás mellett a GND elektródnak nagyobb eróziós rátával kell rendelkeznie, mint a HV oldalon álló elektródnak [40], [42], [121]. Ezzel szemben a gravimetriai eredmények azt mutatják, hogy 100 Hz-es szikraismétlési frekvencia mellett ennek pont az ellenkezője igaz. A frekvencia csökkentése esetén, ha 0,02 s-ról (100 Hz) 0,1 s-ra (10 Hz) növeljük az időkülönbséget két szikrakisülés között, akkor megtörténik a GND/HV arány átfordulása (pusztán az átlagértékeket figyelembe véve) és visszakapjuk a Feng-modell által elméletileg jóslott eredményt, ahogy ez látható arany és ezüst rendszer esetén a következő 8.35 ábrán.



8.35. ábra. Au-Au (a rész) és Ag-Ag (b rész) elektródkonfigurációk esetén mért gravimetriai eredmények (három mérésből származó hibásávok 90%-os konfidenciaintervallum mellett számolva) különböző szikraismétlési frekvenciák mellett, 1 Ω kisülési kör teljes ohmos ellenállása mellett.

Ez az eredmény azt bizonyítja, hogy a szikraplazmába kerülő anyag az általunk használt 50-100 Hz-es szikraismétlési frekvenciák mellett nem mosódik ki megfelelően a szikraközéből, kitapad a szemközti elektród felszínére és a következő szikrakisülés után újra visszajut a szikraközbe. Az ábrán látható eredményekből kiolvasható tendencia arra enged következtetni, hogy ez a szikrák közötti időkülönbség növekedése már 10 Hz-es szikraismétlési frekvencia mellett elegendő arra, hogy vivőgáz (5 slm a méréseim során) eltávolítsa a szikraközben maradt anyagot, mielőtt az elérné az elektródok felszínét.

Feng modellje a $C_{mA} = C_{mC}$ bevezetésével felírható azonos anyagi minőségű rendszerre:

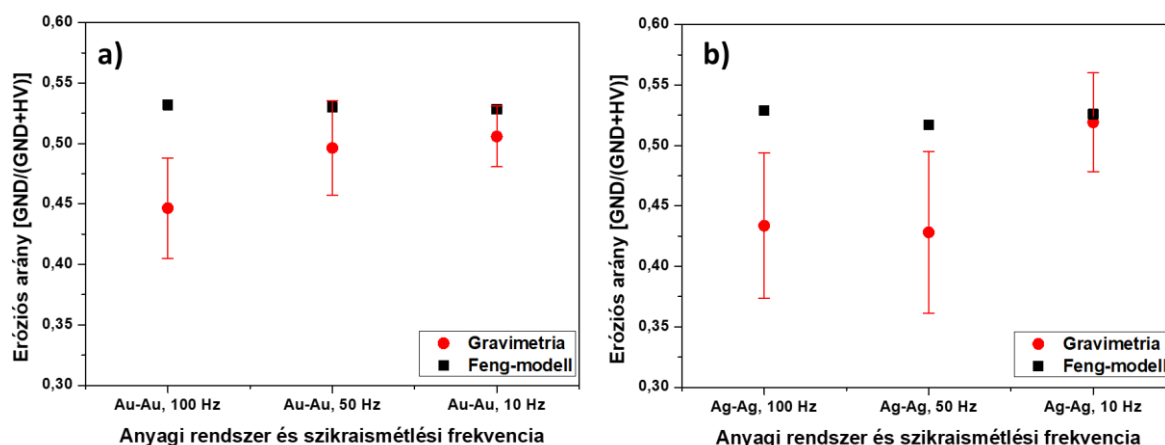
$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{C_{mA}}{k_r \cdot C_{mC}}}. \quad (8.4.4.2.2)$$

Ha azonos anyagi minőségű elektródokat használunk, akkor az egyenletben szereplő C_{mA} és C_{mC} anyagi konstansok megegyeznek és ezáltal kiesnek az egyenletből, amikor is a következő összefüggésre jutunk:

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_r}} = \frac{k_r}{k_r + 1}, \quad (8.4.4.2.3)$$

vagyis az összetétel (eróziós arány) csak és kizárólag az elektródok felszínén disszipált energiák arányától, vagyis a k_r konstanstól függ.

Összevetve a gravimetriai eredményeket (az eróziós arányokat a GND és HV elektród tömegfogyások egymással való osztásából kaptam meg) az 8.4.4.2.3 egyenlet alapján számolt értékekkel, a következő eredményre jutunk, mely az **8.36 ábrán** látható.



8.36. ábra. Au-Au (a) és Ag-Ag (b) elektródkonfiguráció esetén mért gravimetriai eredmények ($N = 3$ mérés alapján, 90% konfidenciaintervallum mellett) összevetése a Feng-féle modellel különböző szikraismétlési frekvenciák mellett.

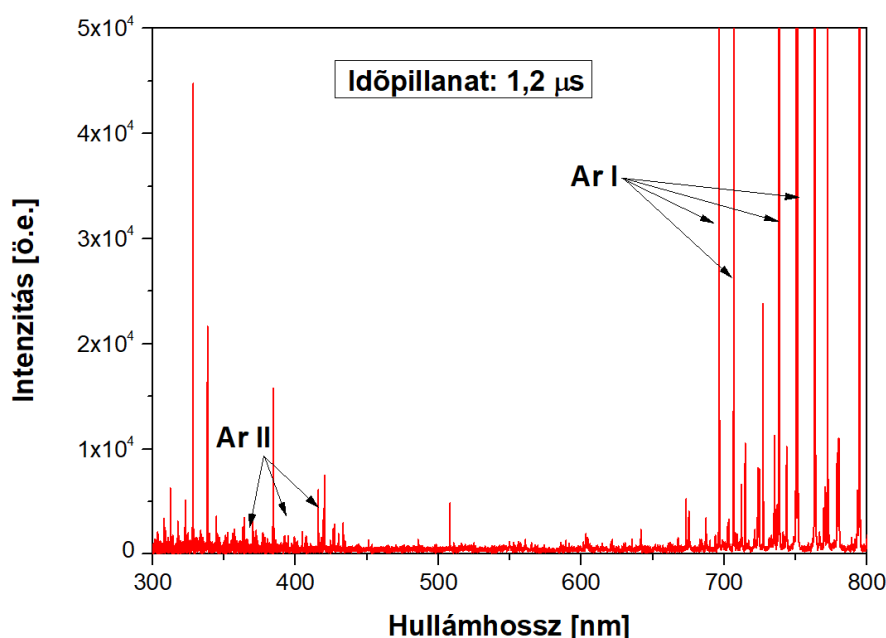
Látható, hogy míg 100 és 50 Hz-es szikraismétlési frekvenciák mellett jelentős 5-12%-os eltérések tapasztalhatók a modell és a gravimetriai eredmények átlagai között, addig 10 Hz-es esetében az eltérés Au-Au rendszer esetén ~4%, míg Ag-Ag rendszer esetén mindössze ~1%-os. 10 Hz-es szikraismétlési frekvencia mellett van ideje a vívógáznak eltávolítani a kilöködött anyagot a szikraközből.

Ezen eredmények alapján kijelenthető, hogy a Feng-féle összetételi modell nem veszi figyelembe az elektródok közötti keresztzennyezés által okozott eróziós rátákban tapasztalható eltéréseket, amelyet a plazmán belüli és két plazmaesemény közötti anyagáramlás is okozhat. Utóbbiról, vagyis, hogy a két szikraesemény közötti anyagtranszfer jelentős hatással van az erózióra, a fentebb bemutatott gravimetriai mérésekkel sikerült megbizonyosodni.

Ahhoz, hogy a plazmán belüli folyamatokat is tetten érhessem, más mérési eljárást kellett alkalmaznom. Itt tudtam segítségül hívni az emissziós optikai spektroszkópiát. Időben és térben bontottam a szikraközt elhagyó fény spektrumát. Az időbeli feloldás 1 μ s, a térbeli pedig 0,200 mm volt, ahogy az 7.3. *Emissziós spektroszkópia* fejezetben részleteztem. Így egy olyan spektroszkópiai mérési rendszert kaptam, mellyel képes voltam a plazmából származó információt időbeli és térbeli bontásban reprezentálni. Ezen spektrumokból származó adatok elemzésével információt kaphatunk a plazmában lejátszódó folyamatok, köztük a forró, emittálásra képes elektródanyag térben és időben történő változásairól is. Így vizsgálható az anyagtranszfer jelenségét egy szikra élettartamán (30-50 μ s) belül.

Az általam épített spektroszkópai rendszerben 1 μs -os lépésközzel szeleteltem időben a plazmát a 0-50 μs -os időtartományon. A spektrométert az áramszonda direkt jelével indított jelgenerátorral vezéreltem. Méréseim szerint kb. 200 ns késés van a szikraplazma kialakulása és spektrométer indulása között.

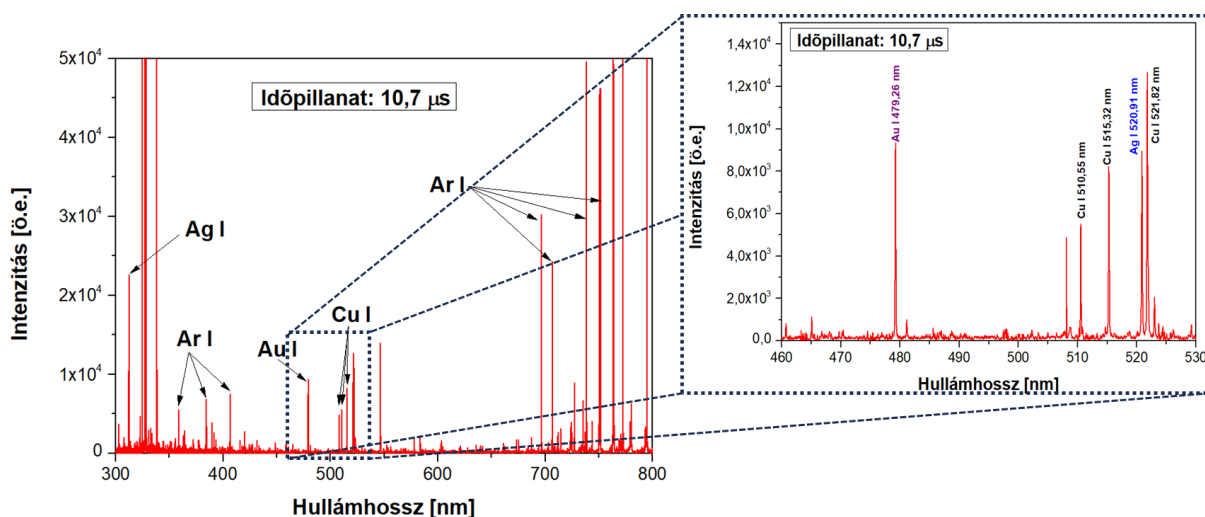
A spektroszkópai mérések Au/Ag ötvözet elektród és Cu elektród szikráztatása során történtek, mivel ezeknek az elemeknek vannak a rögzített spektrumokban jól elkülönülő, interferenciamentes, intenzív (nagy jel/zaj viszonyú) csúcsok, amelyek lehetővé tették a forró, emittáló elektródanyagok plazmán belüli detektálását és beazonosítását, s ezáltal követését a szikraközben.



8.37. ábra. Szikraesemény tipikus emissziós spektruma a szikra begyűlésétől számolt 1,2 ms-ban.

Egy szikra spektruma – a szikraplazma életének egy korai fázisában – a **8.37 ábrán** látható. Ebben az első néhány mikroszekundumot felölelő időtartományban még a plazmában jelen lévő gáz ionos állapota a domináns és jellemzően Ar ion vonalak (Ar II jelöléssel, ahol a „II” az egyszeres ionizációt jelenti) jelennek meg a spektrumban. A spektrum nagyjából 460 nm és 650 nm közötti hullámhossztartományán jellemzően zaj detektálható, amit a plazmában lévő szabad elektronok sugárzása okoz. A szikraplazma élettartamának ebben a nagyjából 0-5 μs -os időablakban az elektródanyagok emissziós csúcsai még nem jelennek meg, időben később emittálnak. Egy ilyen, a szikra élettartamában időben későbbi pillanatot mutató spektrumot

mutat a következő **8.38. ábra**. Az ábrán látható a spektrométerrel detektálható tartományba eső teljes spektrum, melynek UV (300-450 nm) és közeli infravörös (650-800 nm) tartományát az argonra jellemző vonalak dominálják, míg az elektródokat alkotó elemek csúcsai jellemzően a 480-530 nm-es tartományon jelennek meg, ahogy az ábra nagyított 460-530 nm-es tartománya mutatja.



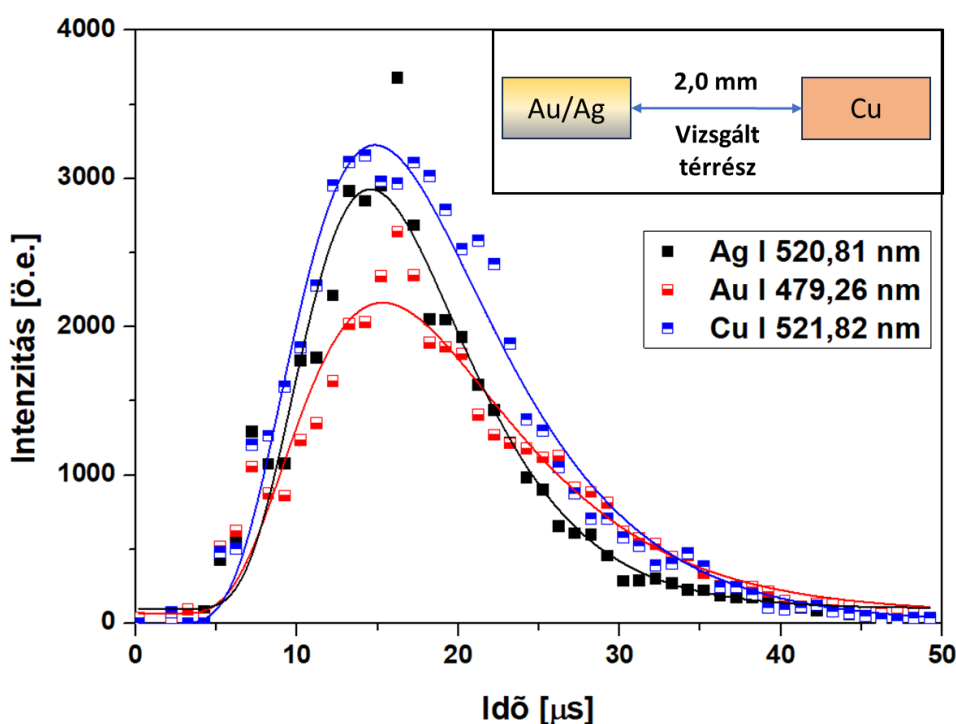
8.38. ábra. Au/Ag-Cu (Ar) rendszerben keltett szikra emissziós spektruma, nagyításban az elektródalkotó anyagok spektrumcsúcsai a központi hullámhosszokkal (100 spektrum átlagolásával szűletett spektrum).

Az keresztszennyezés szempontjából fontos vonalak vannak kiemelve az ábra nagyított részében. Az egyes specieszek térbeli és időbeli „nyomkövetéséhez” az arany (Au I) 479,26 nm-es, a réz (Cu I) 521,82 nm-es, valamint az ezüst (Ag I) az 520,91 nm-es atomvonalait használtam, mivel ezek a vonalak spektrálisan jól elkülönülnek egymástól, nem interferálnak más vonalakkal, és megfelelő a jel/zaj viszonyuk. Továbbá fontos kiemelni, hogy az általam választott vonalak kevésbé terheltek önabszorpcióval. Az önabszorpció egy olyan effektus, amely során egy atom által kibocsátott fotont egy másik atom elnyeli, mielőtt az kiszabadulna a plazmából. Ezt a megfigyelő intenzitásstorzulásként érzékeli. Az önabszorpció ellenőrzésére egy python algoritmust dolgoztam ki, amely a spektrumban vizsgálni kívánt csúcsok mérések meghatározott intenzitásviszonyait vizsgálja és összehasonlítja a következő 8.4.4.2.4 egyenletből számolt elméletileg meghatározott intenzitásviszonyokkal.

$$I_{ji} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{ij}} \cdot A_{ij} \cdot n \cdot \frac{g_j}{Z} \cdot e^{-E_j/k \cdot T}, \quad (8.4.4.2.4)$$

ahol λ_{ij} a spektrumvonal hullámhossza, A_{ij} az Einstein-koefficiens, n az adott ionizációs állapotban lévő ionok száma, g_j a degenerációs szám, Z a partíciós függvény és E_j a felső állapot energiaszintje, k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet, h a Planck-állandó és c a vákuumbeli fénysebesség. Ha a mért intenzitásarány közel megegyezik az elméletileg meghatározott aránnyal, akkor elmondható, hogy a két vizsgált csúcs önabszorpciótól mentes.

Méréseim során a szikraplazmát térben szeletelve, minden egyes térbeli pontban időben bontva rögzítettem ezen három, az elektródanyagokra vonatkozó spektrumcsúcsok intenzitásváltozását. A 8.39 ábrán megfigyelhető, hogy időben milyen az egyes elektródfémek atomjaihoz tartozó csúcsok intenzitásváltozása.

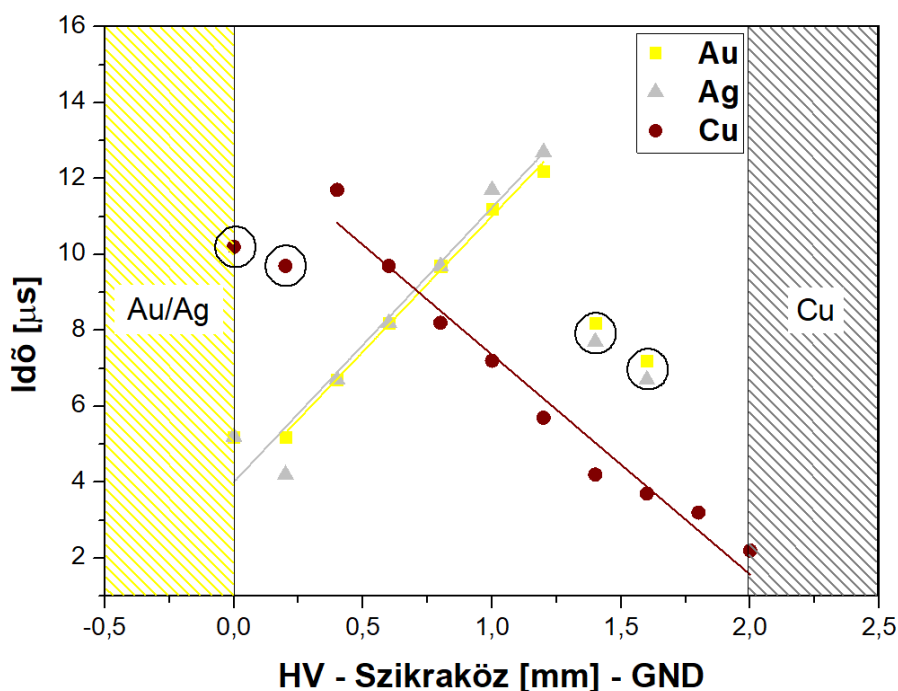


8.39. ábra. Az elektródokat alkotó fémek atomjaihoz tartozó spektrumvonalak intenzitásainak 500 ns-os lépésközü időbeli változása a szikraplazma egy jól definiált 0,200 mm széles térrészában az Au/Ag elektródtól 1,0 mm-re, a szikraköz közepén (Minden mérési pont 100 spektrum átlagolt eredményéből származik.).

Ebben a speciális esetben a szikraköz középpontjában történt a spektrumok rögzítése és látható, hogy a három specieshez tartozó vonalak 1-2 μ s eltéréssel, közel azonos időpillanatban érik el intenzitásuk maximumát. Az 8.4.4.2.4 egyenletet vizsgálva egy csúcs intenzitása függ a

gerjesztett atomok koncentrációjától és a plazma hőmérsékletétől. Viszont a koncentrációtól lineárisan függ a csúcsintenzitás, ellenben a hőmérséklettel. Ezáltal, ha a plazmára fennáll a lokális termodinamikai egyensúly (LTE), akkor a forró, emittáló anyagfelhők spektrális komponenseinek csúcsintenzitása a plazmában lévő koncentrációjukkal van egyenes arányban a vizsgált térrészben. Eredményeim alapján mindhárom elektródfém vonalai esetén nagyjából 15 μ s-mal a plazma létrejöttét követően tapasztaljuk ezt a maximumot a szikraköz felezőpontjában. $5 \cdot 10^8 - 10^9$ K/s-os hűlési sebességet feltételezve [80], a szikraközben levő anyagfelhő kezdeti, kb. 20k K-es hőmérsékletéről 15 μ s alatt kb. 5-12k K-re hűl vissza, ami alapján feltételezhető, hogy a részecskeképződési folyamatok első lépései (pl. nukleáció) már elindultak (4.2. ábra. A részecskekeletkezés folyamatának idővonala [79], [80].).

Ha a szikraköz mentén megállapítjuk, hogy azokban egy adott specieszhez tartozó spektrumcsúcs intenzitása, melyik időpillanatban maximális, akkor az elektród elemek – spektrálisan kiszemelt összetevőinek – mozgása követhetővé válik a szikraközben és megadhatjuk a terjedési sebességet mindhárom specieszre nézve. Egy ilyen adatfeldolgozásnak az eredményét hivatott megjeleníteni a következő 8.40 ábrán lévő grafikon. Az ábrán a fekete és sárga sraffozás jeleníti meg a Cu és Au/Ag elektródokat, vagyis jelölik ki a szikraközt.



8.40. ábra. Au/Ag és Cu elektródok közötti térrészben a három fém atomi spektrumvonalai intenzitásmaximumainak időbeli megjelenése (spektrométer: 200 μ m-es térbeli, 1 μ s-os időbeli feloldás, szikragenerátor: 2,0 mm-es szikraköz, 100Hz, Ar gáz, 5,0 slm, minden pont a grafikonon 100 spektrum átlagának az eredményéből származik).

Az **8.40 ábrán** a térbeli pozíció függvényében ábrázoltam az egyes spektrumcsúcsok intenzitásmaximumához tartozó időpillanatokat.

Az fématomok mozgását vizsgálva a legszembetűnőbb (ami alapján feltételezem, hogy ez a fémionokra is igaz), hogy azonos térbeli távolságokat az atomfelhők közel azonos időközönként futnak be, vagyis ezek alapján feltételezhetünk egy közel állandó terjedési sebességet szikraközön belül. Ezt felhasználva kiszámoltam az elektródfémek atomjainak terjedési sebességét, amelyek aranyra: $v_{Au} = 140 \text{ m/s} \pm 11 \text{ m/s}$, ezüstre: $v_{Ag} = 138 \text{ m/s} \pm 15 \text{ m/s}$ és rézre: $v_{Cu} = -173 \text{ m/s} \pm 12 \text{ m/s}$ -nak adódnak. A sebességértékek hibái 95%-os konfidenciaintervallumra vonatkoznak. Ezeket a terjedési sebességeket előttem – tudtommal – még senki nem határozta meg SDG-ben, ilyen néhány mikroszekundumos élettartamú, szikraplazmákban. Ha kiszámoljuk az atomok tömegarányait, akkor látható, hogy az arany és ezüst atomok azonos sebességre történő gyorsulásához az arany atomoknak $\sim 1,68$ -szor nagyobb kezdőimpulzusra kell szert tenniük, mint az ezüst atomoknak. Ez azért is meglepő eredmény, mert ezt nem lehet a mérés bizonytalanságával magyarázni, ami nagyjából 10%-ra tehető. Egy lehetséges magyarázat lehet, hogy az arany eróziójára több energia fordítódik, mint az ezüstére, ami az eróziós ráták vizsgálatából származó eredményekkel összhangban van (*8.4.4 Feng-modell kísérleti eredményektől való eltérésének okai*). Továbbá az ezüst (0,65 mg/h - saját eredmény: 2,0 mm szikraköz, 100 Hz SRR, 5,0 slm argon) és a réz (0,74 mg/h - saját eredmény: 2,0 mm szikraköz, 100 Hz SRR, 5,0 slm argon) kb. 15-20%-kal eltérő eróziós rátája közel azonosnak tekinthető. Ennek fényében az, hogy a réz nagyobb sebességre tesz szert, magyarázható az atomtömegek arányával, ami $\sim 1,62$. Az atomfelhők terjedési sebességeire kapott eredmények összhangban vannak azon várakozással, hogy közel azonos eróziós ráta esetén (ezüst és réz esetében), közel azonos impulzusra tesz szert a kétféle anyagi minőségű elem és annak lesz nagyobb sebessége amelyik kisebb atomtömeggel rendelkezik.

Ezek az eredmények cáfolja azokat a szakirodalomban előforduló feltételezéseket, miszerint a mienkéhez hasonló SDG-kben előállított rövidélettartamú, relatíve kisáramú (max. 200A) plazmákra is igaz lenne a nagyáramú (600A), folytonos ívkisülésekben – Cundall és munkatársai által 1954-ben Mg, Cd, Zn fémekre és Mg-W, Zn-W, Cd-W anyagpárookra – meghatározott közel 1000 m/s-os érték [45], [121], [182].

Ha megnézzük a **8.40. ábra** grafikonját, akkor látható, hogy több spektrális komponens időben előbb jelenik meg a szikrakör elektródközeleli térrészeiben az anyagtranszportból vártnál. Ezeket a **8.40 ábrán** karikázva jelöltem. A 0,0 és 0,2 mm-nél megjelenő Cu jel nem a Cu elektródból származik, hanem az Ag/Au elektród felszínéről, ahova a mérés megelőző szikráztatás során

került. Továbbá ugyanez elmondható az aranyról és az ezüstről is, amik elérték a réz elektródot, leváltak a felszínén és az általunk vizsgált időablakban már a réz felszínéről párologtak, amelyek már a 6-8 μ s-os időpillanatban emittáltak, jóval a várt 14-18 μ s-os időablak előtt. Ez a megfigyelés közvetett bizonyítéka a plazmán belüli anyagtranszferrel történő keresztszennyezésnek, amit már más kísérletek során is tapasztaltam és bemutattam az előzőekben.

Az eredmények egyértelműen jelzik, hogy a plazmán belül is lezajlik anyagtranszfer az elektródok között, amely keresztszennyezést okoz, és hozzájárulhat ahhoz, hogy a becsült eróziós ráták eltérnek a gravimetriai és az ICP-MS mérésekből kapott értékektől.

A szakirodalomban ismert modellek egyikében sem szerepel sem a plazmaesemények közötti, sem a plazmán belüli anyagtranszport figyelembevétele, és jelenleg nem áll rendelkezésünkre olyan matematikai modell, amellyel a jelenség hatásai kezelhetők lennének [90], [121].

Mindazonáltal az általunk kidolgozott összetételi modell – és annak két, egymástól jelentősen eltérő anyagi rendszeren végzett tesztje – azt mutatja, hogy a transzportfolyamat explicit figyelmen kívül hagyása ellenére is megfelelő pontossággal képes előre jelezni az eróziós arányokat. Ez arra utal, hogy bár az anyagtranszport mérhető és jól megfigyelhető jelenség, hatása az erózió mértékére és a keletkező BNR-ék átlagos összetételére másodlagos jelentőségű.

9. Összefoglaló

1. Bevezetés

A 21. század egyik meghatározó tudományos és technológiai területe a nanotudomány, amely alapjaiban formálja át az anyagtudományt, az ipart és a mindennapi életet. A nanométeres skálán végzett kutatások és fejlesztések új távlatokat nyitnak az elektronika, az energetika, a biomedicina, a környezetvédelem és az anyagtervezés területén. Az elmúlt években a nanotudomány nem csupán kutatási területté, hanem gazdasági hajtóerővé is vált. Mára a nanotechnológia a fenntarthatóság, a hatékonyság és a precíziós gyártástechnológia kulcsszereplőjévé lépett elő.

A szikrakisüléses nanorészecske generálás előnye, hogy vákuum vagy kémiai prekursorok nélkül, kizárólag fém vagy félvezető elektródák felhasználásával képes nanorészecskéket előállítani. A kisülések során az elektródok felszínéről leváló anyag a vívőgázzal történő elkeveredését követően kondenzációs és nukleációs folyamatok eredményeként tiszta, jól szabályozható méreteloszlású és összetételű nanorészecskék keletkeznek. A módszer így lehetőséget teremt nemcsak homogén, hanem két- és többkomponensű nanoszerkezetek előállítására is, amelyek tulajdonságai finoman hangolhatók az alkalmazott elektródák anyagi összetételével és a kisülési paraméterek módosításával.

Jelen disszertáció a nanorészecskék előállításának és tulajdonságaik szabályozásának tudományos megértéséhez kíván hozzájárulni, fókuszálva a szikrakisülésen alapuló nanorészecske-generálási módszerre, amely a környezetbarát és iparilag skálázható technológiák egyik legígéretesebb irányát képviseli.

2. Célkitűzések

A kettő- és többkomponensű nanorendszerek iránti tudományos és ipari érdeklődés egyre jobban növekszik, ahogy azt doktori dolgozatom Irodalmi áttekintésében ki is fejtem. Jelenleg nincs univerzális, hatékony fizikai vagy kémiai NR előállítási módszer arra, hogy a szintetizáló rendszert érintő drága és időigényes változtatások, szennyezés vagy károsanyagkibocsátás nélkül hozzunk létre binér NR-eket. További fontos követelmény az összetételi arány széles skálán történő változtatása, oly módon, hogy a termelés és az összetétel hangolás közben teljesen kézben tartsuk a keletkező BNR-ék morfológiáját, geometriai átmérőjét és méreteloszlását. Továbbá számos alkalmazás megkíván olyan BNR-eket, melyek

makroszkopikusan nem elegyedő elemekből épülnek fel. Példának okáért az arany és a kobalt egy tipikus elempár, melyből alkotott BNR-ék a hidrogén ammónia-trihidroborán vegyületből történő katalitikus előállításában játszanak kulcsszerepet, mint katalizátor, de a szén-monoxid (CO) katalitikus oxidációjában is alkalmazzák.

Ezért a BNR-ék szikrakisüléssel történő előállítására irányuló kutatásainkból doktori tanulmányaim alatt célul tűztem ki, hogy:

- i). Sikeresen állítsak elő binér/kétkomponensű nanorészecskéket két tiszta anyagi minőségű elektród használatával, szikrakisüléssel generátorban.
- ii). A keletkező BNR-ék teljes populációra vetített átlagos összetételét a lehető legszélesebb tartományon tudjam változtatni, mindössze a generátor elektromos paramétereinek hangolásával és az elektródok polaritásának felcserélésével.
- iii). A különböző összetételű BNR-ék geometriai átmérőjét hangoljam, hogy különböző összetételek mellett is azonos méretű részecskéket tudjak előállítani.
- iv). Fejleszteni és alkalmazni egy olyan félempirikus modellt, ami a keletkező BNR-ék átlagos összetételét képes előre jelezni.
- v). Arany-kobalt BNR-éket létrehozni SDG-ben, mely párosítás azért számít különlegesnek, mert az arany és a kobalt makroszkopikusan nem elegyedő fémek.
- vi). Megvizsgálni, hogy a BNR-ék morfológiáját és kémiai szerkezetét miként/milyen módon és mértékben lehet aeroszol fázisban történő hőkezeléssel megváltoztatni. utólagos hőkezeléssel.
- vii). Megvizsgálni az anóderózió és keresztzennyezés effektusok hatását.

3. Eszközök és módszerek

A kísérleteimet egy, a NaMiLab kutatócsoport által kifejlesztett szikrakisüléssel generátorral (SDG) végeztem, amelyben két elektród között mikroszekundumos élettartamú szikrakisüléseket hoztam létre inert argon atmoszférában. A rendszer rúd–rúd (rod-to-rod) elektródgeometriával működik, amely jól definiált és reprodukálható feltételeket biztosít. A kisülési kör egy monolit kondenzátorból, egy nagyfeszültségű tápegységből és alacsony induktivitású vezetőkől áll.

A generátorban az elektródok közötti távolság (szikraköz) tipikusan 2,0 mm, a szikraismétlési frekvencia 100 Hz, a vivőgáz argon, amelyet 5 standard liter/perc (slm) tömegárammal vezettem át a kamrán. A kondenzátor töltési feszültsége a vizsgálatok során 1,5–2,5 kV tartományban változott, amelyhez néhány μJ energiájú szikrákat eredményezett. Az elektródok anyaga arany, ezüst és kobalt, lehetővé téve a kétkomponensű Au-Ag és Au-Co nanorészecskék előállítását.

A generátor lelkét egy gáztömör kamra adja, melyben a gázáramot tömegáramszabályozóval kontrolláltam, az elektromos jelek időbeli változását nagyfeszültségű szondával és oszcilloszkóppal mértem. A mért elektromos jelekből az áram/feszültség amplitúdói, a csillapítási tényező és az oszcillációs frekvencia meghatározásával a kisülés dinamikus paramétereit is ki tudtam értékelni.

A keletkezett aeroszolt, opcionálisan hőkezelést lehetővé tevő csökmencén keresztül, szilárd hordozókra (réz TEM-rostély) gyűjtöttem vagy mikroszálás üveg filterre választottam le ICP-MS-sel végzett elemanalitikai vizsgálatokhoz. A nanorészecskék morfológiáját és kristálytani szerkezetét és összetételét transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) tanulmányoztam. Az elektródok tömegváltozását 0,01 mg pontosságú analitikai mérleggel mértem. A szikraplazma jellemzésére időben és térben bontott emissziós spektroszkópiát használtam.

4. Új tudományos eredmények

T1: Megmutattam, hogy két egykomponensű fém elektród használatával és a szikragenerátor kisülési köre teljes ohmos ellenállásának, valamint az elektródok polaritásának változtatásával hangolható a keletkező nanorészecskék átlagos összetétele (2,0 mm-es szikraközt, 100 Hz szikraismétlési frekvenciát és 5 slm áramlási sebességű argon gázközeget alkalmazva). Az aranytartalmat Au/Ag BNR-ék esetében 43,7 at.% és 83,7 at.% között, míg Au/Co esetén 35,8 at.% és 76,0 at.% közötti lehetséges változtatni mindkét elektród polaritás használata és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának 1,0 Ω - 8,5 Ω közötti változtatása révén. [A1, A2]

T2: Szikrakisüléses nanorészecske generátorral 100 Hz szikraismétlési frekvencia, 2,0 mm-es szikraköz, 5 slm argon gázáramlási sebesség és atmoszférikus nyomás mellett 99,99% tisztaságú Au és Ag elektródok felhasználásával előállított Au/Ag binér nanorészecskék összetételének hangolása (megvalósítva polaritásváltás és a kisülési kör teljes ohmos ellenállása révén) során szisztematikus kísérletekkel és modellszámításokkal megmutattam, hogy a

keletkező részecskék összetételét a korábban alkalmazott modelleknel pontosabban lehet leírni egy olyan félempirikus modellel, ami figyelembe veszi a generátorban lejátszódó anóderóziót is. A félempirikus modell átlagosan 4,6% relatív pontossággal közelíti a keletkezett BNR-ék ICP-MS-sel meghatározott átlagos elemösszetételének átlagértékét a teljes – elektródpolaritás váltással és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának 1,0-8,5 Ω -os tartományon történő változtatásával elérhető – elemösszetétel tartományon. [A2]

T3: A félempirikus modellt az Au/Ag anyagi rendszer esetén keltett BNR-ék átlagos összetételéhez történő illesztése révén, továbbá az ezüstre vonatkozó szakirodalmi $U_{Ag} = 14$ V érték alapján kalibráltam és így megbecsültem az arany katódra vonatkoztatott feszültséget jelen kísérleti körülmények között (argon gáz atmoszférikus nyomáson és 100-200 A áramerősség mellett), ami 60 V-nak adódott. Ezt a $U_{Au} = (60 \pm 4)$ V-os értéket felhasználva illesztettem a modellt az Au/Co BNR-ék előállításakor ICP-MS-sel meghatározott átlagos összetételekhez mindkét polaritás és a kisülési kör teljes ohmos ellenállásának 1,0-8,5 Ω -os tartományán, amely esetben a legnagyobb relatív eltérés a modell és a mért értékek között mindössze 13%-os. Ebben az esetben a kobalt katódra vonatkoztatott feszültsége, $U_{Co} = (28 \pm 3)$ V-nak adódik jelen kísérleti körülmények között. Továbbá eredményeim bizonyítják, hogy a modell két jelentősen eltérő (makroszkopikusan elegyedő (Au/Ag) és makroszkopikusan nem elegyedő (Au/Co)) anyagi rendszerek esetén is képes előre jelezni a keletkező BNR-ék átlagos összetételét. [A1, A2]

T4: Az általam vizsgált Au/Ag anyagi rendszer esetén – a NaMiLab kutatócsoport SDG-jével előállított BNR-éken tesztelve – ICP-MS-sel meghatározott elemarányok segítségével – megmutattam, hogy a szakirodalomban elhanyagolt anóderózió számottevő folyamat. Ha a katód és anóderózió megegyezik, akkor elhanyagolható lenne az anódos erózió, viszont a mérési eredményeimen látható, hogy míg az arany anódos eróziója elhanyagolható, addig ezüst esetében jelentős eltérés tapasztalható az ideális $m_{katód}/m_{anód} = 1$ aránytól. Ez az ideálistól való eltérés bizonyítja, hogy az anóderózió jelensége számottevően jelen van az általam alkalmazott szikráztatások esetében, Au/Ag anyagi rendszer esetén. [A2]

T5: Szikrakisüléses nanorészecske generátorban egykomponensű arany, illetve kobalt elektród 2,0 mm-es szikraköz, 5,0 slm argon térfogatáram és 100 Hz szikraismétlési frekvencia melletti szikra ablációjával Au/Co nanostruktúrákat hoztam létre, s megmutattam, hogy:

- **T5.1:** a makroszkopikusan nem elegyedő arany és kobalt nanoskálán ötvözhető, akár már utólagos hőkezelés nélkül is: a TEM-rostélyokra gyűjtött BNR-ék SEM, SEM-EDX és ED analízisével megmutattam, hogy a nanostruktúrákban megjelenik az Au/Co kristályos szilárd fázisa. A BNR-ék kristályos területein végzett rácssík elemzéssel megmutattam, hogy a jellemző aranytartalom 75 at.% körül van. Megmutattam, hogy a kristályos magokat amorf kobalt-oxid veszi körül. [A1]
- **T5.2:** a szikragenerátorban keltett, hőkezeletlen Au/Co/CoO_x nanorészecskék morfológiája és kristálytani szerkezete nem változik meg ha a kisülési kör teljes ohmos ellenállását 1,0 Ω-ról 5,4 Ω-ra növelem. 5,4 Ω-os esetben ugyanaz a tiszta arany és maximum 25 at.% kobalttartalmú ötvözet magok és az azokat körülvevő amorf CoO_x struktúrák tapasztalhatók a HR-TEM felvételek elemzése során. A BNR-ék méreteloszlása azonban drasztikusan megváltozik. A primer nanorészecskék geometriai átlagátmérője (geometric mean) az 1,0 Ω-os esetben jellemző ($4,50 \pm 0,13$) nm-ről, 5,4 Ω-nál ($3,2 \pm 0,21$) nm-es értékre csökkent, összhangban a szikraenergia csökkenésével. Méréseim azt is igazolják, hogy a generátor kisülési körének 5,4 Ω-os teljes ohmos ellenállásánál generált részecskék méreteloszlásában megjelent egy másodlagos csúcs is, kb.9 nm-nél. [A1]
- **T5.3:** Szikrakisüléses nanorészecske generátorban előállított Au/Co/CoO_x nanorészecskék aeroszol fázisban történő 900 °C-os utóhőkezelése a szikra keltette nanostruktúrák morfológiájának és kristálytani szerkezetének megváltozását eredményezi. A hőkezelés hatására az amorf CoO_x kristályosodása során létrejönnek fázisszegregált Au/Co/CoO_x részecskék, melyek „egymáshoz tapadó” struktúrába rendeződnek. [A1]

10. Angol nyelvű összefoglaló - Summary

1. Introduction

The 21st century has seen the rise of nanoscience as one of the most defining scientific and technological fields, fundamentally reshaping materials science, industry, and everyday life. Research and development conducted on the nanometer scale open up new perspectives in electronics, energy, biomedicine, environmental protection, and materials engineering. In recent years, nanoscience has evolved not only into a major area of research but also into an economic driving force. Today, nanotechnology has become a key contributor to sustainability, efficiency, and precision manufacturing.

One of the main advantages of spark discharge nanoparticle generation is that it enables the production of nanoparticles without the need for vacuum systems or chemical precursors, relying solely on metallic or semiconducting electrodes. During the discharge events, material is eroded from the electrode surfaces, and after mixing with the carrier gas, condensation and nucleation processes lead to the formation of pure nanoparticles with well-controlled size distributions and compositions. This method provides the opportunity to produce not only homogeneous but also binary and multicomponent nanostructures, whose properties can be finely tuned by adjusting the electrode materials and discharge parameters.

The present dissertation aims to contribute to the scientific understanding of nanoparticle generation and property control, focusing on the spark discharge-based nanoparticle generation method, which represents one of the most promising approaches among environmentally friendly and industrially scalable nanotechnologies.

2. Objectives

Scientific and industrial interest in binary and multicomponent nanostructures has been steadily increasing, as discussed in detail in the Literature Review chapter of this dissertation. At present, there is no universal and efficient physical or chemical nanoparticle synthesis method that enables the production of binary nanoparticles (BNPs) without costly and time-consuming modifications to the synthesis system, and without contamination or harmful emissions.

Another crucial requirement is the ability to vary the compositional ratio over a wide range while maintaining full control over the morphology, geometric diameter, and size distribution of the generated BNPs during both production and composition tuning. Moreover, many

applications require BNPs composed of elements that are immiscible on the macroscopic scale. For instance, gold and cobalt form a typical elemental pair whose BNPs play a crucial catalytic role in the production of hydrogen from ammonia-borane and are also used in the catalytic oxidation of carbon monoxide (CO).

Therefore, based on my research on spark discharge-generated BNPs, the specific objectives of my doctoral work were as follows:

- i) To successfully synthesize binary/two-component nanoparticles using two pure-material electrodes in a spark discharge nanoparticle generator (SDG).
- ii) To vary the average composition of the generated BNP population over the widest possible range solely by adjusting the electrical parameters of the generator and by reversing the electrode polarities.
- iii) To tune the geometric diameter of BNPs with different compositions such that particles of identical size can be produced across various alloy ratios.
- iv) To develop and apply a semi-empirical model capable of predicting the average composition of the generated BNPs.
- v) To produce gold–cobalt BNPs in the SDG system, a pairing considered unique since gold and cobalt are immiscible metals at the macroscopic level.
- vi) To investigate how, and to what extent, the morphology and chemical structure of BNPs can be modified through post-generation thermal treatment in the aerosol phase.
- vii) To examine the effects of anode erosion and cross-contamination phenomena.

3. Instruments and Methods

The experiments were carried out using a spark discharge nanoparticle generator (SDG) developed by the NaMiLab research group. In this setup, microsecond-lifetime spark discharges were generated between two electrodes in an inert argon atmosphere. The system operates with a rod-to-rod electrode geometry, which ensures well-defined and reproducible discharge conditions. The discharge circuit consists of a monolithic capacitor, a high-voltage power supply, and low-inductance conductors.

In the generator, the inter-electrode gap (spark gap) was typically 2.0 mm, and the spark repetition frequency was 100 Hz. Argon was used as the carrier gas, flowing through the chamber at 5 standard liters per minute (slm). The capacitor charging voltage was varied between 1.5 and 2.5 kV, resulting in sparks with energies of several microjoules. The electrode materials were gold, silver, and cobalt, enabling the synthesis of Au-Ag and Au-Co binary nanoparticles.

The core of the generator is a gas-tight chamber in which the gas flow was controlled by a mass flow controller. The temporal evolution of the electrical signals was recorded using a high-voltage probe and an oscilloscope. From the measured current and voltage waveforms, dynamic discharge parameters such as amplitude, damping factor, and oscillation frequency were determined.

The resulting aerosol was either passed through a tubular furnace for optional thermal treatment before being deposited onto solid substrates (e.g., copper TEM grids) or collected on micro-fiber glass filters for elemental analysis via inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The morphology, crystal structure, and composition of the nanoparticles were studied by transmission electron microscopy (TEM). Electrode mass changes were determined using an analytical balance with a precision of 0.01 mg. Time- and space-resolved optical emission spectroscopy was employed for spark plasma characterization.

4. New scientific results

T1: I have demonstrated that by employing two single-component metallic electrodes and tuning both the total ohmic resistance of the discharge circuit and the polarity of the electrodes in a spark discharge generator, the average composition of the generated nanoparticles can be precisely adjusted (using a 2.0 mm spark gap, 100 Hz discharge frequency, and argon carrier gas flow of 5 slm). The gold content of Au/Ag binary nanoparticles (BNPs) could be varied between 43.7 at.% and 83.7 at.%, while for Au/Co BNPs, the range was 35.8–76.0 at.%, solely by changing the electrode polarity and the total ohmic resistance of the discharge circuit within 1.0–8.5 Ω . [A1, A2]

T2: Using a spark discharge nanoparticle generator operated at 100 Hz discharge frequency, a 2.0 mm spark gap, 5 slm argon flow rate, and atmospheric pressure with 99.99% pure Au and Ag electrodes, I have shown through systematic experiments and model calculations that the

composition of Au/Ag BNPs can be described more accurately than by previously applied models using a newly developed semi-empirical model that also accounts for anode erosion in the generator. This semi-empirical model predicts the ICP-MS–determined average elemental composition of the BNPs with an average relative accuracy of 4.6% over the entire composition range achievable through electrode polarity reversal and by varying the total circuit resistance between 1.0 and 8.5 Ω . [A2]

T3: By fitting the semi-empirical model to the experimentally obtained average compositions of Au/Ag BNPs, and calibrating it using the literature value of $U_{Ag} = 14$ V for silver, I estimated the effective cathode voltage for gold under the present experimental conditions (argon at atmospheric pressure and 100–200 A discharge current) to be $U_{Au} = (60 \pm 4)$ V. Using this value, the model was fitted to the ICP-MS–determined compositions of Au/Co BNPs produced under both polarities and within the same total resistance range (1.0–8.5 Ω), yielding a maximum relative deviation of only 13% between model predictions and measured values. The corresponding effective cathode voltage for cobalt under these conditions was determined to be $U_{Co} = (28 \pm 3)$ V. These results confirm that the model can predict the average composition of BNPs for two fundamentally different systems — one macroscopically miscible (Au/Ag) and one macroscopically immiscible (Au/Co). [A1, A2]

T4: For the Au/Ag system synthesized using the NaMiLab SDG, I have experimentally demonstrated — using ICP-MS–determined elemental ratios — that anode erosion, neglected in the literature, is in fact a significant process. If cathode and anode erosion were identical, the contribution of the anode could be neglected; however, my measurements clearly show that while gold anode erosion is negligible, silver exhibits a substantial deviation from the ideal $m_{cathode}/m_{anode} = 1$ ratio. This deviation from ideality provides clear evidence that anode erosion plays a significant role in the spark discharges applied in my study for the Au/Ag material system. [A2]

T5: By spark ablation of single-component gold and cobalt electrodes (2.0 mm gap, 5.0 slm argon flow, 100 Hz discharge frequency) in a spark discharge nanoparticle generator, I have successfully synthesized Au/Co nanostructures, and demonstrated the following:

- **T5.1:** The macroscopically immiscible elements gold and cobalt can form alloyed nanostructures even without post-synthesis heat treatment. Using SEM, SEM-EDX, and ED analyses on TEM grids, I showed the presence of a crystalline Au/Co solid phase within the nanostructures. Lattice plane analysis of crystalline regions revealed a characteristic gold content of approximately 75 at.%. The crystalline cores were found to be surrounded by amorphous cobalt oxide shells. [A1]
- **T5.2:** The morphology and crystal structure of the as-synthesized (non-heat-treated) Au/Co/CoO_x nanoparticles did not change when the total ohmic resistance of the discharge circuit was increased from 1.0 Ω to 5.4 Ω . At 5.4 Ω , HR-TEM analysis revealed identical Au-rich cores (pure Au to ~25 at.% Co alloy) surrounded by amorphous CoO_x structures. However, the particle size distribution changed significantly: the geometric mean diameter of the primary nanoparticles decreased from (4.50 ± 0.13) nm at 1.0 Ω to (3.2 ± 0.21) nm at 5.4 Ω , consistent with the decrease in spark energy. Furthermore, a secondary size-distribution peak appeared around 9 nm for the 5.4 Ω case. The morphology and crystal structure of the as-synthesized (non-heat-treated) Au/Co/CoO_x nanoparticles did not change when the total ohmic resistance of the discharge circuit was increased from 1.0 Ω to 5.4 Ω . At 5.4 Ω , HR-TEM analysis revealed identical Au-rich cores (pure Au to ~25 at.% Co alloy) surrounded by amorphous CoO_x structures. However, the particle size distribution changed significantly: the geometric mean diameter of the primary nanoparticles decreased from (4.50 ± 0.13) nm at 1.0 Ω to (3.2 ± 0.21) nm at 5.4 Ω , consistent with the decrease in spark energy. Furthermore, a secondary size-distribution peak appeared around 9 nm for the 5.4 Ω case. [A1]
- **T5.3:** Post-heattreatment of Au/Co/CoO_x nanoparticles generated by the spark discharge at 900 °C in the aerosol phase resulted in significant morphological and structural transformations. The amorphous CoO_x shells crystallized, forming phase-segregated Au/Co/CoO_x nanoparticles that assembled into “clustered” or “fused” aggregates. [A1]

11. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, **Dr. Geretovszky Zsoltnak** a rengeteg szakmai és sokszor magánjellegű támogatásért, amit doktori tanulmányaim és egész eddigi egyetemi pályafutásom során biztosított. Hálás vagyok azért a széleskörű látásmódjáért, tudásáért, amelyből nagyon sokat igyekezett átadni, továbbá a kritikus és precíz munkaszemléletéért, amely folyamatosan inspirált és most is ösztönöz engem. Az egyetemi éveim alatti szakmai fejlődésem nagyban neki köszönhető.

Köszönöm **Dr. Kohut Attilának**, akinek mérhetetlen hálával tartozom a témavezetői szinten nyújtott segítségért a doktori tanulmányaim teljes ideje alatt. Olyan segítséget nyújtott, amely a doktori tanulmányaim befejezése szempontjából elengedhetetlennek bizonyult.

Köszönöm **Prof. Dr. Hopp Bélának**, **Dr. Székely Péternek** és **Dr. Füle Miklósnak**, hogy munkahelyet teremtettek számomra az intézetben és az intézet megbecsült munkatársának érezhetem magam.

Továbbá köszönöm **Dr. Galbács Gábornak**, **Dr. Kéri Albertnek** és **Bélteki Ádámnak** azt a rengeteg segítséget, melyet a mintáim feldolgozása és mérése során nyújtottak, továbbá azokat a baráti beszélgetéseket, melyek akkor történtek, amikor nehezebb időszakokat éltem át. Köszönettel tartozom a Fizika Intézet azon munkatársainak, akik akár csak egy hozzám intézet jó szóval is támogattak az évek során. is támogatták, segítették munkámat.

Legnagyobb köszönettel a családomnak tartozom, akik fáradhatatlan munkával és kitartással dolgoztak azért, hogy lehetővé tegyék számomra azt, hogy egyetemen tanulhassak és doktorálhassak. Köszönöm édesanyámnak, **Sági Zsuzsannának** és édesapámnak, **Villy Lajos Ferencnek**, hogy felneveltek és eljuttattak eddig a pillanatig és támogattak, támogatnak jelenleg is! Továbbá nagymamámnak, **Sági Péter Pálné Görögh Máriának**, hogy lehetőségeihez mérten és sokszor azon túl is, minden elképzelhető módon, mindig támogatott és támogat jelenleg is!

Szintén hatalmas köszönet illeti páromat, **Hudák Dórát**, aki minden boldog és nehezebb (néha kevésbé boldog) percben is mellettem állt és áll töretlen szeretetével és mérhetetlen törődésével, amit nem tudok eléggé meghálálni neki. Remélem lesz alkalmam viszonzni ezt a törődést és kedvességet. Végül, de nem utolsó sorban **Dóri családjának** mérhetetlen hálával tartozom a támogatásukért és szeretetükért!

12. Publikációs lista

A tézisek alapjául szolgáló tudományos közlemények

[A1] **Lajos Péter Villy**, Attila Kohut, Albert Kéri, Ádám Béltéki, György Radnóczy, Zsolt Fogarassy, György Zoltán Radnóczy, Gábor Galbács & Zsolt Geretovszky: „Continuous spark plasma synthesis of Au/Co binary nanoparticles with tunable properties”, Scientific Reports, **12**, 18560 (2022), MTMT: 33208918, **IF: 4,600**

[A2] Attila Kohut, **Lajos Péter Villy**, Albert Kéri, Ádám Béltéki, Dániel Megyeri, Béla Hopp, Gábor Galbács & Zsolt Geretovszky: „Full range tuning of the composition of Au/Ag binary nanoparticles by spark discharge generation”, Scientific Reports, **11**, 5117 (2021), MTMT: 31879425, **IF: 4,996**

További tudományos közlemények

[K1] Attila Kohut, **Lajos Péter Villy**, Linnéa Jönsson, Dániel Megyeri, Gábor Galbács, Maria E. Messing, Zsolt Geretovszky: „Gold–silver alloy nanoparticle formation via spark ablation: the dynamics of material mixing”, Nanoscale Advances, **7**, 3322-3330, (2025), MTMT: 36100289, **IF: 4,700**

[K2] Attila Kohut, **Lajos Péter Villy**, Gergely Kohut, Gábor Galbács, and Zsolt Geretovszky: „A Calibration-Free Optical Emission Spectroscopic Method to Determine the Composition of a Spark Discharge Plasma Used for AuAg Binary Nanoparticle Synthesis”, Applied Spectroscopy, **77**, 12, (2023), MTMT: 34393015, **IF: 2,200**

[K3] Dávid J. Palásti, **Lajos Péter Villy**, Bálint Leits, Albert Kéri, Attila Kohut, Ádám Béltéki, Gyula Kajner, Fernando A. Casian Plaza, Éva Kovács-Széles, Tibor Ajtai, Miklós Veres, Zsolt Geretovszky, Gábor Galbács: „Detection and characterization of mono- and bimetallic nanoparticles produced by electrical discharge plasma generators using laser-induced breakdown spectroscopy”, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, **209**, 106804, (2023), MTMT: 34536295, **IF: 3,200**

[K4] Dávid J. Palásti, **Lajos Péter Villy**, Attila Kohut, Tibor Ajtai, Zsolt Geretovszky, Gábor Galbács: „Laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement effect for argon caused by the presence of gold nanoparticles”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **193**, 106435, (2022), MTMT: 32836484, **IF: 3,300**

[K5] Attila Kohut, **Lajos Péter Villy**, Tibor Ajtai, Zsolt Geretovszky, Gábor Galbács: „The effect of circuit resistance on the particle output of a spark discharge nanoparticle generator”, *Journal of Aerosol Science*, **118**, pp. 59-63., (2018), MTMT: 3326631, **IF: 2,240**

Összesített impakt faktor: 25,236

Konferencia előadások és posztterek

Szóbeli előadás

[S1] XVI. Magyar Aeroszol Konferencia, Szarvas, 2024

Előadás cím: Szikra ablációval előállított arany-kobalt nanorészecskék keveredésének vizsgálata

Villy Lajos Péter, Kohut Attila, Geretovszky Zsolt

MTMT: 36378622

[S2] XV. Magyar Aeroszol Konferencia, Hévíz, 2022

Előadás cím: Hidrogén hatása a szikra plazmára és a keletkező nanoaeroszolra szikra ablációs előállítás során

Villy Lajos Péter, Kohut Attila, Márton Zsuzsanna, Geretovszky Zsolt

MTMT: 36378628

[S3] Tavaszi Szél Konferencia 2022, Pécs, 2022

Előadás címe: Elektrodanyagok keveredési dinamikájának vizsgálata emissziós spektroszkópiával nanorészecskék szikra ablációval történő előállítása során

Villy Lajos Péter, Kohut Attila, Márton Zsuzsanna és Geretovszky Zsolt

MTMT: 36378646

[S4] Kárpát-medencei Fiatal Magyar Kutatók Konferenciája, Online ZOOM, 2021

Előadás címe: Szikra ablációs módszerrel előállított arany-kobalt binér nanorészecskék morfológiájának és összetételének vizsgálata

Villy Lajos Péter, Kohut Attila, Kéri Albert, Béltéki Ádám, Galbács Gábor, és Geretovszky Zsolt

MTMT: 36378653

[S5] XIV. Magyar Aeroszol Konferencia, Visegrád, 2019

Előadás cím: Kétkomponensű nanorészecskék előállítása és összetételük változtatása szikrakísüléses nanorészecske generátorban

Villy Lajos Péter, Kohut Attila, Kéri Albert, Béltéki Ádám, Galbács Gábor, és Geretovszky Zsolt

MTMT: 36378702

Poszter prezentáció

[P1] Kvantumelektronika 2025: Szimpózium a hazai kvantumelektronikai kutatások eredményeiből, Szeged, 2025

Mixing dynamics of gold and silver atomic plumes during the spark ablation synthesis of alloy nanoparticles

Attila Kohut, **Lajos Péter Villy**, Linnéa Jönsson, Dániel Megyeri, Gábor Galbács, Maria E. Messing, Zsolt Geretovszky

MTMT: 36329522

[P2] European Aerosol Conference, Malaga, Spain, 2023

The effect of hydrogen on the spark plasma and generated nanoparticles produced in a spark discharge generator

Lajos Péter Villy, Zsuzsanna Márton, Attila Kohut, Zsolt Geretovszky

MTMT: 36378751

[P3] 11th International Aerosol Conference, Athen, Greece, 2022

On the mixing dynamics of the electrodes' material during the formation of multicomponent nanoparticles in a spark discharge generator

Lajos Péter Villy, Gábor Galbács, Zsuzsanna Márton, Zsolt Geretovszky, Attila Kohut

MTMT: 36388699

[P4] International Workshop on LIBS, Szeged, 2020

On-line and off-line libs detection of nanoaerosols generated by electrical discharges

Ádám Béltéki, Tira Biros, Dávid J. Palásti, **Lajos P. Villy**, Bálint Leits, Albert Kéri, Attila Kohut, Éva Kovács-Széles, Tibor Ajtai, Zsolt Geretovszky, Gábor Galbács

MTMT: 31817889

[P5] International Workshop on LIBS, Szeged, 2020

Signal enhancement of gaseous samples in the presence of nanoaerosols generated by a spark discharge

Lajos Péter Villy, Dávid J. Palásti, Gábor Skoda, Attila Kohut, Zsolt Geretovszky, Éva Kovács-Széles, Gábor Galbács

MTMT: 3181791

[P6] 10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, EMSLIBS, Praha, Czech Republic, 2019

Nanoparticle analysis by LIBS and ICP-MS in industrial and environmental samples

Palásti Dávid, Kéri Albert, **Villy Lajos Péter**, Biros Tyra, Béltéki Ádám, Leits Bálint, Janovszky Patrick, Kohut Attila, Kovács-Széles Éva, Geretovszky Zsolt, Galbács Zoltán, Galbács Gábor

MTMT: 32151550

[P7] 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2019
Assessment of the usefulness of ICP-MS for the characterization of nanoparticles in industrial and environmental samples

Dávid Palásti, Albert Kéri, **Lajos Péter Villy**, Tíria Biros, Ádám Béltéki, Bálint Leits, Patrick Janovszky, Attila Kohut, Zoltán Galbács, Éva Kovács-Széles, Zsolt Geretovszky, Gábor Galbács

MTMT: 32151520

[P8] European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Pau, France, 2019
Composition and morphology analysis of bimetallic nanoparticles generated in a spark discharge plasma

Albert Kéri, Henrik Bali, **Lajos Péter Villy**, Attila Kohut, Tibor Ajtai, Zsolt Geretovszky, Gábor Galbács

MTMT: 31903065

[P9] 24th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2018
Study of the composition and size distribution of gold-containing bimetallic nanoparticles synthesized in a spark discharge generator

Bali Henrik, Kéri Albert, Kohut Attila, **Villy Lajos Péter**, Béltéki Ádám, Geretovszky Zsolt, Galbács Gábor

MTMT: 31604464

MTMT azonosító: 10077115

13. Irodalomjegyzék

- [1] Susan E. Cozzens and Jameson Wetmore, *Nanotechnology and the Challenges of Equity, Equality and Development*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. doi: 10.1007/978-90-481-9615-9.
- [2] ‘<https://www.thedrive.com/news/41103/heres-why-the-nuclear-powered-1958-ford-nucleon-never-entered-production>’.
- [3] K. Ulbrich, K. Holá, V. Šubr, A. Bakandritsos, J. Tuček, and R. Zbořil, ‘Targeted Drug Delivery with Polymers and Magnetic Nanoparticles: Covalent and Noncovalent Approaches, Release Control, and Clinical Studies’, *Chem Rev*, vol. 116, no. 9, pp. 5338–5431, May 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00589.
- [4] W. H. De Jong and P. J. A. Borm, ‘Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards’, *Int J Nanomedicine*, vol. 3, no. 2, pp. 133–149, Dec. 2008, doi: 10.2147/ijn.s596.
- [5] S. Cozzens, R. Cortes, O. Soumonni, and T. Woodson, ‘Nanotechnology and the millennium development goals: water, energy, and agri-food’, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 11, p. 2001, 2013, doi: 10.1007/s11051-013-2001-y.
- [6] C.-K. Lam, H. Cheung, K. Lau, L. Zhou, M. Ho, and D. Hui, ‘Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites’, *Compos B Eng*, vol. 36, no. 3, pp. 263–269, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.09.006>.
- [7] K. Lau, C. Gu, and D. Hui, ‘A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials’, *Compos B Eng*, vol. 37, no. 6, pp. 425–436, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.02.020>.
- [8] K.-T. Lau, M. Chipara, H.-Y. Ling, and D. Hui, ‘On the effective elastic moduli of carbon nanotubes for nanocomposite structures’, *Compos B Eng*, vol. 35, no. 2, pp. 95–101, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2003.08.008>.
- [9] M. Heurlin *et al.*, ‘Continuous gas-phase synthesis of nanowires with tunable properties’, *Nature*, vol. 492, no. 7427, pp. 90–94, 2012, doi: 10.1038/nature11652.
- [10] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, ‘Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science’, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, no. 5, pp. 990–993, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>.
- [11] M. Vert *et al.*, ‘Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)’, vol. 84, no. 2, pp. 377–410, 2012, doi: 10.1351/PAC-REC-10-12-04.
- [12] ‘U.S. Environmental Protection Agency’. Accessed: Aug. 13, 2023. [Online]. Available: <https://web.archive.org/web/20101203205130/http://www.epa.gov/apti/bces/module3/category/category.htm>
- [13] The Royal Society, ‘Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties’, London, Jul. 2004.
- [14] D. B. Kittelson, ‘Engines and nanoparticles’, *J Aerosol Sci*, vol. 29, no. 5–6, pp. 575–588, Jun. 1998, doi: 10.1016/S0021-8502(97)10037-4.
- [15] C. L. Myung and S. Park, ‘Exhaust nanoparticle emissions from internal combustion engines: A review’, *International Journal of Automotive Technology*, vol. 13, no. 1, pp. 9–22, Jan. 2012, doi: 10.1007/s12239-012-0002-y.
- [16] M.-C. O. Chang, J. C. Chow, J. G. Watson, P. K. Hopke, S.-M. Yi, and G. C. England, ‘Measurement of Ultrafine Particle Size Distributions from Coal-, Oil-, and Gas-Fired Stationary Combustion Sources’, *J Air Waste Manage Assoc*, vol. 54, no. 12, pp. 1494–1505, Dec. 2004, doi: 10.1080/10473289.2004.10471010.

- [17] P. Kumar, L. Pirjola, M. Ketzel, and R. M. Harrison, ‘Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources – A review’, *Atmos Environ*, vol. 67, pp. 252–277, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.011>.
- [18] P. Karjalainen *et al.*, ‘Exhaust particles of modern gasoline vehicles: A laboratory and an on-road study’, *Atmos Environ*, vol. 97, pp. 262–270, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.025>.
- [19] M. Born *et al.*, *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 1999. doi: 10.1017/CBO9781139644181.
- [20] A. Hartland, J. R. Lead, V. I. Slaveykova, D. O’Carroll, and E. Valsami-Jones, ‘The environmental significance of natural nanoparticles’, *Nature Education Knowledge*, vol. 4, no. 8, pp. 1–7, 2013, [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/10289/8158>
- [21] M. S. Ermolin, P. S. Fedotov, N. A. Malik, and V. K. Karandashev, ‘Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale’, *Chemosphere*, vol. 200, pp. 16–22, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.089.
- [22] B. K. Bakht, M. Iftikhar, I. Gul, M. A. Ali, G. M. Shah, and M. Arshad, ‘Effect of nanoparticles on crop growth’, in *Nanomaterials for Soil Remediation*, Elsevier, 2021, pp. 183–201. doi: 10.1016/B978-0-12-822891-3.00009-8.
- [23] K. Tiede, A. B. A. Boxall, S. P. Tear, J. Lewis, H. David, and M. Hassellöv, ‘Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment’, *Food Additives & Contaminants: Part A*, vol. 25, no. 7, pp. 795–821, Jul. 2008, doi: 10.1080/02652030802007553.
- [24] A. Bouafia *et al.*, ‘The Recent Progress on Silver Nanoparticles: Synthesis and Electronic Applications’, *Nanomaterials*, vol. 11, no. 9, p. 2318, Sep. 2021, doi: 10.3390/nano11092318.
- [25] Altavilla Claudia and Ciliberto Enrico, Eds., *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [26] M. Faraday, ‘X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light’, *Philos Trans R Soc Lond*, vol. 147, pp. 145–181, Dec. 1857, doi: 10.1098/rstl.1857.0011.
- [27] H. Korbekandi, S. Iravani, and S. Abbasi, ‘Production of nanoparticles using organisms’, *Crit Rev Biotechnol*, vol. 29, no. 4, pp. 279–306, Dec. 2009, doi: 10.3109/07388550903062462.
- [28] S. Iravani, ‘Green synthesis of metal nanoparticles using plants’, *Green Chemistry*, vol. 13, no. 10, p. 2638, 2011, doi: 10.1039/c1gc15386b.
- [29] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V Mirmohammadi, and B. Zolfaghari, ‘Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods.’, *Res Pharm Sci*, vol. 9, no. 6, pp. 385–406, 2014.
- [30] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, ‘Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system’, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 0, no. 7, pp. 801–802, 1994, doi: 10.1039/C39940000801.
- [31] G. Biskos, V. Vons, C. U. Yurteri, and A. Schmidt-Ott, ‘Generation and Sizing of Particles for Aerosol-Based Nanotechnology’, *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 26, pp. 13–35, 2008, doi: 10.14356/kona.26.2008006.
- [32] W. Teoh, ‘A Perspective on the Flame Spray Synthesis of Photocatalyst Nanoparticles’, *Materials*, vol. 6, no. 8, pp. 3194–3212, Jul. 2013, doi: 10.3390/ma6083194.
- [33] R. Koirala, S. E. Pratsinis, and A. Baiker, ‘Synthesis of catalytic materials in flames: opportunities and challenges’, *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 11, pp. 3053–3068, 2016, doi: 10.1039/C5CS00011D.
- [34] S. Salameh, J. Gómez-Hernández, A. Goulas, H. Van Bui, and J. R. van Ommen, ‘Advances in scalable gas-phase manufacturing and processing of nanostructured solids:

- A review', *Particuology*, vol. 30, pp. 15–39, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.partic.2016.07.003.
- [35] D. Vollath and K. E. Sickafus, 'Synthesis of nanosized ceramic oxide powders by microwave plasma reactions', *Nanostructured Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 427–437, Sep. 1992, doi: 10.1016/0965-9773(92)90093-D.
- [36] L. Jiang *et al.*, 'Comparison of nanoparticle generation by two plasma techniques: Dielectric barrier discharge and spark discharge', *Aerosol Science and Technology*, vol. 51, no. 2, pp. 206–213, Feb. 2017, doi: 10.1080/02786826.2016.1260681.
- [37] W. Mahoney and R. P. Andres, 'Aerosol synthesis of nanoscale clusters using atmospheric arc evaporation', *Materials Science and Engineering: A*, vol. 204, no. 1–2, pp. 160–164, Dec. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09953-0.
- [38] M. Stein, D. Kiesler, and F. E. Kruis, 'Effect of carrier gas composition on transferred arc metal nanoparticle synthesis', *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 1, p. 1400, Jan. 2013, doi: 10.1007/s11051-012-1400-9.
- [39] S. Schwyn, E. Garwin, and A. Schmidt-Ott, 'Aerosol generation by spark discharge', *J Aerosol Sci*, vol. 19, no. 5, pp. 639–642, 1988, doi: 10.1016/0021-8502(88)90215-7.
- [40] N. S. Tabrizi, M. Ullmann, V. A. Vons, U. Lafont, and A. Schmidt-Ott, 'Generation of nanoparticles by spark discharge', *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 2, pp. 315–332, 2009, doi: 10.1007/s11051-008-9407-y.
- [41] J. Feng, G. Biskos, and A. Schmidt-Ott, 'Toward industrial scale synthesis of ultrapure singlet nanoparticles with controllable sizes in a continuous gas-phase process', *Sci Rep*, vol. 5, no. October, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1038/srep15788.
- [42] T. V. Pfeiffer, J. Feng, and A. Schmidt-Ott, 'New developments in spark production of nanoparticles', *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 1, pp. 56–70, 2014, doi: 10.1016/j.appt.2013.12.005.
- [43] L. P. Villy *et al.*, 'Continuous spark plasma synthesis of Au/Co binary nanoparticles with tunable properties', *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-22928-0.
- [44] A. K.-T. Lau and D. Hui, 'The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites', *Compos B Eng*, vol. 33, no. 4, pp. 263–277, Jun. 2002, doi: 10.1016/S1359-8368(02)00012-4.
- [45] C. M. Cundall and J. D. Craggs, 'Electrode vapour jets in spark discharges', *Spectrochimica Acta*, vol. 7, no. C, 1955, doi: 10.1016/0371-1951(55)80018-5.
- [46] M. J. Druyvesteyn and F. M. Penning, 'The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure', *Rev. Mod. Phys.*, vol. 12, no. 2, pp. 87–174, Apr. 1940, doi: 10.1103/RevModPhys.12.87.
- [47] H. Burtscher and A. Schmidt-Ott, 'PHYSICAL REVIEW LETTERS Enormous Enhancement of van der Waals Forces between Small Silver Particles', 1982.
- [48] T. V. Pfeiffer, 'Towards the Industrial Application of Spark Ablation for Nanostructured Functional Materials Title', Technische Universiteit Delft, Delft, 2014.
- [49] J. Feng, D. Chen, P. V. Pikhitsa, Y. ho Jung, J. Yang, and M. Choi, 'Unconventional Alloys Confined in Nanoparticles: Building Blocks for New Matter', *Matter*, vol. 3, no. 5, pp. 1646–1663, 2020, doi: 10.1016/j.matt.2020.07.027.
- [50] R. T. Hallberg, L. Ludvigsson, C. Preger, B. O. Meuller, K. A. Dick, and M. E. Messing, 'Hydrogen-assisted spark discharge generated metal nanoparticles to prevent oxide formation', *Aerosol Science and Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 347–358, 2018, doi: 10.1080/02786826.2017.1411580.
- [51] J. H. Byeon, J. H. Park, and J. Hwang, 'Spark generation of monometallic and bimetallic aerosol nanoparticles', *J Aerosol Sci*, vol. 39, no. 10, pp. 888–896, 2008, doi: 10.1016/j.jaerosci.2008.05.006.

- [52] J. P. Borra, 'Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: Powders production, coatings and filtration', *J Phys D Appl Phys*, vol. 39, no. 2, 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/2/R01.
- [53] H. Horvath and M. Gangl, 'A low-voltage spark generator for production of carbon particles', *J Aerosol Sci*, vol. 34, no. 11, pp. 1581–1588, 2003, doi: 10.1016/S0021-8502(03)00193-9.
- [54] N. S. Tabrizi, Q. Xu, N. M. Van Der Pers, and A. Schmidt-Ott, 'Generation of mixed metallic nanoparticles from immiscible metals by spark discharge', *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, no. 1, pp. 247–259, 2010, doi: 10.1007/s11051-009-9603-4.
- [55] S. Chae, D. Lee, M. C. Kim, D. S. Kim, and M. Choi, 'Wire-in-hole-type spark discharge generator for long-time consistent generation of unagglomerated nanoparticles', *Aerosol Science and Technology*, vol. 49, no. 7, pp. 463–471, Jul. 2015, doi: 10.1080/02786826.2015.1045444.
- [56] C. Roth *et al.*, 'Generation of Ultrafine Particles by Spark Discharging', *Aerosol Science and Technology*, vol. 38, no. 3, pp. 228–235, Mar. 2004, doi: 10.1080/02786820490247632.
- [57] A. Kohut, L. P. Villy, T. Ajtai, Z. Geretovszky, and G. Galbács, 'The effect of circuit resistance on the particle output of a spark discharge nanoparticle generator', *J Aerosol Sci*, vol. 118, no. January, pp. 59–63, 2018, doi: 10.1016/j.jaerosci.2018.01.011.
- [58] A. Kohut *et al.*, 'Full range tuning of the composition of Au/Ag binary nanoparticles by spark discharge generation', *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-84392-6.
- [59] R. W. Morrison and C. Swail, 'A new method of exciting uniform discharges for high pressure lasers', *Phys Lett A*, vol. 40, no. 5, pp. 375–377, Aug. 1972, doi: 10.1016/0375-9601(72)90538-5.
- [60] S. Mukkavilli, C. K. Lee, K. Varghese, and L. L. Tavlarides, 'Modeling of the Electrostatic Corona Discharge Reactor', *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 16, no. 6, pp. 652–660, 1988, doi: 10.1109/27.16554.
- [61] J. A. Cross, 'Back ionisation in a negative point-to-plane corona discharge', *J Electrostat*, vol. 18, no. 3, pp. 327–344, Oct. 1986, doi: 10.1016/0304-3886(86)90026-4.
- [62] K. Han *et al.*, 'A study of pin-to-plate type spark discharge generator for producing unagglomerated nanoaerosols', *J Aerosol Sci*, vol. 52, pp. 80–88, 2012, doi: 10.1016/j.jaerosci.2012.05.002.
- [63] K. Ha *et al.*, 'Large-area assembly of three-dimensional nanoparticle structures via ion assisted aerosol lithography with a multi-pin spark discharge generator', *Nanotechnology*, vol. 25, no. 22, 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/22/225302.
- [64] B. O. Mueller *et al.*, 'Review of spark discharge generators for production of nanoparticle aerosols', *Aerosol Science and Technology*, vol. 46, no. 11, pp. 1256–1270, 2012, doi: 10.1080/02786826.2012.705448.
- [65] E. Hontañón *et al.*, 'The transition from spark to arc discharge and its implications with respect to nanoparticle production', *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 9, p. 1957, 2013, doi: 10.1007/s11051-013-1957-y.
- [66] A. Piel, *Plasma Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-10491-6.
- [67] R. T. Robiscoe and Z. Sui, 'Circuit model of surface arcing', *J Appl Phys*, vol. 64, no. 9, pp. 4364–4374, Nov. 1988, doi: 10.1063/1.341285.
- [68] P. Persephonis, V. Giannetas, C. Georgiades, J. Parthenios, and A. Ioannou, 'The influence of the external circuit on arc-discharge of a spark-gap: its application to a

- pulsed gas laser', *IEEE J Quantum Electron*, vol. 31, no. 3, pp. 567–572, Mar. 1995, doi: 10.1109/3.364414.
- [69] P. Persephonis, K. Vlachos, C. Georgiades, and J. Parthenios, 'The inductance of the discharge in a spark gap', *J Appl Phys*, vol. 71, no. 10, pp. 4755–4762, May 1992, doi: 10.1063/1.350667.
- [70] V. Vons, *Spark Discharge Generated Nanoparticles for Hydrogen Storage Applications*, no. september. 2008. [Online]. Available: <http://repository.tudelft.nl/view/ir/uuid:c7c61f73-1552-4892-8676-a09012c7af53/>
- [71] H. Akiyama, M. Kristiansen, H. Krompholz, and B. Maas, 'Current-voltage characteristics of a high-current pulsed discharge in air', *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 16, no. 2, pp. 312–316, Apr. 1988, doi: 10.1109/27.3830.
- [72] M. J. Kushner, W. D. Kimura, and S. R. Byron, 'Arc resistance of laser-triggered spark gaps', *J Appl Phys*, vol. 58, no. 5, pp. 1744–1751, Sep. 1985, doi: 10.1063/1.336023.
- [73] C. Helsper, W. Molter, F. Löffler, C. Wadenpohl, S. Kaufmann, and G. Wenninger, 'INVESTIGATIONS OF A NEW AEROSOL GENERATOR FOR THE PRODUCTION OF CARBON AGGREGATE PARTICLES', 1993.
- [74] V. A. Vons, A. Anastasopol, W. J. Legerstee, F. M. Mulder, S. W. H. Eijt, and A. Schmidt-Ott, 'Low-temperature hydrogen desorption and the structural properties of spark discharge generated Mg nanoparticles', *Acta Mater*, vol. 59, no. 8, pp. 3070–3080, May 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.01.047.
- [75] 'https://www.palas.de/en/product/dnpdigital3000'.
- [76] Andreas Schmidt-Ott, Ed., *Spark Ablation Building Blocks for Nanotechnology*, 1st edition. Jenny Stanford Publishing, 2020.
- [77] 'https://vsparticle.com/products/vsp-gl-nanoparticle-generator'.
- [78] C. Helsper, W. Mölter, F. Löffler, C. Wadenpohl, S. Kaufmann, and G. Wenninger, 'Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles', *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 27, no. 8, pp. 1271–1275, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90254-V](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90254-V).
- [79] J. Feng *et al.*, 'General Approach to the Evolution of Singlet Nanoparticles from a Rapidly Quenched Point Source', *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 1, pp. 621–630, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06503.
- [80] A. Kohut *et al.*, 'From plasma to nanoparticles: Optical and particle emission of a spark discharge generator', *Nanotechnology*, vol. 28, no. 47, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa8f84.
- [81] A. Muntean, M. Wagner, J. Meyer, and M. Seipenbusch, 'Generation of copper, nickel, and CuNi alloy nanoparticles by spark discharge', *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, no. 8, p. 229, 2016, doi: 10.1007/s11051-016-3547-2.
- [82] H. Akiyama, M. Kristiansen, H. Krompholz, and B. Maas, 'Current-voltage characteristics of a high-current pulsed discharge in air', *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 16, no. 2, pp. 312–316, 1988, doi: 10.1109/27.3830.
- [83] V. A. Vons, L. C. P. M. De Smet, D. Munao, A. Evirgen, E. M. Kelder, and A. Schmidt-Ott, 'Silicon nanoparticles produced by spark discharge', *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 10, pp. 4867–4879, 2011, doi: 10.1007/s11051-011-0466-0.
- [84] Trodini E., *Modelling the electrical signals in spark discharge generators for electrode ablation control*. Zurich: ETH Zurich, 2017.
- [85] A. Kohut, M. Wagner, M. Seipenbusch, Z. Geretovszky, and G. Galbács, 'Surface features and energy considerations related to the erosion processes of Cu and Ni electrodes in a spark discharge nanoparticle generator', *J Aerosol Sci*, vol. 119, no. November 2017, pp. 51–61, 2018, doi: 10.1016/j.jaerosci.2018.02.005.

- [86] R. A. Petr and T. R. Burkes, ‘Acoustic phenomena in erosion of spark-gap electrodes’, *Appl Phys Lett*, vol. 36, no. 3, p. 536, 1980, doi: <https://doi.org/10.1063/1.91570>.
- [87] E. A. Edelberg and E. S. Aydil, ‘Modeling of the sheath and the energy distribution of ions bombarding rf-biased substrates in high density plasma reactors and comparison to experimental measurements’, Nov. 01, 1999, *American Institute of Physics Inc.* doi: 10.1063/1.371446.
- [88] J. Feng, N. Ramlawi, G. Biskos, and A. Schmidt-Ott, ‘Internally mixed nanoparticles from oscillatory spark ablation between electrodes of different materials’, *Aerosol Science and Technology*, vol. 52, no. 5, pp. 505–514, May 2018, doi: 10.1080/02786826.2018.1427852.
- [89] A. Voloshko, ‘Formation of nanoparticles by means of spark discharge at atmospheric pressure’, *Saint-Étienne, France: University Jean Monnet*, 2016.
- [90] F. Llewellyn Jones, ‘Electrode erosion by spark discharges’, *British Journal of Applied Physics*, vol. 1, no. 3, pp. 60–65, 1950, doi: 10.1088/0508-3443/1/3/302.
- [91] F. Llewellyn-Jones, ‘The Mechanism of Electrode Erosion in Electrical Discharges’, *Platin Met Rev*, vol. 7, no. 2, pp. 58–65, 1963.
- [92] A. E. Berkowitz and J. L. Walter, ‘Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders’, *J Mater Res*, vol. 2, no. 2, pp. 277–288, Apr. 1987, doi: 10.1557/JMR.1987.0277.
- [93] N. T. Jenkins and T. W. Eagar, ‘Submicron particle chemistry: Vapor condensation analogous to liquid solidification’, *JOM*, vol. 55, no. 6, pp. 44–47, Jun. 2003, doi: 10.1007/s11837-003-0138-3.
- [94] H. Martinen and H. Tholl, ‘Untersuchung der Temperatur und der Expansion von Funkenkanälen in H₂ bei variabler Energiezufuhr’, *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 25, no. 3, pp. 430–439, Mar. 1970, doi: 10.1515/zna-1970-0315.
- [95] M. v. Smoluchowski, ‘Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen’, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 92U, no. 1, pp. 129–168, Nov. 1918, doi: 10.1515/zpch-1918-9209.
- [96] M. José-Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D.-Q. Yang, K. N. Piyakis, and E. Sacher, ‘Surface Diffusion and Coalescence of Mobile Metal Nanoparticles’, *J Phys Chem B*, vol. 109, no. 19, pp. 9703–9711, May 2005, doi: 10.1021/jp0509459.
- [97] A. B. Bourlinos *et al.*, ‘Surface-Functionalized Nanoparticles with Liquid-Like Behavior’, *Advanced Materials*, vol. 17, no. 2, pp. 234–237, Jan. 2005, doi: 10.1002/adma.200401060.
- [98] J. Sun *et al.*, ‘Liquid-like pseudoelasticity of sub-10-nm crystalline silver particles’, *Nat Mater*, vol. 13, no. 11, pp. 1007–1012, Nov. 2014, doi: 10.1038/nmat4105.
- [99] K. E. J. Lehtinen, R. S. Windeler, and S. K. Friedlander, ‘A Note on the Growth of Primary Particles in Agglomerate Structures by Coalescence’, *J Colloid Interface Sci*, vol. 182, no. 2, pp. 606–608, Sep. 1996, doi: 10.1006/jcis.1996.0506.
- [100] K. E. J. Lehtinen, R. S. Windeler, and S. K. Friedlander, ‘Prediction of nanoparticle size and the onset of dendrite formation using the method of characteristic times’, *J Aerosol Sci*, vol. 27, no. 6, pp. 883–896, Sep. 1996, doi: 10.1016/0021-8502(96)00011-0.
- [101] K. K. Nanda, F. E. Kruis, and H. Fissan, ‘Evaporation of Free PbS Nanoparticles: Evidence of the Kelvin Effect’, *Phys Rev Lett*, vol. 89, no. 25, p. 256103, Dec. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.89.256103.
- [102] F. E. Kruis, H. Fissan, and B. Rellinghaus, ‘Sintering and evaporation characteristics of gas-phase synthesis of size-selected PbS nanoparticles’, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 69–70, pp. 329–334, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0921-5107(99)00298-6.

- [103] A. Voloshko, J.-P. Colombier, and T. E. Itina, ‘Comparison of laser ablation with spark discharge techniques used for nanoparticle production’, *Appl Surf Sci*, vol. 336, pp. 143–149, May 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.10.077.
- [104] S. H. Ehrman, M. I. Aquino-Class, and M. R. Zachariah, ‘Effect of Temperature and Vapor-phase Encapsulation on Particle Growth and Morphology’, *J Mater Res*, vol. 14, no. 4, pp. 1664–1671, Apr. 1999, doi: 10.1557/JMR.1999.0224.
- [105] M. Domaschke, M. Schmidt, and W. Peukert, ‘A model for the particle mass yield in the aerosol synthesis of ultrafine monometallic nanoparticles by spark ablation’, *J Aerosol Sci*, vol. 126, pp. 133–142, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jaerosci.2018.09.004.
- [106] D. Megyeri, A. Kohut, and Z. Geretovszky, ‘Effect of flow geometry on the nanoparticle output of a spark discharge generator’, *J Aerosol Sci*, vol. 154, p. 105758, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2021.105758>.
- [107] N. S. Tabrizi, Q. Xu, N. M. Van Der Pers, U. Lafont, and A. Schmidt-Ott, ‘Synthesis of mixed metallic nanoparticles by spark discharge’, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 5, pp. 1209–1218, 2009, doi: 10.1007/s11051-008-9568-8.
- [108] J. Feng *et al.*, ‘Green manufacturing of metallic nanoparticles: A facile and universal approach to scaling up’, 2016. doi: 10.1039/c6ta03221d.
- [109] W. C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [110] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, ‘Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals’, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 25, pp. 4630–4660, Jun. 2007, doi: 10.1002/anie.200603148.
- [111] Y. Xia *et al.*, ‘Self-assembly of self-limiting monodisperse supraparticles from polydisperse nanoparticles’, *Nat Nanotechnol*, vol. 6, no. 9, pp. 580–587, Sep. 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.121.
- [112] A. Maisser, K. Barmounis, M. B. Attoui, G. Biskos, and A. Schmidt-Ott, ‘Atomic Cluster Generation with an Atmospheric Pressure Spark Discharge Generator’, *Aerosol Science and Technology*, vol. 49, no. 10, pp. 886–894, 2015, doi: 10.1080/02786826.2015.1080812.
- [113] A. E. Berkowitz and J. L. Walter, ‘Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders’, *J Mater Res*, vol. 2, no. 2, pp. 277–288, 1987, doi: DOI: 10.1557/JMR.1987.0277.
- [114] A. E. Berkowitz and J. L. Walter, ‘Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders’, *J Mater Res*, vol. 2, no. 2, pp. 277–288, 1987, doi: DOI: 10.1557/JMR.1987.0277.
- [115] S. R. Boddu, V. R. Gutti, T. K. Ghosh, R. V. Tompson, and S. K. Loyalka, ‘Gold, silver, and palladium nanoparticle/nano-agglomerate generation, collection, and characterization’, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 12, pp. 6591–6601, 2011, doi: 10.1007/s11051-011-0566-x.
- [116] M. N. A. Karlsson, K. Deppert, L. S. Karlsson, M. H. Magnusson, J. O. Malm, and N. S. Srinivasan, ‘Compaction of agglomerates of aerosol nanoparticles: A compilation of experimental data’, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, no. 1, pp. 43–49, Feb. 2005, doi: 10.1007/s11051-004-7218-3.
- [117] R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria, ‘Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications’, *Chem Rev*, vol. 112, no. 4, pp. 2373–2433, Apr. 2012, doi: 10.1021/cr100449n.
- [118] D. Nelli, C. Roncaglia, and C. Minnai, ‘Strain engineering in alloy nanoparticles’, *Adv Phys X*, vol. 8, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1080/23746149.2022.2127330.

- [119] P. Raveendran, J. Fu, and S. L. Wallen, 'A simple and "green" method for the synthesis of Au, Ag, and Au–Ag alloy nanoparticles', *Green Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 34–38, 2006, doi: 10.1039/B512540E.
- [120] A. K. Singh and Q. Xu, 'Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles', *ChemCatChem*, vol. 5, no. 3, pp. 652–676, Mar. 2013, doi: 10.1002/cctc.201200591.
- [121] J. Feng, N. Ramlawi, G. Biskos, and A. Schmidt-Ott, 'Internally mixed nanoparticles from oscillatory spark ablation between electrodes of different materials', *Aerosol Science and Technology*, vol. 52, no. 5, pp. 505–514, 2018, doi: 10.1080/02786826.2018.1427852.
- [122] R. L. Watters, J. R. DeVoe, F. H. Shen, J. A. Small, and R. B. Marinenko, 'Characteristics of aerosols produced by the spark discharge', *Anal Chem*, vol. 61, no. 17, pp. 1826–1833, Sep. 1989, doi: 10.1021/ac00192a009.
- [123] D. E. Evans, R. M. Harrison, and J. G. Ayres, 'The Generation and Characterization of Metallic and Mixed Element Aerosols for Human Challenge Studies', *Aerosol Science and Technology*, vol. 37, no. 12, pp. 975–987, Dec. 2003, doi: 10.1080/02786820300897.
- [124] U. Lafont, L. Simonin, N. S. Tabrizi, A. Schmidt-Ott, and E. M. Kelder, 'Synthesis of Nanoparticles of Cu, Sb, Sn, SnSb and Cu₂Sb by Densification and Atomization Process', *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 9, no. 4, pp. 2546–2552, Apr. 2009, doi: 10.1166/jnn.2009.dk13.
- [125] J. H. Byeon and J.-W. Kim, 'Production of carbonaceous nanostructures from a silver-carbon ambient spark', *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 15, Apr. 2010, doi: 10.1063/1.3396188.
- [126] A. Charvet, S. Bau, N. E. Paez Coy, D. Bémer, and D. Thomas, 'Characterizing the effective density and primary particle diameter of airborne nanoparticles produced by spark discharge using mobility and mass measurements (tandem DMA/APM)', *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 16, no. 5, p. 2418, May 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2418-y.
- [127] X. Guo, M. Wagner, A. Gutsche, J. Meyer, M. Seipenbusch, and H. Nirschl, 'Laboratory SWAXS combined with a low-pressure impactor for quasi-online analysis of nanoparticles generated by spark discharge', *J Aerosol Sci*, vol. 85, pp. 17–29, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jaerosci.2015.03.004.
- [128] M. Valenti *et al.*, 'Hot Carrier Generation and Extraction of Plasmonic Alloy Nanoparticles', *ACS Photonics*, vol. 4, no. 5, pp. 1146–1152, May 2017, doi: 10.1021/acsp Photonics.6b01048.
- [129] G. V. Kurlyandskaya *et al.*, 'Nanostructured materials for magnetic biosensing', *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, vol. 1861, no. 6, pp. 1494–1506, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.bbagen.2016.12.003.
- [130] M. Arzi, M. Sabzehparvar, M. H. Amin, and S. K. Sadrnezhaad, 'Generation of NiTi nanoparticles via high voltage spark discharge in inert gas', 2018, p. 020042. doi: 10.1063/1.5018974.
- [131] C. Preger *et al.*, 'Controlled Oxidation and Self-Passivation of Bimetallic Magnetic FeCr and FeMn Aerosol Nanoparticles', *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 26, pp. 16083–16090, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b01678.
- [132] A. Kohut *et al.*, 'Facile and versatile substrate fabrication for surface enhanced Raman spectroscopy using spark discharge generation of Au/Ag nanoparticles', *Appl Surf Sci*, vol. 531, p. 147268, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147268.
- [133] C. Bulbucan *et al.*, 'Large exchange bias in Cr substituted Fe₃O₄ nanoparticles with FeO subdomains', *Nanoscale*, vol. 13, no. 37, pp. 15844–15852, 2021, doi: 10.1039/D1NR04614D.

- [134] M. Snellman, P. Samuelsson, A. Eriksson, Z. Li, and K. Deppert, ‘On-line compositional measurements of AuAg aerosol nanoparticles generated by spark ablation using optical emission spectroscopy’, *J Aerosol Sci*, vol. 165, p. 106041, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jaerosci.2022.106041.
- [135] P. Ternero *et al.*, ‘Effect of the carrier gas on the structure and composition of Co–Ni bimetallic nanoparticles generated by spark ablation’, *J Aerosol Sci*, vol. 170, p. 106146, May 2023, doi: 10.1016/j.jaerosci.2023.106146.
- [136] P. Pál, V. Horváth, L. Juhász, Z. Kóródi, A. Kohut, and I. Csarnovics, ‘Fabrication of Nanoparticle Agglomerate Films by Spark Ablation and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy’, *Chemosensors*, vol. 11, no. 3, p. 180, Mar. 2023, doi: 10.3390/chemosensors11030180.
- [137] P. Ternero *et al.*, ‘Effect of the carrier gas on the structure and composition of Co–Ni bimetallic nanoparticles generated by spark ablation’, *J Aerosol Sci*, vol. 170, p. 106146, May 2023, doi: 10.1016/j.jaerosci.2023.106146.
- [138] K. C. Petallidou, P. Ternero, M. E. Messing, A. Schmidt-Ott, and G. Biskos, ‘Tuning atomic-scale mixing of nanoparticles produced by atmospheric-pressure spark ablation’, *Nanoscale Adv*, vol. 5, no. 24, pp. 6880–6886, 2023, doi: 10.1039/D3NA00152K.
- [139] L. Jönsson *et al.*, ‘The effect of electrode composition on bimetallic AgAu nanoparticles produced by spark ablation’, *J Aerosol Sci*, vol. 177, p. 106333, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jaerosci.2023.106333.
- [140] L. Jönsson *et al.*, ‘The effect of electrode composition on bimetallic AgAu nanoparticles produced by spark ablation’, *J Aerosol Sci*, vol. 177, p. 106333, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jaerosci.2023.106333.
- [141] N. S. Tabrizi and A. Schmidt-Ott, ‘The Effect of Operating Conditions on the Spark Generated Au - Pd Nanoparticles’, *Int J Mod Phys Conf Ser*, vol. 05, pp. 291–298, 2012, doi: 10.1142/s2010194512002152.
- [142] N. T. Jenkins and T. W. Eagar, ‘Submicron particle chemistry: Vapor condensation analogous to liquid solidification’, *Jom*, vol. 55, no. 6, pp. 44–47, 2003, doi: 10.1007/s11837-003-0138-3.
- [143] A. Kohut, G. Galbács, Z. Márton, and Z. Geretovszky, ‘Characterization of a copper spark discharge plasma in argon atmosphere used for nanoparticle generation’, *Plasma Sources Sci Technol*, vol. 26, no. 4, 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa5c2b.
- [144] A. Kohut, ‘On the plasma and electrode erosion processes in spark discharge nanoparticle generators’, 2017.
- [145] Marian. Smoluchowski, ‘Drei Vorträge Über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen’, *Physikalische Zeitschrift*, vol. 17, pp. 557–571, 1916.
- [146] J. Feng, *Scalable Spark Ablation Synthesis of Nanoparticles*: 2016. (PhD dissertation)
- [147] D. A. Vermilyea, ‘On the mechanism of the oxidation of metals’, *Acta Metallurgica*, vol. 5, no. 9, pp. 492–495, Sep. 1957, doi: 10.1016/0001-6160(57)90087-1.
- [148] W. E. Campbell and U. B. Thomas, ‘The Oxidation of Metals’, *Transactions of The Electrochemical Society*, vol. 91, no. 1, p. 623, 1947, doi: 10.1149/1.3071795.
- [149] Q. Fu and T. Wagner, ‘Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces’, *Surf Sci Rep*, vol. 62, no. 11, pp. 431–498, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.surfrep.2007.07.001.
- [150] K. Hauße, *Oxidation of Metals*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [151] R. S. Crum, D. A. Brantley, V. Tran, M. C. Akin, and R. Chau, ‘Electrical conductivity of Sn at high pressure and temperature’, *Phys Rev B*, vol. 104, no. 18, p. 184117, Nov. 2021, doi: 10.1103/PHYSREVB.104.184117/FIGURES/8/MEDIUM.

- [152] Y. Yu *et al.*, ‘Effect of Temperature on the Mechanical Properties, Conductivity, and Microstructure of Multilayer Graphene/Copper Composites Fabricated by Extrusion’, *J Mater Eng Perform*, pp. 1–13, Jun. 2024, doi: 10.1007/S11665-024-09682-2/FIGURES/14.
- [153] A. Kohut, M. Wagner, M. Seipenbusch, Z. Geretovszky, and G. Galbács, ‘Surface features and energy considerations related to the erosion processes of Cu and Ni electrodes in a spark discharge nanoparticle generator’, *J Aerosol Sci*, vol. 119, no. November 2017, pp. 51–61, 2018, doi: 10.1016/j.jaerosci.2018.02.005.
- [154] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, ‘Surface plasmon resonance sensors: review’, *Sens Actuators B Chem*, vol. 54, no. 1, pp. 3–15, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00321-9).
- [155] D. Jaque *et al.*, ‘Nanoparticles for photothermal therapies’, *Nanoscale*, vol. 6, no. 16, pp. 9494–9530, 2014, doi: 10.1039/C4NR00708E.
- [156] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, ‘Biosensing with plasmonic nanosensors’, *Nat Mater*, vol. 7, no. 6, pp. 442–453, 2008, doi: 10.1038/nmat2162.
- [157] S. Sun, ‘Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles’, *Advanced Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 393–403, Feb. 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200501464>.
- [158] P. Wang, Z. Lin, X. Su, and Z. Tang, ‘Application of Au based nanomaterials in analytical science’, *Nano Today*, vol. 12, pp. 64–97, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.009>.
- [159] L. T. Guo *et al.*, ‘Multifunctional Au-Co@CN Nanocatalyst for Highly Efficient Hydrolysis of Ammonia Borane’, *ACS Catal*, vol. 5, no. 1, pp. 388–392, Jan. 2015, doi: 10.1021/cs501692n.
- [160] J. Li, Q. L. Zhu, and Q. Xu, ‘Highly active AuCo alloy nanoparticles encapsulated in the pores of metal–organic frameworks for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane’, *Chemical Communications*, vol. 50, no. 44, pp. 5899–5901, 2014, doi: 10.1039/c4cc00785a.
- [161] L. Li, S. H. Chai, A. Binder, S. Brown, S. Z. Yang, and S. Dai, ‘Synthesis of MCF-supported AuCo nanoparticle catalysts and the catalytic performance for the CO oxidation reaction’, *RSC Adv*, vol. 5, no. 121, pp. 100212–100222, 2015, doi: 10.1039/c5ra11487j.
- [162] ‘<https://cadmus.co.uk/carbolite-eha-ehc-compact-horizontal-tube-furnaces>’.
- [163] C. J. Powell, ‘Cross sections for ionization of inner-shell electrons by electrons’, *Rev Mod Phys*, vol. 48, no. 1, pp. 33–47, Jan. 1976, doi: 10.1103/RevModPhys.48.33.
- [164] X. Su *et al.*, ‘A development mechanism of graded microstructures in iron-containing SiC fibers revealed by electron microscopy’, *Mater Charact*, vol. 162, p. 110177, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2020.110177.
- [165] Z. Yu, T. Kim, M. Bachhav, X. Liu, L. He, and A. Couet, ‘Effect of proton pre-irradiation on corrosion of Zr-0.5Nb model alloys with different Nb distributions’, *Corros Sci*, vol. 173, p. 108790, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108790.
- [166] J. Schindelin *et al.*, ‘Fiji: an open-source platform for biological-image analysis’, *Nat Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, Jul. 2012, doi: 10.1038/nmeth.2019.
- [167] L. Feng *et al.*, ‘Optical properties and catalytic activity of bimetallic gold-silver nanoparticles’, *Nano Biomed Eng*, vol. 2, no. 4, Dec. 2010, doi: 10.5101/nbe.v2i4.p258-267.
- [168] N. Berahim, W. J. Basirun, B. F. Leo, and M. R. Johan, ‘Synthesis of Bimetallic Gold-Silver (Au-Ag) Nanoparticles for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol’, *Catalysts*, vol. 8, no. 10, p. 412, Sep. 2018, doi: 10.3390/catal8100412.

- [169] J. B. González-Díaz *et al.*, ‘Plasmonic Au/Co/Au nanosandwiches with enhanced magneto-optical activity’, *Small*, vol. 4, no. 2, pp. 202–205, Feb. 2008, doi: 10.1002/smll.200700594.
- [170] H. Nabika, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, and K. Akamatsu, ‘Preparation and characterization of Au/Co nano-alloys’, in *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, Nov. 2003, pp. 99–102. doi: 10.1016/S0022-0728(03)00054-8.
- [171] N. Bhattarai *et al.*, ‘Structure and composition of Au/Co magneto-plasmonic nanoparticles’, *MRS Commun*, vol. 3, no. 3, pp. 177–183, 2013, doi: 10.1557/mrc.2013.30.
- [172] K. Aranishi, H. L. Jiang, T. Akita, M. Haruta, and Q. Xu, ‘One-step synthesis of magnetically recyclable Au/Co/Fe triple-layered core-shell nanoparticles as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane’, *Nano Res*, vol. 4, no. 12, pp. 1233–1241, 2011, doi: 10.1007/s12274-011-0174-1.
- [173] E. Girgis, W. K. B. Khalil, A. N. Emam, M. B. Mohamed, and K. V. Rao, ‘Nanotoxicity of gold and gold-cobalt nanoalloy’, *Chem Res Toxicol*, vol. 25, no. 5, pp. 1086–1098, May 2012, doi: 10.1021/tx300053h.
- [174] K. Broschat, ‘Gold, Electrum, and Silver’, in *UCLA Encyclopedia of Egyptology*, A. Hodgkinson and W. Wendrich, Eds., Los Angeles, 2024. doi: 10.5070/G9.4379.
- [175] W. D. Jr. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 10th edition. John Wiley & Sons, Inc, 2018.
- [176] R. P. Elliott and F. A. Shunk, ‘The Ag–Au (Silver-Gold) system’, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, no. 2, pp. 45–47, Sep. 1980, doi: 10.1007/BF02881183.
- [177] H. Okamoto, T. B. Massalski, T. Nishizawa, and M. Hasebe, ‘The Au-Co (Gold-Cobalt) system’, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 6, no. 5, pp. 449–454, 1985, doi: 10.1007/BF02869509.
- [178] V. M. Samsonov, I. V. Talyzin, A. Yu. Kartoshkin, and S. A. Vasilyev, ‘Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations’, *Appl Nanosci*, vol. 9, no. 1, pp. 119–133, Feb. 2019, doi: 10.1007/s13204-018-0895-5.
- [179] N. Eom, M. E. Messing, J. Johansson, and K. Deppert, ‘General Trends in Core–Shell Preferences for Bimetallic Nanoparticles’, *ACS Nano*, vol. 15, no. 5, pp. 8883–8895, May 2021, doi: 10.1021/acsnano.1c01500.
- [180] C. Zhang *et al.*, ‘Melting and phase diagram of Au–Co alloy at nanoscale by thermodynamic modeling and key experiments’, *Calphad*, vol. 78, p. 102438, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.calphad.2022.102438.
- [181] K. Sato, Y. Matsushima, and T. J. Konno, ‘Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial Au/Co nanoparticles: Formation and stability of core-shell structures’, *AIP Adv*, vol. 7, no. 6, Jun. 2017, doi: 10.1063/1.4986905.
- [182] J. Feng, D. Chen, P. V. Pikhitsa, Y. ho Jung, J. Yang, and M. Choi, ‘Unconventional Alloys Confined in Nanoparticles: Building Blocks for New Matter’, *Matter*, vol. 3, no. 5, pp. 1646–1663, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.matt.2020.07.027.
- [183] G. Radnóczy, E. Bokányi, Z. Erdélyi, and F. Misják, ‘Size dependent spinodal decomposition in Cu-Ag nanoparticles’, *Acta Mater*, vol. 123, pp. 82–89, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.10.036.
- [184] Md. S. Kutubi *et al.*, ‘Design of Amorphous Carbon-Coated Cobalt Nanoparticles on a Hybrid Composite: Tuning the Stable Co-Active Phase for Efficient Production of Liquid Fuels via Fischer–Tropsch Synthesis’, *ACS Catal*, vol. 15, no. 13, pp. 11573–11586, Jul. 2025, doi: 10.1021/acscatal.5c02066.

- [185] J. M. Palomares, A. Kohut, G. Galbács, R. Engeln, and Zs. Geretovszky, ‘A time-resolved imaging and electrical study on a high current atmospheric pressure spark discharge’, *J Appl Phys*, vol. 118, no. 23, p. 233305, Dec. 2015, doi: 10.1063/1.4937729.
- [186] N. N. Kariuki *et al.*, ‘Composition-Controlled Synthesis of Bimetallic Gold–Silver Nanoparticles’, *Langmuir*, vol. 20, no. 25, pp. 11240–11246, Dec. 2004, doi: 10.1021/la048438q.
- [187] J. Feng *et al.*, ‘Magnetic Phase Transition in Spark-Produced Ternary LaFeSi Nanoalloys’, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 7, pp. 6073–6078, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b15441.
- [188] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-22309-4.
- [189] Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, 2005.
- [190] Yuri P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, 1st ed. Heidelberg: Springer Berlin, 1991.
- [191] D. Mylnikov, A. Efimov, and V. Ivanov, ‘Measuring and optimization of energy transfer to the interelectrode gaps during the synthesis of nanoparticles in a spark discharge’, *Aerosol Science and Technology*, vol. 53, no. 12, pp. 1393–1403, Dec. 2019, doi: 10.1080/02786826.2019.1665165.
- [192] Rei Hemmi, Yasunobu Yokomizu, and Toshiro Matsumura, ‘Anode-fall and cathode-fall voltages of air arc in atmosphere between silver electrodes’, *J Phys D Appl Phys*, vol. 36, no. 9, p. 1097, 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/9/307.
- [193] A. Scheeline, ‘Sampling processes in emission spectroanalytical chemistry’, *Microchimica Acta*, vol. 100, no. 5, pp. 247–285, 1990, doi: 10.1007/BF01242887.
- [194] Boumans P. W. J. M., “*Excitation of Spectra*,” in *Analytical Emission Spectroscopy*. New York: Marcel Dekker, 1972.
- [195] R Hajossy and I Morva, ‘Cathode and anode falls of arcs with fusible electrodes’, *J Phys D Appl Phys*, vol. 27, no. 10, p. 2095, 1994, doi: 10.1088/0022-3727/27/10/016.
- [196] J. Heberlein, J. Mentel, and E. Pfender, ‘The anode region of electric arcs: a survey’, *J Phys D Appl Phys*, vol. 43, no. 2, p. 023001, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/2/023001.