

PLAZMASPEKTROSKÓPIAI MEGFIGYELÉSEK EGY SZIKRAKISÜLÉSI NANORÉSZECSCKE GENERÁTORBAN

**Kohut Attila¹, Metzinger Anikó², Márton Zsuzsanna³, Linus Ludvigsson⁴,
Knut Deppert⁴, Geretovszky Zsolt¹, Galbács Gábor^{2*}**

¹*Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, Szeged*

²*Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged*

³*Pécsi Tudományegyetem, Fizikai Intézet, Pécs*

⁴*Department of Physics, Lund University, Lund, Svédország*

**e-mail: galbx@chem.u-szeged.hu*

BEVEZETÉS

Kutatócsoportunk részt vesz egy nemzetközi kutatási projektben, amelynek célja egy nagy teljesítőképességu (jól szabályzottan, nagy termelékenységgel működő) nanorészecske generátor kifejlesztése szikrakisülés felhasználásával. Ezen kutatási projektben feladatunk a szikrakisülési plazma nagy idofelbontású spektroszkópiai megfigyelése. Noha a szikrakisülés spektroszkópiai vizsgálata az irodalomban több évtizedes múltra tekint vissza [1-3], a nanorészecskék képződési folyamatait eddig igen kevesen vizsgálták. A spektroszkópiai adatoktól – jelen projekt számára – távlatilag számos, a plazma modellezését, a részecskék képződési folyamatainak leírását és a generátor működésének szabályzásához szükséges információk kinyerését reméljük. Eloadásunkban első spektroszkópiai eredményeinket mutatjuk be.

ESZKÖZÖK ÉS ANYAGOK

A projekt részeként saját nanorészecske generátort is építünk, első kísérleti eredményeinket azonban egy, a Lundi Egyetem (Lund, Svédország) által épített mobilis szikrakisülési generátoron (spark discharge generator, SDG) érték el, amelyet spektroszkópiai és elektronikus adatgyűjtési eszközökkel egészítettünk ki. Az SDG rendszer magja egy vákuumtechnikai kamra, amelyben atmoszferikus nyomáson szikráztattunk egy 20 nF összkapacitású kondenzátorbank segítségével, amelyet egy max. 15 kV-os nagyfeszültségű kondenzátortöltő tápegység (Technix CCR-15-P-150, Franciaország) látott el energiával. Többféle geometriai kialakítású réz elektródákkal (az anód és a katód mindig azonos kivitelű volt) dolgoztunk. Argon vagy nitrogén gázban, tömegáram szabályzókkal és elektronikus nyomásmérővel szabályzott, 1,67 slm áramlási sebesség és 1015 mbar nyomás mellett történt a szikráztatás. A keletkező részecskéket egy elektrosztatikus nanorészecske leválasztóban (TSI 3089, USA) gyűjtöttük szilícium hordozókon.

A spektroszkópiai adatokat egy Echelle-iCCD spektrográffal (Andor Mechelle-iStar, UK), egy CCD spektrométerrel (Avantes AvaSpec-2048FT, Hollandia) és egy gyors fotodiódával (Thorlabs DET10A, USA) gyűjtöttük, száloptikás betáplálás mellett. A spektrográfot használat előtt egy hiteles száloptikás fényforrás (Avantes Avalight DH-CAL, Hollandia) segítségével intenzitás-kalibrációnak vetettük alá. A fényvezetésre 2-12 méter hosszú, 50 és 200 μm átméretű, multimódusú száloptikás kábeleket (Thorlabs, USA) használtunk. A

nagyfeszültségű jeleket egy Tektronix P6015 szondával (USA) vizsgáltuk. Az időzítéshez szükséges jelek, impulzusok formálására nagysebességű impulzusgenerátorokat (TTI TGP110, UK; Stanford, DG535, USA) alkalmaztunk. Az elektronikus jeleket digitális oszcilloszkópokon (Tektronix TSD-1002, USA; Rigol DS-1102E, USA; GWInstek GDS-3152, Tajvan) figyeltük meg és tároltuk el. A térbeli felbontást igénylő kísérletek során egy x-y-z mikropozicionáló asztalt alkalmaztunk a 200 µm átméretű pinhole és a fénygyújtó (szál)optika finom mozgatására. A felvett spektrumok hullámhossz tartományának alsó határát (kb. 300 nm) a kisülési kamra optikai ablakának anyaga határozta meg.

EREDMÉNYEK

Indítójel képzése

Közismert, hogy a szikrakisülés létrehozásához elsősorban a szikraköz méretétől és a környező gáz minőségétől és nyomásától (másodsorban sok más kísérleti körülménytől) függő nagyfeszültségre van szükség, amelynek értéke ráadásul az eloálló aeroszol jellemzőit is befolyásolja [4], ezért az SDG generátorokat jellemzően néhány milliméteres elektród távolsággal üzemeltetik [5]. Ez a plazmajellemzők megfigyelése szempontjából elonytelen, hiszen a letörési folyamat igen rövid idő alatt lejátszódik, ezért igen nagy időfelbontású (ns tartomány) eszközök alkalmazására van szükség. Ennek megfelelően kiemelt jelentőséggel bír az alkalmasan nagy meredekségű és zajmentes indítójel (triggerjel) megtalálása. Ezzel összefüggésben számos kísérletet végeztünk, amelyekben mindhárom szóba jöhető triggerjel (szikraköz feszültségének mérése nagyfeszültségű szondával, áramerősség mérése indukciós szondával, fényemisszió mérése fotodiódával) időfüggő viselkedését megvizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a három triggerjelet elektromágneses (rádiófrekvenciás, MHz-GHz) interferencia terheli, amelyet maga a szikrakisülés emittál sugárzásos úton. Ennek mértéke a triggerjelek jellegétől függ, de még több méter távolságban is általában 10-50 mV nagyságrendű zavarjelet okoz, ami a gyors működésű, érzékeny adatgyűjtő eszközök működését károsan befolyásolja. Ezen kísérleteink konklúziója az volt, hogy a legmegbízhatóbb és leggyorsabb triggerjel a nagyfeszültségű szonda feszültségjelének lefutó éle, ami néhány tíz ns időpontosságú triggerelést tesz lehetővé. Ezt az értéket is leginkább a szonda 50 MHz sávszélessége korlátozza.

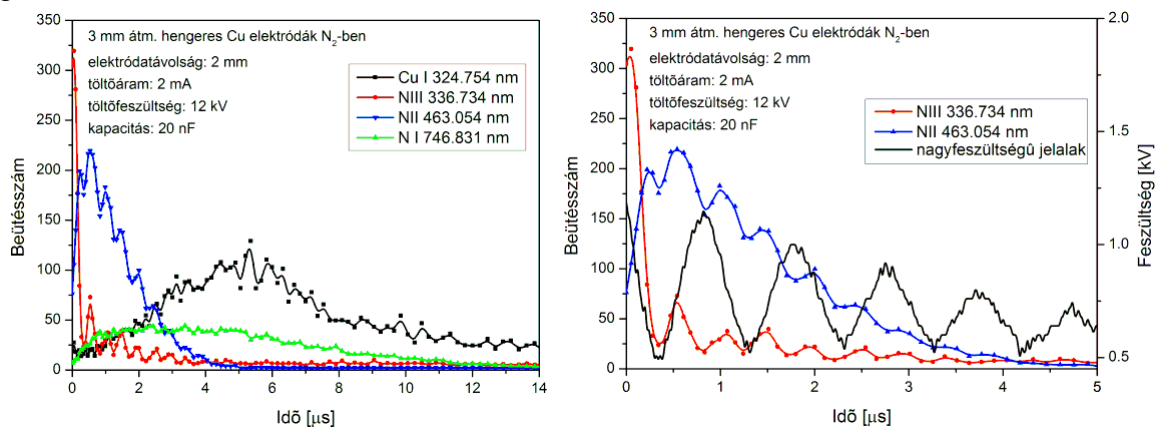
A plazma kémiai komponenseinek azonosítása

A plazmaalkotó komponensek azonosítása céljából térben integrált emissziós spektrumokat gyűjtöttünk. A szikráztatást 2-3 mm-es szikraköz mellett végeztük, kétféle gáz (Ar és N₂) alkalmazásával. A kibocsátott fényt a szikraközt magában foglaló kb. 6 mm átméretű területről gyűjtöttük egy száloptikás betáplálású Echelle-iCCD spektrográffal. A spektrumokban megjelenő vonalakat on-line spektrumadatbázisok (pl. [6] és egy célszoftver segítségével (Peax 2.0, Systematix AB, Svédország) azonosítottuk. Nem meglepő módon a spektrumokban nagyszámú vonalat figyeltünk meg, amelyek a gáztól (pl. N, N⁺, N²⁺, Ar, Ar⁺) vagy az elektródayagtól (Cu, Cu⁺) származó gerjesztett atomi és ionos komponensekhez rendelhetők. A megfigyelt komponensek minősége jól egyezik a szikraemissziós spektroszkópiai irodalom leírtakkal [2, 7], ugyanakkor mi nem detektáltuk a N₂⁺ molekulaion emisszióját. A spektrális adatgyűjtés során az iCCD spektrográfon on-chip integrálást alkalmaztunk. A spektrumvonalak viselkedését tanulmányozva megfigyeltük,

hogy a nagyszámú, különböző szikrától származó spektrum integrálása esetén a látszólagos vonalszélesség jelentősen megne a vonalkiszélesedési és -eltolódási folyamatok következményeképpen.

Idofelbontásos plazmaspektroszkópia

Ismeretes, hogy a szikrakisülést oszcillációk jellemzik; az energia tároló kondenzátor "egy kisülése" az áramkör inuktivitása miatt egy egész sorozat, időben lecsengo intenzitású kisülési folyamatot indít el (váltóáramú vagy oszcillációs szikrakisülés). Az áram iránya az elektródok között minden félperiódusban megváltozik és az áram és a feszültség szinuszosan lecsengo intenzitással változik az időben. A jelen kísérleti rendszerben ezen áram és feszültség oszcillációk frekvenciája néhány MHz; a lecsengés időtartama pedig 10-15 μ s volt. Nagy idofelbontás (50 ns) alkalmazásával spektroszkópiai úton követe a kisülési plazma emisszióját az is megállapítható volt, hogy a gáztól származó spektrumvonalak intenzitásának változása nagyon jól követe az áram (és feszültség) oszcillációkat, míg az elektród anyagához kötheto spektrumvonalak intenzitásában ez kevésbé mutatkozott meg. Egy további megfigyelésünk az elektród anyagának atomvonalain tapasztalható jelentos mértéku, ms időtartamú "útóvilágítás" (afterglow) jelenléte. Mindezek azt jelzik, hogy az elektródból származó komponensek ütközéses gerjesztése nem csak a plazmacsatornában (a nagy áramerosséggel jellemezhető idoperiódusokban) történik meg, hanem a köztes vagy az áram megszűnését követő időszakokban is.



Az ionizált gázkomponensek (N²⁺, N⁺, Ar²⁺, Ar⁺) csak a kisülés korai fázisában vannak jelen, vonalaik intenzitása csak az első 1-4 μ s időtartományban detektálhatók. Az elektródanyagtól és a gáztól származó atomvonalak viszont időben később jelennek meg és emissziójuk jóval tovább tart; ezen vonalak intenzitás maximuma a 2-5 μ s tartományban jelentkezik. Argonban ugyanazon spektrumvonalak emissziója minden esetben elnyújtottabb és nagyobb intenzitású volt a nitrogénben tapasztalthoz képest.

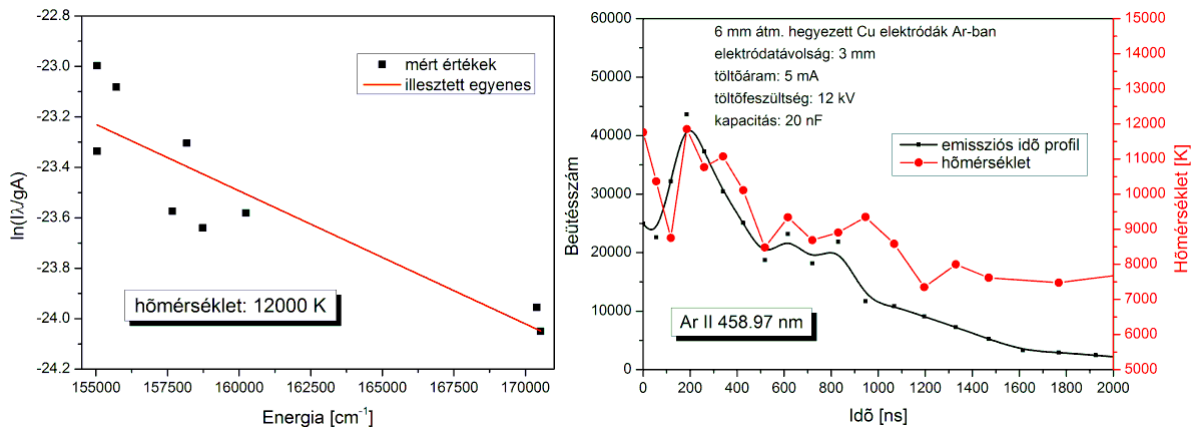
Térbeli eloszlás-térképek

A részecske képződési modell számára térbeli felbontással is végeztünk spektroszkópiai méréseket nitrogén atmoszférában, réz elektródok között. Ezen kísérletek során 200 μ m térbeli felbontással dolgoztunk és manuális pásztázással a szikraközt magába foglaló kb. 7 x 9 mm méretű területet térképeztünk fel 500 μ m-es lépésekben a gerjesztett Cu, N és N⁺

komponensek eloszlása szempontjából. Megállapítottuk, hogy az eloszlás nem teljesen középpontos, hanem tengely irányban kismértékben a földelt (kezdetben negatív) elektród felé eltolódott. A N^+ eloszlása valamivel lokalizáltabb, mint a másik két vizsgált atomos komponensé (Cu és N).

Megfigyelések a plazmahomérosékre vonatkozóan

Kihegyezett réz elektródok alkalmazásával a kisülési plazmacsatorna pozícióját, ami hengeres elektródok alkalmazásakor jelentos vándorlást mutat, kelloen stabilizálni tudtuk ahhoz, hogy a 200 μm -es pinhole alkalmazásával térbeli és idobeli felbontású spektroszkópiai méréseket is végezheünk. Ezzel a módszerrel a gáz ionvonalai segítségével Boltzmann módszerrel idofüggo plazmahoméroséket számoltunk. Argonban az eredmények azt mutatták, hogy a maximális plazmahoméroséklet kb. 12000 K. A homéroséklet az oszcillációknak megfeleloen az ido függvényében csökken illetve no, összhangban az Ar II vonalak idobeli intenzitásváltozásával is.



Köszönetnyilvánítás

A szerzok ezúton köszönik Bohus Jánosnak és Kovács Attilának hasznos tanácsaikat és hogy néhány elektronikus eszközüket számunkra kikölcsönöztek. A kutatást pénzügyileg az Európai Unió FP7 kutatási keretprogramja (No. 280765, Buonapart-e), valamint a TÁMOP program (4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0060, 4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0002) támogatta.

- [1] Mika J., Török T.: Emissziós színképelemzés, *Akadémiai Kiadó*, 1974.
- [2] P.W.J.M. Boumans: Excitation of Spectra, *Marcel Dekker*, 1972.
- [3] J.P. Walters, *Appl. Spectrosc.*, 23 (1969) 317-331.
- [4] S. Schwyn, E. Garwyn, A. Schmidt-Ott, *J. Aerosol Sci.*, 19 (1988) 639-642.
- [5] B.O. Meuller, M.E. Messing, D.L.J. Engberg, A.M. Jansson, L.I.M. Johansson, S.M. Norlén, N. Tureson, K. Deppert, *Aerosol Sci. Technol.*, 46 (2012) 1256-1270.
- [6] NIST on-line atomic spectra database v5; <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [7] J.P. Walters, *Appl. Spectrosc.*, 26 (1972) 323-353.